



**Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku**

Marin Tadić

**Sinteza i magnetne osobine α -, γ - i ε - feri-
oksidnih nanokompozita
-doktorska disertacija-**

Novi Sad, 2008.

Doktorska disertacija "Sinteza i magnetne osobine α -, γ - i ε - feri-oksidnih nanokompozita" je rađena u okviru projekta "Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala" (P-141027) koji finansira Ministarstvo nauke Republike Srbije.

Izradom ovog rada rukovodili su Dr Vojislav Spasojević, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke u Vinči i Prof. dr Svetlana Lukić, redovni profesor na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, departman za fiziku. Njihovo izuzetno poznavanje problematike, velika pomoć i korisne sugestije omogućile su uspešnu realizaciju ovog rada.

Prof. dr Dragoslav Petrović redovni profesor na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, departman za fiziku, pružio je nesebičnu pomoć i podršku tokom studija i izrade doktorske disertacije.

Dr Vladan Kusigerski i Mr Dragana Marković su učestvovali u svim delovima izrade ovog rada.

Svima pomenutima, kao i ostalim kolegama iz Laboratorije za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materija INN "Vinča" iskreno se zahvaljujem za pomoć i podršku koju su mi pružili tokom rada.

Sadržaj

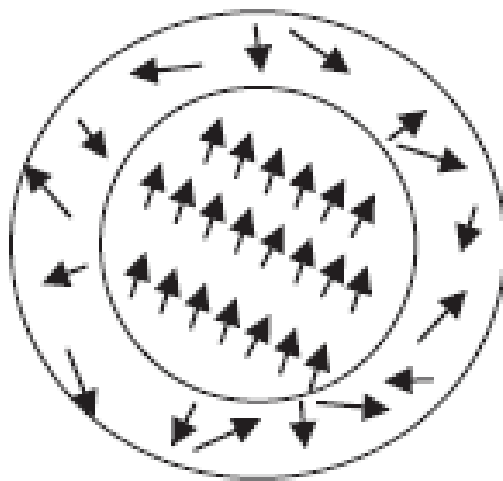
SADRŽAJ	I
1. UVOD	2
2. SINTEZA I EKSPERIMENTALNE METODE	11
2.1. SINTEZA NANOČESTIČNIH MATERIJALA	11
2.1.1. <i>Sol-gel metoda</i>	12
2.2. DIFRAKCIJA X-ZRAKA	14
2.2.1. <i>Difraktometar za polikristale (prah)</i>	15
2.3. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	18
2.3.1. <i>Transmisioni elektronski mikroskop i difrakcija elektrona</i>	19
2.4. SQUID MAGNETOMETAR.....	23
3. TEORIJSKI DEO	28
3.1 OSNOVE MAGNETIZMA I PODELA MAGNETIKA.....	28
3.2 OSNOVE KLASIČNE I KVANTNE TEORIJE MAGNETIZMA	37
3.3 OPŠTA PODELA IZMENSKIH INTERAKCIJA	41
3.4. SUPERIZMENA	43
3.5. NÉEL-OVA TEORIJA ANTIFEROMAGNETIZMA.....	47
3.6. MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNIH MATERIJALA	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	56
4.1. NANOČESTIČNI HEMATIT	56
4.1.1. <i>Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija</i>	56
4.1.2. <i>Magnetne osobine nanočestičnog hematita</i>	60
4.1.3. <i>Merenja AC susceptibilnosti</i>	65
4.2. NANOČESTIČNI ε - Fe_2O_3	71
4.2.1. <i>Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija</i>	71
4.2.2. <i>Magnetne karakteristike Fe_2O_3 nanokompozita</i>	75
4.3. NANOČESTIČNI MAGHEMIT	83
4.3.1. <i>Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija</i>	83
4.3.2. <i>Magnetne osobine nanočestičnog maghemita</i>	88
4.3.3. <i>Merenja AC susceptibilnosti</i>	96
5. ZAKLJUČAK	99
6. LITERATURA	102

1. Uvod

Tokom poslednje decenije interesovanje za nanočestične materijale povezano je sa njihovim novim i specifičnim fizičkim osobinama i mogućnostima njihove primene u svim sferama ljudskog života. Termin nanočestični materijali u savremenoj fizici kondenzovanog stanja podrazumeva sisteme u kojima su veličine zrna ispod 100 nm. U literaturi se, takođe, upotrebljava i nekoliko drugih termina kao što su: nanometarski, nanofazni, ili ultrasitnozrni materijali. Kod nanočestičnih materijala dolazi do značajnih promena fizičkih karakteristika u odnosu na bulk materijale: magnetnih karakteristika, mehaničkih karakteristika, optičkih karakteristika, tačke topljenja, parametara elementarne ćelije, provodnosti materijala, itd. Te razlike u pojedinim slučajevima za određene fizičke parametre iznose i nekoliko redova veličine i mogu se menjati u širokom opsegu vrednosti. Na primer, kod nanočestičnog γ -Fe₂O₃ (maghemit) je do sada pokazano da se vrednosti koercitativnog polja mogu menjati od 0 Oe do 3300 Oe, a saturaciona magnetizacija od 3 emu/g do 80 emu/g, što predstavlja veliku prednost nanočestičnih materijala u odnosu na bulk materijale. Svi novi fenomeni nanočestičnih materijala proizilaze iz nanovelicina zrna koje vode ka novim i jedinstvenim karakteristikama ovih materijala koje su nedovoljno istražene i nepotpuno shvaćene, tako da predstavljaju veliki izazov za dalja naučna istraživanja. Razvojem nanotehnologija otvorene su mnogobrojne mogućnosti razvoja novih materijala i nanouređaja sa poboljšanim svojstvima za primenu u elektronici, optoelektronici, hemijskom inženjerstvu, mašinstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima, itd. Očekuje se da će u tehnici, medicini, nauci, tehnologiji, itd. nanočestični materijali imati glavnu ulogu u narednom periodu /1-10/.

Nanomagnetizam podrazumeva proučavanje ponašanja nanočestičnih magnetnih materijala čije su geometrijske veličine redukovane najmanje u jednoj dimenziji do veličina ispod 100 nm. U tu grupu materijala spadaju: tanki filmovi, nanožice, nanotube, nanoštapići i nanočestice. Magnetne osobine nanočestičnih materijala pokazuju velike razlike u poređenju sa bulk materijalima, a glavni razlog novih magnetnih osobina nanočestičnih materijala su površinski efekti /1, 5-7, 11, 12/. U

poređenju sa bulk materijalima, magnetne nanočestice pokazuju neobične nove fenomene kao što su: superparamagnetizam, snižavanje *Curri-eve* ili *Neel-ove* temperature, visoka ili niska saturacija, velika koercitativna sila ili pomeranje histerezisne petlje posle hlađenja u magnetnom polju /5-7/. Veličina i morfologija nanočestica, zajedno sa međučestičnim interakcijama su ključni faktori koji utiču na makroskopske magnetne osobine nanočestičnih materijala, kao što su: magnetizacija, susceptibilnost, koercitativno polje, temperature magnetnih prelaza, temperatura blokiranja itd. Smanjujući veličinu čestica povećavamo odnos njihovih površina prema zapreminama, tako da kod dovoljno malih čestica površinski efekti postaju dominantni i imaju glavni uticaj na magnetne osobine /6, 7/. Spinsko uređenje jedne sferne nanočestice koja se sastoji od feromagnetno uređenog jezgra i neuređenog površinskog sloja je prikazano na slici 1.1. Slika pokazuje da površinski sloj kod nanočestica ima veliki udeo u ukupnoj zapremini i prema tome veliki uticaj na fizičke osobine nanomaterijala.



Slika 1.1. Spinsko uređenje jedne sferne nanočestice

Na primer, čestice gvožđa prečnika 3 nm imaju 50% svojih atoma na površini, dok čestice od 30 nm samo 5% /7/. Ispod kritičnih dimenzija čestica magnetne nanočestice postaju monodomske, jer je to energetski povoljnije /6/. Kritične vrednosti prečnika za sferne nanočestice zavise od vrste materijala i za neke materijale su date u tabeli 1.1 /7/.

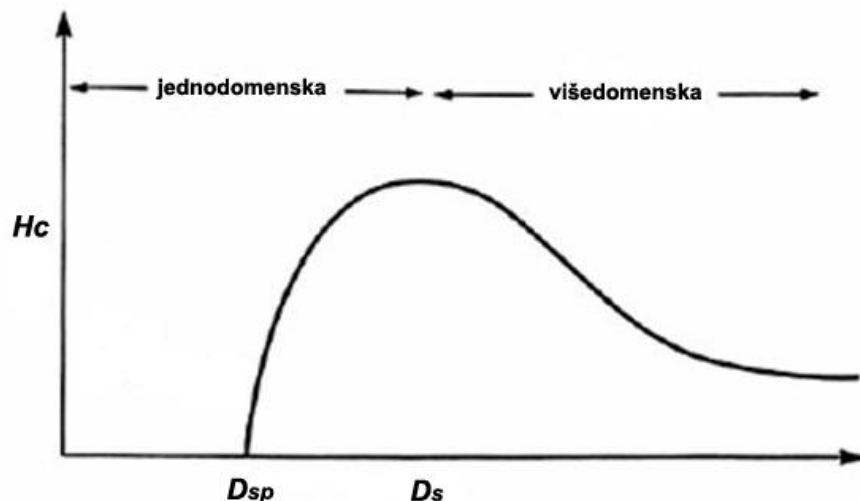
Tabela 1.1. Veličine prečnika sfernih čestica nekih supstanci ispod kojih su one monodomenske

Supstanca	D_S (nm)
Fe	14
Co	70
Ni	55
α -Fe ₂ O ₃	41
Fe ₃ O ₄	128
γ -Fe ₂ O ₃	166

U takvim monodomenskim sistemima može doći do pojave superparamagnetizma, odnosno, iznad određene temperature (temperatura blokiranja T_B) magnetni moment čestice fluktuiru u svim pravcima pomoću termičke aktivacije, slično kao kod paramagnetnih materijala, dok su ispod temperature blokiranja magnetni momenti čestica blokirani u pravcima osa lake magnetizacije. Superparamagnetni sistemi pokazuju sledeće karakteristične osobine: zavisnost magnetnih osobina od prethodnog tretmana, postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja (T_B) i njeno nepojavljivanje iznad T_B , pojava da se iznad temperatura blokiranja krive zavisnosti magnetizacija M od H/T poklapaju za različite temperature [7].

Širok opseg magnetnih karakteristika i mogućnost njihove kontrolisane promene (kontrolisanjem veličine, interakcija i morfologije čestica) čini nanočestične magnetne materijale veoma interesantnim i pogodnim za naučna istraživanja i primenu. Jedna od bitnih osobina za primenu nanočestičnih materijala je koercitativno polje i na slici 1.2 je prikazana zavisnost koercitativnog polja od veličine čestica [7]. Iznad određene kritične veličine čestice koja je karakteristika materijala D_S (tabela 1.1), on je sastavljen od više domena (višedomenska struktura), dok ispod kritične veličine čestica D_S materijal postaje jednodomenski. Sa slike se vidi da koercitativnost raste sa smanjenjem veličine čestice do kritične veličine za jednodomensku česticu datog materijala D_S , posle koje počinje da opada i posle određene veličine D_{SP} materijal postaje superparamagnetik, tj. koercitativno polje je jednako nuli. Može se uočiti (slika 1.2) da za velike vrednosti prečnika čestica

$D \gg D_s$ vrednost koercitativnog polja teži konstantnoj vrednosti koja je karakteristika datog materijala u balk formi.



Slika 1.2. Zavisnost koercitativnog polja od prečnika nanočestica. D_{SP} - prečnik ispod koga je materijal superparamagnetik, D_s - prečnik koji odgovara jednodomskim nanočesticama

Oblast nanočestičnih magnetnih materijala sadrži veliki broj novih fenomena koji predstavljaju veliki izazov za dalja istraživanja. Jedan od uzroka za to je što su se sintetisane nanočestice razlikovale međusobno po obliku i veličini, tako da se nije mogao jasno uočiti njihov uticaj na magnetne osobine. Postojanje više faza u ispitivanim uzorcima takođe je jedan od velikih problema koji prati istraživanja nanočestičnih materijala. Osnovni cilj u sintezi nanočestica je dobijanje jednofaznog željenog materijala sa dobro određenim oblikom i veličinom nanočestica (uska distribucija čestica po veličini). Neke od metoda koje se koriste za sintezu nanočestičnih magnetnih materijala su: sol-gel, mehanohemijska, glicin-nitratna, mikroemulzija, sprej piroliza, hidrotermalna /5, 7, 11-19/.

Do sada je pokazano u literaturi postojanje četiri polimorfne modifikacije feri-okside: α - Fe_2O_3 , β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 /5/. Najviše proučavane polimorfne faze su α - Fe_2O_3 i γ - Fe_2O_3 , koje se pojavljuju u prirodi kao minerali hematit i maghemit, dok su β - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 polimorfi sintetisani u laboratorijskim uslovima. Nanočestični feri-okside koji se proučavaju u ovom radu, α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 , pokazuju širok

spektar magnetnih karakteristika i oni su predmet intenzivnog naučnog, tehničkog i tehnološkog proučavanja u poslednjih deset godina /1-5/. Prednost korišćenja feri-oksidnih nanočestica u odnosu na nanočestice čistih metala, je u njihovoj hemijskoj stabilnosti i netoksičnosti za ljudski organizam. Zbog atraktivnosti u naučnim istraživanjima i velikih mogućnosti primene nove metode sinteze i karakterizacije ovih materijala su korišćene u tu svrhu. Osnovna karakteristika feri-oksidnih nanočestičnih materijala je da njihove magnetne karakteristike najviše zavise od veličine i morfologije čestica. Podešavanjem čestica magnetne osobine nanočestičnih materijala se mogu kontrolisano menjati u širokom opsegu. Takođe, njihove magnetne osobine se znatno razlikuju od magnetnih osobina dobro iskristalisalih balk materijala (veličina kristalita preko 1 μm) /5, 6, 7/. ε - Fe_2O_3 faza u balk formi još uvek nije sintetisana, tako da su njene magnetne osobine u balk formi nepoznate /5, 17, 19/.

Nanočestični feri-oksidni, α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 , su veoma interesantni materijali za proučavanje i strukturnih i magnetnih faznih prelaza. Pokazano je da se dobrim kontrolisanjem uslova pri sintezi može uticati na finalni proizvod, tj. na finalnu fazu feri-oksidna. Do sada su pokazani strukturni fazni prelazi iz α - Fe_2O_3 faze u γ - Fe_2O_3 , iz γ - Fe_2O_3 faze u α - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 i iz ε - Fe_2O_3 faze u α - Fe_2O_3 /5/. Eksperimentalno su pokazani i različiti magnetni fazni prelazi u ovim feri-oksidima: antiferomagnetik \rightarrow paramagnetik, antiferimagnetik \rightarrow slabi feromagnetik, ferimagnetik \rightarrow paramagnetik, antiferomagnetik \rightarrow superparamagnetik, ferimagnetik \rightarrow superparamagnetik, "canted" \rightarrow "canted", spin-glas \rightarrow paramagnetic /5/. Kako je ovaj rad usmeren na istraživanja tri nanokompozitna feri-oksidna, u daljem tekstu će biti detaljnije ukazano na specifičnosti tih modifikacija: α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 i ε - Fe_2O_3 .

Hematit (α - Fe_2O_3) je crveno-braon boje i kristališe u trigonalnom sistemu, prostorna grupa R-3c /20/. Njegove magnetne osobine su intenzivno proučavane u balk i nanočestičnoj formi. Zanimljivo je da u balk formi hematit ne pokazuje ponašanje koje je tipično za antiferomagnetne materijale. Ispod Néel-ove temperature ($948 < T_N < 963$ /21/) balk hematit pokazuje magnetni fazni prelaz na temperaturi $T_M \sim 263$ K /21, 22/, koji se zove *Morin-ov* prelaz. Ispod T_M (*Morin-ova* temperatura) spinovi su antiparalelni i orijentisani duž trigonalne ose, [111] tj. c-ose i hematit se ponaša kao jednoosni antiferomagnet /23/. Iznad T_M dolazi do reorijentacije spinova i oni se postavljaju u

bazalnu ravan (111) koja je normalna na osu [111]. Međutim, pokazano je (pomoću difrakcije neutronima) da su spinovi iznad T_M blago nagnuti izvan bazalne ravni ($\sim 1^\circ$) dajući rezultujući magnetni moment (slabi feromagnetizam) /24, 25/. Kako se veličina čestica hematita smanjuje i približava nanometarskim vrednostima, magnetne osobine se menjaju i pojavljuju se novi fenomeni. Nanočestični hematit je veoma interesantan za naučna istraživanja jer može pokazati tri kritične temperature: *Neel*-ovu, *Morin*-ovu i temperaturu blokiranja /26/. Pokazano je da *Morin*-ova temperatura opada sa smanjenjem veličine čestica i da potpuno nestaje za čestice manje od 8 nm /27, 28, 29/. Nanočestični hematit je proučavan u različitim formama: nanočestice, nanočestice u različitim inertnim matricama, nanožice, nanoštapići i nanotube. Velika pažnja posvećena je proučavanju i razumevanju uticaja veličine, oblika i anizotropije čestica, dipol-dipol interakcija, izmenschkih interakcija i površinskih efekata na magnetne osobine nanočestičnih α - Fe_2O_3 sistema /1-3, 5, 15, 30-34/. Nanočestični hematit se pokazao i kao veoma perspektivan materijal za potencijalne primene: pigmenti, katalizator u reakcijama, antikorozivni agens /35/.

Maghemit (γ - Fe_2O_3) je braon boje i strukturno je sličan magnetitu (Fe_3O_4), ali sa deficitom atoma u položajima katjona /16, 36/. On kristališe u kubnom sistemu, prostorna grupa $P4_332$ /16, 34/. U balk formi maghemit pokazuje tipično ferimagnetno ponašanje i *Curie*-evu temperaturu oko 960 K /36/. Nanočestični maghemit predstavlja jedan od najinteresantnijih magnetnih materijala zbog svojih potencijalnih primena u: kompjuterskoj tehnici, medicini, magneto-optičkim uređajima i ferrofluidima /37-39/. Magnetne osobine nanočestičnih γ - Fe_2O_3 materijala istražuju se intenzivno i uzorci se sintetišu različitim metodama /40-43/. Pokazano je da se magnetne osobine maghemita znatno razlikuju u zavisnosti od metoda sinteze. Pretpostavlja se da različite metode sinteze utiču na različitu strukturnu neuređenost koja se javlja u površinskom sloju i u unutrašnjosti čestica, prouzrokujući velike razlike u magnetnim osobinama /41/. Neke od karakteristika nanočestičnog maghemita su izrazito smanjenje saturacione magnetizacije i povećanje koercitativnog polja u poređenju sa dobro iskristalisanim maghemitom. U nekim radovima za nanočestični γ - Fe_2O_3 je dobijena velika magnetna saturacija koja je jednaka balk magnetitu ($M_S=80$ emu/g) /35/, ali takođe i veoma malo koercitativno polje H_C između 20 i 200 Oe /41, 43/. Takođe, uzorci sa visokim koercitativnim poljem

($H_C=3$ kOe i 3300 kOe) imaju malu saturacionu magnetizaciju ($M_S=5$ emu/g i $M_S=4,2$ emu/g) /16, 44/.

ε - Fe_2O_3 faza među nanočestičnim feri-oksidima predstavlja najmanje istražen oksid koji do sada nije sintetisan kao čista faza i uvek je praćen hematitom i/ili maghemitom /5, 17, 19, 45-55/. Ova faza je izuzetno interesantana zbog visoke koercitativne sile na sobnoj temperaturi $H_C \approx 2$ T koja ističe ovaj materijal kao značajan za potencijalne primene u raznim oblastima /5, 45, 46/. Brojne tehnike koje su korišćene do sada za sintezu ove faze, pokazale su njeno formiranje iz nanočestičnog maghemita (γ - Fe_2O_3) ili magnetita (Fe_3O_4) /5, 50/. Zanimljivo je, takođe, da je do sada ε - Fe_2O_3 faza dobijana samo u nanočestičnoj formi, što pokazuje da veličina čestica i površinski efekti imaju značajnu ulogu u formiranju ove faze. Detaljna strukturna analiza ove faze nije objavljena do 1998. godine, kada je pokazano da ε - Fe_2O_3 faza kristališe u ortorombičnom sistemu, prostorna grupa $Pna2_1$, sa parametrima kristalne rešetke $a=5,095$ Å, $b=8,789$ Å, $c=9,437$ Å /49/. Magnetne karakteristike ε - Fe_2O_3 faze još uvek nisu potpuno shvaćene i dovoljno istražene i često su kontraverzne, bez obzira na veliki broj eksperimentalnih tehnika koji je korišćen u njenom proučavanju (SQUID merenje, *Mossbauer*-ova spektroskopija, neutronska difrakcija, transmisiona elektronska mikroskopija, elektronska difrakcija i rendgenska difrakcija, itd.) /5, 19, 45-55/. Jedan od glavnih razloga je veoma komplikovan način sintetisanja ove faze, kao i prisustvo drugih feri-oksidea (hematita i/ili maghemita) u ispitivanim uzorcima. Do sada je potvrđeno postojanje *Curie*-eve temperature $T_C \approx 480$ K, anomalne reorijentacije spinova i oštrog pada magnetizacije i koercitativnosti ispod 120 K i izrazito visoke vrednosti koercitativne sile na sobnoj temperaturi $H_C \approx 2$ T /46, 51, 54/.

U tabeli 1.2 su date strukturne osobine, dok su u tabeli 1.3 predstavljene vrednosti magnetnih parametara za neke odabrane feri-oksidne nanočestične materijale.

Tabela 1.2. Strukturni parametri za neke odabrane feri-oksidne materijale. Z-broj molekula po elementarnoj ćeliji

jedinjenje	Parametri elementarne ćelije	Z	prostorna grupa	kristalni sistem	referenca
α -Fe ₂ O ₃ (hematit)	a= 0,5038 c=1,3772	6	R-3c	romboedarski	/20/
γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit)	a= 0,8347	8	P4 ₃ 32	kubni	/36/
ε -Fe ₂ O ₃	a= 0,5095 b= 0,8789 c= 0,9437	8	Pna2 ₁	ortorombični	/49/

Tabela 1.3. Magnetni parametri za neke odabrane feri-oksidne nanomaterijale

jedinjenje	H _C [Oe]	M _S [emu/g]	M _R [emu/g]	referenca
α -Fe ₂ O ₃ (hematit) (10 K)	610	9,1	0,44	/15/
α -Fe ₂ O ₃ (hematit) (5 K)	840	10,8	0,65	/1/
γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit) (5 K)	3300	11,3	4,2	/16/
γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit) (5 K)	20	80	10,1	/4/
ε -Fe ₂ O ₃ (200 K)	17000	20,7	8,8	/17/
ε -Fe ₂ O ₃ (300 K)	19800	22,2	9,8	/19/

Ovaj rad je usmeren na istraživanja sinteze i magnetnih karakteristika nanočestičnih feri-oksidna α -Fe₂O₃ (hematita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) i ε -Fe₂O₃ u amorfnoj dijamagnetnoj matrici silicijum-dioksida (nanokompoziti), a posle uvodnih napomena sadržaj rada po glavama je sledeći:

U drugoj glavi prikazan je metod sinteze i date su osnove eksperimentalnih metoda koje su korišćene u radu. Prvo je opisan sol-gel metod koji je korišćen za sintezu feri-oksidnih nanokompozita, a zatim su date osnove difrakcije x-zraka na praškastim (polikristalnim) uzorcima i transmisione elektronske mikroskopije. Pored toga, prikazane

su i metode koje su korišćene za merenje magnetnih osobina uzoraka i dat je opis SQUID magnetometra pomoću koga su izvršena magnetna merenja.

U trećoj glavi dat je kratak pregled osnovnih vrsta magnetnih uređenja, a zatim je razmotrena klasična *Langevin*-ova teorija paramagnetizma i *Neel*-ova teorija antiferomagnetizma. Prikazan je i glavni mehanizam izmene u magnetnim oksidima, superizmena. Na kraju je opisano magnetno ponašanje nanočestičnih magnetnih materijala.

U četvrtoj glavi opisani su uslovi pod kojima su izvedeni eksperimenti i predstavljeni su eksperimentalni rezultati ovog rada, a zatim je data diskusija na osnovu njih. Dati su rezultati difrakcionih merenja pomoću x-zraka i elektrona, transmisiona elektronske mikroskopije i merenja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti pomoću SQUID magnetometra. Sinteza uzoraka, kao i magnetna i rendgenska merenja su urađena u Laboratoriji za fiziku kondenzovane materije INN „Vinča“, dok su mikroskopska merenja urađena u Institutu „Jožef Štefan“ u Ljubljani.

Peta glava je usmerena na zaključke do kojih se može doći na osnovu predstavljenih istraživanja, a u šestoj su nabrojane reference koje su korišćene pri analizi problematike i interpretaciji rezultata.

2. Sinteza i eksperimentalne metode

Veoma važan deo nauke o nanomaterijalima predstavljaju metode njihove sinteze i karakterizacije, koje omogućuju dobijanje i ispitivanje materijala sa novim i specifičnim osobinama. Spomenućemo neke od najvažnijih metoda za ispitivanje nanomaterijala: difrakcija rendgenskih zraka, redgenska fotoelektronska spektroskopija, Ramanova spektroskopija, elektronska paramagnetna rezonanca, nuklearna magnetna rezonanca, transmisiona elektronska mikroskopija, Mesbauerova spektroskopija, itd.

Nanokompozitni feri-oksidni uzorci (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ i ε -Fe₂O₃ u amorfnoj matrici silicijum dioksida) koji su predmet istraživanja predstavljenih u ovom radu sintetisani su sol-gel metodom. Karakterizacija nanokompozitnih uzoraka, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ i ε -Fe₂O₃ započeta je faznom identifikacijom, uz korišćenje difrakcije x-zraka. Uzorci su snimani na difraktometru za polikristale. Zatim je vršeno snimanje uzoraka pomoću TEM-a (transmisionog elektronskog mikroskopa), pomoću koga je rađena i difrakcija elektrona. Magnetizacija i susceptibilnost mereni su na SQUID magnetometru.

2.1. Sinteza nanočestičnih materijala

Veliki napredak u sintezi nanočestičnih materijala postignut je u poslednjih desetak godina, tako da se većina materijala može dobiti i u nanočestičnoj formi. Problem razvoja pouzdanih metoda za sintezu materijala u nanodimenzijama je jedan od osnovnih i najbitnijih za dalja istraživanja nanomaterijala. Mogućnosti pravljenja nanočestičnih materijala u raznim formama čije su osobine našle ili mogu naći primenu u različitim oblastima (medicina, računarska tehnika, tehnika, tehnologija, itd) predstavlja veliki podsticaj novim istraživanjima u toj oblasti. Veliki broj različitih metoda koji se koristi za sintezu nanočestica daje velike mogućnosti u sintezi nanomaterijala i njihovoj primeni. Metode koje se najčešće koriste u sintezi metala i njihovih oksida su: sol-gel, hidrotermalna, mikroemulzija, sprej piroliza, glicin-nitratna i mehanohemijska /5, 7, 11-19/. Sve navedene metode pokazuju kompleksnost sinteze nanočestičnih materijala i velike probleme u dobijanju željenih osobina. Sinteza nanomaterijala pomoću više

metoda predstavlja mogućnost upoređivanja metoda i određivanje metoda koje su najbolje za sintezu ispitivanog materijala, što utiče na poboljšanje kvaliteta. Cilj sinteze nanočestica je, pre svega, dobijanje jednofaznih uzoraka čije čestice će biti što sličnije po veličini i obliku. To je izuzetno bitno za naučna istraživanja, jer su fizičke karakteristike nanočestica veoma osjetljive na svoju veličinu i oblik. Poželjno je da se dimenzije čestica razlikuju manje od 20%. Kod sinteze nanočestica pojavljuje se poseban problem: čestice nanometarskih dimenzija imaju vrlo veliku površinsku energiju, pa teže aglomeraciji, koju je potrebno izbeći jer ima nepovoljan uticaj na fizičke osobine nanočestica i njihovu primenu. Neke metode sinteze mogu smanjiti ili potpuno onemogućiti aglomeraciju nanočestica, a jedna od njih je sol-gel metoda kojom su sintetisani uzorci u ovom radu, pa ćemo nju i opisati.

2.1.1. Sol-gel metoda

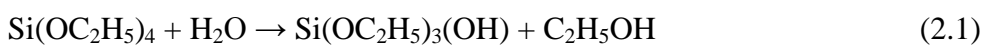
U poređenju sa drugim metodama sinteze nanočestica, sol-gel metoda je veoma zastupljena i pogodna za sintezu nanočestičnih metala i njihovih oksida /5, 14, 15, 17, 33, 46, 51, 52/. Ovom metodom se sintetišu materijali za fundamentalna istraživanja i primenu u različitim oblastima: magnetizam, optika, medicina, kompjuterska tehnika, itd. Neke od prednosti sol-gel metode u odnosu na druge su: niska temperatura potrebna za sintezu, velika homogenost dobijenog uzorka, niska cena, visoka čistoća dobijenih uzoraka, itd.

Sol-gel postupak predstavlja nastajanje neorganskih mreža iz koloidnog rastvora (sol), geliranjem do formiranja mreže u tečnoj fazi (gel) /7, 56/. Gelnafaza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni čvrsti kostur okružen tečnom fazom, gde su tečna i čvrsta faza neprekidne, tako da možemo reći da se sol-gel postupak odvija u dve faze:

- stvaranje sola koji je suspenzija čvrstih čestica u tečnosti;
- nastajanje gela koji je dvofazni materijal (čvrsta supstanca i rastvarač).

Prekursor je polazni materijal za sintezu koloidnog rastvora. U sol-gel metodi njegova uloga je da formira matricu amornog silicijum dioksida u čijim porama će se formirati magnetne nanočestice. Metalni alkoksidi se najčešće koriste u sol-gel postupku kao prekursori, jer reaguju brzo sa vodom. Metalni alkoksidi su jedinjenja koja se sastoje od atoma metala okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani za centralni atom). Najčešće korišćeni metalni alkoksidi u sol-gel postupku su TMOS (tetrametilortosilikat, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) i TEOS (tetraetilortosilikat, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$). Za opisivanje sol-gel postupka najvažnije su dve reakcije: hidroliza i kondenzacija. Geliranje sistema se postiže reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksidnih prekursora. Ove reakcije se vrlo sporo odvijaju na sobnim temperaturama, tako da im se dodaju kiseli ili bazni katalizatori koji ih ubrzavaju. Od vrste i količine katalizatora zavisice mikrostruktura i osobine uzorka. Najčešće korišćeni katalizatori su: hlorovodonična kiselina, HCl (kao kiseli katalizator) i amonijak, NH_3 (kao bazni katalizator).

Hidroliza:



Kondenzacija:



Nakon faze geliranja sledi sušenje, kod koga tečnost (voda, alkohol, itd.) pod uticajem visoke temperature isparava iz gela i nastaje kserogel. Osobine neorganskih mreža povezane su sa mnogim činiocima koji utiču na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije, kao što su: pH vrednost, temperatura i vreme reakcije, koncentracija reagensa, vrsta i koncentracija katalizatora, temperatura i vreme starenja, sušenje, itd. Postupak pruža velike mogućnosti za sintezu nanočestičnih materijala, kao što su: dobijanje izuzetno malih čestica (do 1 nm), uniformna raspodela po veličini i obliku, sprečavanje aglomeracije čestica, kontrolisanje interakcija između čestica, itd., pri čemu amorfna matrica silicijum dioksida ima glavnu ulogu. Metalni nitrati se najčešće koriste kao izvori metalnih jona zbog njihove dobre rastvorljivosti. Različiti nanočestični

materijali dobijeni su sol-gel metodom: Fe, Ni, γ -Fe₂O₃, ε -Fe₂O₃, NiZn-feriti, CoFe₂O₄ /5, 6, 7, 11, 42, 46, 56/.

2.2. Difrakcija x-zraka

Za dobijanje podataka o kristalnoj strukturi difrakcionim metodama koriste se zračenja čije talasne dužine odgovaraju međuatomskim rastojanjima. U praksi se koriste tri tipa zračenja: x-zraci, neutroni i elektroni.

X-zraci rasejavaju se na elektronima koji okružuju jezgro i zato je rendgenska difrakcija pogodna za izučavanje raspodele elektronskih gustina. Neutroni se rasejavaju na jezgrima atoma i na onim nesprenim elektronima koji grade magnetno polje oko atoma (neutron nosi sopstveni magnetni moment od 1.9135 μ_B). Jedna od važnih primena ovog tipa difrakcije je mogućnost određivanja raspodela nesprenih elektrona, kao i pravca magnetnih momenata u odnosu na ose kristala, tj. magnetne strukture uređenih sistema. Elektroni se rasejavaju na elektrostatičkom polju atoma (jona). Elektroni takođe poseduju sopstveni magnetni moment, ali je magnetno rasejanje elektrona mnogo slabije od elektrostatičkog i praktično se ne oseća /57/.

Sva tri nabrojana tipa difrakcije, zavisno od konkretnog zadatka, imaju izvesne prednosti i nedostatke. Neutronska merenja su skupa i teško dostupna, a metoda elektronske difrakcije je povezana sa teškoćama u vezi komplikovane pripreme uzoraka. Najcelishodnija (i ujedno najšire primenjivana) metoda za određivanje kristalne strukture je rendgenska difrakcija. Naravno, i u primeni ove metode postoji nekoliko izuzetaka. To su, na primer, jedinjenja i legure sačinjene od atoma sa veoma različitim rednim brojem, tj. veoma različitim brojem elektrona. Rasejanje na teškim jonima je daleko jače, pa se metodom rendgenske difrakcije ne uspeva da se tačno odredi položaj lakih jona u odnosu na teške. Tada je pogodnije korišćenje neutronske difrakcije jer rasejavajuća svojstva neutrona ne zavise od rednog broja atoma, već su određena stepenom individualnih svojstava jezgara različitih elemenata. Drugi izuzetak su površinski slojevi materijala debljine manje od 100 Å, koji ne mogu obezbediti dovoljan intenzitet rasejanja x-zraka (jednostavno rečeno, oni su previše "providni" za x-zrake). U takvim situacijama bolje je

koristiti elektronsku difrakciju - elektroni se rasejavaju znatno jače od x-zraka, imaju slabu prodornost i "vide" samo površinski sloj.

