



Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za fiziku

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	28 ДЕЦ 2006
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	234/9

Marin Tadić

**Sinteza i magnetne osobine nanočestičnih feri-oksida  
-magistarska teza-**

Novi Sad, 2006.

Magistarski rad "Sinteza i magnetne osobine nanočestičnih feri-oksida" je rađen u okviru projekta "Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala (P-141027)" koji finansira Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije.

Izradom ovog rada rukovodio je Dr. Vojislav Spasojević. Njegovo izuzetno poznavanje problematike, velika pomoć i korisne sugestije omogućile su uspešnu realizaciju ovog rada.

Prof.dr. Svetlana Lukić i Prof.dr. Dragoslav Petrović, redovni profesori na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, pružili su nesebičnu pomoć i podršku tokom studija i dali niz dragocenih saveta u toku izrade magistarskog rada.

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

Dr. Biljani Vučetić hvala na saradnji i podršci.

Kopanja Lazar diplomirani informatičar je takođe uspešno saradivao u izradi ovog rada.

Svim pomenutim iskreno se zahvaljujem, kao i ostalim kolegama iz Laboratorije za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije INN "Vinča" za pomoć i podršku koju su mi pružili u toku rada.

Marin Tadić

# Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>2</b>
<b>2. SINTEZA I EKSPERIMENTALNE METODE.....</b>	<b>6</b>
2.1. SINTEZA .....	6
2.1.1. <i>Sol-gel metod</i> .....	6
2.1.2. <i>Mehanohemski metod</i> .....	8
2.2. RENDGENSKA DIFRAKTOMETRIJA PRAHA.....	9
2.3. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA .....	13
2.3.1. <i>Konstrukcija TEM-a</i> .....	14
2.3.2. <i>Obrada uzorka za transmisionu elektronsku mikroskopiju</i> .....	16
2.3.2. <i>Difrakcija elektrona</i> .....	17
2.4. SQUID MAGNETOMETAR .....	17
2.4.1 <i>Superprovodnost i Josephson-ov efekat</i> .....	18
2.4.2 <i>Princip rada SQUID magnetometra</i> .....	20
2.4.3 <i>Merenje magnetizacije i susceptibilnosti</i> .....	23
<b>3. OSNOVE TEORIJE MAGNETIZMA.....</b>	<b>24</b>
3.1. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA .....	24
3.2. KLASIČNA TEORIJA PARAMAGNETIZMA .....	31
3.3. IZMENSKE INTERAKCIJE .....	33
3.4 SUPERPARAMAGNETIZAM KOD NANOČESTIČNIH MATERIJALA .....	37
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>40</b>
4.1. NANOČESTIČNI HEMATIT .....	40
4.1.1. <i>Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija</i> .....	40
4.1.2. <i>Superparamagnetizam kod nanočestičnog hematita</i> .....	43
4.1.3. <i>Merenja AC susceptibilnosti</i> .....	49
4.1.4. <i>Magnetne karakteristike hematita visokog kristaliniteta</i> .....	53
4.2. NANOČESTIČNI MAGHEMIT .....	56
4.2.1. <i>Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija</i> .....	56
4.2.2. <i>Superparamagnetizam kod nanočestičnog maghemita</i> .....	59
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>68</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>70</b>
<b>7. PRILOG.....</b>	<b>75</b>

## 1. Uvod

U savremenoj fizici kondenzovanog stanja za materijale čija je veličina zrna nekoliko nanometara (1-100 nm) upotrebljava se nekoliko različitih termina: nanočestični, nanometarski, nanofazni ili ultrasitnozrni materijali. Glavna karakteristika nanočestičnih materijala je da se njihove fizičke osobine značajno razlikuju od osobina dobro iskristalisanih materijala (balk materijala). Te razlike u pojedinim slučajevima za određene fizičke parametre iznose i nekoliko redova veličine. Veoma bitna karakteristika nanočestičnih materijala je da su vrednosti fizičkih parametara veoma osetljive na veličinu i morfologiju nanočestica. Na primer, promene veličine zrna kod nanočestičnih materijala dovode do značajnih promena sledećih fizičkih parametara: tačke topljenja, parametara elementarne ćelije, magnetnih osobina, optičkih osobina, provodnosti materijala, itd.

Nanočestični feri-oksidi,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , čija se sinteza i magnetne osobine razmatraju u ovom radu, pripadaju grupi nanočestičnih magnetnih materijala koji pokazuju superparamagnetno ponašanje (superparamagnetizam) i oni su predmet intenzivnog naučnog i tehnološkog proučavanja u poslednjih deset godina /1-5/. Osnovna karakteristika nanočestičnih magnetnih materijala je da njihove magnetne osobine zavise od veličine i oblika čestica. Podešavanjem veličine i oblika čestica, magnetne osobine se mogu kontrolisano menjati u širokom opsegu. Takođe, magnetne osobine nanomaterijala se znatno razlikuju od magnetnih osobina dobro iskristalisalih istih materijala (veličina kristalita preko 1  $\mu\text{m}$ ) /6, 7/.

Nanomagnetizam proučava ponašanje nanočestičnih magnetnih materijala čije su geometrijske veličine redukovane najmanje u jednoj dimenziji do nanometarskih veličina (manje od 100 nm). U tu grupu materijala spadaju: tanki filmovi, nanožice, nanotube, nanoštapići i nanočestice. Nanočestični materijali pokazuju velike razlike u poređenju sa dobro iskristalisalim istim materijalima, a glavni razlog novih magnetnih osobina nanočestičnih magnetnih materijala su površinski efekti /1, 6, 7/. Smanjujući veličinu čestica povećavamo odnos njene površine prema zapremini, tako da kod dovoljno malih čestica površinski efekti imaju glavni uticaj na magnetne osobine. Na primer, čestice gvožđa prečnika 3 nm imaju 50% svojih atoma na površini, dok čestice od 30 nm samo 5% /7/. Takođe, ispod kritične veličine magnetne nanočestice postaju monodomenske, jer je to energetski povoljnije /6/. Kritične veličine zavise od vrste materijala i za neke materijale su date u tabeli 1.1 /7/.



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

Supstanca	D (nm)
Fe	14
Co	70
Ni	55
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	128
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	166

U takvim monodomenskim sistemima može doći do pojave superparamagnetizma, odnosno, iznad temperature blokiranja ( $T_B$ ) magnetni moment čestice fluktuiru u svim pravcima pomoću termičke aktivacije, slično kao kod paramagnetskih materijala. Ispod temperature blokiranja magnetni momenti čestica su blokirani u pravcu oselake magnetizacije. Superparamagnetski 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 temperatura blokiranja i krive zavisnosti magnetizacija  $M$  od  $H/T$  poklapaju za različite temperature iznad temperature blokiranja /7/.

Mogućnost kontrolisane promene magnetnih osobina (kontrolisanjem veličine i oblika čestica) čini nanočestične magnetne materijale veoma interesantnim i pogodnim za naučna istraživanja i primenu. Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja novih materijala 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 /6, 8-10/.

Oblast nanočestičnih magnetnih materijala još uvek je nedovoljno istraženo područje. 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. Osnovni cilj u sintezi nanočestica je dobijanje 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, mehanohemijска, glicin-nitratna, mikroemulzija, sprej piroliza /7, 11-15/.

Feri-oksidi pripadaju grupi 3d oksida. Postoje četiri polimorfne modifikacije feri-oksida:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pokazuje antiferomagnetno ponašanje i Néel-ovu temperaturu oko 110 K /16/. Veliku pažnju privukao je  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zbog ogromnog koercitivnog polja na sobnoj temperaturi ( $\sim 2$  T) i neobičnih magnetnih osobina koje su predmet intenzivnog proučavanja /17/. Kako je ovaj rad usmeren na istraživanja dva feri-oksida u nanočestičnoj formi, ovde će biti ukazano na specifičnosti samo tih modifikacija.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) je crveno-braon boje i kristališe u trigonalnom sistemu, prostorna grupa R-3c /18/. Njegove magnetne osobine su intenzivno proučavane u dobro iskristalisaloj i nanočestičnoj formi. Zanimljivo je da u dobro iskristalisaloj formi hematit ne pokazuje ponašanje koje je tipično za antiferomagnetne materijale. Ispod Néel-ove temperature ( $948 < T_N < 963$  /19/) dobro iskristalisali hematit pokazuje magnetni fazni prelaz na temperaturi  $T_M \sim 263$  K /19, 20/, 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 /21/. Iznad  $T_M$  spinovi se postavljaju u bazalnu ravan (111) koja je normalna na osu [111]. Međutim, pokazano je (pomoću difrakcije neutronima) da su spinovi blago nagnuti izvan bazalne ravni ( $\sim 1^\circ$ ) dajući rezultujući magnetni moment (slabi feromagnetizam) /22, 23/. 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: Néel-ovu, Morin-ovu i temperaturu blokiranja /24/. Pokazano je da *Morin*-ova temperatura opada sa smanjenjem veličine čestica i da potpuno nestaje za čestice manje od 8 nm /25, 26, 27/. 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, izmenskih interakcija i površinskih efekata na magnetne osobine nanočestičnih  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sistema /1-3, 28-32/. Nanočestični hematit se pokazao i kao veoma perspektivan materijal za potencijalne primene: pigmenti, katalizator u reakcijama, antikorozivni agensi /33/.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit) je braon boje i strukturno je sličan magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ali sa deficitom atoma u položajima katjona /16, 34/. Kristališe u kubnom sistemu, prostorna grupa P4<sub>3</sub>32 /16, 34/. U dobro iskristalisaloj formi maghemit pokazuje tipično ferimagnetno ponašanje i Curie-evu temperaturu oko 960 K /34/. Nanočestični maghemit predstavlja jedan od najinteresantnijih magnetnih materijala zbog svojih potencijalnih primena među kojima se ističu u kompjuterskoj tehnici, medicini, magneto-optičkim uređajima, ferofluidima /35-37/.

Magnetne osobine nanočestičnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  istražuju se intenzivno i uzorci se sintetišu različitim metodama /38-41/. Pokazano je da se magnetne osobine maghemita znatno razlikuju u zavisnosti od metoda sinteze. Pretpostavlja se da različite metode sinteze utiču na različitu strukturu neuređenost koja se javlja u površinskom sloju i u unutrašnjosti čestica, prouzrokujući velike razlike u magnetnim osobinama /39/. Neke od karakteristika nanočestičnog maghemita su smanjenje saturacione magnetizacije i povećanje koercitativnog polja u poređenju sa dobro iskristalisalim maghemitom. U nekim radovima za nanočestični  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je dobijena velika magnetna saturacija bliska dobro iskristalisalom maghemitu ( $M_S=80$  emu/g) /33/, ali takođe i veoma malo koercitativno polje  $H_C$  između 20 i 200 Oe /39, 41/. Takođe, uzorci sa visokim koercitativnim poljem ( $H_C=3$  kOe) imaju malu saturacionu magnetizaciju ( $M_S=5$  emu/g) /42/.

Ovaj rad je usmeren na istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnih hematita i maghemita, a posle uvodnih napomena sadržaj rada po glavama je sledeći:

U drugoj glavi prikazane su metode sinteze i osnovne eksperimentalne metode koje su korišćene u radu. Prvo su opisani sol-gel i mehanohemijski metod koji su korišćeni za sintezu nanočestičnih feri-oksida, 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 pomoću SQUID magnetometra.

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

U četvrtoj glavi opisani su uslovi pod kojima su izvedeni eksperimenti i rezultati difrakcionih merenja, transmisiona elektronska mikroskopija i merenja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti. Magnetna i rendgenska merenja su urađena u Laboratoriji za fiziku kondenzovane materije INN „Vinča“.

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

## 2. Sinteza i eksperimentalne metode

Uzorci koji su predmet istraživanja predstavljenih u ovom radu sintetisani su sol-gel i mehanohemijskom metodom. Karakterizacija uzoraka,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , započeta je strukturnom analizom, koristeći difrakciju x-zraka. Uzorci su snimani na difraktometru za polikristale. Zatim je vršeno snimanje uzoraka pomoću TEM-a (transmisionog elektronskog mikroskopa). Magnetizacija i susceptibilnost mereni su na SQUID magnetometru.

### 2.1. Sinteza

Sinteza nanočestica privukla je veliku pažnju zbog mogućnosti pravljenja materijala sa novim osobinama koje su našle ili mogu naći primenu u različitim oblastima (medicina, računarska tehnika, tehnika, tehnologija, itd). Danas postoji čitav niz metoda za sintezu nanočestica, kao na primer sol-gel, mikroemulzija, sprej piroliza, glicin-nitratna, mehanohemijska, itd. Cilj sinteza nanočestica je, pre svega, dobijanje čestica koje će biti što sličnije po veličini i obliku. To je izuzetno bitno za mogućnost njihovog proučavanja i primene, jer karakteristike nanočestica su veoma osetljive na svoju veličinu i oblik. Kod sinteze nanočestica pojavljuje se poseban problem da čestice nanometarskih dimenzija imaju vrlo veliku površinsku energiju pa teže aglomeraciji, što takođe ima uticaj na osobine nanočestica. U ovom radu uzorci su sintetisani sol-gel i mehanohemijskim metodom, pa ćemo njih i detaljnije opisati.

#### 2.1.1. Sol-gel metod

Sol-gel metod je veoma zastupljen u sintezi nanočestica /11, 40, 43-45/. Ovim metodom se sintetišu materijali za fundamentalna istraživanja i primenu u različitim oblastima: magnetizam, optika, medicina, kompjuterska tehnika, itd. Sol-gel postupak predstavlja nastajanje neorganskih mreža iz koloidnog rastvora (sol), geliranjem sola do formiranja mreže u tečnoj fazi (gel) /7, 46/. Gelna faza 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:

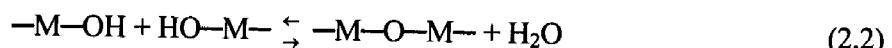
- stvaranje sola koji je suspenzija čvrstih čestica u tečnosti;
- nastajanje gela koji je dvofazni materijal (čvrsta supstanca i rastvarač).

Prekursor je polazni materijal za sintezu koloidnog rastvora. 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 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 alkoxidskih 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 zavisiće mikrostruktura i osobine uzorka. Najčešće korišćeni katalizatori su: hlorovodonična kiselina, HCl (kao kiseli katalizator) i amonijak,  $\text{NH}_3$  (kao bazni katalizator).

#### Hidroliza:



#### Kondenzacija:



( $\text{M}-\text{OR}$ -metalni alkoxid,  $\text{M}-\text{OH}$ -metalni hidroksid i  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ -metalni oksid; M je najčešće silicijum, Si).

U reakcijama hidrolize dodatkom vode zamenjuje se alkoxidsna grupa (OR) hidroksidnom grupom (OH). Kondenzacijom iz  $\text{Si}-\text{OH}$  nastaje  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  uz nusprodukt-vodu. Nakon faze geliranja sledi sušenje, kod koga tečnost (voda, alkohol, itd.) pod uticajem visoke temperature izlazi 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 omogućava velike mogućnosti za sintezu nanočestičnih materijala, kao što su: dobijanje izuzetno malih čestica

(do 1 nm), uniformna raspodela po veličini i obliku, kontrolisanje interakcija između čestica, itd. Različiti nanočestični materijali dobijeni su sol-gel metodom, primeri su: Fe, Ni,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiZn-feriti, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /11, 40, 43, 44, 47/.

### 2.1.2. Mehanohemski metod

Reakcije čvrstog stanja se najčešće aktiviraju na visokim temperaturama. Međutim, u praksi, efikasnost ovih procesa je mala zbog veoma male brzine difuzije kroz sistem. Upravo iz tog razloga, potraga za nalaženjem novih načina za izvođenje reakcija u čvrstom stanju danas uzima maha. Neke nove metode se uspešno koriste u ove svrhe, a jedna od najznačajnijih je mehanička aktivacija smeša u mlinovima za mlevenje.

Najveći broj pokušaja mehanohemski sinteze sproveden je da bi se dobili produkti direktno iz mlina. Ovo je postao veoma popularan metod za dobijanje nanokristalnih materijala, pre svega zbog svoje jednostavnosti, ne tako skupe opreme i veoma dobrih mogućnosti za dobijanje gotovo svih vrsta materijala /48-52/. Ozbiljni problemi koji se najčešće navode su: kontaminacija uzorka u samom mlinu (bilo od medijuma u kom se radi, ili od same atmosfere), aglomeracija uzoraka, široka distribucija čestica po veličini, defekti u strukturi, itd.

Mehaničko mlevenje je veoma kompleksan proces i kao takav zahteva optimizaciju određenog broja promenljivih da bi se dobio odgovarajući proizvod. Neki od važnijih parametara koji imaju uticaj na krajnji proizvod su:

1. Tip mлина
2. Posuda u kojoj se vrši mlevenje
3. Brzina mlevenja
4. Vreme mlevenja
5. Tip, veličina i raspodela veličine kuglica koje se koriste u procesu mlevenja
6. Odnos masa kuglica i praha
7. Stepen ispunjenosti posude za mlevenje
8. Atmosfera u kojoj se vrši mlevenje
9. Reagens koji kontroliše proces, i
10. Temperatura mlevenja

Sve ove promenljive nisu u potpunosti nezavisne jedna u odnosu na drugu. Na primer, optimalno vreme mlevenja zavisi od tipa mlina, veličine kuglica za mlevenje, temperature mlevenja, odnosa masa praha i kuglica, itd.

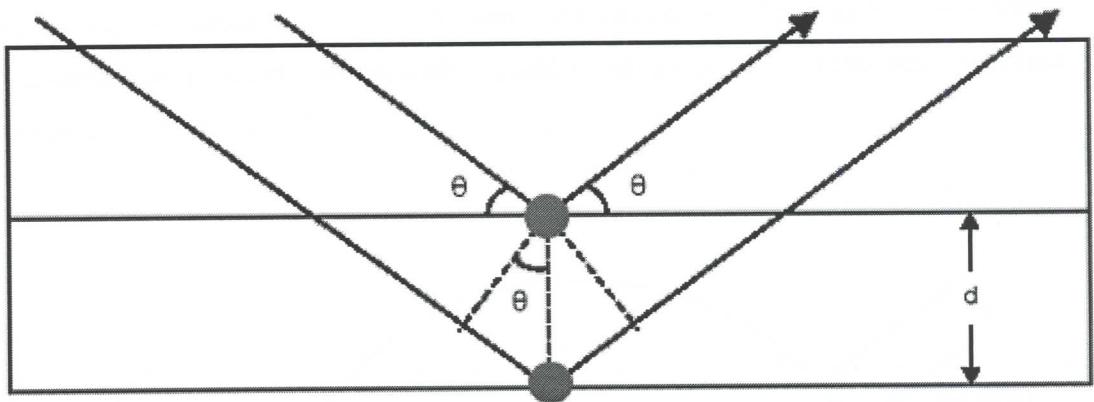
Većina reakcija mehanohemiske sinteze koje su proučavane su reakcije izmene tipa:



gde je metalni oksid (MO) redukovani mnogo reaktivnijim metalom (reduktant, R) do čistog metala (M). Metalni oksidi i sulfidi su takođe redukovani do čistih metala na ovaj način. Nezavisno od reakcija izmene koje se koriste za redukciju oksida, hlorida i sulfida do čistih metala, mehanohemiskom sintezom se takođe mogu dobiti jedinjenja i kompoziti čije su čestice nanoveličina. U ovu kategoriju spadaju jedinjenja kao što su: oksidi, karbidi, fluoridi, nitridi, silicidi, itd. Primeri nanočestičnih materijala koji su dobijeni mehanohemiskim metodom su:  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  $LiMn_{2-x}Co_xO_4$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$  /52-56/.

## 2.2. Rendgenska difraktometrija praha

W. K. Röndgen je 1895. godine otkrio do tada nepoznate zrake velike prodorne moći, pa ih je nazvao x-zracima. Oni se nazivaju i rendgenski zraci u čast njihovog pronalazača. Rendgenski zraci rasejavaju se na elektronima koji okružuju jezgro atoma, usled čega je metoda rendgenske difrakcije pogodna za izračunavanje raspodele elektronskih gustina. Iz mape elektronskih gustina dolazi se do podataka o rasporedu atoma u kristalnoj rešetki. Rendgenska difrakcija je od izuzetne važnosti u postupku sinteze uzoraka, jer se pomoću nje vrši identifikacija kristalnih faza koje su prisutne u uzorcima. Za dobijanje podataka difrakcionim metodama koriste se još i neutroni i elektroni. Rendgenski ili x-zraci su elektromagnetični talasi čija talasna dužina se nalazi u opsegu od 0,01 – 10 nm. Ove vrednosti talasnih dužina su poređive sa rastojanjem između susednih atoma u kristalu, pa je zadovoljen uslov za difrakciju x-zraka na kristalnoj rešetki.



Slika 2.1. Refleksija x-zraka sa familije kristalografskih ravni

Tretirajući difrakciju kao „refleksiju“ sa ravnim kristalnim rešetkama (slika 2.1.), W.L. Bragg je izveo jednostavnu jednačinu poznatiju kao Bragg-ov zakon. Do difrakcije x-zraka dolazi ako je ispunjen uslov /57/:

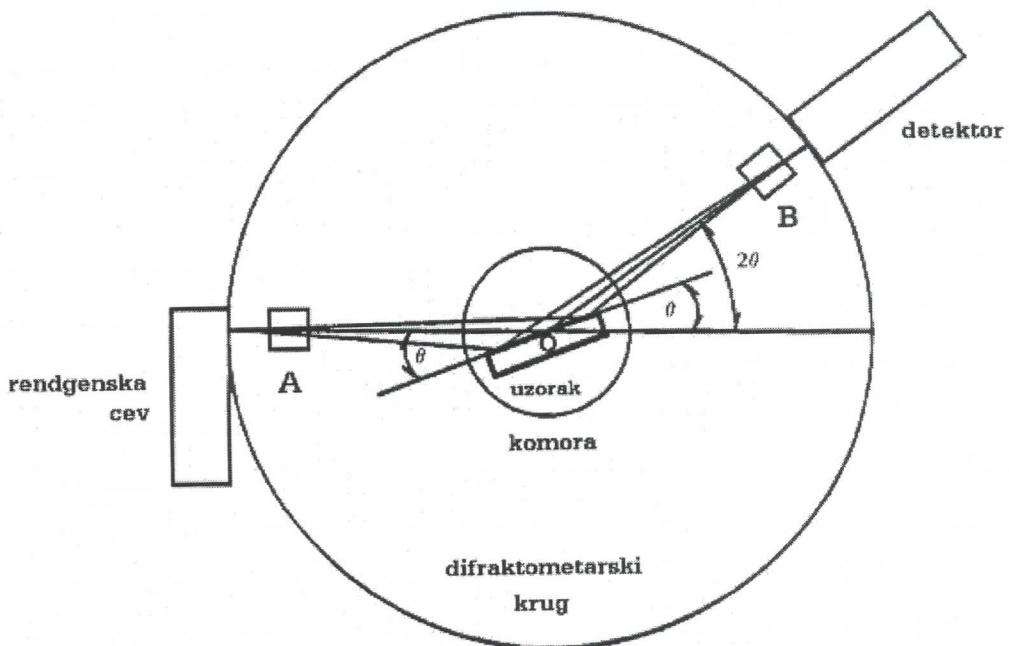
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.4)$$

gde je  $\lambda$  – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja,  $d_{hkl}$  – rastojanje između susednih pljosni kristala koje pripadaju nizu kristalografskih ravni sa Miller-ovim indeksima  $hkl$ ,  $\theta$  – upadni ugao zraka u odnosu na ravninu  $(hkl)$  kristala sa kojih se reflektuju x-zraci,  $n$  – ceo broj. Ukoliko se koristi monohromatsko x-zračenje ( $\lambda=\text{const}$ ), što je slučaj u difraktometriji praha, promenom upadnog ugla  $\theta$  pod kojim zraci padaju na kristal moguće je ostvariti uslove za difrakciju sa različitim nizova ravni. Pojava difrakcionih pikova na odgovarajućim uglovima  $2\theta$  i njihovi intenziteti su glavni izvor informacija o strukturi kristala.