Rendgenografske metode mogu se podeliti u dve velike grupe: metode za ispitivanje monokristala i metode za ispitivanje polikristala (praha). Metode koje koriste uzorke u vidu monokristala imaju prednost pri određivanju nepoznatih kristalnih struktura, ali zahtevaju postojanje monokristala određenih dimenzija koje nije uvek moguće obezbediti. Sa druge strane, metode zasnovane na difrakciji sa praha daju manji broj individualnih (izolovanih) refleksija koji je obično nedovoljan za rešavanje složenih struktura, ali zato daleko veći intenzitet i dobra rezolucija merenja omogućavaju precizno određivanje parametara poznatih kristalnih struktura. U novije vreme, sa porastom aktivnosti istraživanja nanočestičnih materijala, difrakcija na prahu našla je primenu i kao metoda za određivanje strukture.

Razvoj metoda za analizu kristalne strukture pomoću difrakcije x-zraka datira još sa početka dvadesetog veka i do sada je realizovano na desetine različitih postavki i geometrijskih konfiguracija. Sama teorija rasejanja x-zraka dobro je poznata i detaljno opisana u literaturi /57-61/.

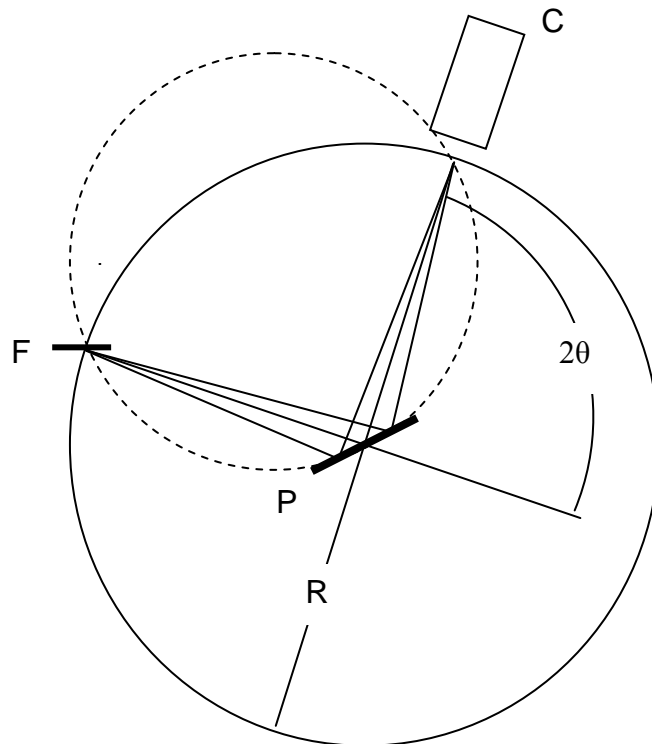
2.2.1. Difraktometar za polikristale (prah)

Pojava difrakcionih maksimuma uslovljena je geometrijom kristalne rešetke, tj. poznatim Bragovim uslovom /57-60/:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

gde je d -međuravansko rastojanje neke od familija kristalografskih ravni, θ -upadni ugao zraka u odnosu na te ravni, n -ceo broj a λ -talasna dužina x-zraka.

Metoda difrakcije na prahu bazira se na tome da je pri jednom upadnom pravcu x-zraka Bragov difrakcioni uslov ispunjen za sve međuravanske razmake svih familija kristalografskih ravni istovremeno, jer se praškasti uzorak odlikuje haotičnom raspodelom svih kristalografskih pravaca. U osnovi, difrakciona slika kristala je određena dvema osnovnim karakteristikama: položajem difrakcionih maksimuma i njihovim intenzitetom. Položaj maksimuma zavisi od uslova (3.1), dok njihov intenzitet zavisi od većeg broja različitih faktora vezanih za atomski sadržaj kristalografskih ravni i karakteristike samog uzorka (na primer, odsustvo slučajne orijentacije kristalita u korist nekog specifičnog kristalografskog pravca može značajno promeniti relativni odnos intenziteta refleksija). Veličina zrna (kristalita) u prahu takođe utiče na proces difrakcije; što su zrna sitnija, raspodela pravaca kristalita u prahu je homogenija, ali je šrina difrakcionih maksimuma veća i rezolucija (razdvajanje refleksija) lošija /58/.



Slika 2.1. Brag-Brentanova fokusirajuća geometrija na difraktometru refleksionog tipa

Rendgenski zraci imaju indeks prelamanja blizak jedinici za sve postojeće materijale, te za njih ne postoji mogućnost izrade klasičnih optičkih sistema (sočiva, ogledala). Zato je razvijen niz različitih fokusirajućih geometrijskih postavki koje omogućavaju kolimaciju rendgenskog snopa (upadnog i difraktovanog). U ovom radu korišćen je difraktometar za prah refleksionog tipa, sa Brag-Brentanovom fokusnom geometrijom čiji je princip rada predstavljen na slici 3.1. Ova metoda se oslanja na činjenicu da se divergentni snop x-zraka pri refleksiji od ravnog uzorka fokusira u tačku ako je rastojanje od fokusa cevi F do uzorka P jednako rastojanju od uzorka do te tačke. Pri tome osvetljeni deo uzorka mora biti dovoljno mali kako bi se mogao smatrati delom tzv. fokusnog kruga (isprekidana linija na slici). Fokus cevi F i analitička pukotina detektora C nalaze se na ekvatorijalnoj kružnici poluprečnika R (puna linija), kroz čiji centar prolazi ravan pločastog uzorka P. Pri okretanju detektora C za ugao 2θ uzorak se sinhronizovano okreće za ugao θ tako da njegova površina sve vreme tangira fokusni krug FC čiji se radijus menja po zakonu:

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad (2.4)$$

Sušтина ovakve geometrijske postavke je u tome da se upadni snop x-zraka reflektovan sa uzorka u potpunosti fokusira u analitičkoj pukotini detektora, bez obzira na to što se i dužina osvetljenosti izorka i radijus fokusnog kruga r menjaju sa promenom ugla θ . U postavci difraktometra korišćenog u našim merenjima, scintilacioni detektor C kreće se sinhrono sa uzorkom u koracima (pomeraj uzorka za ugao θ - pomeraj detektora 2θ), prikupljajući kvante x-zračenja određeno vreme po koraku (vreme ekspozicije). Ukupan odbroj sa svakog koraka beleži se u memoriji računara, a difrakcioni snimci u takvom (digitalnom) obliku pogodni su za računarsku obradu.

Identifikacija pojedinih faza, određivanje njihove zastupljenosti, ispitivanje parametara jedinične ćelije i njene simetrije moguće je iz položaja i intenziteta pikova, ako su faze kristalne, tj. ako trodimenzionalna periodičnost u uzorku nije bitno narušena. Ako je periodičnost narušena i ako čvrsta faza ima vrlo nizak stepen kristaliniteta, za nju se kaže da je staklasta. Na difraktogramu će se faze niskog stepena kristaliniteta lako

prepoznati po karakterističnim širokim difrakcionim maksimumima. Što je stepen kristaliniteta niži, pikovi na dijagramu praha će biti širi. Zbog toga se širine pikova mogu koristiti za određivanje stepena kristaliniteta, tj. dimenzija kristalnih regiona u kojima struktura nije bitno narušena. Širina difrakcione linije se meri na polovini visine pika i naziva se širina na poluvisini. Difrakcione linije kod kojih je širina na poluvisini 0,1 (20) i manje su oštre, a uzorci sa takvim difrakcionim linijama su dobro iskristalisali, tj. visokog su stepena kristaliniteta. Kod uzoraka koji se sastoje od dovoljno velikih kristalita (iznad 10000 Å) pikovi su oštri. U slučaju malih kristalita (ispod 200 Å) pikovi su široki, a kod veoma malih kristalita (ispod 50 Å) mogu da postanu toliko široki da se praktično ne vide na difraktogramu. Veličina kristalita se može odrediti iz širine pikova na difraktogramu pomoću Šererove (*Scherrer*) formule /60/:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

gde je d_{hkl} -prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difrakuju rendgenski zraci (Å), K-faktor oblika (približno 1), λ -talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja (Å), β -širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora i θ -Bragg-ov ugao.

2.3. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop služi za formiranje uvećane slike objekta difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Pošto se povećanjem energije elektrona njihove De Brojjevske talasne dužine mogu učiniti znatno manjim od talasnih dužina vidljive svetlosti, elektronskim mikroskopom se mogu posmatrati objekti čija je veličina daleko ispod granice vidljivosti optičkim mikroskopom. Red veličine uvećanja optičkog mikroskopa je 10^3 , a elektronskog 10^8 .

Elektronska mikroskopija je metoda ispitivanja topografije površina čvrstih, neisparljivih materijala, direktnim posmatranjem ili proučavanjem fotografskih snimaka objekata /62/. Mogu se ispitivati rezultati mehaničke ili neke druge metode obrade

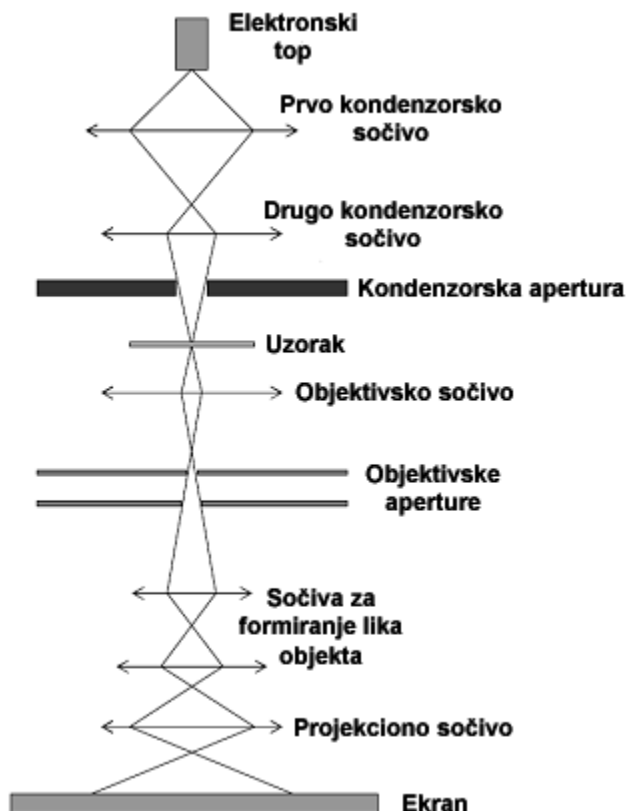
površina, raspored kristala i interkristalnih pukotina metala, legura i kompozitnih materijala, defekti kristalne strukture, dejstvo korozije, kvalitet tankih filmova, nanočestični materijali i slično. Dobro je poznata upotreba elektronske mikroskopije u biologiji i medicini, pri čemu su razrađene posebne tehnike pripreme preparata s obzirom na njihovu isparljivost. Elektronski mikroskop sa dodacima za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili sekundarnih elektrona služi za istovremenu hemijsku analizu posmatranih delova površine objekta.

Mikroskopi koji sliku objekta formiraju analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat zovu se transmisioni elektronski mikroskopi (TEM). Ako postoji mogućnost programiranog šetanja elektronskog snopa (skanovanja) u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skanjućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM. Skanjući elektronski mikroskop koji formira lik objekta na bazi reflektovanog snopa elektrona označava se sa SEM. Mikroskopi sa elektronskim snopovima visokih energija, odnosno maksimalnom moći razlaganja označavaju se sa HVEM (*HV=high voltage*) ili HRTEM (*HR=high resolution*).

2.3.1. Transmisioni elektronski mikroskop i difrakcija elektrona

Osnovni delovi TEM-a (slika 2.3.) su elektronski top, kondenzorsko sočivo, aperture, objektivska sočiva, sočiva za formiranje lika objekta, projekciono sočivo i ekran.

Elektronski top emituje elektrone iz usijane volframske niti i ubrzava ih do zadate energije, a obično se radi sa energijom od 200 kV. Snop elektrona je velikog intenziteta, da bi se na širokom ekranu dobila zadovoljavajuće jasna slika i kod ekstremnih povećanja. Visoki intenzitet snopa omogućuje upotrebu vrlo malih apertura, što umanjuje razne forme aberacije i omogućuje dobijanje vrlo oštrog lika objekta.



Slika 2.2. Šematski prikaz transmisionog elektronskog mikroskopa

Elektronski top i kondenzorsko sočivo (jedno ili sistem od više magnetnih sočiva) predstavljaju sistem za osvetljavanje. Kondenzorsko sočivo fokusira elektronski snop na objekat. Objekat se montira obično na neku tanku foliju transparentnu za elektrone. Sam objekat mora biti dovoljno tanak da bi propuštao elektrone ne smanjujući im znatno brzinu. Elektroni koji prođu kroz objekat nose sa sobom informaciju o objektu u obliku intenziteta (amplituda) i faznih razlika. Na osnovu toga se posle prolaska elektrona kroz objektiv rekonstruiše lik objekta. To je tzv. međulik koji je nešto uvećana slika objekta. Kontrastnost lika zavisi od aperture objektivna. Glavno povećanje se postiže pomoću projekcionog sočiva, koje međulik projektuje na ekran ili fotografsku ploču. Lik koji se vidi na fluorescentnom ekranu ili se slika na fotoploči predstavlja finalni lik objekta.

U postolju elektronskog mikroskopa smešten je visokovakuumski sistem kojim se u toku rada mikroskopa na čitavom putu elektronskog snopa održava visoki vakuum. Ovaj sistem uključuje i merne instrumente za kontrolu vakuuma.

Uzorak za posmatranje se postavlja na držač uzorka kroz vratašca čijim se zatvaranjem obezbeđuje održanje visokog vakuuma unutar mikroskopa. Pomoću spoljnih komandi držač uzorka se može pomerati da bi se uzorak postavio u pogodan položaj za posmatranje, pritom se koristi manje povećanje, koje se bira preklopnikom. Kada se na fluorescentnom ekranu odabere deo uzorka koji se želi posmatrati, može se ići na veća povećanja. Jasnoća slike se podešava pomoću potenciometra za kontrolu fokusa, a njegova je uloga da menja jačinu struje kroz objektiv. Kontrast se podešava izborom najpogodnije aperture. Izoštavanje slike i podešavanje kontrasta je potrebno posle svake promene povećanja i položaja objekta.

Kada se na fluorescentnom ekranu podesi jasan lik objekta, ekran se može pomeriti a na njegovo mesto postaviti fotografski aparat. Slikanjem lika na foto-ploči dobija se trajan dokument, ali i jasnija slika jer je kvalitet fotografije mnogo bolji od kvaliteta lika na fluorescentnom ekranu.

Neki elektronski mikroskopi raspolazu pojačavačem slike. On funkcioniše tako što se u položaju fluorescentnog ekrana nalazi ploča na kojoj su smešteni počeci optičkih vlakana. Vlakna su vrlo tanka i gusto raspoređena, tako da je praktično svaka tačka početak jednog optičkog vlakna. Vlakna se završavaju fotomultiplikatorima, pa se tako svaka tačka finalnog lika može učiniti mnogostruko svetlijom. Svakoј tački ploče na kojoj se formira lik odgovara jedna tačka televizijskog ekrana. Preko optičkih vlakana preko fotomultiplikatora na televizijskom ekranu se vidi mnogo svetlija slika lika nego što bi se dobila na fluorescentnom ekranu mikroskopa. Pojačanje slike je važno kod ekstremno visokih povećanja kada je svetlosna moć mikroskopa nedovoljna. Uzorak koji se posmatra transmisijom elektronskom mikroskopijom mora biti dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni prolaskom ne gube primetan deo energije /63/. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i od atomskog broja atoma uzorka.

U nekim slučajevima su uzorci sami po sebi dovoljno tanki, na primer filmovi koji se dobijaju vakuumskim naparavanjem. Međutim, kada se polazi od masivnih uzoraka, mora se primeniti neka od tehnika tanjenja. Obično se počinje mehaničkim tanjenjem, tj. rezanjem i brušenjem, a dovršava se nekom finijom metodom: hemijskim nagrizanjem ili jonskim bombardovanjem u vakuumu. Kod hemijskog ili elektrohemijskog nagrizanja, kod kojih se pazi da se uzorak ravnomerno troši po čitavoj površini, ide se do progrizanja

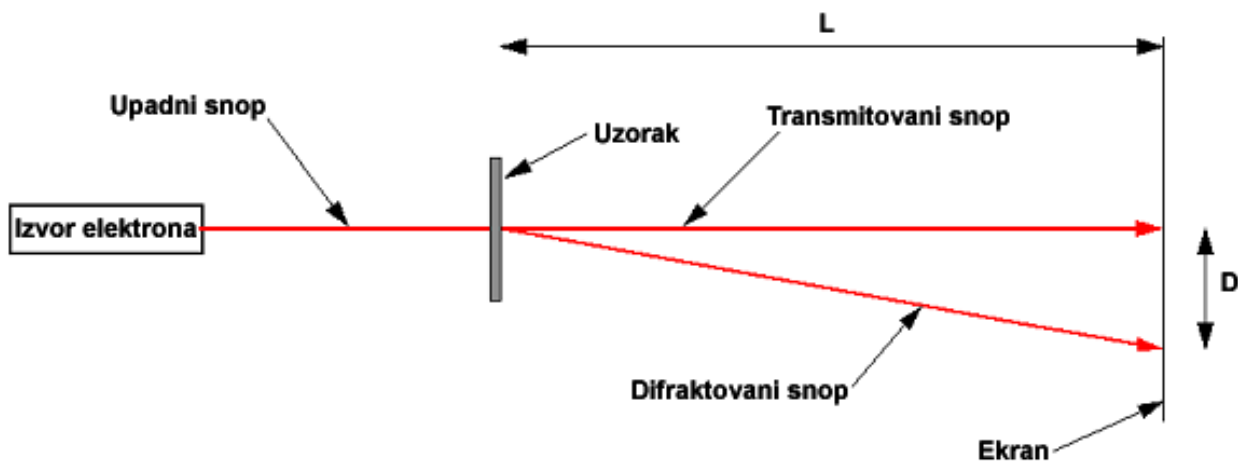
uzorka. Na ivicama progriženog otvora nađe se dovoljno transparentnih mesta pogodnih za transmisionu mikroskopiju.

Jonsko bombardovanje je tehnika izlaganja uzorka u visokovakuumskoj komori snopu brzih jona. Joni svojom kinetičkom energijom izbacuju atome uzorka praveći vremenom krater. Posle dovoljno dugog procesa na mestu bombardovanja može se postići pogodna debljina za transmisionu mikroskopiju.

Elektroni ubrzani naponom reda 10^3 V imaju De Brojjeve talase čija je talasna dužina odgovara talasnim dužinama x-zraka. Zbog toga se očekuje difrakcija elektrona na kristalnoj rešetki, kao u slučaju x-zraka. *G.P.Tomson* (1928. godine) je propuštao uzan snop monoenergetskih elektrona (ubrzanih naponom 10-60 kV) kroz veoma tanke slojeve polikristalne supstance i na taj način dobio difrakcionu sliku elektrona sličnu kao u slučaju difrakcije x-zraka (slika 2.4.). Ako se zna rastojanje između uzorka i ekrana-L, talasna dužina elektrona- λ i prečnik difrakcionih prstenova-D, mogu se računati međuravanska rastojanja-d pomoću sledeće formule:

$$d = \frac{2L}{D} \lambda \quad (2.6)$$

Pomoću difrakcije elektrona, kao i pomoću difrakcije x-zraka, može se izvršiti identifikacija ispitivane supstance. Prednost elektronske difrakcije je biranje delova uzorka na kojima će se vršiti difrakcija, dok nam difrakcija x-zraka daje usrednjenu sliku celog uzorka.

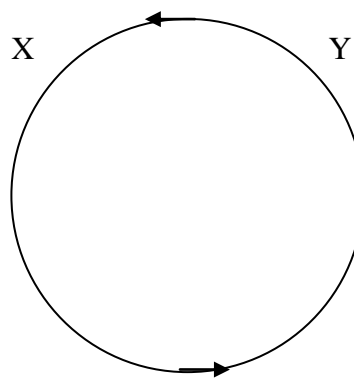


Slika 2.3. Šematski prikaz elektronske difrakcije

2.4. SQUID magnetometar

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) je uređaj koji se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala [64] i zbog svoje osjetljivosti ubrzo postao jedan od standardnih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti ili magnetnog polja. SQUID susceptometri se danas komercijalno koriste u mernoj tehnici visoke rezolucije, jer mogu meriti magnetni fluks čiji kvant (tzv. flukson) iznosi $\Phi_0 = h/2e \approx 10^{-15}$ Wb, tako da se ovim uređajem mere magnetne indukcije reda veličine $B \approx 10^{-14}$ T, kao i naponi od oko 10^{-14} V, što je milion puta veća preciznost od klasičnih uređaja do sada korišćenih u tim oblastima merne tehnike. Ovo je naročito značajno pri merenju malih signala (biofizičkih u okolini mozga, geoloških u blizini nalazišta nafte, itd.).

Osnova funkcionisanja SQUID-a je činjenica da talasni paket (kvantno-mehaničko stanje) kojim se opisuje sistem nosilaca superstruje tj. Kuperovih parova ima veliku dužinu fazne koherencije, što ga čini fazno uređenim sistemom (slično laserskom zraku u optici). To dopušta mogućnost da se odredi fazna razlika između tačaka X i Y (slika 3.2) koje se nalaze na jednoj zatvorenoj kružnoj konturi kojom teče superstruja gustine j . Pokazano je da je pomenuta fazna razlika u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja jednaka:



Slika 2.4. Superprovodna kontura

$$\Psi_{xy} = \frac{4\pi m}{\hbar n_s e} \int_x^y j dl + \frac{4\pi e}{\hbar} \int_S \mathbf{B} d\mathbf{S} \quad (2.7)$$

Prema tome, ona zavisi od gustine struje j i magnetne indukcije \mathbf{B} (n_s je elektronska gustina, a m - masa elektrona).

To praktično znači da se merenjem ukupne fazne razlike može meriti i magnetni fluks. Merenje Ψ izvodi se u praksi merenjem superstruje kroz tanke izolatorske membrane (10^{-9} m), tzv. Džozefsonove spojeve /65, 66/. Pomeraj u fazi koji izaziva prisustvo membrane direktno je vezan sa jačinom superstruje koja prolazi kroz nju /67/:

$$J = J_c \sin \delta \quad (2.8)$$

gde je J_c tzv. kritična struja koja karakteriše samu barijeru. Ukoliko bi se istovremeno iskoristio još jedan identičan spoj na istoj strujnoj konturi (a koji bi bio van magnetnog polja), mogao bi se izdvojiti deo fazne razlike koji potiče samo od magnetnog fluksa. To je osnovni princip rada SQUID-a, tj. superprovodnog prstena sa dva Džozefsonova spoja, kao što je prikazano na slici 3.3. Struja se u tački A superprovodnog prstena deli na dva identična dela od kojih svaki sadrži po jedan Džozefsonov spoj (oba spoja su identična). U blizinu jednog od Džozefsonovih spojeva stavlja se uzorak čija magnetizacija menja magnetni fluks kroz taj spoj i tako menja faznu razliku superstruja u dve grane konture, pa će se u tački B superponirati fazno pomerene struje. Ukupna struja je koherentni zbir struja kroz svaki spoj posebno $J = J_a + J_b$ i data je izrazom /68/:

$$J = 2J_c \cos \frac{2\pi e\Phi}{h} \sin \delta = J_{\max} \sin \delta \quad (2.9)$$

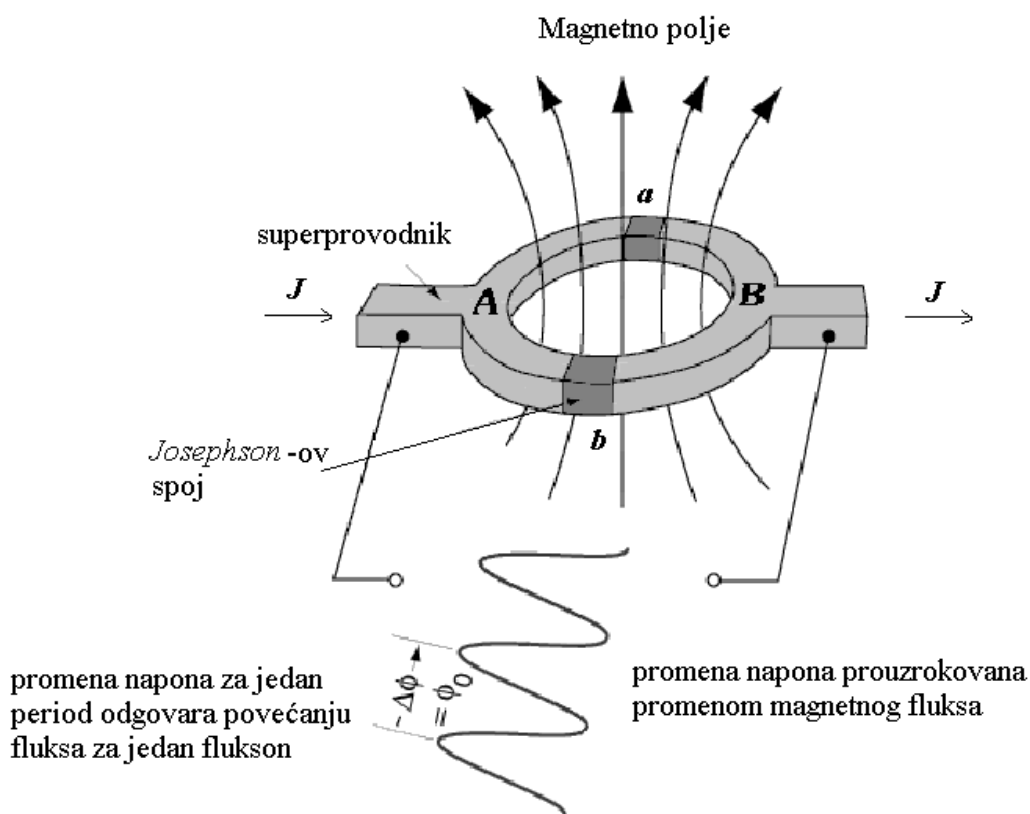
Vidi se da je amplituda rezultujuće superstruje J_{\max} periodična funkcija magnetnog fluksa Φ koji potiče od magnetizacije uzorka, što znači da promena magnetnog fluksa izaziva oscilatornu promenu ukupne struje J . Ona ima maksimalnu vrednost kada je ispunjen sledeći uslov:

$$\frac{2\pi e}{h} \Phi = n\pi \quad (2.10)$$

odakle je

$$\Phi = \frac{h}{2e} n = \Phi_0 n \quad (2.11)$$

gde je n -ceo broj, dok je sa Φ_0 označen kvant magnetnog fluksa, tzv. flukson koji iznosi $2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ (ili 1 weber). U praksi, kao izlaznu veličinu SQUID-a dobijamo sinusoidni naponski signal (slika 3.3). Pomoću broja oscilacija (N) napona na izlazu SQUID-a moguće je odrediti ukupnu promenu magnetnog fluksa usled prisustva uzorka. Promena napona za jedan period odgovara promeni fluksa za jedan flukson Φ_0 . Ukupna promena fluksa onda je data kao $\Phi = N\Phi_0$.



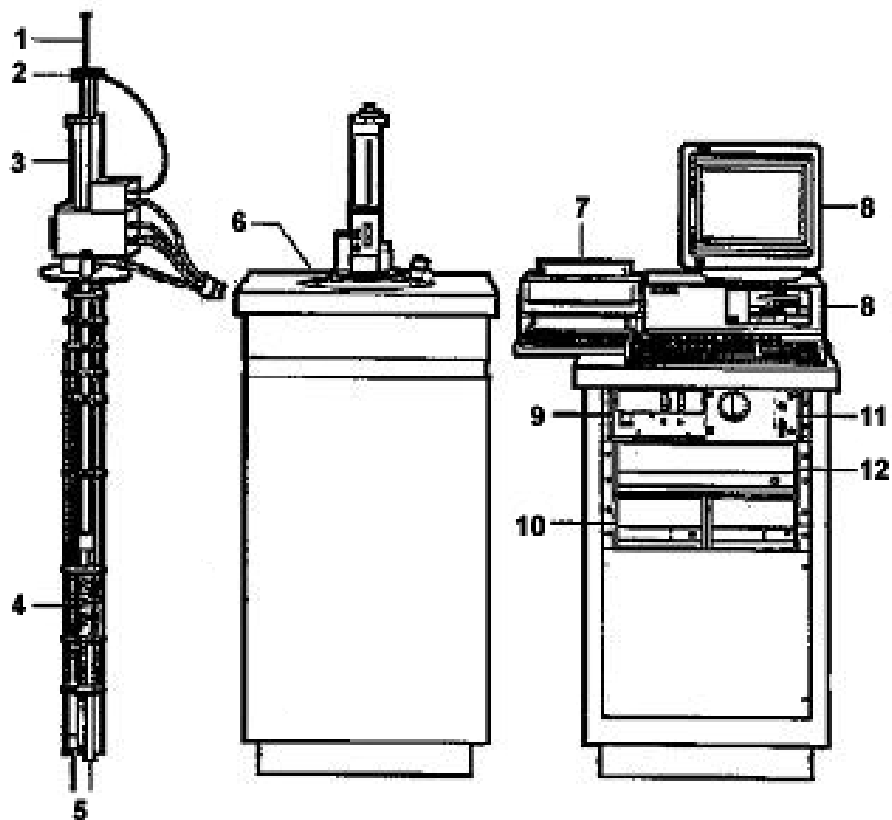
Slika 2.5. Princip rada SQUID-a

Od problema vezanih za ovu metodu treba pomenuti to da je senzor potrebno održavati na konstantnoj niskoj temperaturi, često značajno različitoj od temperature uzorka. Kao i kod svih visokoosetljivih metoda, i ovde postoji značajan problem zaštite od spoljašnjih smetnji različitog magnetnog ili elektromagnetnog porekla.

Uređaj kojim su mereni magnetni dipolni momenti uzoraka ispitivanih u ovom radu komercijalnog je imena MPMS-5 i proizvela ga je firma Quantum Design (slika 2.6). MPMS-5 magnetometar je složen sistem namenjen preciznim istraživanjima magnetizma u opsegu temperatura od 2 K do 400 K i magnetnim poljima do 5 T. Superprovodnom tehnologijom omogućeno je stvaranje velikih i stabilnih polja i precizno merenje promena u polju. Područje merenja magnetnog dipolnog momenta je ± 2 emu ($\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2$), dok je osetljivost ovog instrumenta 10^{-8} emu. Glavni delovi MPMS-5 magnetometra prikazani su na slici 2.7.



Slika 2.6. Izgled SQUID magnetometra, model MPMS-5



1-nosač uzorka

2-sistem za obrtanje uzorka

3-sistem za pomeranje uzorka

4-superprovodni magnet

5-SQUID

6-Dewar-ov sud

7-šampač

8-računar

9-izvor napajanja magneta

10-jedinica za kontrolu temperature

11-jedinica za kontrolu pritiska

12-jedinica za primanje i obradu signala

Slika 2.7. Delovi magnetometra MPMS-5

3. Teorijski deo

3.1 Osnove magnetizma i podela magnetika

Svi materijali u izvesnom stepenu poseduju magnetna svojstva i u skladu sa njima interaguju sa spoljašnjim magnetnim poljem. Promene u većini materijala nestaju sa uklanjanjem spoljašnjeg polja, dok se kod određene grupe materijala promene delimično zadržavaju i posle prestanka dejstva spoljašnjeg polja.

Prema savremenim shvatanjima, ponašanje magnetika je uslovljeno prirodom nosilaca magnetizma (elektroni i nukleoni) i karakterom uzajamnog dejstva među njima /69-71/. Magnetna svojstva elektrona određuju magnetizam elektronskog omotača, a magnetna svojstva nukleona su odgovorna za magnetizam atomskog jezgra. U oba slučaja treba razlikovati orbitalni i spinski doprinos. Eksperimentalno je utvrđeno da je magnetizam jezgra znatno slabiji od magnetizma elektronskog omotača (za tri reda veličine) /71/, pa praktično, magnetno ponašanje magnetika određuje elektronski magnetizam.

Elektron je negativno naelektrisana čestica čijim kretanjem oko jezgra nastaje orbitalno magnetno polje /69, 70/. Apsolutna vrednost orbitalnog magnetnog momenta se može predstaviti izrazom:

$$\mu_l = \frac{e\omega r^2}{2} \quad (3.1)$$

gde je e -naelektrisanje elektrona, ω -ugaona brzina i r -radijus orbite. Vrednost orbitalnog magnetnog momenta možemo izraziti i preko orbitalnog mehaničkog momenta- l :

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (3.2)$$

u kome količnik $\mu_B = \frac{he}{4\pi m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ nazivamo *Bohr*-ov magneton i koristimo ga kao jedinicu atomskog magnetizma. U prethodnom izrazu l označava orbitalni kvantni

broj, h -Planck-ovu konstantu, m_e -masu elektrona. Apsolutna vrednost ukupnog orbitalnog magnetnog momenta μ_L data je izrazom:

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B \quad (3.3)$$

gde L označava kvantni broj ukupnog orbitalnog momenta. Projekcija vektora ukupnog orbitalnog magnetnog momenta- M_L na pravac spoljašnjeg magnetnog polja dobija strogo određene vrednosti koje su date izrazom:

$$M_L = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (3.4)$$

Veličinu projekcije vektora orbitalnog magnetnog momenta- μ_L u odnosu na pravac spoljašnjeg magnetnog polja određuje orbitalni magnetni kvantni broj- m_l . On može imati pozitivne i negativne celobrojne vrednosti uključujući i nulu: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$.

Ekperimenti *Stern-a* i *Gerlach-a* su pokazali da i u s stanju (orbitalni magnetni moment jednak nuli) atom poseduje magnetni moment. Objašnjenje su dali Uhlenbeck i Goldschmidt koji su zaključili da pored orbitalnog elektron poseduje i sopstveni moment količine kretanja, spin, i kao posledicu spinski magnetni moment- μ_s /72-77/. Njegova vrednost data je izrazom:

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B \quad (3.5)$$

U spoljašnjem magnetnom polju kvantovanje spinskog magnetnog momenta vrši spinski magnetni kvantni broj- m_s koji ima dve vrednosti $m_s = \pm 1/2$. U atomu sa više elektrona spinski magnetni momenti pojedinačnih elektrona medjusobno deluju i stvaraju ukupan spinski magnetni moment- μ_S koji je dat izrazom:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (3.6)$$

gde je S -kvantni broj ukupnog spinskog momenta.