Poteškoće u rendgenskoj strukturnoj analizi materijala mogu se javiti ukoliko je struktura izgrađena od lakih atoma (mali redni broj  $Z$ ), jer se x-zraci rasejavaju na elektronskom omotaču jona u kristalnoj rešetki. Tada se kao alternativa može koristiti neutronska difraktometrija, jer se neutroni rasejavaju na jezgrima, a njihovo rasejanje ne zavisi od  $Z$ .

Rendgenografske metode se mogu svrstati u dve grupe u zavisnosti od toga da li se x-zraci rasejavaju na monokristalima ili na polikristalnim (praškastim) uzorcima. Međutim, obično je problem dobiti dovoljno veliki monokristal neophodan za difrakciju x-zraka, pa se pribegava metodama rasejanja na polikristalima. Iz difraktograma praha najčešće se vrši

identifikacija kristalne faze poređenjem difraktograma ispitivanog materijala sa difraktogramima poznatih monofaznih uzoraka. Moguća su i rešavanja struktura iz difraktograma praha /58, 59/.



Slika 2.2. Princip rada difraktometra za prah

Pojednostavljena shema difraktograma za prah je prikazana na slici 2.2. Izvor x-zraka je rendgenska cev, najčešće sa bakarnom ili molibdenskom anodom. Rendgenski zraci iz izvora se upućuju ka uzorku prethodno prolazeći kroz sistem Soller-ovih proreza (A) čija je uloga da ograniči bočno rasipanje snopa. Zraci padaju pod uglom  $\theta$  na površinu sprašenog uzorka smeštenog u nosač. Reflektovani snop upućuje se ka prorezima za fokusiranje snopa (B) i detektoru /60/. Detektor direktno meri odbroj difraktovanih fotona i u savremenim uređajima to je proporcionalni ili scintilacioni brojač impulsa. Detektor i reflektovani snop leže pod uglom  $2\theta$  u odnosu na upadni snop. Izvor zračenja i detektor se nalaze na jednakoj udaljenosti od površine uzorka i leže na tzv. difraktometarskom krugu. Opisana postavka uređaja predstavlja Bragg-Brentano-vu geometriju /60/.

Određen broj zrna praškastog uzorka imaće kristalne ravni tako orijentisane da je za upadni ugao  $\theta$  zadovoljen Bragg-ov uslov refleksije. Ukoliko je postignuta slučajna orijentacija čestica praha u svim pravcima, rasejani zraci će obrazovati konus oko pravca

primarnog snopa sa uglom pri vrhu konusa od  $2\theta$ . Detektor registruje reflektovane zrake prispele samo na mali deo osnove konusa. Veoma je važno da se x-zraci reflektuju sa ravne površine uzorka, a za to je potrebno da uzorci budu dobro sprašeni. Takođe se mora voditi računa da površina uzorka što je moguće manje odstupa od tangente na zamišljenu kružnicu koja povezuje izvor zračenja, površinu uzorka (duž sredine nosača uzorka) i detektor. To je tzv. fokusni krug /60/. Odstupanje površine uzorka od tangente na fokusnu kružnicu prouzrokuje grešku u položaju pika (uglu  $2\theta$ ) na difraktogramu.

Rendgenska difraktometrija praha zahteva upotrebu monohromatskog zračenja. Izvor rendgenskih zraka sa Cu-anodom emituje ne samo  $K\alpha_{1,2}$  liniju, već i  $K\beta$  liniju i belo zračenje. Jedan od načina da se smanji uticaj nepoželjnog  $K\beta$  i belog zračenja je upotreba filtra. Za bakarnu anodu filter je načinjen od nikla jer njegova apsorpciona linija leži u oblasti između talasnih dužina  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\beta$  linija /61/. U savremenijim difraktometrima umesto filtra koriste se monohromatori. To su monokristali koji difraktuju rendgenske zrake određene talasne dužine pod odgovarajućim uglom  $2\theta$ . Monohromatori se postavljaju u primarni, ili, što je češći slučaj, u difraktovani snop rendgenskih zraka. Postavljanjem monohromatora u difraktovani snop eliminiše se i nepoželjno zračenje sa uzorka (fluorescencija i nekoherentno zračenje).

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 obično se meri na polovini visine pika i naziva se širina na poluvisini. Difrakcione linije kod kojih je širina na poluvisini  $0,1 (2\theta)$  i manje su oštре, a uzorci sa takvim difrakcionim linijama su dobro iskristalisali tj. visokog stepena kristaliniteta. Kod uzoraka koji se sastoje od dovoljno velikih kristalita (iznad  $10000 \text{ \AA}$ ) pikovi su oštři. U slučaju malih kristalita (ispod  $200 \text{ \AA}$ ) pikovi su široki, a kod veoma malih kristalita (ispod  $50 \text{ \AA}$ ) 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 difrakciju rendgenski zraci ( $\text{\AA}$ ), K-faktor oblika (približno 1),  $\lambda$ -talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja ( $\text{\AA}$ ),  $\beta$ -širina difrakcione linije nastala samo usled strukturalnih faktora i  $\theta$ -Bragov ugao.

## 2.3. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop služi za formiranje uvećane slike objekta difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Pošto se povećanjem energije elektrona njihove De Brojlevske 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 fotografiskih 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. Takođe se njome može određivati disperznost praškastih materijala. Dobro je poznata upotreba elektronske mikroskopije u biologiji i medicini, pri čemu su razrađene posebne tehnike pripreme preparata s obzirom na njihovu isparljivost.

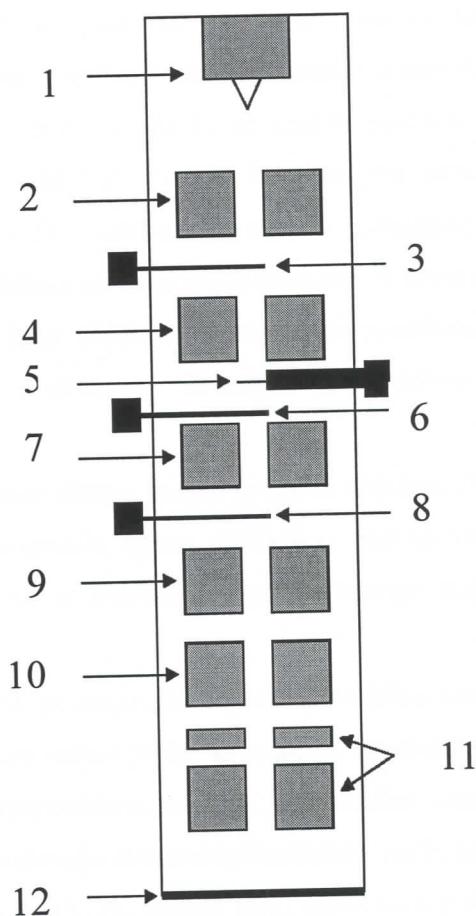
Elektronski mikroskop sa dodacima za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili sekundarnih elektrona služi za istovremenu hemijsku analizu posmatranih delova površine objekta.

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 skanujućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM. Skanujući 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. Konstrukcija TEM-a

Osnovni delovi TEM-a (slika 2.3.) su elektronski top (1), kondenzorsko sočivo (2), apertura (3, 6, 8), objektivsko sočivo (4, 7), držač uzorka (5), sočiva za formiranje lika objekta (9, 10), projekciono sočivo (11) i ekran (12).

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 2.3. 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 objektiva. 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 vakuma.

Uzorak za posmatranje se postavlja na držač uzorka kroz vratašca čijim se zatvaranjem obezbeđuje održanje visokog vakuma 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. Izoštrevanje 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 fotoploči dobija se trajan dokument, ali i jasnija slika jer je kvalitet fotografije mnogo bolji od kvaliteta lika na fluorescentnom ekranu.

Neki elektronski mikroskopi raspolažu 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. Svakoj tački ploče na kojoj se formira lik odgovara jedna tačka televizijskog ekrana. Preko optičkih vlakana preko fotomultiplikatora na televizijskom ekranu se vidi mnogo svetlijia 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.

### 2.3.2. Obrada uzorka za transmisionu elektronsku mikroskopiju

Uzorak koji se posmatra transmisionom 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 narednoj tabeli su prikazane debljine nekih metalnih folija za posmatranje elektronskim snopom datih energija:

Tabela 2.3.1.

Uzorak	Atomski broj	Pogodna debljina za el. snop od 100 keV	Pogodna debljina za el. snop od 1 MeV
Al	13	1500 nm	8000 nm
Fe	26	250 nm	1500 nm
U	92	100 nm	500 nm

U nekim sličajevima 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 ili elektronskim 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 progrizenog 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.

### 2.3.2. Difrakcija elektrona

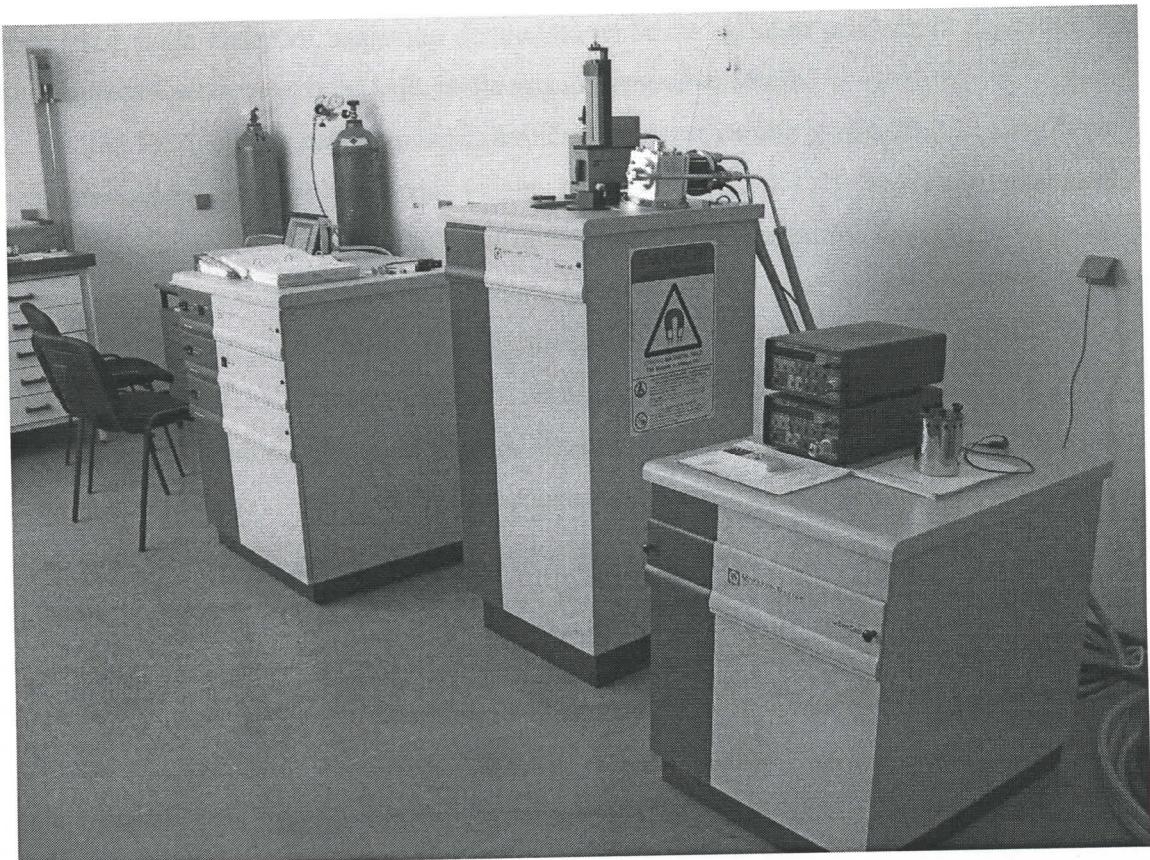
Elektroni ubrzani naponom reda  $10^3$  V imaju de Brogljeve talase čija je talasna dužina odgovara talasnim dužinama x-zraka. Zbog toga se očekuje difrakcija elektrona na kristalnoj rešetki, kao u slučaju x-zraka. G.P.Tomson (1928. godine) je propuštao uzan snop monoenergetskih elektrona (ubrzanih naponom 10-60 kV) kroz veoma tanke slojeve polikristalne supstance i na taj način dobio difrakcionu sliku elektrona sličnu kao u slučaju difrakcije x-zraka. Ako se zna rastojanje između elektronskog topa i uzorka-L, talasna dužina elektrona- $\lambda$  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.

### 2.4. SQUID magnetometar

Superprovodni kvantni interferometar SQUID (skraćenica od engleskog naziva Superconducting Quantum Interference Device) našao je svoju primenu kao uređaj za vrlo precizno merenje magnetnih veličina. Uredaj kojim su mereni magnetni dipolni momenti uzoraka ispitivanih u ovom radu komercijalnog je imena MPMS-5 i proizvela ga je firma Quantum Design (slika 2.4.). 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  $\pm 2$  emu ( $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  Am $^2$ ), dok je osetljivost ovog instrumenta 10 $^{-8}$  emu.



Slika 2.4. Izgled SQUID magnetometra, model MPMS-5

#### 2.4.1 Superprovodnost i Josephson-ov efekat

Superprovodnost je pojava naglog opadanja specifične električne otpornosti na nulu pri hlađenju materijala ispod odgovarajuće kritične temperature ( $T_c$ ). Pojavu superprovodnosti eksperimentalno je uočio holandski fizičar H. K. Onnes 1911. godine ispitivanjem ponašanja žive. Materijali koji poseduju ovu osobinu nazvani su superprovodnici /64/. Bardin, Kuper i Šifer (J. Bardeen, L. Cooper i J.R. Schrieffer – 1958. godine) su dali osnove kvantne teorije superprovodnosti koja se naziva BCS teorija. Osnovne postavke BCS teorije polaze od pretpostavke da jonska rešetka aktivno učestvuje u formiranju superprovodnog stanja. Interakcije između elektrona i vibracija rešetke (fonona) je sinhronizovana tako da dok jedan elektron uzajamno deluje sa rešetkom i izaziva deformaciju, drugi elektron to koristi da smanji svoju potencijalnu energiju. Pomoću deformacije rešetke ili

fononskog polja elektroni uzajamno deluju, što može da rezultira privlačnim dejstvom. Kad ono nadjača Kulonovsko odbijanje, javlja se superprovodno stanje.

Do 1986. godine najviša poznata kritična temperatura bila je oko 23,2 K, zbog čega su superprovodnici morali biti hlađeni tečnim helijumom (4,2 K). Najznačajniji predstavnici niskotemperaturnih superprovodnika su oovo i niobijum. Međutim, krajem 1986. godine i tokom narednih nekoliko godina otkrivena je nova klasa tzv. visokotemperaturnih provodnih keramika, od kojih neke imaju kritične temperature oko 100 K, zbog čega se mogu hladiti tečnim azotom (77,3 K), mnogo jeftinijim od tečnog helijuma.

Superprovodnost je makroskopski kvantomehanički efekat, što se veoma dobro uočava u slučaju tzv. slabe superprovodnosti ili Josephson-ovih efekata (1962) /65/. Pod slabom superprovodnošću podrazumeva se takva situacija kada su dva superprovodnika spojena posredstvom neke slabe veze, kao što je na primer tunelski prelaz ili tanko slojno suženje i slično (tzv. Josephson-ovi spojevi). Postoji nekoliko tipova ovih spojeva: tunelni spojevi (dva superprovodna sloja razdvojena su tankim slojem oksida ili drugim izolatorskim materijalom), poluprovodni spojevi (dva superprovodna sloja razdvojena su tankim slojem poluprovodnika ili slojem metala), i tzv. Dayem-most spojevi (superprovodna žica sa suženjem čija je površina reda  $\sim 10^{-12} \text{ m}^2$ ) /66/. Kroz ovakav spoj, tj. barijeru koja je debljine nekoliko nanometara, tuneluju Cooper-ovi parovi koji predstavljaju fazno uređene sisteme. Slaba veza formira faznu razliku ( $\delta$ ) talasne funkcije, koja i određuje intenzitet superprovodne struje kroz spoj (tj. slabu vezu) /67/:

$$J_s = J_c \sin \delta \quad (2.7)$$

gde  $J_c$  predstavlja kritičnu struju kroz spoj.

Iz kvantne mehanike sledi izraz koji pokazuje zavisnost pada napona  $U$  na slaboj vezi od brzine promene fazne razlike superprovodnika sa obe strane spoja:

$$\hbar(d\delta/dt) = 2eU(t) \quad (2.8)$$

gde je  $e$ -naelektrisanje elektrona, dok je  $\hbar=h/2\pi$ , a  $h$ -Planck-ova konstanta. Rešavanjem prethodne jednačine dobija se sledeći izraz:

$$\delta = \delta_0 + (2e/\hbar)U \quad (2.9)$$

koji daje vezu između fazne razlike i pada napona na *Josephson*-ovom spoju.

U slučaju stacionarnog efekta kroz slabu vezu propušta se veoma slaba jednosmerna struja koja protiče bez otpornosti, čak iako je sama slaba veza načinjena od nesuperprovodnog materijala (na primer izolatora u slučaju tunelskog prelaza). S obzirom da je napon na spoju u slučaju stacionarnog *Josephson*-ovog efekta jednak nuli, izraz za superprovodnu struju kroz slabu vezu se svodi na /67/:

$$J_s = J_c \sin \delta_0 \quad (2.10)$$

Nestacionarni efekat nastupa pojačavanjem jednosmerne struje kroz slabu vezu dok se na njoj ne pojavi neki napon. Pokazuje se da taj napon, osim jednosmerne komponente- $U$ , ima i naizmeničnu komponentu ugaone učestanosti  $\omega=2eU/\hbar$ .

Na bazi niskotemperaturnih *Josephson*-ovih spojeva konstruisani su superprovodni kvantni interferometri tzv. SQUID-uređaji, koji se komercijalno koriste u mernoj tehnici ultravisoke rezolucije /67/. Naime, oni mogu meriti sve veličine koje se mogu svesti na merenje magnetnog fluksa čiji je kvant (tzv. fluksion)  $\Phi_0=h/2e\sim 10^{-15}$  Wb, tako da se ovim uređajem mogu meriti i magnetne indukcije reda veličine  $B\sim 10^{-14}$  T, kao i naponi  $U\sim 10^{-14}$  V, što je oko milion puta veća preciznost od klasičnih uređaja do sada korišćenih u mernoj tehnici. Ovo je značajno pri merenju malih signala (biofizičkih u okolini mozga, geoloških u blizini nalazišta nafte, itd.).

Sa razvojem tehnologije visoko temperaturnih SQUID-uređaja koji se hlađe tečnim azotom ( $T\sim 77,3$  K), smanjiće se potreba za hlađenjem tečnim helijumom ( $T\sim 4,2$  K), koji zahteva mnogo glomazniji i skuplji rashladni sistem. Smanjenjem troškova proizvodnje znatno će se proširiti primena ovih uređaja u mernoj tehnici.

#### 2.4.2 Princip rada SQUID magnetometra

Osnovni element SQUID magnetometra predstavlja DC-SQUID, tj. superprovodni prsten sa dva *Josephson*-ova spoja (kvantni interferometar), kao što je prikazano na slici 2.5. Struja se u tački A superprovodnog prstena deli na dva identična dela u dve grane kružne konture, da bi se u tački B ponovo superponirale. Ukoliko se u blizini jednog od *Josephson*-ovih spojeva stavi uzorak koji se ispituje dolazi do promene magnetnog fluksa- $\Phi$  koji

narušava faznu koherenciju superstruja u dve grane konture, pa će se u tački B superponirati fazno pomerene komponente.

Ukupna struja je zbir struja kroz svaki spoj posebno  $J = J_a + J_b$  (otuda i potiče naziv interferometar) i data je izrazom /68/:

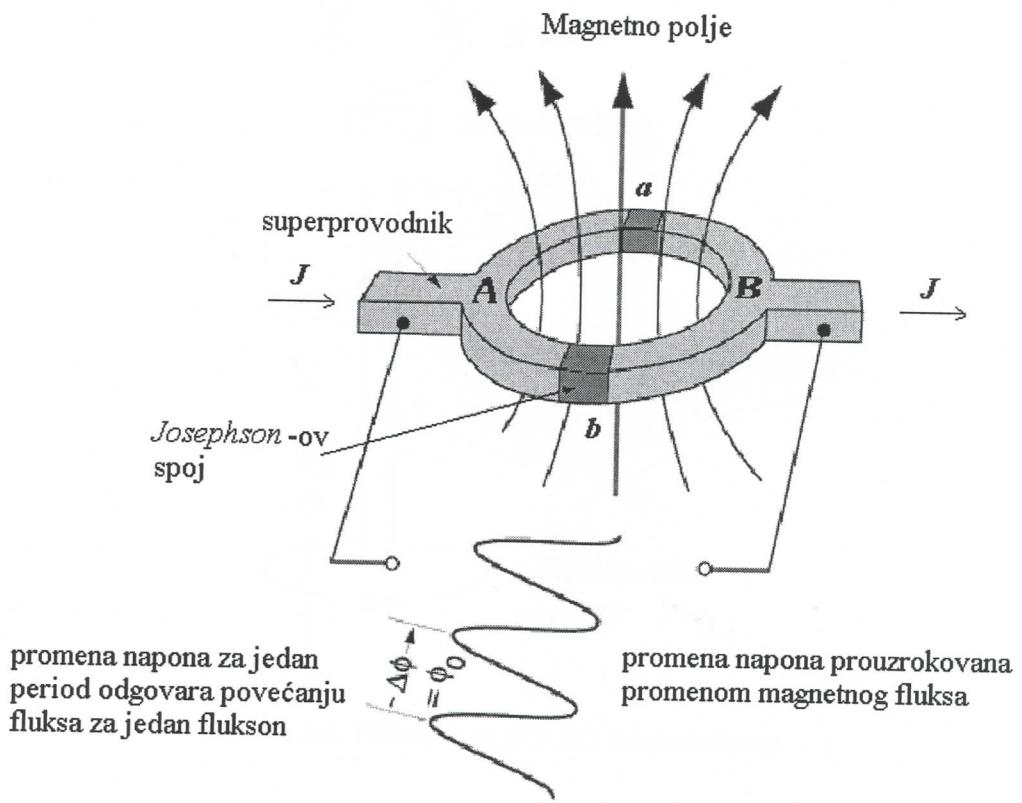
$$J = 2J_c \cos(2\pi e\Phi/h) \sin\delta_0 = J_{max} \sin\delta_0 \quad (2.11)$$

Iz gornjeg izraza sledi da je struja  $J_{max}$  periodična funkcija magnetnog fluksa  $\Phi$  kroz prsten. Ona ima maksimalnu vrednost kada je ispunjen uslov:

$$2\pi e\Phi/h = n\pi \quad \text{tj. } \Phi = nh/2e = \Phi_0 n \quad (2.12)$$

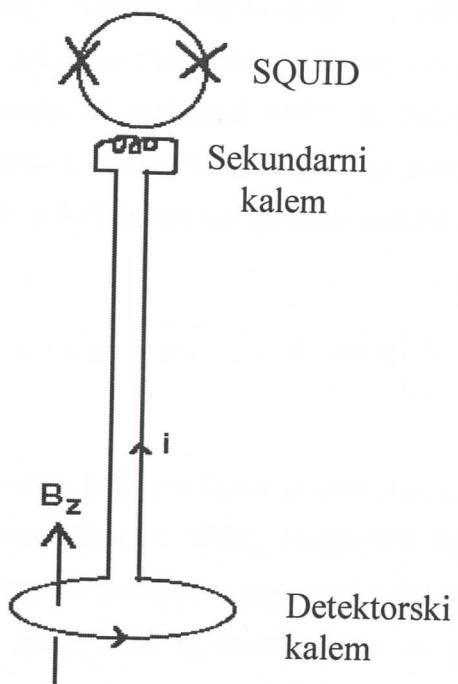
gde je  $n$  ceo broj, dok je sa  $\Phi_0$  označen kvant magnetnog fluksa tj. fluksion.