Ukupan orbitalni magnetni moment- μ_L i ukupan spinski magnetni moment- μ_S međusobno deluju i stvaraju ukupan magnetni moment atoma- μ_J . Njegova apsolutna vrednost data je izrazom:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (3.7)$$

gde je J-quantni broj ukupnog magnetnog momenta, g-Lande-ov faktor. Vektor ukupnog magnetnog momenta može biti orjentisan u spoljašnjem magnetnom polju tako da mu se projekcije M_J razlikuju za $h/2\pi$ od najveće vrednosti $+Jh/2\pi$ u smeru polja do najveće $-Jh/2\pi$ suprotno smeru polja /77/.

Klasifikacija magnetnih materijala može se izvršiti na više načina. U zavisnosti od stepena interakcije između atomskih nosilaca magnetizma, magnetike možemo razvrstati u dve grupe: (1) slabi magnetici (diamagnetici i paramagnetici) kod kojih ne postoji spontana uređenost magnetnih momenata (slabo interaguju jedan sa drugim); (2) jaki magnetici (fero-, antifero- i ferimagnetici) kod kojih postoji spontana (tj. dugodometna, odnosno periodična) uređenost magnetnih momenata (bez prisustva magnetnog polja), koja je posledica jake interakcije između njih.

Unošenjem supstanci u magnetno polje u njima dolazi do nastajanja magnetnog momenta, koji se najčešće izražava po jedinici zapremine date supstance i naziva magnetizacijom- M . Magnetna susceptibilnost- χ predstavlja se odnosom magnetizacije- M i jačine spoljašnjeg magnetnog polja- H i definiše se sledećom relacijom:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.8)$$

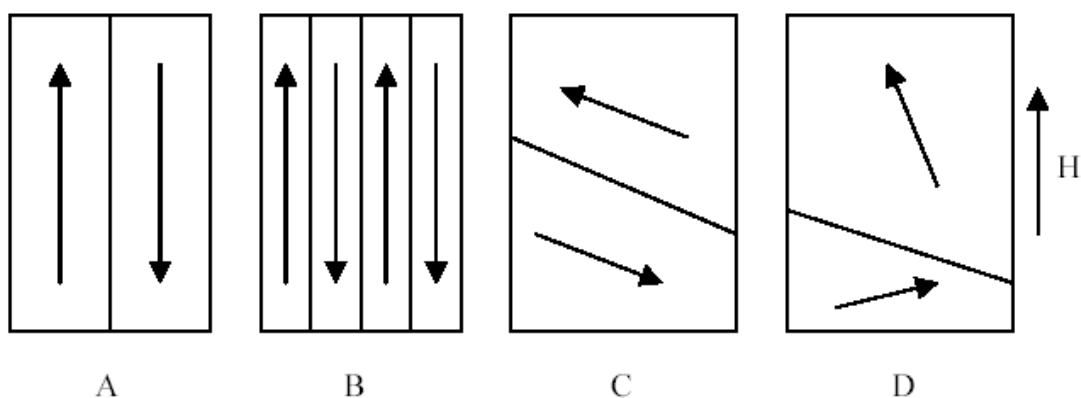
Proučavajući zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja- $M(H)$, kao i zavisnost magnetizacije od temperature- $M(T)$, možemo odrediti kojoj grupi magnetnih materijala pripada ispitivani materijal. Tako, materijale prema njihovim magnetnim svojstvima možemo podeliti na: diamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne i antiferomagnetne /64, 72-77/.

Dijamagnetni materijali ne pokazuju magnetni moment sve dok se ne nađu u spoljašnjem magnetnom polju. U spoljašnjem magnetnom polju, zbog njegovog delovanja na orbitalno kretanje elektrona u atomu, dolazi do indukovanja magnetnog momenta. Indukovani magnetni moment, po Lencovom pravilu, postavlja se suprotno od spoljašnjeg magnetnog polja, tako da dijamagnetne materijale karakteriše negativna susceptibilnost (odnos magnetizacije i spoljašnjeg magnetnog polja). Indukovani magnetni moment javlja se kod svih supstanci, bez obzira na magnetno uređenje, tako da je dijamagnetizam univerzalno svojstvo. Međutim, kod mnogih supstanci dijamagnetni efekat ne dolazi do izražaja jer je zanemarljiv u odnosu na druge, jače magnetne efekte (feromagnetizam, ferimagnetizam, antiferomagnetizam i paramagnetizam). Primeri dijamagnetnih materijala su: argon, bizmut, dijamant, voda, silicium dioksid, etanol, kalcium karbonat, itd.

Paramagnetni materijali su građeni od atoma kojima je jedna orbitala nepopunjena, tj. od atoma koji imaju stalni magnetni dipolni moment. Orijentacija magnetnih momenata atoma paramagnetika je haotična ako se on ne nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, zbog termičkog kretanja. Međutim, u spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti paramagnetika se orijentišu većinom u pravcu i smeru spoljašnjeg magnetnog polja, tako da je njihova susceptibilnost pozitivna. Step en ove orijentacije zavisi od temperature, pa je magnetna susceptibilnost paramagnetika funkcija temperature. S obzirom da se orijentacija magnetnih momenata atoma kod paramagnetnih materijala održava dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, po prestanku ovog dejstva uređenost ubrzo prestaje i postaje haotična. Primeri paramagnetnih materijala su: kiseonik, aluminijum, hrom, gvožđe hlorid, vanadijum, kobalt hlorid, gvožđe sulfat, itd.

Feromagnetni materijali poseduju stalni magnetni dipolni moment i karakteriše ih spontana magnetizacija (uređenost magnetnih dipolnih momenata atoma van spoljašnjeg magnetnog polja ispod karakteristične temperature) koja je najveća na niskim temperaturama (bliskim 0 K). Povećavajući temperaturu spontana magnetizacija se smanjuje zato što dipolni momenti sve više odstupaju od paralelne usmerenosti. Na *Curie*-voj temperaturi dolazi do prelaza iz feromagnetnog u paramagnetno stanje, tj. termička energija nadvladava energiju vezanja dipola (izmenske interakcije). Izmenske interakcije koje su posledica *Pauli*-jevog principa i koje su elektrostatske prirode, nastoje

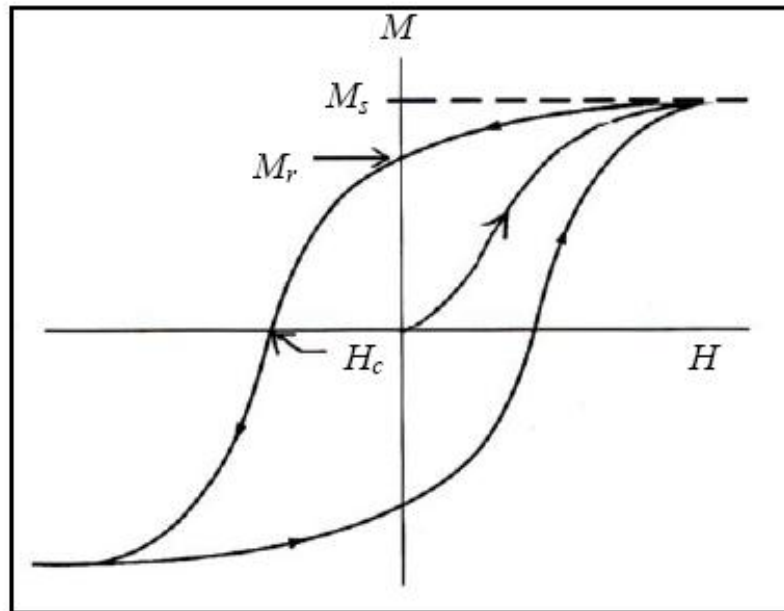
mikroskopski urediti ceo komad feromagnetnog materijala, bez obzira na njegovu veličinu. Takvo uređenje bilo bi energetski nepovoljno, pa su zbog postizanja stanja sa nižom energijom feromagnetni materijali podeljeni na oblasti homogene magnetizacije (domeni). Unutar jednog domena svi dipolni momenti su skoro potpuno usmereni u istom pravcu. Domeni su međusobno razdvojeni domenskim zidovima koji se oblikuju tako da se postigne stanje minimalne energije, i u spoljašnjem magnetnom polju dolazi do promena oblika i veličina domena (slika 3.1).



Slika 3.1. Domenska struktura (A i B) i efekat primenjenog magnetnog polja na domene pri povećanju jačine spoljašnjeg magnetnog polja (C i D)

Proces magnetizovanja feromagnetnog materijala pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ($T < T_C$) je proces pri kome se menja veličina i orijentacija domena (slika 3.1 C i D). Mehanizam namagnetisavanja makroskopski nenamagnetisanog materijala postavljenog u promenljivo spoljašnje magnetno polje (na temperaturi ispod Kirijeve tačke) je relativno složen i odvija se u više faza. U prvoj fazi, dok je magnetno polje još slabo, dolazi do povećanja onih domena čiji rezultujući magnetni moment zaklapa najmanji ugao sa spoljašnjim magnetnim poljem i to na račun onih domena čija je orijentacija manje povoljna. Druga faza se dešava u jačim poljima gde dolazi do rotacije magnetnih momenata domena u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Kad se vektori magnetnih dipolnih momenata svih domena postave u smeru spoljašnjeg magnetnog polja, magnetizacija- M postiže svoju maksimalnu vrednost- M_s (saturaciona magnetizacija). Pri isključivanju magnetnog polja, posle postizanja saturacione magnetizacije, magnetizacija ne postiže vrednost nula nego ima neku konačnu vrednost-

M_r (remanentna magnetizacija), a uzrok je zaustavljanje domenskih zidova u nekim metastabilnim položajima. Tek nakon primenjivanja magnetnog polja u suprotnom smeru- H_c (koercitivno polje) magnetizacija pada na nulu. Daljim povećanjem polja postiže se maksimalna vrednost magnetizacije u suprotnom smeru. Ponovnim smanjivanjem polja do vrednosti nula i povećanjem polja u suprotnom smeru proces magnetizacije uzorka teče slično praveći histerezisnu petlju (slika 3.2.).



Slika 3.2. Histerezisna petlja pokazuje ponašanje feromagnetnih i ferimagnetnih materijala u magnetnom polju ispod Curie-eve temperature

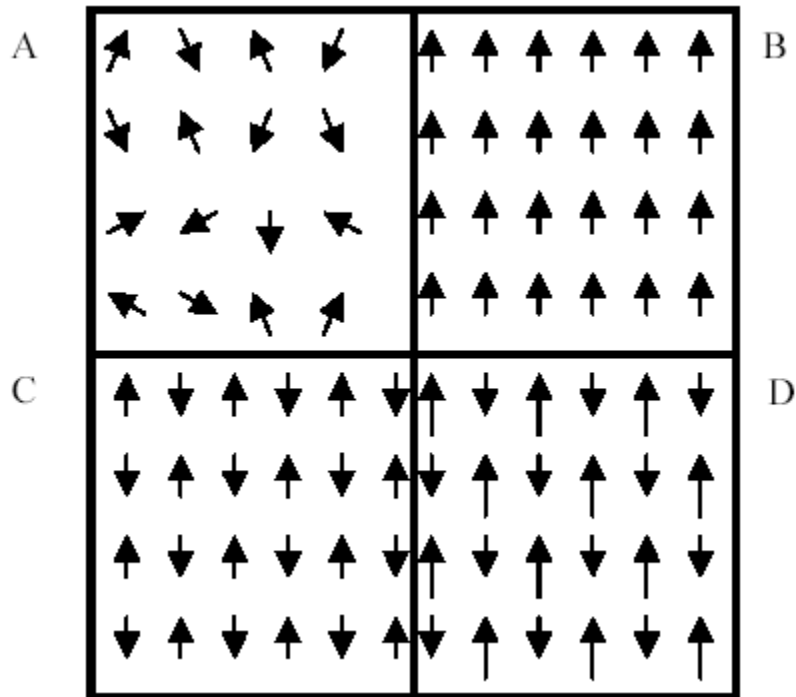
Primeri feromagnetnih materijala su: gvožđe, kobalt, nikal, gadolinium, legura mangana i bizmuta, itd.

U ferimagnetnim i antiferomagnetnim materijalima magnetni momenti su antiparalelni, ali za razliku od antiferomagnetika oni se ne kompenzuju u potpunosti jer su različitih vrednosti. Zbog toga ovakve supstance raspoložu spontanom magnetizacijom, slično feromagneticima. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ferimagnetici se ponašaju slično feromagneticima (histerezisna petlja slika 3.2). Spontana uređenost magnetnih momenata se narušava iznad određene temperature koja se naziva

Curie-eva, kao kod feromagnetika. Primeri ferimagnetnih materijala su: hrom dioksid, mangan ferit, nikal ferit, kobalt ferit, magnezium ferit, itd.

U antiferomagnetnim materijalima uzajamno dejstvo između atoma koji poseduju permanentne magnetne momente može da bude takvo da se magnetni momenti susednih atoma orijentišu antiparalelno jedan u odnosu na drugi. Ovakvi materijali kao da su sastavljeni od dve magnetne podrešetke od kojih svaka sadrži magnetne momente koji su paralelni i istog pravca i smera. Magnetni momenti podrešetki su suprotnog smera i jednaki su po intezitetu. Na taj način rezultujući magnetni moment tela jednak je nuli. Za njih, kao i za feromagnetne i ferimagnetne materijale, postoji karakteristična temperatura na kojoj se spontana uređenost magnetnih momenata narušava. Ta temperatura se naziva *Néel-ova* temperatura (T_N). Primeri antiferomagnetnih materijala su: hematit, gvožđe karbonat, kobalt oksid, nikal oksid, bakar hlorid, mangan monoksid, itd.

Magnetni dipolni momenti van spoljašnjeg magnetnog polja kod paramagnetnih, feromagnetnih, antiferomagnetnih i ferimagnetnih magnetnih materijala prikazani su na slici 3.4.



Slika 3.4. Šematski prikaz magnetnih dipolnih momenata u nultom spoljašnjem magnetnom polju za: A) paramagnetne supstance, B) feromagnetne supstance, C) antiferomagnetne supstance, D) ferimagnetne supstance

Površina ograničena histerezisnom krivom srazmerna je energiji koja je utrošena za magnetizaciju ispitivanog materijala, pa je ona njegova važna karakteristika. Ova površina je naročito značajna kada se uzorak nalazi u promenljivom magnetnom polju, jer je ona srazmerna gubicima energije. Ova energija se pretvara u unutrašnju energiju uzorka usled čega njegova temperatura postaje viša. Zbog toga se jezgra transformatora velike snage moraju veštački hladiti. Veličina koercitativnog polja i remanentne magnetizacije, kao i forma histerezisne petlje karakteristike su, pre svega, sastava i strukture materijala, kao i načina pripreme tog materijala. Prema obliku i površini histerezisnog ciklusa načinjena je podela magnetnih materijala na tvrde i meke [77]. Materijali kod kojih je koercitativno polje malo, a samim tim i mala površina histerezisne petlje, nazivaju se magnetno meki. Oblik histerezisne petlje magnetno mekih materijala ukazuje da se oni lako namagnetišu, ali je zato lak i obrnut proces – proces razmagnetisavanja (slika 3.5). Zbog toga su oni našli primenu tamo gde je potrebno smanjiti gubitke, posebno usled vrtložnih struja. Oni se najčešće upotrebljavaju kao jezgra transformatora i električnih mašina. Najbolje magnetno meke karakteristike ispoljava monokristal gvožđa, dok se slabosti polikristala gvožđa nadoknađuju legiranjem. Primeri magnetno mekih materijala sa njihovim karakteristikama su dati u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Karakteristike nekih magnetno mekih materijala

meki magnetik	B_s [T]	B_r [T]	H_C [A/m]
Fe-monokristal	2,18	-	0,8
Fe-polikristal	2,16	1,3	0,8
Fe-Si legure	1,9-2,1	0,8-1,2	3-120
Ni-Zn feriti	0,8	0,1-0,4	16-1600

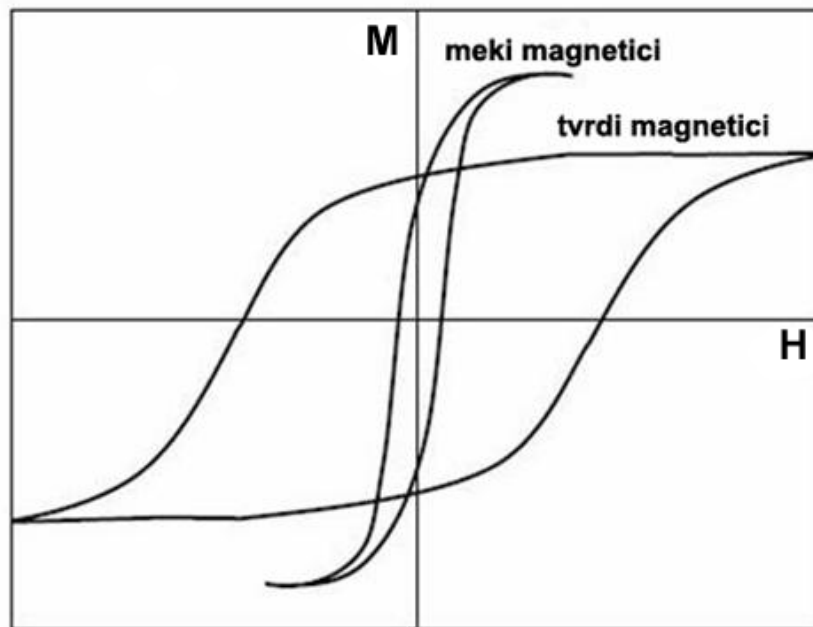
Materijali sa velikim koercitativnim poljem i remanentnom magnetizacijom nazivaju se magnetno tvrdi. Ove osobine ih kandiduju kao materijale za izradu stalnih

magneta i pouzdanih magnetnih memorija. Primere magnetno mekih materijala sa njihovim karakteristikama su dati u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Karakteristike nekih magnetno tvrdih materijala

tvrdi magnetik	B_r [T]	H_C [A/m]	$(B H)_{max}$ [kJ/m ³]
čelik (Fe+C) sa primesom Cr	0,9-0,95	4,6-4,8	-
legura Fe-Al-Ni-Co	0,54-0,88	28-53	10-14,6
legura Cu-Ni-Fe	0,54-0,73	21-47	2,8-7,4
Ba-feriti	0,11-0,40	10-155	23-30

Vrednost koercitivnog polja od 800 A/m smatra se graničnom između ove dve grupe materijala /64/. Slika 3.5 predstavlja grafičku ilustraciju izgleda histerezisnih petlji za pomenute dve grupe materijala.



Slika 3.5. Grafička ilustracija histerezisnih petlji za meke i tvrde magnetike

3.2 Osnove klasične i kvantne teorije magnetizma

U ovom odeljku razmotrićemo modele paramagnetizma (*Langevin*-ova teorija) i jakih magnetika (*Weiss*-ova teorija srednjeg polja).

Prvu teoriju paramagnetizma postavio je *Langevin* (1905.). Ova klasična teorija, pored toga što sa delimičnim uspehom objašnjava ponašanje paramagnetika, zaslužuje određenu pažnju, pre svega zbog okolnosti da je kod nje prvi put eksplicitno uključena temperatura kao parametar koji značajno određuje ponašanje ovih materijala. U prvoj formulaciji ove teorije nije uzeta u obzir interakcija između atoma i prostorno kvantovanje magnetnih momenata [74-77].

Razmatra se sistem N neinteragujućih čestica od kojih svaka ima magnetni moment μ . U spoljašnjem magnetnom polju B , te čestice raspolazu magnetnom energijom [77]:

$$E = -\mu B \cos \theta \quad (3.9)$$

gde je θ ugao između vektora magnetnog momenta μ i vektora magnetne indukcije B .

Primenom *Boltzmann*-ove statistike može se naći particiona funkcija $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$,

slobodna energija $F = -k_B T \ln Z$ i magnetizacija ovog sistema [77]:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N\mu L(x) \quad (3.10)$$

gde je $x = \mu B / k_B T$ (k_B - *Boltzmann*-ova konstanta, T -temperatura), a $L(x)$ - *Langevin*-ova funkcija data izrazom:

$$L(x) = -\frac{1}{x} + \coth x \quad (3.11)$$

U vrlo jakim poljima ili pri vrlo niskim temperaturama ($x \gg 1$), magnetizacija se asimptotski približava vrednosti zasićenja $M = N\mu$. Za slaba polja i srednje temperature ($x \ll 1$), magnetizacija je jednaka /77/:

$$M = N\mu \frac{x}{3} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (3.12)$$

gde je sa C označena *Curie*-jeva konstanta. Poslednja relacija predstavlja *Curie*-jev zakon za paramagnetike /74-77/.

Izračunavanjem entropije S u okviru *Langevin*-ove teorije pokazuje se da za $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow -\infty$, što nije u saglasnosti sa III principom termodinamike ($T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$). Razlog za dobijanje ovog rezultata leži u činjenici da u formuli (3.2) nije uzeto u obzir prostorno kvantovanje magnetnog momenta. Ugao θ između vektora magnetnog momenta i vektora spoljašnjeg polja se ne menja neprekidno već diskretno, pa se magnetizacija može predstaviti u obliku /77/:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) = M_0 B_J(x) \quad (3.13)$$

gde je $\mu = gJ\mu_B$, pri čemu je g -*Lande*-ov faktor, J -kvantni broj ukupnog momenta impulsa i μ_B -Bohr-ov magneton, a B_J -generalisana *Langevin*-ova funkcija tj. *Brillouin*-ova funkcija:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J} \quad (3.14)$$

gde je $x = gJ\mu_B B/k_B T$. Ukoliko angularni moment teži beskonačnosti ($J \rightarrow \infty$) formula (3.6) prelazi u klasičnu *Langevin*-ovu formulu (3.3), tj. prostorno kvantovani model svodi se na klasični *Langevin*-ov.

U slučaju slabih polja i visokih temperatura ($x \ll 1$), izraz za magnetizaciju (3.5) prelazi u oblik:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{3k_B T} g^2 J(J+1) \vec{B} \quad (3.15)$$

Magnetna susceptibilnost data je relacijom $\chi = \mu_0 M/B$, gde je μ_0 -magnetna propustljivost vakuuma. Iz ove relacije i izraza (3.7) dobija se sledeća relacija za magnetnu susceptibilnost:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.16)$$

gde je $C = \frac{\mu_0 N \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B}$. Izraz (3.8) ne predstavlja ništa drugo nego *Curie*-ov zakon za paramagnetike.

Jaki magnetici se odlikuju spontanom uređenjem magnetnih momenata, pri čemu se ovaj slučaj na pojednostavljen način razmatra u *Weiss*-ovoj teoriji srednjeg polja (1907). Ova teorija svodi složen slučaj sistema magnetno interagujućih čestica na jednostavan model paramagnetne čestice u spoljašnjem magnetnom polju, odnosno može se primeniti pristup analogan prethodno izloženom *Langevin*-ovom postupku.

Weiss je izneo pretpostavku o postojanju unutrašnjeg molekulskog polja B_{mol} , preko koga se ostvaruju interakcije između jednog magnetnog momenta i „ostatka” magnetnih atoma u kristalu od kojih molekulsko polje i potiče. Dalje je pretpostavio da je njegova jačina proporcionalna magnetizaciji sistema, tj. /77/:

$$B_{mol} = \lambda M \quad (3.17)$$

gde je λ - *Weiss*-ov koeficijent molekulskog polja.

Na taj način, izraz za ukupnu magnetizaciju može se dobiti postupkom analognom *Langevin*-ovom računu za paramagnetike, samo što se spoljašnje magnetno polje zamenjuje zbirom spoljašnjeg i molekuskog (srednjeg) polja. Prema tome, izraz (3.7) prelazi u:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{3k_B T} g^2 J(J+1) \mathcal{B} + \lambda M \quad (3.18)$$

Pomoću gornje formule se na sličan način kao i kod izraza (3.8) dobija sledeća zavisnost magnetne susceptibilnosti od temperature:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (3.19)$$

Pri $T \rightarrow C\lambda$ veličina χ neograničeno raste. Pri tome u nultom polju na toj temperaturi (i nižoj) postoji spontana magnetizacija. Zbog toga se ova temperatura identifikuje sa tzv. paramagnetnom *Curie*-ovom temperaturom- θ , koja je po pravilu viša od kritične temperature feromagnetika, odnosno od *Curie*-ove temperature T_C . Na taj način formula (3.11) prelazi u opšte poznat izraz za *Curie-Weiss*-ov zakon [72-77]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.20)$$

Prethodni izraz važi za paramagnetnu susceptibilnost. Eksperimentalno dobijene vrednosti susceptibilnosti predstavljaju zbirni doprinos paramagnetne i dijamagnetne susceptibilnosti. Zbog toga je od merene susceptibilnosti potrebno oduzeti dijamagnetni doprinos svih jona, i na tako dobijenim podacima vršiti proveru *Curie-Weiss*-ov zakona.

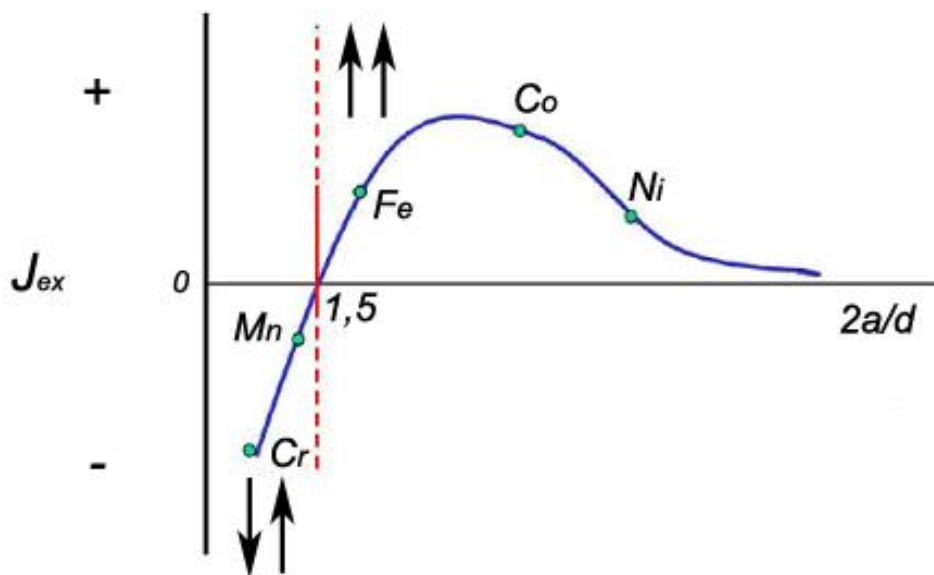
3.3 Opšta podela izmenschkih interakcija

Ideja izmenschkog sprezanja između spinova dva ili više atoma prvi put se pojavila u radovima *Heitler-a* i *London-a* (1927). *Heisenberg* (1928) ovu ideju primenjuje na teoriju feromagnetizma, čime daje prvo objašnjenje energije interakcije u odgovarajućem redu veličine. Takođe je ustanovljeno da je interakcija izmene uslovljena elektrostatičkim interakcijama među elektronima.

Relativna orijentacija dva spina S_i i S_j koji međusobno interaguju, sa kvantnomehantičkog stanovišta, ne može biti promenjena bez promene prostorne raspodele naelektrisanja, pri čemu se poštuje *Pauli-jev* princip [77]. To dovodi do nove konfiguracije elektronskog oblaka sa različitom elektrostatičkom energijom od prvobitne. U slučaju sprezanja spina S_i i spina S_j energija izmene E_{ij} može se izraziti preko skalarnog proizvoda ovih spinova [75, 77]:

$$E_{ij} = -2J_{ij}S_iS_j \quad (3.21)$$

gde je J_{ij} -integral izmene. U svom izvornom obliku, teorija izmenschke interakcije pretpostavljala je direktno preklapanje d (ili f) elektronskih orbitala susednih magnetnih atoma, pa je integral izmene J_{ij} predstavljao meru ovog preklapanja. Ako je integral izmene $J_{ij} > 0$, magnetni momenti se orijentišu paralelno (feromagnetno uređenje), dok za $J_{ij} < 0$, susedni magnetni momenti se orijentišu suprotno jedan drugome (antiferomagnetno ili ferimagnetno uređenje) [77]. Na slici 3.6 prikazana je zavisnost integrala izmene J odnosa konstante rešetke a i dijametra d nepopunjene $3d$ ljuske prelaznih metala iz grupe gvožđa.

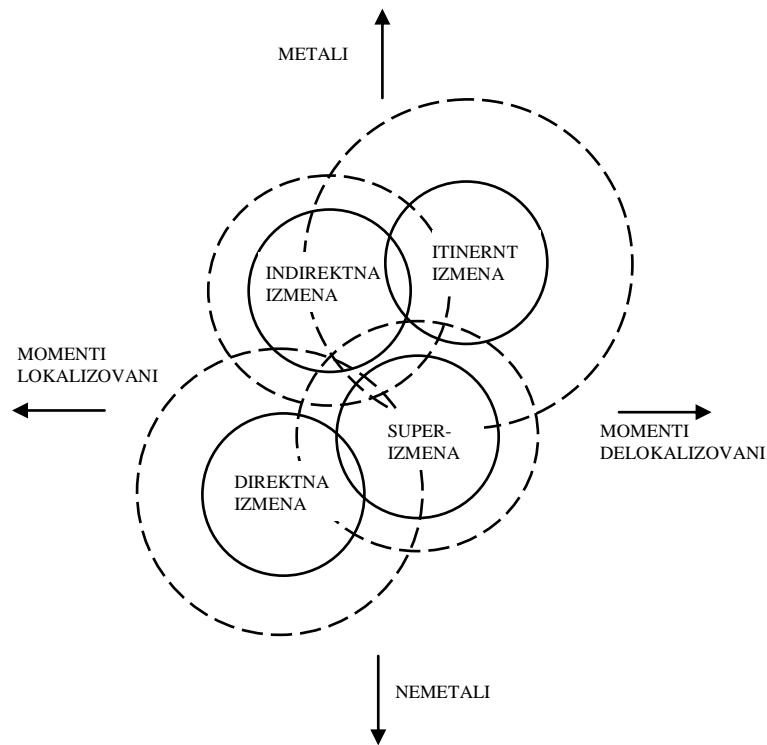


Slika 3.6. Zavisnost integrala izmene J od količnika konstante rešetke a i dijametra d nepopunjene $3d$ ljuske prelaznih metala iz grupe gvožđa

Dodatne pretpostavke bile su lokalizovanost interagujućih elektrona u čvorovima rešetke i izotropnost izmenske interakcije. Pokazalo se međutim da kod mnogih jakih magnetika bar jedan od navedenih uslova nije ispunjen - na primer, $3d$ -elektroni u metalima iz grupe gvožđa delimično su delokalizovani, a kod retkih zemalja i ferita direktno prekrivanje $4f$, odnosno $3d$, orbitala je zanemarljivo [75, 77-79].

Danas je izvesno da je tip magnetnog uređenja uslovljen interakcijama koje su prisutne u sistemu. Vrste izmenschkih interakcija su pored opisane direktne izmene, još i: (i) indirektna izmena - opisuje korelacije magnetnih momenata lokalizovanih d - i f -elektrona posredstvom provodnih elektrona; (ii) „itinerant izmena“ tj. izmena delokalizovanih elektrona - opisuje izmenschku interakciju delokalizovanih $3d$ -elektrona u metalima iz grupe gvožđa; (iii) superizmena - opisuje izmenschku interakciju između magnetnih atoma posredstvom nemagnetnog atoma koji ih razdvaja.

Pomenute izmenschke interakcije ne treba shvatiti kao međusobno nezavisne mehanizme izmene. Na slici 3.1 ovo je ilustrovano uzajamnim preklapanjem osnovnih vrsta izmenschkih mehanizama (kružnice punih linija) ili njihovih različitih modifikacija (kružnice isprekidanih linija).



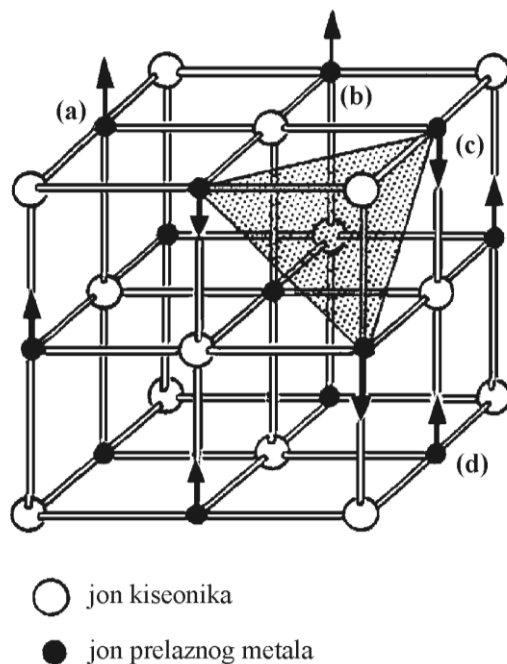
Slika 3.1 Osnovne vrste izmenschkih interakcija

Na primer, u slučaju magnetnih poluprovodnika, ustanovljeno je da pored dominantne superizmenske interakcije moguć udeo i indirektna i direktna izmena sa nekoliko procenata. Kako je naše interesovanje usmereno ka proučavanju gvožđe oksida kod kojih dominira superizmena, to će ovaj mehanizam izmene biti detaljnije razmotren.

3.4. Superizmena

Mehanizam superizmene predložili su *Kramers* (1934) i *Anderson* (1950). Ova vrsta izmenschkog mehanizma je predložena jer nije bilo moguće objasniti magnetno sprezanje u mnogim magnetnim oksidima pomoću direktne izmene, pošto su joni koji su nosioci magnetnog momenta međusobno jako udaljeni. Na primer, u slučaju 3d halkogenida srednje

katjon-katjon rastojanje je reda veličine $4 \cdot 10^{-10}$ m što je nekoliko puta veće u odnosu na radijus 3d- jona koji je reda veličine $1 \cdot 10^{-10}$ m. Takođe, analiza kristalne strukture takvih

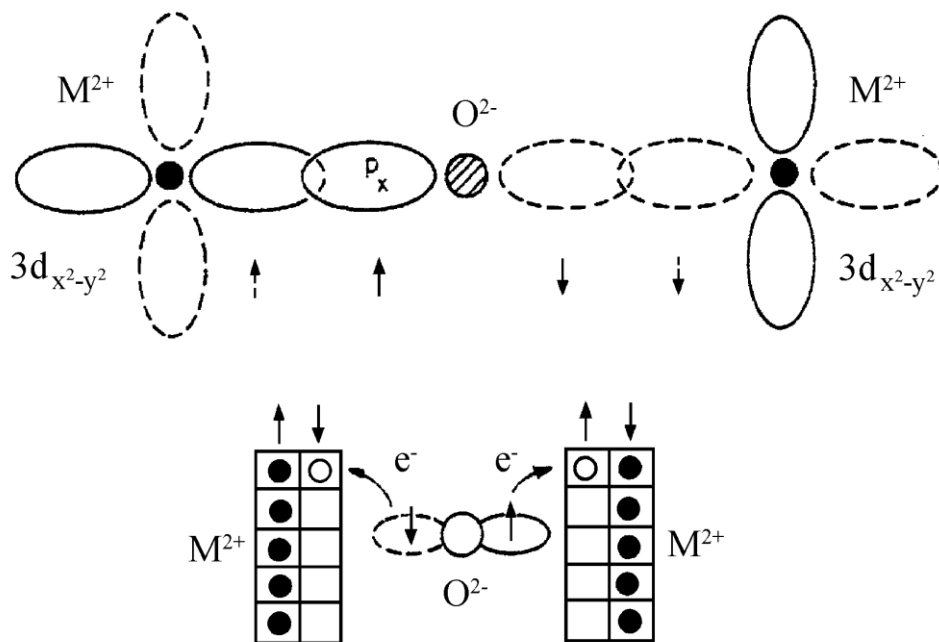


Slika 3.2. Antiferomagnetna struktura MnO

materijala pokazala je da su magnetni joni razdvojeni nemagnetnim anjonima kao što je kiseonik (slika 3.2).

Jednostavan model mehanizma superizmene prikazan je na slici 3.3. Prikazan je sistem od dva magnetna jona M^{2+} , koji su povezani preko jona O^{2-} sa dva p -elektrona. Kiseonikova p -orbitala usmerena je duž linije koja spaja sva tri jona. Spinovi dva p -elektrona kiseonika su antiparalelni jer pripadaju istoj orbitali. Prikazano je osnovno stanje ovakvog sistema u kome nema korelacije između spinova magnetnih katjona. Do korelacije dolazi pri obrazovanju pobuđenog stanja ovog sistema. Naime, zbog prekrivanja p - i d -orbitala postoji konačna verovatnoća prelaska jednog od p -elektrona jona O^{2-} na neku od nepopunjenih d -orbitala (na slici je prikazana $d_{x^2-y^2}$ orbitala katjona), pri čemu su zadovoljena *Hund*-ova pravila. U pobuđenom stanju jedan od p -elektrona sa anjona prelazi na neku od praznih d -orbitala magnetnog jona, ostavljajući iza sebe drugi

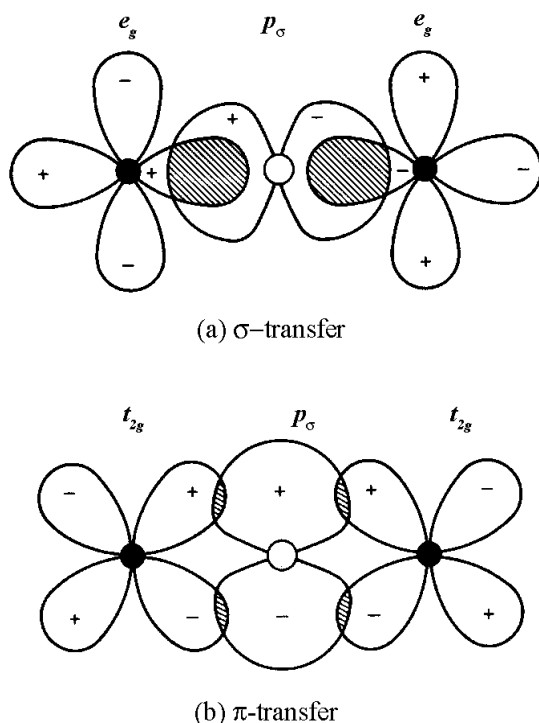
p -elektron suprotno orjentisanog spina koji, takođe, može da pređe na neku od d -orbitala drugog magnetnog jona i da interaguje sa d -elektronom.



Slika 3.3. Mehanizam superizmene predstavljen pomoću dva magnetna jona M^{2+} sa elektronima u nepopunjenoj d orbitali. Magnetni joni su povezani preko kiseonikovog jona sa dva elektrona u p -stanju.

U osnovnom stanju p -elektroni su jako korelisani usled *Pauli*-jevog principa, a svoju korelisanost zadržavaju i po prelasku na neku od d -orbitala. Zbog toga, spinovi magnetnih katjona postaju spregnutni indirektno preko anjona, tj. preko elektrona u p -stanju [75].

Ovo je uopšteni prikaz mehanizma superizmene. Detaljnija analiza mehanizma superizmene uključuje u razmatranje pitanje simetrije prekrivanja, tj. međusoban položaj i predznak orbitala u odnosu na liniju povezivanja atoma i ravni u kojoj se atomi nalaze. Prema simetriji prekrivanja, veze koje se ostvaruju između $2p$ -elektrona jona kiseonika i d -orbitala katjona mogu biti σ -veze ili π -veze. Petostruko degenerisane d -orbitale katjona



Slika 3.4. Mehanizam superizmene. Raspodela gustine elektrona oko interagujućih katjona i anjona: (a) σ -transfer; (b) π -transfer.

(prikazano na slici 3.4), pa je σ -transfer zato jači. U zavisnosti od kristalne strukture moguće je prisustvo jedne ili obe vrste superizmenske interakcije (σ - i/ili π -transfera) Na osnovu ovoga može se zaključiti da je superizmena jača za kraća katjon-anjon rastojanja i za vrednosti ugla katjon-anjon-katjon bliže 180° .

Prvobitni model superizmene doživeo je niz proširenja, koje ćemo ovde ukratko navesti: *Slater* je razmatrao polarizacioni mehanizam izmene posredstvom elektrona iz spoljašnjih ljuski anjona; *Goodenough* je analizirao proces istovremenog prelaska oba p -elektrona na susedne katjone; *Kanamori* je razmatrao mehanizam pri kojoj se dešava i prelazak elektrona sa katjona na katjon posredstvom anjona; *Anderson* je uzeo u obzir i uticaj elektrostatičkog polja susednih jona (kristalno polje) na razdvajanje degenerisanih $3d$ -nivoa, što utiče na popunjenost orbitala i orjentisanje magnetnih momenata.

Bez obzira na svu složenost navedenih mehanizama, *Kanamori* /80/ i *Goodenough* /81/ su formulisali jednostavna poluempirijska pravila za određivanje tipa

su po svojoj simetriji podeljene u trostruko degenerisana t_{2g} stanja, i dvostruko degenerisana e_g stanja. Koje od ova dva stanja ima nižu energiju i koje je od njih pretežno zastupljeno zavisi od nekoliko faktora, uključujući i kristalografsko okruženje katjona. Kao posledica toga, postoje dve vrste superizmenske interakcije (slika 3.4). Naime, moguć je transfer elektrona samo između p_σ orbitala anjona i e_g orbitala katjona (tzv. σ -transfer), ili između p_π orbitala anjona i t_{2g} orbitala katjona (tzv. π -transfer). Za dato međuatomsko rastojanje, preklapanje orbitala uključenih u σ -transfer je veće nego kod π -transfera

superizmenske interakcije:

- (i) kada se p -orbitale anjona preklapaju sa do pola (ili više od pola) popunjenim d -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;
- (ii) kada se p -orbitale preklapaju sa manje od pola popunjenim d -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;
- (iii) kada se jedno „vreteno“ p -orbitale anjona preklapa sa polupopunjenom, a drugo „vreteno“ sa nepopunjenom d -orbitalom, veza je feromagnetna.

3.5. Néel-ova teorija antiferomagnetizma

Weiss-ova fenomenološka teorija molekulskog polja ne daje nikakve informacije o poreklu molekulskog polja. Prvobitno se smatralo da molekulsko polje nastaje kao rezultat interakcije magnetnih dipola, ali je zaključeno da je ova interakcija isuviše slaba da bi dala odgovarajući red veličine molekulskog polja /74, 75/. Problem je rešila kvantna mehanika.

Kvantnomehantičko razmatranje ukazuje da izmenska interakcija u određenim uslovima može biti znatno jača od pomenute dipolne interakcije i da može dovesti do magnetnog uređenja. Iako u okviru kvantnomehantičke teorije postoje određene teškoće, ona uspeva da objasni pojavu uređenog magnetizma, uvodeći jedan fenomenološki parametar - integral izmene. Ovaj parametar se ne može egzaktno teorijski izračunati, određuje se eksperimentalno i omogućava povezivanje kvantnomehantičkih i klasičnih teorija /74-78/.

U razmatranju ovog problema polazi se od *Heisenberg*-ov model, o kome je već bilo reči u odeljku 3.3. Osnovna karakteristika *Heisenberg*-ovog modela je pretpostavka o parnoj izmenkoj interakciji dva magnetna atoma, pri čemu se energija ove interakcije opisuje izrazom (3.13). Sumiranjem ovog izraza po svim čvorovima kristalne rešetke, u kojima se nalaze magnetni atomi dobija se *Heisenberg*-ov hamiltonijan koji opisuje izmenske interakcije u kristalu. Ovaj hamiltonijan je oblika /77/:

$$H = -2 \sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j \quad (3.22)$$

gde se suma odnosi na spinove u svim čvorovima rešetke.

U opštem slučaju ne mogu se naći egzaktne svojstvene vrednosti hamiltonijana (3.14), pa se uvodi aproksimacija molekuskog polja. Definiše se srednja vrednost spina $\langle S_j \rangle$ i pretpostavlja se da je ukupna energija izmenske interakcije uslovljena interakcijom i -tog atoma sa ostalima atomima /77/:

$$E_{izm,i} = -g\mu_B S_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{2J_{ij}}{g^2 \mu_B^2} g\mu_B \langle S_j \rangle \quad (3.23)$$

Izraz (3.15) se može predstaviti i u obliku:

$$E_{izm,i} = -\mu_i B_{mol,i} \quad ; \quad B_{mol,i} = \sum_{j(j \neq i)} \frac{2I_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \langle \mu_j \rangle \quad (3.24)$$

gde su μ_i i μ_j magnetni momenti i -tog i j -tog atoma, a B_{mol} predstavlja molekuskopolje dato izrazom (3.9). S obzirom da $\langle \mu_j \rangle$ predstavlja srednju vrednost magnetnog momenta koja je proporcionalna magnetizaciji dobija se izraz za koeficijent molekuskog polja λ :

$$\lambda = \sum_{i \neq j} \frac{2J_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \quad (3.25)$$

Pošto je integral izmene magnetnih atoma brzoopadajuća funkcija rastojanja, u prvoj aproksimaciji se suma u izrazu (3.17) odnosi samo na prve susede, pa se izraz za koeficijent molekuskog polja svodi na:

$$\lambda = \frac{2zJ}{g^2 \mu_B^2} \quad (3.26)$$

gde je z - broj prvih suseda, a J - integral izmene između prvih suseda. Na ovaj način je

Weiss-ov klasični koeficijent λ molekuskog polja povezan sa integralom izmene J kao fenomenološkim parametrom kvantne teorije.

Néel zasniva svoju teoriju antiferomagnetizma na *Weiss*-ovoj teoriji molekuskog polja i pretpostavci o antiparalelnoj orijentaciji dve ekvivalentne magnetne podrešetke (A i B). Na magnetne atome podrešetke A deluje molekulska polje B_A koje potiče od polja B_{AA} -uslovljeno interakcijom sa magnetnim atomima podrešetke A i polja B_{AB} -uslovljeno interakcijom sa magnetnim atomima podrešetke B. Analogno važi i za podrešetku B. Ako se ovim molekuskim poljima doda spoljašnje magnetno polje B_0 , dobija se sledeći sistem jednačina /74-78/:

$$B_A = B_0 - \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B \quad (3.27)$$

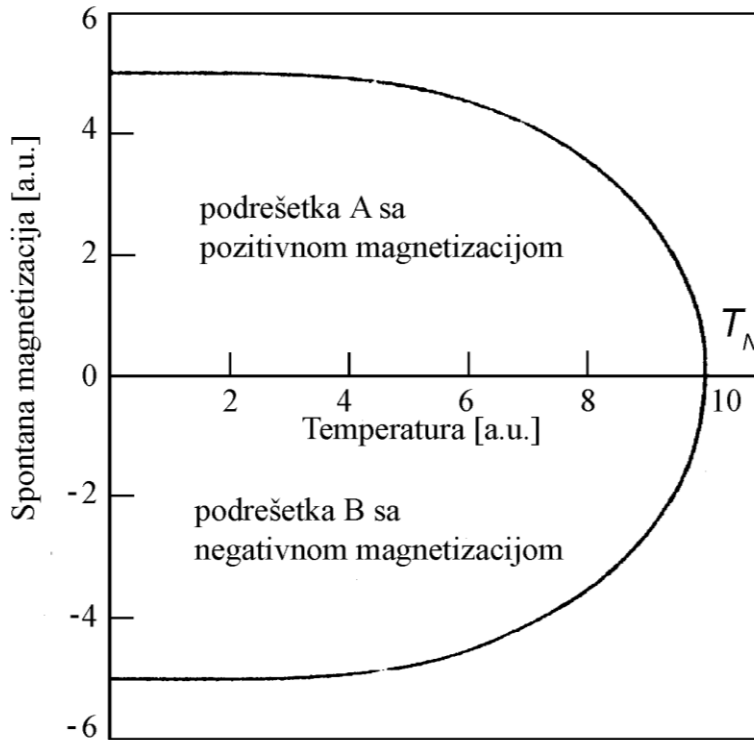
$$B_B = B_0 - \lambda_{BA}M_A - \lambda_{BB}M_B \quad (3.28)$$

Znak minus u ovom sistemu jednačina ukazuje da su molekulska polja antiparalelna spoljašnjem polju. Pošto su u ovom slučaju dve podrešetke ekvivalentne važi: $\lambda_{AB}=\lambda_{BA}=\lambda_1$ (prvi magnetni susedi) i $\lambda_{AA}=\lambda_{BB}=\lambda_2$ (drugi magnetni susedi), gde su λ_1 i λ_2 pozitivne veličine. Da bi izračunali ukupnu magnetizaciju sistema, potrebno je naći magnetizaciju obe podrešetke /77/:

$$M_A = \frac{1}{2} NJg\mu_B B_J \langle \mathbf{S}_A \rangle, \quad x_A = \frac{Jg\mu_B B_A}{k_B T} \quad (3.29)$$

$$M_B = \frac{1}{2} NJg\mu_B B_J \langle \mathbf{S}_B \rangle, \quad x_B = \frac{Jg\mu_B B_B}{k_B T} \quad (3.30)$$

Ukupna magnetizacija antiferomagnetnog materijala predstavlja zbir magnetizacija podrešetki $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$ i jednaka je nuli, s obzirom da su magnetizacije dve podrešetke uvek jednake i suprotnog smera ($\vec{M}_A = -\vec{M}_B$). Na slici 3.5 predstavljena je magnetizacija podrešetki u funkciji temperature.



Slika 3.5. Spontana magnetizacija podrešetki u slučaju antiferomagnetika

Ekvivalentno Curie-jevoj temperaturi- T_C i u slučaju antiferomagnetnih materijala postoji takođe kritična temperatura –antiferomagnetna Curie-jeva temperatura, koja se obično zove Néel-ova temperatura, a koja je data izrazom:

$$T_N = \frac{1}{2} C (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.31)$$

Na Néel-ovoj temperaturi- T_N spontana magnetizacija svake podrešetke postaje jednaka nuli i antiferomagnetik prelazi u paramagnetno stanje. Znači, na temperaturama iznad T_N sistem je paramagnetan i susceptibilnost se opisuje zakonom analognim Curie-Weiss-ovim zakonom [77]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad , \quad C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J (\lambda_1 + 1)}{3k_B} \quad , \quad \theta = -\frac{1}{2} C (\lambda_2 + \lambda_1) \quad (3.32)$$

Na temperaturama ispod T_N sistem je magnetno uređen. Pri izračunavanju susceptibilnost χ važno je uzeti u obzir pravac primenjenog polja u odnosu na pravac spinova. Postoje razlike u zavisnosti od toga da li je primenjeno polje normalno ili usmereno duž ose spinova. Susceptibilnost računata za polja normalna na osu spinova data je izrazom /74-78/:

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\lambda_1} \quad (3.33)$$

i nezavisna je od temperature i λ_2 , dok je susceptibilnost računata za polja paralelna osi spinova data izrazom /74-78/:

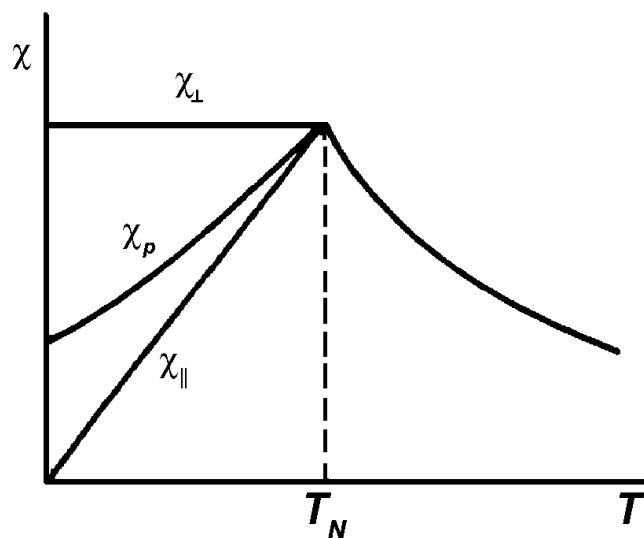
$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\mu_B^2J^2B_J'(\epsilon_0)}{k_B T + \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)Ng^2\mu_B^2J^2B_J'(\epsilon_0)}, \quad x_0 = \frac{g\mu_B J}{k_B T}(\lambda_1 - \lambda_2)M_0 \quad (3.34)$$

gde je B_J' izvod Brillouin-ove funkcije po x_0 ; $M_0 = M_A = -M_B$, magnetizacija podrešetki u nultom polju (spontana magnetizacija) i $x_0 = x_A = x_B$. U slučaju kada $T \rightarrow 0$, $M_0 \rightarrow (1/2)Ng\mu_B J$ i predstavlja magnetizaciju zasićenja. Kad magnetizacija podrešetki dostigne zasićenje, tada je paralelna susceptibilnost χ_{\parallel} jednaka nuli. Paralelna susceptibilnost raste sa porastom temperature dok ne dostigne paramagnetnu vrednost na $T = T_N$. Takođe, na Néel-ovoj temperaturi T_N , je $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$.

Za praškaste antiferomagnetne uzorke, susceptibilnost ispod Néel-ove temperature T_N predstavlja usrednjenu vrednost od χ_{\parallel} i χ_{\perp} , pri čemu je χ_{\perp} sastavljena od komponenta duž x i y ose, te se susceptibilnost može računati korišćenjem sledećeg izraza /77/:

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \quad (3.35)$$

Ponašanje paralelne susceptibilnosti (χ_{\parallel}) i normalne susceptibilnosti (χ_{\perp}) kao i susceptibilnosti za praškaste uzorke χ_p ilustrovano je na slici 3.6.



Slika 3.6. Temperaturna zavisnost susceptibilnosti kod antiferomagnetika merena paralelno (χ_{\parallel}) i normalno (χ_{\perp}) na pravac magnetnog uređenja. Na grafiku je predstavljena i ukupna susceptibilnost χ_p praškastog uzorka

Tipični antiferomagnetici su neki prelazni metali sa nepopunjenom 3d-orbitalom (α -Mn i Cr, čije su Néel-ove temperature 100 K i 475 K, respektivno), zatim halkogenidi metala Mn, Fe, Co i Ni, kao i mnoga jedinjenja retkih zemalja sa P, As ili Sb. Interesantno je zapažanje vezano za magnetna svojstva metala iz grupe lantanida – nekoliko lakših (od Ce do Eu) egzistiraju kao antiferomagnetici na veoma niskim temperaturama (T_N je između 10 i 87 K), Gd je feromagnetik, dok teži (od Tb do Tm) ispoljavaju kompleksno ponašanje – feromagnetni su na visokim temperaturama, a postaju antiferomagnetni na niskim temperaturama [74-77].

3.6. Magnetne osobine nanočestičnih materijala

Magnetne karakteristike nanomaterijala su postale predmet intenzivnog proučavanja jer predstavljaju ogroman potencijal za razvoj novih materijala koji mogu naći primenu u raznim oblastima [6, 7]. Obim istraživanja u oblasti nanomagnetizma pokazuje da su magnetne karakteristike među najznačajnijim u oblasti nanomaterijala. Istraživače zanimaju karakteristike materijala koje se dobijaju smanjenjem dimenzija na

nanoveličine i mogućnosti njihove primene. Glavni razlog novih osobina nanočestičnih u poređenju sa odgovarajućim dobro iskristalisanim materijalima je veliki broj atoma na površini prema atomima unutar nanočestice. Na primer, čestice gvožđa veličine 3 nm imaju 50%, dok čestice veličine 10 nm imaju 20% atoma na površini nanočestica i oni će imati glavni uticaj na magnetne osobine /7/.

Za nanočestočne materijale su karakteristične i značajne promene vrednosti magnetnih parametara u veoma širokom opsegu. Sa stanovišta primene ovih materijala najinteresantnije su promene saturacione magnetizacije- M_S i koercitativnog polja- H_C . Ove promene vrednosti su naročito izražene kod γ - Fe_2O_3 (maghemita) gde se vrednosti saturacione magnetizacije i koercitativnog polja nalaze u opsegu 3-80 emu/g i 0-3300 Oe, respektivno. Mogućnost dobijanja novih faza koje do sada nisu sintetisane u balk formi predstavlja još jednu prednost nanomaterijala. Primer za to je ε - Fe_2O_3 faza koja je pokazala izuzetno interesantne magnetne karakteristike od kojih je za primenu najznačajnija visoka vrednost koercitativnog polja $H_C \sim 2$ T na sobnoj temperaturi. U odnosu na balk materijale nanočestični pokazuju pomeranje histerezijske petlje duž ose magnetnog polja u FC režimu merenja (merenje posle hlađenja uzorka u magnetnom polju), što je posledica dodatne anizotropije nanočestičnih materijala (*exchange bias*). Ova pojava je našla primenu u računarskoj tehnici /6/.

Superparamagnetizam je fenomen koji se javlja kod nanočestičnih magnetnih materijala koji pokazuju ponašanje slično paramagnetizmu na temperaturama ispod Curie-eve ili Néel-ove temperature (feromagnetika, ferimagnetika i antiferomagnetika) /6, 7/. Na temperaturama iznad Curie-eve ili Néel-ove temperature termalna energija je dovoljna da prouzrokuje da atomski magnetni momenti fluktuiraju neuređeno, tj. da više nema bilo kakvog magnetnog uređenja i materijal pokazuje paramagnetno ponašanje. Superparamagnetizam se javlja kada je materijal sastavljen od vrlo malih kristalita (ispod 50 nm). U ovom slučaju ako je ispitivani materijal na temperaturi ispod Curie-eve ili Néel-ove temperature, tj. ako termalna energija nije dovoljna da nadvlada izmenske interakcije između susednih atoma, ona je dovoljna da promeni pravac magnetizacije cele čestice. Materijal se ponaša na sličan način kao paramagnetik, osim što umesto magnetnog momenta svakog individualnog atoma, magnetni moment cele nanočestice teži da se orijentiše u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Enrgija koja je potrebna za

promenu pravca magnetizacije u nanočesticama naziva se energija anizotropije. Ona zavisi od osobina materijala i od veličine nanočestica i može se predstaviti izrazom $E_A=KV$, gde K označava konstantu anizotropije, a V-zapreminu kristalita. Smanjujući veličinu nanočestica, smanjujemo energiju anizotropije, i termalna energija (koja odgovara temperaturi blokiranja) za dovoljno male čestice oslobađa magnetni moment od pravca ose lake magnetizacije i on može da se kreće slobodno u svim pravcima. Magnetni moment dovoljno malih čestica iznad određene temperature (temperatura blokiranja, T_B), $\mu_p=M_S V$, kreće se nezavisno od čestice. Ispod T_B magnetni moment čestice je blokiran u pravcu ose lake magnetizacije nanočestice. Magnetni moment nanočestica može biti veliki i nekoliko hiljada *Bohr*-ovih magnetona. Spoljašnje magnetno polje teži da ovaj džinovski magnetni moment usmeri u svom pravcu, ali termalna energija narušava ovo usmeravanje isto kao kod paramagnetika (iznad T_B), zbog čega je ovaj fenomen i nazvan superparamagnetizam.

Temperatura blokiranja, T_B , može se meriti pomoću SQUID magnetometra. Uzorak se hladi bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja, tzv. ZFC merenje (*zero-field cooling*), do temperature koja je ispod očekivane temperature za T_B . Tada se primeni magnetno polje male jačine (najčešće do 100 Oe). Ako je temperatura na kojoj se nalazi uzorak manja od temperature blokiranja (T_B), magnetni momenti čestica su blokirani duž pravca osa lake magnetizacije pojedinačnih nanočestica, sistem je slabo osetljiv na spoljašnje polje, a magnetizacija izazvana spoljašnjim poljem mala. Uzorak se onda zagreva do temperature koja je iznad očekivane za temperaturu blokiranja. Povećavajući temperaturu (u izabranom magnetnom polju) na kojoj se uzorak nalazi (od $T < T_B$) magnetni momenti čestica počinju da se ne poklapaju sa osama lake magnetizacije nanočestica, tj. termalna energija postaje veća od energije anizotropije i omogućava magnetnim momentima nanočestica da se postave u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja (odblokiraju se) i magnetizacija raste. Na temperaturi blokiranja, magnetni momenti nanočestica su odblokirani (slobodno se kreću u svim pravcima kao kod paramagnetika), tj. mogu se postaviti u smeru spoljašnjeg magnetnog polja i magnetizacija ima maksimalnu vrednost. Povećavajući temperaturu iznad temperature blokiranja magnetizacija pada i ponaša se u skladu sa *Curie*-evom zakonom za paramagnetne materijale (superparamagnetizam), tako da temperatura na kojoj se javlja maksimalna

magnetizacija u ZFC krivoj predstavlja temperaturu blokiranja. Temperatura blokiranja je data sledećim izrazom /7/:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (3.36)$$

gde k_B označava *Boltzmann*-ovu konstantu. Vrednost koercitivnog polja (H_C) može se povezati sa temperaturom blokiranja sledećim izrazom /7/:

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.37)$$

Langevin-ova teorija paramagnetizma odlično opisuje nanočestični sistem u superparamagnetnom stanju, tako da se magnetni moment, saturaciona magnetizacija, veličina čestice i konstanta anizotropije mogu odrediti iz podešavanja *Langevin*-ove funkcije na eksperimentalne rezultate (za $T > T_B$) (odeljak 3.2).

4. Rezultati i diskusija

U ovoj glavi su predstavljeni rezultati koji su dobijeni u radu i diskusija na osnovu njih. Rezultati su predstavljeni u tri poglavlja. U prvom poglavlju dat je pregled eksperimentalnih rezultata i diskusija vezana za nanočestični α -Fe₂O₃ (hematit) u amorfnoj matrici silicijum dioksida sa međučestičnim interakcijama srednje jačine, drugo poglavlje je posvećeno nanočestičnoj ε -Fe₂O₃ fazi u amorfnoj matrici silicijum dioksida i njenim karakteristikama, kao i formiranju ove faze iz hematita što predstavlja potpuno nov način dobijanja ε -Fe₂O₃ faze, dok je treće poglavlje posvećeno nanočestičnom γ -Fe₂O₃ (maghemitu) u amorfnoj matrici silicijum dioksida sa veoma niskim temperaturama blokiranja (među najnižim do sada dobijenim za nanočestične materijale) i neinteragujućim česticama. U odgovarajućim poglavljima je prvo opisana procedura kojom su sintetisani ispitivani uzorci, a zatim je dat pregled eksperimentalnih merenja, kao što su transmisiona elektronska mikroskopija, difrakcija x-zraka i elektrona, kao i merenja magnetizacije i AC susceptibilnosti ispitivanih nanokompozitnih uzoraka α -Fe₂O₃/SiO₂, γ -Fe₂O₃/SiO₂ i ε -Fe₂O₃/SiO₂.

4.1. Nanočestični hematit

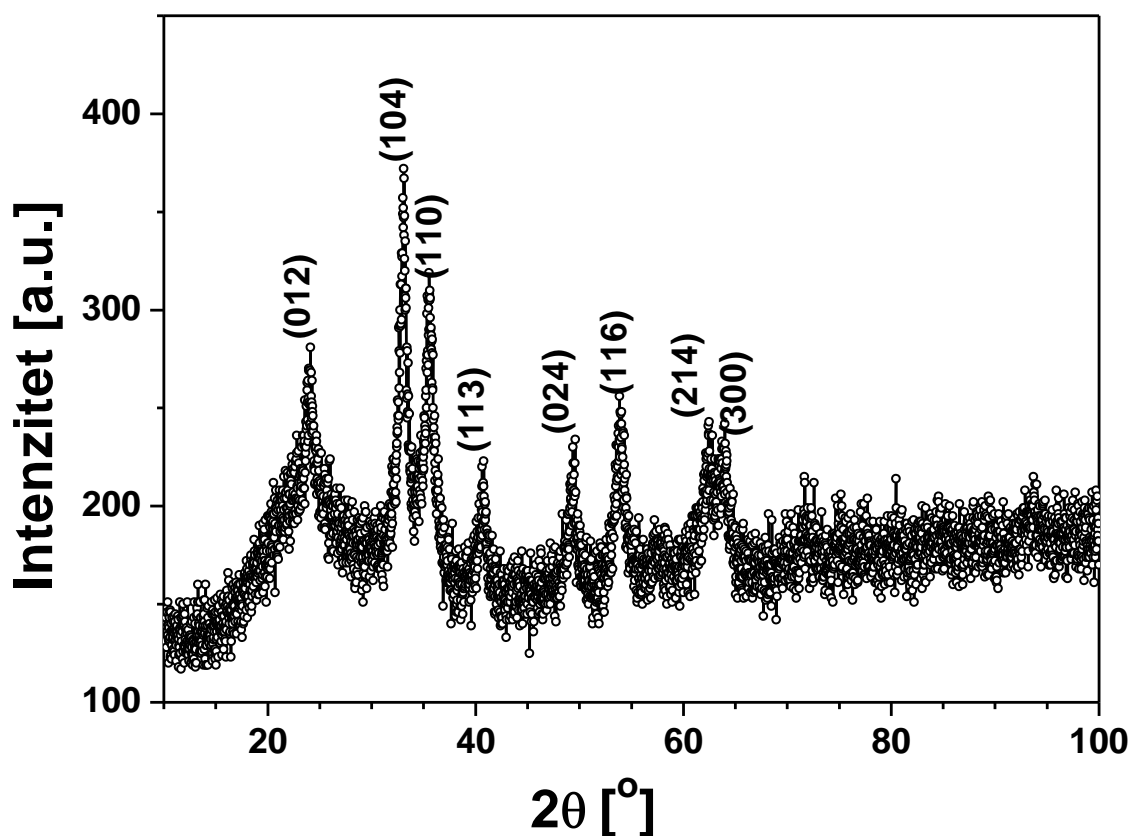
4.1.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

U ovom odeljku biće predstavljeni eksperimentalni rezultati i diskusija na osnovu njih za nanočestični hematit (α -Fe₂O₃) u amorfnoj matrici silicijum dioksida sa međučestičnim interakcijama srednje jačine [33]. Rezultati će biti poređeni sa neinteragujućim, slabo interagujućim i jako interagujućim sistemima sa hematitom.

Nanočestični hematit sintetisan je sol-gel postupkom korišćenjem gvožđe nitrata Fe(NO₃)₃·9H₂O, etanola CH₃CH₂OH, TEOS-a (tetraetilortosilikat, Si(OCH₂CH₃)₄) i azotne kiseline HNO₃ kao polaznih supstanci. Molarni odnosi etanola prema TEOS-u i

vode prema TEOS-u uzeti su 4:1 i 11,67:1, respektivno. Konačni maseni udeo hematita u uzorku izabran je da bude 45%. Posle mešanja rastvora podešena je pH vrednost na 2. Dobijeni gel je sušen deset dana na temperaturi do 100°C, zatim je uzorak žaren na temperaturi od 200°C u vazduhu 5 sati. Ovako dobijen uzorak je usitnjen u prah, a potom su izvršena merenja.

Snimanje difraktograma izvršeno je na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Phillips PW 1710*, na osnovu koga je određena faza datog uzorka. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode $K\alpha_{1/2}$, talasnih dužina $\lambda_1=1,5405 \text{ \AA}$ i $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$. Snimanje je izvršeno u intervalu $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, sa korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom 15 sekundi po koraku. Difrakciona slika ispitivanog uzorka koji je dobijen žarenjem na temperaturi 200°C prikazana je na slici 4.1.1.