Kao izlaznu veličinu SQUID-a dobijamo sinusoidni signal (slika 2.5). Pomoću broja oscilacija napona ( $N$ ) na izlazu SQUID-a moguće je odrediti promenu magnetnog fluksa. Promena napona za jedan period odgovara povećanju fluksa za jedan fluksion  $\Phi_0$ . Ukupna promena fluksa onda je data kao  $\Phi = N\Phi_0$ .



Slika 2.5. Princip rada SQUID uređaja

Minimalna promena fluksa odgovara jednoj izmerenoj oscilaciji, tj. jednom fluksionu  $\Phi_0=2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ , pa je za tipičnu površinu superprovodnog prstena od  $1 \text{ cm}^2$ , minimalna promena magnetnog polja  $2 \cdot 10^{-11} \text{ T}$ . Međutim, promene magnetnih polja koja potiču recimo od biostruja su reda  $10^{-14} \text{ T}$ , što je ispod minimalne detektovane vrednosti promene magnetnog polja, pa se zbog toga koristi pojačavač fluksa. To je uređaj koji se sastoji od dva kalemata, detektorskog i sekundarnog, čiji su namotaji od superprovodnog materijala (slika 2.6). Detektorski kalem ima veći prečnik, a samim tim i veću obuhvaćenu površinu u odnosu na superprovodni prsten SQUID-a, pa lakše registruje promene magnetnog polja. S obzirom da sekundarni kalem ima veći broj namotaja nego detektorski kalem, bilo kakva promena magnetnog polja odnosno magnetskog fluksa koju registruje detektorski kalem preko sekundarnog kalemata se pojačava i prenosi do superprovodnog prstena SQUID-a /66/. Na ovaj način, promena fluksa izazvana prisustvom uzorka se može veoma precizno izmeriti, što ovu metodu čini danas najosetljivijom za merenje jačine polja, magnetizacije i susceptibilnosti. Njeni nedostaci su da se senzor mora održavati na niskoj i potpuno konstantnoj temperaturi i, kao i kod svih visokoosetljivih metoda, postoji ozbiljan problem zaštite od spoljašnjih smetnji.



Slika 2.6. Princip rada SQUID magnetometra

### 2.4.3 Merenje magnetizacije i susceptibilnosti

Merenje magnetizacije i susceptibilnosti se vrši u zavisnosti od temperature i spoljašnjeg magnetnog polja. Spoljašnje magnetno polje može biti konstantno ( $H_{DC}$ ), ili promenljivo sa vremenom ( $H_{AC}$ ), od čega će zavisiti odziv magnetnih sistema. U konstantnom spoljašnjem magnetnom polju  $H_{DC}$ , odziv magnetnog sistema zavisiće od orijentacije magnetnih momenata u odnosu na zadato spoljašnje magnetno polje i temperaturu na kojoj se sistem nalazi. U promenljivom (AC) magnetnom polju prati se dinamika magnetnog sistema, odnosno merenje magnetne susceptibilnosti u funkciji temperature u promenljivom spoljašnjem magnetnom polju. Savremeni instrumenti su bazirani na induktivnim merenjima promene magnetnog fluksa. U konstantnom spoljašnjem magnetnom polju promenu magnetnog fluksa može izazvati jedino kretanje uzorka u odnosu na na detektujuće kalemove (uzorak osciluje). U AC režimu rada uređaja (promenljivo spoljašnje magnetno polje), na konstantno magnetno polje superponira se promenljivo AC magnetno polje koje u materijalu indukuje vremenski promenljiv magnetni moment.

Kada polje osciluje niskom frekvencijom  $\omega$ , merenja su kao u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju. Na višim frekvencijama, kao posledica dinamičkih efekata u uzorku javlja se odstupanje od zavisnosti  $M(H)$ , tj. kašnjenje (pomak u fazi) između spoljašnjeg magnetnog polja i indukovanih magnetnih momenta. AC susceptibilnost se u slučaju visokih frekvencija prikazuje kao kompleksna veličina  $\chi = \chi' + i\chi''$ , tako da je /69/:

$$\chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \quad , \quad \varphi = \arctg \left( \frac{\chi'}{\chi''} \right) \quad (2.13)$$

Komponenta susceptibilnosti  $\chi'$ , koja je u fazi sa poljem  $H_{AC}$ , u graničnom slučaju kada  $\omega \rightarrow 0$ , predstavlja nagib krive magnetizacije,  $M(H)$ . Imaginarna komponenta  $\chi''$ , je povezana sa energetskim gubicima u uzorku (energijom koja prelazi u toplotu za vreme jednog perioda promenjivog magnetnog polja) /69/. U provodnicima su gubici energije prouzrokovani vrtložnim strujama; u feromagneticima ireverzibilnim pomeranjem domenskih zidova, a kod superparamagnetnih materijala i u fazi spinskog stakla relaksacionim i ireverzibilnim procesima. Merenja AC susceptibilnosti su od posebnog značaja kod superparamagnetnih materijala, gde se na osnovu ovih merenja mogu proučavati interakcije između čestica.

### 3. Osnove teorije magnetizma

#### 3.1. Magnetne osobine materijala

Sve supstance poseduju određena magnetna svojstva i u skladu sa njima se ponašaju u spoljašnjem magnetnom polju. Ponašanje supstanci u spoljašnjem magnetnom polju posledica je prirode nosilaca magnetizma (elektrona i nukleona) i karaktera uzajamnog dejstva medu njima. Magnetizam elektronskog omotača određen je magnetnim svojstvima elektrona, a magnetizam atomskog jezgra određuju magnetna svojstva nukleona /70/. Magnetno ponašanje supstanci određuje elektronski magnetizam, jer je eksperimentalno utvrđeno da je magnetizam elektronskog omotača za tri reda veličine veći od magnetizma jezgra /71/.

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- $\chi$  predstavlja se odnosom magnetizacije- $M$  i jačine spoljašnjeg magnetnog polja- $H$  i definiše se sledećom relacijom:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

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: dijamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne i antiferomagnetne /64, 72, 73/.

Dijamagnetični 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 indukovana 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 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). U tabeli 3.1.1. su predstavljene vrednosti susceptibilnosti za neke odabrane dijamagnetne supstance /7/.

Tabela 3.1.1. Dijamagnetna susceptibilnost nekih materijala

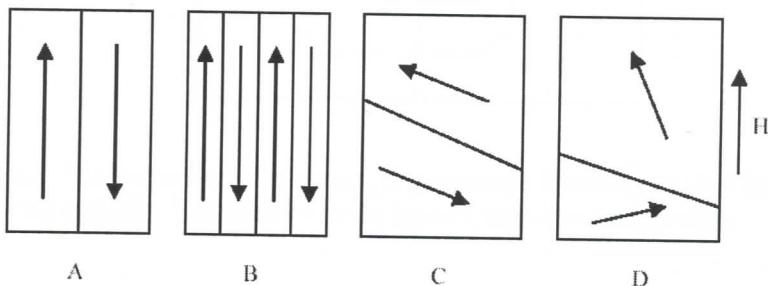
Supstanca		Susceptibilnost, $\chi_M (10^{-6} \text{ emu/mol}\text{\AA e})$
naziv	Hemiska formula	
Argon	(Ar)	-19.6
Bizmut (Bi)	(Bi)	-280
Kalcium karbonat	(CaCO <sub>3</sub> )	-38.2
Dijamant	(C)	-5.9
Voda	(H <sub>2</sub> O)	-12.97
Etanol	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	-33.6
Silicium dioksid	(SiO <sub>2</sub> )	-29.6

Paramagnetični materijali su građeni od atoma kojima je jedna orbitala nepunjena, tj. od atoma koji imaju stalni magnetni dipolni moment. Orientacija magnetnih momenata atoma paramagnetičnika je haotična ako se on ne nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, zbog termičkog kretanja. Međutim, u spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti paramagnetičnika se orijentišu većinom u pravcu i smeru spoljašnjeg magnetnog polja, tako da je njihova susceptibilnost pozitivna. Stepen ove orijentacije zavisi od temperature, pa je magnetna susceptibilnost paramagnetičnika funkcija temperature. S obzirom da se orijentacija magnetnih momenata atoma kod paramagnetičnih materijala održava dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, po prestanku ovog dejstva ubrzo prestaje i postaje haotična. U tabeli 3.1.2. su date magnetne molarne susceptibilnosti nekih paramagnetičnih supstanci /7/.

Tabela 3.1.2. Paramagnetni susceptibilitet nekih materijala

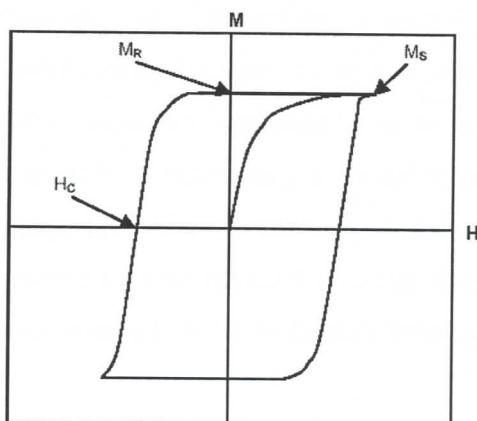
Supstanca		Susceptibilnost, $\chi_M (10^{-6} \text{ emu/mol}\text{Oe})$
naziv	Hemijačka formula	
Aluminijum	Al	16.5
Hrom	Cr	180
Gvožđe hlorid	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15250
Kiseonik	O <sub>2</sub>	3450
Gvožđe sulfat	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	11200
Vanadijum	V	255
Kobalt hlorid	CoCl <sub>2</sub>	12660

Feromagnetični materijali poseduju stalni magnetni dipolni moment i karakteriše ih spontana magnetizacija (uređenost magnetnih dipolnih momenata atoma van spoljašnjeg magnetnog polja) koja je najveća na niskim temperaturama (blizu 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 feromagnetičnog u paramagnetično 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 feromagnetičnog materijala, bez obzira na njegovu veličinu. Takvo uređenje bilo bi energetski nepovoljno, pa su zbog postizanja stanja sa nižom energijom feromagnetični 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 primjenjenog magnetnog polja na domene pri povećanju jačine spoljašnjeg magnetnog polja (C i D)

Proces magnetizovanja feromagnetsnog materijala pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ( $T < T_c$ ) je proces pri kome se menja forma i orijentacija domena. Mehanizam magnetizacije makroskopski nemagnetisanog materijala postavljenog u promenljivo spoljašnje magnetno polje (na temperaturi ispod Curieove tačke) je relativno složen i ovija 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 magnetni 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 nije nula nego ima neku konačnu vrednost- $M_r$  (remanemtna 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 saturacije 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 feromagnetsnih i ferimagnetsnih materijala u magnetnom polju ispod Curie-eve temperature

U tabeli 3.1.3. su date vrednosti za neke karakteristične veličine feromagnetnih materijala /7/.

Tabela 3.1.3. Karakteristične magnetne veličine kod nekih feromagnetnih materijala:  $M_s$ -saturaciona magnetizacija,  $N_B$ -broj Borovih magnetona po formulskoj jedinici,  $T_C$ -Kirijeva temperatura

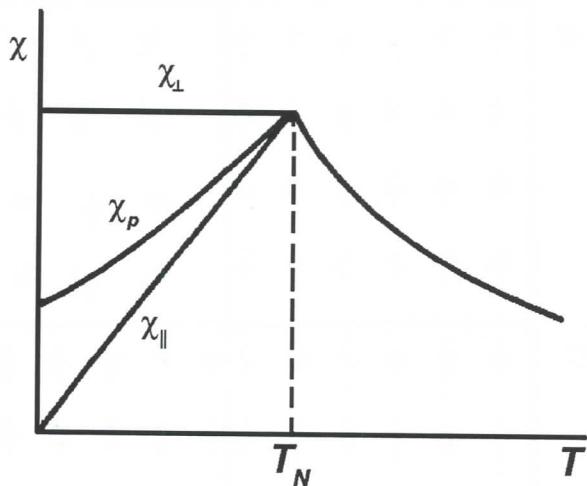
Supstanca		$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> ) na 300K	$N_B$	$T_C$ (K)
naziv	Hemejska formula			
Gvožđe	Fe	1714	2.22	1043
Kobalt	Co	1422	1.72	1404
Nikal	Ni	484	512	631
Gadolinium	Gd	-	7.12	289
Legura mangana i arsena	MnAs	670	3.4	318
Legura mangana i bizmuta	MnBi	620	3.52	630

U ferimagnetskim materijalima, kao i kod antiferomagnetnih, magnetni momenti su antiparalelni, ali za razliku od antiferomagnetika oni se ne kompenzuju u potpunosti jer su različite veličine. Zbog toga ovakve supstance raspolažu spontanom magnetizacijom, slično feromagneticima. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ferimagnetičari 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. U tabeli 3.1.4. su prikazane vrednosti za neke veličine kod nekih ferimagnetskih materijala /7/.

Tabela 3.1.4. Vrednosti za neke karakteristične magnetne veličine kod nekih ferimagnetičnih materijala

Supstanca		$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> ) na 300K	$N_B$	$T_c$ (K)
naziv	Hemiska formula			
Magnetit	$Fe_3O_4$	480	4.1	858
Kobalt ferit	$CoFe_2O_4$	400	3.7	793
Hrom dioksid	$CrO_2$	515	2.03	386
Nikal ferit	$NiFe_2O_4$	270	2.4	858
Mangan ferit	$MnFe_2O_4$	410	5.0	573
Magnezijum ferit	$MgFe_2O_4$	110	1.1	713

U antiferomagnetičnim 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 paralelne i istog pravca magnetne momente, koji su suprotnog smera, i jednak po intenzitetu. Na taj način rezultujući magnetni moment tela jednak je nuli. Za njih, kao i za feromagnetične i ferimagnetične materijale, postoji karakteristična temperatura na kojoj se spontana uređenost magnetnih momenata narušava. Ta temperatura se naziva *Néel-ova* temperatura ( $T_N$ ). Na višim temperaturama od *Néel-ove*, antiferomagnetični materijali se ponašaju kao paramagnetični (slika 3.3).



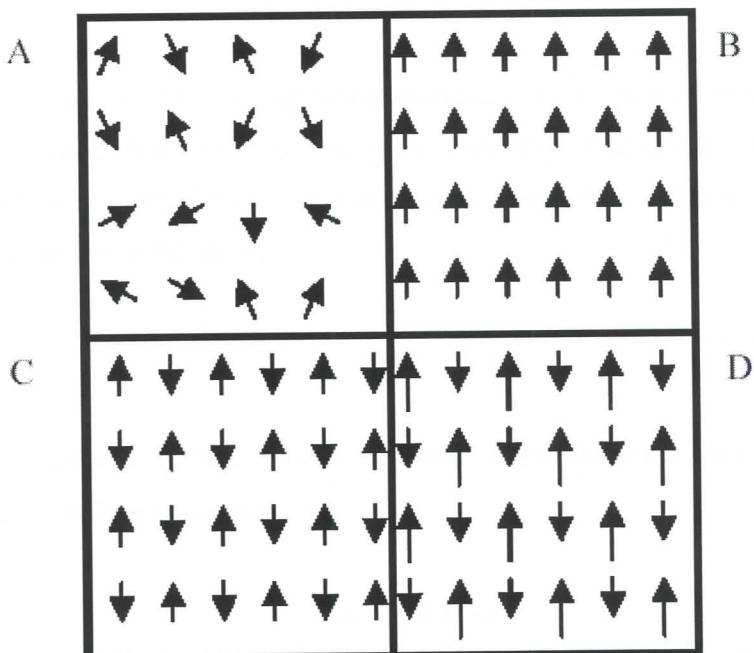
Slika 3.3. Temperaturna zavisnost susceptibilnosti antiferomagnetskih supstanci merena paralelno i normalno na pravac magnetnog uređenja. Na grafiku je predstavljena i ukupna susceptibilnost  $\chi_p$  praškastog uzorka

U Tabeli 3.1.5. su date karakteristične temperature za neke antiferomagnetne materijale /7/.

Tabela 3.1.5. Karakteristične temperature kod nekih antiferomagnetnih materijala:  $T_N$ -Nelova temperatura,  $\Theta$ -Kiri-Vajsova temperatura

supstanca		$T_N$ (K)	$\Theta$ (K)
naziv	Hemijska formula		
Hematit	( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	950	2000
Gvožđe karbonat	(FeCO <sub>3</sub> )	35	14
Kobalt oksid	(CoO)	291	330
Mangan monoksid	(MnO)	122	610
Nikal monoksid	(NiO)	525	2000
Bakar hlorid	(CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	4.3	5

Ponašanje magnetnih dipolnih momenata van spoljašnjeg magnetnog polja kod paramagnetskih, feromagnetskih, antiferomagnetskih i ferimagnetskih magnetnih materijala prikazano je na slici 3.4.



Slika 3.4. Šematski prikaz magnetnih dipolnih momenata u nultom spoljašnjem magnetnom polju za : A) paramagnete i superparamagnete supstance, B) feromagnete supstance, C) antiferomagnete supstance, D) ferimagnete supstance

### 3.2. Klasična teorija paramagnetizma

U ovom odeljku je razmotrena *Langevin-ova teorija paramagnetizma*. Ova klasična teorija zaslužuje pažnju zbog okolnosti da je kod nje prvi put eksplicitno uključena temperatura kao parametar koji značajno određuje ponašanje paramagnetičnih materijala, kao i zbog činjenice da se magnetizam nanočestica u superparamagnetskoj oblasti može dobro opisati ovom teorijom.

Razmatran je sistem u kome se nalazi  $N$  čestica u jedinici zapremine od kojih svaka ima magnetni moment  $\mu$ . Takođe, prepostavljeno je da je interakcija između njih zanemarljiva. Kada se ovakav sistem nalazi izvan magnetnog polja magnetni momenti čestica su haotično raspoređeni tako da je rezultujuća magnetizacija jednaka nuli. U spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti se orijentisu u njegovom smeru, zbog čega se pojavljuje magnetizacija u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Čestice raspolažu magnetnom energijom u spoljašnjem magnetnom polju /74, 75/:

$$E = -\mu B \cos\theta \quad (3.2)$$

gde je  $\theta$ -ugao između vektora magnetnog momenta- $\mu$  i vektora magnetne indukcije- $B$ .

Magnetni moment magnetika se sastoji od projekcija magnetnih momenata pojedinačnih čestica na pravac polja. Primenom *Boltzmann*-ove statistike može se naći srednja vrednost projekcije magnetnog momenta:

$$\langle \mu \rangle = \mu L(x) \quad (3.3)$$

gde je  $x = \mu B / k_B T$  ( $k_B$ -*Boltzmann*-ova konstanta,  $T$ -temperatura), a  $L(x)$ -*Langevin*-ova funkcija koja se može predstaviti izrazom /76/:

$$L(x) = \operatorname{cth} x - 1/x \quad (3.4)$$

Rezultujuća magnetizacija ovog sistema je jednaka:

$$M = N\mu L(x) \quad (3.5)$$

Pri slabim poljima i ne mnogo niskim temperaturama  $x \ll 1$ , pa je  $L(x) \approx 1/3$  magnetizacija je jednaka /74/:

$$M = N\mu \frac{x}{3} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (3.6)$$

gde je sa  $C$  označena *Curie*-jeva konstanta. Poslednja relacija predstavlja *Curie*-jev zakon za paramagnetičke. U vrlo jakim poljima i niskim temperaturama je  $x \gg 1$ , pa se gornja relacija za magnetizaciju mora korigovati. Kada  $x \rightarrow \infty$ ,  $L(x) \rightarrow 1$  i magnetizacija prelazi u zasićenje:

$$M_s = M = N\mu \quad (3.7)$$

što znači da su svi magnetni momenti čestica orijentisani u smeru polja.

Gornja razmatranja su se odnosila na sistem koji je sastavljen od atoma (jona) koji imaju isti magnetni moment, što nije slučaj u sistemima koji su sastavljeni od nanočestica.

Sistemi koji su sastavljeni od superparamagnetičnih nanočestica pokazuju distribuciju magnetnih momenata zbog različitih veličina i oblika nanočestica. Magnetizacija u ovakvim sistemima se može predstaviti sledećim izrazom /43/:

$$M = \int_0^{\infty} L(x) f(\mu) d\mu \quad (3.8)$$

gde je  $f(\mu)$ -funkcija koja predstavlja distribuciju magnetnih momenata i ona je povezana sa saturacionom magnetizacijom sledećim izrazom:

$$M_s = \int_0^{\infty} f(\mu) d\mu \quad (3.9)$$

Za izračunavanja često se koristi log-normalna distribucija za  $\mu$  vrednosti u sledećem obliku:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (3.10)$$

gde  $\sigma$  predstavlja distribucionu širinu,  $\mu_0$ -medijanu te distribucije koja je povezana sa srednjim magnetnim momentom čestica pomoću izraza  $\mu_{sr}=\mu_0\exp(\sigma^2/2)$ .