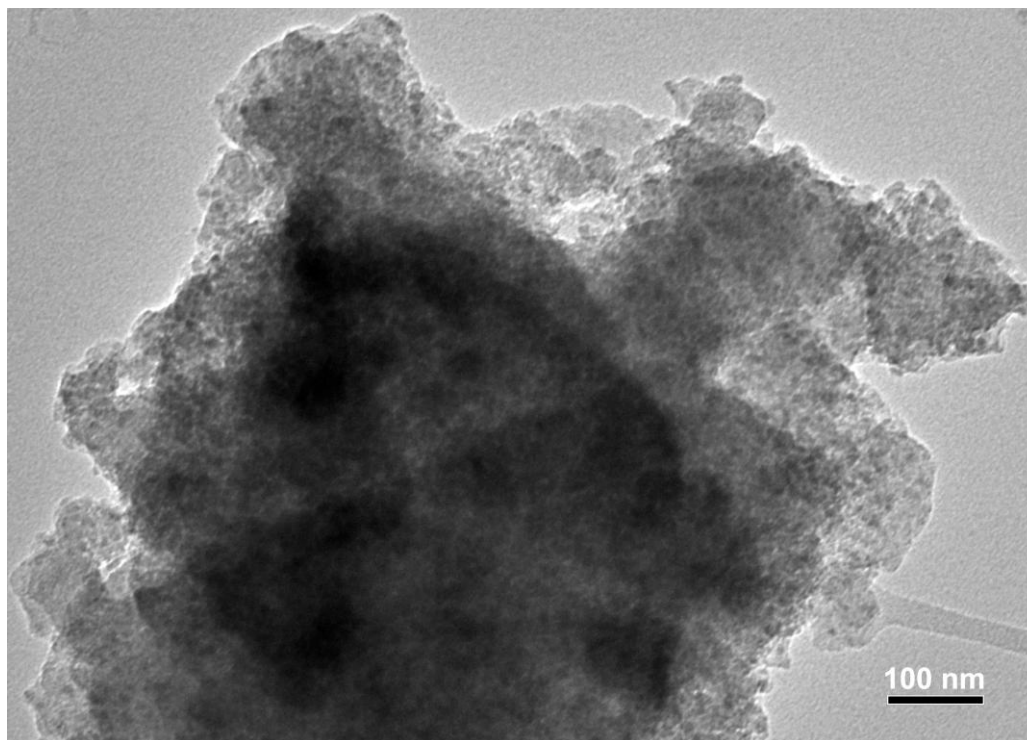


Slika 4.1.1. Difraktogram nanočestičnog uzorka α - Fe_2O_3 , dobijen rasejanjem x-zraka

Analizom difraktograma za ispitivani uzorak i poređenjem sa bazom podataka potvrđena je faza nanočestičnog hematita, bez prisustva neke druge faze. Svi pikovi na difraktogramu su indeksirani u skladu sa fazom hematita. Na difrakcionoj slici može se uočiti i visoka bazna linija (*background*) koja ukazuje na postojanje amornog materijala u ovom uzorku (amorfni silicijum dioksid). Srednja veličina kristalita određena je pomoću *Scherrer*-ove jednačine (2.5) i dobijena je vrednost*:

$$d_{sr}=9 \text{ nm}$$

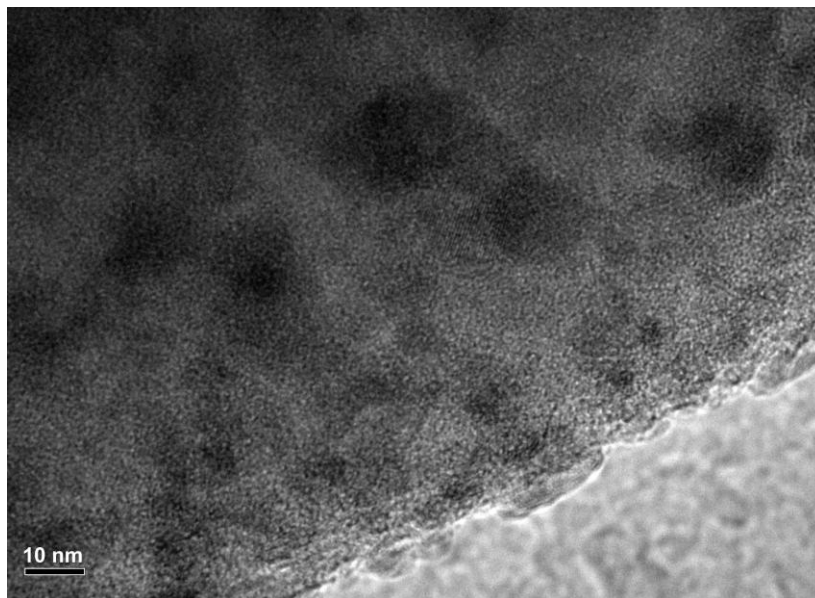
Veličina nanočestica, distribucija po veličinama i morfologija određena je pomoću TEM-a i visoko rezolucionog transmissionog elektronskog mikroskopa (HRTEM). Fotografije koje su dobijene transmissionom elektronskom mikroskopijom prikazane su na slikama 4.1.2 i 4.1.3.



Slika 4.1.2. Fotografija dobijena pomoću TEM-a za nanokompozit α - Fe_2O_3/SiO_2

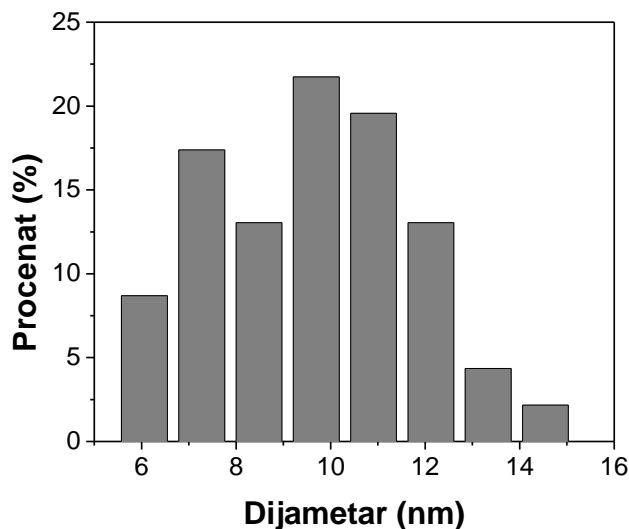
* Eksperimentalni rezultati će biti boldovani i posebno istaknuti.

Na slici 4.1.2 se vidi komad amornog silicijum dioksida u kome su ravnomerno raspoređene nanočestice hematita. Mogu se primetiti delovi u kojima je došlo do aglomeracije nanočestica, kao i delovi u kojima su one jasno razdvojene. Slika 4.1.3 jasno pokazuje da se radi o nanočesticama sfernog oblika veličine oko 10 nanometra.



Slika 4.1.3. Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za nanokompozit α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Distribucija nanočestica po veličinama je predstavljena na slici 4.1.4, sa koje se može uočiti široka distribucija čestica po veličini oko srednje veličine $d_{sr}=10$ nm. Ova distribucija je dobijena merenjem pojedinačnih nanočestica sa slika 4.1.2 i 4.1.3. Pojava



Slika 4.1.4. Distribucija nanočestica hematita po veličinama

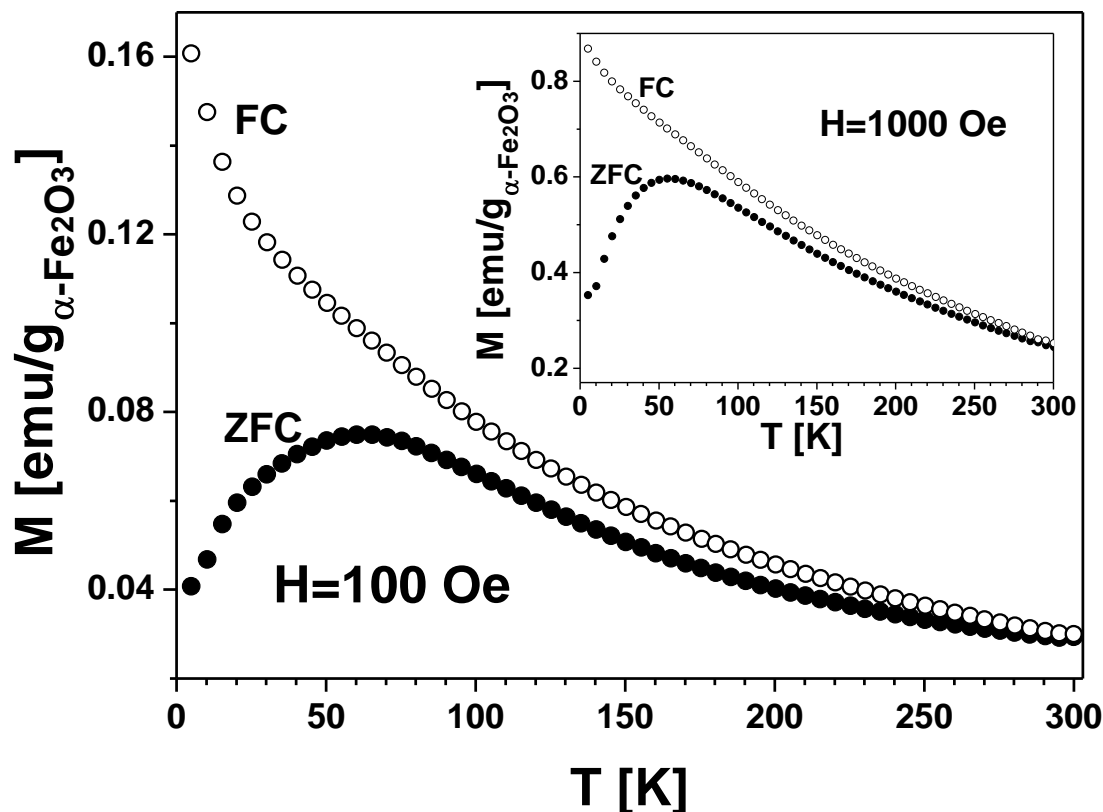
dva maksimuma na slici 4.1.4 verovatno je posledica ograničenog broja nanočestica koje su uzete u razmatranje.

$$d_{sr}=10 \text{ nm}$$

Rezultati dobijeni difrakcijom X-zraka i transmissionom elektronskom mikroskopijom su u saglasnosti i pokazuju formiranje nanočestičnog hematita u amorfnoj silicijumovoj matrici.

4.1.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita

Magnetne osobine nanočestičnog hematita najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Merena je zavisnost magnetizacije uzorka α -Fe₂O₃/SiO₂ od temperature T, pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine H=100 Oe i H=1000 Oe, u temperaturnom intervalu 2–300 K. Merenje magnetizacije u zavisnosti od temperature je vršeno u dva režima rada. Prvo je izvršeno hlađenje uzorka bez polja, tzv. ZFC (*Zero-Field-Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na temperaturi iznad temperature blokiranja (T_B), u ovom slučaju na sobnoj temperaturi, se prvo ohladi do niske temperature (2 K), T≪T_B, izvan magnetnog polja, pa se na najnižoj temperaturi T (pošto se temperatura stabilizovala) primeni konstantno magnetno polje željene jačine i meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. Zatim je izvršeno tzv. FC (*Field-Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi iznad T_B (u ovom slučaju sobna temperatura) se hladi do niske temperature T=2 K u prisustvu istog polja koje je primenjeno pri ZFC merenju. Pošto se temperatura uravnotežila ne menjajući magnetno polje, merena je magnetizacija sa povećanjem temperature. Rezultati ZFC i FC merenja u primenjenim magnetnim poljima 100 Oe i 1000 Oe su prikazani na slikama 4.1.5 i 4.1.6. ZFC i FC merenja magnetizacije su predstavljena punim i praznim krugovima, respektivno.



Slika 4.1.5. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak nanočestičnog hematita (ZFC i FC merenja) u magnetnim poljima jačine 100 Oe i 1000 Oe (umetak)

Sa slike 4.1.5 može se uočiti tipično ponašanje magnetizacije za magnetne nanočestične sisteme [5-7]. ZFC kriva magnetizacije pokazuje rast do temperature 65 K, gde se nalazi širok maksimum koji odgovara temperaturi blokiranja T_B , posle koje magnetizacija počinje da opada.

$$T_B = 65 \text{ K}$$

Ispod temperature blokiranja ZFC i FC magnetizacione krive se značajno razdvajaju: ZFC magnetizacija oštro opada, dok FC magnetizacija konstantno raste. Temperatura na kojoj se razdvajaju ZFC i FC magnetizacione krive odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u sistemu. Ona se naziva temperatura ireverzibilnosti T_{irr} [82, 83, 84]. Na

osnovu eksperimentalnih rezultata određena je vrednost temperature ireverzibilnosti za ispitivani sistem, i ona iznosi $T_{irr}=300$ K.

$$T_{irr}=300 \text{ K}$$

Merenja ZFC i FC magnetizacije u magnetnom polju 1000 Oe (slika 4.1.5 umetak) sa temperaturom blokiranja $T_B=62$ K i temperaturom ireverzibilnosti $T_{irr}=300$ K, pokazuju slično ponašanje merenjima magnetizacije u 100 Oe, što pokazuje slabu zavisnost magnetnih karakteristika ispitivanog uzorka od jačine magnetnog polja. Pojava *Morin*-ovog prelaza nije uočena u merenom opsegu 2-300 K i magnetnim poljima 100 Oe i 1000 Oe.

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja pri konstantnoj temperaturi ispod temperature blokiranja merena je u magnetnim poljima u intervalu od -5 T do 5 T i konstantnoj temperaturi 5 K. Rezultati merenja prikazani su na slici 4.1.6. Ispod temperature blokiranja se pojavljuje histerezisna petlja, što je karakteristično za nanočestične sisteme. Zapaža se da pri visokim vrednostima magnetnog polja magnetizacija ne pokazuje saturaciju (do 5 T), što je karakteristično za hematit. Sa slike 4.1.6 (umetak) može se uočiti sužavanje histerezisne petlje na malim vrednostima magnetnog polja. Dobijene vrednosti koercitivnog polja i remanentne magnetizacije sa histerezisne petlje merene na temperaturi 5 K su $H_C=610$ Oe i $M_r=0,435$ emu/g, respektivno.

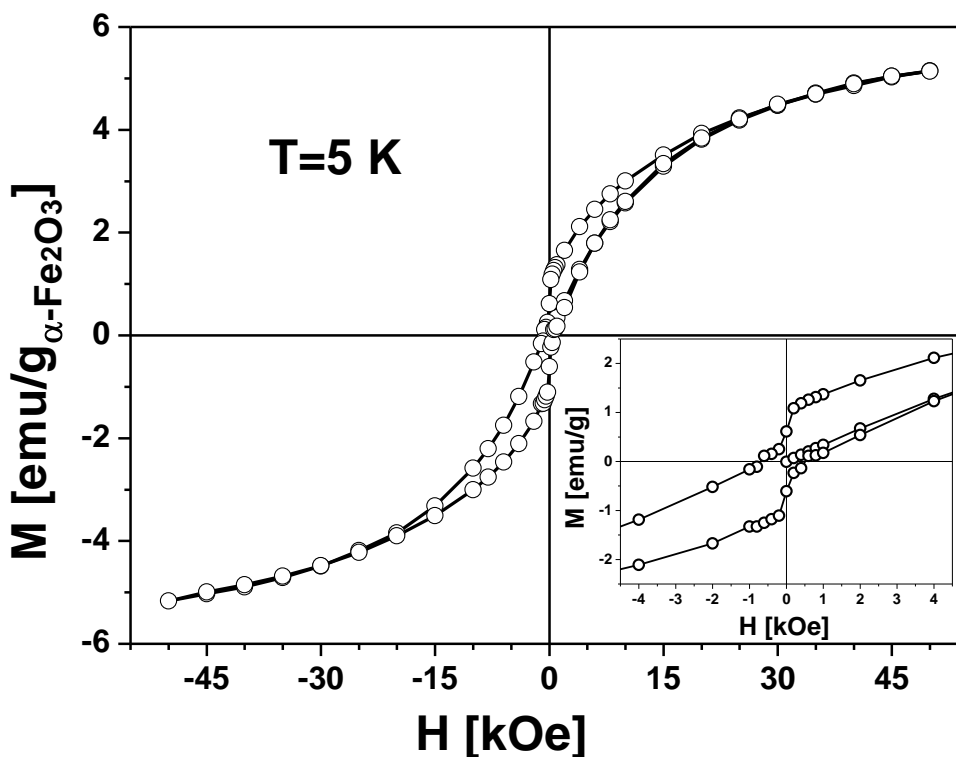
$$H_C=700 \text{ Oe}$$

$$M_r=0,61 \text{ emu/g}$$

Vrednost saturacione magnetizacije na temperaturi 5 K je određena ekstrapolacijom magnetizacije M u zavisnosti od $1/H$ i dobijena je vrednost saturacione magnetizacije $M_S=6,1$ emu/g.

$$M_S=6,1 \text{ emu/g}$$

Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima dobijenim u drugim nanočestičnim sistemima sa hematitom /1, 3/. Za balk ova vrednost iznosi oko 2 emu/g.



Slika 4.1.6. Histerezisna petlja na temperaturi $T=5$ K za uzorak nanočestičnog hematita

Na temperaturi 300 K magnetizaciona kriva ne pokazuje histerezis, tj. koercitivno polje je jednako nuli $H_C=0$ Oe, što je karakteristika za superparamagnetno stanje (slika 4.1.7) /85-87/.

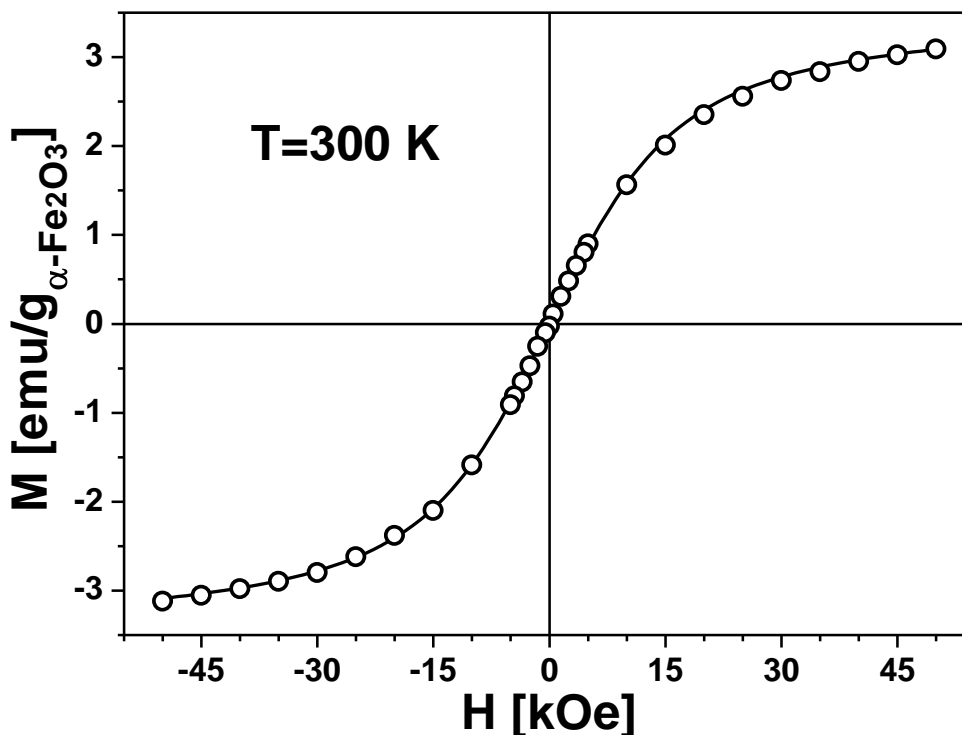
$$H_C=0 \text{ Oe}$$

Superparamagnetizam nanočestičnih materijala se može opisati pomoću *Langevin*-ove teorije za paramagnetne materijale (odjeljak 3.2), gde se zavisnost magnetizacije od temperature i polja može predstaviti jednačinom (3.5). Podešavajući *Langevin*-ovu jednačinu na eksperimentalne podatke, gde su saturaciona magnetizacija (M_S) i magnetni

moment čestice (m_p) uzeti za fitujuće parametre, može se dobiti informacija o veličini i magnetnom momentu superparamagnetnih čestica. Procena srednje veličine čestica iz magnetnih merenja može se dobiti pomoću izraza:

$$m_p = \frac{\pi d^3 M_s}{6} \quad (4.1)$$

gde d označava prečnik nanočestice.



Slika 4.1.7. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K. Punom linijom je prikazana Langeven-ova kriva dobijena podešavanjem izraza (3.5) na eksperimentalne vrednosti

Podešavajući *Langeven*-ovu jednačinu (3.5) na podatke merene na temperaturi 300 K dobijena je funkcija prikaza na slici 4.1.7. Dobijene vrednosti fitujućih parametara su $M_s=3.5\text{ emu/g}$, i $m_p=570\ \mu_B$.

$$M_S=3.5 \text{ emu/g}$$

$$m_p=570 \mu_B$$

Glavni doprinos vrednosti magnetnog momenta kod α -Fe₂O₃ nanočestica potiče od neuređene površinske magnetne strukture gde nema kompenzovanja spinskih magnetnih momenata [1, 2, 15]. Takođe, za nanočestice postojanje nepotpune kompenzacije magnetnih momenata u antiferomagnetnom jezgru nanočestica je očekivano, što takođe daje doprinos vrednosti magnetnom momentu nanočestica m_p [2]. Od dobijenih vrednosti za M_S i m_p pomoću izraza (4.1) određen je srednji prečnik čestica, i on iznosi $d=8,2$ nm.

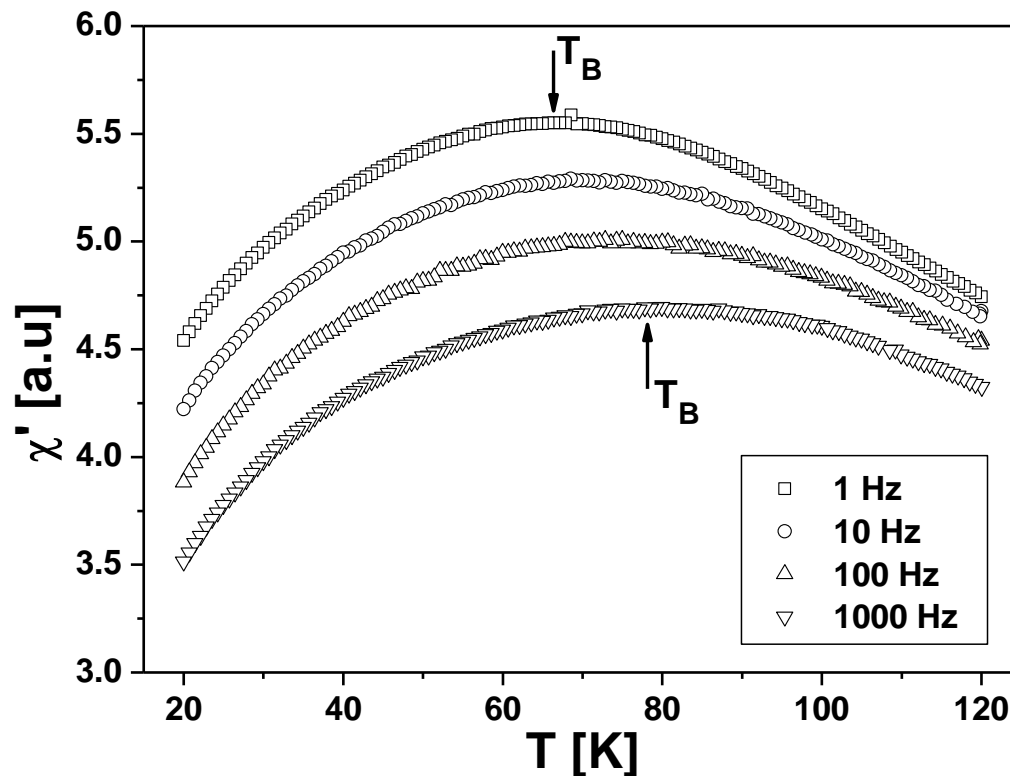
$$d=8,2 \text{ nm}$$

Ova vrednost dobijena pomoću magnetnih merenja i *Langevin*-ove teorije odlično se slaže sa srednjim prečnikom dobijenim pomoću XRPD, TEM i HRTEM merenja, što potvrđuje da se radi o superparamagnetnom sistemu na sobnoj temperaturi i pokazuje ispravnost *Langevin*-ove teorije o paramagnetizmu u slučaju nanočestičnih sistema.

4.1.3. Merenja AC susceptibilnosti

Prisustvo i jačina interakcija između nanočestica hematita ispitivana su pomoću AC susceptibilnosti. Urađena su merenja AC susceptibilnosti za četiri različite frekvence magnetnog polja u opsegu od 1-1000 Hz. Merenja su vršena u temperaturskom opsegu koji uključuje temperaturu blokiranja (20-120 K) koja je određena iz ZFC merenja $T_B=65$ K. Sa slike 4.1.8 se može videti da realni deo susceptibilnosti $\chi'(T)$ zavisi od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja. Maksimum krive koji odgovara temperaturi blokiranja pomera se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvence, dok visina maksimuma opada. Iznad temperature blokiranja susceptibilnost χ' postepeno opada sa povećanjem temperature, zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere i magnetni momenti nanočestica postaju neuređeni kao kod paramagnetika van magnetnog polja. S

druge strane, ispod temperature blokiranja χ' opada sa smanjenjem temperature, zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije /83, 88/.



Slika 4.1.8. Temperaturna zavisnost realnog dela χ AC susceptibilnosti nanočestičnog hematita za različite frekvence primenjenog AC magnetnog polja

U skladu sa *Neel*-ovom teorijom /89/, magnetni moment neinteragujućih monodomenskih čestica sa jednom osom lake magnetizacije fluktuiraju između dva smera sa relaksacionim vremenom τ koje se pokorava Arrhenius-ovom zakonu:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (4.2)$$

gde ΔE predstavlja energetska barijeru, a τ_0 -vreme za koje magnetni moment pokušava da preskoči barijeru. Pri AC merenjima τ odgovara vremenu merenja i jednako je inverznoj vrednosti frekvence $\tau=1/\nu$. U slučaju neinteragujućih čestica zavisnost $\ln \nu$ od

T_B^{-1} treba da bude linearna. Takođe, u slučaju neinteragujućih čestica τ_0 vrednost se obično nalazi između 10^{-9} i 10^{-13} s /90/. Podešavajući *Arrenius-ov* zakon na eksperimentalne podatke za nanočestični hematit dobija se značajno manja vrednost $\tau_0 \approx 10^{-24}$, što ukazuje na postojanje interakcija u ispitivanom sistemu (slika 4.1.9).

Prisustvo međučestičnih interakcija i njihova jačina u uzorcima mogu se proceniti pomoću empirijskog parametra $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log v)$, gde T_B predstavlja srednju vrednost temperatura blokiranja za date frekvence, ΔT_B -razliku između maksimalne i minimalne vrednosti za T_B , dok $\Delta \log v$ označava razliku između maksimalnog i minimalnog dekadnog logaritma frekvence /83/.

$$C_1 = 0,055$$

U slučaju interagujućih čestica zavisnost T_B od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja ponaša se u skladu sa *Vogel-Fulcher-ovim* zakonom /90/:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B (T - T_0)}\right) \quad (4.3)$$

T_0 predstavlja vrednost u koju su uključene međučestične interakcije. Podešavajući eksperimentalne podatke na *Vogel-Fulcher-ov* zakon (slika 4.10) dobijeni su sledeći parametri: $\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-12}$ s, $\Delta E/k_B = 330$ K i $T_0 = 44$ K.

$$\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$\Delta E/k_B = 330 \text{ K}$$

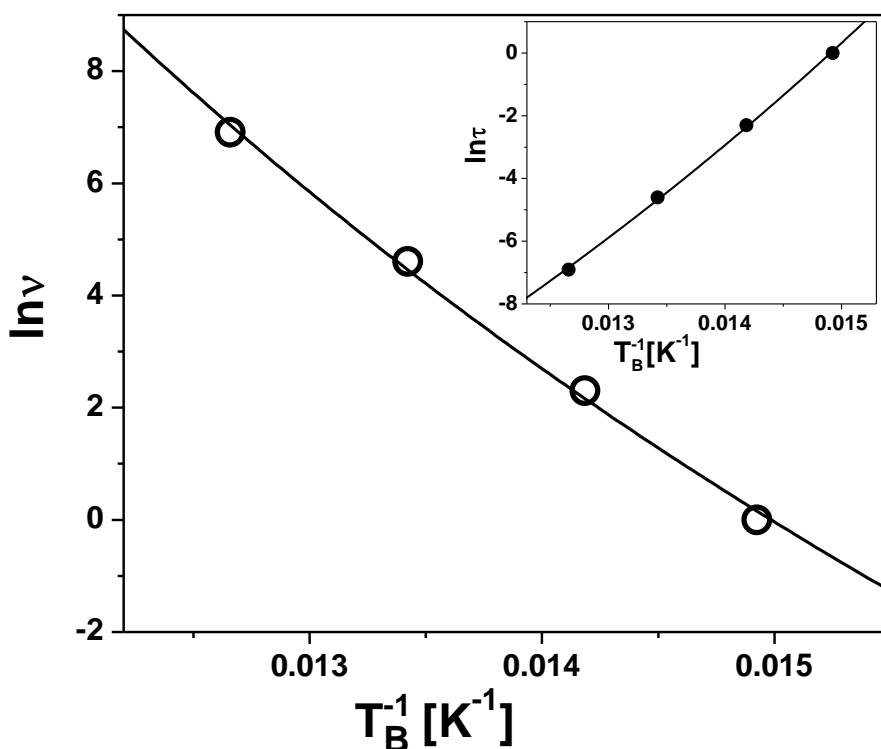
$$T_0 = 44 \text{ K}$$

Vrednost parametra $\Delta E/k_B$ može se iskoristiti za određivanje vrednosti konstante anizotropije-K, pomoću izraza $KV = \Delta E$ (V predstavlja zapreminu čestice). Za sferne čestice prečnika $d = 10$ nm (dobijeno iz TEM merenja) dobija se vrednost $K = 2,9 \cdot 10^5$ erg/cm³.

$$K=2,9 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$$

Ova vrednost je za red veličine veća od vrednosti za hematit visokog kristaliniteta $K=8 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ /91/, što je posledica površinskih efekata kod nanočestičnih materijala. Koristeći vrednost dobijenu za T_0 , može se izračunati vrednost parametra $C_2=(T_B-T_0)/T_B$, na osnovu koje se takođe može izvršiti procena međučestičnih interakcija. Vrednost parametra C_2 iznosi 0,57.

$$C_2=0,57$$



Slika 4.1.9. Korelacija između temperature blokiranja i frekvencije primenjenog magnetnog polja: punom linijom su prikazane krive dobijena podešavanjem izraza za Arrhenius-ov i Vogel-Fulcher-ov (umetak) zakon na eksperimentalne vrednosti

U slučaju neinteragujućih nanočestičnih magnetnih sistema, temperatura razdvajanja ZFC i FC magnetizacionih krivih ($T_{irr}=300 \text{ K}$) odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u uzorku i zove se temperatura ireverzibilnosti, dok

maksimum ZFC magnetizacione krive ($T_B=65$ K u ispitivanom uzorku) odgovara temperaturi blokiranja čestica srednje veličine /1, 15, 33/. Širok maksimum u ZFC magnetizacionoj krivoj koji odgovara T_B i velika razlika $T_{irr}-T_B=235$ K (slika 4.1.5) ukazuju na široku distribuciju čestica po veličinama /33/. U literaturi je pokazano da međučestične interakcije takođe imaju veliki uticaj na temperature blokiranja i da mogu proizvesti povećanje temperature blokiranja sistema T_B i širenje maksimuma u ZFC magnetizaciji, kao i porast razlike $T_{irr}-T_B$ /92/. Na osnovu podataka iz literature poznato je da neinteragujuće nanočestice hematita (α - Fe_2O_3) prosečne veličine $d=4$ nm imaju temperaturu blokiranja $T_B=21$ K /1/, dok je za slučaj jako interagujućih nanočestica hematita prosečne veličine $d=3$ nm temperatura blokiranja $T_B=145$ K /2/. Ovi primeri potvrđuju izuzetno veliki uticaj međučestičnih interakcija na temperaturu blokiranja T_B . U slučaju slabo interagujućih sistema ovaj efekat nije uočen i za nanočestice prosečne veličine $d=4$ nm dobijena je temperatura blokiranja $T_B=19$ K /15/. Efekat povećanja razlike $T_{irr}-T_B$ je takođe direktno povezan sa međučestičnim interakcijama što je eksperimentalno potvrđeno /92/. Prema tome, magnetne karakteristike ispitivanog nanokompozita α - Fe_2O_3/SiO_2 , kao što su širok maksimum u ZFC magnetizaciji, visoke vrednosti temperature blokiranja $T_B=65$ K i temperature ireverzibilnosti $T_{irr}=300$ K, kao i njihova velika razlika $T_{irr}-T_B=235$ K su posledica kompleksne kombinacije individualnih blokirajućih fenomena čestica i međučestičnih interakcija. Vrednosti empirijskih parametara $C_1=0,55$ i $C_2=0,057$ su značajno manje od vrednosti dobijenih za neinteragujuće nanočestične sisteme ($C_1=0,1-0,13$ i $C_2=1$) tako da je prisustvo međučestičnih interakcija potvrđeno za ispitivani uzorak /83, 93/. Dobijene vrednosti empirijskih parametara su manje i od vrednosti koje su dobijene za slabo interagujući sistem koje iznose $C_1=0,08$ i $C_2=0,82$ /15/, što ukazuje na jače međučestične interakcije između nanočestica ispitivanog uzorka. U poređenju sa spin-glas sistemima ($C_1=0,005-0,05$ i $C_2=0,07-0,5$) ovi parametri su veći, što isključuje spin-glas stanje u ispitivanom uzorku /83, 94/. U jako interagujućim sistemima dobijene su vrednosti empirijskog parametra C_1 oko 0,1, što je značajno manje od dobijenih vrednosti u ispitivanom sistemu /93/. Sužavanje histerezisne petlje pri slabim magnetnim poljima (slika 4.1.6) je primećeno kod sistema sa jakim interakcijama, i ovaj efekat je objašnjen kao kolektivno zamrzavanje spinova na površini nanočestica /2/. Konstantan rast magnetizacije sa

opadanjem temperature i nepojavljivanje platoa i/ili pika u FC magnetizaciji izdvaja magnetne karakteristike ispitivanog sistema od jako interagujućih sistema i pokazuje da ispitivani sistem ne spada u grupu jako interagujućih sistema /2, 3/. U tabeli 4.1.1. su uporedno date vrednosti dobijene za ispitivani uzorak sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa nanočestičnim hematitom. Uočeno je da na vrednost T_B veliki uticaj imaju veličina čestica i interakcije između čestica (tabela 4.1.1). Takođe je primećena zavisnost T_M , m_p , i K od veličine čestica.