### 3.3. Izmenske interakcije

Za magnetno uređenje u različitim sistemima odgovorne su izmenske interakcije. U radovima Heitler-a i London-a (1927) prvi put se pojavila ideja izmenskog sprezanja između spinova dva ili više atoma. Ovu ideju je Heisenberg (1928) primenio na teoriju feromagnetizma i time dao prvo objašnjenje energije interakcije u odgovarajućem redu veličine. Iz kvantno mehaničkih razloga relativna orientacija dva spina  $S_i$  i  $S_j$  koji međusobno interaguju ne može biti promenjena bez promene prostorne raspodele nanelektrisanja, pri čemu se poštuje Pauli-jev princip /77/. Prostorna redistribucija elektronskog oblaka dovodi do promene elektrostaticke energije sistema. Energija izmene  $E_{ij}$ , u slučaju sprezanja spinova  $S_i$  i  $S_j$  može se izraziti preko skalarnog proizvoda ovih spinova /75, 78/:

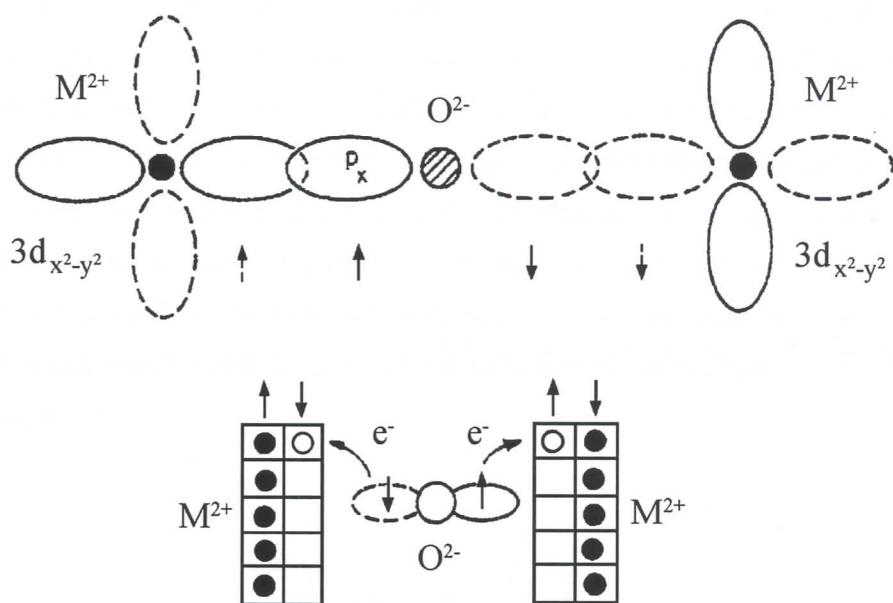
$$E_{ij} = -2J_{ij}S_iS_j \quad (3.11)$$

$J_{ij}$  predstavlja integral izmene. Izmenska interakcija u svom izvornom obliku izvedena je pod pretpostavkom da su magnetni momenti prostorno lokalizovani i da dolazi do direktnog preklapanja  $d$  (ili  $f$ ) elektronskih orbitala susednih magnetnih momenata (direktna izmena). Meru prekrivanja orbitala susednih magnetnih atoma ( $d$  ili  $f$ ) predstavlja integral izmene,  $J_{ij}$ . Ako je integral izmene  $J_{ij} > 0$ , magnetni momenti se orijentišu paralelno (feromagnetsko uređenje), dok za  $J_{ij} < 0$ , susedni magnetni momenti se orijentišu suprotno jedan drugome (antiferomagnetsko ili ferimagnetsko uređenje) /77/.

Pokazalo se da kod mnogih jakih magnetika bar jedan od navedenih uslova nije ispunjen. Kod retkih zemalja i kod magnetnih oksida, verovatnoća da će doći do direktnog prekrivanja između elektronskih orbitala je zanemarljiva.  $4f$  elektroni su zaklonjeni  $5s$  i  $5p$  elektronima i previše su udaljeni jedan od drugog, dok je kristalna struktura magnetnih oksida takva da se na putu između dva magnetna jona, obično nalazi nemagnetni jon (kiseonik). Takođe,  $3d$ -elektroni u metalima iz grupe gvožđa delimično su delokalizovani. Iz ovih razloga pored direktne izmene razmatraju se i sledeći mehanizmi /75, 77/:

- izmena delokalizovanih elektrona, dešava se između provodnih (delokalizovanih)  $3d$  elektrona u metalima iz grupe gvožđa;
- indirektna izmena, dešava se između lokalizovanih  $d$  i  $f$  elektrona posredstvom provodnih elektrona;
- superizmena je dominantan tip izmenske interakcije u magnetnim oksidima, a ostvaruje se između magnetnih jona (atoma) posredstvom nemagnetnog jona (atoma).

Kako je u ovom radu interesovanje usmereno ka oksidima gvožđa, detaljnije će biti razmotren mehanizam superizmenske interakcije. Kramers (1934) i Anderson (1950) su predložili mehanizam superizmene da bi objasnili magnetno sprezanje u magnetnim oksidima. U oksidima prelaznih metala rastojanja između katjona (nosioci magnetnog momenta) su velika da bi došlo do direktnog prekrivanja  $3d$  orbitala (radijus  $3d$  orbitale je reda  $\sim 10^{-10}$  Å) /79/. Prepostavljeno je da u mehanizmu superizmene značajnu ulogu imaju spoljašnje  $p$  orbitale nemagnetnog jona smeštenog između dva magnetna jona. Jednostavan model superizmene prikazan je na slici 3.5.

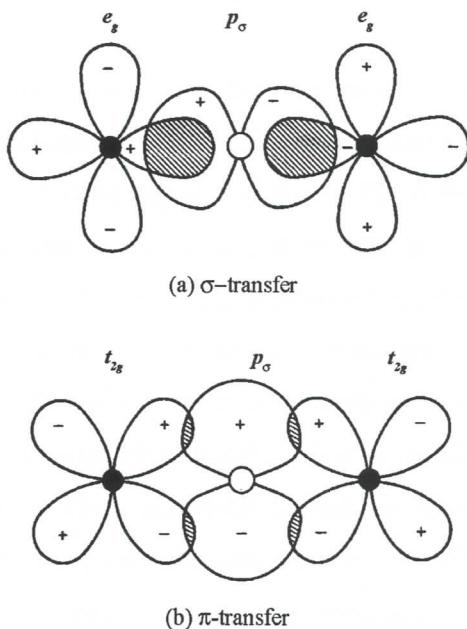


Slika 3.5. Mehanizam superizmene predstavljen pomoću  $p$  i  $d$  orbitala kiseonikovog jona  $O^{2-}$  i magnetnog jona  $M^{2+}$

Prikazana su dva magnetna jona  $M^{2+}$ , razdvojena nemagnetskim anjonom kiseonika  $O^{2-}$ . Kiseonikova  $p$  orbitala usmerena je duž linije koja spaja sva tri jona, kod koje su spinovi dva  $p$ -elektrona antiparalelni jer pripadaju istoj orbitali (*Pauli-jev princip*). Zbog prekrivanja  $p$  i  $d$  orbitala postoji konačna verovatnoća prelaska jednog od  $p$  elektrona jona  $O^{2-}$  na neku od nepotpunjenih  $d$ -orbitala (na slici je prikazana  $d_{x^2-y^2}$  orbitala katjona), pri čemu su zadovoljena *Hund-ova* pravila. Prilikom prekrivanja orbitala mora biti zadovoljen uslov simetrije orbitala. Moguće je mešanje samo spinova iste orientacije, tako da su na slici punom i isprekidanom linijom prikazani pozitivni i negativni fazni delovi talasne funkcije svake orbitale /75/. U pobuđenom stanju jedan od  $p$ -elektrona sa anjona prelazi na neku od praznih  $d$ -orbitala magnetnog jona. Drugi  $p$ -elektron anjona suprotno orijentisanog spina takođe može da pređe na neku od  $d$ -orbitala drugog magnetnog jona i da interaguje sa  $d$ -elektronom. U osnovnom stanju  $p$ -elektroni su jako korelisani usled *Pauli-jevog principa*, a svoju korelisiranost zadržavaju i po prelasku na neku od  $d$ -orbitala. Spinovi magnetnih katjona postaju spregnuti indirektno preko anjona, tj. preko elektrona u  $p$  stanju.

Ovo je uopšteni prikaz mehanizma superizmenske interakcije. Detaljna 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 /79/. Veze koje se ostvaruju između  $2p$ -elektrona jona kiseonika i  $d$ -orbitala katjona mogu biti  $\sigma$ - ili  $\pi$ -tipa. Petostruko degenerisane  $d$ -orbitale katjona su po svojoj simetriji

podeljene u trostruko degenerisana  $t_{2g}$  stanja, i dvostruko degenerisana  $e_g$  stanja. Kao posledica toga, postoje dve vrste superizmenske interakcije (slika 3.6). Veza  $\sigma$ -tipa se ostvaruje između  $p_\sigma$  orbitala anjona i  $e_g$  orbitala katjona ( $\sigma$ -transfer), ili između  $p_\pi$  orbitala anjona i  $t_{2g}$  orbitala katjona ( $\pi$ -transfer) /77/. Za dato međuatomsko rastojanje, preklapanje orbitala uključenih u  $\sigma$ -transfer je veće nego kod  $\pi$ -transfера (slika 3.6), pa je  $\sigma$ -transfer jači. U zavisnosti od kristalne strukture moguće je prisustvo jedne ili obe vrste superizmenske interakcije ( $\sigma$ - i/ili  $\pi$ -transfera). Može se zaključiti da je opisana superizmenska interakcija jača za kraća rastojanja katjon-anjon i za vrednosti ugla katjon-anjon-katjon bliže  $180^\circ$  (jače prekrivanje orbitala).



Slika 3.6. Raspodela gustine elektrona oko interagujućih katjona i anjona: (a)  $\sigma$ -transfer i  
(b)  $\pi$ -transfer

*Kanamori* /80/ i *Goodenough* /81/ su formulisali jednostavna poluempirijska pravila za određivanje tipa superizmenske interakcije:

1. kada se  $p$ -orbitale anjona preklapaju sa do pola (ili više od pola) popunjениm  $d$ -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetska;
2. kada se  $p$ -orbitale anjona preklapaju sa manje od pola popunjениm  $d$ -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetska;
3. kada se jedno „vreteno“  $p$ -orbitale anjona preklapa sa polupopunjrenom, a drugo „vreteno“ sa nepotpunjrenom  $d$ -orbitalom, veza je feromagnetska.

### 3.4 Superparamagnetizam kod nanočestičnih materijala

Magnetne osobine malih čestica (manjih od 100 nm) ili nanočestica postale su predmet intenzivnog proučavanja jer predstavljaju ogroman potencijal za razvoj novih materijala koji mogu naći primenu u raznim oblastima /6, 7/. Glavni razlog novih osobina nanočestičnih u poređenju sa odgovarajućim dobro iskristalisanim materijalima je veliki broj atoma na površini prema atomima unutar nanočestice. Na primer, u 10 mg kobaltovih nanočestica veličine 3 nm, čak 5mg će se nalaziti na površini nanočestica i oni će imati glavni uticaj na magnetne osobine /7/.

Superparamagnetizam je fenomen koji se javlja kod nanočestičnih magnetnih materijala (feromagnetika, ferimagnetika i antiferomagnetika) koji pokazuju ponašanje slično paramagnetizmu na temperaturama ispod *Curie*-eve ili *Néel*-ove temperature /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 paramagnetsko ponašanje. Superparamagnetizam se javlja kada je materijal sastavljen od vrlo malih kristalita (ispod 50 nm). U ovom slučaju i ako je temperatura ispod *Curie*-eve ili *Néel*-ove temperature i 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 paramagnetski, osim što umesto magnetnog momenta svakog individualnog atoma, magnetni moment cele nanočestice teži da se orijentiše u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Energija koja je potrebna za promenu pravca magnetizacije u kristalitima naziva se energija anizotropije. Ona zavisi od osobina materijala i od veličine kristalita i može se predstaviti izrazom  $E_A=KV$ , gde K označava konstantu anizotropije, a V-zapreminu kristalita. Smanjujući veličinu kristalita, smanjujemo energiju anizotropije, i termalna energija (koja odgovara temperaturi blokiranja) za dovoljno male čestice oslobađa magnetni moment od čestice (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,  $T_B$ ),  $\mu_p=M_SV$ , kreće se nezavisno od čestice. Ispod  $T_B$  magnetni moment čestice je blokiran u pravcu ose lake magnetizacije. 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 paramagnetičnika (iznad  $T_B$ ), zbog čega je ovaj fenomen i nazvan superparamagnetizam.

Temperatura blokiranja,  $T_B$ , može se meriti pomoću SQUID magnetometra. Uzorak se hlađi 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 pravaca osa lake magnetizacije pojedinačnih čestica, 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 magnetnom polju) na kojoj se uzorak nalazi (od  $T < T_B$ ) magnetni momenti čestica počinju da se ne poklapaju sa osama lake magnetizacije, tj. termalna energija omogućava magnetnim momentima da se postave u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja (odblokiravaju se) i magnetizacija raste. Na temperaturi blokiranja, magnetni momenti nanočestica su odblokirani (slobodno se kreću u svim pravcima), 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 paramagnetične materijale (superparamagnetizam), tako da temperatura na kojoj se javlja maksimalna magnetizacija u ZFC krivoj predstavlja temperaturu blokiranja. Temperatura blokiranja je data sledećim izrazom /7/:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (3.12)$$

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

$$H_C = \frac{2K}{M_s} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.13)$$

Langevin-ova teorija paramagnetizma odlično opisuje nanočestični sistem u superparamagnetičnom stanju, tako da se magnetni moment, saturaciona magnetizacija, veličina

čestice i konstanta anizotropije mogu odrediti iz podešavanja *Langevin*-ove funkcije na eksperimentalne rezultate (za  $T > T_B$ ).

## 4. Rezultati i diskusija

U ovoj glavi opisana je procedura kojom su sintetisani ispitivani uzorci, dat je pregled različitih merenja kao što su TEM, difrakcija x-zraka i elektrona, kao i merenja magnetizacije i AC susceptibilnosti nanočestičnih uzoraka hematita i maghemita. Rezultati su predstavljeni u dva poglavlja. U prvom poglavlju dat je pregled eksperimentalnih rezultata vezanih za nanočestični i dobro iskristalisali hematit (kristaliti veći od 1  $\mu\text{m}$ ), dok je drugo poglavlje posvećeno nanočestičnom maghemitu.

### 4.1. Nanočestični hematit

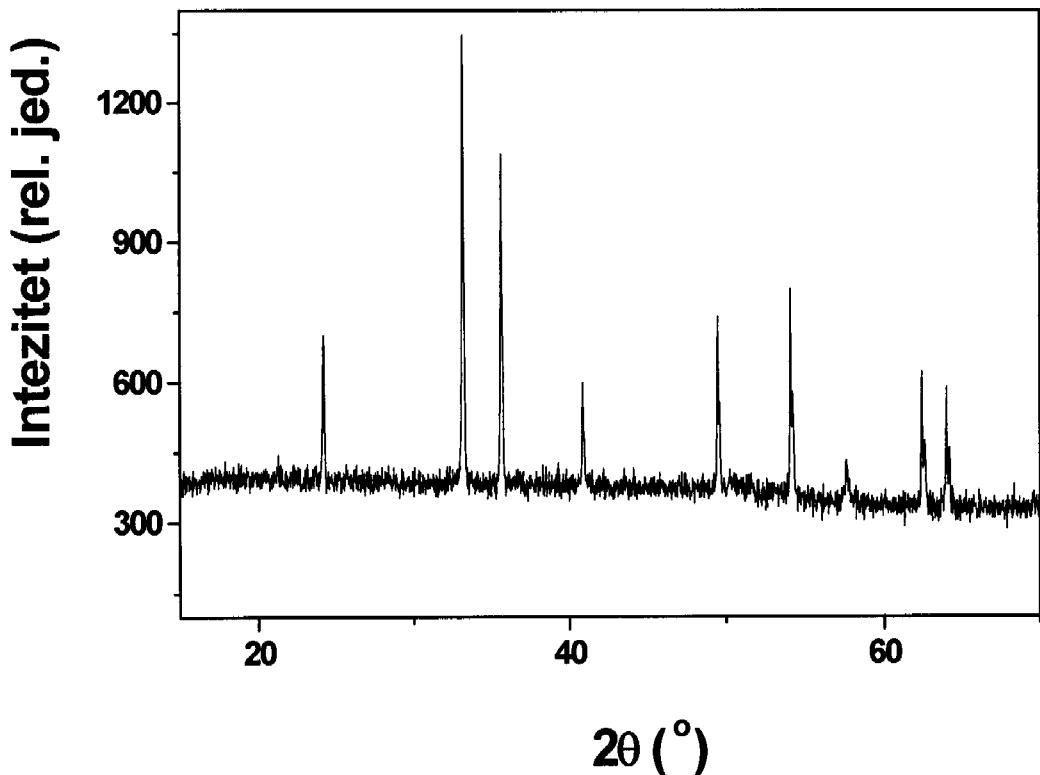
#### 4.1.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Nanočestični hematit sintetisan je sol-gel postupkom korišćenjem gvožđe nitrata  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , etanola  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , TEOS-a (tetraetilortosilikat,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) i azotne kiseline  $\text{HNO}_3$  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 udio 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 temperaturi od 400°C u vazduhu 5 sati. Ovako dobijeni uzorci su usitnjeni u prah, a potom su izvršena merenja.

Dobro iskristalisali hematit (veličina kristalita preko 10  $\mu\text{m}$ ), tj. uzorak visokog kristaliniteta dobijen je žarenjem gvožđe nitrata  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  na temperaturi 900°C u vazduhu 9 sati, a potom su ispitivane njegove karakteristike.

Snimanja difraktograma izvršena su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Philips PW 1050*. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode  $\text{K}\alpha_{1/2}$ , talasnih dužina  $\lambda_1=1,5405 \text{ \AA}$  i  $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$ , respektivno. Snimanje je izvršeno sa korakom 0,02° i ekspozicijom 4 s po koraku.

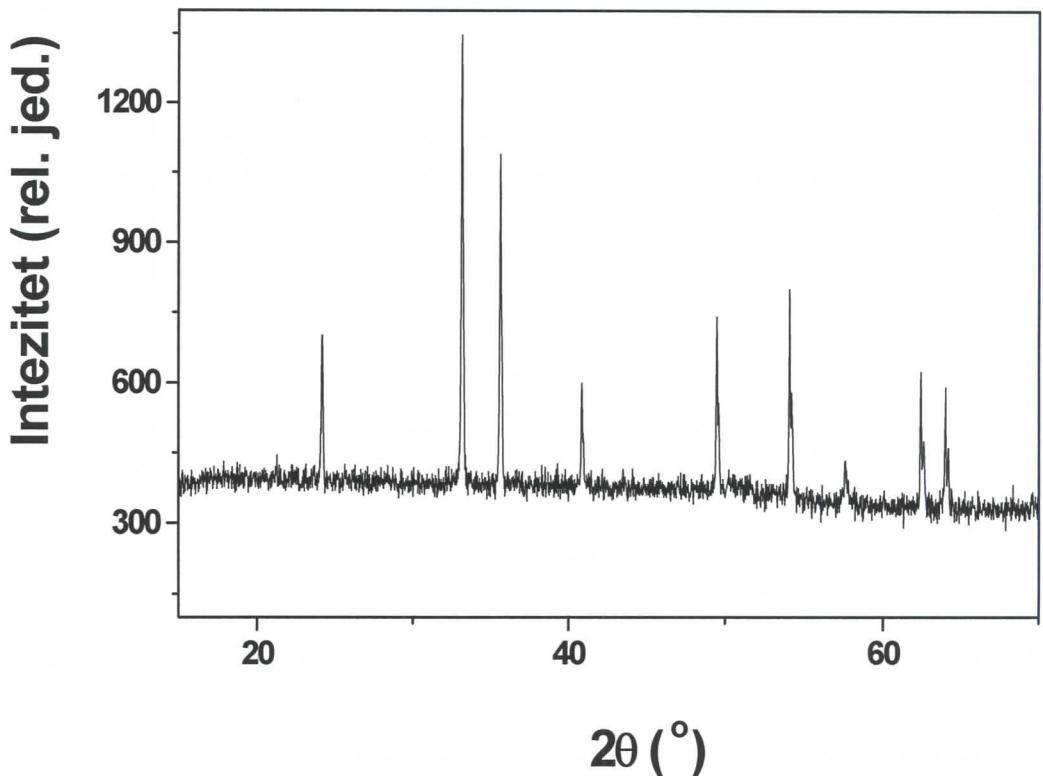
Analizom difraktograma za uzorak koji je dobijen direktnim žarenjem gvožđe nitrata potvrđeno je postojanje dobro iskristalisanog hematita (veličina kristalita veća od  $1 \mu\text{m}$ ), bez prisustva neke druge faze (slika 4.1).



Slika 4.1. Difraktogram uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  visokog kristaliniteta, dobijen rasejanjem x-zraka

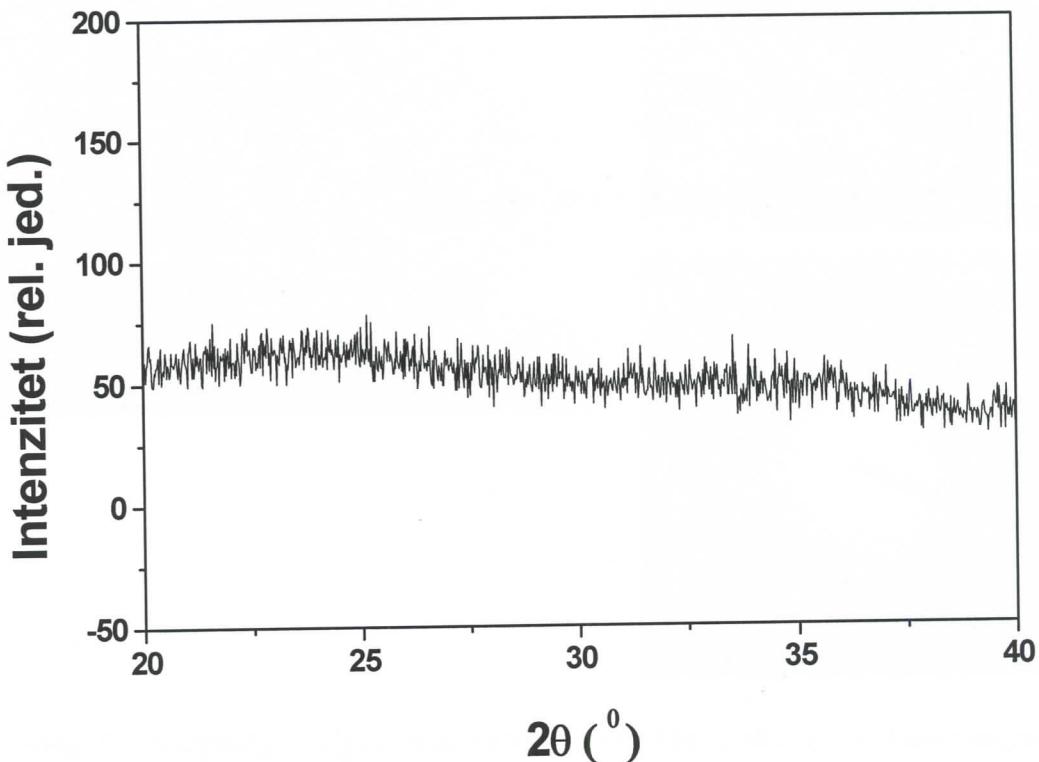
Analizom difraktograma za nanočestični hematit (slika 4.2) uočeni su samo veoma široki maksimumi koji pripadaju amorfnom  $\text{SiO}_2$ , zbog toga je kristalna struktura morala biti utvrđena nekom drugom eksperimentalnom tehnikom.