Tabela 4.1.1. Pregled magnetnih parametara za neke nanočestične sisteme sa nanočesticama hematita

Uzorak	Veličina čestica (nm)	T_B (K)	T_M (K)	$m_p(\mu_B)$	K (erg/cm ³)	Međučestične interakcije	Ref.
α -Fe ₂ O ₃ u polimernoj matrici	$d \approx 5$	≈ 22	Nema	≈ 80	$8 \cdot 10^5$	Ne	/1/
α -Fe ₂ O ₃ nanožice	$d \approx 10-20$ $l \approx 10-20 \mu m$	≈ 120	< 4	-	-	Da	/3/
α -Fe ₂ O ₃ u alumini	$d \approx 3$	≈ 145	< 5	≈ 40	-	Da	/2/
α -Fe ₂ O ₃ -bez odgrevanja -odgrevan	$d \approx 40$ $d \approx 40$	≈ 390 ≈ 845	177 205	≈ 13200 ≈ 11500	$1,1 \cdot 10^5$ $2,6 \cdot 10^5$	Da Da	/24/
α -Fe ₂ O ₃ u SiO ₂ matrici	$d \approx 4$	≈ 19	Nema	≈ 120	$1,6 \cdot 10^6$	Da	/15/
α -Fe ₂ O ₃ u SiO ₂ matrici	$d \approx 10$	≈ 65	Nema	≈ 570	$2,9 \cdot 10^5$	Da	Ovaj rad

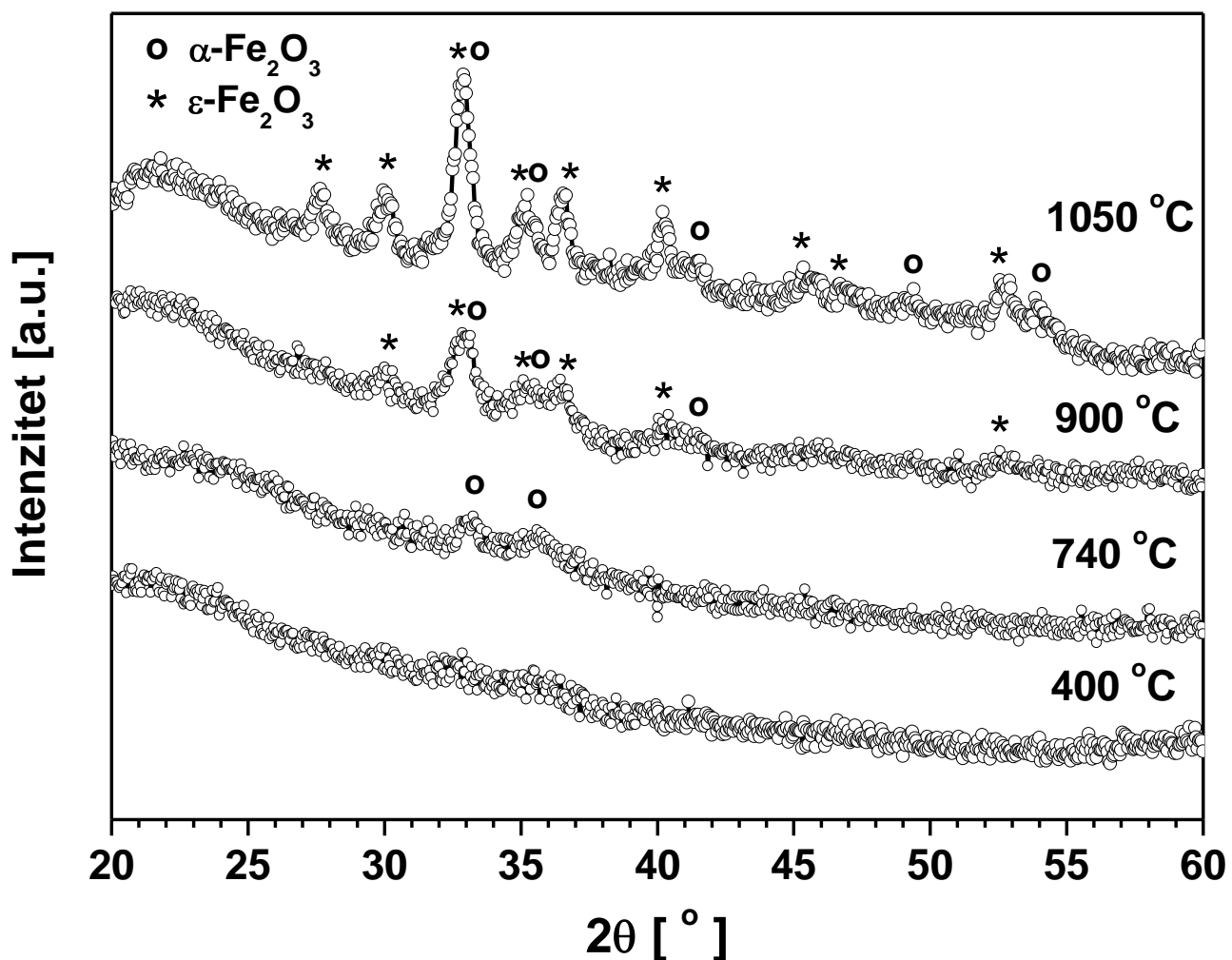
4.2. Nanočestični ε -Fe₂O₃

4.2.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Ovaj odeljak posvećen je nanočestičnoj ε -Fe₂O₃ fazi i predstavljen je potpuno novi način formiranja ε -Fe₂O₃ faze direktno iz α -Fe₂O₃ faze žarenjem α -Fe₂O₃/SiO₂ nanokompozita /17/.

U procesu sinteze nanočestičnog ε -Fe₂O₃ prvo je sintetisan nanočestični hematit sol-gel postupkom. Uzorak je dobijen korišćenjem gvožđe nitrata Fe(NO₃)₃·9H₂O, etanola CH₃CH₂OH, TEOS-a (tetraetilortosilikat, Si(OCH₂CH₃)₄) i azotne kiseline HNO₃ kao polaznih supstanci. Molarni odnosi etanola prema TEOS-u i vode prema TEOS-u uzeti su 4:1 i 11,67:1, respektivno. Konačni maseni udeo hematita u uzorku izabran je da bude 30%. Posle mešanja rastvora podešena je pH vrednost na 2. Dobijeni gel je sušen deset dana na temperaturi do 100°C, zatim je uzorak žaren na temperaturama od 400°C, 740°C, 900°C i 1050°C u vazduhu po 5 sati. Oznake koje će biti korišćene dalje u tekstu, S400, S740, S900 i S1050 označavaće temperature na kojima su ispitivani uzorci žareni.

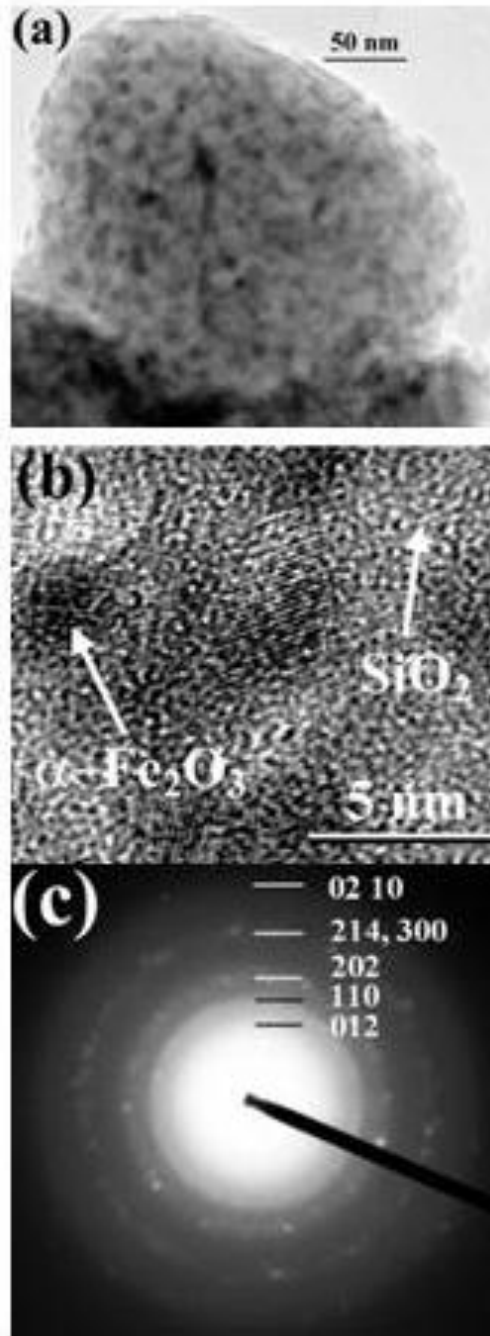
Svi uzorci su karakterisani pomoću difrakcije x-zraka. Snimanja difraktograma izvršena su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Phillips PW 1050* u intervalu $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode $K\alpha_{1/2}$, talasnih dužina $\lambda_1=1,5405 \text{ \AA}$ i $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$. Snimanje je izvršeno sa korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom 40 s po koraku. Difraktogrami su prikazani na slici 4.2.1. Analizom difraktograma za nanokompozit žaren na 400°C (S400) nisu uočeni jasni maksimumi iz kojih bi mogla biti identifikovana kristalna faza ispitivanog uzorka. Svi difrakcioni pikovi nanočestične kristalne faze su prekriveni sa odzivom amornog SiO₂ (maseni udeo 70%).



Slika 4.2.1. Difraktogrami nanokompozitnih uzorka $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ žarenih na označenim temperaturama, dobijenih rasejanjem x-zraka

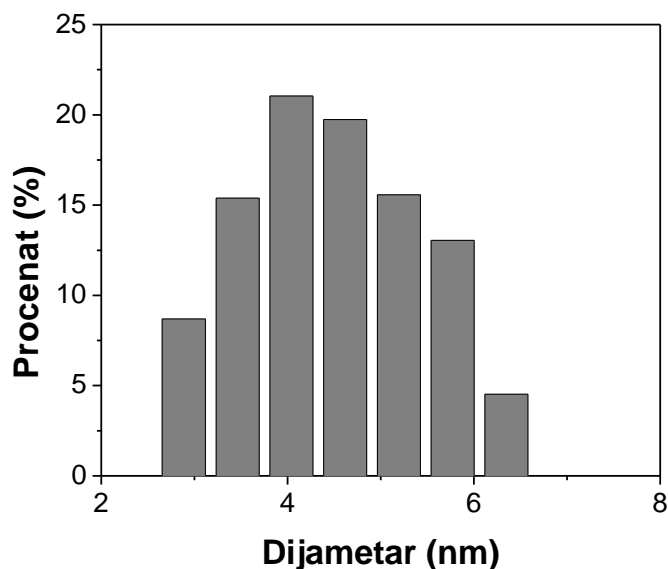
Veličina nanočestica, morfologija i kristalna faza S400 uzorka određena je pomoću TEM-a, visokorezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HRTEM) i elektronskom difrakcijom, što je i prikazano na slici 4.2.2. Na slici 4.2.2.a se vidi jedno zrno amornog silicijum dioksida u kome su raspoređene nanočestice hematita, dok slika 4.2.2.b pokazuje da su čestice sfernog oblika, veličine nekoliko nanometara. Elektronska difrakcija je pokazala da se radi o fazi hematita, i difrakcioni prstenovi i tačke su indeksirani u skladu sa tom kristalnom strukturom (slika 4.2.2.c). Distribucija čestica po

veličinama je prikazana na slici 4.2.3 i sa nje se vidi da je prosečna veličina čestica oko 4 nm.



Slika 4.2.2. Fotografije dobijene pomoću TEM-a (a) i HRTEM-a (b) sa elektronskom difrakcijom (c) za nanočestični uzorak hematita

$d_{sr}=4$ nm (S400)



Slika 4.2.3. Distribucija nanočestica hematita po veličinama

Dalja evolucija faze hematita sa žarenjem, praćena je pomoću difrakcije rendgenskih zraka, koja je prikazana na slici 4.2.1. Difraktogram uzorka koji je žaren na temperaturi 740°C (S740), pokazuje dva široka pika niskog inteziteta na *Brag*-ovim uglovima $2\theta=33^\circ$ i $2\theta=35,5^\circ$. Posle anize i poređenja sa bazom podataka potvrđeno je da se radi o najintenzivnijim pikovima koji pripadaju kristalnoj strukturi hematita. Ostali difrakcioni pikovi hematita nisu uočeni zbog njihovog malog inteziteta koji je posledica niskog kristaliteta nanočestica, kao i zbog velikog udela amornog SiO_2 u uzorku. Posle žarenja na 900°C (S900) i 1050°C (S1050) uočeno je pojavljivanje novih difrakcionih maksimuma (slika 4.2.1). Njihovom analizom i poređenjem sa bazom podataka utvrđeno je da pripadaju $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazi. Porastom žarenja od 900°C na 1050°C pikovi koji pripadaju $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazi postaju intenzivniji i uži zbog porasta masenog udela ε -faze i veličine čestica. Širina pikova ukazuje da se radi o nanometarskim veličinama čestica, a na osnovu *Scherrer*-ove jednačine (2.5) procenjena je veličina nanočestica koja iznosi 5 nm i 7 nm za S900 i S1050, respektivno.

$$d_{sr}=5 \text{ nm} \quad (\text{S900})$$

$$d_{sr}=7 \text{ nm} \quad (\text{S1050})$$

Na difraktogramima za uzorke žarene na 900°C i 1050°C prisustvo α -Fe₂O₃ faze je takođe potvrđeno, što je i prikazano na slici 4.2.1.

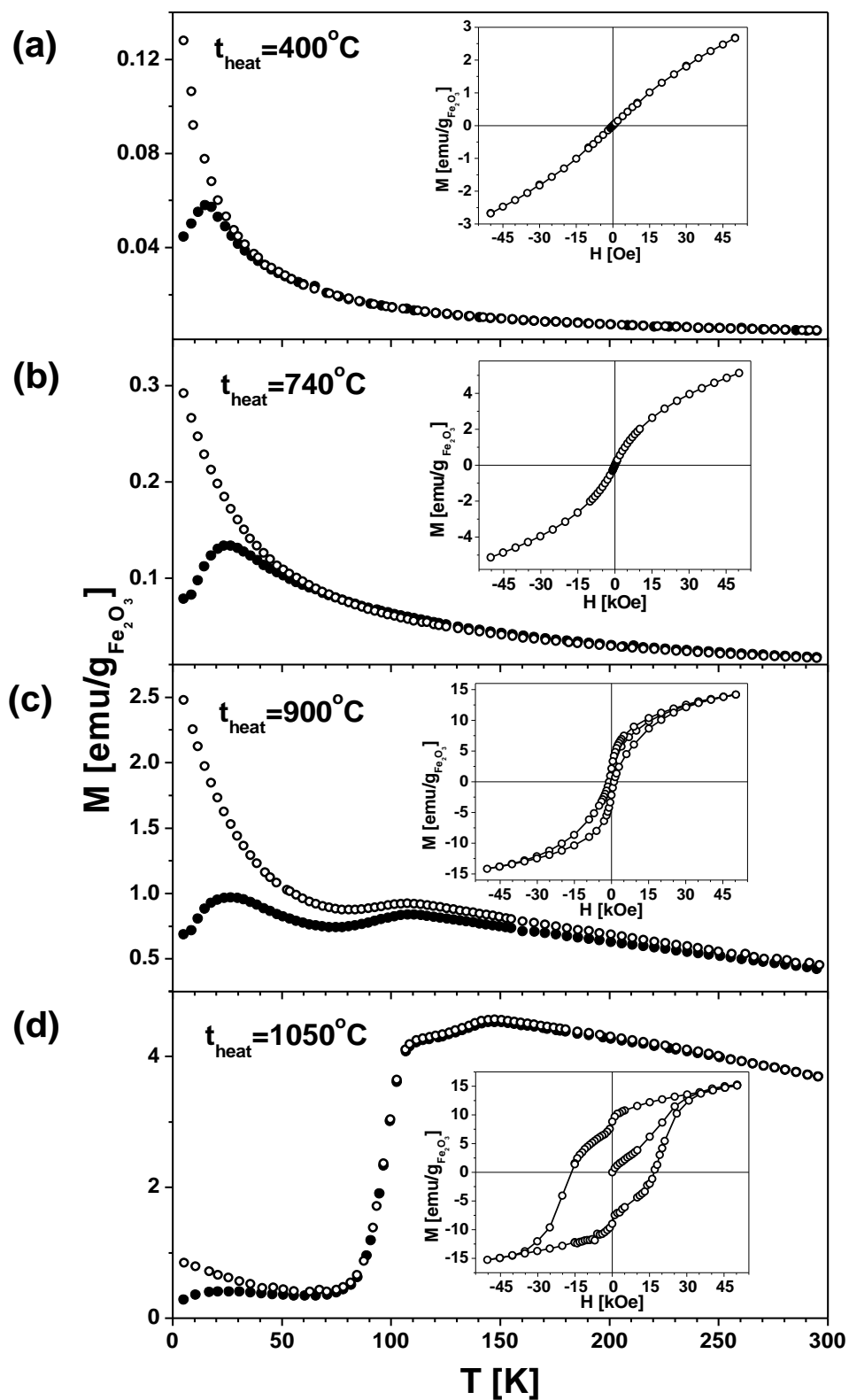
4.2.2. Magnetne karakteristike Fe₂O₃ nanokompozita

Magnetne karakteristika uzoraka su ispitivane pomoću SQUID magnetometra. Temperaturna zavisnost magnetizacije u ZFC i FC režimu u magnetnim poljima jačine 100 Oe i temperaturskom opsegu 2 K-300 K je prikazana na slici 4.2.4 za sve uzorka (S400, S740, S900 i S1050). Merenja magnetizacije u zavisnosti od magnetnog polja u opsegu -5 T do 5 T i na konstantnoj temperaturi T=200 K prikazana su na umecima slike 4.2.4 za sve uzorke. Na slikama 4.2.4.a i 4.2.4.b i njihovim umecima pokazano je tipično ponašanje za jednofazne superparamagnetne materijale kao što su: postojanje jedne temperature blokiranja T_B, ireverzibilnost ZFC i FC magnetizacionih krivih i odsustvo magnetne histerezisne petlje iznad temperature blokiranja T_B (T=200 K). Nepojavljivanje skoka na temperaturi 110 K (karakteristika ε -Fe₂O₃ faze) /5/, kao i superparamagnetno ponašanje (H_C=0 Oe) na temperaturi 200 K (H_C~2 T za ε -Fe₂O₃ fazu) isključuju prisustvo ε -Fe₂O₃ faze u uzorcima S400 i S740.

$$H_C=0 \text{ Oe} \quad (\text{S400})$$

$$H_C=0 \text{ Oe} \quad (\text{S740})$$

ZFC magnetizacione krive za uzorke S400 i S740 imaju uske maksimume (koji su karakteristični za uzorke sa uskom distribucijom čestica) čije pozicije odgovaraju temperaturama blokiranja nanočestica i one su proporcionalne veličinama nanočestica.



Slika 4.2.4. Zavisnost magnetizacije od temperature i magnetnog polja nanokompozitnih uzorka $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ žarenih na označenim temperaturama

$$T_B=14 \text{ K} \quad (\text{S400})$$

$$T_B=24 \text{ K} \quad (\text{S740})$$

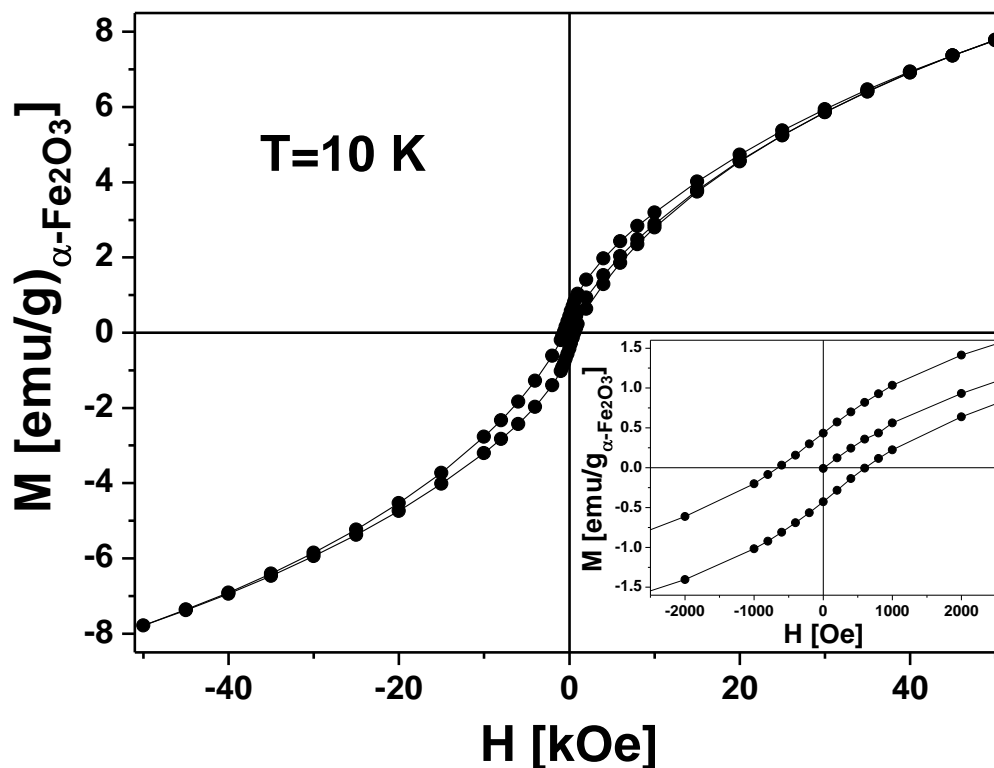
α -Fe₂O₃ faza početnog uzorka S400, koja je određena elektronskom difrakcijom (slika 4.2.2.c), dodatno je potvrđena magnetnim merenjima izotermalne magnetizacije na temperaturama 10 K i 300 K u magnetnim poljima u opsegu -5 T do 5 T pomoću SQUID magnetometra. Rezultati merenja prikazani su na slikama 4.2.5 i 4.2.6. Ispod temperature blokiranja $T_B=14$ K dobijena je histerezisna kriva ($T=10$ K), što je karakteristično za superparamagnetne sisteme. Zapaža se da pri visokim vrednostima magnetnog polja magnetizacija raste linearno ne pokazujući saturaciju, što je karakteristika antiferomagnetnih nanočestičnih materijala [1, 5, 15]. Maksimalna vrednost magnetizacije uzorka S400 u magnetnom polju 5 T i na temperaturi 10 K iznosi $M_{\max}=7,8$ emu/g, što je u skladu sa literaturnim podacima za naočestične sisteme sa hematitom [1, 2, 5, 15, 31].

$$M_{\max}=7,8 \text{ emu/g} \quad (\text{S400})$$

Dobijena histerezisna petlja je simetrična oko inicijalne magnetizacije (slika 4.2.5 umetak) sa vrednostima koercitivnog polja i remanentne magnetizacije $H_C=610$ Oe i $M_r=0,435$ emu/g, respektivno.

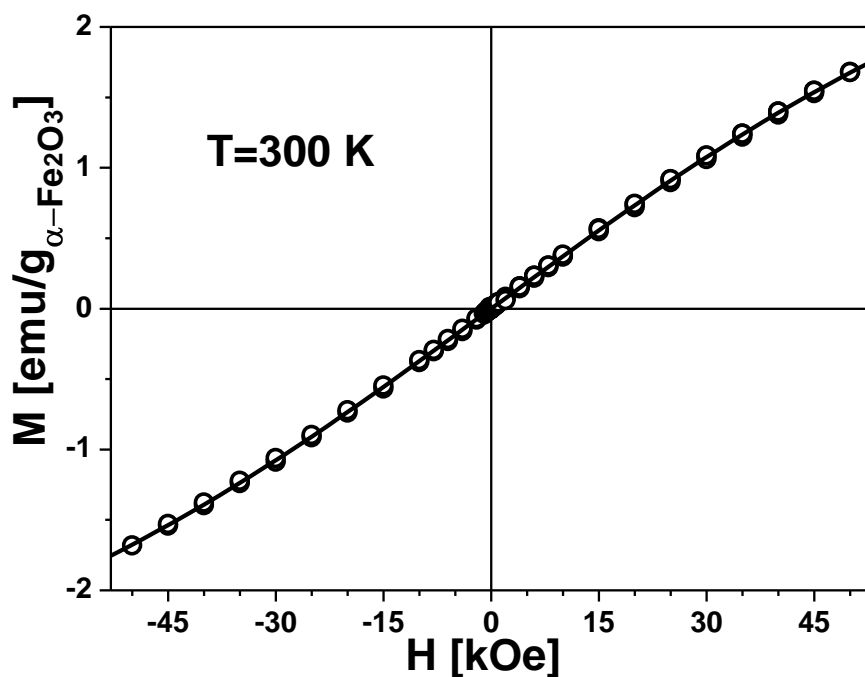
$$H_C=610 \text{ Oe} \quad (\text{S400})$$

$$M_r=0,435 \text{ emu/g} \quad (\text{S400})$$



Slika 4.2.5. Histerezisna petlja na temperaturi $T=10\text{ K}$ za uzorak S400

Ove vrednosti su u saglasnosti sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa hematitom /1, 2, 5/ i značajno se razlikuju od podataka iz literature za nanočestični maghemit i magnetit /4-7, 16/. Potvrda o fazi hematita u uzorku S400 pokazana je i u superparamagnetnom delu iznad temperature blokiranja. Podešavajući *Langeven*-ovu jednačinu (3.5) na podatke merene na temperaturi 300 K dobijena je funkcija prikaza na slici 4.2.6.



Slika 4.2.6. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K. Punom linijom je prikazana Langeven-ova kriva dobijena podešavanjem izraza (3.5) na eksperimentalne vrednosti

Dobijeni parametri su $M_S=4$ emu/g, i $m_p=121 \mu_B$ koji odgovaraju literaturnim podacima za hematit /1, 2, 31/.

$$M_S=4 \text{ emu/g} \quad (\text{S400})$$

$$m_p=121 \mu_B \quad (\text{S400})$$

Vrednosti magnetnog momenta α -Fe₂O₃ nanočestica potiču od neuređene površinske magnetne strukture gde nema kompenzovanja spinskih magnetnih momenata i postojanja nepotpune kompenzacije magnetnih momenata u antiferomagnetnom jezgru nanočestica /1, 2, 5/. Koristeći dobijene vrednosti za M_S , m_p i uzimajući vrednosti za elementarnu ćeliju hematita iz baza podataka pomoću izraza (4.1) određen je srednji prečnik čestica, i on iznosi $d=4,6$ nm.

$$d_{\text{Lang}}=4,6 \text{ nm} \quad (\text{S400})$$

Ova vrednost dobijena pomoću magnetnih merenja i *Langevin*-ove teorije odlično se slaže sa srednjim prečnikom dobijenim pomoću TEM i HRTEM merenja i potvrđuje fazu hematita u uzorku S400. Posle žarenja na 900°C, uzorak S900, u ZFC i FC magnetizacionoj krivoj pojavljuje se dodatni pik na temperaturi $T_C=110 \text{ K}$ (slika 4.2.4.c).

$$T_C=110 \text{ K} \quad (\text{S900})$$

Magnetna histerezisna petlja na 200 K za uzorak S900 pokazuje koercitivno polje $H_C=1100 \text{ Oe}$ (slika 4.2.4.c, umetak). Vrednosti za saturacionu magnetizaciju i remanentnu magnetizaciju iznose $M_S=17,58 \text{ emu/g}$ i $M_r=2,32 \text{ emu/g}$, respektivno.

$$H_C=1100 \text{ Oe} \quad (\text{S900})$$

$$M_S=17,58 \text{ emu/g} \quad (\text{S900})$$

$$M_r=2,32 \text{ emu/g} \quad (\text{S900})$$

Temperatura od 110 K na kojoj je uočen pik u ZFC i FC magnetizaciji, za uzorak S900 (slika 4.2.4.c), je dobro poznata u literaturi kao prelaz između dve magnetne strukture kod $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faze, koja se manifestuje ošrim skokom magnetizacije na toj temperaturi /51-55/. Ova činjenica, zajedno sa pojavom histerezisne petlje i rezultatima dobijenim difrakcijom x-zraka, potvrđuje formiranje $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faze u uzorku S900. Može se primetiti i maksimum u ZFC magnetizacionoj krivoj na temperaturi od 26 K, koji odgovara temperaturi blokiranja za nanočestice hematita u uzorku S900.

$$T_B=26 \text{ K} \quad (\text{S900})$$

Vrednost temperature blokiranja za uzorak S900 je veća od temperature blokiranja uzorka S740, što ukazuje na porast nanočestica usled žarenja na višoj temperaturi uzorka S900, a to je i očekivano /7/.

Žarenjem uzorka na temperaturi 1050°C (S1050) dolazi do velikih promena magnetnih karakteristika koje su jasno vidljive u merenjima zavisnosti magnetizacije od temperature $M(T)$ i magnetnog polja $M(H)$. U zavisnosti magnetizacije od temperature (slika 4.2.4.d) jasno se uočava oštar skok na temperaturi 110 K, koji postiže svoj maksimum na temperaturi od 150 K, posle čega dolazi do postepenog opadanja magnetizacije, što je karakteristično magnetno ponašanje ε -Fe₂O₃ faze /5, 51-54/.

$$T_C=110 \text{ K} \quad (\text{S1050})$$

$$T_{C2}=150 \text{ K} \quad (\text{S1050})$$

Temperatura blokiranja u ZFC magnetizacionoj krivoj na nižim temperaturama je i dalje vidljiva što ukazuje na prisustvo α -Fe₂O₃ faze, čije prisustvo je uočeno i na difraktogramu (slika 4.2.1, uzorak žaren na 1050°C). Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja $M(H)$ za uzorak S1050 (slika 4.2.4.d, umetak) na temperaturi 200 K pokazuje veoma visoke vrednosti koercitativnog polja, saturacione i remanentne magnetizacije, čije su vrednosti $H_C=17000$ Oe, $M_S=20,66$ emu/g i $M_r=8,82$ emu/g, respektivno. Ove vrednosti magnetnih parametara jasno ukazuju na prisustvo ε -Fe₂O₃ faze.

$$H_C=17000 \text{ Oe} \quad (\text{S1050})$$

$$M_S=20,66 \text{ emu/g} \quad (\text{S1050})$$

$$M_r=8,82 \text{ emu/g} \quad (\text{S1050})$$

Porast saturacione magnetizacije M_S , remanentne magnetizacije M_r i koercitativnog polja H_C za uzorake S900 i S1050 u poređenju sa uzorcima koji su žareni na nižim temperaturama (tabela 4.2.1) jasno pokazuje formiranje ε -Fe₂O₃ faze i porast njenog

masenog udela u uzorcima S900 i S1050 na račun α -Fe₂O₃ faze. Eksperimentalni rezultati su pregledno predstavljeni u tabeli 4.2.1.

Tabela 4.2.1 Dobijene vrednosti magnetnih parametara u ispitivanim uzorcima

Uzorak	Sastav uzorka	T _B (K)	T _C (K)	H _C (Oe) T= 200 K	M _S (emu/g) T=200 K	M _r (emu/g) T=200 K
S400	α -Fe ₂ O ₃	14	nema	0	4,45	0
S740	α -Fe ₂ O ₃	24	nema	0	7,55	0
S900	α -Fe ₂ O ₃ + ε -Fe ₂ O ₃	26	110	1100	17,58	2,32
S1050	α -Fe ₂ O ₃ + ε -Fe ₂ O ₃	28	110	17000	20,66	8,82

Rezultati koji su dobijeni u ovom delu rada jasno pokazuju da su nanočestice α -Fe₂O₃ faze prosečne veličine zrna 4 nm koje se nalaze u amorfnoj matrici silicijum-dioksida stabilne do temperature 740°C (S740). Fazna transformacija α -Fe₂O₃ faze u ε -Fe₂O₃ fazu, α -Fe₂O₃→ ε -Fe₂O₃, počinje na temperaturi 900°C (S900) i dalje formiranje ε -Fe₂O₃ faze se nastavlja na temperaturi 1050°C (S1050).

α -Fe₂O₃→ ε -Fe₂O₃

Magnetne karakteristike uzorka žarenog na 1050°C su tipične za ε -Fe₂O₃ fazu i zajedno sa difrakcionim merenjima potvrđuju njeno formiranje. Eksperimentalni rezultati (difrakcija x-zraka, TEM, SQUID) su jasno pokazala formiranje ε -Fe₂O₃ faze iz nanočestičnog hematita, što predstavlja potpuno nov način formiranja ε -Fe₂O₃ faze i značajan doprinos daljem istraživanju ove faze. α -Fe₂O₃ faza je najstabilnija faza oksida gvožđa koja se dobija temperaturskim tretmanom iz drugih faza (γ -Fe₂O₃, ε -Fe₂O₃ i β -Fe₂O₃) /5/. Prethodni rezultati pokazuju da α -Fe₂O₃ faza u matrici silicijum dioksida nije

stabilna ukoliko su čestice veoma sitne oko 4 nm i da je na višim temperaturama stabilnija ε - Fe₂O₃ faza za takav sistem.

4.3. Nanočestični maghemit

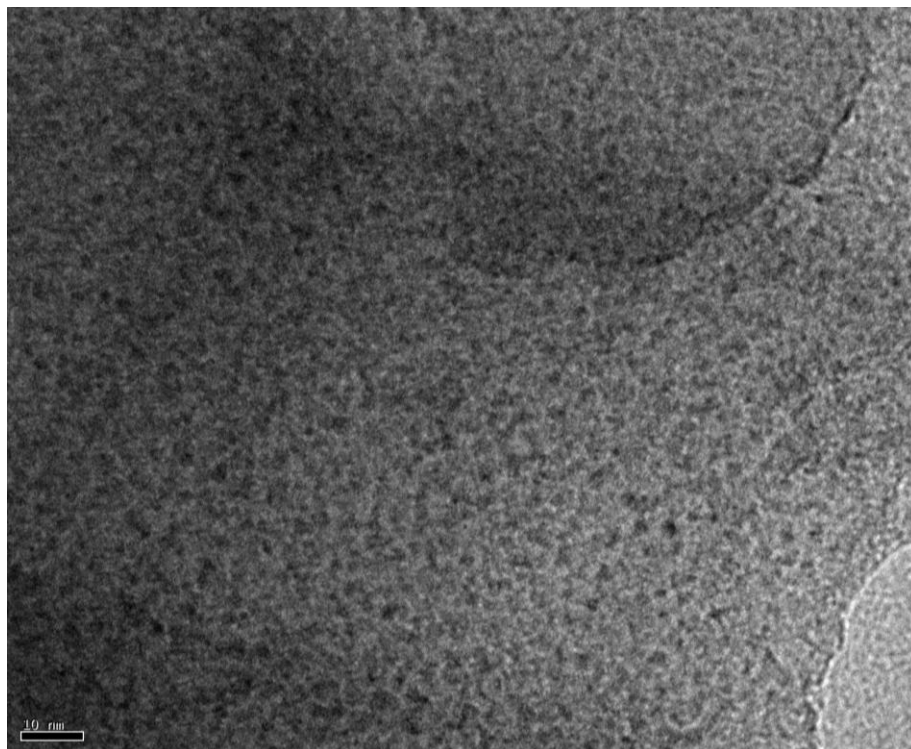
4.3.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Ovaj odeljak je posvećen neinteragujućim nanočesticama maghemita (γ -Fe₂O₃) u amorfnoj matrici silicijum dioksida sa izrazito niskim temperaturama blokiranja T_B koje su među najnižim za nanočestične materijale.