Analizom difraktograma za uzorak koji je dobijen direktnim žarenjem gvožđe nitrata potvrđeno je postojanje dobro iskristalisanog hematita (veličina kristalita veća od 1  $\mu\text{m}$ ), bez prisustva neke druge faze (slika 4.1).



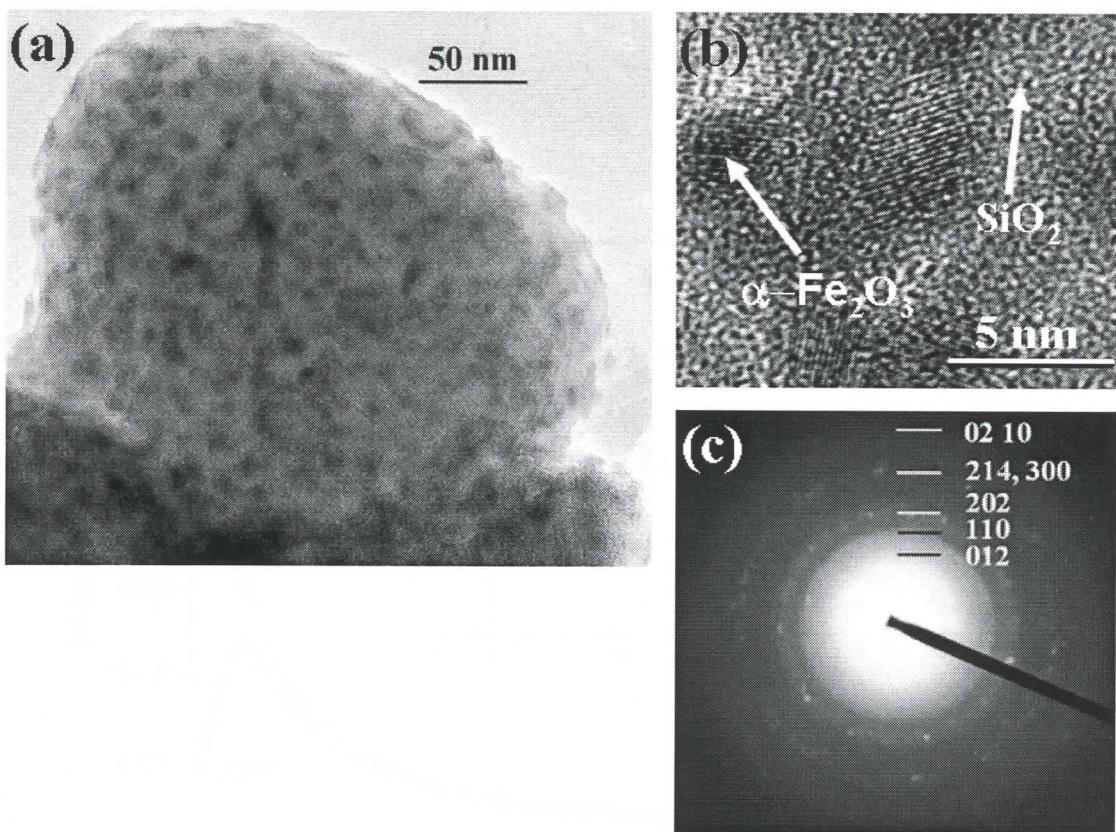
Slika 4.1. Difraktogram uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  visokog kristaliniteta, dobijen rasejanjem x-zraka

Analizom difraktograma za nanočestični hematit (slika 4.2) uočeni su samo veoma široki maksimumi koji pripadaju amorfnom  $\text{SiO}_2$ , zbog toga je kristalna struktura morala biti utvrđena nekom drugom eksperimentalnom tehnikom.



Slika 4.2. Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijen rasejanjem x-zraka

Veličina nanočestica i kristalna struktura određena je pomoću TEM-a i visoko rezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HRTEM). Slike i odgovarajuća elektronska difrakcija prikazane su na slici 4.3. Na slici 4.3.a se vidi jedno zrno amorfног silicijum dioksida u kome su ravnomerno raspoređene nanočestice hematita. Čestice su sfernog oblika, veličine nekoliko nanometara sa uskom distribucijom po veličini. Slika 4.2.b jasno pokazuje da se radi o nanočesticama veličine oko 4 nanometra. Elektronska difrakcija je potvrdila da se radi o fazi hematita (slika 4.2.c).

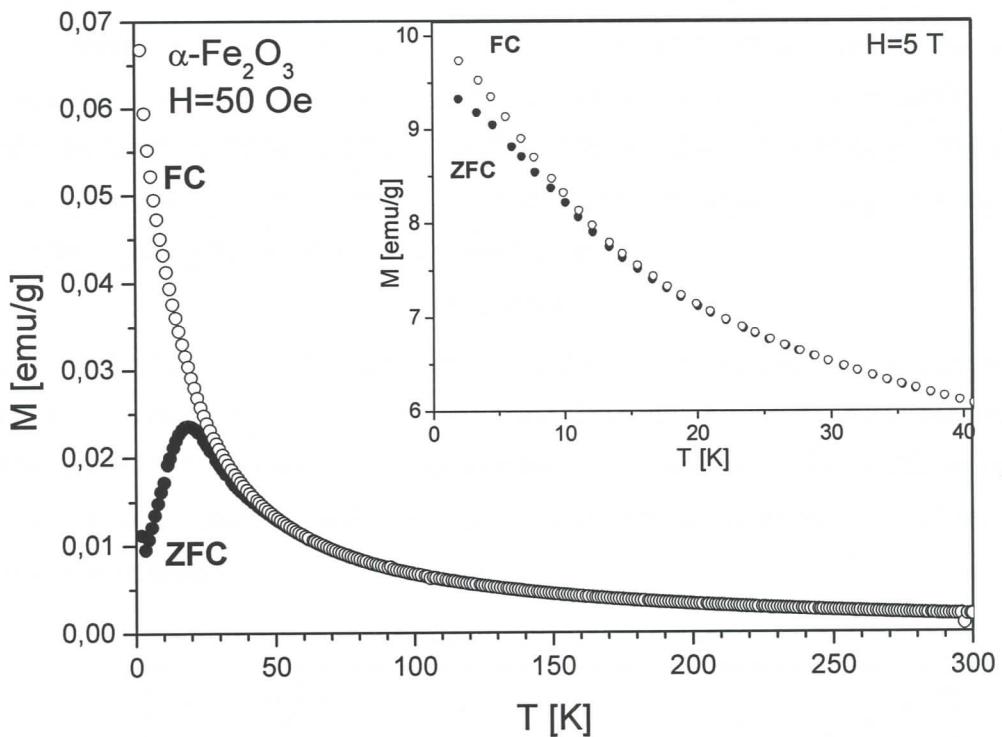


Slika 4.3. Fotografije dobijene pomoću TEM-a (a) i HRTEM-a (b) sa elektronskom difrakcijom (c) za nanočestični uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### 4.1.2. Superparamagnetizam kod nanočestičnog hematita

Magnetne osobine nanočestičnog hematita najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Merena je zavisnost magnetnog dipolnog momenta uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od temperature  $T$ , pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H=50$  Oe, u temperaturnom intervalu 2–300 K. Praćenje temperaturne zavisnosti magnetizacije je vršeno u dva režima rada. U prvom slučaju izvršeno je hlađenje uzorka bez polja, tzv ZFC (Zero Field Cooled) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na temperaturi iznad temperature blokiranja ( $T_B$ ),  $T > T_B$ , se prvo ohladi do niske temperature (2 K)  $T \ll T_B$  izvan magnetnog polja, pa se na najnižoj temperaturi  $T$  (pošto se temperatura stabilizovala) primeni slabo konstantno DC magnetno polje  $H=50$  Oe i meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. U drugom slučaju je tzv. FC (Field Cooling) merenje, tj. uzorak koji se nalazi iznad  $T_B$  se hlađi do niske temperature u prisustvu istog polja koje je primenjeno pri ZFC merenju. Pošto se temperatura uravnotežila

ne menjajući magnetno polje, meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. Rezultati ovih merenja su prikazani na slici 4.4.



Slika 4.4. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak nanočestičnog hematita (ZFC i FC merenja) u magnetnim poljima jačine 50 Oe i 5 T

Za uzorak ohlađen van magnetnog polja (ZFC merenja), magnetizacija prvo raste do temperature jednake temperaturi blokiranja  $T_B=19$  K, posle koje počinje da opada.

$$T_B=19 \text{ K}$$

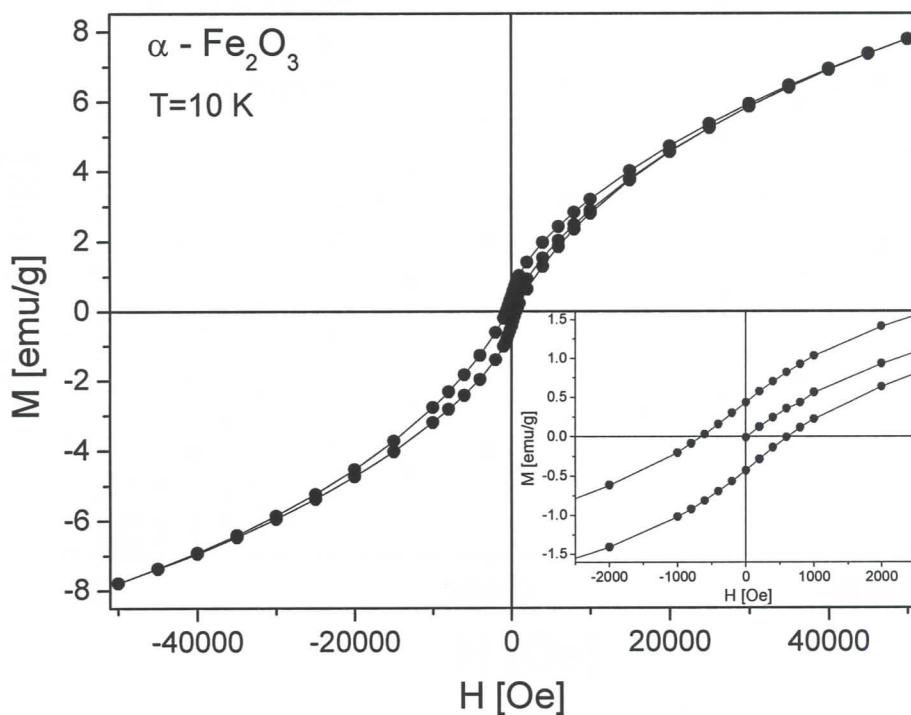
Za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja) magnetizacija celim tokom opada sa porastom temperature. Ovo je tipično ponašanje za nanočestične uzorke. ZFC kriva pokazuje uzak maksimum sa maksimalnom vrednošću koja odgovara temperaturi blokiranja  $T_B=19$  K. Ispod temperature blokiranja  $T_B$ , ZFC magnetizacija oštro opada dok FC magnetizacija raste neprekidno do temperature 2 K, što je karakteristika neinteragujućih ili slabo interagujućih nanočestičnih sistema /1, 43/. Plato (zasićenje) FC magnetizacione krive ispod temperature blokiranja  $T_B$  je primećen u nekim nanočestičnim sistemima sa hematitom ukazujući na postojanje jakih međučestičnih interakcija /2, 3/. Međučestične interakcije takođe dovode i do

povećanja temperature blokiranja, što je bilo predmet intenzivnog proučavanja /2, 82/. Vrednost koja je dobijena za  $T_B$  iz ZFC magnetizacione krive za naš uzorak je uporediva sa vrednostima sličnih sistema u kojima nema interakcija između čestica /1/. Na slici 4.4 (umetak) se može videti da se ZFC i FC krive ne poklapaju čak ni u poljima od 5 T što pokazuje veliku vrednost energije anizotropije.

Temperatura na kojoj se počinju odvajati ZFC i FC krive odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u sistemu. Ona se naziva temperatura ireverzibilnosti  $T_{irr}$ . Temperatura ireverzibilnosti se obično određuje kao temperatura na kojoj je odnos  $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{FC}$  manji od 1% /83/. Pomoću ovog kriterijuma je određena vrednost temperature ireverzibilnosti za ispitivani sistem i ona iznosi  $T_{irr}=45$  K.

$$T_{irr}=45 \text{ K}$$

Razlika između  $T_{irr}$  i  $T_B$  predstavlja meru širine distribucije nanočestica po veličini /1/. U ovom slučaju razlika nije velika i pokazuje usku distribuciju po veličini nanočestica (slaže se sa TEM i HRTEM slikama). Iznad temperature ireverzibilnosti ZFC i FC se potpuno poklapaju, i ova činjenica pokazuje da su sve čestice u sistemu u istom stanju (superparamagnetenom).



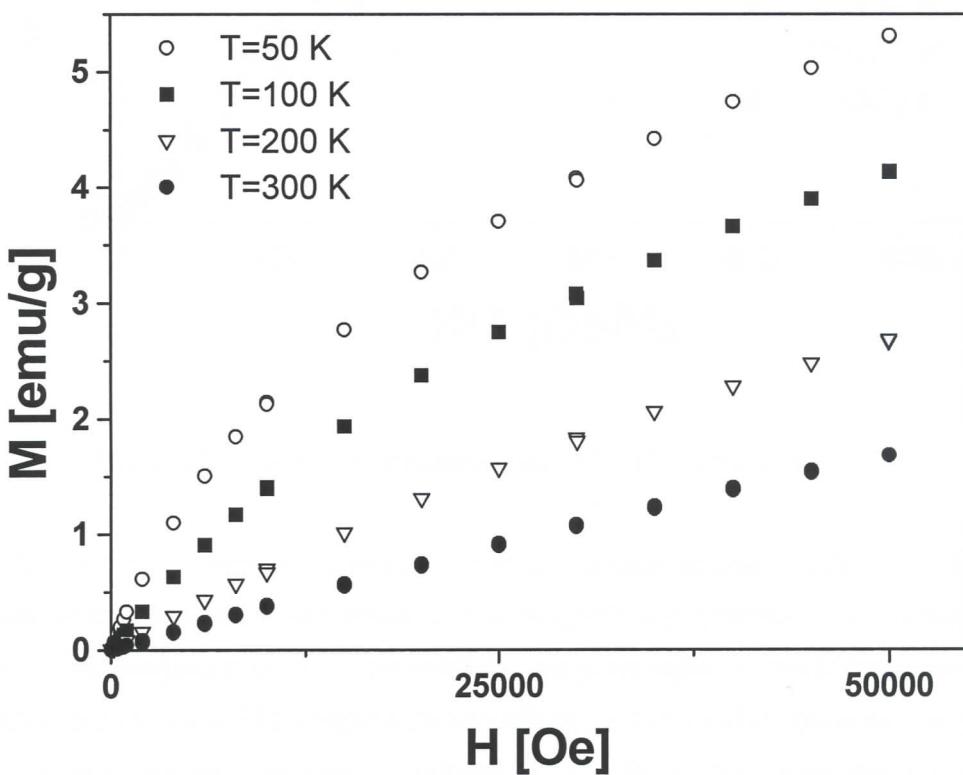
Slika 4.5. Histerezisna petlja merena na temperaturi od  $T=10$  K za nanočestični uzorak hematita

Zavisnost magnetizacije od polja pri konstantnoj temperaturi ispod temperature blokiranja merena je u poljima u intervalu od -5 T do 5 T i konstantnoj temperaturi 10 K. Rezultati merenja prikazani su na slici 4.5. Ispod temperature blokiranja se pojavljuje histerezisna kriva, što je karakteristično za superparamagnetne sisteme. Zapaža se da pri visokim vrednostima magnetnog polja magnetizacija raste linearno ne pokazujući saturaciju. Dobijena histerezisna petlja je simetrična oko inicijalne magnetizacije (slika 4.5 umetak) sa vrednostima koercitivnog polja i remanentne magnetizacije  $H_C=610$  Oe i  $M_r=0,435$  emu/g, respektivno.

$$H_C=610 \text{ Oe}$$

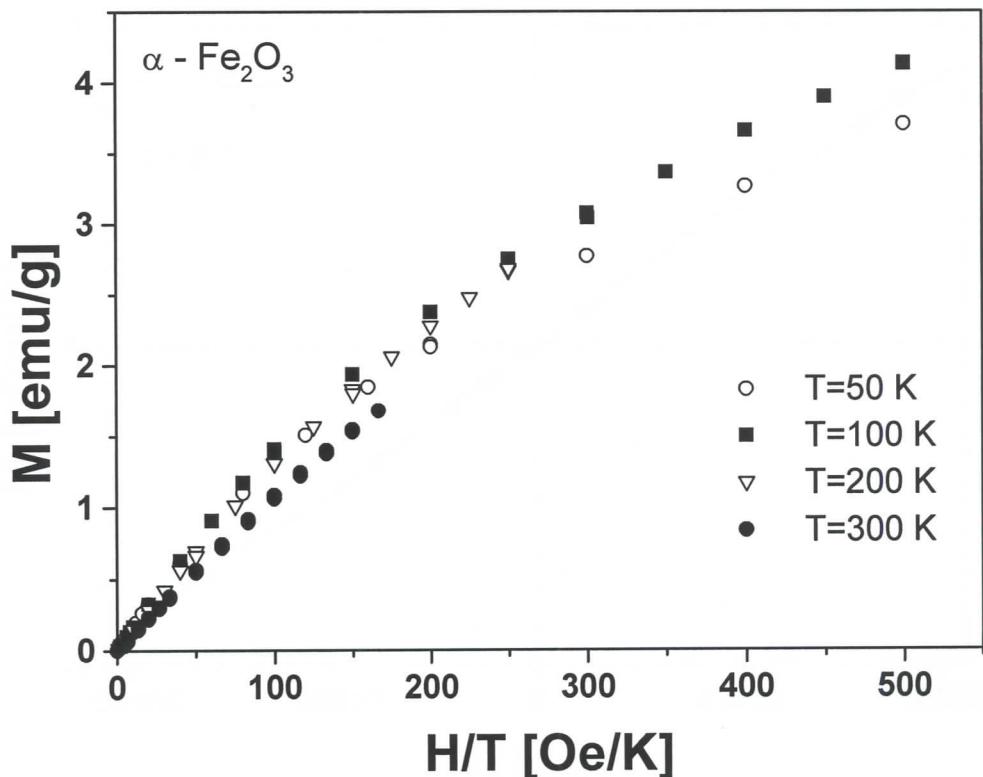
$$M_r=0,435 \text{ emu/g}$$

Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa hematitom /1, 3/. Dobijena histerezisna petlja je karakteristična za antiferomagnetne nanočestične materijale.



Slika 4.6. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na različitim temperaturama iznad temperature blokiranja za nanočestični hematit

U cilju provere da li sistem zaista ima superparamagnetsko ponašanje, izmerena je zavisnost magnetizacije od polja (0-5 T) na nekoliko temperatura iznad temperature ireverzibilnosti ( $T_{irr}=45$  K). Rezultati ovih merenja su prikazani na slici 4.6 i utvrđeno je da se već na temperaturi od 50 K magnetni histerezis ne pojavljuje. Isti podaci dobijeni za magnetizaciju su predstavljeni na slici 4.7 u zavisnosti od H/T.



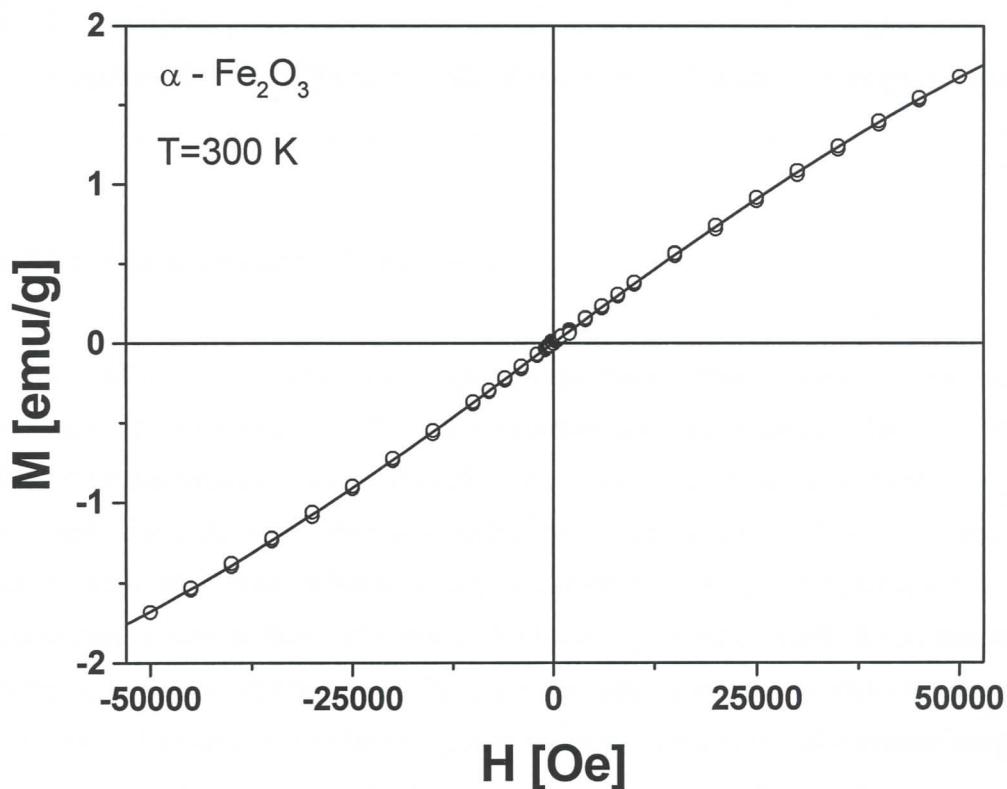
Slika 4.7. Zavisnost magnetizacije od H/T za nanočestični hematit

U slučaju superparamagnetskih sistema magnetizacione krive na različitim temperaturama trebalo bi da se poklope ako se magnetizacija predstavi u zavisnosti od H/T /7/. Ovo je zadovoljeno (slika 4.7), potvrđujući superparamagnetsko stanje ispitivanog uzorka na temperaturama iznad 50 K. Superparamagnetizam se može opisati pomoću *Langevin*-ove teorije za paramagnetske materijale (odeljak 3.2), gde se zavisnost magnetizacije od temperature i polja može predstaviti jednačinom (3.5). Ova jednačina prepostavlja da je sistem sastavljen od neinteragujućih čestica istih po veličini. Podešavajući podatke na *Langevin*-ovu jednačinu, 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 superparamagnetskih čestica. Procena srednje veličine čestica može se dobiti pomoću izraza:

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

gde  $d$  označava prečnik nanočestice.



Slika 4.8. 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 4.8. Dobijeni parametri su  $M_s=4$  emu/g, i  $m_p=121$   $\mu_B$ .

$$M_s=4 \text{ emu/g}$$

$$m_p=121 \mu_B$$

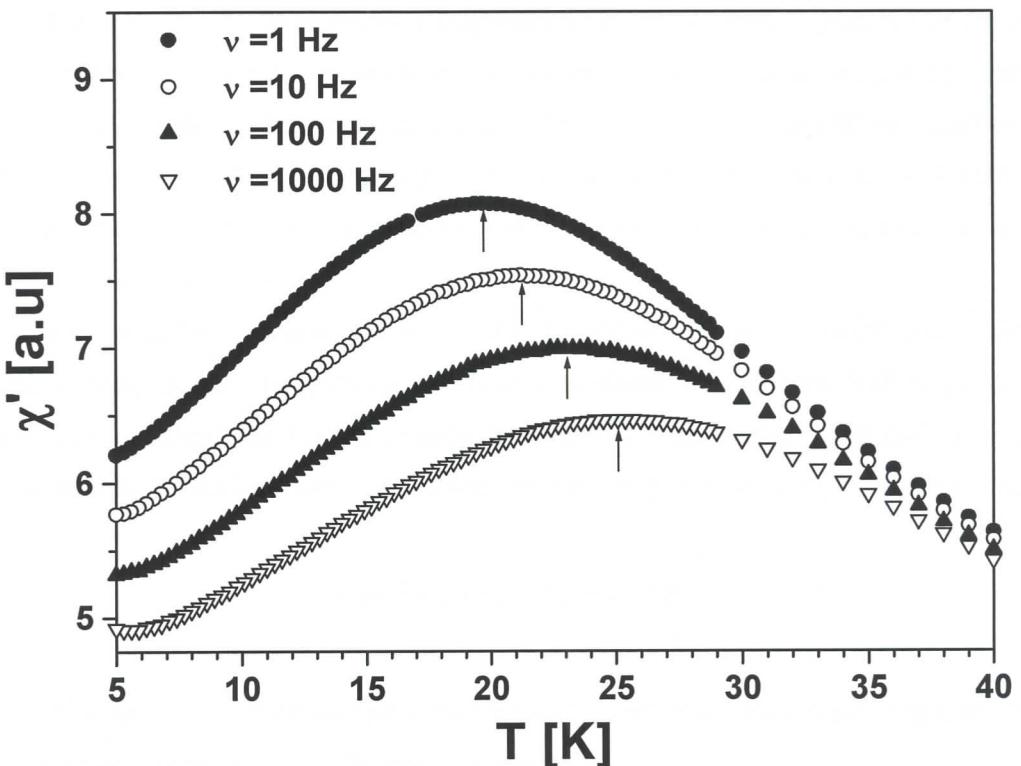
Glavni doprinos vrednosti magnetnog momenta čestice potiče od neuređene površinske magnetne strukture gde nema kompenzovanja spinskih magnetnih momenata. Takođe, za veoma male čestice veličine nekoliko nanometara postojanje nepotpune kompenzacije magnetnih momenata u antiferomagnetnom jezgru nanočestica je očekivano, što takođe daje doprinos vrednosti  $m_p / 2$ . Od dobijenih vrednosti za  $M_S$  i  $m_p$  pomoću izraza (4.1) određen je srednji prečnik čestica, i on iznosi  $d=4,6$  nm.

$$d=4,6 \text{ nm}$$

Ova vrednost dobijena pomoću *Langevin*-ove teorije odlično se slaže sa srednjim prečnikom dobijenim pomoću TEM i HRTEM merenja, što potvrđuje da se radi o superparamagnetskom sistemu.

#### 4.1.3. Merenja AC susceptibilnosti

Za ispitivanje prisustva interakcija između nanočestica 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 (5-40 K). Sa slike 4.9 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  $\chi'$  postepeno opada sa povećanjem temperature zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere (zadržava magnetni moment u pravcu ose lake magnetizacije). Sa druge strane, ispod temperature blokiranja  $\chi'$  opada sa smanjenjem temperature zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije.



Slika 4.9. Temperaturna zavisnost realnog dela  $\chi'$  AC susceptibilnosti nanočestičnog hematita za različite frekvence primjenjenog AC magnetnog polja

Sa slike 4.9 se može videti da realni deo susceptibilnosti  $\chi'(T)$  zavisi od frekvencije spoljašnjeg magnetnog polja. Maksimum krive koji odgovara temperaturi blokiranja pomera se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvencije, dok visina maksimuma opada. Iznad temperature blokiranja  $\chi'$  postepeno opada sa povećanjem temperature zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere (zadržava magnetni moment u pravcu ose lake magnetizacije). Sa druge strane, ispod temperature blokiranja  $\chi'$  opada sa smanjenjem temperature zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije. U skladu sa Néel-ovom teorijom o superparamagnetizmu /84/, magnetni moment neinteragujućih monodomenskih čestica sa jednom osom lake magnetizacije fluktuiru između dva smera sa relaksacionim vremenom- $\tau$  koje se pokorava Arrhenius-ovom zakonu:

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

gde  $\Delta E$  predstavlja energetsku barijeru, a  $\tau_0$ -vreme za koje magnetni moment pokušava da preskoči barijeru. Pri AC merenjima  $\tau$  odgovara vremenu merenja i jednako je inverznoj vrednosti frekvence  $\tau=1/v$ . U slučaju neinteragujućih čestica zavisnost  $\ln \nu$  od  $T_B^{-1}$  treba da bude linearna. Takođe, u slučaju neinteragujućih čestica  $\tau_0$  vrednost se obično nalazi između  $10^9$  i  $10^{12}$  s /85/. Podešavajući Arrenius-ov zakon na eksperimentalne podatke za nanočestični hematit dobija se manja vrednost  $\tau_0 \approx 10^{-15}$ , što ukazuje na postojanje interakcija u ispitivanom sistemu (slika 4.10).

Za dalju potvrdu međučestičnih interakcija može se koristiti empirijski parametar  $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log \omega)$ , gde  $T_B$  predstavlja srednju vrednost temperatura blokiranja za date frekvence,  $\Delta T_B$  predstavlja razliku između maksimalne i minimalne vrednosti za  $T_B$ , dok  $\Delta \log \omega$  označava razliku između maksimalnog i minimalnog dekadnog logaritma frekvence.

$$C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log \omega) = 0,8$$

U slučaju interagujućih čestica zavisnost  $T_B$  od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja trebalo bi da zadovoljava Vogel-Fulcher-ov zakon /85/:

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

$T_0$  predstavlja vrednost u koju su uključene međučestične interakcije. Podešavajući eksperimentalne podatke na Vogel-Fulcher-ov zakon (umetak na slici 4.10) dobijeni su sledeći parametri:  $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$  s,  $\Delta E/k_B = 400$  K i  $T_0 = 4$  K.

$$\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$\Delta E/k_B = 400 \text{ K}$$

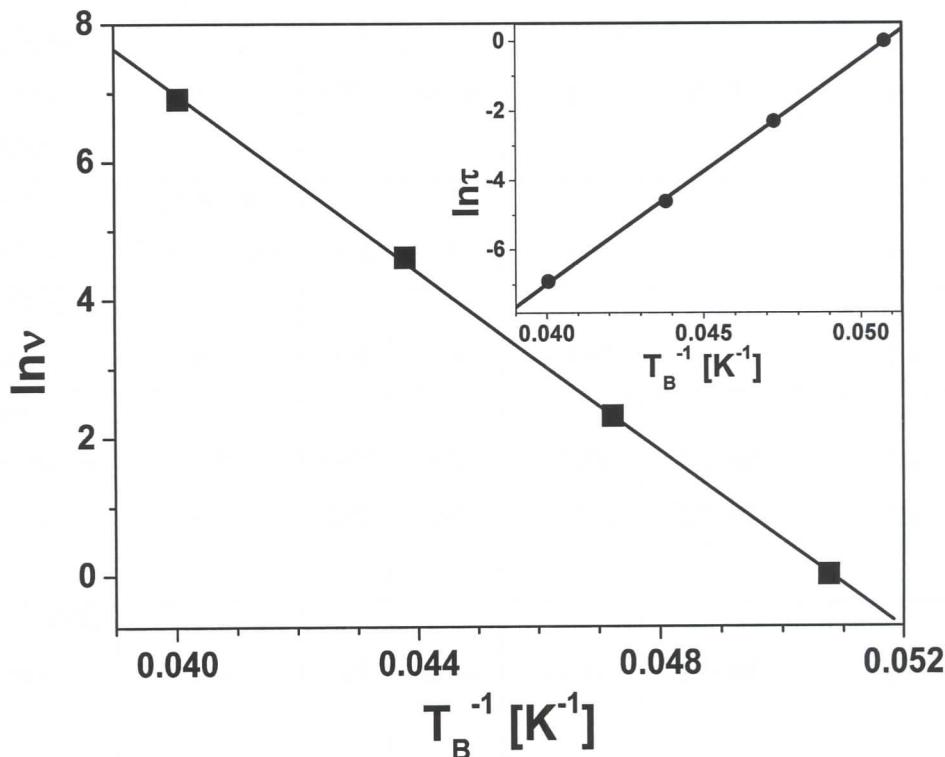
$$T_0 = 4 \text{ K}$$

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  $d = 4$  nm (dobijeno iz TEM merenja) dobija se vrednost  $K = 1,6 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>.

$$K = 1,6 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$$

Ova vrednost je za red veličine veća od vrednosti za hematit visokog kristaliniteta  $K=8 \cdot 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> /86/ što je posledica površinskih efekata. Koristeći vrednost dobijenu za  $T_0$  može se izračunati vrednost parametra  $C_2=(T_B-T_0)/T_B$  i ona iznosi 0,82.

$$C_2 = (T_B - T_0) / T_B = 0,82$$



Slika 4.10. Korelacija između temperature blokiranja i frekvencije primjenjenog magnetnog polja: punom linijom su prikazane krive dobijena podešavanjem izraza za Arrhenius-ov i Vogel-Fulcher-ov (umetak) zakon na eksperimentalne vrednosti

Vrednosti parametra  $C_1$  i  $C_2$  u slučaju neinteragujućih čestica trebalo bi da budu vrednosti približno 0,1 i 1 /83/. Obe ove vrednosti se smanjuju sa porastom interakcija među česticama /87/. Vrednosti dobijene za ispitivani nanočestični hematit su niže, što potvrđuje postojanje međučestičnih interakcija.

U tabeli 4.1.1. su uporedno date vrednosti dobijene za ispitivani uzorak sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa nanočestičnim hematitom. Sličnost je najveća sa uzorkom nanočestičnog hematita u polimernoj matrici, što potvrđuje da se ispitivani sistem sastoji od slabointeragujućih nanočestica. Uočeno je da na vrednost  $T_B$  veliki uticaj imaju veličina

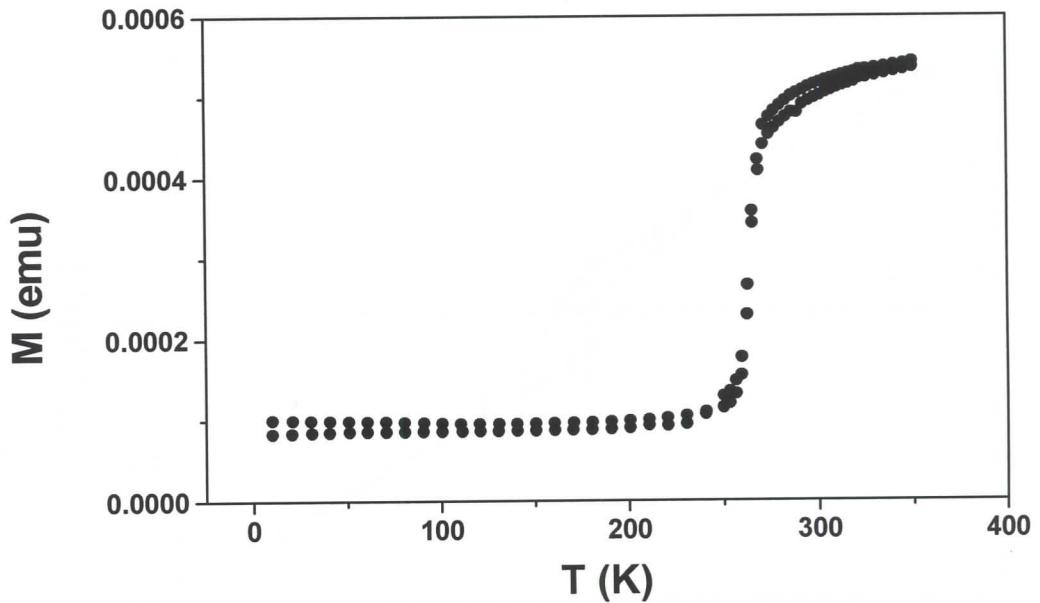
čestica i interakcije između čestica (tabela 4.1.1). Takođe je primećena zavisnost  $T_M$ ,  $m_p$ , i  $K$  od veličine čestica.

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

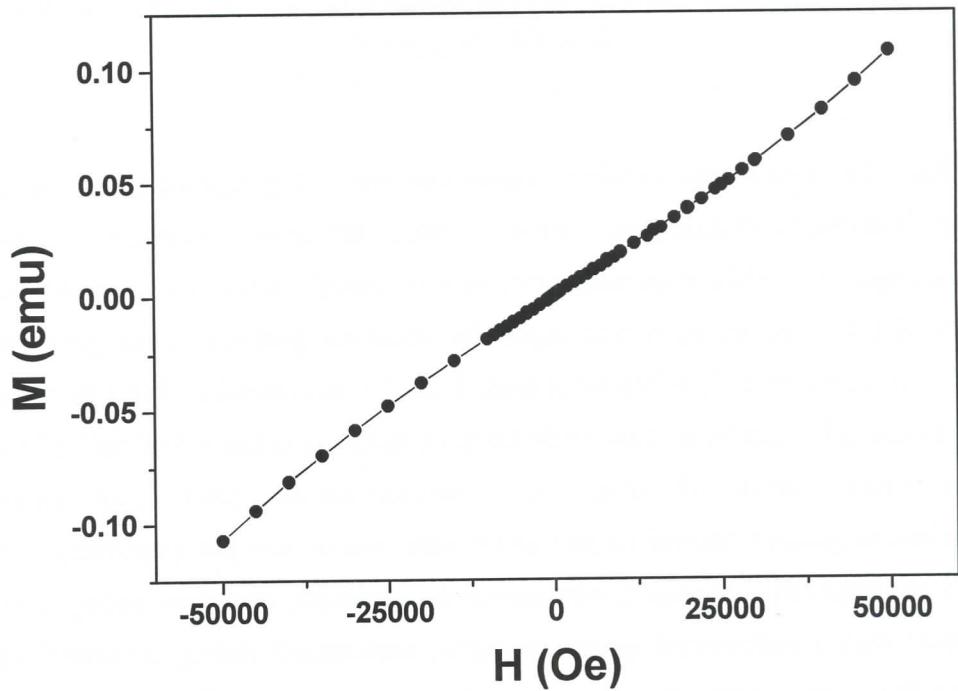
Uzorak	Veličina čestica (nm)	$T_B$ (K)	$T_M$ (K)	$m_p(\mu_B)$	$K$ (erg/cm <sup>3</sup> )	Međučestične interakcije	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u polimernoj matrici	$d \approx 5$	$\approx 22$	Nema	$\approx 80$	$8 \cdot 10^5$	Ne	/1/
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanožice	$d \approx 10\text{-}20$ $l \approx 10\text{-}20 \mu\text{m}$	$\approx 120$	$< 4$	-	-	Da	/3/
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u alumini	$d \approx 3$	$\approx 145$	$< 5$	$\approx 40$	-	Da	/2/
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -bez odgrevanja -odgrevan	$d \approx 40$ $d \approx 40$	$\approx 390$ $\approx 845$	177 205	$\approx 13200$ $\approx 11500$	$1,1 \cdot 10^5$ $2,6 \cdot 10^5$	Da Da	/24/
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u $\text{SiO}_2$ matrici	$d \approx 4$	$\approx 19$	Nema	$\approx 120$	$1,6 \cdot 10^6$	Da	U ovom radu

#### 4.1.4. Magnetne karakteristike hematita visokog kristaliniteta

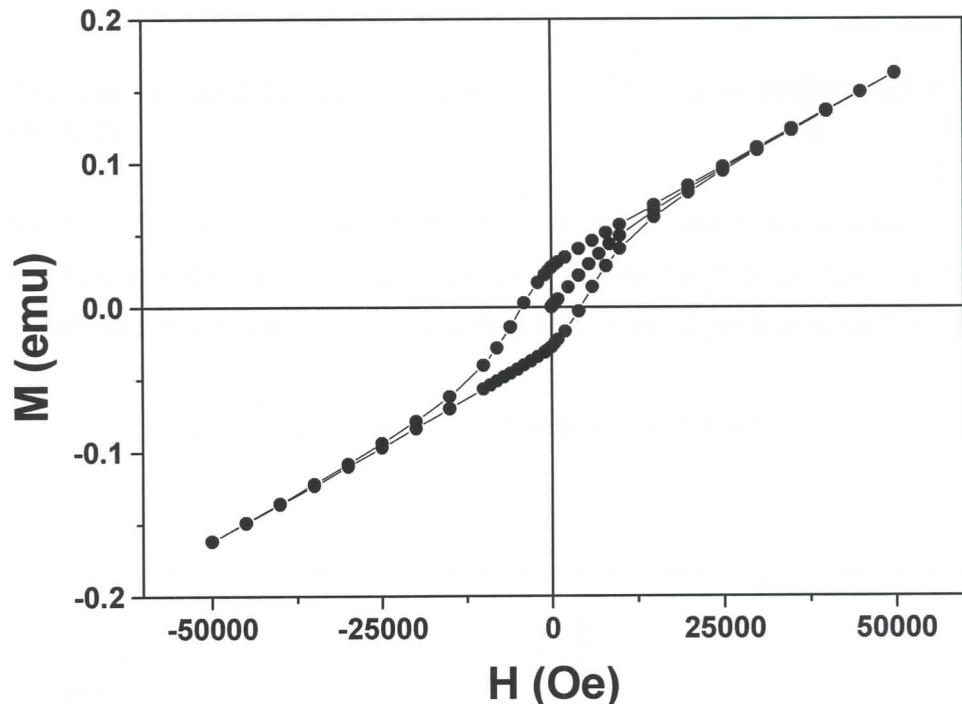
Magnetne karakteristike hematita visokog kristaliniteta (čestice veće od 1  $\mu\text{m}$ ) prikazane su pomoću eksperimentalno dobijene temperaturne zavisnosti magnetnog dipolnog momenta u polju od 100 Oe (slika 4.11) i zavisnosti magnetnog dipolnog momenta od magnetnog polja pri konstantnim temperaturama od 100 K (slika 4.12) i 300 K (slika 4.13).



Slika 4.11. Zavisnost magnetnog dipolnog momenta od temperature za uzorak hematita visokog kristaliniteta u magnetnom polju jačine 100 Oe (ZFC i FC merenja)



Slika 4.12. Zavisnost magnetnog dipolnog momenta od magnetnog polja za uzorak hematita visokog kristaliniteta na temperaturi 100 K



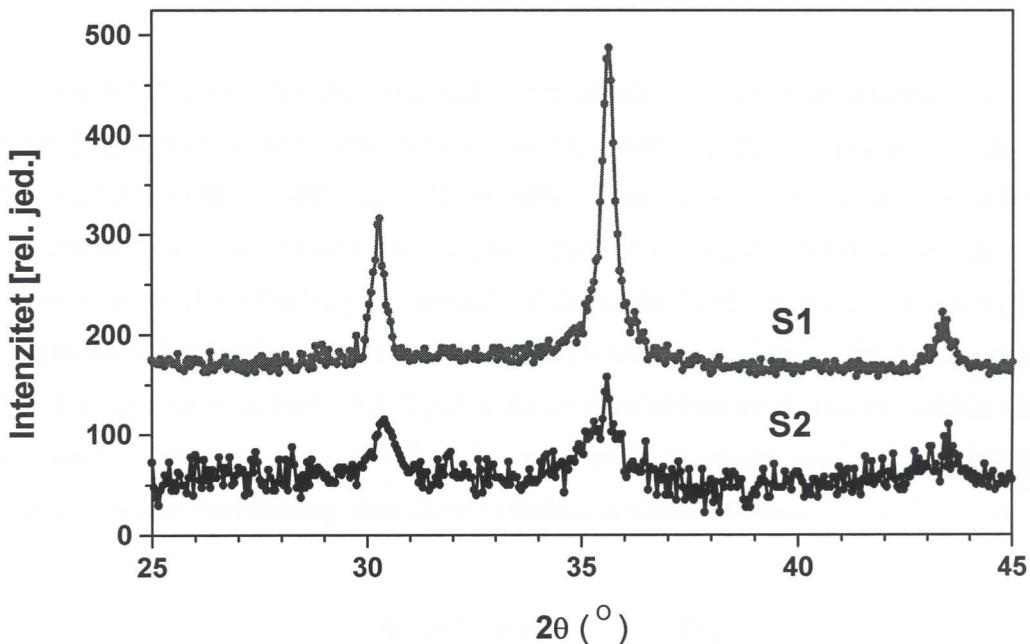
Slika 4.13. Histerezisna petlja merena na temperaturi od  $T=300$  K za uzorak hematita visokog kristaliniteta

Slika 4.11 pokazuje tipičnu zavisnost magnetizacije od temperature za hematit visokog kristaliniteta u magnetnom polju /20/. Jasno se izdvaja oštar skok na temperaturi 263 K koji odgovara *Morin*-ovom prelazu (prelaz iz antiferomagnetskog u slabo feromagnetsko stanje). Zavisnost magnetnog dipolnog momenta od magnetnog polja za ovaj uzorak merena na temperaturi od 100 K, odnosno ispod  $T_M$  prikazana je na slici 4.12, a na temperaturi od 300 K na slici 4.13. Dobijeni rezultati pokazuju da iznad *Morin*-ove temperature  $T_M$  uzorak pokazuje histerezisnu petlju (slab feromagnetizam), dok ispod  $T_M$  nema histerezisne petlje (antiferomagnetizam). Na osnovu ovih merenja se vidi da hematit visokog kristaliniteta ima potpuno drugačije magnetno ponašanje od nanočestičnog hematita (poklapaju se ZFC i FC merenja, *Morin*-ov prelaz, histerezisna petlja na sobnoj temperaturi i njen izostanak na temperaturama ispod  $T_M$ ), tako da se smanjenjem veličine kristalita (ispod 100 nm) dobija materijal potpuno drugačijih karakteristika.

## 4.2. Nanočestični maghemit

### 4.2.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Nanočestični maghemit sintetisan je mehanohemijskim postupkom na sobnoj temperaturi koristeći kao polazne komponente gvožđe hlorid  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i natrijum hidroksid  $\text{NaOH}$ . Hemijska reakcija između polaznih komponenti može se predstaviti na sledeći način:



Slika 4.2.1. Difraktogram nanočestičnih uzoraka  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dobijen rasejanjem x-zraka

Mase polaznih komponeti su izabrane da zadovoljavaju prethodnu jednačinu. Posle sušenja na temperaturi  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  prah je stavljen u mlin (Pulverisette 9, Fritsch), gde je izvršeno mlevenje. Vreme mlevenja prvog uzorka ( $S_1$ ) bilo je 5 minuta, dok je za drugi uzorak ( $S_2$ ) mleven 4 sata. Na ovako dobijenim uzorcima su izvršena merenja. Poznato je da različita dužina trajanja mlevenja utiče na veličinu i morfologiju čestica, a takođe je poznato i da se sa dužim trajanjem mlevenja unose dodatni defekti unutar struktura i povećava debljina neuređene kore

nanočestica. Sve ovo ima veliki uticaj na magnetne osobine i vrednosti magnetnih parametara koji će biti predmet daljeg ispitivanja.

Snimanja difraktograma izvršena su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah Brucker D8. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode. Snimanje je izvršeno u intervalu  $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 4 s po koraku. Na difraktogramu (slika 4.2.1) se mogu videti široki maksimumi koji odgovaraju nanočestičnim materijalima, za koje je nakon analize utvrđeno da odgovaraju fazi maghemita. Srednja vrednost veličine kristalita određena je pomoću *Scherrer*-ove jednačine (2.5) i dobijene su vrednosti:

$$d_{sr}=13 \text{ nm} \quad (S_1)$$

$$d_{sr}=11 \text{ nm} \quad (S_2)$$

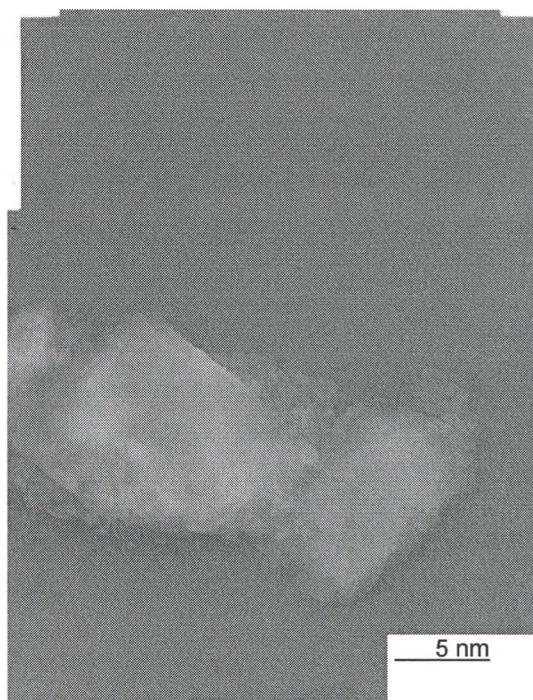
Ovaj rezultat pokazuje da vremenski interval mlevenja utiče na veličinu kristalita tj. uređenog jezgra nanočestice (duži period mlevenja manji kristaliti). Poznato je da osim veličine kristalita na širenje difrakcioni linija veliki uticaj imaju i defekti unutar kristalita, što takođe treba uzeti u obzir posebno kod uzoraka sintetisanih mehanohemijском metodom.

Veličina čestica određena je i pomoću TEM-a. Sa TEM snimka za uzorak  $S_1$  (slika 4.2.2) se mogu videti čestice prosečne veličine oko 15 nm, što se slaže sa difrakcijom x-zraka. TEM snimak za uzorak  $S_2$  (slika 4.2.3) pokazuje široku distribuciju čestica po veličini (10-40 nm) i čestice su značajno veće od dobijenih vrednosti iz difrakcije x-zraka, što ukazuje na neuređenu strukturu površinskog sloja (kore) i defekte u nanočesticama.

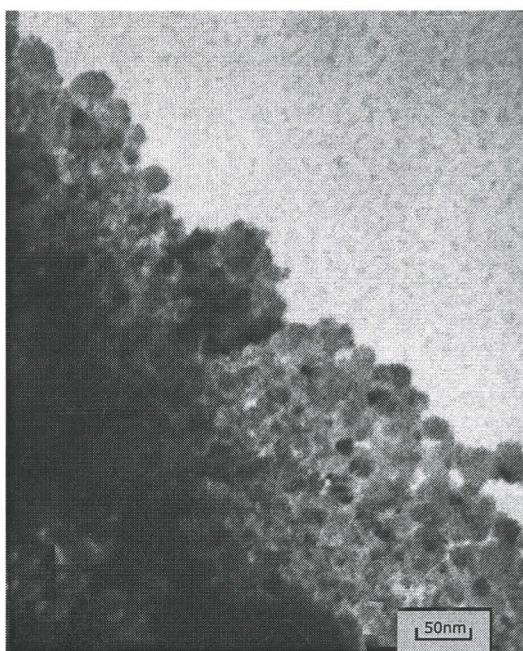
$$d_{Ts}=15 \text{ nm} \quad (S_1)$$

$$d_{Ts}=10-40 \text{ nm} \quad (S_2)$$

Razlika koja je uočena između srednje veličine čestica dobijene iz difrakcije x-zraka i TEM-a ukazuje posebno uslučaju uzorka  $S_2$  da na širenje difrakcionih linija veliki uticaj imaju i defekti unutar kristalita.



Slika 4.2.2. Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak S<sub>1</sub> nanočestičnog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Slika 4.2.3. Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak S<sub>2</sub> nanočestičnog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.2.2. Superparamagnetizam kod nanočestičnog maghemita

Za utvrđivanje magnetnih svojstava pomoću SQUID magnetometra merena je zavisnost magnetizacije uzorka, nanočestičnog  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , od temperature  $T$  pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H=5000$  Oe, u temperaturnom intervalu 2–350 K. Dobijena zavisnost magnetizacije od temperature pri konstantnom magnetnom polju u ZFC i FC režimu za uzorke  $S_1$  i  $S_2$  prikazana je na slici 4.2.4. Na slici se može zapaziti ponašanje karakteristično za nanočestične materijale koje se može opisati na sledeći način:

1. razdvajanje ZFC i FC krive, temperature irreverzibilnosti (temperature na kojima dolazi do razdvajanja između ZFC i FC krive) su  $T_{irr}=240$  K za uzorak  $S_1$  i  $T_{irr}=280$  K za uzorak  $S_2$ ,

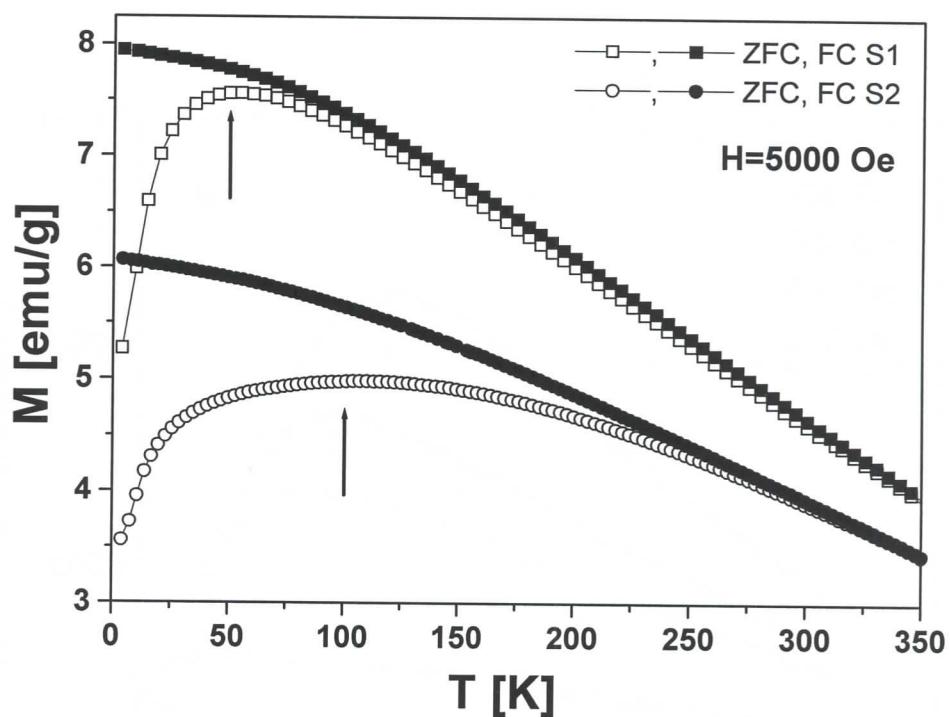
$$\begin{array}{ll} T_{irr}=240 \text{ K} & (S_1) \\ T_{irr}=280 \text{ K} & (S_2) \end{array}$$

2. ZFC krive pokazuju široke maksimume koji odgovaraju temperaturama blokiranja ( $T_B$ ). Za uzorak  $S_1$   $T_B=50$  K, dok je za uzorak  $S_2$   $T_B=100$  K.

$$\begin{array}{ll} T_B=50 \text{ K} & (S_1) \\ T_B=100 \text{ K} & (S_2) \end{array}$$

3. ZFC magnetizacione krive opadaju ispod  $T_B$ , dok FC krive nastavljaju da rastu.

Treba napomenuti da široki maksimumi oko  $T_B$ , kao i velika razlika između  $T_{irr}$  i  $T_B$  ukazuju na veoma široku distribuciju čestica po veličinama u oba uzorka. Viša temperatura blokiranja i širi maksimum u uzorku  $S_2$  u poređenju sa uzorkom  $S_1$  ukazuje na veću prosečnu veličinu čestica u uzorku  $S_2$  i na drugačiju distribuciju čestica po veličini.

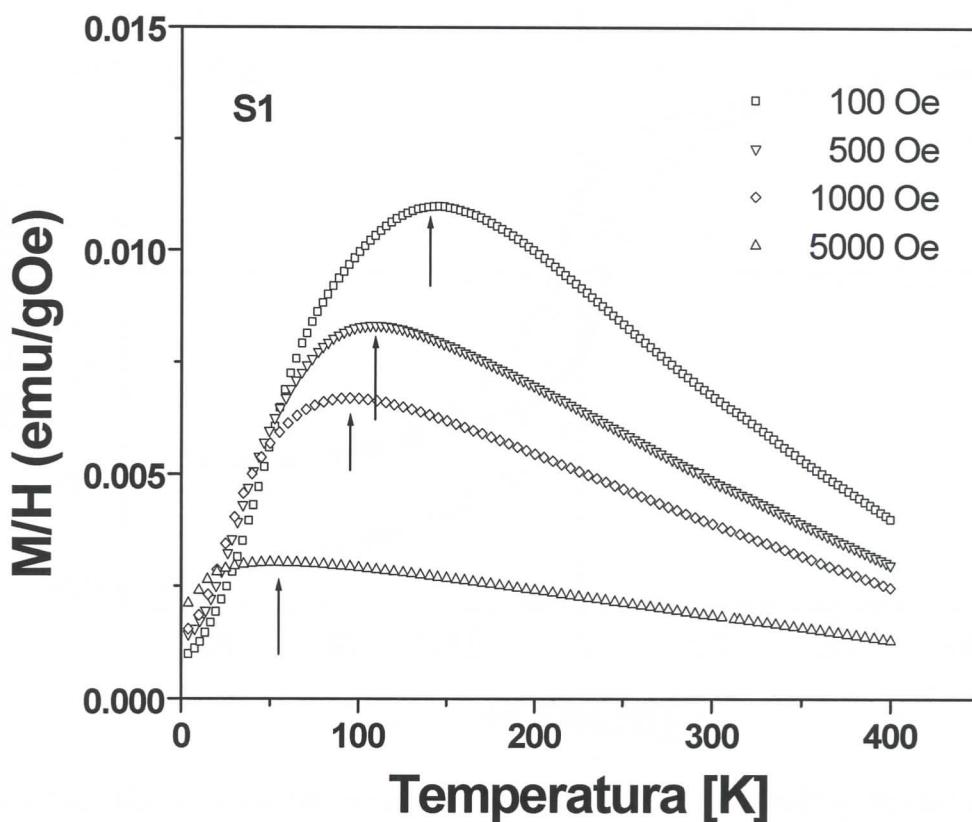


Slika 4.2.4. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorke nanočestičnog maghemita (ZFC i FC merenja) u magnetnom polju jačine 5000 Oe

Jedno od svojstava superparamagnetičnih čestica je promena vrednosti temperature blokiranja sa promenom jačine spoljašnjeg magnetnog polja. Zavisnost  $T_B$  od jačine spoljašnjeg magnetnog polja za uzorak  $S_1$  prikazana je na slici 4.2.5. Očikledno je da temperatura blokiranja opada sa porastom magnetnog polja, što se i očekuje za superparamagnetični uzorak /4/.

Tabela 4.2.1 Vrednosti temperature blokiranja  $T_B$  od jačine primenjenog magnetnog polja  $H$  za uzorak  $S_1$

$T_B$ (K)	$H$ (Oe)
135	100
110	500
95	1000
50	5000

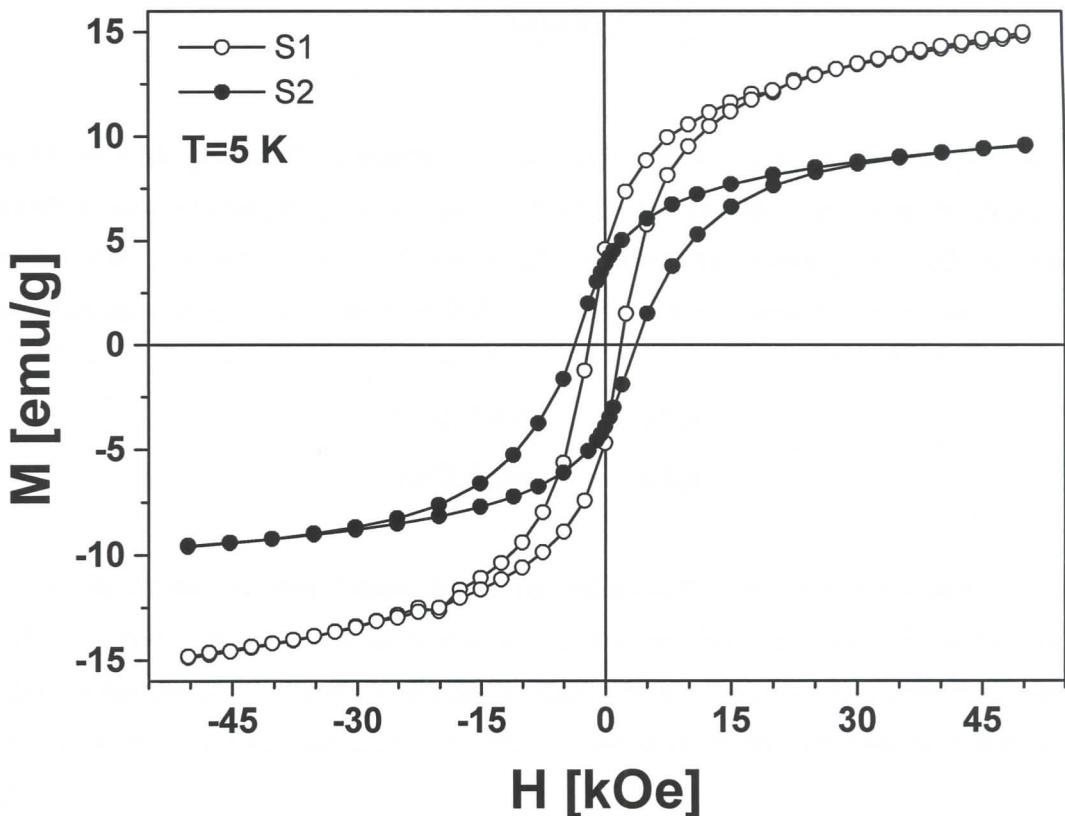


Slika 4.2.5. Zavisnost temperature blokiranja od jačine magnetnog polja za nanočestični maghemit (uzorak S<sub>1</sub>)

Zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja na temperaturi 5 K za oba uzorka prikazana je na slici 4.2.6. Sa slike su određene vrednosti koercitativnih polja  $H_C$  i ona iznose 1800 i 3500 Oe za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>. Ove vrednosti su među najvećim koje su zabeležene za nanočestični maghemit.

$$H_C=1800 \text{ Oe} \quad (\text{S}_1)$$

$$H_C=3500 \text{ Oe} \quad (\text{S}_2)$$



Slika 4.2.6. Histerezisne petlje merene na temperaturi od 5 K za nanočestične uzorke  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Magnetizacija nije postigla saturaciju u poljima od 5 T, pa je saturaciona magnetizacija određena ekstrapolacijom zavisnosti  $M$  od  $1/H$ . Dobijene vrednosti su za uzorak S<sub>1</sub>  $M_S=17,1$  emu/g i za uzorak S<sub>2</sub>  $M_S=11,3$  emu/g.

$$M_S=17,1 \text{ emu/g} \quad (\text{S}_1)$$

$$M_S=11,3 \text{ emu/g} \quad (\text{S}_2)$$

Ove vrednosti za saturacionu magnetizaciju su značajno manje od vrednosti za maghemit visokog kristaliniteta, koja iznosi  $M_S=80$  emu/g /88/. Glavni razlog ovog smanjenja su površinski efekti, odnosno neuređenost spinskih magnetnih momenata na površini čestica. Moraju se uzeti u obzir i defekti u unutrašnjosti čestica koji takođe utiču na smanjenje saturacione magnetizacije /42, 89, 90/. Debljina ovog površinskog neuređenog sloja (kore) može se proceniti pomoću izraza /91/:

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

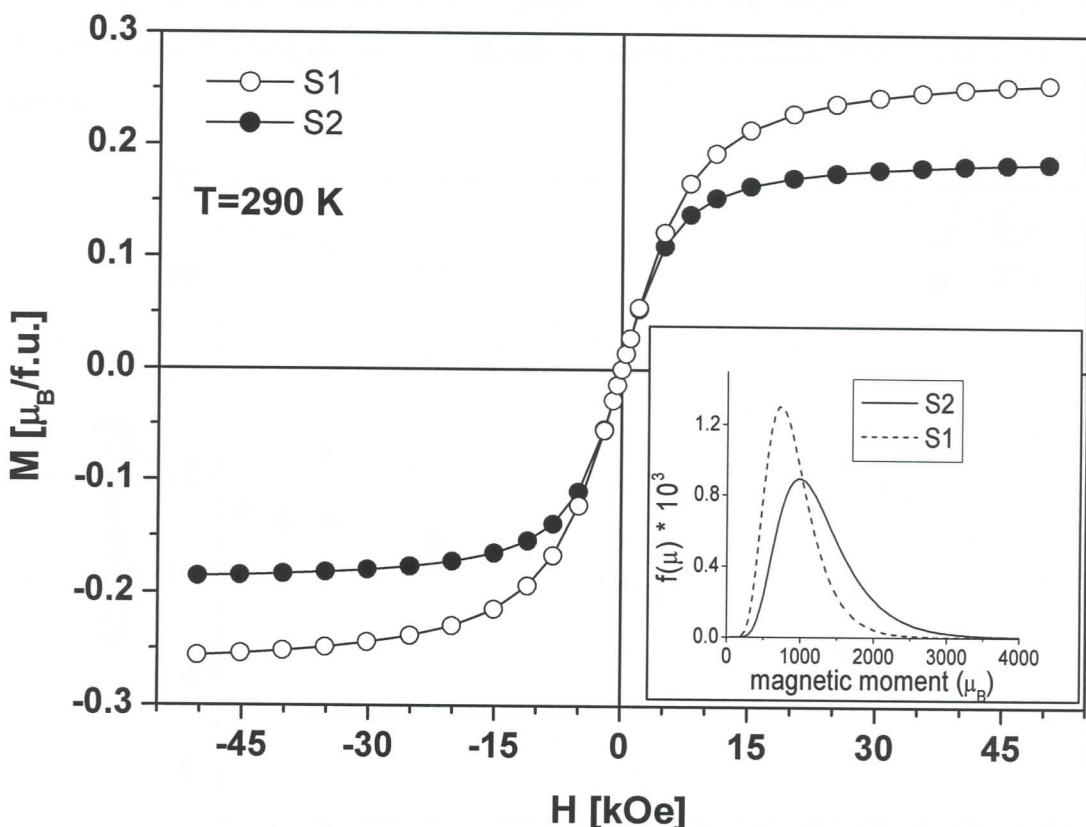
gde  $M_s(d)$  i  $M_s$  predstavljaju saturacione magnetuzacije nanočestica prečnika  $d$  i balka,  $d$ -prečnik čestica i  $t$ -debljina kore. Koristeći vrednosti saturacione magnetizacije za balk i za nanočestične uzorke ( $S_1$  i  $S_2$ ) dobijena je debljina kore (površinskog neuređenog sloja) za nanočestične uzorke i ona iznosi za uzorak  $S_1$   $t_1=1,2$  nm, a za uzorak  $S_2$   $t_2=2,8$  nm.

$$t_1=1,2 \text{ nm} \quad (S_1)$$

$$t_2=2,8 \text{ nm} \quad (S_2)$$

Vidi se da uzorak  $S_2$  ima znatno deblju neuređenu koru, što je i očekivano na osnovu prethodnih rezultata. Odnos između remanentne i saturacione magnetizacije u literaturi za slučaj neinteragujućih ferimagnetskih čestica iznosi  $M_R/M_S=0,5$ , u slučaju ispitivanih uzorka je niži i iznosi 0.3 i 0.4 za uzorke  $S_1$  i  $S_2$ , što ukazuje na postojanje interakcija između čestica /92/.

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi  $T=290$  K za oba uzorka prikazana je na slici 4.2.7. Ova zavisnost pokazuje da su oba uzorka na ovoj temperaturi u superparamagnetskom stanju ( $H_C=0$  Oe,  $M_R=0$  emu/g). Pokušaj da se izvrši podešavanje *Lageven-ove funkcije* (jednačina 3.5, koja prepostavlja da su svi magnetni momenti u uzorku jednaki) na eksperimentalne podatke, nije dao dobre rezultate.



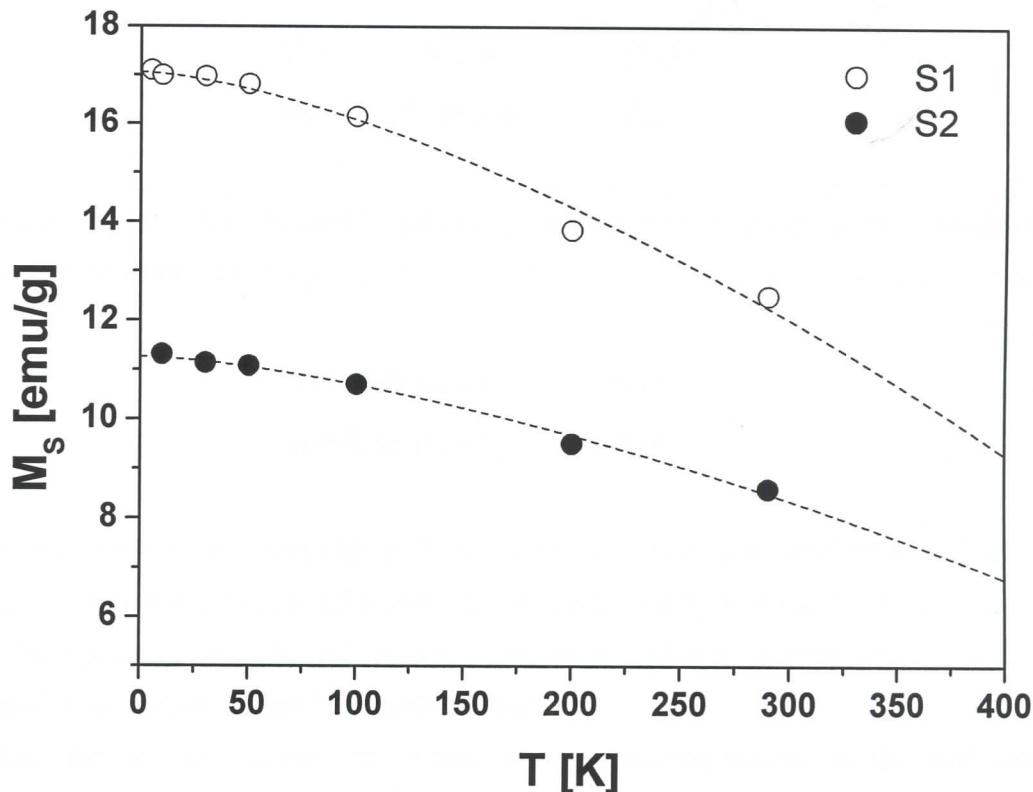
Slika 4.2.7. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 290 K. Punom linijom su prikazane modifikovane Langeven-ove krive dobijene podešavanjem izraza (3.8) na eksperimentalne vrednosti za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>

Uočeno je slabo slaganje, što se moglo i očekivati, zbog velike distribucije čestica po veličini (ne ispunjava pretpostavke iz *Langeven-ove teorije*). Zbog toga je izvršeno podešavanje modifikovane *Langeven-ove funkcije* (jednačina 3.8, koja prepostavlja distribuciju čestica odnosno magnetnih momenata) na eksperimentalne podatke (puna linija na slici 4.27) i dobijeno je odlično slaganje. Dobijene su vrednosti za magnetne momente čestica i oni iznose 848  $\mu_B$  i 1033  $\mu_B$  za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>. Vrednosti za magnetne momente čestica opadaju sa porastom veličine čestica (TEM merenja), što ukazuje na povećanje debljine neuređene kore i povećanje defekata unutar čestice.

$$\mu_p = 848 \mu_B \quad (S_1)$$

$$\mu_p = 1033 \mu_B \quad (S_2)$$

Na slici 4.2.7 (umetak) predstavljena je distibucija magnetnih momenata nanočestica koja pokazuje široku distribuciju, što je u skladu sa prethodnim merenjima (TEM i magnetna merenja).



Slika 4.2.8. Zavisnost saturacione magnetizacije od temperature. Isprekidanom linijom su prikazane krive dobijene podešavanjem izraza (5.3) na eksperimentalne vrednosti za uzorke nanočestičnog maghemita S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>

U cilju utvrđivanja temperaturne zavisnosti saturacione magnetizacije, za oba uzorka, izvršena su merenja magnetnog dipolnog momenta u zavisnosti od magnetnog polja na različitim temperaturama (T=5-290 K). Saturaciona magnetizacija je određena ekstrapolacijom zavisnosti M od 1/H. Temperaturna zavisnost saturacione magnetizacije se može opisati pomoću Bloch-ovog zakona /7/:

$$M_s = M_0 \left( 1 - BT^{\frac{3}{2}} \right) \quad (5.3)$$

gde je M<sub>0</sub> saturaciona magnetizacija za temperaturu T=0 K, B-spinsko talasna konstanta.

Podešavajući jednačinu (5.3) na eksperimentalne podatke (slika 4.2.8) dobija se za uzorak S<sub>1</sub> vrednost saturacione magnetizacije na 0 K M<sub>0</sub>=17,1 emu/g, dok je za uzorak S<sub>2</sub> dobijeno M<sub>0</sub>=11,31 emu/g.

$$\mathbf{M_0=17,1 \text{ emu/g} \quad (S_1)}$$

$$\mathbf{M_0=11,31 \text{ emu/g} \quad (S_2)}$$

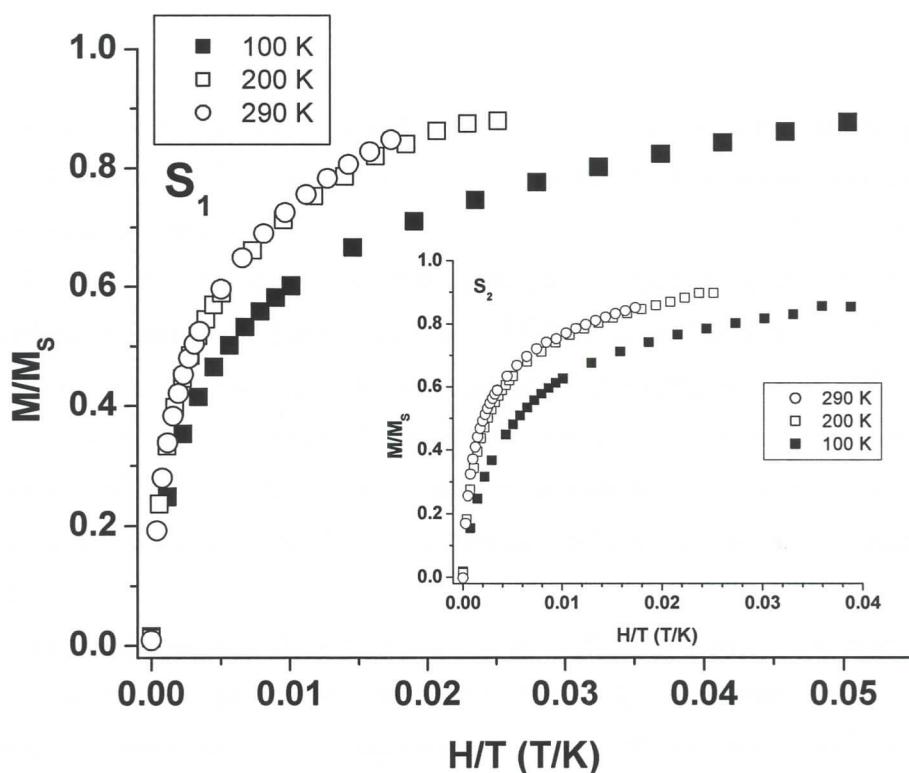
Iz M<sub>0</sub> vrednosti izračunat je magnetni moment po formulskoj jedinici i dobijene su vrednosti za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub> 0.68 i 0.18  $\mu_B/\text{f.j.}$

$$\mathbf{\mu_P=0.68 \mu_B/\text{f.j.} \quad (S_1)}$$

$$\mathbf{\mu_P=0.18 \mu_B/\text{f.j.} \quad (S_2)}$$

Poredeći ove vrednosti sa vrednostima iz literature za nanočestični maghemit, uočeno je zadovoljavajuće slaganje. Naime u literaturi se one kreću između 0.14  $\mu_B$  /42/ do 2.2  $\mu_B$  /41/ po formulskoj jedinici. Ovakav veliki raspon posledica je različitih veličina čestica, defekata unutar nanočestica i različite debljine neuređene kore.

Kao što je već rečeno, za sistem u superparamagnetonom stanju zavisnosti magnetizacije M od H/T treba da se poklope na jednu krivu /7/, to je i pokazano za temperature 200 i 290 K (slika 4.2.9). Može se videti da podaci za 100 K odstupaju, jer postoji veliki broj čestica koje su u blokiranim stanju, tj. nisu u superparamagnetonom stanju. Možemo zaključiti da oba uzorka imaju široku distribuciju i da se većina čestica kod oba nalazi u superparamagnetonom stanju na 200 K i višim temperaturama.



Slika 4.2.9. Zavisnost  $M/M_s$  od  $H/T$  za uzorke nanočestičnog maghemita

## 5. Zaključak

Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnih feri-oksida,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita), koji ispoljavaju superparamagnethetno ponašanje tj. superparamagnetizam.

Uzorak nanočestičnog hematita dobijen je sol-gel metodom, dok su uzorci nanočestičnog maghemita dobijeni mehanohemijskom metodom. Kristalna struktura uzorka je ispitana pomoću difrakcije elektrona i x-zraka i pokazano je da se radi o monofaznim uzorcima hematita i maghemita. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je veličina čestica, koja za nanočestični hematit iznosi oko 4 nm (uska distribucija čestica po veličini), dok za nanočestični maghemit iznose oko 15 i 25 nm za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub> (široka distribucija po veličini čestica).

Ispitivanja magnetnih osobina uzorka 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 pokazati nanočestično ponašanje uzorka, uporediti karakteristike nanočestičnog materijala sa materijalom visokog kristaliniteta i pokazati uticaj veličine nanočestica na magnetne karakteristike.

Kao kod svih superparamagnethetnih materijala, nanočestični hematit i maghemit pokazuju da magnetizacija uzorka zavisi od magnetne istorije, tj. merenja temperaturne zavisnosti magnetnog dipolnog momenta 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 krivoj kod svih nanočestičnih uzorka, koji odgovara temperaturi blokiranja. Ona iznosi 19 K (uzak maksimum koji odgovara uskoj distribuciji nanočestica po veličini) za nanočestični hematit, 50 K i 100 K (široki maksimumi odgovaraju širokim distribucijama po veličini) za uzorke nanočestičnog maghemita S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>. Ovo se potpuno slaže sa rezultatima dobijenim pomoću TEM merenja (veličine čestica i distribucije po veličinama čestica). Takođe, pokazano je postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja-T<sub>B</sub>, kao i njeno odsustvo iznad temperature irreverzibilnosti-T<sub>irr</sub>, što je karakteristika superparamagnethetnih materijala. Zavisnost magnetizacije od H/T iznad temperature irreverzibilnosti T<sub>irr</sub> poklapa se kod svih uzorka, što je karakteristika superparamagnethetnih materijala. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da uzorci nanočestičnog hematita i maghemita imaju karakteristike nanočestičnih magnetnih materijala (superparamagnetizam). Urađena su i merenja AC susceptibilnosti

nanočestičnog hematita, koja su pokazala da položaj maksimuma u  $\chi'(T)$ , zavisi od frekvencije primjenjenog magnetnog polja  $\omega$ . Primenom Vogel-Fulcher-ovog zakona dobijene su vrednosti parametara koje odgovaraju slabo interagujućim česticama.

Jasno su uočene razlike između nanočestičnog i hematita visokog kristaliniteta (Morinov prelaz, odsustvo temperature blokiranja, poklapanje ZFC i FC krive, magnetna histerezisna petlja na visokim temperaturama iznad Morinovog prelaza i njen izostanak na nižim temperaturama ispod Morinovog prelaza, itd.), tako da je pokazano da nanočestični materijal ima potpuno nove magnetne osobina.

Kod uzorka nanočestičnog maghemita jasno se vide promene magnetnih osobina sa promenom veličine čestica (temperatura blokiranja, saturaciona magnetizacija, koercitivno polje, magnetni moment čestice), što ukazuje na velike mogućnosti izmene magnetnih osobina kod istog materijala sa promenom veličine čestica. Vrednosti koje su dobijene za koercitativno polje su među najvećim vrednostima dobijenim za nanočestični maghemit (veoma bitna karakteristika za primenu maghemita u kompjuterskoj tehnici), što je posledica velike debljine neuređene kore i defekata kod čestica.

Veličina, oblik, distribucija i magnetne karakteristike nanočestica feri-oksida mogu se kontrolisati načinom sinteze. Na osnovu rezultata (TEM, magnetna merenja) se jasno uočava da uzorak nanočestičnog hematita dobijen sol-gel metodom ima značajno manje čestice i užu distribuciju po veličini čestica, što predstavlja prednost u odnosu na uzorak dobijen mehanohemijskom metodom. Aglomeracija u uzorcima dobijenim mehanohemijskom metodom je izražena, dok kod uzorka dobijenog sol-gel metodom nije primećena. Međutim, sinteza mehanohemijskom metodom je jednostavnija i mnogo brža (za nekoliko minuta se dobija gotov uzorak) od sol- gel metoda (sinteza traje oko mesec dana).

## 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] C. Caizer, I. Hrianca, Eur. Phys. J. B, 31 (2003) 391
- [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] H. Yang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, G. Qiu, Scrip. Mater. 50 (2004) 413
- [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. Jokanović, Ž. Andrić, J. Blanuša, V. Kusigerski, M. Mitić, 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, u štampi
- [16] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, Chem. Mater. 14 (2002) 969
- [17] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Adv. Mater. 1 (2004) 16
- [18] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger, Am. Miner. 51 (1966) 123
- [19] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Krakow, (1976)
- [20] F. J. Morin, Phys. Rev. 78 (1950) 819

- [21] C. Guilland, J. Phys. Radium 12 (1951) 489
- [22] J. O. Artman, J. C. Murphy, S. Foner, Phys. Rev. 138 (1965) A912
- [23] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, Phys. Rev. 83 (1951) 333
- [24] R. D. Zysler, M. Vasquez, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, C. Saragovi, J. Magn. Magn. Mater. 224 (2001) 39
- [25] N. Amin, S. Arajs, Phys. Rev. B 35 (1987) 4810
- [26] R. Nininger Jr., D. Schröer, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 187
- [27] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, Hyperfine Interact. 117 (1998) 271
- [28] D. S. Xue, C. X. Gao, Q. F. Liu, L. Y. Zhang, J. Phys.: Condens. Mater. 15 (2003) 1455
- [29] M. Vasquez Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete, M. I. Dimitrijewits, C. Saragovi, J. M. Greneche, J. Magn. Magn. Mater. 204 (1999) 29
- [30] Y. Fu, R. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A. Narlikar, H. Zhang, Chem. Phys. Lett. 379 (2003) 373
- [31] S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, Solid State Commun. 129 (2004) 485
- [32] X. G. Wen, S. H. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. H. Yang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 215
- [33] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, Mater. Res. Bull. 32 (1998) 723
- [34] D. J. Craik, Magnetic Oxides, Part 2, J. Wiley and Sons, New York (1975)
- [35] 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
- [36] F. Hong, B. L. Yang, L. H. Schwartz, H. H. Kung, J. Phys. Chem. 88 (1984) 2525
- [37] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, J. Kehr, B. Bjelke, M. Muhammed, Scrip. Mater. 44 (2001) 1713
- [38] J. A. Perez, M. A. Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, Phys. Chem. B 101 (1997) 8045
- [39] E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, D. Levy, Langmuir 18 (2002) 4972

- [40] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznanski, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, Sol. State Ionic 151 (2002) 219
- [41] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, J. Magn. Magn. Mater. 272 (2004) 1401
- [42] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 181
- [43] F. C. Fonseka, G. F. Goya, R. F. Yardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreno, E. Longo, E. R. Leite, Phys. Rev. B 66 (2002) 104406
- [44] Xiang-Hui Huang, Zhen-Hua Chen, Solid State Commun. 132 (2004) 845
- [45] I. K. Battisha, H. H. Afify, I. M. Hamada, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 440
- [46] Alain C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998)
- [47] J. B. Silva, C. F. Diniz, J. D. Ardinson, A. I. C. Persiano, N. D. S. Mohallem, e1851-e1853 (2004) 272
- [48] J. Ding, T. Tsuzuki, Paul G. McCormick, Nanostruct. Mater. 8 (1997) 739
- [49] T. Tsuzuki, Paul G. McCormick, Acta Mater. 48 (2000) 2795
- [50] H. Yang, Y. Hu, A. Tang, s. Jin, G. Qiu, J. All. Comp. 363 (2004) 271
- [51] Y. X. Li, X. Z. Zhou, Y. Wang, X. Z. You, Mater. Lett. 58 (2003) 245
- [52] A. C. Dodd, Paul G. McCormick, J. Europ. Ceram. Soc. 22 (2002) 1823
- [53] R. S. Li, C. H. Shen, Solid State Ionic 157 (2003) 95
- [54] S. Indris, D. Bork, P. Heitjans, Mater. Syn. Proc. 8 (2002) 245
- [55] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, Solid State Sci. 2 (2000) 767
- [56] C. P. Fah, J. Xue, J. Wang, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 273
- [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, Primjenjena kristalografska, 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] M. I. Youssif, A. A. Bahgat, I. A. Ali, Egypt. J. Sol., 23 (2) (2000) 231
- [70] C. B. 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] L. Neel, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99
- [85] S. Shtrikman, E. P. Wolfart, *Phys. Lett. A* 85 (1981) 467
- [86] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific, Singapore (1994)
- [87] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98 (1997) 283
- [88] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1140
- [89] C. Caizer, *Physica B* 327 (2003) 27
- [90] M. P. Morales, C. J. Serena, F. Bodker, S. Morup, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 5461
- [91] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 9288
- [92] E. C. Stoner, E. P. Wohlfart, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 240 (1948) 599

**Marin Tadić**  
**-kratka biografija-**

Rođen je u Lozniči 1972. godine, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju, prirodno-matematički smer.

Diplomirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Beogradu, 2000. godine, smer diplomirani fizičar za primenjenu fiziku, na Katedri za termotehniku, sa radom na temu: „Motori sa unutrašnjim sagorevanjem”.

Zaposlen je na Institutu za nuklearne nauke Vinča od 2004.

Koautor je na dva rada objavljena 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:**

**VR**

**Autor:** Marin Tadić

**AU**

**Mentor:** Dr. Vojislav Spasojević i Prof. dr Svetlana Lukić

**MN**

**Naslov rada:** Sinteza i magnetne osobine nanočestičnih feri-oksida

**NR**

**Jezik publikacije:** Srpski (latinica)

**JP**

**Jezik izvoda:** s/e

**JI**

**Zemlja publikovanja:** Srbija

**ZP**

**Uže geografsko područje:** Vojvodina

**UGP**

**Godina:** 2007.

**GO**

**Izdavač:** Autorski reprint

**IZ**

**Mesto i adresa:** Novi Sad, Dušana Danilovića 6

**MA**

**Fizički opis rada:** 7 poglavlja/ 79 strana/ 92 literaturna citata/ 9 tabela/ 15 slika/ 19 grafika

**FO**

**Naučna oblast:** Fizika

**NO**

**Naučna disciplina:** Fizika kondenzovane materije

**ND**

**Ključne reči:** nanočestični materijali, sol-gel, mehanohemija, hematit, maghemit, magnetne osobine

**PO**

**UDK:**

**Čuva se:**

**ČU**

**Važna napomena:** Ova teza je realizovana u okviru naučno-istraživačkog projekta „Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala“ (P-141027) Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije

**VN**

**Izvod:** Cilj rada je sintetisati nanočestične uzorke hematita i maghemita i proučiti njihove magnetne osobine. Uzorci su dobijeni sol-gel i mehanohemijskom metodom. Karakterizacija uzorka je izvršena difrakcijom X-zraka, transmisionom elektronskom mikroskopijom i SQUID magnetometrom. Svi uzorci su pokazali tipično ponašanje superparamagnetičnih sistema kao što je postojanje temperature blokiranja, ireverzibilnost hlađenih bez polja i u magnetnom polju magnetizacionih krivi, pojava magnetne histerezisne petlje ispod temperature blokiranja i superparamagnetizam iznad temperature blokiranja. Pokazana je zavisnost magnetnih parametara od veličine nanočestica kao i njihova razlika u odnosu na balk materijale.

**IZ**

**Datum prihvatanja teme od strane NN veća:** 26. 05. 2006

**DP**

**Datum odbrane:**

**DO**

**Članovi Komisije:**

**KO**

**Predsednik:** dr Dragoslav Petrović, redovni profesor

Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

**Član:** dr Vojislav Spasojević, viši naučni saradnik,

Institut za Nuklearne nauke Vinča, Beograd

**Član:** dr Svetlana Lukić, redovni profesor

Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

**Accession number:**

**ANO**

**Identification number:**

**INO**

**Document type:** Monograph document

**DT**

**Type of record:** Printed text

**TR**

**Contents code:**

**CC**

**Author:** Marin Tadić

**AU**

**Mentor:** Dr. Vojislav Spasojević and Prof. Dr Svetlana Lukić

**MN**

**Title:** Synthesis and magnetic properties of the nanoparticle ferric-oxides

**TI**

**Language of text:** Serbian (latin)

**LT**

**Language of abstract:** s/e

**LA**

**Country of publication:** Serbia

**CP**

**Locality of publication:** Vojvodina

**LP**

**Publication year:** 2007

**PY**

**Publisher:** Author's reprint

**PU**

**Publ. place:** Novi Sad, Dušan Danilović 6

**PP**

**Physical description:** 7 chapters/ 79 pages/ 92 literature/ 9 tables/ 15 pictures/ 19 graphs

**PD**

**Scientific field:** Physics

**SH**

**Scientific discipline:** Physics of Condensed Matter

**SD**

**Key words:** nanoparticles, sol-gel, mechanochemical, hematite, maghemite, magnetic properties

**KW**

**UC:**

**Holding data:**

**HD**

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

**N**

**Abstract:** The aim of this work was to synthesize hematite and maghemite nanoparticle systems, and to investigate their magnetic properties. The samples were obtained by utilizing sol-gel and mechanochemical methods. Samples were characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, and SQUID magnetometry. All the samples showed behavior typical for superparamagnetic system, such as the existence of blocking temperatures, irreversibility of the zero-field-cooled and field-cooled magnetization curves, emergence of magnetic hysteresis below the blocking temperatures, and superparamagnetism above the blocking temperatures. Size dependence of magnetic parameters has been established as well as their distinction in respect to bulk counterparts.

**AB**

**Accepted by the Scientific Board on:** 26.05.2006

**ASB**

**Defended:**

**DE**

**Thesis defended board:**

**DB:**

**Presidend:** Dr. Dragoslav Petrović, full professor  
Faculty of Sciences, Novi Sad

**Member:** Dr. Vojislav Spasojević, research associate,  
Institute for nuclear science Vinca, Belgrade

**Member:** Dr. Svetlana Lukić, full professor  
Faculty of Sciences, Novi Sad