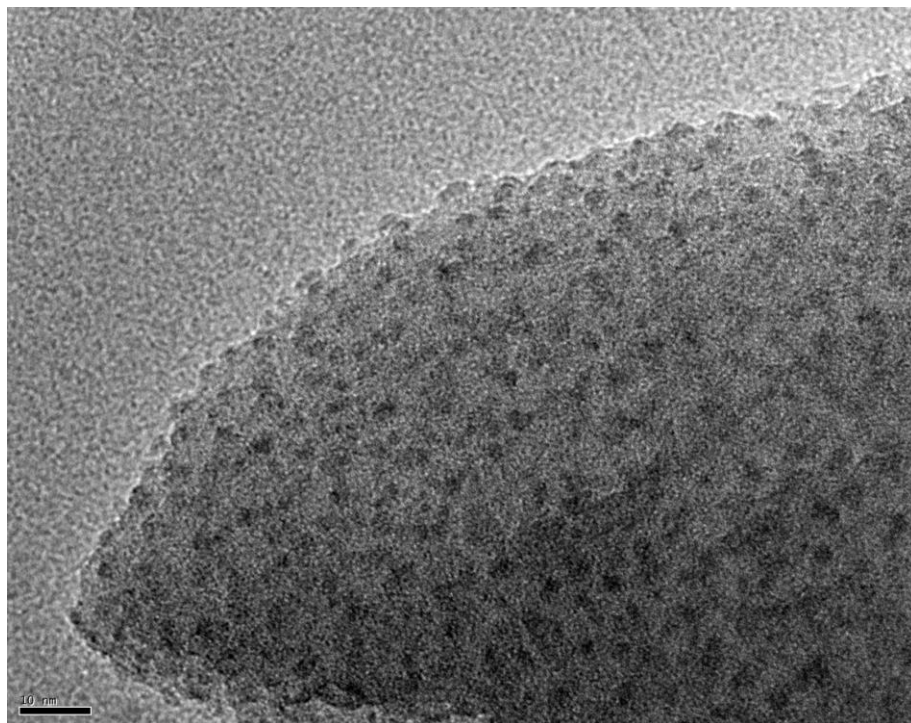
Nanočestični maghemit (γ -Fe₂O₃) sintetisan je sol-gel postupkom korišćenjem gvožđe nitrata Fe(NO₃)₃·9H₂O, etanola CH₃CH₂OH, TEOS-a (tetraetilortosilikat, Si(OCH₂CH₃)₄) i azotne kiseline HNO₃ kao polaznih supstanci. Molarni odnosi etanola prema TEOS-u i vode prema TEOS-u uzeti su 5:1 i 12:1, respektivno. Konačni maseni udeo maghemita u uzorku izabran je da bude 10%. Posle mešanja rastvora podešena je pH vrednost na 2. Dobijeni gel je sušen deset dana na temperaturi do 100°C, zatim je žaren na temperaturama od 740°C i 900°C u vazduhu 5 sati. Ovako dobijeni uzorci su usitnjeni u prah, a potom su izvršena merenja. Oznake koje će biti korišćene u daljem tekstu za uzorke žarene na 740°C i 900°C biće M740 i M900, respektivno.

Snimanja difraktograma izvršena su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Phillips PW 1050*. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode K $\alpha_{1/2}$, talasnih dužina $\lambda_1=1,5405$ Å i $\lambda_2=1,5443$ Å. Snimanje je izvršeno sa korakom 0,02° i ekspozicijom 40 s po koraku. Analizom difraktograma nisu uočeni maksimumi pomoću kojih bi bile identifikovane faze uzoraka, zbog toga je identifikacija faza uzoraka morala biti utvrđena nekom drugom eksperimentalnom tehnikom.

Veličine nanočestica i kristalne faze određene su pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa TEM-a i visokorezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HRTEM-a) za oba uzorka. Fotografije TEM-a i HRTEM-a i odgovarajuća elektronska difrakcija za S740 su prikazane su na slikama 4.3.1, 4.3.2 i 4.3.3.



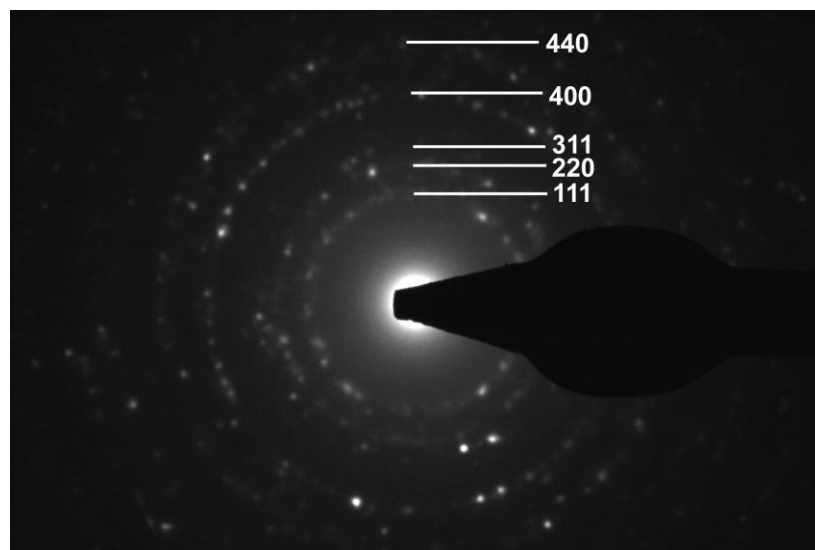
Slika 4.3.1. Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak M740



Slika 4.3.2. Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak M740

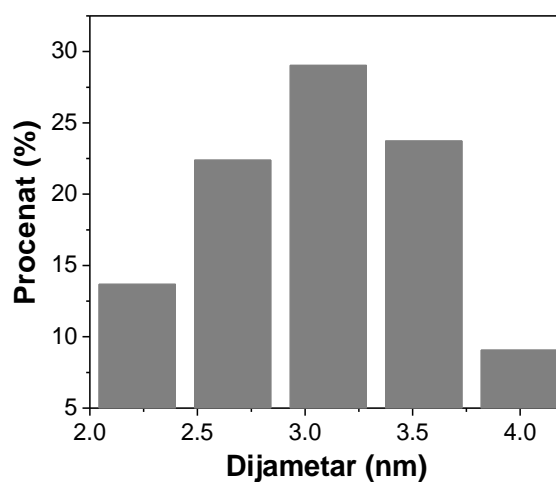
Na slikama 4.3.1 i 4.3.2 vidimo amorfnu silicijum-dioksid u kome su ravnomerno raspoređene nanočestice (uzorak M740). Čestice su sfernog oblika, veličine oko 3 nm sa

uskom distribucijom po veličini i ravnomerno su raspoređene u amorfnom silicijum dioksidu bez aglomeracije. Elektronska difrakcija za uzorak M740 je potvrdila da se radi o fazi maghemita (slika 4.3.3) i svi prstenovi/tačke su indeksirani u skladu sa strukturom maghemita.



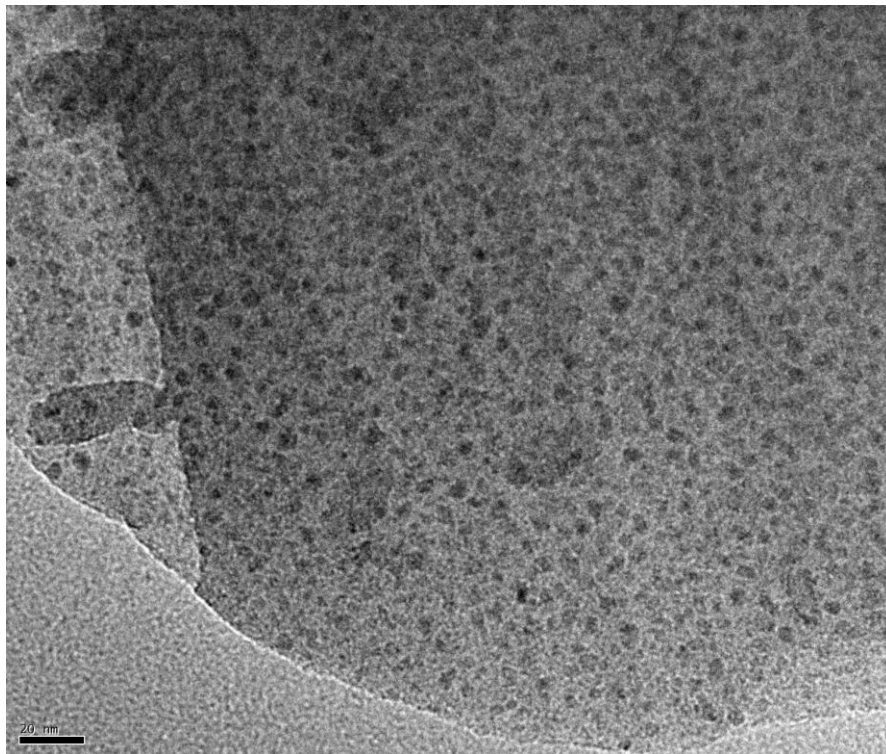
4.3.3. Elektronska difrakcija za uzorak M740

Distribucija nanočestica po veličinama za uzorak M740 je prikazana na slici 4.3.4 gde se vidi srednja veličina čestica oko 3 nm.

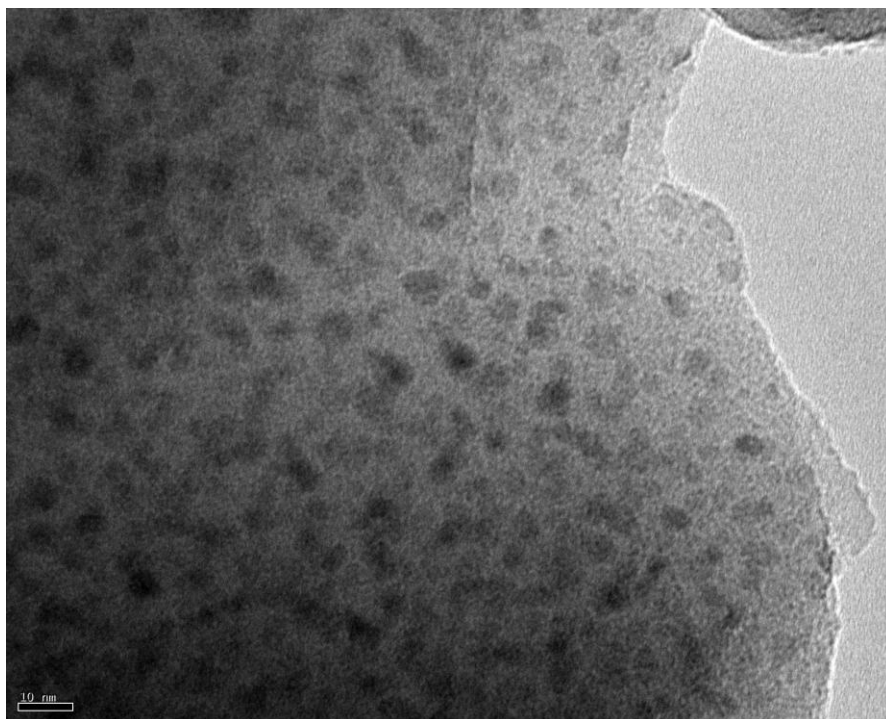


Slika 4.3.4. Distribucija nanočestica hematita po veličinama za uzorak M740

Fotografije TEM-a i HRTEM-a za uzorak M900 su prikazane na slikama 4.3.5 i 4.3.6.

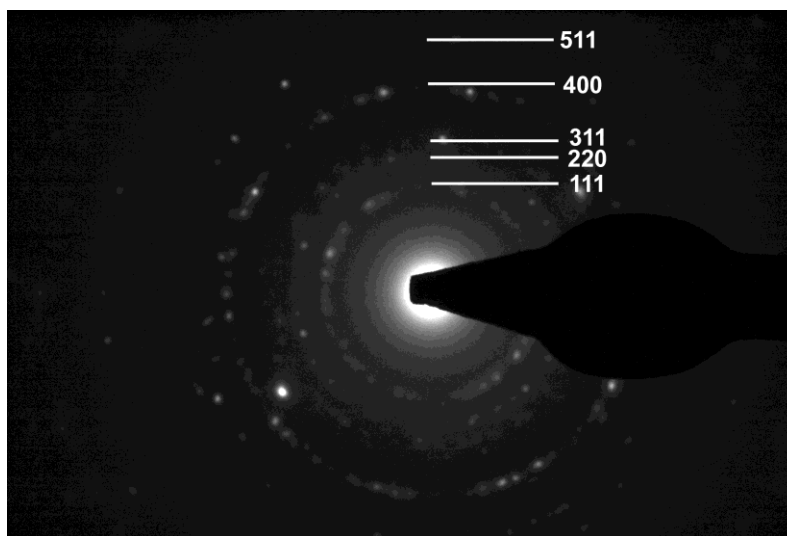


Slika 4.3.5. Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak M900



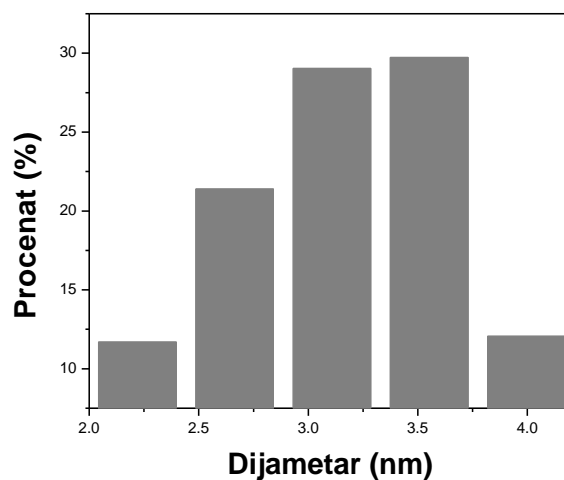
Slika 4.3.6. Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak M900

Na slikama 4.3.5 i 4.3.6 za uzorak S900 se jasno vide sferne nanočestice koje su ravnomerno raspoređene u amorfnoj matrici. Elektronska difrakcija (slika 4.3.7) je pokazala da se radi o fazi maghemita i u skladu sa njom su indeksirani difrakcioni prstenovi i tačke.



4.3.7. Elektronska difrakcija za uzorak M900

Distribucija čestica po veličini za uzorak M900 je prikazana na slici 4.3.8, sa koje se vidi da se radi o uskoj distribuciji čestica po veličinama oko veličine 3,5 nm.



Slika 4.3.4. Distribucija nanočestica hematita po veličinama za uzorak M900

d=3 nm (S740)

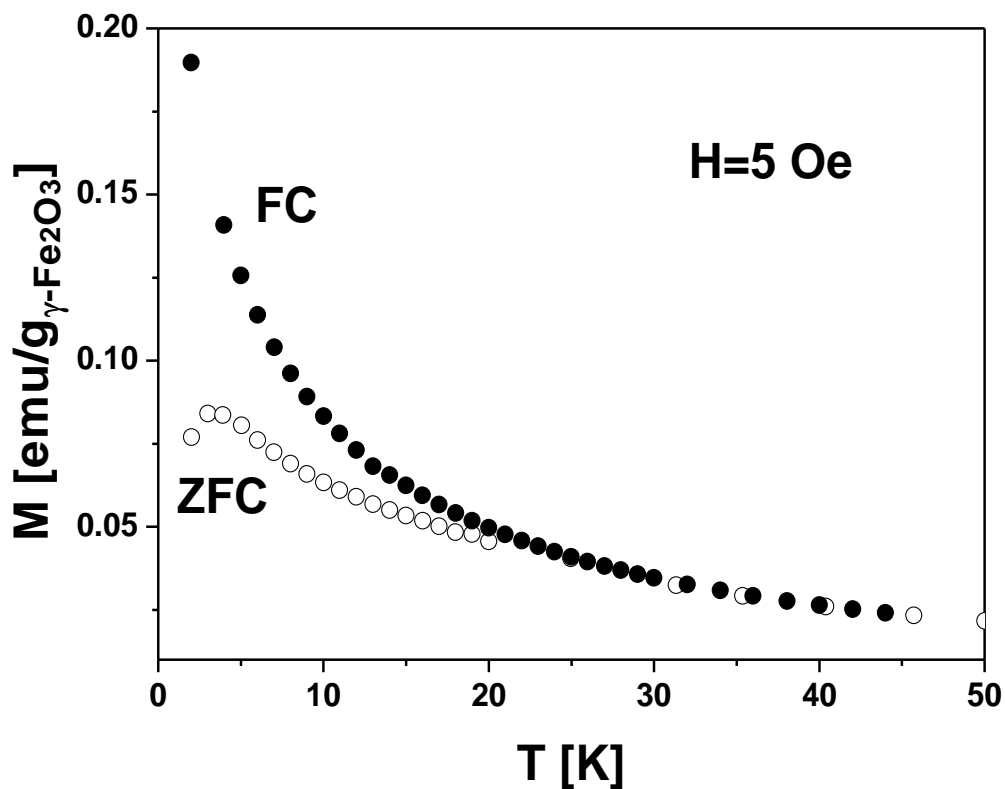
d=3,5 nm (S900)

4.3.2. Magnetne osobine nanočestičnog maghemita

ZFC i FC merenja magnetizacije pri konstantnom magnetnom polju $H=5$ Oe u temperaturnom intervalu 2–50 K, za uzorke S740 i S900, su prikazana na slikama 4.3.9 i 4.3.10, respektivno. Oba uzorka pokazuju uske maksimume u ZFC magnetizacionim krivim na izrazito niskim temperaturama, koji odgovaraju temperaturama blokiranja. Za uzorak S740 ona iznosi $T_B=3$ K, a za uzorak S900 $T_B=6$ K.

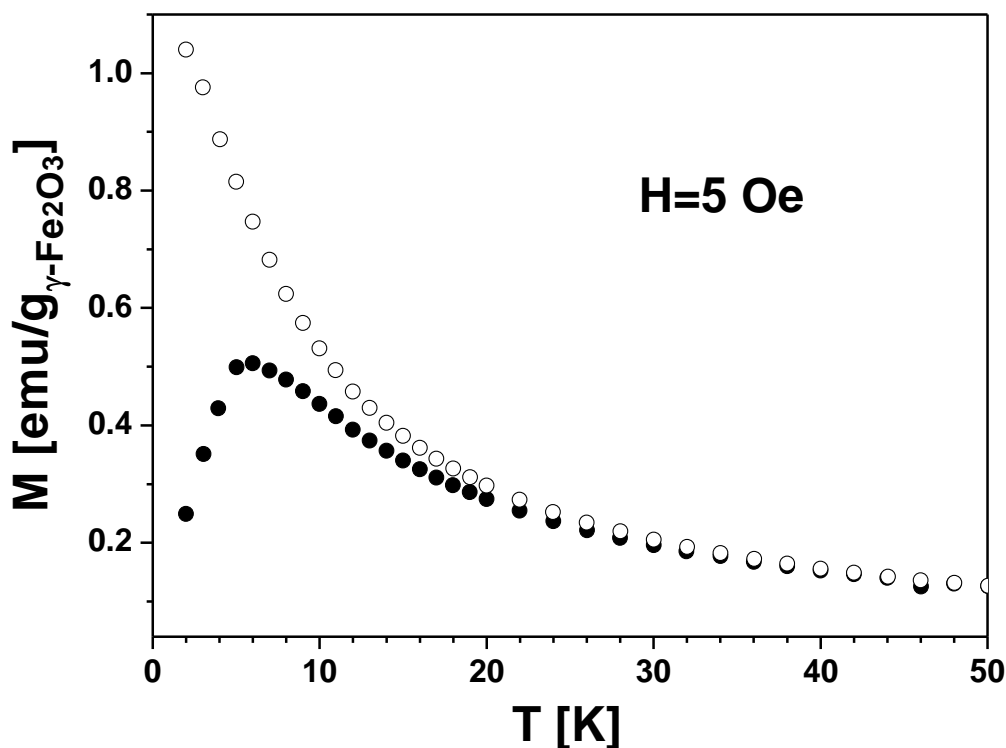
$T_B=3$ K (S740)

$T_B=6$ K (S900)



Slika 4.3.9. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak M740 (ZFC i FC merenja) u magnetom polju jačine 5 Oe

Ove vrednosti za temperature blokiranja T_B su među najnižim do sada objavljenim u literaturi za nanočestične materijale [5, 95]. Ovde treba naglasiti i velike probleme pri merenjima ZFC i FC magnetizacije koji su pratili ovaj eksperiment. Razlog su veoma niske temperature blokiranja (bliske najnižoj temperaturi koju može da ostvari SQUID magnetometar $T_{\min} \approx 2$ K) i velika osetljivost uzoraka na magnetno polje. Zbog velike osetljivosti su eksperimenti zavisnosti magnetizacije od temperature izvedeni primenom veoma niskih magnetnih polja $H=5$ Oe.



Slika 4.3.10. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak M900 (ZFC i FC merenja) u magnetom polju jačine 5 Oe

Temperature ireverzibilnosti su takođe niske i iznose za uzorke $T_{\text{irr}}=20$ K i $T_{\text{irr}}=28$ K za uzorke S740 i S900, respektivno (slike 4.3.9 i 4.3.10).

$T_{\text{irr}}=20$ K (S740)

$T_{\text{irr}}=28$ K (S900)

Ove vrednosti za T_{irr} pokazuju da nije došlo do formiranja većih nanočestica u uzorcima, tj. ukazuju na usku distribuciju nanočestica po veličinama, što je i pokazano na TEM fotografijama za oba uzorka. Sa slika se može uočiti i oštar pad u ZFC magnetizacionim krivim ispod temperatura blokiranja T_B , kao i oštar rast magnetizacije u FC magnetizacionim krivim iznad T_B . Ovakvo ponašanja je karakteristično za nanočestične materijale sa neinteragujućim česticama [1, 6, 7, 96]. Porast temperature blokiranja i temperature ireverzibilnosti u uzorku S900 pokazuje da nanočestice imaju veću energiju anizotropije, tj. veću veličinu čestica [7]. Veća razlika $T_{irr}-T_B$ kod uzorka S900 pokazuje da je i distribucija nanočestica po veličinama veća u uzorku S900.

$$T_{irr}-T_B=17 \text{ K} \quad (\text{S740})$$

$$T_{irr}-T_B=22 \text{ K} \quad (\text{S900})$$

Ovi rezultati se slažu sa rezultatima dobijenim transmisivnom elektronskom mikroskopijom i potvrđuju da se ispitivani uzorci sastoje od nanočestice malih dimenzija sa uskom distribucijom nanočestica po veličinama.

Ispod temperature blokiranja $T=2 \text{ K}$ histerezisna petlja je dobijena za oba uzorka. Zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja na temperaturi 2 K za uzorke M740 i M900 prikazana je na slikama 4.3.11 i 4.3.12, respektivno. Sa slika su određene vrednosti koercitativnih polja H_C i one iznose 900 i 400 Oe za uzorke M740 i M900, respektivno.

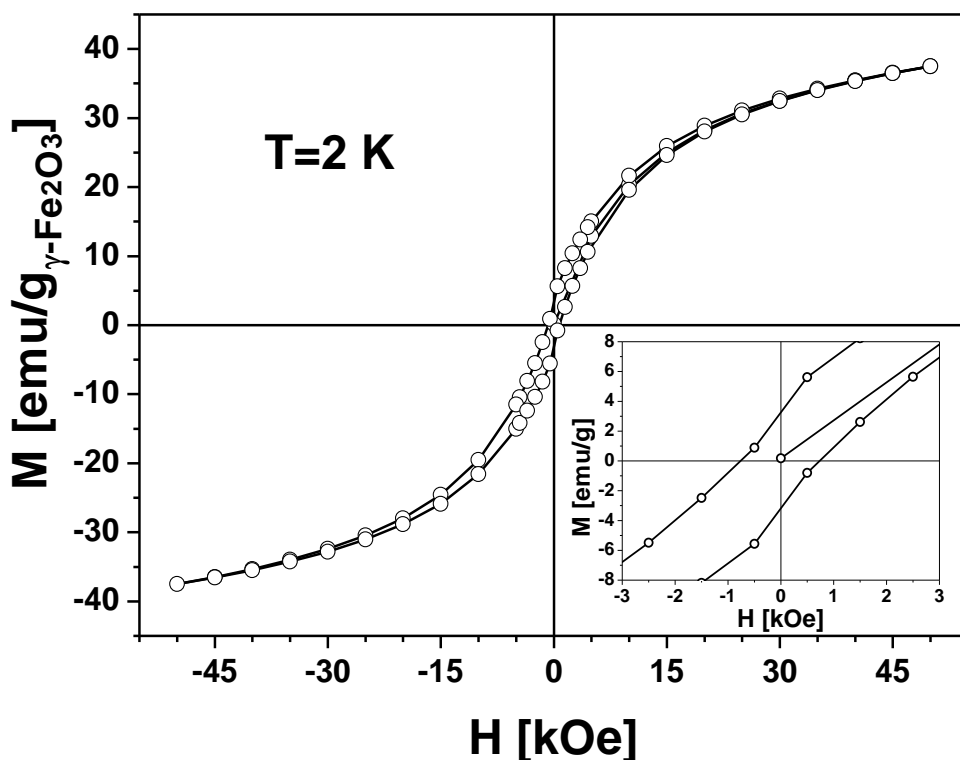
$$H_C=900 \text{ Oe} \quad (\text{S740})$$

$$H_C=400 \text{ Oe} \quad (\text{S900})$$

Sa slika 4.3.11 i 4.3.12 su takođe određene i vrednosti za remanentnu magnetizaciju koje iznose 4 emu/g i 15 emu/g za S740 i S900, respektivno.

$$M_r=4 \text{ emu/g} \quad (\text{S740})$$

$$M_r=15 \text{ emu/g} \quad (\text{S900})$$



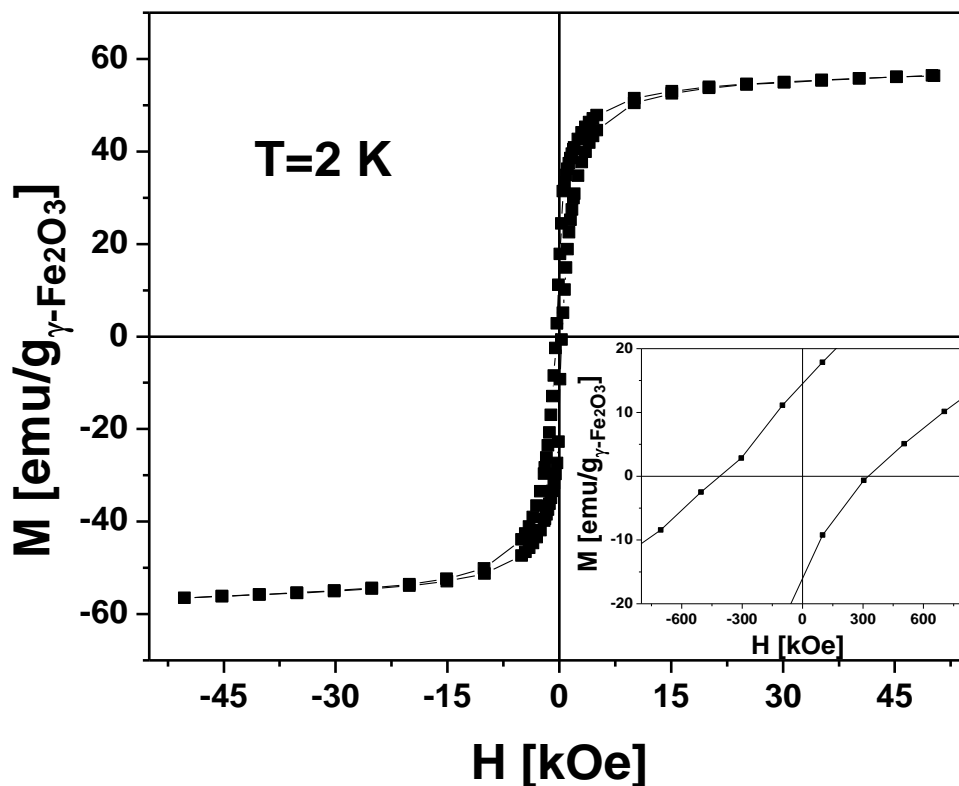
Slika 4.3.11. Histerezisna petlja na temperaturi $T=2$ K za uzorak M740

Saturaciona magnetizacija je određena ekstrapolacijom zavisnosti M od $1/H$. Dobijene vrednosti su za uzorak S740 $M_S=43$ emu/g i za uzorak S900 $M_S=67$ emu/g.

$$M_S=43 \text{ emu/g} \quad (\text{S740})$$

$$M_S=67 \text{ emu/g} \quad (\text{S900})$$

Dobijene vrednosti za saturacionu magnetizaciju su manje od vrednosti za maghemit visokog kristaliniteta, koja iznosi $M_S=80$ emu/g /88/. Glavni razlog smanjenja su površinski efekti, odnosno neuređenost spinskih magnetnih momenata na površini čestica. Kod nanočestičnog maghemita se moraju uzeti u obzir i defekti u unutrašnjosti čestica koji takođe utiču na smanjenje saturacione magnetizacije /4, 16, 42, 96-100/. Vrednost saturacione magnetizacije koja je dobijena za uzorak S900 je među najvećim dobijenim za nanočestice veličine 3,5 nm, što ukazuje na nanočestice bez unutrašnjih defekata i sa veoma tankim površinskim neuređenim slojem.



Slika 4.3.12. Histerezisna petlja na temperaturi $T=5\text{ K}$ za uzorak M900

Debljina ovog površinskog neuređenog sloja (kore) može se proceniti pomoću izraza /102/:

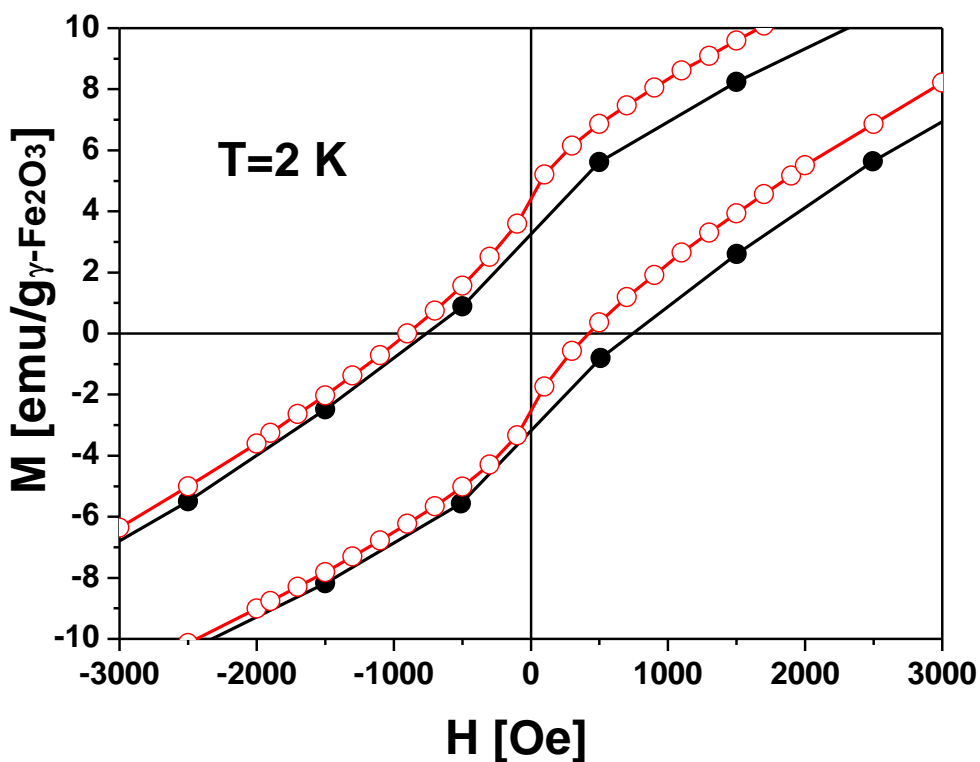
$$M_s(d) = M_s(\text{balk}) \left(1 - \frac{6t}{d}\right) \quad (5.2)$$

gde $M_s(d)$ i $M_s(\text{balk})$ predstavljaju saturacione magnetizacije nanočestica prečnika d i balka, d -prečnik nanočestica i t -debljina kore (površinskog neuređenog sloja). Koristeći vrednosti saturacione magnetizacije za balk i za nanočestične uzorke (S740 i S900) dobili smo debljinu kore (površinskog neuređenog sloja) za nanočestične uzorke i ona iznosi za uzorak M740 $t_1=0,23\text{ nm}$, a za uzorak M900 $t_2=0,08\text{ nm}$. Iz ovih vrednosti vidimo da uzorak M740 ima znatno deblju neuređenu koru, što je i očekivano na osnovu vrednosti saturacione magnetizacije.

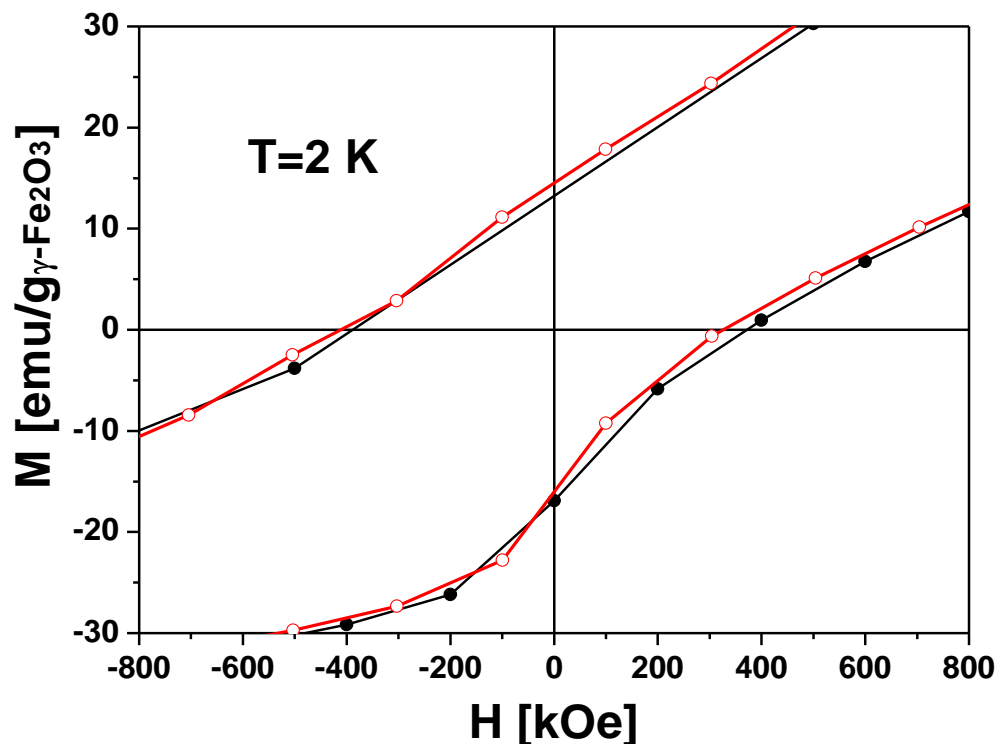
$$t_1=0,23 \text{ nm} \quad (\text{S740})$$

$$t_2=0,08 \text{ nm} \quad (\text{S900})$$

Kod nanočestičnih materijala zbog različitog magnetnog uređenja unutrašnjeg jezgra i površinskog sloja javlja se efekat transliranja histerezisne petlje u FC režimu merenja histerezisne petlje. FC histerezisna petlja se meri posle hlađenja uzorka sa sobne temperature u magnetnom polju od 5 T. Ovo je prikazano na slikama 4.3.13 i 4.3.14. Za uzorak M740 je primećeno značajno pomeranje FC histerezisne petlje, dok kod uzorka M900 ono nije primećeno što je posledica izuzetno tankog površinskog sloja /4/.



4.3.13. FC histerezisna petlja na malim magnetnim poljima za uzorak M740



4.3.14. FC histerezisna petlja na malim magnetnim poljima za uzorak M900

Urađena su i merenja zavisnosti magnetizacije od magnetnog polja u superparamagnetnom delu. Jasno je uočeno da se oba uzorka nalaze u superparamagnetnom stanju na temperaturi od $T=300$ K, tj. koercitivna polja su jednaka nuli. Podešavanjem *Langeven*-ove funkcije na eksperimentalne podatke dobijene su vrednosti M_S , m_p i d za oba uzorka. Eksperimentalni rezultati i fitujuća kriva su prikazani na slikama 4.3.15 i 4.3.16.

$$M_S=21,2 \text{ emu/g} \quad (\text{M740})$$

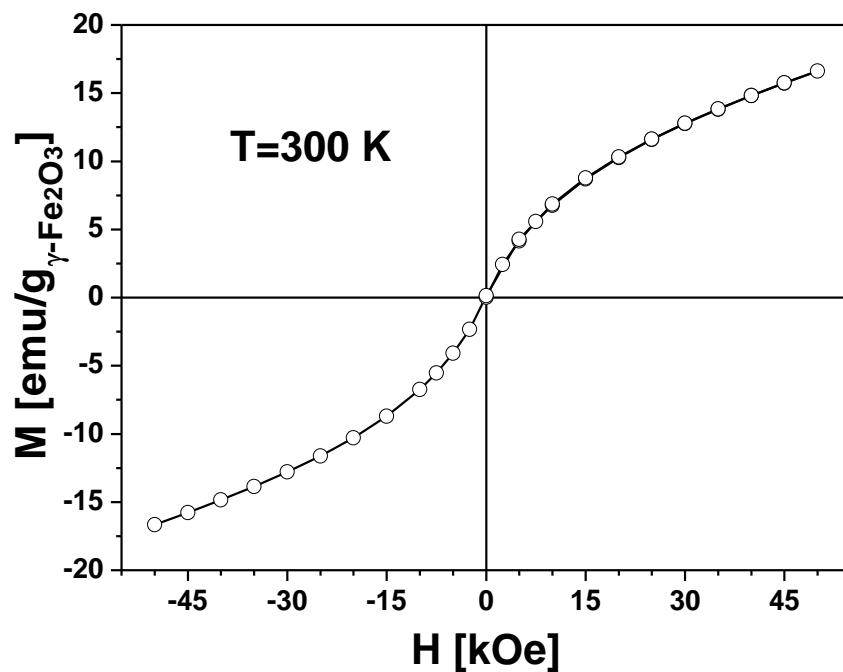
$$m_p=640 \mu_B \quad (\text{M740})$$

$$d=3,2 \text{ nm} \quad (\text{M740})$$

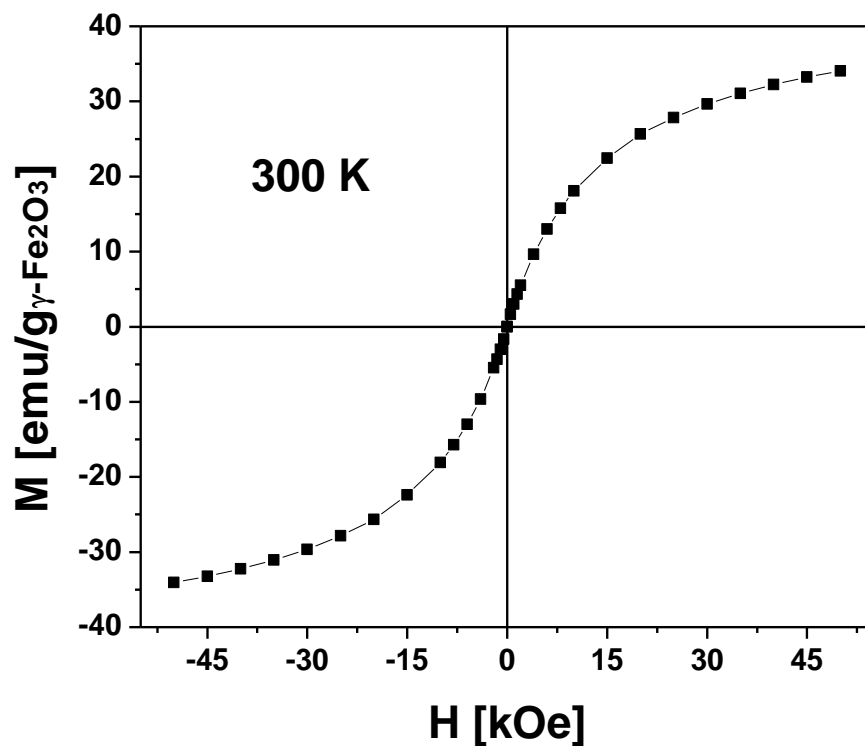
$$M_S=37,3 \text{ emu/g} \quad (\text{M900})$$

$$m_p=890 \mu_B \quad (\text{M900})$$

$$d=3,8 \text{ nm} \quad (\text{M900})$$



Slika 4.3.15. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K za uzorak M740. Punom linijom je prikazana Langeven-ova kriva dobijena podešavanjem izraza (3.5) na eksperimentalne vrednosti

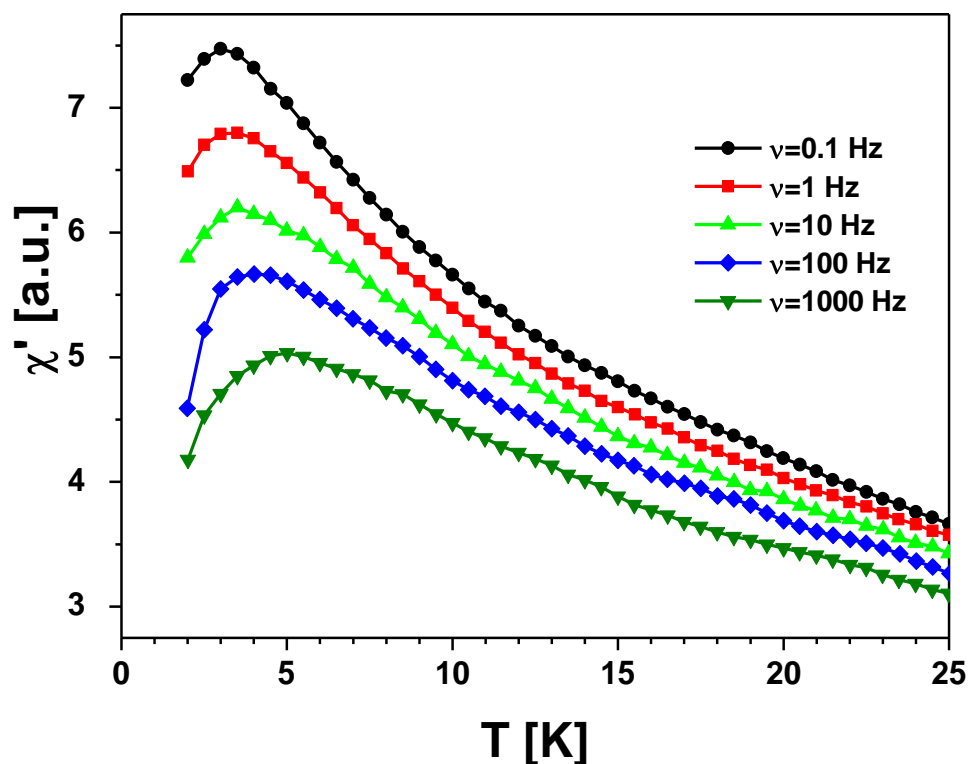


Slika 4.3.15. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K za uzorak M900. Punom linijom je prikazana Langeven-ova kriva dobijena podešavanjem izraza (3.5) na eksperimentalne vrednosti

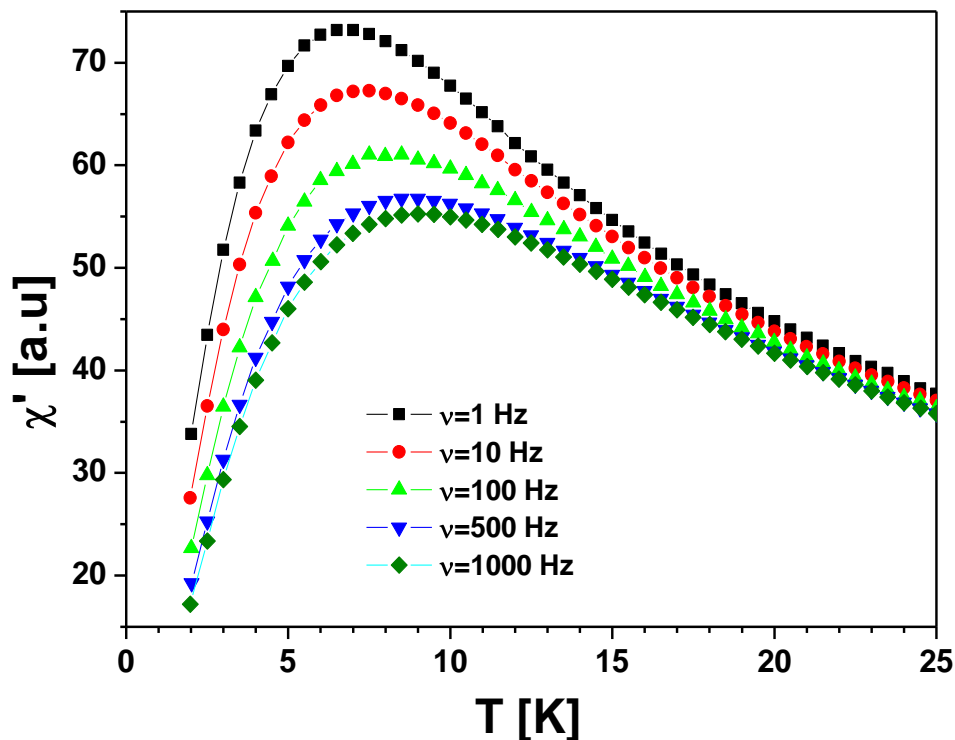
Vrednosti koje su dobijene za dijemetre nanočestica iz magnetnih merenja odlično se slažu sa vrednostima dobijenim TEM merenjima. Vrednost magnetnog momenta nanočestica u uzorku M900 je veća nego u uzorku S740, što je očekivano zbog tanjeg neuređenog površinskog sloja.

4.3.3. Merenja AC susceptibilnosti

Ispitivanja prisustva interakcija između nanočestica u ispitivanim uzorcima sa maghemitom, M740 i M900, urađena su merenjima AC susceptibilnosti na pet različitih frekvence magnetnog polja u opsegu od 1-1000 Hz koja su prikazana na slikama 4.3.17 i 4.3.18. Merenja su vršena u temperaturskom opsegu koji uključuje temperature blokiranja (2-25 K), koje su određene iz ZFC magnetizacionih krivi.



Slika 4.3.17. Temperaturna zavisnost realnog dela χ' AC susceptibilnosti nanočestičnog maghemita uzorak M740 za različite frekvence primenjenog AC magnetnog polja



Slika 4.3.18. Temperaturna zavisnost realnog dela χ' AC susceptibilnosti nanočestičnog maghemita uzorak M900 za različite frekvence primenjenog AC magnetnog polja

Sa slika 4.3.17 i 4.3.18 možemo videti da realni delovi susceptibilnosti $\chi'(T)$ zavise od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja. Maksimumi krivih koji odgovaraju temperaturama blokiranja pomeraju se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvence, dok visine maksimuma opadaju što je karakteristika nanočestičnih sistema. Iznad temperatura blokiranja vrednost χ' opada sa povećanjem temperature zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere koja zadržava magnetni moment u pravcu ose lake magnetizacije. Sa druge strane, ispod temperature blokiranja vrednost χ' opada sa smanjenjem temperature zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije.

Za potvrdu neinteragujućih nanočestica možemo koristiti empirijski parametar $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log v)$, gde T_B predstavlja srednju vrednost temperatura blokiranja za date frekvence, ΔT_B -razliku između maksimalne i minimalne vrednosti za T_B , dok $\Delta \log v$ označava razliku između maksimalnog i minimalnog dekadnog logaritma frekvence.

Pri tome je dobijeno:

$$C_1=0,1 \quad (S740)$$

$$C_1=0,1 \quad (S900)$$

Podaci iz literature za empirijski parametar C_1 u slučaju neinteragujućih čestica imaju vrednosti približno 0,1 /83/, i ona se smanjuju sa porastom interakcija među česticama /93/. Vrednosti koje su dobijene za uzorke M740 i M900 odgovaraju literaturnim podacima za empirijski parametar C_1 za slučaj neinteragujućih nanočestica /83, 95/, što potvrđuje da se u ovom slučaju radi o neinteragujućim sistemima. Dobijene su vrednosti koje odgovaraju neinteragujućim nanočesticama, što se moglo i očekivati na osnovu TEM merenja (slike 4.3.1, 4.3.2, 4.3.5 i 4.3.6) koja su pokazala dobru disperziju i izolovanost nanočestica. Magnetni parametri su u interagujućim sistemima na kompleksan način povezani sa veličinama nanočestica i interakcijama između njih, tako da su sistemi sa neinteragujućim nanočesticama mnogo podesniji za proučavanje njihovih magnetnih karakteristika. Veoma niske temperature blokiranja koje su dobijene u ispitivanim uzorcima ($T_B=3$ K i $T_B=6$ K) su posledica malih dimenzija nanočestica i odsustva interakcija među njima. Eksperimentalni rezultati su predstavljeni u tabeli 4.3.1.

Tabela 4.3.1 Dobijene vrednosti magnetnih parametara u ispitivanim uzorcima

Uzorak	d (nm)	t (nm)	T_B (K)	T_{irr} (K)	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	m_p (μ_B)	C_1
M740	3	0,23	3	20	900	43	4	640	0,1
M900	3,5	0,08	6	28	400	67	15	890	0,1

5. Zaključak

Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnih feri-oksida (α - Fe_2O_3 (hematita), γ - Fe_2O_3 (maghemita) i ε - Fe_2O_3) u amorfnoj matrici silicijum dioksida, tj. nanokompozitnih feri-oksida.

Ispitivani uzorci nanokompozitnih feri-oksida dobijeni su sol-gel metodom. Kristalna faza uzoraka određena je pomoću difrakcije elektrona i x-zraka. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je veličina čestica, koja za nanočestični hematit iznosi oko 10 nm (široka distribucija čestica po veličini), za nanočestičnu ε - Fe_2O_3 fazu iznose oko 7 nm (uska distribucija po veličini čestica), dok za nanočestični maghemit iznose oko 3 nm (uska distribucija po veličini čestica).

Ispitivanja magnetnih osobina uzoraka su obuhvatila merenja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti u opsegu temperatura od 2 K do 300 K i magnetnih polja od -5 T do 5 T. Merenja su urađena na SQUID magnetometru. Cilj je bio da se pokaže da je sol-gel metoda pogodna za sintezu nanočestičnih feri-oksida, zatim da se pokaže nanočestično ponašanje ispitivanih uzoraka, da se utvrdi postojanje i uticaj međučestičnih interakcija na magnetne karakteristike, kao i uticaj širine distribucije nanočestica na njih, da se uporede magnetne karakteristike ispitivanih nanočestičnih feri-oksida i da se pokaže širok opseg vrednosti magnetnih parametara i ukaže na velike mogućnosti za primenu ispitivanih nanočestičnih feri-oksida (α - Fe_2O_3 (hematita), γ - Fe_2O_3 (maghemita) i ε - Fe_2O_3).

Kao kod svih superparamagnetnih materijala, nanočestični hematit i maghemit pokazuju da magnetizacija uzoraka zavisi od magnetne istorije, tj. merenja temperature zavisnosti magnetizacije pri nekom konstantnom magnetnom polju daju različite rezultate za uzorak ohlađen bez polja (ZFC merenja) i za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja). Uočeno je pojavljivanje maksimuma u ZFC magnetizacionim krivim kod svih nanočestičnih uzoraka, koji odgovaraju temperaturama blokiranja. One iznose 65 K (širok maksimum koji odgovara širokoj distribuciji nanočestica po veličini) za nanočestični hematit, 3 K i 6 K (uski maksimumi odgovaraju uskim distribucijama

nanočestica po veličini) za uzorke nanočestičnog maghemita M740 i M900. Dobijene vrednosti za temperature blokiranja kod maghemita su među najnižim do sada dobijenim i ističu ovaj materijal kao izuzetno povoljan za primene u medicini. Dobijene vrednosti iz magnetnih merenja potpuno se slažu sa rezultatima dobijenim pomoću TEM merenja (veličine čestica i distribucije po veličinama čestica). Takođe, pokazano je postojanje histerezisnih petlji ispod temperatura blokiranja- T_B , kao i odsustvo iznad temperatura ireverzibilnosti- T_{irr} , što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da uzorci nanočestičnog hematita i maghemita imaju tipične karakteristike nanočestičnih magnetnih materijala. Urađena su i merenja AC susceptibilnosti, koja su pokazala da položaj maksimuma u $\chi(T)$, zavisi od frekvencije primenjenog magnetnog polja ω . Primenom *Arrhenius*-ovog i *Vogel-Fulcher*-ovog zakona dobijene su vrednosti parametara koje odgovaraju srednje interagujućim nanočestičnim sistemima (hematit) i neinteragujućim nanočestičnim sistemima (maghemit).

Pokazano je formiranje nanočestične ε - Fe_2O_3 faze iz nanočestičnog hematita, što predstavlja potpuno nov način formiranja ove faze. Taj rezultat predstavlja doprinos rešavanju problema dobijanja ove faze, kao i novu strukturnu transformaciju nanočestičnog hematita. Formiranje ε - Fe_2O_3 faze je praćeno pomoću magnetnih merenja SQUID magnetometrom koja su potpuno jasno pokazala da na $900^\circ C$ dolazi do početka formiranja ε - Fe_2O_3 faze. Tipične magnetne karakteristike ε - Fe_2O_3 faze su jasno pokazane.

Jasno su pokazane razlike između magnetnih karakteristika ispitivanih nanočestičnih feri-oksida (α - Fe_2O_3 (hematita), γ - Fe_2O_3 (maghemita) i ε - Fe_2O_3), kao i veoma širok opseg vrednosti magnetnih parametara. Vrednosti saturacione magnetizacije se nalaze u opsegu od 3,5 emu/g za hematit do 67 emu/g za maghemit, dok vrednost koercitativnog polja se kreće od 0 Oe za hematit i maghemit do 17000 Oe za ε - Fe_2O_3 fazu. Ove vrednosti magnetnih parametara ukazuju na izuzetno velike mogućnosti primena ove grupe materijala u različitim oblastima.

Na osnovu rezultata (transmisiona elektronske mikroskopije, difrakcije x-zraka i magnetnih merenja) je pokazano da su dobijeni kvalitetni nanočestični uzorci i da je sol-gel metod izuzetno pogodan za sintezu nanočestičnih feri-oksida. Promenama određenih parametara u postupku sinteze može se uticati na finalni proizvod, tj. može se

favorizovati formiranje željene nanočestične faze feri-oksida. Dobijene su i neinteragujuće nanočestice maghemita koje su izuzetno pogodne za ispitivanje magnetnih karakteristika, što predstavlja prednost ove metode u odnosu na većinu drugih.

6. Literatura

- [1] R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, *Eur. Phys. J. B* 41 (2004) 171
- [2] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 5
- [3] Y. Y. Xu, X. F. Rui, Y. Y. Fu, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 36
- [4] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174428-1
- [5] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969
- [6] J. L. Dormann and D. Fiorani (ed) (1992) *Magnetic Properties of Fine Particles* (Amsterdam: North-Holland)
- [7] C. M. Sorensen, u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001)
- [8] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science* 272 (1996) 704
- [9] D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging*, 7 (1997) 1
- [10] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 287 (2000) 1989
- [11] W. Jian-Ping, L. He-Lie, *J. Magn. Magn. Mater.* 131 (1994) 54
- [12] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, M. V. Antisari, V. Spasojevic, *Scripta Mater.* 59 (2008) 35
- [13] Y. Yong-Yie, W. Ting-Yian, T. Hengyong, W. Da-Qian, Y. Jianhua, *Sol. State Ionic* 135 (2000) 475
- [14] V. Spasojević, M. Dramićanin, V. Jokačić, Ž. Andrić, J. Blanuša, V. Kusigerski, M. Mitrić, M. Tadić, A. Kapičić, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (4) (2006) 413
- [15] M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Remškar, J. Pirnat, Z. Jagličić, *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (2007) 291
- [16] V. Kusigerski, M. Tadić, V. Spasojević, B. Antić, D. Marković, S. Bošković, B. Matović, *Scripta Mater.* 56 (2007) 883

- [17] M. Tadić, Vojislav Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković, M. Remškar, *Scripta Materialia* 58 (2008) 703
- [18] C. Caizer, I. Hrianca, *Eur. Phys. J. B*, 31 (2003) 391
- [19] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 1 (2004) 16
- [20] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger, *Am. Miner.* 51 (1966) 123
- [21] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, *Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction*, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Krakow, (1976)
- [22] F. J. Morin, *Phys. Rev.* 78 (1950) 819
- [23] C. Guillard, *J. Phys. Radium* 12 (1951) 489
- [24] J. O. Artman, J. C. Murphy, S. Foner, *Phys. Rev.* 138 (1965) A912
- [25] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* 83 (1951) 333
- [26] R. D. Zysler, M. Vasquez, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, C. Saragovi, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 39
- [27] N. Amin, S. Arajs, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 4810
- [28] R. Nininger Jr., D. Schroeer, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 187
- [29] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, *Hyperfine Interact.* 117 (1998) 271
- [30] D. S. Xue, C. X. Gao, Q. F. Liu, L. Y. Zhang, *J. Phys.: Condens. Mater.* 15 (2003) 1455
- [31] M. Vasquez Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete, M. I. Dimitrijewits, C. Saragovi, J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* 204 (1999) 29
- [32] Y. Fu, R. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A. Narlikar, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 373
- [33] M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, I. Milošević, V. Spasojević, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 12
- [34] X. G. Wen, S. H. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 215

- [35] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* 32 (1998) 723
- [36] D. J. Craik, *Magnetic Oxides, Part 2*, J. Wiley and Sons, New York (1975)
- [37] A. M Testa, S. Foglia, L. Suber, D. Fiorani, L. Casas, R. Roig, E. Molins, J. M. Greneche, J. Tejada, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1534
- [38] F. Hong, B. L. Yang, L. H. Schwartz, H. H. Kung, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2525
- [39] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, J. Kehr, B. Bjelke, M. Muhammed, *Scrip. Mater.* 44 (2001) 1713
- [40] J. A. Perez, M. A. Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *Phys. Chem. B* 101 (1997) 8045
- [41] E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, D. Levy, *Langmuir* 18 (2002) 4972
- [42] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznanski, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Sol. State Ionic* 151 (2002) 219
- [43] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, *J. Magn. Mater.* 272 (2004) 1401
- [44] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 181
- [45] M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542
- [46] M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542
- [47] S. Sakurai, J. Shimoyama, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Phys. Letters* 458 (2008) 333
- [48] J.L. Dormann, N. Viart, J.L. Rehspringer, A. Ezzir, D. Nižňanský, *Hyperfine Interact.* 112 (1998) 89
- [49] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* 139 (1998) 93

- [50] Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1172
- [51] M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, D. Nižňanský, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1106
- [52] M. Gich, A. Roig, E. Molins, J. Sort, M. Popovoci, G. Chouteau, D. Marero, J. Nogués, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 044307
- [53] E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, J. M. Grenèche, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 053901
- [54] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3889
- [55] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, C. Simon, C. Fleta, *Nanotechnology* 17 (2006) 687
- [56] Alain C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998)
- [57] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, (1992)
- [58] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, Wiley, New York, (1989)
- [59] H. P. Klug, L. E. Aleksander, *X-ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, J. Wiley and Sons, New York (1974)
- [60] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1996)
- [61] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 3, (Kynoch Press, Birmingham, 1962)
- [62] F. Thon, *Electron Microscopy in Material Science*, Academic Press, New York (1971)
- [63] P. W. Hawkes, *Electron Optics and Electron Microscopy*, Butterworth, London (1972)
- [64] D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu. Novi Sad (2000)

- [65] D. Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Elektrotehnički fakultet u Beogradu. Beograd (1995)
- [66] R. P. Gifford, J. C. Gallop, B. W. Petley, Progress in Quantum Electronics, Vol. 4, Part 4, Pergamon Press (1976)
- [67] C. Gallop, SQUID, Josephson Effect and Superconducting Electronics, Adam Hilger, Bristol (1991)
- [68] L. P. Levi, Magnetism and Superconductivity, Springer, Berlin (2000)
- [69] B. W. Fuller, Micromagnetics, Interscience, New York (1963)
- [70] С. В. Вонсовский, Магнетизм микрочастиц, Наука, Москва (1979)
- [71] G. I. Epifanov, Solid State Physics, Mir Publisher, Moscow (1979)
- [72] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, J. Wiley and Sons, New York (1986)
- [73] J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Wiley, New York (1963)
- [74] Г. С. Кринчик, Физика магнитных явлений, Москва Университет (1976)
- [75] R. C. O'Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, J. Wiley and Sons, New York (2000)
- [76] D. E. G. Williams, The Magnetic Properties of Matter, Longmans, London (1966)
- [77] J. Crangle, The Magnetic Properties of Solids, Edward Arnold Publishers, London (1977)
- [78] D. J. Craik, Magnetic Oxides, Part 1, J. Wiley and Sons, New York (1975)
- [79] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64 (1988) R29
- [80] J. Kanamory, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87
- [81] P. W. Anderson, Exchange in Insulators, in Magnetism, Vol. I. ed. E. T. Rado, New York (1963)
- [82] J. L. Dormann, L. Bessois, D. J. Fiorani, J. Phys. C 21 (1988) 2015

- [83] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London (1993)
- [84] C. J. Fernandez, C. Sangregorio, C. Innocenti, G. Mattei, P. Mazzoldi, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 4138
- [85] M. Zhongquan, C. Dihui, H. Zhenhui, *J. Mag. Mag. Mater.* 32 (2008) 2335
- [86] J. E. Atwater, J. R. Akse, J. T. Holtsnider, *Mater. Letters* 62 (2008) 3131
- [87] C. Caizer, *J. Mag. Mag. Mater.* 320 (2008) 1056
- [88] P. Jonsson, T. Jonsson, J. L. Garcia-Palacios, P. Svedlindh, *J. Mag. Mag. Mater.* 222 (2000) 219
- [89] L. Neel, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99
- [90] S. Shtrikman, E. P. Wolfart, *Phys. Lett. A* 85 (1981) 467
- [91] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific, Singapore (1994)
- [92] F. Bødker, M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (2000) 32.
- [93] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98 (1997) 283
- [94] G.F. Goya, V. Sagredo, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235.
- [95] C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, G. Spano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 832
- [96] C. Caizer, C. Savii, M. Popovici, *Mater. Sc. Eng. B* 97 (2003) 129
- [97] M. P. Morales, S. V. Verdager, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3058
- [98] C. J. Serna, F. Bodker, S. Morup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, S. V. Verdager, *Solid St. Comm.* 118 (2001) 437
- [99] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 7885
- [100] E. Herrero, M. V. Cabanas, M. V. Regi, J. L. Martinez, J. M. Gonzalez-Calbet, *Solid St. Ionic* 101 (1997) 213

[101] M. P. Morales, C. J. Serena, F. Bodker, S. Morup, J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 5461

[102] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, Phys. Rev. B 54 (1996) 9288

Marin Tadić
-kratka biografija-

Rođen je u Loznici 1972. godine, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju, prirodno-matematički smer. Diplomirao je na Fizičkom fakultetu u Beogradu 2000. godine, smer diplomirani fizičar za primenjenu fiziku. Magistrirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, 2007. godine, smer fizičke metode ispitivanja materijala, departman za fiziku, sa radom na temu: "Sinteza i magnetne osobine nanočestičnih feri-oksida". Zaposlen je u Institutu za nuklearne nauke Vinča od 2004. godine. Autor i koautor je na šest radova objavljenih u međunarodnim časopisima.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Doktorska disertacija

VR

Autor:

Marin Tadić

AU

Mentor:

Dr Vojislav Spasojević

MN

Mentor:

Prof. dr Svetlana Lukić

MN

Naslov rada:

Sinteza i magnetne osobine α -, γ - i ε - feri-oksidnih nanokompozita

NR

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2008.

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada:

broj poglavlja 6, broj strana 113, broj lit. citata 102, broj tabela 8 i broj slika 53

FO

Naučna oblast:

FIZIKA

NO

Naučna disciplina:

Fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

sol-gel metod, nanokompoziti, feri-okside, hematit, maghemit, ε -Fe₂O₃, magnetne osobine

PO

UDK

Čuva se:

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

Ova disertacija je realizovana u okviru naučno-istraživačkog projekta «Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metalna» (P-141027) Ministarstva za nauku Republike Srbije

VN

Izvod:

IZ

Cilj rada je sinteza nanokompozitnih uzoraka hematita, maghemita i ε -Fe₂O₃ i proučavanje njihovih magnetnih osobina. Uzorci su dobijeni sol-gel metodom koristeći tetraetilortosilikat (TEOS) kao prekursor amorfnog silicijum dioksida i gvožđe nitrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Aldrich 98%) kao prekursor feri-okside. Kontrolišući uslove sinteze dobijeni su nanokompoziti sa različitim strukturama i magnetnim karakteristikama. Karakterizacija uzoraka je izvršena difrakcijom X-zraka, transmisionim elektronskim mikroskopom i SQUID magnetometrom. Ispitivanja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti pokazala su tipično ponašanje superparamagnetnih sistema, kao što je postojanje i frekventna zavisnost temperature blokiranja, ireverzibilnost zero-field-cooled (ZFC) i field-cooled (FC) krivih, pojava magnetne histerezisne petlje ispod temperature blokiranja i superparamagnetizam iznad temperature blokiranja. Ispitivani nanokompoziti su pokazali promene u vrednosti koercitivne sile od 0 Oe (hematit i maghemit) do 17000 Oe (ε -Fe₂O₃), i promene u saturacionoj magnetizaciji od 3,5 emu/g (hematit) do 67 emu/g (maghemit). Nanočestice ε -Fe₂O₃ faze su direktno dobijene od nanočestica hematita koje su žarene do temperature od 1050°C. Razmatrana je uloga međučestičnih interakcija na magnetne osobine. Ovi rezultati su važni za proučavanja magnetnih osobina nanočestičnih sistema, kao za mnoge industrijske i biomedicinske primene.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

20.05.2008.

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Prof. dr Dragoslav Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

Prof. dr Svetlana Lukić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

Dr Vojislav Spasojević, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke «Vinča» u Beogradu

član:
fakulteta u
Novom Sadu

Prof. dr Imre Gut, vanredni profesor Prirodno-matematičkog

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:***ANO***Identification number:***INO***Document type:*

Monograph publication

DT*Type of record:*

Textual printed material

TR*Content code:*

PhD

CC*Author:*

Marin Tadić

AU*Mentor/comentor:*

Dr Vojislav Spasojević

Mentor/comentor:

Prof. dr Svetlana Lukić

MN*Title:**Synthesis and magnetic properties of α -, γ - and ε - ferric-oxide nanocomposites***TI***Language of text:*

Serbian (Latin)

LT*Language of abstract:*

Serbian/English

LA*Country of publication:*

Republic of Serbia

CP*Locality of publication:*

Vojvodina

LP*Publication year:*

2008.

PY*Publisher:*

Author's reprint

PU*Publication place:*

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovica 4, Novi Sad

PP*Physical description:*

chapters 6, pages 113, literature 102, tables 8, pictures 53

PD*Scientific field:*

Physics

SF*Scientific discipline:*

Physics of Condensed Matter

SD*Subject/ Key words:*sol-gel method, nanocomposites, ferric oxides, hematite, maghemite, ε -Fe₂O₃, magnetic properties**SKW****UC***Holding data:*

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD*Note:*

This work was supported by the Serbian Ministry of Science, Project "Nanosized and bulk rare earths and 3d based oxides: synthesis, structural and magnetic properties".

N

Abstract:

AB

The aim of this work was to synthesize hematite, maghemite and ϵ -Fe₂O₃ nanocomposites, and investigate their magnetic properties. The samples were obtained by sol-gel method using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor of silica, and iron nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Aldrich 98%) as precursor of ferric oxides. By controlling the reaction conditions, it was possible to obtain the nanocomposites with different structural and magnetic properties. Samples were characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, and SQUID magnetometry. Investigation of the magnetic properties by DC magnetization and AC susceptibility measurements indicated behavior typical of a superparamagnetic systems, such as the existence and frequency dependence of a blocking temperature, irreversibility of the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) curves, emergence of magnetic hysteresis below the blocking temperature, and superparamagnetism above the blocking temperature. The nanocomposites showed variation in the coercivity values from 0 Oe (hematite and maghemite) to 17000 Oe (ϵ -Fe₂O₃), and variation in the saturation magnetization from 3,5 emu/g (hematite) to 67 emu/g (maghemite). Nanoparticles of ϵ -Fe₂O₃ are directly acquired from nanoparticles of hematite by applying heat treatments at increasing temperatures up to 1050°C. The role of magnetic interparticle interactions on the magnetic properties is discussed. These results are valuable for the study of the magnetic behavior of nanoparticle systems, as well as for use in many industrial and biomedical applications.

Accepted by the Scientific Board:

20.05.2008.

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Prof. dr Dragoslav Petrović, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

Prof. dr Svetlana Lukić, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

Dr Vojislav Spasojević, Senior Scientist, Institute of Nuclear Sciences “Vinča” Belgrade

Member:

Prof. dr Imre Gut, assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad