



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Milica Vučinić-Vasić

**MAGNETNE, STRUKTURNE I MIKROSTRUKTURNE
OSOBINE NANOČESTIČNIH FERITA DOBIJENIH
IZ ACETILACETONATO KOMPLEKSA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad 2006.

Želim da se zahvalim:

dr Bratislavu Antiću, višem naučnom saradniku Instituta Vinča, mentoru ovog rada na svesrdnoj pomoći tokom izrade doktorske disertacije, na strpljenju i razumevanju,

dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, mentoru ovog rada na svesrdnoj pomoći,

dr Aleksandru Kremenoviću, docentu Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, na pomoći u oblasti mikrostrukturne analize ,

kao i svima koji su mi pomogli tokom izrade doktorske disertacije.

Autor

Ово тисаније посвећујем мајци.

Sadržaj

1	Uvod.....	3
2	Strukturne i magnetne osobine spinela	6
2.1	Struktura spinela.....	6
2.2	Katjonska raspodela u spinelima.....	7
2.3	Strukturni fazni prelazi kristala sa spinelnom strukturom	9
2.3.1	Strukturni fazni prelaz kod litijum ferita.....	9
2.4	Magnetne osobine spinela-ferita	11
3	Nanomaterijali.....	15
3.1	Metode dobijanja nanomaterijala	17
3.2	Karakterizacija nanomaterijala.....	18
3.2.1	Karakterizacija nanočestica pomoću X-zraka	18
3.2.2	Difrakcija X-zraka na malim česticama	18
4	Mikrostrukturalna analiza iz podataka difrakcije X-zraka.....	21
4.1	Uvod u mikrostrukturalnu analizu	21
4.2	Uticaj veličine kristalita i mikronaprezanja na intenzitet difrakcionih linija.....	24
4.3	Dekompozicija difraktograma praha u mikrostrukturalnoj analizi.....	26
4.4	Određivanje mikrostrukturnih parametara iz podataka difrakcije X-zraka korišćenjem programskog paketa Fullprof	30
5	Magnetizam nanočestičnih materijala.....	36
5.1	Anizotropija magnetnih nanočestica	37
5.1.1	Magnetokristalna anizotropija.....	37
5.1.2	Anizotropija oblika.....	38
5.1.3	Anizotropija naprezanja	39
5.1.4	Efektivna anizotropija	39
5.2	Superparamagnetizam	39
5.3	Uticaj međučestičnih interakcija	43
5.3.1	Fazni dijagram interagujućih magnetnih nanočestica	45
5.4	Uticaj površine na magnetne osobine nanočestičnih materijala.....	46
6	Ekperimentalne metode i računске tehnike	47
6.1	Metoda dobijanja nanočestičnih ferita termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa.....	47
6.2	Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom	47
6.3	Elektronska mikroskopija.....	48
6.4	Difrakcija X-zraka na prahu	49
6.5	Rietveld-ova metoda profilnog utičnjavanja	51
6.5.1	Osnovni principi Rietveld-ove metode	52
6.5.2	Postupak utičnjavanja kristalne strukture pomoću programa Fullprof.....	54
6.6	Magnetna merenja. Strujno-naponski senzor magnetnog fluksa	55
6.7	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	57
7	Strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih ferita dobijenih iz acetilacetonato kompleksa	58
7.1	Strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih faza u sistemu Li-La-Fe-O	58
7.1.1	Utačnjavanje kristalnih struktura faza prisutnih u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$	62
7.1.2	Utačnjavanje kristalnih struktura faza prisutnih u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$	67
7.1.3	Određivanje mikrostrukture uzoraka iz podataka difrakcije X-zraka	70
7.1.4	Strukturni fazni prelaz red-nered ($\text{P4}_3\text{32} \rightarrow \text{Fd-3m}$) i termička ekspanzija litijum ferita	71

7.1.5	Određivanje temperature strukturnog faznog prelaza red-nered kod litijum ferita metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.....	76
7.2	Strukturne i mikrostrukturne osobine nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO.....	78
7.2.1	Utačnjavanje kristalnih struktura feritnih faza u nanokompozitnim uzorcima	79
7.2.2	Određivanje mikrostrukture nanokompozitnih uzoraka iz podataka difrakcije X-zraka.....	84
8	Magnetne osobine nanočestičnih ferita dobijenih iz acetilacetonato kompleksa.....	88
8.1	Magnetne osobine nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$	88
8.1.1	Zavisnost magnetizacije nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ od temperature	88
8.1.2	Zavisnost magnetizacije nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ od jačine magnetnog polja.....	96
8.2	Magnetne osobine nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO	103
8.2.1	Zavisnost magnetizacije nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO od temperature.....	103
8.2.2	Zavisnost magnetizacije nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO od jačine magnetnog polja.....	107
9	Zaključak.....	113
	Literatura.....	119

1 UVOD

U poslednjih desetak godina istraživanje nanomaterijala predstavlja jednu od prioritarnih tema u svetskoj nauci. Razlog naglog razvoja nanonauke i nanotehnologije je velika mogućnost primene nanomaterijala, npr.: za magnetne memorije, u dijagnostici i terapiji u medicini, kod ferrofluida i katalizatora.

Pod nanomaterijalima se podrazumevaju materijali sa veličinom čestica odnosno kristalita manjom od 100 nm [1]. Ustanovljeno je da se osobine nanomaterijala (mehaničke, optičke, električne, magnetne, hemijske) razlikuju od osobina voluminoznih materijala istog hemijskog sastava, kao i da zavise od načina sinteze i veličine čestica [2]. Kao primeri mogu se navesti: niža temperatura topljenja nanomaterijala [3], povećanje pritiska pri kojim dolazi do faznih prelaza [4], niža magnetizacija saturacije [5] i promenjena katalitička aktivnost [6].

Nanokompoziti predstavljaju klasu materijala sa dosta različitih varijeteta. Generalno, nanokompoziti su mešavine materijala na nanometarskoj skali. Osobine nanokompozita ne zavise samo od osobina materijala koji su pomešani na nanometarskoj skali već i od morfologije i međusobnih interakcija [7]. Kod nanokompozita koji se sastoje od feromagnetnog i antiferomagnetnog materijala utvrđeno je da feromagnetne nanočestice mogu modifikovati magnetno stanje antiferomagneteta [8].

Istraživanja magnetnih nanomaterijala imaju veoma važno mesto u oblasti nanonauka i nanotehnologija pre svega zbog naglog razvoja informacione tehnologije. Cilj je stvaranja tzv. kvantnog zapisa odnosno postizanje limita od jedne čestice po bit-u. Zbog minijaturizacije tehnologije magnetnih zapisa razumevanje magnetizma na nanometarskoj skali postalo je veoma važno. Magnetni materijali na nanometarskoj skali poseduju jedinstvene osobine. Ispod određene kritične veličine magnetne čestice postaju jednodomske i pokazuju superparamagnetno ponašanje [9-11]. Ovaj fenomen ogleda se u tome da se čestice ponašaju kao atomi sa velikim rezultujućim magnetnim momentom, vektori magnetizacije čestica su slučajno orijentisani a do uređenja dolazi samo u spoljašnjem magnetnom polju. Superparamagnetno ponašanje ispoljava se iznad određene temperature koja se naziva temperatura blokiranja. Magnetne osobine nanočestica opisane su Néel-ovim modelom prema kome magnetna anizotropija ima ključnu ulogu [12]. Na magnetnu anizotropiju utiču: magnetokristalna anizotropija, anizotropija oblika,

anizotropija naprezanja i površinska anizotropija. Drugim rečima magnetne osobine nanočestičnih materijala zavise od strukturnih i mikrostrukturnih osobina.

Magnetni nanočestični materijali predstavljaju dobre sisteme za proučavanje pojedinih fizičkih fenomena kao što su međučestične interakcije itd.. Realni nanočestični sistemi su interagujući, mada se u nekim slučajevima interakcije mogu zanemariti. Kod interagujućih nanočestičnih sistema kolektivno stanje ansambla značajno se razlikuje od blokiranog jer se usled interakcija među česticama ispoljavaju osobine karakteristične za stanje spinskog stakla [13, 14]. Na magnetne osobine nanomaterijala značajno utiče veličina čestica. Prema jezgro-omotač modelu čestica se sastoji od magnetno neuređenog omotača i uređenog jezgra. Što je čestica manja veći je odnos površina/zapremina čestice i veći uticaj neuređenog omotača na magnetne osobine.

U ovom radu su prezentovani rezultati ispitivanja strukturnih, mikrostrukturnih i magnetnih osobina nanočestičnih ferita dobijenih iz acetilacetonato kompleksa. Feriti spadaju u veliku grupu materijala sa spinelnom strukturom, dosta su proučavani pre svega zbog svojih magnetnih osobina kao i zbog mogućnosti praktične primene npr. za litijum jonske baterije, za memorijske zapise, kod ferofluida itd.. Cilj istraživanja je uspostavljanje veze između strukturnih parametara, pre svega katjonske raspodele, mikrostrukturnih osobina (mikronaprezanja i veličine čestica odnosno kristalita) i magnetnih karakteristika: temperature blokiranja (zamrzavanja), vrednosti koercitivnog polja, remanence i magnetizacije saturacije.

U daljem tekstu prikazana je organizacija disertacije po glavama.

Druga glava posvećena je spinelima. Opisana je spinelna struktura kao i koji sve faktori određuju katjonsku raspodelu i kakva ona može biti. Objasnjen je strukturni fazni prelaz kod litijum ferita. U okviru ove glave poseban akcenat stavljen je na strukturne i magnetne osobine voluminoznih spinela-ferita.

U okviru treće glave napravljen je izlet u nanosvet: uveden je pojam nanomaterijala, definisani su nanostrukturni i nanočestični materijali, nabrojane su neke od karakteristika koje važe za nanomaterijale generalno. Pošto je ustanovljeno da fizičke osobine nanomaterijala istog hemijskog sastava zavise kako od veličine čestica (kristalita) tako i od načina dobijanja, navedene su neke od najčešće korištenih metoda dobijanja nanomaterijala i objašnjene njihove specifičnosti. Karakterizacija pomoću difrakcije X-zraka predstavlja nezaobilaznu metodu pri ispitivanju nanomaterijala zato je ovoj metodi posvećeno jedno od poglavlja.

Četvrta glava posvećena je mikrostrukтури realnih kristala koja je određena veličinom, oblikom, gustinom i tipom defekata i granica između zrna. Objasnjen je uticaj veličine kristalita i mikronaprezanja na intenzitet, profil, širinu i pomeranje difrakcionih linija. Jedno od poglavlja

posvećeno je metodi određivanja mikrostrukturnih parametara (veličine kristalita i mikronaprezanja) analizom širenja difrakcionih linija korišćenjem programskog paketa Fullprof.

Početak pete glave posvećen je magnetnoj anizotropiji. Zatim sledi poglavlje o superparamagnetizmu u okviru kog su definisani pojmovi koji se koriste u teoriji nanomagnetizma kao što su vreme relaksacije i temperatura blokiranja. Naredno poglavlje bavi se uticajem međučestičnih interakcija na magnetne osobine nanočestičnih sistema, sa posebnim akcentom na fazni dijagram interagujućih magnetnih nanočestica.

Šesta glava posvećena eksperimentalnim metodama i računskim tehnikama. Započinje opisom metode sinteze nanočestičnih ferita iz acetalacetono kompleksa, zatim sledi pregled fizičkih zakona i pojava na kojima se zasnivaju eksperimentalne metode: atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom, elektronska mikroskopija, difrakcija X-zraka na prahu, magnetna merenja pomoću SQUID-a i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija. U okviru jednog od poglavlja opisana je Rietveld-ova metoda profilnog utičnjavanja.

U sedmoj glavi dati su rezultati strukturnih i mikrostrukturnih ispitivanja nanočestičnih ferita dobijenih iz acetalacetono kompleksa i to uzoraka u sistemu Li-La-Fe-O i nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$.

Osma glava prikazuje rezultate ispitivanja magnetnih osobina nanočestičnih ferita dobijenih iz acetalacetono kompleksa i to: $Zn_xMn_yFe_zO_4$ i nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$.

Deveta glava sumarno prikazuje dobijene rezultate i zaključke koji se odnose na rad u celini.

2 STRUKTURNE I MAGNETNE OSOBINE SPINELA

2.1 Struktura spinela

Spineli su poznati od 1915. godine kada su rešene strukture magnetita (Fe_3O_4) i minerala spinela (MgAl_2O_4) po kome je i dobila ime velika klasa izostrukturalnih jedinjenja. Spinelnna struktura opisuje se u prostornoj grupi Fd-3m. Elementarna ćelija spinela je kubna površinski centrirana. Spineli se prikazuju opštom formulom AB_2X_4 gde su A i B katjoni koji su u kristalnoj rešetki smešteni u specijalnim položajima 8a (0, 0, 0) i 16d ($5/8, 5/8, 5/8$) u prostornoj grupi Fd-3m dok su anjoni X raspoređeni u specijalni položaj 32e (u, u, u) [15]. Broj molekula u elementarnoj ćeliji spinela je osam [16].

Spinelnna struktura može se opisati kao gusto kubno pakovanje anjona u kojem katjoni zauzimaju oktaedarske i tetraedarske šupljine. Elementarne ćelija sadrži 32 anjona koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine, od kojih je katjonima popunjeno 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih. Tetraedarski položaji katjona označeni su sa A a oktaedarski sa B. Jedinična ćelija dimenzije a može se predstaviti sa dve različite grupe oktanata sa ivicama $a/2$, kako je prikazano na slici 2.1.

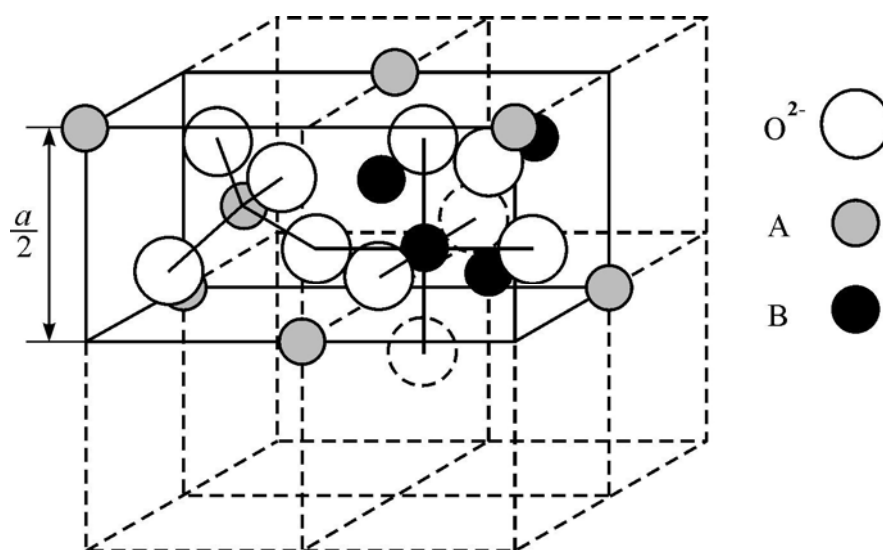
Za idealnu spinelnu strukturu parametar kiseonika (u) ima vrednost $3/8$. U većini spinela parametar kiseonika ima vrednost veću od $3/8$ što je posledica činjenice da su tetraedarske šupljine veće od oktaedarskih te dolazi do pomeranja anjona u pravcu [111] od najbližih tetraedarskih jona. Govoreći o spinelnoj strukturi treba spomenuti činjenicu da je svaki anjon okružen sa jednim A i tri B katjona. Katjoni u položaju A okruženi su sa 4 anjona (najčešće je to O^{2-}) na rastojanju od $\approx 1.9 \text{ \AA}$, dok su katjoni u B položajima okruženi sa 6 anjona koji se nalaze na udaljenosti $\approx 2.1 \text{ \AA}$. Za male devijacije od idealne rešetke, dužine katjon-anjon veza su:

$d(\text{A-X}) = a(u-1/4)\sqrt{3}$ i $d(\text{B-X}) = a(5/8-u)$, gde je a parametar elementarne ćelije. Ugao ABX je oko 125° a ugao BXB oko 90° [16, 17].

Većina spinela su oksidni, $\text{X} = \text{O}^{2-}$. Poznati su spineli sa anjonima: F^{3-} , Cl^{4-} , S^{2-6-} , Se^{2-} [16]. Utvrđeno je da svi katjoni radijusa $0.4-1 \text{ \AA}$ mogu graditi spinelnu strukturu, a većina od njih može zauzeti oba katjonska položaja [15-17]. Od petovalentnih katjona u spinelima su

nađeni: V^{5+} , Sb^{5+} i Nb^{5+} [16]. Spinelni koji sadrže velike katjone (Ca^{2+} , Ba^{2+}) su nestabilni i mogu preći u druge strukture (npr. heksagonalne) [16]. Relativno velika stabilnost oksidnih spinela je povezana sa jonskim karakterom veze. Spinelni sa anjonima koji poseduju manju elektronegativnost (S, Se, Te) su kovalentniji, nestabilniji i njihov broj je manji u odnosu na oksidne. Zavisno od oksidacionih stanja katjona mogući su sledeći tipovi binarnih spinela $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$, $A^{4+}B^{2+}_2O^{2-}_4$, $A^{6+}B^{1+}_2O^{2-}_4$. Ostali tipovi se mogu dobiti formalnom zamenom, npr. $A^{2+} \rightarrow 1/2(A^+ + B^{3+})$.

Izvestan broj jedinjenja ima strukturu koja se može opisati pomoću tetragonalne ili ortorombične distorzije spinelne strukture. Do distorzije dolazi usled Jahn-Teller-ovog efekta ili formiranja superstrukture [16].



Slika 2.1. Elementarna ćelija spinelne strukture.

2.2 Katjonska raspodela u spinelima

Raspodela katjona u tetraedarskim A i oktaedarskim B položajima utiče na fizičke osobine spinela i samim tim je od velikog značaja. Eksperimentalna i teorijska ispitivanja pokazala su da postoje faktori koji određuju katjonsku raspodelu. Spinel $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$ ima normalnu katjonsku raspodelu ukoliko svi A joni zauzimaju tetraedarske položaje a svi B joni oktaedarske položaje. Drugi tip raspodele u spinelima je inverzna: polovina katjona B je u tetraedarskim položajima, druga polovina je raspoređena zajedno sa katjonima A u oktaedarskim položajima. U slučajevima kada je raspodela između normalne i inverzne govori se o mešovitim spinelima. Sa stanovišta katjonske raspodele hemijska formula spinela može se prikazati u obliku $A_\delta B_{1-\delta} [A_{1-\delta} B_{1+\delta}]$, gde su katjoni u oktaedarskim položajima u zagradi a δ parametar kojim se opisuje stepen inverzije. Za $\delta = 1$ raspodela je normalna, $\delta = 0$ karakteriše inverznu raspodelu,

dok je za $\delta = 1/3$ raspodela slučajna. Pored navedenih diskretnih vrednosti, postoji kontinuum vrednosti parametra δ , $0 < \delta < 1$ ($\delta \neq 1/3$) za koji se katjonska raspodela često označava preko procenta od inverzne do normalne. Primeri za normalnu raspodelu su: $ZnCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$; za inverznu: $CoFe_2O_4$, $NiMn_2O_4$ i za slučajnu: $NiAl_2O_4$. Raspodela katjona kod spinela $MgFe_2O_4$ je delimično inverzna $\delta = 0.89$ [17, 18].

Najznačajniji faktori koji utiču na katjonsku raspodelu u spinelima su: elektrostatički – energijski i preferencije katjona za pojedine položaje (kristalno polje i kovalentnost).

Ravnotežna katjonska raspodela u spinelima može generalno biti nađena minimiziranjem totalne energije rešetke [16, 17]. Najveći doprinos energiji rešetke imaju:

- Madelung-ova energija koja je posledica Coulomb-ovih sila koje deluju među jonima u kristalu,
- Born-ova energija koja se javlja kao posledica odbijanja elektrona u elektronskim omotačima,
- van der Waals-ova energija dipol-dipolne interakcije usled polarizacije.

Energijski članovi zavise od parametra rešetke (a) parametra kiseonika (u) i katjonske raspodele. Jedini energijski član koji se može kvantitativno opisati u zavisnosti od pomenute tri varijable je Coulomb-ova energija naelektrisanih jona (Madelung-ova energija):

$$V_C = -A_M \frac{e^2}{a}. \quad (2.1)$$

U relaciji (2.1) A_M je Madelung-ova konstanta, a e naelektrisanje elektrona. Konstanta A_M zavisi od parametra kiseonika i raspodele naelektrisanja između A i B položaja. U najvećem broju slučajeva Coulomb-ova energija je presudni faktor u raspodeli katjona između A i B položaja.

Poznato je da neki katjoni imaju izražene preferencije za određene kristalografske položaje, odnosno za određene tipove okruženja (koordinacione brojeve). Preferencije su prouzrokovane kristalnim poljem koje stvaraju susedni anjoni kao i delimičnim kovalentnim vezivanjem hibridnih orbitala [17]. Dunitz i Orgel [19] i nezavisno Mc Clure [20] izračunali su energiju stabilizacije 3d jona uzimajući u obzir samo efekat kristalnog polja (uzeta je u obzir čisto jonska veza). Pokazano je da joni d^5 i d^{10} nemaju nikakvu preferenciju, dok joni sa konfiguracijom d^3 i d^8 imaju veliku oktaedarsku preferenciju [16, 19]. Koristeći energije stabilizacije može se pretpostaviti katjonska raspodela. Za spinele tipa MCr_2O_4 (M-metal), oktaedarska preferencija Cr^{3+} jona i elektrostatička razmatranja daju dobra predviđanja katjonske raspodele [16]. Međutim, zbog zanemarivanja kovalentnog vezivanja predviđanja su u nekim slučajevima loša. Joni sa konfiguracijom d^4 i d^9 mogu biti dodatno stabilisani Jahn-Teller-ovim

efektom (razdvajanje dubleta i tripleta) kao posledica aksijalne distorzije kristalnog polja [16, 17].

Kod nanomaterijala je pokazano da se u velikom broju slučajeva katjonska distribucija razlikuje od katjonske raspodele voluminoznih materijala. Takođe je ustanovljeno da katjonska distribucija kod nanomaterijala veoma zavisi od metode sinteze.

2.3 Strukturni fazni prelazi kristala sa spinelnom strukturom

Strukturni fazni prelaz predstavlja promenu kristalne strukture prouzrokovanu termičkim tretmanom ili ugradnjom primesa. Na osnovu Landau-ove teorije faznih prelaza [21] promene u kristalnoj rešetki moguće je svrstati u sledeće tri kategorije.

- Kontinualne promene u strukturi kristala koje ne predstavljaju fazni prelazi, tokom kojih ne dolazi do promene prostorne grupe. Kao primer se može navesti izomorfna zamena katjona u strukturi spinela.
- Fazni prelaz drugog reda koji predstavlja kontinualnu promenu u okviru jedne faze. Promene u strukturi dešavaju se kontinualno sve do tačke faznog prelaza kada je transformacija završena i dobija se kristal više simetrije, odnosno dolazi do promene prostorne grupe.
- Fazni prelaz prvog reda koji karakteriše nagla promena u kristalnoj strukturi. U tački faznog prelaza postoje dve faze koje se nalaze u ravnoteži.

Postoji i klasifikacija strukturnih faznih prelaza u zavisnosti da li dolazi do promene prostorne grupe. Prema ovoj klasifikaciji promene u strukturi nastale redistribucijom jona mogu biti:

- konvergentne kod kojih ne dolazi do promene prostorne grupe,
- nekonvergentne kod kojih dolazi do promene prostorne grupe.

2.3.1 Strukturni fazni prelaz kod litijum ferita

Litijum ferit ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) spada u grupu spinela. Zbog svojih osobina kao što su visoka Curie-va temperatura $T_C = 943 \text{ K}$ i velika magnetizacija zasićenja litijum ferit ima veliku primenu u mikrotalasnoj tehnologiji i kao materijal za magnetne zapise. Litijum ferit koristi se u industriji litijum jonskih baterija za mobilne telefone.

Važna osobina ovog jedinjenja je da u pogledu raspodele katjona u specijalnim položajima postoji uređena α i neuređena β forma. Litijum ferit i u uređenoj i u neuređenoj formi ima inverznu spinelnu strukturu sa jonima gvožđa u tetraedarskim pozicijama dok oktaedarske

pozicije zauzimaju oba katjona (Li^+ i Fe^{3+}) u odnosu 1:3. Razlika između uređene i neuređene forme je što kod uređene forme u određenim pravcima u kristalnoj rešetki postoji uređenje 1:3 tipa tj. u datim pravcima smenjuje se jedan Li^+ jon sa tri Fe^{3+} jona. Do faznog prelaza kod litijum ferita dolazi na temperaturi 735-755 °C [22]. Na temperaturama iznad temperature faznog prelaza red-nered litijum ferit kristališe u prostornoj grupi Fd-3m u kojoj katjoni gvožđa zauzimaju specijalni položaj 8c i zajedno sa katjonima litijuma specijalni položaj 16d. Na temperaturi faznog prelaza podrešetka oktaedarskih 16d položaja B raspada se na dve podrešetke od kojih se jedna sastoji od 4b a druga od 12d položaja, što dovodi do snižavanja simetrije koja se može opisati u prostornoj grupi $P4_332$. Interesantno je napomenuti da iako dolazi do uređenja prostorna grupa je niže simetrije ($P4_332$) sa kubnom primitivnom elementarnom ćelijom iste zapremine kao i kod Fd-3m. Katjonska distribucija i međuatomska rastojanja u strukturi litijum ferita data su u tabeli 2.1 [23], za obe prostorne grupe. U uređenoj formi joni Li^+ zauzimaju položaje 4b dok joni Fe^{3+} zauzimaju položaje 12d. Oktaedarsko okruženje položaja 4b anjonima O^{2-} je pravilno dok je u položaju 12d prisutna distorzija oktaedra (tabela 2.1). Promena kristalne simetrije $P4_332 \leftrightarrow \text{Fd-3m}$ nema za posledicu promenu koordinacionih sfera već dolazi do promene lokalne simetrije kristalografskih položaja uređene (8c(3), 4b(32), 12d(2)) i neuređene forme (8a(-43m), 16d(-3m)). Priroda prelaza u neuređeno stanje kod litijum ferita nije u potpunosti razjašnjena, ali je evidentno da veoma liči na fazni prelaz drugog reda [24]. Za $\text{Al}[\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{1.5}]\text{O}_4$ koji poseduje isti tip uređenja utvrđen je fazni prelaz prvog reda [25].

Tabela 2.1. Distribucija katjona i međuatomska rastojanja u prvoj koordinacionoj sferi u strukturi litijum ferita.

Prostorna grupa	Specijalni položaj (tip)	Međuatomsko rastojanje [Å]
Fd-3m	8a (tetraedarski)	Fe-O 1.880(5)
	16d (oktaedarski)	(Fe, Li)-O 2.025(3)
$P4_332$	8c (tetraedarski)	Fe-O(8c) 1.915(5)
		Fe-O(24e) 1.879(3)
	12d (oktaedarski)	Fe-O(8c) 2.058(3)
		Fe-O(24e) 1.950(3)
		Fe-O(24e) 2.011(3)
	4b (oktaedarski)	Li-O 2.108(3)

Treba napomenuti da fazni prelaz iz uređene u neuređenu fazu nastaje ili usled termičkog tretmana ili kao posledica ugradnje primesa u kristalnu strukturu. Proces razuređenja u oba ova

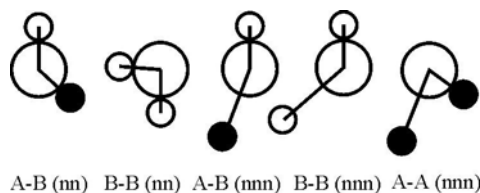
slučaja ogleda se u migraciji jona litijuma i gvožđa iz jedne u drugu podrešetku oktaedarskih položaja. Iznad određene temperature ili koncentracije primesa dolazi do razuređenja tj. nemoguće je razlikovati podrešetke 4b i 12d oktaedarskih položaja. Kao primer mogu se navesti spineli opšte formule $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$. Ustanovljeno je da za $x > 0.35$ supstitucija jona gvožđa jonima Mg^{2+} u položajima 12d i 8c ima za posledicu značajnu migraciju jona Li^+ iz položaja 4b u 12d i jona Fe^{3+} u suprotnom smeru [26] što dovodi do narušavanja simetrije i nastanka neuređene faze. Zamena katjona u strukturi litijum ferita pored narušavanja dugodometnog uređenja može dovesti i do tetragonalne distorzije rešetke kao kod $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ za $x \geq 1.75$ [27].

Schieber [28] je otkrio još dve visokotemperaturske forme litijum ferita: tetragonalnu γ - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($a = 6.025 \text{ \AA}$, $c = 7.543 \text{ \AA}$) i kubnu δ - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ($a = 8.501 \text{ \AA}$). Tetragonalna modifikacija nastaje zagrevanjem iznad temperature $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu, dok kubna δ forma nastaje na temperaturi od $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Proces prelaska iz γ u δ modifikaciju je reverzibilan, dok proces povratka u β (α) modifikaciju nije moguć [28].

2.4 Magnetne osobine spinela-ferita

Da bi se objasnile magnetne osobine spinela potrebno je pre svega razmotriti moguće magnetne interakcije. Katjoni metala u spinelima međusobno su odvojeni anjonima kiseonika, tako da su rastojanja između katjona veća nego u metalima, pa se smatra da je dominantan tip interakcije superizmena. Poznato je da ovaj tip interakcije zavisi od geometrije, tj. ugla katjon-anjon-katjon i dužine katjon-katjon veze. Superizmenska interakcija najjača je ako katjon-anjon-katjon zaklapaju ugao od 180° . Neke superizmenske interakcije u spinelima prikazane su na slici 2.2. Interakcije gde su oba katjona u kontaktu sa anjonom (interakcije tipa nn) jače su u odnosu na interakcije u kojima jedan katjon nije u direktnom kontanktu sa anjonom (nnn tipa). Tip magnetnog uređenja zavisiće od odnosa interakcija unutar i između podrešetki: A-A, B-B i A-B. Veze značajne za superizmenu u spinelnoj strukturi su: A-O-B sa uglom od oko 125° i 154° ; B-O-B sa uglom od 90° i 126° ; i A-O-A sa uglom od 79° . Najbliže opruženom uglu je veza A-O-B sa uglom od 154° te je zbog toga pomenuta veza najznačajnija za superizmenske interakcije. Kako direktna interakcija zavisi od preklapanja t_{2g} orbitala susednih katjona, moguća je direktna B-B interakcija zbog malog međusobnog rastojanja (oko 2.9 \AA). Interakcija A-A (nnn tip) je slaba i nema uticaja na tip magnetnog uređenja u slučaju kada se dovoljan broj magnetnih katjona nalazi u B položaju. Prema tome, superizmenska interakcija A-B i superizmenska i/ili direktna B-B interakcija su dominantne interakcije u spinelima.

Pretpostavlja se da je B-B interakcija mala u odnosu na A-B. Bikvadratna izmena i anizotropna izmena u nekim slučajevima postaju značajne i moraju se uzeti u razmatranje.



Slika 2.2. Glavne superizemske interakcije u spinelima.

Ustanovljeno je da spineli-feriti sa opštom formulom MFe_2O_4 (M-dvovalentni jon metala) spadaju u grupu ferimagnetika. Uzrok ferimagnetizma je postojanje dve kristalografski neekvivalentne podrešetke katjonskih položaja. Na spinelima-feritima prvi put je i pokazano ferimagnetno uređenje [29]. Neel je 1948. godine objasnio [29] magnetne osobine magnetita (Fe_3O_4) polazeći od hipoteze da je interakcija između magnetnih momenata jona u A i B pozicijama jaka i negativna (tendencija za antiparalelnom orijentacijom). Prema najjednostavnijem kolinearnom modelu najjača negativna A-B interakcija uslovljava antiparalelnu orijentaciju magnetnih momenata A i B podrešetke. Magnetni momenti katjona u okviru svake od podrešetke su, prema ovom modelu, orijentisani paralelno bez obzira da li su interakcije A-A (B-B) fero ili antiferomagnetne. Jačina pomenutih interakcija zavisi od vrste katjona prisutnih u strukturi i od njihove raspodele u A i B pozicijama. Pored pomenute izemske interakcije prisutna je i sprega između orbitalnog i spinskog magnetnog momenta.

Neel-ova teorija predviđa antiferomagnetno uređenje u slučaju da magnetni joni zauzimaju samo A položaje, dok ukoliko su magnetni samo B joni mogući su različiti tipovi magnetnog uređenja [17]. Ako magnetni joni zauzimaju oba položaja očekuje se kolinearno ferimagnetno uređenje jer su magnetizacije podrešetke generalno različite i ne kompenzuju se. Međutim, ukoliko je antiferomagnetna A-B interakcija uporediva sa A-A i B-B interakcijama, kolinearne strukture su nestabilne i nastaju složenije [17].

Kod inverznih spinela-ferita $Fe[MFe]O_4$ sa dominantnom negativnom A-B interakcijom, magnetni moment rešetke jednak je magnetnom momentu M jona jer je uređenje u okviru podrešetke sledeće: $Fe_A\uparrow$; $Fe_B\downarrow$; $M_B\downarrow$. U slučaju delimične inverzije, $M_{1-x}Fe_x[Fe_{2-x}M_x]O_4$ uređenje u okviru podrešetke je: $(1-x)M_A\uparrow$; $xFe_A\uparrow$; $(2-x)Fe_B\downarrow$; $xM_B\downarrow$, dok je za normalne spinele uređenje: $M_A\uparrow$; $2Fe_B\downarrow$. Mangan ferit spada u grupu normalnih spinela. Mn^{2+} i Fe^{3+} joni imaju istu elektronsku konfiguraciju samim tim istu vrednost magnetnog momenta. Stepen inverzije, do koje dolazi pri povećanju temperature, stoga ne utiče na rezultujući magnetni moment rešetke. Voluminozni cink ferit ima normalnu spinelnu strukturu sa jonima Fe^{3+} u oktaedarskim B

pozicijama i nemagnetnim jonima Zn^{2+} u tetraedarskim A pozicijama. Interakcija A-B jednaka je nuli, dok negativna B-B interakcija između Fe^{3+} jona uslovljava antiferomagnetno uređenje u nultom polju. U tabeli 2.2 prikazane su magnetne karakteristike nekih ferita preuzete iz [30, 31]. Vrednosti magnetnog momenta rešetke, eksperimentalne i teorijske, date su u kolonama n_B i n_{Bcal} , $M_S(T=0\text{ K})$ predstavlja magnetizaciju zasićenja na temperaturi $T = 0\text{ K}$, T_C Curie-jevu temperaturu, a parametar elementarne ćelije, ρ specifičnu otpornost, K_1 je konstanta magnetokristalne anizotropije, dok λ predstavlja konstantu magnetostrikcije.

Tabela 2.2. Magnetne osobine voluminoznih ferita.

	n_B [μ_B]	n_{Bcal} [μ_B]	$M_S(T=0\text{ K})$ [emu/cm ³]	T_C [K]	gustina [g/cm ³]	a [Å]	ρ [Ωcm]	$K_1 \cdot 10^{-3}$ [erg/cm ³]	$\lambda \cdot 10^6$
Zn[Fe ₂]O ₄	0	0	0	9.5(T_N)	5.33	8.44	10 ²		
Mn[Fe ₂]O ₄	4.55	5	560	573	5.00	8.51	10 ⁴	-40	-5
Fe ₃ O ₄	4.1	4	510	858	5.24	8.39	10 ⁻³	-130	40
Fe[CoFe]O ₄	3.94	3	496	793	5.29	8.38	10 ⁷	2000	-110
Fe[NiFe]O ₄	2.3	2	300	858	5.38	8.337	10 ⁴	-69	-17
Fe[CuFe]O ₄	1.3	1	160	728	5.42	8.70	10 ⁵	-63	-10
Fe[MgFe]O ₄	1.1	0	140	713	4.52	8.36	10 ⁷	-40	-6
Fe[Li _{0.5} Fe _{1.5}]O ₄	2.6	2.5	330	943	4.75	8.33	10 ²	-83	-8
γ Fe ₂ O ₃	2.3	2.5		1020		8.34			

Za komercijalnu upotrebu ferita od značaja je da poseduju veliku permeabilnost. Permeabilnost ima maksimalnu vrednost ne temperaturi blizu Curie-jeve i najjednostavnije je odabrati materijal sa Curie-jevom konstantnom nešto višom od zahtevane radne temperature. Pogodnim izborom vrste i količine katjona pri sintezi mešovutih ferita mogu se dobiti materijali sa željenim karakteristikama. Kod mešovutih $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ za očekivati je da sa porastom sadržaja cinka magnetni moment (magnetizacija) opada. Međutim, ustanovljeno je da krive zavisnosti magnetnog momenta mešovutih $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferita imaju maksimum na $x \approx 0.5$ [32]. U strukturi pomenutih materijala nemagnetni joni Zn^{2+} zauzimaju tetraedarske pozicije dok su joni M^{2+} smešteni u B pozicijama tako da uređenje u okviru rešetke izgleda: $(1-x)M_B\uparrow$; $(1+x)Fe_B\uparrow$; $(1-x)Fe_A\downarrow$. Maksimum magnetizacije voluminoznih $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pri $x = 0.5$ objašnjava se dominantnim uticajem negativne B-B interakcije za $x > 0.5$, usled čega je magnetni moment podrešetke B veoma mali a ukupni magnetni moment rešetke jednak

magnetnom momentu podrešetke A [33]. Smanjenjem sadržaja cinka ispod vrednosti od 0.5, kod voluminoznih $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, negativna A-B interakcija postaje dominantna [33] i ukupni magnetni moment dobija se oduzimanjem magnetnih momenata A i B podrešetke (paralelna orijentacija magnetnih momenata u okviru A i B podrešetke).

Voluminozni Zn-Mn feriti spadaju u grupu magnetno mekih materijala sa velikom vrednošću magnetizacije zasićenja i malom specifičnom otpornošću ($\sim 100 \Omega\text{cm}$ za 50% mešavinu) [33], a primena im je ograničena na niske frekvencije. Permeabilnost $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ima maksimalnu vrednost ($\mu \approx 2000 = 8\pi \cdot 10^{-4} \text{ H/m}$) za $x \approx 0.5$ [33].

Osobine voluminoznih Zn-Ni ferita kao što su hemijska stabilnost, visoka Curie-jeva temperatura i veliki specifični otpor ($10^5\text{--}10^9 \Omega\text{cm}$ [33]) omogućavaju primenu pri visokim frekvencijama (npr. u mikrotalasnim uređajima), dok izražena magnetostrikcija omogućava primenu u uređajima koji mereći elastičnu deformaciju materijala mere jačinu magnetnog polja. Maksimum permeabilnosti mešovutih $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dobija se pri $x \approx 0.7$ i iznosi $\mu \approx 4000 = 16\pi \cdot 10^{-4} \text{ H/m}$ [33].

3 NANOMATERIJALI

Istraživanje nanofaznih i nanostrukturnih materijala je jedan od “mlađih” pravaca u nauci, jedva dve decenije “star”, koji se veoma brzo razvija zbog potencijalne primene ovih materijala u elektronici [34], optici [35], katalizi [36], keramici [37], magnetnom zapisu podataka [38, 39] itd.. Sa stanovišta razvoja nauke i praktične primene, od značaja je što se osobine nanomaterijala razlikuju od osobina voluminoznih (balk) materijala istog hemijskog sastava. Osobine nanomaterijala zavise od veličine čestica, međučestičnih interakcije kao i od interakcije jezgro-površina čestice. Uticaj veličine čestica na osobine nanomaterijala je u nekim slučajevima uporediv sa efektima koji nastaju pri promeni hemijskog sastava, što u tehnološkom pogledu predstavlja još jedan parametar pomoću kog se može uticati na osobine krajnjeg produkta u industriji.

Nanomaterijali se klasifikuju u dve podgrupe: nanostrukturni i nanofazni/nanočestični materijali. Nanostrukturni materijali makroskopski gledano predstavljaju balk materijale (polikristale) koji se sastoje od zrna (kristalita) reda veličine nanometra. Nanočestični materijali su prahovi kod kojih je veličina čestica reda veličine nanometra. U nanočestične materijale se prema novijoj klasifikaciji svrstavaju prahovi sa veličinom čestica do 100 nm [1], pa čak prema [40] i do 200 nm.

Bitan parametar koji određuje osobine nanočestičnih materijala je odnos površine i zapremine čestice. Broj atoma na površini, u odnosu na ukupan broj atoma, raste sa smanjenjem veličine čestice što rezultuje različitim lokalnim okruženjima atoma na površini u odnosu na atome unutar čestice. Približno sferni oblik nanočestica uzrokuje površinsko naprezanje što za posledicu ima tzv. relaksaciju strukture odnosno promene u vrednosti parametara elementarne ćelije. Poznato je da elektronski energijski nivoi kao i širine gepova između zona zavise od vrednosti parametara elementarne ćelije te relaksacioni procesi u nanočesticama utiču na njihove električne osobine. Konačna (nano) veličina čestice lokalizuje prostornu raspodelu elektrona što dovodi do pojave novih kvantnih stanja.

Veoma značajna primena nanokristala je u katalizi. Veliki broj atoma na površini značajno povećava “površinsku aktivnost” što je veoma pogodno pri istraživanju hemijskih reakcija.

Poznato je da mehaničke osobine materijala u čvrstom agregatnom stanju veoma zavise od prisustva i gustine dislokacija. Smanjenje veličine zrna značajno utiče na čvrstoći u tvrdoću materijala [41]. Jedna od osobina koje se ispoljavljaju kod nanostrukturnih materijala je superplastičnost odnosno sposobnost polikristalnog nanomaterijala da izdrži napone veće od granice izdržljivosti za voluminozni materijal. Osobina superplastičnosti objašnjava se difuzijom atoma odnosno kretanjem dislokacija i klizanjem granica između zrna.

Magnetne osobine nanočestičnih materijala razlikuju se od balka. Za razliku od voluminoznih feromagnetnih materijala, koji se obično sastoje od nekoliko domena, feromagnetne nanočestice su jednodomenske što za posledicu ima pojavu superparamagnetizma. Ovaj fenomen ogleda se u tome da se čestice ponašaju kao atomi sa velikim rezultujućim magnetnim momentom, vektori magnetizacije čestica su slučajno orijentisani a do uređenja dolazi samo u spoljašnjem magnetnom polju. Magnetni nanomaterijali koriste se za magnetno hlađenje koje se zasniva na magnetokalorijskom efektu kao i u ferofluidima [42]. Nanomaterijali kod kojih se feromagnetni slojevi smenjuju sa nemagnetnim, kao u slučaju Fe-Cr ili Co-Cu, pokazuju ogromnu magnetnu otpornost u spoljašnjem magnetnom polju što je od velike važnosti za primenu kod senzora i magnetnih zapisa [43].

Veliki odnos površine u odnosu na zapreminu, favorizuje uticaj atoma sa površine na termodinamičke karakteristike nanomaterijala. Koordinacioni broj atoma na površini čestice je manji u odnosu na atome unutar nje što za posledicu ima povećanje energije površine tako da se difuzija atoma odvija i na relativno niskim temperaturama. Kao primer može se navesti da temperatura topljenja zalata iznosi 1063 °C, dok je za nanočestice zlata sa prečnikom manjim od 5 nm izmerena temperatura topljenja od ≈ 300 °C [44].

Važno je napomenuti da električne, optičke, magnetne i druge fizičke osobine nanokristala ne zavise samo od osobina individualnih nanokristala već i od i interakcije među njima.

Nanomaterijali imaju veliku primenu u elektronici. Gustina logičkih kola po jednom čipu dostiže 10^8 tako da srednje rastojanje između kola iznosi 1.7 μm . U ovako malim uređajima dominantni su kvantno mehanički fenomeni: kvantovanje energijskih nivoa elektrona, interferencija između talasnih funkcija elektrona i tunelovanje elektrona između elektronskih nivoa dve susedne nanostrukture.

U nanomaterijale spadaju fulareni i nanotubule koji predstavljaju odnedavno poznate oblike povezanog ugljenika. Ovi materijali takođe imaju široku praktičnu primenu npr. u

elektronskoj mikroskopiji [45] kao i za proučavanje hemijskih reakcija (koriste se kao “male epruvete”) [46].

3.1 Metode dobijanja nanomaterijala

Ustanovljeno je da fizičke osobine nanomaterijala istog hemijskog sastava zavise kako od veličine čestica (kristalita) tako i od načina dobijanja. Za dobijanje nanočestičnih i nanokristalnih materijala razvijen je veliki broj metoda od kojih su ovde nabrojane one koje se najčešće koriste:

- metoda mlevenja,
- mehanohemija,
- nanošenje elektrolizom,
- različite hemijske reakcije,
- kondenzacija u atmosferi inertnih gasova.

Najjednostavniji način dobijanja nanočestičnih materijala je mlevenje. Parametri koji određuju veličinu čestica pri mlevenju materijala u mlinovima sa kuglama su: prečnik kugli, odnos mase kugli i mase uzorka, ubrzanje kugli, način kretanja kugli, vreme i temperatura mlevenja. Osnovni nedostaci ove metode su: kontaminacija uzorka materijalima od kojih su napravljene kugle i posuda za mlevanje kao i postojanje granične veličine zrna, daljim produžavanjem mlevenja ili povećavanjem brzine obrtanja ne dolazi do usitnjavanja već do agregacije čestica. Ovom metodom dobijaju se nanočestični prahovi sa veličinom čestica 20-100 nm. Ukoliko je brzina obrtanja tokom mlevenja u mlinu sa kuglama naglo poveća može doći do hemijske reakcije odnosno do tzv. mehanohemijske sinteze. Zbog velike brzine obrtanja, kod ove metode, dobijaju se aglomerati nanočestica.

Nanošenje elektrolizom koristi se kao metoda za dobijanje nanokristalnih materijala velike čvrstoće, koji su termički stabilni i otporni na koroziju što je veoma važno sa aspekta praktične primene. Nanokristalne folije dobijene ovom metodom sadrže veliku koncentraciju dislokacija [47].

Hemijskim reakcijama se dobijaju praškasti uzorci srednje veličine čestica od 5 nm do 10 nm najčešće bez prisustva dislokacija [48]. Uzorci dobijeni hemijskim reakcijama su homogeni sa veoma malim procentim nečistoće (99.9999%). Posebno su interesantne hemijske reakcije koje započinju ručnim mešanjem i odvijaju se na sobnoj temperaturi [49]

Kondenzacija u atmosferi inertnih gasova koristi se ukoliko se želi istovremeno dobiti nanoprah različitog hemijskog sastava npr. oksidi i nitridi jednog metala ili pak oksidi više

metala. Ovom metodom dobijaju se ultrafini prahovi veličine čestica od 5 nm do 20 nm sa velikom koncentracijom dislokacija [50, 51].

3.2 Karakterizacija nanomaterijala

Karakterizacija nanomaterijala ogleda se u merenju fizičkih i hemijskih osobina individualnih nanostrukture kao i u njihovoj strukturnoj analizi na atomskom nivou što je zbog malih dimenzija uzorka skopčano sa velikim poteškoćama jer postojeći merni uređaji zahtevaju veće količine uzorka. Poznato je da osobine nanostrukturnih materijala jako zavise od njihovog oblika i veličine. Rezultati merenja pojedinih osobina na velikom uzorku sa relativno širokom distribucijom veličine zrna predstavljaju usrednjene vrednosti i na osnovu njih se ne može dobiti jednoznačna veza između osobine i veličine zrna.

Tehnike bez kojih je nezamislivo izvršiti karakterizaciju nanomaterijala su: difrakcija X-zraka kao i neki od varijeteta elektronske mikroskopije kao što je transmisiona elektronska mikroskopija odnosno skenirajuća elektronska mikroskopija.

3.2.1 Karakterizacija nanočestica pomoću X-zraka

Difrakcija X-zraka (XRD) je jedna od osnovnih metoda pri karakterizaciji voluminoznih (balk) materijala sa dugodometnim uređenjem. Kod materijala sa narušenim dugodometnim uređenjem ova tehnika ima ograničenu primenu što je uslovalo razvoj metoda kao što su EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) i SAXS metoda elastičnog rasejanja X-zraka na malim uglovima (Small-angle elastic X-ray scattering). XRD and EXAFS metode zasnivaju se na merenju u recipročnom prostoru ali zbog razlike u prirodi interakcije X-zraka sa materijalom dobijaju se dve vrste međusobno komplementarnih informacija. Difrakcija X-zraka predstavlja elastično rasejanje na atomima, tačnije njihovim elektronskim omotačima, koje daje informaciju o dugodometnom uređenju unutar materijala. EXAFS metoda zasniva se na merenju neelastične interakcije X-zraka sa materijalom na osnovu koje se dobija informacija o lokalnom uređenju [52]. Iz elastičnog rasejanja X-zraka na malim uglovima (SAXS) mogu se dobiti direktne informacije o spoljašnjem obliku nanočestice [53].

3.2.2 Difrakcija X-zraka na malim česticama

Pri proučavanju distribucije intenziteta X-zraka rasejanih na malim česticama pretpostavlja se da su čestice unutar uzorka slučajno orijentisane bez ikakve preferencije u odnosu na upadni snop X-zraka. Raspodela intenziteta X-zraka pri difrakciji na individualnim

čestičnim strukturama može se izračunati na osnovu Debye-ve jednačine koja opisuje kinematiku difrakcije. Za čestice koji sadrže jednu vrstu atoma Debye-va jednačina ima najjednostavniji oblik [54]:

$$I_N(s) = I_0 N f^2(s) \left[1 + \frac{B}{N} \sum_{n \neq m} \frac{\sin 2\pi s r_{mn}}{2\pi s r_{mn}} \right], \quad (3.1)$$

gde je I_0 intenzitet upadnog zračenja, I_N intenzitet zraka rasejanih u pravcu koji je definisan sa $s = (2 \sin \theta) / \lambda$, gde je θ ugao difrakcije a λ talasna dužina upotrebljenog zračenja. Faktor rasejanja f određuje doprinos pojedinačnih atoma rasejanju, N je broj atoma u klasteru a r_{mn} rastojanje između atoma m i n . Debye-Waller-ov faktor B opisuje stepen neuređenosti koja može biti dinamička (posledica termičkih vibracija) ili statička (usled prisustva defekata u strukturi). Podaci dobijeni rasejanjem X-zraka na malim uglovima tj. za male vrednosti s u sebi sadrže informacije o veličini i obliku čestica [54], dok se podaci o unutrašnjoj strukturi čestica kriju u rasejanju na većim uglovima. Treba napomenuti da su informacije o unutrašnjoj strukturi čestica većeg intenziteta u odnosu na informacije o veličini kristalita te stoga na većim uglovima rasejanja dolazi do značajnije fluktuacije intenziteta zbog interferencije informacija ove dve vrste. Treba imati na umu da veličina kristalita i veličina čestica nisu iste pošto se jedna čestica može sastojati od nekoliko kristalita.

Prethodna jednačina pokazuje da difrakcija na malim kristalitimama može biti opisana kombinacijom velikog broja oscilatornih funkcija. Ovakvo tumačenje objašnjava činjenice da na difraktogramima nanokristalnih materijala nisu prepoznatljivi sve difrakcione linije koji se javljaju kod voluminoznog oblika istog materijala kao i da se maksimumi prepoznatljivih difrakcionih linija ne poklapaju sa odgovarajućim pozicijama balka. Pored male veličine kristalita problem pri određivanju strukture nanomaterijala na osnovu difrakcije X-zraka predstavlja i postojanje visokosimetričnih struktura u pogledu oblika kristalita čija simetrija nije određena simetrijom kristalne rešetke [55, 56].

Snimanje difraktograma praha nanočestica zahteva delimično različit pristup u odnosu na snimanje difraktograma voluminoznih materijala. Pošto se najčešće raspolaže sa malom količinom uzorka detekcija signala malog intenziteta je problematična. Iz tog razloga je bitno odstraniti gas iz difrakcione komore odnosno meriti pri sniženom pritisku. Pošto su difrakcione linije nanomaterijala široke, velika rezolucija pri snimanju nije preporučljiva te se i na taj način utiče na povećanje izmerenih intenziteta odnosno smanjenje statističkih grešaka merenja. Celokupan profil difrakcione linije, posebno njeni repovi, sadrži informacije o nanočesticama i stoga nije preporučljivo posmatrati samo uski najintenzivniji deo već se difrakciona linija mora obuhvatiti u širokom ugaonom intervalu. Velika širina difrakcionih linija za posledicu ima

njihovo preklapanje što otežava analizu podataka. Pored veličine čestica i naprezanja na širinu i pomeranje difrakcionih linija utiču sistematske greške načinjene pri merenju (neidealna optika, postojanje više talasnih dužina, transparentija uzorka, necentriranost samog uzorka itd.) te stoga posebnu pažnju pri merenju treba obratiti njihovom uklanjanju.

4 MIKROSTRUKTURNA ANALIZA IZ PODATAKA DIFRAKCIJE X-ZRAKA

4.1 Uvod u mikrostrukturnu analizu

Difrakcija X-zračenja na kristalima omogućila je spoznaju o njihovoj pravilnoj unutrašnjoj građi. Međutim, veoma brzo je otkriveno da realne kristalne strukture nisu idealno periodične. Da bi se opisala unutrašnja građa realnih kristala koriste se strukturni i mikrostrukturni parametri. U grupu strukturnih parametara spadaju parametri elementarne ćelije, uglovi između kristalografskih osa i frakcione koordinate atoma. Ovi parametri opisuju periodičnost unutrašnje građe, dok se odstupanje od periodičnosti opisuje mikrostrukturnim parametrima. Mikrostruktura realnih kristala određena je veličinom, oblikom, gustom i tipom defekata i granica između zrna. Sam naziv upućuje na zaključak da se o mikrostrukтури govori za objekte reda veličine mikrometra. Metode koje se koriste za proučavanje mikrostrukture mogu se podeliti u dve grupe: metode elektronske mikroskopije i metode profilne analize i modelovanja difraktograma praha. Metode koje se baziraju na teoriji difrakcije koriste se ukoliko se prati promena mikrostrukturnih parametara u zavisnosti od npr. metode dobijanja uzorka itd.. Ukoliko je od primarnog značaja odrediti brojne vrednosti mikrostrukturnih parametara kao što su veličina kristalita i mikronaprezanje koriste se metode elektronske mikroskopije.

Kod kristalnih materijala položaj difrakcionih linija određen je parametrima elementarne ćelije (a , b , c , α , β , γ), dok relativni intenzitet zavisi od rasporeda i vrste atoma (jona) u elementarnoj ćeliji. Difraktogrami realnih kristala, kod kojih postoje različite vrste defekata tj. odstupanja od idealne periodičnosti u tri dimenzije, razlikuju se od difraktograma u idealnom slučaju. Defekti kristalne strukture imaju za posledicu širenje i pomeranje difrakcionih linija kao i njihovu asimetriju [57]. Treba napomenuti da pri širenju difrakcionih linija dolazi do smanjenja njihovog maksimalnog intenziteta. Pored defekata u kristalnoj strukturi uzroci širenja linija mogu biti: neidealna optika, disperzija (postojanje više talasnih dužina), transparentija uzorka, necentriranost samog uzorka. Uticaj defekata na širenje i oblik difrakcionih linija razmatra se u okviru tri kategorije: veličina kristalita, naprezanje kristalne strukture i defekti pakovanja tzv. "greške".

- Činjenica da kristaliti imaju konačne dimenzije utiče na širenje difrakcionih linija. Što je veličina kristalita manja difrakcione linije su šire i obrnuto. Veličina kristalita koristi se kao pojam koji opisuje debljinu kristalita u pravcu d_{hkl} , mada se često koristi za opisivanje srednje debljine kristalita. Ukoliko je veličina kristalita ista u svim kristalografskim pravcima, ne postoji preferencija, širenje linija ne zavisi od reda refleksije i isto je za sve difrakcione linije. Scherrer [58] je pokazao da postoji relacija između integralne širine linije β koja predstavlja površinu ispod linije podeljenu sa visinom difrakcione linije i srednje veličine kristalita D u obliku:

$$\beta_{size} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (4.1)$$

gde je k faktor oblika ($0.89 \leq k \leq 1$) a λ talasna dužina upotrebljenog X-zračenja.

- Druga vrsta defekta kristalne strukture, koja utiče i na širenje i na pomeranje linija, je posledica razlike (Δd) u međuravanskim rastojanjima jedne familije ravni tzv. efekat mikronaprezanja (strain). Najčešći ali ne i jedini uzrok distorzije elementarne ćelije (mikronaprezanja) je prisustvo dislokacija. Ako je naprezanje isto za jednu familiju ravni dolazi samo do pomeranja položaja difrakcione linije, dok variranje naprezanja kod jedne familije uzrokuje širenje difrakcionih linija. Širenje linija usled naprezanja raste sa povećanjem ugla difrakcije [59]:

$$\beta_{strain} = 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta. \quad (4.2)$$

- Ukoliko se organizacija atoma razlikuje u različitim regionima kristalita govori se o “greškama”. Defekti pakovanja, kao što je prisustvo male količine primesnog elementa (nečistoće), uzrokuju pojavu asimetrije i pomeranje difrakcionih linija [60].

Tokom pripreme uzorci su izloženi različitim mehaničkim, hemijskim i termičkim dejstvima koja imaju za posledicu defekte kristalne strukture. Difrakcione linije u sebi sadrže informacije o svim pomenutim efektima i teško se može razgraničiti koji defekti i u kojoj meri utiču na širenje i pomeranje difrakcionih linija. Pojedini defekti kristalne strukture ne doprinose samo jednoj od pomenutih kategorija, kao primer mogu se navesti dislokacije koje se manifestuju preko efekata veličine i naprezanja istovremeno. Naprezanje može biti izraženo preko $\Delta d / d$ te prema tome zavisi od reda refleksije (hkl) dok uticaj veličine i grešaka ne zavise direktno od d_{hkl} . Ova činjenica koristi se pri razdvajanju uticaj pojedinih defekata. Jedna od najranijih metoda korišćena za utvrđivanje kako pojedini defekti utiču na širenje linija dobila je ime prema autorima Williamson-Hall grafik [61]. Metoda se zasniva na činjenici da veličina kristalita i naprezanje potpuno nezavisno utiču na širinu linije, što se može zapisati u obliku:

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (4.3)$$

Ova veoma jednostavna metoda, koja se sastoji u crtanju grafičke zavisnosti $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$, predstavlja prvi korak u analizi mikrostrukture jer omogućava da se odredi uzrok širenja linija. Uvrštavanjem izraza (4.1) i (4.2) prethodni izraz postaje:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \frac{\Delta d}{d} \sin \theta, \quad (4.4)$$

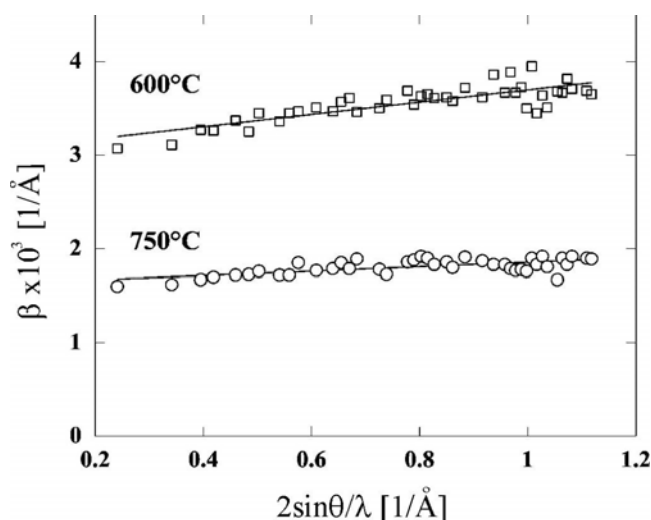
što predstavlja jednačinu prave $y = n + kx$. Koeficijent pravca sadrži informaciju o srednjem naprezanju $\varepsilon = \Delta d / d$, dok sa na osnovu odsečka može odrediti srednja veličina kristalita. Pri tumačenju Williamson-Hall grafika treba se pridržavati sledećih pravila:

- a) tačke grafika leže na horizontalnoj pravoj – naprezanje je zanemarljivo a kristaliti su u proseku sfernog oblika,
- b) vrednost integralne širine je približno ista za refleksije istog reda, ali se razlikuju za refleksije različitog reda - naprezanje je zanemarljivo ali kristaliti nemaju sferni oblik,
- c) integralna širina zavisi od hkl ali zavisnost nije linearna - širenje difrakcionih linija je posledica “grešaka” u kristalnoj strukturi,
- d) tačke grafika leže na pravoj liniji koja prolazi kroz koordinatni početak - uzrok širenja je distorzija elementarne ćelije,
- e) tačke grafika za refleksije istog reda leže na pravoj koja prolazi kroz koordinatni početak pri čemu se koeficijenti pravca razlikuju za refleksije različitog reda - uzrok širenja je anizotropno naprezanje.

Kod materijala koji su sintetisani na visokim temperaturama često se javljaju slučajevi a) i b), dok kod nestehiometrijskih jedinjenja kod kojih postoji varijacija hemijskog sastava u uzorku najčešći uzrok širenja predstavlja mikronaprezanje. Slika 4.1 prikazuje Williamson-Hall grafik nanokristalnog In_2O_3 dobijenog termičkim razlaganjem $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na dve različite temperature [62]. U oba slučaja zavisnost je linearna pri čemu je odstupanje tačaka grafika od linearne zavisnosti veoma malo što je indikacija izotropije mikrostrukturnih parametara. Linearana zavisnost ne prolazi kroz koordinatni početak što ukazuje da na širenje linija značajno utiče efekat veličine zrna. Koeficijent pravca koji je u oba slučaja različit od nule ukazuje na prisutno mikronaprezanje. Uočljivo je da sa porastom temperature vrednosti odsečka i koeficijenta pravca linearne zavisnosti opadaju što je posledica povećanja veličine kristalita i smanjenja mikronaprezanja sa porastom temperature sinteze.

Williamson-Hall metoda ima niz prednosti i nedostataka. Prednosti se ogledaju pre svega u njenoj jednostavnosti i mogućnosti da se dobije distribucija veličine kristalita. Nedostaci primene ove metode uslovljeni su sledećim činjenicama: Scherrer-ova formula važi ukoliko u

uzorku ne postoji velika razlika u veličini kristalita, zbog preklapanja difrakcionih linija samo mali broj (najčešće nekoliko) difrakcionih linija uzima se u razmatranje. Zbog svega pomenutog Williamson-Hall metoda najčešće se primenjuje kod onih supstanci kod kojih su svi defekti bez izražene preferencije u jednom ili više pravaca. Treba naglasiti da se pre crtanja pomenutog grafika mora uraditi korekcija na instrumentalnu širinu kao i da ova metoda daje srednju veličinu kristalita u određenom pravcu a ne veličinu usrednjenu po zapremini.



Slika 4.1. Williamson-Hall grafik In₂O₃ za dve temperature sinteze.

Alternativni pristup prethodno razmatranoj metodi razvili su Warren i Averbach [63]. U okviru ovog modela razmatraju se profili difrakcionih linija iste parnosti. Profili se opisuju Fourier redovima pri čemu se koeficijenti uz kosinusne članove, koji opisuju simetrično širenje linija, koriste za dalju analizu. Prednost ove metode ogleda se u tome da rezultati ne zavise od izbora funkcije koja se koristi kao i u činjenici da se dobija veći broj informacija u odnosu na metodu integralne širine. Problem preklapanja difrakcionih linija predstavlja ograničavajući faktor i kod ove metode.

Treba naglasiti da su mikrostrukturni parametri, pre svega veličina kristalita i mikronaprezanje, različito definisani kod ove dve metode i vrednosti koje se dobijaju nisu podudarne.

4.2 Uticaj veličine kristalita i mikronaprezanja na intenzitet difrakcionih linija

Intenzitet difrakcije različit je od nule samo u maloj oblasti oko tačke u recipročnom prostoru za koju je ispunjen Bragg-ov uslov i dat je izrazom [57, 64]:

$$I(s) = K(k) \int V(t) FF^* \exp\{ist\} dt, \quad (4.5)$$

gde je $K(k)$ funkcija koja zavisi od vektora rasejanja k , s promenljiva u recipročnom prostoru $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$, $V(t)$ srednja zapremina kristalita u uzorku, t pomeranje u pravcu $[hkl]$ a F strukturni faktor.

Ukoliko se naprezanje unutar kristalita može zanemariti strukturni faktor F je nezavisan od t i intenzitet $I(s)$ zavisi samo od veličine kristalita. Intenzitet repova difrakcione linije tada je dat sa [65]:

$$I_{as} = \frac{\beta}{2\pi q^2} \int I(s) ds, \quad (4.6)$$

gde je β integralna širina linije. Činjenica da se intenzitet difrakcionih linija daleko od položaja pika može opisati Lorentz-ovom funkcijom uvela je u praksu da se uticaj veličine kristalita na profil refleksija opisuje Lorentz-ijanom, iako za male vrednosti s stvarni oblik kristalita uzrokuje značajno odstupanje od Lorentz-ovog profila.

Ukoliko unutar kristalita postoji naprezanja proizvod strukturnih faktora elementarnih ćelija koje se nalaze na međusobnom rastojanju t je dat sa [66]:

$$J(k, t) = FF^* \langle \exp\{ikX\} \rangle = |F|^2 \int P(t, x) \exp\{ikX\} dX, \quad (4.7)$$

gde je X odstupanje od nominalne vrednosti rastojanja t , $P(t, X)$ distribucija odstupanja. Usled postojanja odstupanja od nominalne vrednosti rastojanja javlja se lokalno naprezanje:

$$\eta = \frac{X}{t}. \quad (4.8)$$

Ukoliko je t veliko, odstupanje je nezavisno i aditivno, karakteristična funkcija koja opisuje distribuciju naprezanja (integral u izrazu (4.7)) je oblika $\exp\{-|t|f(k)\}$. Ako je $f(k) \propto k$ dobija se Lorentz-ova distribucija odstupanja $P(t, X)$ širine proporcionalne sa t , dok je za $f(k) \propto k^2$ distribucija Gauss-ovog oblika sa varijansom proporcionalnom t . Ovde ne treba praviti paralelu sa profilom Bragg-ove refleksije, profil refleksije će biti Gauss-ovog oblika jedino u slučaju ako je distribucija odstupanja data Gauss-ijanom nezavisnim od t .

Izraz (4.7) može biti napisan u obliku [66]:

$$J(k, t) = |F|^2 \langle \exp\{ikX\} \rangle \approx |F|^2 \cos\left(k\sqrt{\langle \eta^2 \rangle} t\right) \approx |F|^2 \left(1 - \frac{k^2 \langle \eta^2 \rangle t^2}{2}\right), \quad (4.9)$$

gde $\langle \eta^2 \rangle$ predstavlja srednje kvadratno naprezanje. Iako prethodni izraz važi samo za male vrednosti $k\sqrt{\langle \eta^2 \rangle}t$, često se koristi za opisivanje efekata naprezanja generalno.

U većini slučajeva veličina kristalita i distribucija naprezanja su anizotropni. Prethodno je već pomenuto da ako je naprezanje zanemareno repovi refleksija slede Lorentz-ov oblik funkcije dok profil difrakcione linije u okolini Bragg-ovog ugla zavisi od oblika čestica što pak zavisi od kristalografskog pravca. S druge strane sama priprema praškastih uzoraka neizostavno ima za posledicu isvesno naprezanje unutar kristala. Naprezanje je povezano sa elastičnim osobinama materijala koje zavise od pravca u kristalu. Svi efekti koji zavise od simetrije kristala mogu se parametrizovati pomoću sfernih harmonika.

4.3 Dekompozicija difraktograma praha u mikrostrukturnoj analizi

Difuzno rasejanje koje se javlja pri difrakciji X-zraka na prahu nastaje usled elastičnog rasejanja na fononima (difuzno termičko rasejanje), Compton-ovog rasejanja na elektronima, rasipanja sa nosača uzorka ako je izabran preširok otvor Soller-ovog kolimatora odnosno ako je uzorak u tankom sloju nanet na nosač, fluorescencije sa uzorka, rasipanja na česticama u vazduhu koje ima najveći efekat na malim uglovima difrakcije, usled prisustva amorfne faze u uzorku kao i usled defekata kristalne strukture koji daju značajno difuzno rasejanje u okolini Bragg-ovih pozicija. Difuzno rasejanje X-zraka utiče na nivo i varijacije bazne linije drugim rečima na kvalitet difraktograma. Ako je nivo bazne linije visok, ako ona nije linearna i ako ima mnogo šuma mogu se javiti teškoće u prikupljanju slabih difrakcionih linija i definisanju pravog intenziteta. Intenzitet difuznog rasejanja usled rasipanja na česticama vazduha može se smanjiti snimanjem u vakuumu, kao i fluorescencija sa uzorka koja se do izvesnog stepena može kontrolisati upotrebom monohromatora.

Poseban značaj za mikrostrukturnu analizu ima difuzno rasejanje usled defekata kristalne strukture koje se na difraktogramu praha manifestuje preko širenja, pomeranja i asimetrije difrakcionih linija. Naime, poznato je da se difrakcione linije idealnih kristala opisuju Gauss-ovom funkcijom. Kod relanih kristala koristi se kombinacija Gauss-a i Lorentz-a s tim da je udeo Lorentz-a veći što je veći broj defekata prisutan odnosno što je manja veličina čestica. Prema tome, informacije o defektima kriju se na krajevima (repovima) difrakcionih linija koji se utapaju u baznu liniju. Izdvajanje Bragg-ovih refleksija od bazne linije (background-a) naizgled je jednostavno, ali ukoliko se žele odrediti mikrostrukturni parametri ovo izdvajanje je jedna od najosetljivijih faza. U cilju određivanja intenziteta difuznog rasejanja razvijeno je nekoliko procedura kao što je aproksimacija polinomom, interpolacija između određenog broja tačaka,

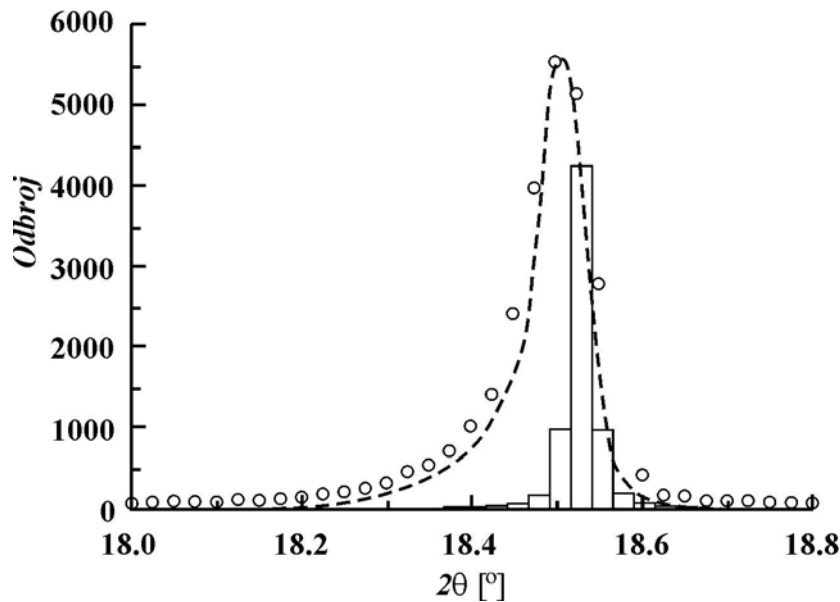
Fourier filterovanje itd.. Sve dok je nivo bazne linije na difraktogramu konstantan intenzitet difrakcione linije dobija se jednostavnim oduzimanjem srednje vrednosti bazne linije od ukupnog intenziteta. Ukoliko intenzitet bazne linije varira veoma često se koristi interpolacija pri čemu je broj izabranih tačaka najčešće u intervalu od 10 do 20. Pri primeni ove procedure treba voditi računa da izabrane tačke (uglovi 2θ) budu daleko od Bragg-ovih pozicija.

Eksperimentalni profil difrakcionih linija $h(s)$ predstavlja zbirni efekat uticaja instrumenta i samog uzorka što se matematički prezentuje konvolucijom instrumentalnog profila $g(s)$ i funkcije koja opisuje uticaj samog uzorka $f(s)$, uvećanom za intenzitet bazne linije [67]:

$$h(s) = g(s) \otimes f(s) + \text{bazna linija} . \quad (4.10)$$

Nakon korekcije na baznu liniju, u početnoj etapi mikrostrukturne analize na osnovu difraktograma praha, vrši se korekcija eksperimentalnog profila linije na instrumentalnu širinu. U tu svrhu se snima difraktogram standarda koji je jako dobro iskristalisao tako da je uticaj veličine kristalita na širinu difrakcionih linija zanemarljiv. Preporučuje se žarenja uzorka koji se ispituje da bi se na taj način dobio standard koji daje uske linije na istim uglovima kao i ispitivani materijal. Međutim, često se dešava da ovako dobijen standard ipak nema dovoljno uske linije da bi se iz njih moglo proceniti samo instrumentalno širenje pa se koriste standardi kod kojih se položaji difrakcionih linija nalaze na uglovima različitim u odnosu na ispitivani uzorak. Tada je neophodno analitički odrediti parametre instrumentalne funkcije što omogućava da se izvrši instrumentalna korekcija na bilo kom uglu. Pored ovog tzv. konvolucionog procesa koji uvek daje stabilna rešenja, eksperimentalni podaci mogu biti korigovani i primenom tzv. dekonvolucionog procesa koji se kao i Warren-Averbach-ova metoda zasniva na opisivanju profila Fourier redovima. Dekonvolucionna metoda je nepouzdana ukoliko je širenje linija usled defekata malo, poređenja radi može se navesti podatak da ukoliko su profili difrakcionih linija uzorka za 20% širi od profila standarda gornja granica greške pri određivanju veličine domena iznosi oko 1000 Å [68].

Slika 4.2 [66] može poslužiti kao ilustracija uticaja defekata kristalne strukture na položaj, širinu i asimetriju difrakcionih linija. U slučaju idealnih kristala profil difrakcionih linija određen je instrumentalnom funkcijom (isprekidana linija). Usled prisustva defekata eksperimentalni profil linije, predstavljen kružićima, odstupa od instrumentalnog pri čemu je odstupanje najizraženije na repovima. Histogram na slici pokazuje stvarni Bragg-ov ugao refleksije (002) za jedinjenje PbBr_2 .



Slika 4.2. Uticaj defekata kristalne strukture i instrumentlne funkcije na profil (002) linije za jedinjenje PbBr₂.

Profil difrakcionih linija nakon korekcije eksperimentalnih podataka na instrumentalno širenje predstavlja konvoluciju funkcija koje opisuju uticaj veličine, distorzije i grešaka kristalne strukture [69]:

$$f(s) = \frac{1}{U} \int_{-\tau}^{+\tau} V(t)Y(t) \exp\{-2\pi ist\} dt, \quad (4.11)$$

gde su $V(t)$ i $Y(t)$ Fourier transformi koji opisuju doprinos veličine odnosno naprezanja i/ili grešaka, respektivno. U je zapremina elementarne ćelije, a τ vrednost rastojanja t za koju je $V(t) = 0$ [57, 70]. Prethodni izraz predstavlja osnovu Warren-Averbach-ove metode mikrostrukturne analize. $V(t)$ se može interpretirati kao zajednička zapremina kristala i njegovog dvojnika koji se nalaze na rastojanju t gledano u pravcu $[hkl]$, dok je $Y(t)$ proporcionalno proizvodu strukturnog faktora i njegove kompleksno konjugovane vrednosti (FF^*) za elementarne ćelije na rastojanju t .

Ukoliko nema distorzije ni grešaka kristalne strukture ($Y(t) = \text{const}$) integralna širina usled efekta konačne veličine, izražena u jedinicama recipročnog prostora ($1/\text{Å}$), data je izrazom [71]:

$$\beta_{size} = V(0) / \int_{-\tau}^{+\tau} V(t) dt, \quad (4.12)$$

gde je $V(0)$ srednja zapremina kristalita. Pošto je $V(t)$ parna funkcija (pomeranje za $+t$ i $-t$ ima isti efekat) profil difrakcionih linija usled efekta veličine kristalita uvek je simetričan. Veličina definisana kao [71]:

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{1}{\beta_{size}}, \quad (4.13)$$

naziva se vidljiva veličina (apparent size) i predstavlja zapreminski otežanu debljinu kristalita u pravcu $[hkl]$. Ovako definisana vidljiva veličina predstavlja stvarnu debljinu kristalita samo u slučaju refleksija sa kristalografskih ravni koje su paralelne sa nekom od površina kristalita. Pored prethodno pomenute koristi se i Fourier vidljiva veličina ε_F , definisana u [72] koja se interpretira kao površina projekcije kristalita na ravan (hkl) podeljena sa zapreminom kristalita. Vrednosti koje se dobijaju za ε_{β} i ε_F na istom uzorku razlikuju se čak i za faktor dva [73] te pri upoređivanju literaturnih podataka treba voditi računa koja definicija je korišćena tj. kojom metodom su dobijeni podaci.

Podaci dobijeni iz integralne širine difrakcionih linija koriste se za konstruisanje srednjeg oblika i dimenzije kristalita. Prvi korak u određivanju srednje dimenzije kristalita je pronalaženje mogućih oblika kristalita na osnovu varijacije vidljive veličine sa promenom pravca $[hkl]$. Ukoliko oblik kristalita nije sferan širina difrakcionih linija nije monotona funkcija ugla 2θ . Za različite (pravilne) oblike kristalita izvedeni su eksplicitni izrazi funkcionalne zavisnosti $\varepsilon = f(hkl)$. Za kristalite sfernog oblika, kod kojih ε ne zavisi od hkl , srednji prečnik se iz integralne širine računa kao [71]:

$$D = \frac{4\varepsilon_{\beta}}{3} = \frac{4}{3} \frac{1}{\beta_{size}}. \quad (4.14)$$

Takođe treba imati u vidu da eksperimentalni profil linija predstavlja sumarni efekat difrakcije na kristalitim koji nisu svi istog oblika i veličine što ima mali uticaj u oblasti u kojoj se određuje širina na polovini visine (Full Width Half Maxima - FWHM), ali značajno utiče na repove refleksija. Razlika u veličini kristalita u uzorku ima za posledicu smanjenje integralne širine u poređenju sa uniformnim modelom, te je veličina kristalita precenjena za faktor koji zavisi od širine distribucije.

Ne postoji uopšten model koji se koristi za interpretaciju uticaja naprezanja na širinu difrakcionih linija. Pod pretpostavkom da je distorzije elementarne ćelije nezavisna od t iz integralne širine linija se može dobiti podatak o srednjem naprezanju unutar kristalita tzv. vidljivo naprezanje (apparent strain) koje su definisali Stokes i Wilson [72]:

$$\eta_{\beta} = 2d\beta_{strin}. \quad (4.15)$$

U prethodnom izrazu β_{strain} predstavlja integralnu širinu linija usled naprezanja izraženu u jedinicama recipročnog prostora. Kod metoda koje koriste integralnu širinu uobičajeno je da se primenjuje jedan od dva osnovna modela koja su postavljena davne 1944. godine. Kod jednog modela je pretpostavljeno da su vrednosti naprezanja od nule pa do maksimalne vrednosti zastupljene jednako, dok drugi model pretpostavlja distribuciju naprezanja Gauss-ovog oblika. U oba slučaja naprezanje je u srednjem izotropno. Distorzija elementarne ćelije neizostavno je praćena i drugim oblicima nesavršenosti kristalne strukture. Da bi se efekti mikronaprezanja razdvojili od uticaja drugih “grešaka” neophodno je pretpostaviti da profil difrakcione linije usled naprezanja ima određeni analitički oblik. Najčešće se uzima da je ova funkcionalna zavisnost Gaussian, ali kako je istaknuto u [74] ne postoji a priori razlog za takav odabir pošto oblik funkcionalne zavisnosti zavisi od ponašanja $Y(t)$ u izrazu (4.11) što pak zavisi od same mikrostrukture.

4.4 Određivanje mikrostrukturnih parametara iz podataka difrakcije X-zraka korišćenjem programskog paketa Fullprof

Razvoj Rietveld-ove metode utičnjavanja kao i drugih tehnika obrade difraktograma u celosti (full powder pattern fitting) koji se zasnivaju na profilnoj analizi uslovio je da se u mikrostrukturnoj analizi na osnovu difraktograma praha koristi metoda koja se zasniva na integralnoj širini difrakcionih linija.

Osnovni zadatak profilne analize je određivanje parametara profilne funkcije pomoću koje se opisuje ugaona zavisnost eksperimentalnog profila difrakcionih linija. Najjednostavnije funkcije kojima se mogu opisati profili difrakcionih linija su Lorentz-ova i Gauss-ova.

Lorentz-ova funkcija je oblika [75]:

$$L(x) = \frac{2}{\pi H_L \left(1 + \frac{4}{H_L^2} x^2 \right)}, \quad (4.16)$$

zbog jednostavnosti zapisa uvedena je oznaka $x = 2\theta - 2\theta_0$, gde $2\theta_0$ označava poziciju difrakcione linije. Relacija koja povezuje integralnu širinu i širinu na polovini visine za Lorentz-ovu funkciju je [75]:

$$\beta_L = \frac{\pi H_L}{2}. \quad (4.17)$$

Gauss-ova funkcije je oblika [75]:

$$G(x) = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left\{-\frac{4 \ln 2}{H_G^2} x^2\right\}, \quad (4.18)$$

sa integralnom širinom [75]:

$$\beta_G = \frac{H_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}. \quad (4.19)$$

U prethodnim izrazima su sa H_L i H_G označene širine na polovini visine Lorentz-ove odnosno Gauss-ove funkcije.

Za simulaciju profila difrakcionih linija kristala sa idealnom unutrašnjom građom koristi se Gauss-ova funkcija. Profili difrakcionih linija dobijenih difrakcijom X-zraka na realnim kristalima ne mogu se na zadovoljavajući način opisati niti jednom od pomenutih funkcija te se koriste funkcije koje predstavljaju njihovu kombinaciju kao Pearsnon i Voigt tip funkcije. Voigt-ova funkcije $V(x)$ predstavlja konvoluciju Lorentza $L(x)$ i Gaussa $G(x)$ [75]:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(u)L(x-u)du, \quad (4.20)$$

gde $L(x)$ i $G(x)$ imaju različite širine na polovini visine.

Numerički je mnogo jednostavnije raditi sa pseudo-Voigt-ovom funkcijom koja predstavlja linearnu kombinaciju Lorentz-ove i Gauss-ove funkcije [75]:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x), \quad (4.21)$$

gde je η parametar mešanja ($0 \leq \eta \leq 1$). Integralna širina pseudo-Voigt-ove funkcije računa se kao [75]:

$$\beta_{pV} = \eta\beta_L + (1-\eta)\beta_G. \quad (4.22)$$

Normirana pseudo-Voigt-ova funkcija sa jednakim poluširinama Lorentz-ove i Gauss-ove funkcije često se koristi za fitovanje profila difrakcionih linija, mada ne postoji a priori uslov koji zahteva da je $H_L = H_G = H$ (H predstavlja širinu na polovini visine pseudo-Voigt-ove funkcije). Integralna širina normirane pseudo-Voigt-ove funkcije ($\int_{-\infty}^{+\infty} pV(x)dx = 1$) data je izrazom [75]:

$$\beta_{pV} = \frac{\pi H}{2(\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2})}. \quad (4.23)$$

U programski paket Fullprof [76], koji je korišten u radu, ugrađeno je nekoliko modela pseudo-Voigt-ove funkcije. Najčešće se koristi TCH pseudo-Voigt-ova funkcija [77]. Kod ove funkcije se parametar η ne određuje direktno već se računa na osnovu H_G i H_L te je stoga

jednostavnije povezati parametre η i H sa fizičkim veličinama kao što su naprezanje i veličina kristalita. Zavisnost širine na polovini visine Gauss-ove i Lorentz-ove komponente TCH pseudo-Voigt-ove funkcije od ugla difrakcije data je u obliku [75]:

$$H_G^2 = \left(U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2 \right) \text{tg}^2 \theta + V \text{tg} \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}, \quad (4.24)$$

$$H_L = \left(X + \xi D_{st} \right) \text{tg} \theta + \frac{Y + F(S_Z)}{\cos \theta}. \quad (4.25)$$

Parametar ξ predstavlja koeficijent mešanja koji opisuje Lorentz-ov doprinos naprezanju. Funkcije D_{st} i $F(S_Z)$ imaju različite oblike u zavisnosti od modela koji se koristi za opisivanje uticaja veličine i naprezanja na širenje linija. Ukoliko se TCH pseudo-Voigt-ova funkcija koristi u mikrostrukturnoj analizi, a poznata je instrumentalna rezoluciona funkcija, parametri V i W se fiksiraju na vrednosti $V = 0$ i $W = 0$. Ostali parametri se utičnjavaju. Veza između parametara TCH pseudo-Voigt-ove funkcije i fizičkih veličina naprezanja i veličine kristalita shematski je prikazana u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Korelacija parametara TCH pseudo-Voigt-ove funkcije i mikrostrukturnih veličina.

	$L(x)$	$G(x)$
Izotropna veličina kristalita	Y	I_G
Anizotropna veličina kristalita	$F(S_Z)$	
Izotropno naprezanje	X	U
Anizotropno naprezanje	ξD_{st}	$(1 - \xi) D_{st}$

Anizotropno širenje difrakcionih linija usled različite veličine kristalita u različitim pravcima veoma uspešno se opisuje modelom koji se zasniva na linearnoj kombinaciji sfernih harmonika. Kod ovog modela za svaku refleksiju računa se $F(S_Z) = S_Z$ pomoću relacije [75]:

$$S_Z = \sum_{imp} a_{imp} y_{imp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl}), \quad (4.26)$$

gde $y_{imp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl})$ označavaju sferne harmonike [78], a Θ_{hkl} i Φ_{hkl} predstavljaju polarne koordinate (uglove) koji određuju pravce $[hkl]$ u recipročnom prostoru. Nakon izračunavanja koeficijenata a_{imp} program računa vidljivu veličinu (apparent size) u različitim pravcima u recipročnom prostoru i vrši usrednjavanje. Prisustvo anti-faznih domena i greške pakovanja ne utiču na širenje svih difrakcionih linija jednako i stoga se ne mogu opisati modelom sfernih

harmonika. Za ovakve slućajeve je u program Fullprof ugrađeno više modela kojima se može opisati širenje difrakcionih linija koje zavisi od hkl . Izraz za $F(S_Z)$ kod uopštenog modela je oblika [75]:

$$F(S_Z) = \frac{0.360\lambda}{\pi^2} (S_{Z1}h^2 + S_{Z2}k^2 + S_{Z3}l^2 + S_{Z4}kl + S_{Z5}hl + S_{Z6}hk). \quad (4.27)$$

Uopšteni model može se pojednostaviti za slućajeve cilindrićnog ili ploćastog oblika kristalita ili pak uvođenjem pravila za širenje pojedinih grupa refleksija od strane korisnika pri ćemu funkcija $F(S_Z)$ dobija jednostavniji oblik.

Anizotropno širenje difrakcionih linija usled naprezanja opisuje se izrazom u reciproćnom prostoru koji predstavlja interpretaciju naprezanja kako usled fluktuacija tako usled korelacija izmeću parametara elementarne ćelije. Relacija koja se koristi je oblika [79]:

$$\frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \equiv M_{hkl}, \quad (4.28)$$

gde parametri $\{\alpha_i\} = \{A, B, C, D, E, F\}$ predstavljaju parametre elementarne ćelije. Ovi parametri predstavljaju stohastićke promenljive koje se pokoravaju Gauss-ovoj raspodeli. Širina refleksija je povezana sa variansom [75]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} = \begin{pmatrix} h^2 & k^2 & l^2 & kl & hl & hk \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_A^2 & C_{AB} & C_{AC} & C_{AD} & C_{AE} & C_{AF} \\ C_{AB} & S_B^2 & C_{BC} & C_{BD} & C_{BE} & C_{BF} \\ C_{AC} & C_{BC} & S_C^2 & C_{CD} & C_{CE} & C_{CF} \\ C_{AD} & C_{BD} & C_{CD} & S_D^2 & C_{DE} & C_{DF} \\ C_{AE} & C_{BE} & C_{CE} & C_{DE} & S_E^2 & C_{EF} \\ C_{AF} & C_{BF} & C_{CF} & C_{DF} & C_{EF} & S_F^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^2 \\ k^2 \\ l^2 \\ kl \\ hl \\ hk \end{pmatrix}, \quad (4.29)$$

Nedijagonalni elementi predstavljaju proizvod standardnih devijacija pomnožen sa korelacionim koeficijentom koji uzima vrednosti iz intervala [-1,1]:

$$C_{ij} = S_i S_j \text{cor}(i, j). \quad (4.30)$$

Ovaj pristup daje dobar uvid u stepen korelacije izmeću metrićkih parametara. Međutim svi parametri, a ima ih 21, ne mogu istovremeno biti odrećeni. Druga formulacija koju je predložio Stephens [80], takoće uraćunava Lorentz-ov doprinos mikronaprezanju. Grupisanjem ćlanova prethodni izraz dobija jednostavniji oblik [80]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \begin{pmatrix} h^2 & k^2 & l^2 & kl & hl & hk \end{pmatrix} [C] \begin{pmatrix} h^2 \\ k^2 \\ l^2 \\ kl \\ hl \\ hk \end{pmatrix} = \sum_{\substack{H,K,L \\ (H+K+L=4)}} S_{HKL} h^H k^K l^L. \quad (4.31)$$

Broj parametara koji se određuju je različit za različite kristalografske sisteme. Maksimalan broj iznosi 15 i to za triklinični sistem, dok sa porastom simetrije broj parametara opada. Konačno se dolazi do izraza za funkciju D_{st} koja je, u programu Fullprof, definisana izrazom [75]:

$$D_{st}^2 = 10^{-8} 8 \ln 2 \left(\frac{180}{\pi} \right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{(M_{hkl})^2}. \quad (4.32)$$

Ako se koristi normirana TCH pseudo-Voigt funkcija integralne širine difrakcione linije usled efekta konačne veličine kristalita ($\beta_{pV}(size)$) odnosno mikronaprezanja ($\beta_{pV}(strain)$), izražene u radijanima, date su izrazima [75]:

$$\beta_{pV}(size) = \frac{\pi^2 H_{size}}{360 \cos \theta (\eta_{size} + (1 - \eta_{size}) \sqrt{\pi \ln 2})}, \quad (4.33)$$

$$\beta_{pV}(strain) = \frac{\pi^2 H_{strain}}{360 \cos \theta (\eta_{strain} + (1 - \eta_{strain}) \sqrt{\pi \ln 2})}, \quad (4.34)$$

gde je:

$$H_{size}^5 = I_G^{5/2} + 2.69269 I_G^2 (Y + F(S_Z)) + 2.42843 I_G^{3/2} (Y + F(S_Z))^2 + 4.47163 I_G (Y + F(S_Z))^3 + 0.07842 I_G^{1/2} (Y + F(S_Z))^4 + (Y + F(S_Z))^5, \quad (4.35)$$

$$\eta_{size} = 1.36603 \frac{(Y + F(S_Z))}{H_{size}} - 0.47719 \left(\frac{Y + F(S_Z)}{H_{size}} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{Y + F(S_Z)}{H_{size}} \right)^3, \quad (4.36)$$

$$H_{strain}^5 = (U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2)^{5/2} + 2.69269 (U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2)^2 (X + \xi D_{st}) + 2.42843 (U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2)^{3/2} (X + \xi D_{st})^2 + 4.47163 (U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2) (X + \xi D_{st})^3 + 0.07842 (U + (1 - \xi)^2 D_{st}^2)^{1/2} (X + \xi D_{st})^4 + (X + \xi D_{st})^5, \quad (4.37)$$

$$\eta_{strain} = 1.36603 \frac{X + \xi D_{st}}{H_{strain}} - 0.47719 \left(\frac{X + \xi D_{st}}{H_{strain}} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{X + \xi D_{st}}{H_{strain}} \right)^3, \quad (4.38)$$

Vidljiva veličina kristalita, izražena u Å, računa se pomoću Scherrer-ove jednačine koristeći izraz (4.33) za integralnu širinu difrakcione linije [75]:

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\beta_{pV}(size) \cos \theta} = \frac{360 \lambda (\eta_{size} + (1 - \eta_{size}) \sqrt{\pi \ln 2})}{\pi^2 H_{size}}. \quad (4.39)$$

Maksimalno mikronaprezanje, izraženo u %, računa se pomoću izraza [75]:

$$\eta = \frac{\beta_{pV}(strain)}{4\text{tg}\theta} = \frac{\pi^2 H_{strain}}{90\sin\theta(\eta_{strain} + (1 - \eta_{strain})\sqrt{\pi\ln 2})}. \quad (4.40)$$

Maksimalno mikronaprezanje koje se računa pomoću programa Fullprof odgovara jednoj četvrtini naprezanja definisanog od strane Stokes-a i Wilson-a. Vrednosti vidljive veličine i maksimalnog naprezanja računaju se za svaku refleksiju pojedinačno a potom se vrši usrednjavanje po pravcima recipročnog prostora. Ovako dobijene srednje vrednosti date su u izlaznom fajlu zajedno sa procenjenim stepenom anizotropije. Naime vrednosti date u zagradama, nakon srednjih vrednosti mikrostrukturnih parametara računatih programskim paketom Fullprof, nikako ne treba tumačiti kao procenu greške već kao procenu anizotropije.

5 MAGNETIZAM NANOČESTIČNIH MATERIJALA

Magnetne osobine nanomaterijala (npr. koercitivno polje, magnetizacija saturacije, Curie-jeva temperatura) značajno se razlikuju od osobina voluminoznih materijala istog hemijskog sastava. Kod feromagnetnih nanočestičnih materijala ustanovljeno je da remanencija postaje jednaka nuli na temperaturama koje su znatno niže u odnosu na Curie-jevu temperaturu za dati voluminozni materijal. Kao primer može se navesti podatak da je kod nanočestičnog uzorka kobalt ferita koji je ohlađen do niskih temperatura u spoljašnjem magnetnom polju, koje je zatim isključeno, merenje pokazalo da uzorak postaje razmagnetisan na temperaturi ≈ 320 K. Curie-jeva temperatura za voluminozni CoFe_2O_4 iznosi ≈ 790 K. Pored razlike u magnetnim osobinama nanomaterijala i balka, u nanosvetu dolazi do pojave novih fenomena kao što je superparamagnetizam. Naime, ispod neke kritične veličine magnetne čestice postaju jednodomenska i pokazuju superparamagnetno ponašanje.

Domenska struktura voluminoznih materijala predstavlja jedan od načina da se trošenjem energije na stvaranje granica između domena postigne stanje sa minimumom energije. Formiranje domena je proces određen balansom magnetostatičke energije i energije potrebne za formiranje granica između domena. Magnetostatička energija raste proporcionalno zapremini domena, dok energija potrebna za formiranje domenskih granica raste proporcionalno površini domena. Smanjenjem veličine uzorka smanjuju se obe energije. Intuitivno se može zaključiti da postoji kritična veličina čestica i da daljim smanjivanjem zapremine smanjenje magnetostatičke energije nije dovoljno za formiranje granica između domena. Minimalan (kritičan) radijus sfernih jednodomenskih čestica feromagnetika može se izračunati na osnovu izraza [11]:

$$r_c = \frac{9E_\sigma}{\mu_0 M_s^2}, \quad (5.1)$$

gde je E_σ ukupna energija domenskih zidova po jedinici površine, a M_s magnetizacija saturacije voluminoznog materijala. Kritičan radijus za monodomenske čestice kreće se u intervalu 20-2000 nm što zavisi od vrste feromagnetnog materijala [81], te se može zaključiti da su magnetni nanočestični materijali jednodomenski. Izračunata vrednost za r_c je oko 15 nm za Fe, 35 nm za Co, dok je za SmCo_5 značajno veća i iznosi oko 750 nm [82]. Vrednosti magnetnih

momenata jednodomenskih čestica kreću se u intervalu 10^2 - 10^5 μ_B , gde je $\mu_B = e\hbar / 2m_e = 9.274 \cdot 10^{-24}$ Am² Bohr-ov magneton.

5.1 Anizotropija magnetnih nanočestica

Magnetne osobine nanočestica opisane su Neel-Brown-ovim modelom, prema kome je magnetna anizotropija ključna za magnetno ponašanje čestica. Postoji nekoliko vrsta magnetne anizotropije:

- magnetokristalna anizotropija,
- anizotropija oblika,
- anizotropija naprežanja,
- površinska anizotropija.

Anizotropija površine biće razmatrana u okviru poglavlja uticaj površine na magnetne osobine nanočestičnih materijala.

5.1.1 Magnetokristalna anizotropija

Kod jednodomenskih fero/ferimagnetnih čestica na temperaturama ispod Curie-jeve postoji magnetno uređenje unutar čestice tzv. spontana magnetizacija. Rezultujući magnetni moment čestice usmeren je u tačno određenom pravcu u odnosu na kristalografske ose koji je određen kuplovanjem (sabiranjem) spinskog i orbitalnog magnetnog momenta. Ovaj pravac naziva se pravac ose lake magnetizacije i često se poklapa sa pravcem jedne od kristalografskih osa. Usmeravanjem (blokiranjem) magnetnog momenata čestica u pravcu ose lake magnetizacije postiže se minimum potencijalne energije, drugim rečima magnetokristalna anizotropija predstavlja energetska barijeru koja onemogućava promenu pravca magnetizacije. U zavisnosti od kristalne strukture postoje različiti fenomenološki izrazi za energiju anizotropije. Za slučaj jednoosne simetrije kubnih kristala energija magnetokristalne anizotropije u pravcu koji zaklapa ugao ϕ sa pravcem ose lake magnetizacije data je izrazom [9, 11]:

$$E_{mk} = K_1 V \sin^2 \phi + K_2 V \sin^4 \phi + \dots, \quad (5.2)$$

gde su K_n konstante magnetokristalne anizotropije n -tog reda (dimenziono predstavljaju energiju po jedinici zapremine), a V zapremina nanočestice. Konstante magnetokristalne anizotropije zavise od temperature, ali se na temperaturama značajno nižim od Curie-jeve ova zavisnost može zanemariti. Kod svih poznatih feromagnetnih materijala konstante

magnetokristalne anizotropije drugog i višeg reda zanemarljivo su male u odnosu na K_1 . Za jednodomenske čestice sa jednoosnom simetrijom energija magnetokristalne energije data je sa [9, 11]:

$$E_{mk} = K_{mk} V \sin^2 \phi, \quad (5.3)$$

gde je K_{mk} konstanta jednoosne magnetokristalne anizotropije. Ovaj izraz opisuje dva lokalna minimuma energije na polovima $\phi = 0$ i π razdvojena ekvatorijalnom energetsom barijerom E_A na $\phi = \pi/2$. Kada veličina fero/ferimagnetnih čestica postane manja od određene vrednosti, energija magnetokristalne anizotropije postaje uporediva sa termičkom energijom ($k_B T$, k_B -Boltzman-ova konstanta, a T - temperatura).

5.1.2 Anizotropija oblika

Za uniformno namagnetisane jednodomenske čestice sfernog oblika vektor magnetizacije u nultom polju paralelan je sa pravcem ose lake magnetizacije. Međutim, kod čestica koje nisu sferosimetrične pravac vektora magnetizacije jako zavisi od njihovog spoljašnjeg oblika. Kod čestica sa jednom dimenzijom značajno većom u odnosu na ostale dve pravac vektora magnetizacije poklapa se sa pravcem izduženja. Energija magnetnog polja najmanja je za slučaj ovakve orijentacije. Za čestice elipsoidnog oblika slobodni magnetni polovi formiraju se na površini čestice usled čega dolazi do stvaranja demagnetišućeg polja odnosno energije anizotropije koja se može napisati kao [83, 84]:

$$E_o = -\frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_x - N_z) \sin^2 \theta, \quad (5.4)$$

gde je θ ugao između pravca magnetizacije i polarne z-ose, N_z faktor demagnetizacije u pravcu z-ose a $N_x = N_y$ faktori demagnetizacije u pravcu ekvatorijalnih osa. Prethodni izraz često se piše u obliku:

$$E_o = K_o V \sin^2 \theta, \quad (5.5)$$

gde je K_o konstanta anizotropije oblika. Za izdužen elipsoid je $K_o > 0$ i anizotropija je tipa lake ose dok je kod spljoštenog elipsoida $K_o < 0$ i energija anizotropije ima minimalnu vrednost u celoj xy ravni koja se naziva ravan lake magnetizacije.

5.1.3 Anizotropija naprezanja

Anizotropija naprezanja u suštini predstavlja efekat magnetostrikcije koji se opisuje izrazom [83]:

$$E_n = -\frac{3}{2}\lambda\sigma S \cos^2 \gamma, \quad (5.6)$$

gde je λ saturaciona magnetostrikcija, σ vrednost naprezanja po jedinici površine, S površina a γ ugao između pravca magnetizacije i ose tenzora naprezanja. Ovaj oblik anizotropije značajan je kod nanočestičnih magnetnih materijala sa izraženim naprezanjem kristalne rešetke.

5.1.4 Efektivna anizotropija

Efektivna anizotropija predstavlja zbirni efekat svih prethodno pomenutih faktora. U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja orijentacija rezultujućeg magnetnog momenta nanočestice određena je oblikom čestice i kristalnom strukturom [85]. U specijalnom slučaju čestica elipsoidnog oblika sa malim naprezanjem kristalne rešetke, kada je pravac ose lake magnetizacije paralelan sa pravcem z-ose elipsoida ($\phi = \theta$), magnetokristalna anizotropija i anizotropija oblika preferiraju isti pravac te je ukupna energija anizotropije data sa:

$$E_A = \left(K_{mk} - \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 (N_x - N_z) \right) V \sin^2 \phi = KV \sin^2 \phi, \quad (5.7)$$

gde je K konstanta efektivne (ukupne) anizotropije. Prethodni izraz dobija se na osnovu izraza (5.3) i (5.4). Treba napomenuti da je magnetokristalna anizotropija dominantna u odnosu na anizotropiju oblika kod veoma malih čestica [85-87].

5.2 Superparamagnetizam

Ponašanje jednodomenskih feromagnetnih čestica bez izražene kristalne anizotropije u magnetnom polju jačine H na temperaturama T daleko ispod Curie-jeve može se opisati Langevin-ovom relacijom koja važi za voluminozne paramagnetne materijale sa velikim orbitalnim momentom J [88]:

$$\frac{M}{\mu} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}, \quad (5.8)$$

gde je M magnetizacija, μ magnetni moment čestice a k_B Boltzman-ova konstanta. Vrednost efektivnog magnetnog momenta, koja se dobija iz temperaturske zavisnosti magnetizacije (susceptibilnosti) nanomaterijala, mnogo je veća od vrednosti magnetnih momenata atoma (jona) prisutnih u uzorku. Zbog toga je ovakvo ponašanje dobilo ime superparamagnetizam. Značajna osobina superparamagnetnih čestičnih sistema je da ne pokazuju histerezis što je po prvi put prikazano u radu [87]. Za granične slučajeve $\mu H \ll k_B T$ i $\mu H \gg k_B T$ prethodni izraz postaje, respektivno [88]:

$$\frac{M}{\mu} = \frac{\mu H}{3k_B T} , \quad (5.9)$$

$$\frac{M}{\mu} = 1 . \quad (5.10)$$

U nultom magnetnom polju ukupna energija čestice, prema (izraz (5.7)), data sa $E = KV \sin^2 \phi$ ima minimume, pri $\phi = 0$ i $\phi = \pi$, razdvojene energijskom barijerom KV . Na temperaturama različitim od apsolutne nule postoji verovatnoća prelaska barijere na račun termičke energije u tzv. relaksacionim procesima koje je po prvi put 1948 godine proučavao Néel [12] a potom i Brown [89]. U slučaju ansambla identičnih jednoosnih superparamagnetnih čestica kod kojih je magnetni moment usled kristalne anizotropije orijentisan u pravcu ose lake magnetizacije, magnetizacija opada sa vremenom [90]:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.11)$$

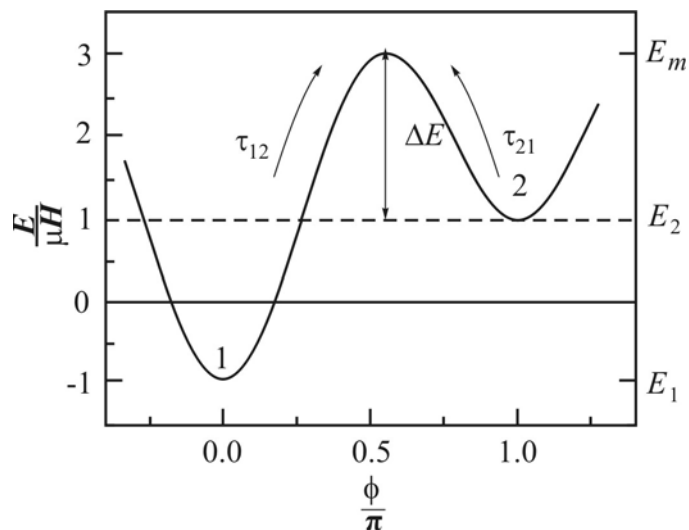
gde je τ vreme relaksacije dato kao [91]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (5.12)$$

τ_0 je reda veličine $10^{-9} - 10^{-12}$ s [92], originalni proračun Néel-a je dao $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s. Prethodni izraz poznat je kao Néel-Arrhenius-ov zakon. Na osnovu izraza (5.12) sledi zaključak da što je veća energija anizotropije i odgovarajuće vreme relaksacije je duže dok sa porastom temperature vreme relaksacije opada. Relaksaciono vreme pored pomenutog zavisi još od jačine polja i veličine čestice. Proračunato relaksaciono vreme, u nultom polju, za sferne čestice gvožđa veličine 11.5 nm i 15 nm na temperaturi 300 K iznosi 0.1 s i 10^9 s, respektivno [90], što demonstrira veliku osetljivost relaksacionog vremena na veličinu čestica: manja čestica se trenutno relaksira dok je većoj potrebno oko 30 godina.

Energija čestice u spoljašnjem magnetnom polju čiji je pravac paralelan sa pravcem ose lake magnetizacije data je sa [93]:

$$E = KV \sin^2 \phi - \mu H \cos \phi. \quad (5.13)$$



Slika 5.1. Redukovana energija čestice u zavisnosti od ugla koji zaklapa pravac magnetizacije sa pravcem spoljašnjeg magnetnog polja.

Na slici 5.1, na kojoj je prikazana zavisnost energije čestice od ugla koji zaklapa pravac magnetizacije sa pravcem spoljašnjeg magnetnog polja, uočava se postojanje dva minimuma ($\phi = 0$ i $\phi = \pi$) sa energijama:

$$E_1 = -\mu H \text{ i } E_2 = \mu H, \quad (5.14)$$

respektivno. Energetska barijera između njih označena je sa ΔE . U stanju termodinamičke ravnoteže, pravac magnetizacije određen je minimumom energije i zaklapa jedan od dva pomenuta ugla sa pravcem spoljašnjeg magnetnog polja. Verovatnoća prelaska iz orijentacije $\phi = 0$ u orijentaciju $\phi = \pi$ zavisi jedino od visine barijere $\Delta E = E_m - E_1$, gde je E_m maksimalna energija. Maksimalna energija određuje se iz uslova:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = \sin \phi (2KV \cos \phi + \mu H) = 0. \quad (5.15)$$

Rešenje oblika $\sin \phi = 0$ određuje minimume energije date sa (5.14). Drugo rešenje oblika $\cos \phi = -\mu H / 2KV$ određuje maksimalnu energiju ($\partial^2 E / \partial^2 \phi < 0$) koja je data sa:

$$E_m = KV + \frac{\mu^2 H^2}{4KV}. \quad (5.16)$$

Vremena relaksacije pri prelaski iz stanja 1 u stanje 2 i obrnuto mogu se na osnovu prethodnog izraza napisati kao [93]:

$$\tau_{12} = \tau_{012} \exp\left(\frac{E_m - E_1}{k_B T}\right) = \tau_{012} \exp\left(\frac{KV}{k_B T} \left(1 + \frac{\mu H}{2KV}\right)^2\right), \quad (5.17)$$

$$\tau_{21} = \tau_{021} \exp\left(\frac{E_m - E_2}{k_B T}\right) = \tau_{021} \exp\left(\frac{KV}{k_B T} \left(1 - \frac{\mu H}{2KV}\right)^2\right). \quad (5.18)$$

Za $H = 0$ τ_{12} i τ_{21} imaju istu vrednost datu izrazom (5.12). Brown je pokazao [89] da je u slučaju uskih energijskih maksimuma razdvojenih visokom barijerom za očekivati da τ_{012} i τ_{021} slabo zavise od temperature i jačine polja. Za slučaj kada je energija anizotropije veća od termičke energije Brown je za vreme relaksacije van magnetnog polja dao sledeći izraz [89]:

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2K\gamma_0} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{KV}}, \quad (5.19)$$

gde je γ_0 žiromagnetni odnos.

Pri proučavanju magnetnih osobina sistema jednodomenskih čestica važno je razmotriti da li se kada i kako u toku eksperimentalnog merenja može detektovati relaksacioni proces. Ukoliko je vreme trajanja merenja mnogo manje od vremena relaksacije ($t \ll \tau$), ukupna energija čestice mnogo je veća u poređenju sa termičkom energijom $E \gg k_B T$, promene magnetizacije (susceptibilnosti) ne mogu se detektovati u toku merenja na određenoj temperaturi. Sistem je tada blokiran u jednom od dva minimuma energije i može se odblokirati primenom odgovarajućeg magnetnog polja. Histerezisna petlja postoji. U slučaju kada je vreme merenja mnogo veće u poređenju sa vremenom relaksacije ($t \gg \tau$), ukupna energija čestice mnogo je manja od termičke energije $E \ll k_B T$, tako da pri merenju u nultom polju zbog čestih promena pravca srednja vrednost magnetizacije iznosi nula. Ponašanje ansambla je kao kod paramagnetika, bez histerezisne petlje ali sa odgovarajućom magnetizacijom saturacije koja se dostiže ukoliko su magnetni momenti svih čestica usmereni paralelno. Temperatura na kojoj dolazi do prelaza između ova dva ekstremna slučaja naziva se temperatura blokiranja, tada je $t = \tau$. Temperatura blokiranja definisana je kao [93]:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)}. \quad (5.20)$$

5.3 Uticaj međučestičnih interakcija

U prethodnom poglavlju razmatran je proces relaksacije magnetnih čestica pri čemu je uzeto da su interakcije između čestica zanemarljivo male. Ukoliko međučestične interakcije nisu zanemarljive ponašanje sistema čestica je komplikovanije i ne može se u potpunosti objasniti u okviru Néel-Brown-ove teorije. Magnetne interakcije koje mogu biti prisutne kod nanočestičnih sistema su:

- dipol-dipol interakcije,
- interakcije izmene putem tunel efekta kod čestica koje se nalaze na rastojanjima od nekoliko nanometara,
- interakcije izmene između čestica u direktnom kontaktu,
- superizemske interakcije kod granularnih rastvora magnetnih i dijamagnetnih nanočestičnih materijala,
- RKKY (Rudeman Kittel [94], Kasuya [95] Yosida [96]) interakcije prisutne kod granularnih rastvora magnetnih čestičnih materijala.

Interakcije među česticama značajno utiču na dinamičke osobine sistema. Kao prvo, interakcije modifikuju energijsku barijeru usled anizotropnog doprinosa svih čestica. U proučavanju kolektivnih efekata barijera individualne čestice više nema značaj već je relevantna ukupna energija anizotropije ansambla. Kao drugo, kolektivno stanje ansambla na niskim temperaturama značajno se razlikuje od blokiranog jer se usled interakcija među česticama ispoljavaju osobine karakteristične za stanje spinskog stakla [97]. Međutim, ukoliko međučestične interakcije imaju za posledicu izvestan stepen koherentnosti u orijentaciji magnetnih momenata čestica nastaje superferomagnetno stanje koje se u mnogome razlikuje od stanja spinskog stakla [98, 99].

Dipolne interakcije uvek su prisutne kod magnetnih nanočestičnih sistema te su stoga od primarnog značaja. Energija dipol-dipolne interakcije između dva magnetna momenta $\vec{\mu}_1$ i $\vec{\mu}_2$ koji se nalaze na međusobnom rastojanju \vec{r} data je sa [93]:

$$E_{d-d} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]. \quad (5.21)$$

Dipol-dipolna interakcija je dugodometna i u osnovi anizotropna. Ova interakcija može favorizovati feromagnetno, antiferomagnetno uređenje magnetnih momenata kao i njihovu slučajnu orijentaciju.

Postojanje međučestičnih interakcija otežava interpretaciju eksperimentalnih merenja. Veoma je zahtevno i komplikovano razdvojiti uticaj međučestičnih interakcija od efekata nastalih

usled slučajne distribucije oblika, veličine i pravaca osa lake magnetizacije. Sa druge strane, istovremeno prisustvo nekoliko vrsta interakcija otežava razgraničavanje njihovih efekata, osim u slučaju kada je mikrostruktura precizno određena.

Prvi pokušaj uvođenja interakcija u Néel-Brown-ovu teoriju napravili su Shtrikmann i Wohlfarth u radu [100]. U aproksimaciji srednjeg polja dobili su tzv. Vogel-Fulcher-ov zakon prema kojem je relaksaciono vreme ansambla slabointeragujućih čestica dato sa [100] :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B(T - T_E)}\right), \quad (5.22)$$

gde je T_E efektivna temperatura usled interakcije između čestica a E ukupna energija čestice.

Uopšteniji pristup su razvili Dormann i koautori [83]. Njihov model predviđa dva magnetna režima u zavisnosti od jačine interakcija. Za zanemarljivo male ili pak veoma jake interakcije model se poklapa sa Néel-Brown-ovom teorijom superparamagnetizma. Za značajno prisutne interakcije pretpostavljeno je da interakcije utiču na energijsku barijeru individualnih čestica što za posledicu ima porast temperature blokiranja sa porastom jačine dipolnih interakcija nastalog usled povećanja koncentracije čestica ili smanjenja rastojanja među njima. Model dobro opisuje i porast temperature blokiranja sa porastom frekvencije spoljašnjeg promenljivog magnetnog polja kao i rezultate merenja Mössbauer spektroskopije. Efekti koje ovaj model nije u stanju da opiše pripisuju se drugim vrstama interakcije kao što su izmenske i superizmenske. Ispitujući magnetne osobine nanočestičnog $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isti autori u radu [97] predviđaju tri magnetna režima: čisti superparamagnetni za veoma slabe interakcije, superparamagnetni modifikovan prisustvom interakcija kada je još uvek moguće definisati energijsku barijeru date čestice i kolektivni režim koji u suštini otkriva stvarni termodinamički fazni prelaz.

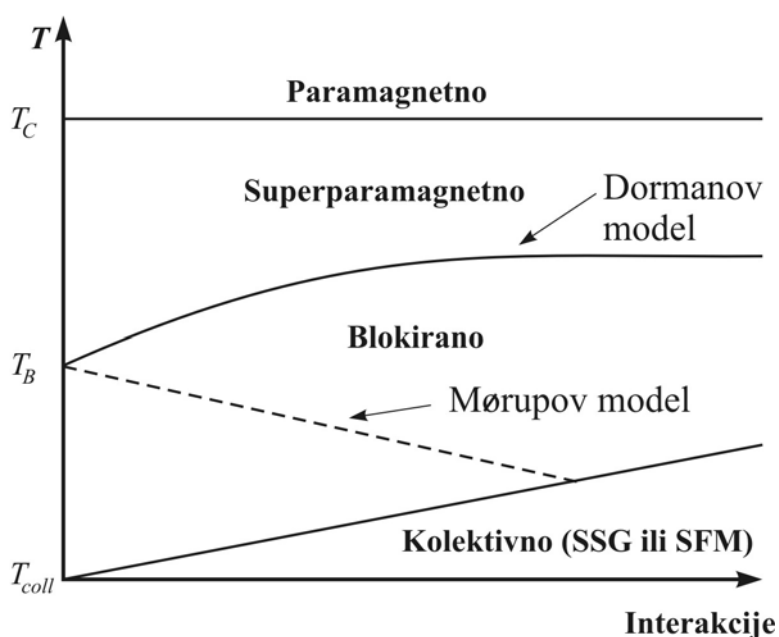
Model Mørup-a i Tronc-a [101] za sisteme slabointeragujućih čestica predviđa opadanje temperature blokiranja sa porastom jačine interakcija, što je eksperimentalno potvrđeno Mössbauer-ovom spektroskopijom kod nanočestičnog $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [101, 102]. Kontradikciju rezultata [97] i [102] Mørup objašnjava postojanjem dva režima. Za prisutne slabe interakcije temperatura blokiranja opada sa porastom jačine interakcije. Suprotno, pri prisutnim jakim interakcijama dolazi do prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje koje pokazuje osobine tipične za stanje spinskog stakla. U ovom slučaju temperatura prelaza se naziva temperatura zamrzavanja ($T_{coll} \equiv T_{SG}$) i ona raste sa porastom jačine interakcija.

5.3.1 Fazni dijagram interagujućih magnetnih nanočestica

Shematski prikaz faznog dijagrama interagujućih magnetnih čestica prikazan je na slici 5.2 [83]. T_C i T_B predstavljaju Curie-jevu i temperaturu blokiranja, respektivno. Fazni dijagram posmatra se za određeno vreme merenja t . Za duže vreme merenja temperatura blokiranja bila bi niža dok bi za kraći vremenski interval merenja T_B bilo pomerenom ka većim vrednostima.

Prema Dormann-ovom modelu snižavanjem temperature sistem interagujućih magnetnih nanočestica prolazi kroz paramagnetno, superparamagnetno, blokirano i kolektivno stanje. Prema ovom modelu kolektivno stanje može se postići progresivnim nehomogenim zamrzavanjem magnetnih momenata bez stvarnog termodinamičkog prelaza. Međutim, porastom interakcija iznad određene vrednosti moguć je direktan prelazak iz superparamagnetnog u kolektivno stanje i tada je to termodinamički prelaz.

Smanjenje temperature blokiranja, prema Mørup-ovom modelu, prikazano je isprekidanom linijom na slici 5.2. Prema ovom modelu, za ansamble interagujućih čestica ispod kritične jačine interakcije, postoje četiri moguća stanja: paramagnetno, superparamagnetno, blokirano i kolektivno. Kolektivno stanje može biti ili stanje superspinskog stakla (SSG) ili superferomagnetno stanje (SFM). Za ansamble sa interakcijama većim od kritične jačine dolazi do direktnog termodinamičkog prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje.



Slika 5.2. Fazni dijagram interagujućih magnetnih čestica.

5.4 Uticaj površine na magnetne osobine nanočestičnih materijala

Efekat površine ima značajnu ulogu pri proučavanju magnetnih osobina nanočestičnih materijala. Atomi na površini imaju manji broj najbližih suseda u odnosu na atome koji se nalaze u unutrašnjosti, elektroni su više lokalizovani (provode više vremena na nižim nivoima bliže jezgru) veze između suseda su slabije, a magnetni moment atoma na površini veći u odnosu na isti unutar uzorka. Što je čestica manja veći je odnos broja atoma površine i zapremine, te su efekti površine izraženiji.

Model koji opisuje nanočestične materijale je jezgro-omotač model prema kome se čestica sastoji od magnetno uređenog jezgra i neuređenog omotača. Površina čestice manje je osetljiva na uticaj spoljašnjeg magnetnog polja. Zbog manjeg broja suseda magnetni joni u tankom sloju površine slabije interaguju međusobno usled čega dolazi do nepotpune orijentacije njihovih magnetnih momenata u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja odnosno do pojave ukošavanja spinova koja za posledicu ima odsustvo saturacije u jakim magnetnim poljima. Verovatno da i u unutrašnjosti čestice, zbog defekata kristalne rešetke, ne dolazi do potpune orijentacije magnetnih momenata te se može govoriti o manje uređenoj površini i više uređenom jezgru. Pretpostavlja se da površinski manje uređeni sloj zahvata nekoliko slojeva atoma, kao primer može se navesti podatak da je proračunata debljina sloja za čestice maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oko 0.3-0.4 nm [103]. Činjenica je da eksperimentalni rezultati, kao što je asimetrija histerezisne petlje snimane u FC režimu detektovana u nizu slučajeva, dobijaju zadovoljavajuće objašnjenje pomoću jezgro-omotač modela. Nedostizanje magnetizacije zasićenja, čak i u veoma jakim magnetnim poljima, takođe je objašnjeno pomoću ovog modela.

Uticaj površine pored pomenutog oglada se i u samoj anizotropiji površine. Kod nanočestičnih materijala energija anizotropije površine je posledica narušavanja simetrije okruženja atoma na površini. Energija površinske anizotropije je kao pojam uvedena i objašnjena u okviru Néel-ove teorije [104] na feromagnetnim materijalima koja se može primeniti i na ferimagnetike. Prema Néel-u ova energija zavisi od orijentacije magnetnih momenata u nultom magnetnom polju u odnosu na površinu kao i od orijentacije površine u odnosu na kristalografske ose. Veza između konstanti površinske anizotropije K_s i efektivne anizotropije K data je sa [105]:

$$K = K_1 + K_s \frac{6}{d}, \quad (5.23)$$

gde je K_1 konstanta magnetokristalne anizotropije prvog reda voluminoznog materijala a d prečnik čestice.

6 EKSPERIMENTALNE METODE I RAČUNSKE TEHNIKE

6.1 Metoda dobijanja nanočestičnih ferita termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa

Kod feritnih prahova dobijenih klasičnim keramičkim postupkom (sinterovanjem) veličina zrna je reda mikrometra. Za dobijanje finijeg praha mora se povisiti temperatura iznad 1100 °C. U cilju dobijanja ultrafinog feritnog praha na nižim temperaturama razvijene su “mokre” i “suve” metode. “Mokre” metode zasnivaju se na taloženju hidroksida metala i njihovom žarenju. Kod “suvih” metoda najpre se sintetišu odgovarajući prekursori, a zatim se vrši njihovo termičko razlaganje. Značajno za ove metode je da su temperature žarenja dosta niske, čak ispod 370 K.

Uzorci koji su predmet istraživanja ovog rada dobijeni su “suvom” metodom pri čemu su kao prekursori korišteni kompleksi metala sa β - diketonatima. Kompleksi sa β - diketonatima izabrani su iz nekoliko razloga. Skoro svi metali grade komplekse sa β - diketonatima, a metode za njihovo dobijanje su lake i pristupačne. Mnogi β - diketonati povoljni za sinteze poznati su i lako dostupni npr. acetilaceton (AA), benzilaceton (BA), dibenzoilmetan (DBM), trifluoroacetilaceton (TFA), heksafluoroacetilaceton (HFA), dipivaloilmetan (DPM), diizobutilmetan (DIBM) i mnogi drugi. Temperature raspadanja komplekse sa β - diketonatima su relativno niske.

Kompleksi metala sa β - diketonatima dobijeni su prema postupku Charles-a i Pawlikowskog [106]. Metoda dobijanja nanočestičnih ferita termičkim razlaganjem smeša kompleksa metala sa β - diketonatima (AA, BA, DBM) detaljno je prikazana u radu [107]. Kao najpovoljniji prekursor za dobijanje nanočestičnih ferita pokazao se ligand acetilaceton (AA) jer su dobijeni uzorci sa najvećim procentualnim udelom feritne faze.

6.2 Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom

Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) je metoda koja se koristi za

određivanje procentualnog sadržaja hemijskih elemenata [108]. Kod ICP-OES metode mere se intenziteti elektromagnetnih talasa koji bivaju emitovani od strane atoma hemijskog elementa čija se koncentracija određuje. Talasna dužina emitovanog zračenja zavisi od vrste atoma dok je intenzitet određen procentualnim udelom datog hemijskog elementa u uzorku.

Aparatura za ICP-OES analizu sastoji se iz tri osnovna dela: raspršivač, plamenik i sistem za detekciju. Glavniji deo uređaja predstavlja izvor plazme. Za svrhe pobuđivanja aerosola (kapljica) rastvora kod ICP-OES uređaja koristi se plazma dobijena pomoću električnog gasnog pražnjenja [108]. Visokofrekventno magnetno polje (27-40 MHz) stvara se pomoću kalema koji se sastoji od samo nekoliko navoja. Ako se unutar kalema izazove početna varnica, na primer pomoću Tesline varnice, pod dejstvom indukovano visokofrekventnog električnog polja uspostavlja se bezelektrodno električno pražnjenje koje se održava i na atmosferskom pritisku. Na taj način dobija se tzv. induktivno spregnuta plazma. Solenoid i plazma mogu se razmatrati kao transformator pri čemu nekoliko navoja solenoida predstavljaju primarni kalem transformatora, dok plazma predstavlja sekundarni kalem od jednog navoja.

Granice detekcije kod ICP-OES metode po pravilu su jednake ili niže od onih dobijenih drugim metodama atomske spektroskopije. Oblast koncentracija, gde je analitička kriva približno prava linija, izuzetno je velika. Prednost ICP-OES metode, u odnosu na konvencionalne metode spektrometrije plamena, ogleda se i u tome što je izuzetno pogodna za simultano određivanje procentualnog sadržaja više elemenata.

6.3 Elektronska mikroskopija

Mikrostrukturne osobine pojedinačnih kristalita i čestica mogu se odrediti metodom elektronske mikroskopije. Stoga ova metoda ima veliku primenu pri utvrđivanju veze između sinteze, strukture, mikrostrukture i fizičkih osobina nanomaterijala.

Pri prolasku elektronskog snopa kroz uzorak dolazi do interakcije elektrona sa atomskim jezgrom i elektronskim omotačem odnosno do elastičnih i neelastičnih sudara i pri tome dolazi do luminescencije, prolaska elektrona kroz uzorak, emisije sekundarnih, unazad rasejanih i Auger elektrona kao i emisije karakterističnog X-zračenja. Sekundarni elektroni koriste se za formiranje slike kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) [109], dok se kod transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) koriste elastično resejani elektroni [110].

Pošto ispitivani uzorci ne spadaju u provodne materijale većina uzoraka snimljena je pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa. Metoda transmisione elektronske mikroskopije između ostalog omogućava da se utvrdi morfologija i veličina čestica, odredi distribucija veličine čestica u uzorku, izvrši identifikacija faza, izvrši identifikacija i karakterizacija defekata u

kristalnoj strukturi koji su uglavnom lokalizovani na površini nanočestice ili na dodirnim površinama nanokristala. Ukoliko je prostorna rezolucija 1 nm i veća ova metoda omogućava da se utvrdi hemijski sastav nanočestice odnosno izvrši tzv. hemijska mikroanaliza.

Na slikama koje se dobijaju pomoću transmisiona elektronske mikroskopije dominiraju tri tipa kontrasta [110]. Kao prvo, intenzitet difrakcije jako zavisi od orijentacije kristala i kontrast koji nastaje usled distorzije u orijentaciji kristala omogućava utvrđivanje defekata i dislokacija koji su osnovni uzročnici postojanja mikronapreznja. Druga vrsta kontrasta nastaje usled promene faze talasa pridruženih elektronima pod uticajem kristalnog polja (potencijala) što omogućava vizuelizaciju distribucije atoma u kristalnoj strukturi. Atomi različitih hemijskih elemenata različito rasejavaju elektrone. Kontrast nastao usled razlike u atomskom broju je posebno izražen pri velikim uglovima difrakcije.

6.4 Difrakcija X-zraka na prahu

Za dobijanje podataka o unutrašnjoj građi materijala koristi se difrakcija: X-zraka, neutrona ili elektrona. X-zraci se rasejavaju na elektronima elektronskog omotača te je ova metoda najpogodnija za izučavanje raspodele elektronske gustine. Neutroni se rasejavaju na jezgrima atoma kao i magnetnim poljem nesparenih elektrona što daje mogućnost da se odredi raspodela nesparenih elektrona koji stvaraju magnetno polje oko atoma. U slučaju elektronske difrakcije elektroni se rasejavaju elektrostatičkim poljem atoma.

Bragg-ov model difrakcije zamenjuje difrakciju na kristalnoj rešetki refleksijom sa familije paralelnih ravni. Osnovna jednačina, koja se koristi za izračunavanje međuravanskog rastojanja, poznata kao Bragg-ova formula, data je u matematičkom obliku [111, 112]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (6.1)$$

gde je λ talasna dužina upotrebljenog X-zračenja, d međuravansko rastojanje, a θ -ugao pod kojim X-zraci padaju na familiju ravni.

Difrakcione metode se u osnovi dele na metode difrakcije na monokristalu i na prahu. Metoda praha daje dobre rezultate za sisteme srednje i više simetrije, dok je kod sistema nižih simetrija preciznost smanjena u odnosu na metode monokristala. Kod metode praha monohromatski snop X-zraka pada na uzorak koji sadrži veliki broj malih, u idealnom slučaju haotično raspoređenih, kristala. Za svaki niz ravni hkl međuravanskog rastojanja d_{hkl} postoji određen broj kristala čije ravni zaklapaju ugao 2θ sa primarnim snopom, a pošto mogu da imaju bilo koju orijentaciju oko primarnog snopa oni formiraju konus difraktovanih zraka.

Ukupna snaga difraktovanog zračenja P sa niza ravni hkl zavisi od intenziteta difraktovanog sa jednog kristala, od broja kristala koji su u takvoj orijentaciji da mogu da difraktuju i od zapremine ozračenog uzorka, a data je izrazom [113]:

$$P = I_0 \lambda^3 r_e^2 Lp M |F|^2 \frac{V}{v^2}, \quad (6.2)$$

gde je I_0 intenzitet upadnog snopa, λ talasna dužina upotrebljenog zračenja, $r_e = 2.818 \cdot 10^{-15}$ m predstavlja poluprečnik elektrona, Lp je Lorentz-polarizacioni faktor, M faktor multipliciteta, $|F|$ strukturna amplituda korigovana na temperaturski faktor, V zapremina uzorka i v zapremina elementarne ćelije. Ukupna snaga jedne refleksije uniformno je raspoređena po kružnici koja se nalazi u bazi difrakcionog konusa. Kad se poredе zacrņjenja dve difrakcione lijine na filmu ili površine ispod dva pika na difraktogramu, ne poredi se ukupna snaga, koja je raspoređena po celom obimu kruga, već snaga po jediničnoj dužini difrakcionog konusa na mestu gde su registrovani difraktovani zraci.

Ako se poredе različite hkl refleksije neke faze na istom dijagramu, eksperimentalni uslovi su isti, pa je snaga odnosno intenzitet difrakcionih maksimuma data sa [114]:

$$I = AMLp |F|_{hkl}^2, \quad (6.3)$$

gde je A apsorpcioni faktor. Pored koherentno rasejanog rendgenskog zračenja, čiji je intenzitet dat prethodnim izrazom, postoji i difuzno rasejanje čiji je intenzitet mnogo manji u poređenju sa koherentnim.

Apsorpcioni faktor (A) uračunava slabljenje intenziteta X-zraka usled apsorpcije pri prolasku kroz uzorak i zavisi od veličine i sastava uzorka kao i od metode koja se primenjuje. Kod kristala više simetrije može se dogoditi da se na istom mestu sakupljaju informacije sa različitih ravni povezanih simetrijskim transformacijama što je kvantitativno opisano faktorom multipliciteta (M). Lorentz-polarizacioni faktor dat je izrazom [115]:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (6.4)$$

i često se naziva ugaoni ili trigonometrijski faktor. Brojilac izraza (6.4) opisuje delimičnu polarizaciju reflektovanog snopa za slučaj nepolarizovanog upadnog snopa. Obično se smatra da je taj uslov ispunjen kada se koristi karakteristično X-zračenje. Imenilac prethodnog izraza određen je geometrijskim uslovima snimanja i zove se Lorentz-ov faktor odnosno faktor vremena ekspozicije (vreme za koje tačka recipročne rešetke prođe kroz sferu refleksije).

U izrazu (6.4) je dat Lorentz-ov faktor za metodu praha. Izračunavanje apsorpcionog i Lorentz-polarizacionog faktora ne zahteva poznavanje strukture, dok je faktor multipliciteta dat u tablicama za različite klase simetrije.

Struktorni faktor F_{hkl} - karakteriše sumarni efekat rasejanja X-zračenja po jediničnoj ćeliji kristala i predstavlja kompleksnu veličinu koja je određena amplitudom i faznim uglom. Strukturna analiza pretpostavlja sferno simetrične atome što omogućava da se efekat rasejanja grupe atoma može aproksimirati sumom pojedinačnih uticaja atoma. Strukturni faktor zavisi od položaja atoma (jona) u elementarnoj ćeliji i računa se pomoću relacija [114, 115]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}, \quad (6.5)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (6.6)$$

gde je N broj atoma po jediničnoj ćeliji, h, k, l Miller-ovi indeksi, x_j, y_j, z_j relativne koordinate svakog atoma unutar jedinične ćelije a f_j atomski faktor rasejanja j -tog atoma.

Elektronski omotač atoma slabi intenzitet difrakcije jer rasejava zrake u svim pravcima. Faktor koji karakteriše ovu pojavu je atomski faktor rasejanja (f). Za $\theta = 0^\circ$ svi elektroni rasejavaju u fazi i atomski faktor rasejanja tada ima maksimalnu vrednost jednaku broju elektrona, sa povećanjem ugla rasejanja amplituda talasa rasejanog na jednom atomu se smanjuje pri čemu je oblik te zavisnosti određen raspodelom elektronske gustine u atomu. Atomski faktor rasejanja je funkcija temperature [115]:

$$f_{ef} = f \exp\left\{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\}. \quad (6.7)$$

Debye-Waller-ov temperaturni faktor (B) predstavlja amplitudu izotropnih oscilacija atoma (zavisi od temperature i vrste atoma). Treba napomenuti da je ovaj faktor različit za različite atome u istim kristalografskim položajima kao i za iste atome u različitim kristalografskim položajima. Ovaj faktor uračunava slabljenja intenziteta difrakcije kao posledicu izotropnih oscilacija atoma (amplituda oscilovanja je upravo proporcionalna temperaturi). Pošto atomi osciluju različitim amplitudama u različitim pravcima izotropni temperaturni faktor se zamenjuje anizotropnim faktorom opisanim sa šest parametara B_{ij} . Uračunavanje anizotropije oscilovanja pojedinih atoma veoma je komplikovano i često se utičnjavaju samo položaji i izotropni temperaturni faktori atoma, naročito za neorganska jedinjenja sa malim brojem različitih atoma.

6.5 Rietveld-ova metoda profilnog utičnjavanja

Potreba za rešavanjem i utičnjavanjem strukture materijala koje je moguće sintetisati jedino u obliku praha uslovala je ubrzani razvoj difrakcije na prahu. Metode praha su se

prvobitno mogle primenjivati samo u slučaju materijala sa visokom simetrijom kristalne strukture. Do velikog pomaka u razvoju metoda praha došlo je kasnih šezdesetih kada je razvijena Rietveld-ova metoda [116]. Ova metoda omogućila je utačnjavanje kristalne strukture materijala sa srednjom i niskom simetrijom. U osnovi Rietveld-ove metode je fitovanje eksperimentalnih podataka na određeni oblik krive pri čemu se iz parametara fitovanja dobijaju podaci o kristalnoj (magnetnoj) strukturi materijala. Rietveld-ova metoda ne može se koristiti za rešavanje strukture jer zahteva poznat strukturni model. Primenom Rietveld-ove metode moguće je utačnjavanje atomskih parametara, parametara elementarne ćelije, magnetnih momenata, kvantitativna fazna analiza, određivanje mikrostrukturnih parametara veličine kristalita i mikronaprezanja. Tokom poslednjih tridesetak godina Rietveld-ova metoda je nekoliko puta revidirana: Cheetham i Teylor 1977 [117], Hewat 1986 [118], Young 1993 [119].

6.5.1 Osnovni principi Rietveld-ove metode

Podaci dobijeni difrakcijom X-zraka (neutrona) koji se koriste u Rietveld-ovoj analizi predstavljaju parove brojnih vrednosti ($y_i, 2\theta_i$) od kojih prva predstavlja intenzitet difrakcije, dok druga vrednost određuje ugao difrakcije. U osnovi Rietveld-ove metode je minimiziranje razlike eksperimentalnih i izračunatih intenziteta za svako $2\theta_i$ [116, 119]:

$$\Delta = \sum_i w_i (y_{ie} - cy_{ic})^2, \quad (6.8)$$

gde su y_{ie} i y_{ic} eksperimentalni i izračunati intenziteti u svakoj tački $2\theta_i$, w_i je težinski faktor (obično je $w_i = 1/y_{ie}$), dok je c faktor skale. Minimizacija se vrši metodom najmanjih kvadrata pri čemu se određuju popravke parametara koji se utačnjavaju. Eksperimentalne vrednosti intenziteta dobijaju se oduzimanjem pozadine y_{ib} od izmerenih vrednosti y_{izm} [120, 121]:

$$y_{ie} = y_{izm} - y_{ib}. \quad (6.9)$$

Pri snimanju polikristalnih uzoraka difraktometrom za prah neizbežno se javlja pozadina (bazna linija) koja zavisi od primarnog snopa (spektralni sastav, intenzitet raspodele i širina) [122], pripreme uzoraka (nečistoće i defekti) [123] i nekoherentnog rasejanja (elastičnog i neelastičnog) [122]. Intenzitet bazne linije može se odrediti interpolacijom između određenog broja tačaka, fitovanjem bazne linije polinomom kao i korišćenjem određenog broja eksperimentalnih tačaka ($y_i, 2\theta_i$) selektovanih u oblasti između difrakcionih linija.

Izračunata vrednost intenziteta (y_{ic}) je suma doprinosa k refleksija u tački $2\theta_i$. Doprinosa svake k -te refleksije jednak je proizvodu integralnih intenziteta profilne funkcije [124]:

$$y_{ic} = \sum_k I_k \Omega(2\theta_i, 2\theta_k), \quad (6.10)$$

gde je I_k izračunati intenzitet refleksije na položaju $2\theta_k$ koji doprinosi intenzitetu na i -toj poziciji, $\Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$ je funkcija koja opisuje individualni profil refleksije a k je indeks koji prebrojava refleksije koje daju doprinos u tački $2\theta_k$. Po pravilu sumiranje se vrši po refleksijama najbližim tački $2\theta_k$ (refleksije koje se nalaze na rastojanjima ne većim od 3-4 poluširine linije).

Za opis profila refleksije koristi se nekoliko funkcija. Gauss-ova funkcija daje vaoma dobre rezultate kod neutronske difrakcije, dok se kod X-zraka zbog nemogućnosti Gauss-ove funkcije da obuhvati repove refleksija najčešće koristi pseudo-Voigt-ova funkcija (pV) koja predstavlja linearnu kombinaciju gausijana (G) i lorencijana (L) [120]:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (6.11)$$

gde je η parametar mešanja.

Eksperimentalni profili linija dobijenih metodom difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima su asimetrični. Na malim difrakcionim uglovima linije su asimetrične sa strane manjih uglova, dok je za velike uglove difrakcije situacija obrnuta. Uzroci asimetrije difrakcionih linija su: divergencije upadnog snopa X-zraka kao i transparentija samog uzorka. Za aproksimaciju asimetrije linija, koja je najizraženija na malim uglovima, Rietveld je uveo funkciju asimetrije [124]:

$$A = 1 - bP \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\text{tg}\theta_k}, \quad (6.12)$$

gde je b znak razlike tekuće koordinate $2\theta_i$ i koordinate maksimuma refleksije $2\theta_k$ a P parametar asimetrije koji se utičnjava.

Pošto kristali pokazuju tendenciju da najveće pljosni orijentišu duž određenih pravaca potrebno je izvršiti korekciju na preferentnu orijentaciju [119]. Efekte preferentne orijentacije Rietveld [116] kompenzuje faktorom teksture:

$$T = T_0 \exp\{-G\alpha^2\}, \quad (6.13)$$

gde je G parametar teksture a α ugao između normale na refleksionu ravan i pravca teksture. Za $G < 0$ tekstura je igličasta, dok je za $G > 0$ tekstura pločasta.

Na ovaj način izraz za funkciju profila ima tri faktora:

$$\Omega(2\theta_i, 2\theta_k) = L \cdot A \cdot T, \quad (6.14)$$

gde umesto lorencijana (L) može stajati neka druga funkcija.

6.5.2 Postupak utučnjavanja kristalne strukture pomoću programa Fullprof

Postoji više softverskih paketa baziranih na Rietveld-ovoj metodi. Jedan od njih je programski paket Fullprof [76]. Parametri koji se utučnjavaju pomoću ovog programa mogu se podeliti u tri grupe: strukturni, profilni i mikrostrukturni. U grupu strukturnih parametara spadaju: frakcione koordinate, opšti i izotropni temperaturski faktori, individualni anizotropni temperaturski faktori, okupacioni parametri, faktor skale i parametri elementarne ćelije. U profilne parametre spadaju: nula brojača, parametri asimetrije, preferentna orijentacija, parametri za opisivanje bazne linije, parametri poluširine refleksija, parametar mešanja gausijana i lorencijana. Mikrostrukturni parametri se dele na parametre koji opisuju veličinu i naprezanje kristalita. U Fullprof-u postoji nekoliko modela kojima se opisuje veličina i naprezanje. Broj mikrostrukturnih parametara koji se utučnjavaju zavisi od izabranog modela.

Pri utučnjavanju kristalne strukture pomoću Fullprof-a potrebno je da model bude poznat. Polazni model najčešće se preuzima iz baze podataka, najpoznatija baza podataka je ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base). Za početak je bitno da se zna približna vrednost parametara elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa.

Uobičajena strategija utučnjavanja kristalne strukture pomoću programa Fullprof je sledeća: prvo se utučnjava faktor skale, zatim parametri elementarne ćelije pa nula detektora a potom bazna linija. Pomenute parametre najbolje je u početnoj fazi utučnjavati pojedinačno. Potom se u proces utučnjavanja uključuju koordinate atoma, prvo svaki atom zasebno a potom grupe atoma. Koordinate svih atoma mogu se istovremeno uključiti u proces utučnjavanja tek u poslednjoj fazi kad su svi parametri dovoljno precizno određeni. Utučnjavanje atomskih parametara se sprovodi pri maloj širini linija i tek kada su atomski parametri precizno određeni utučnjavaju se profilni parametri. Nakon toga se utučnjavaju okupacioni parametri, a potom izotropni temperaturski parametri atoma pojedinačno. Ukoliko je kvalitet podataka zadovoljavajući mogu se utučnjavati i anizotropni temperaturski faktori. Mikrostrukturni parametri utučnjavaju se na kraju. Utučnjavanje se vrši parametar po parametar, smanjujući korak sa kojim se vrednosti parametara variraju. Tek u krajnjoj fazi se istovremeno utučnjavanju pojedine grupe parametara. Atomski i profilni parametri retko se utučnjavaju istovremeno.

Variranje okupacionih parametara omogućava određivanje faznog sastava uzoraka i katjonske raspodele. Okupacije (N) popunjenih položaja u kristalnoj strukturi računaju se kao:

$$N = m/M, \quad (6.15)$$

gde je m – multiplicitet datog položaja, a M – multiplicitet opšteg položaja (x, y, z) date prostorne grupe. Multiplicitet opšteg položaja za prostornu grupu $P4_32$ je 24, te okupacije skroz

popunjenih položaja 4b, 8c, 12d i 24e iznose 4/24, 8/24, 12/24 i 24/24, respektivno. Da bi se izračunao broj atoma (npr. litijuma) u elementarnoj ćeliji ovako izražena okupacija za litijum se sabira za sve položaje i množi sa multiplicitetom opšteg položaja date prostorne grupe. Prema tome, variranjem okupacionih parametara moguće je utvrditi stehiometriju odnosno hemijsku formulu jedinjenja. Okupacioni faktori mogu se utaćnjavati i spregnuto, hemijski sastav faze se pritom ne menja.

Ispravnost izabranog modela i uspešnost utaćnjavanja strukture mogu se pratiti tokom procesa utaćnjavanja na osnovu vrednosti profilnog R_p , težinskog profilnog R_{wp} i Bragg-ovog R_B faktora [116]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{ie} - cy_{ic}|}{\sum_i y_{ie}}, \quad (6.16)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_{ie} - cy_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{ie}^2}}, \quad (6.17)$$

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{ke} - cI_{kc}|}{\sum_k I_{ke}}, \quad (6.18)$$

gde I_{ke} i I_{kc} predstavljaju izmeren i izračunat intenzitet k -te refleksije.

6.6 Magnetna merenja. Strujno-naponski senzor magnetnog fluksa

Merenje magnetne susceptibilnosti uzoraka izvršeno je na Institutu za nuklearne nauke “Vinča” na mernom uređaju SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, u prevodu strujno-naponski senzor magnetnog fluksa).

SQUID je uređaj koji se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala i zbog svoje velike osetljivosti ubrzo postao jedan od najboljih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti i jačine magnetnog polja. Preciznost pri merenju magnetnog fluksa ovim uređajem je ispod 10^{-14} T [125]. Poređenja radi može se navesti podatak da granica preciznosti nuklearne magnetne rezonance iznosi 10^{-7} T.

Osnova funkcionisanja SQUID-a sa jednosmernim naponom zasniva se na merenju fazne razlike između dve kolektivne superprovodne struje koje tunel efektom prolaze, svaka kroz po jedan, Josephson-ov spoj [126]. Kolektivnu superprovodnu struju formiraju parovi Cooper-ovih elektrona koji nastaju usled slabog privlačenja dva elektrona u metalu koje se ostvaruje posrednim putem preko interakcije elektrona se metalnom rešetkom. Cooper-ovi parovi su

energijski stabilniju u odnosu na nesparene elektrone, a pošto parovi predstavljaju bozone (čestice sa celobrojnim spinom) u istom stanju se može naći veći broj parova te tako nastaje kolektivno stanje. Talasni paket kojim se opisuje sistem Cooper-ovih parova ima veliku dužinu koherencije odnosno predstavlja fazno uređen sistem nalik talasnom paketu kojim se opisuje laserski zrak.

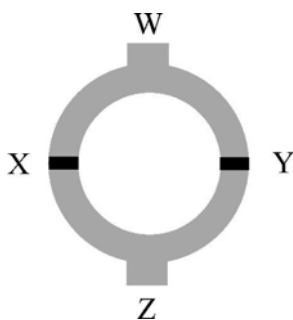
Na slici 6.1 prikazano je superprovodno kolo sa dva Josephson-ova spoja X i Y [125]. Debljine izolatorskih membrana ovih spojeva su reda veličine 10^{-9} m. Superprovodna struja se kod ulaza W deli na dva (identična) dela, jedan prolazi kroz spoj X a drugi kroz spoj Y. Struja koja prolazi kroz Y izlaže se dejstvu promenljivog magnetnog polja za razliku od struje koja prolazi kroz X. Na izlazu Z dobija se superprovodna struja koja je rezultat slaganja dve međusobno fazno pomerene struje (analogno interferencionoj slici u optičkom eksperimentu). Jačina ove struje zavisi od fazne razlike ($\Delta\phi_{XY}$) koja postoji između spojeva i data je sa:

$$i = i_C \sin \Delta\phi_{XY}, \quad (6.19)$$

gde je i_C konstanta koja karakteriše barijeru. Pomenuta fazna razlika mora zadovoljiti kvantni uslov $\Delta\phi_{XY} = 2\pi n$ (n - ceo broj). Može se pokazati [85] da u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja ova fazna razlika iznosi:

$$\Delta\phi_{XY} = \frac{4\pi m_e}{\hbar n_s e} \int_X^Y j dl + \frac{4\pi e}{\hbar} \int_S B dS, \quad (6.20)$$

gde je n_s elektronska gustina, m_e masa elektrona, e elementarno naelektrisanje, \hbar Planck-ova konstanta j gustina superprovodne struje, B jačina magnetnog polja, l dužina i S površina strujne konture. To konkretno znači da se promenom magnetnog fluksa u okolini jednog spoja menja jačina superprovodne struje na izlazu kola. Merenjem jačine superprovodne struje na izlazu Z može se veoma precizno odrediti razlika jačine magnetnog polja između tačaka X i Y. U praksi se oba spoja postavljaju u isto stacionarno magnetno polje ali se u blizini jedne izolatorske membrane postavlja uzorak čija magnetizacija utiče na fluks polja u okolini tog spoja.



Slika 6.1. Superprovodno kolo sa dva Josephson-ova spoja.

6.7 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija spada u grupu metoda termičke analize. DSC (Differential Scanning Calorimetry) meri količinu toplote koju uzorak apsorbira (endotermni proces) odnosno oslobodi (egzotermni proces) u jedinici vremena na datoj temperaturi [127].

Ako se ispitivani i referentni uzorak greju konstantnom brzinom u kontrolisanoj atmosferi, povećanje temperature u oba uzorka treba da je jednako, osim ako u ispitivanom uzorku ne dođe do promena prouzrokovanih zagrevanjem tzv. termičkih reakcija. Uzorak i referentni materijal nalaze se pod istim uslovima smešteni u odvojene metalne držače. Svaki držač ima svoj termopar i grejač. Signali dobijeni iz ova dva termopara se upoređuju i na osnovu razlike određuje potrebna količina toplote koju grejač uzorka (referentnog materijala) treba da oslobodi da bi oba materijala u svakom trenutku bila na istoj unapred isprogramiranoj temperaturi. Količina energije koja je potrebna uzorku da anulira temperatursku razliku u odnosu na referentni materijal je parametar koji se meri eksperimentalno i prikazuje u funkciji temperature [127]. Promene u uzorku koje su praćene apsorpcijom odnosno emisijom toplote kao posledicu imaju promenu protoka toplote koja se manifestuje kao pik na grafiku. Površina ispod pika direktno je proporcionalna entalpijskoj promeni, dok je na osnovu karaktera pika moguće razlikovati egzotermne od endotermnih procesa. Količina energije apsorbovane od strane uzorka u jedinici vremena (dQ/dt gde je t -vreme a Q količina toplote) proporcionalna je brzini zagrevanja (dT/dt) pri čemu koeficijent proporcionalnosti predstavlja toplotni kapacitet uzorka (c) [128]:

$$c = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{dQ}{dT} \quad (6.21)$$

Podaci dobijeni merenjem ovom metodom u sebi sadrže informacije o vrsti, kvalitetu, čistoći i stabilnosti uzorka. Pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije moguće je odrediti promenu entalpije, specifičnu toplotu, temperature faznih prelaza (magnetnih i strukturnih), temperature i latentne toplote kristalizacije odnosno topljenja, temperaturu i energiju pri oksidacionim procesima kao i temperaturu staklaste promene kod polimera.

7 STRUKTURNE I MIKROSTRUKTURNE OSOBINE NANOČESTIČNIH FERITA DOBIJENIH IZ ACETILACETONATO KOMPLEKSA

U ovoj glavi prikazani su rezultati strukturne i mikrostrukturne analize feritnih faza prisutnih u višefaznim nanočestičnim uzorcima $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ i nanokompozitima Zn-Ni ferit/NiO.

Uzorci su dobijeni termičkim razlaganjem mešavina acetilacetonato kompleksa koja je izvršena u atmosferi vazduha. Korišteni su sledeći acetilacetonato kompleksi pomešani u odgovarajućim molarnim odnosima o čemu će kasnije biti reči: $\text{Li}(\text{AA})$, $\text{La}(\text{AA})_3$, $\text{Fe}(\text{AA})_3$, $\text{Zn}(\text{AA})_2$ i $\text{Ni}(\text{AA})_2$. Brzina grejenja do krajnje temperature od 500 °C iznosila je 10 °C/min. Na ovoj maksimalnoj temperaturi mešavine su držane jedan minut i zatim, brzinom od 20 °C/min, hladene do sobne temperature.

Strukturna analiza izvršena je Rietveld-ovom analizom podataka difrakcije X-zraka. Pored veličine parametra elementarne ćelije određena je distribucija katjona i ispitano prisustvo vakancija u strukturi nanočestičnih ferita. Ispitan je fazni prelaz red-nered kod litijum ferita u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$. Fazni sastav uzoraka određen je uporednom analizom podataka difrakcije X-zraka i atomske emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom. Mikrostrukturnom analiza izvršena je elektronskom mikroskopijom kao i na osnovu podataka difrakcije X-zraka. Određena je veličina čestica, veličina kristalita, morfologija čestica, veličina mikronaprezanja i ispitana anizotropija oblika i mikronaprezanja.

7.1 Strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih faza u sistemu Li-La-Fe-O

Termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa $\text{Li}(\text{AA})$, $\text{La}(\text{AA})_3$ i $\text{Fe}(\text{AA})_3$ pomešanih u stehiometrijskom odnosu 1:0:5, 1:0.1:4.9 i 1:0.2:4.8 dobijeni su uzorci označeni sa S1, S2 i S3, respektivno. Uzorak S1 sintetisan je u cilju dobijanja nanočestičnog litijum ferita ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$). Litijum ferit je interesantan zbog svojih strukturnih i magnetnih osobina o čemu je bilo reči u glavi 2. Uzorci S2 i S3 sintetisani su u cilju dobijanja nanočestičnih ferita $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ i $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.10}\text{Fe}_{2.40}\text{O}_4$ i proučavanja uticaja delimične zamene jona gvožđa jonima lantana na strukturne, mikrostrukturne i magnetne osobine.

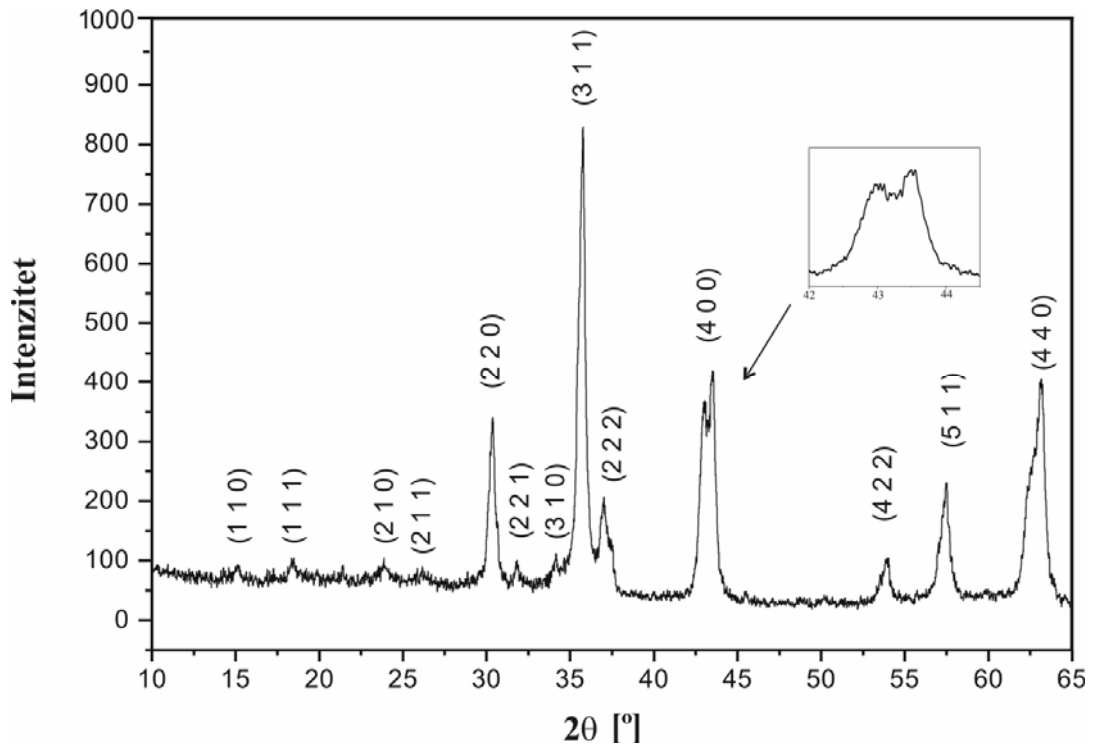
Provera da li su u procesu sinteze nastale očekivane kristalne faze izvršena je metodom difrakcije X-zraka na prahu. Difraktogram praha uzorka S1 snimljen je pomoću difraktometra Philips PW 1710 (CuK_α zračenje). Merenje je izvršeno u ugaonom intervalu 2θ 10-110 ° sa korakom 0.02 ° i ekspozicijom 10 s. Deo difraktograma praha uzorka S1 prikazan je na slici 7.1. Analiza difraktograma ukazala je na nekoliko značajnih činjenica.

- Široke difrakcione linije ukazale su na malu veličinu kristalita sintetisanog uzorka.
- Intenzitet refleksije na uglu 2θ koji odgovara refleksiji (400) u prostornoj grupi $P4_332$ (Fd-3m) značajno je veći u odnosu na literaturne podatke. Prema podacima iz [129, 130] odnos intenziteta refleksija $I(400)/I(440) \approx 0.4$. Sa slike 7.1 se vidi da pomenuti odnos, kod uzorka S1, iznosi ≈ 1 što je značajno veće.
- Razdvajanje pojedinih refleksija, kao što je prikazano na primeru prethodno pomenute refleksije (400) (slika 7.1), koje može biti posledica snižavanja simetrije i/ili prisustva više faza u uzorku.

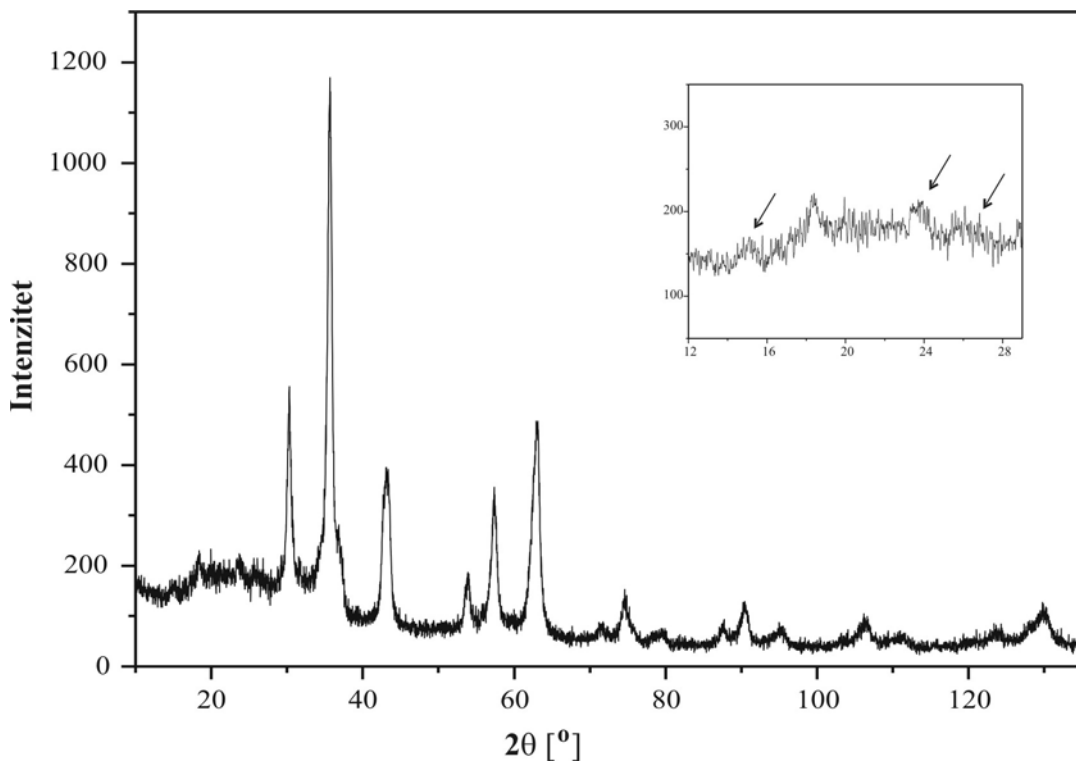
Difraktogrami praha uzoraka S2 i S3 snimljeni su pomoću difraktometra Philips PW 1830. Pri snimanju je korišteno CuK_α zračenje. Uzorci su snimani u ugaonom intervalu 2θ 10-135 °, sa korakom 0.02 ° i ekspozicijom 10 s.

Difraktogram praha uzorka S2 prikazan je na slici 7.2. Široke difrakcione linije pokazuju da je kao rezultat sinteze dobijen ultrafini prah. Pretpostavljeno je da zamena 2% jona gvožđa jonima lantana nije izazvala značajniju promenu kristalne strukture litijum ferita. Stoga je indeksiranje izvršeno u prostornoj grupi $P4_332$. Na uvećano prikazanom intervalu uglova 2θ 12-29 ° strelicom su označene refleksije koje su indikativne za ovu prostornu grupu. Ispostavilo se da postoji nekoliko refleksija koje ne mogu biti indeksirane u pomenutoj prostornoj grupi. Ove refleksije nalaze se u blizini refleksija indeksiranih u prostornoj grupi $P4_332$, slično kao kod uzorka S1. Razdvajanje refleksija teže je uočljivo kod uzorka sa lantanom (S2). Pretpostavljeno je da zbog manje veličine kristalita uzorka sa lantanom dolazi do većeg preklapanja refleksija na bliskim uglovima i težeg uočavanja istih. Mikrostrukturna analiza difraktograma praha potvrdila je ovu pretpostavku, naime ustanovljeno je da su kristaliti uzorka S2 dva puta manji.

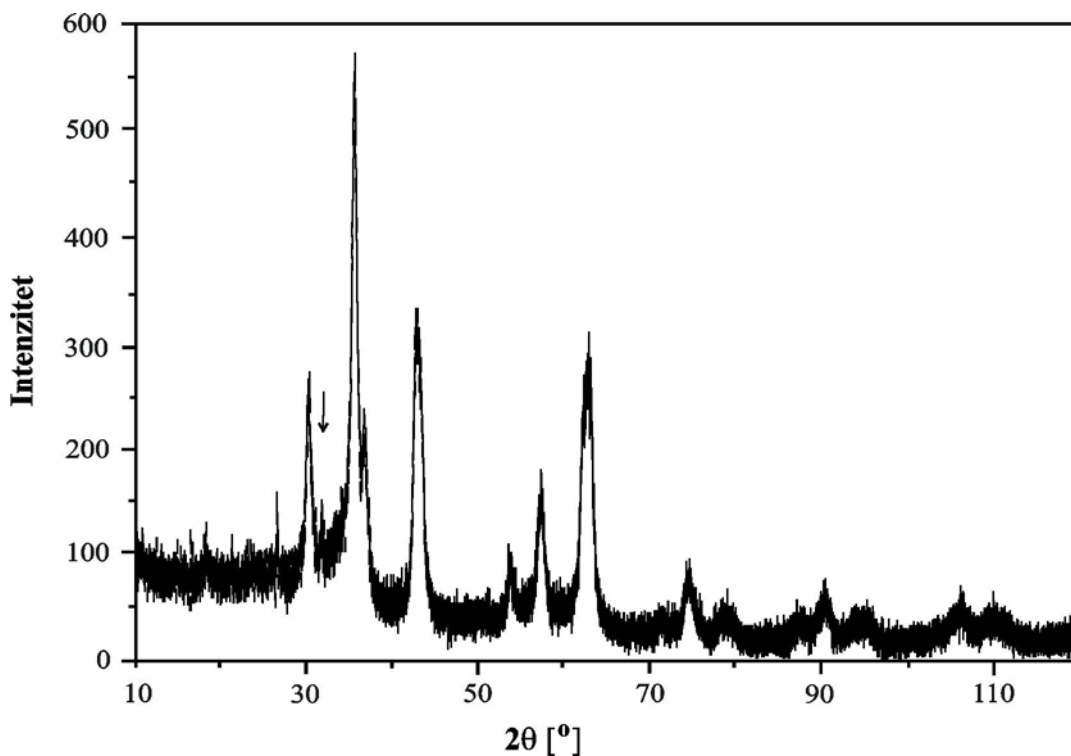
Na difraktogramu praha uzorka S3 (slika 7.3), osim refleksija koje su indeksirane u prostornoj grupi $P4_332$, prisutna je intenzivna refleksija na $2\theta \approx 32$ °. Pretraživanjem ICSD [130] baze podataka ustanovljeno je da se najintenzivnija refleksija ortoferita (LaFeO_3) javlja na uglu $2\theta \approx 32$ °. Poznato je da se lantan, zbog velikog jonskog radijusa (1.06 Å [131]), u malom procentu ugrađuje u spinelnu strukturu [132-134]. Očigledno je da koncentracija lantana određuje fazni sastav uzoraka sistema Li-La-Fe-O. Povećanje koncentracije lantana ima za posledicu pojavu ortoferita kod uzorka S3 koji stoga nije dalje analiziran.



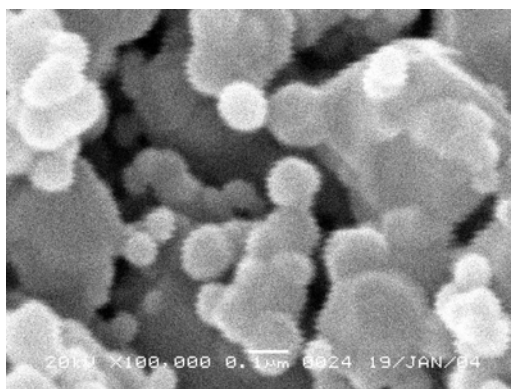
Slika 7.1. Difraktogram praha uzorka S1. Refleksije su indeksirane u prostornoj grupi $P4_332$. Cepanje refleksije (400) prikazano je uvećano.



Slika 7.2. Difraktogram praha uzorka S2. Uvećano je prikazan interval uglova 2θ 12-29 °.



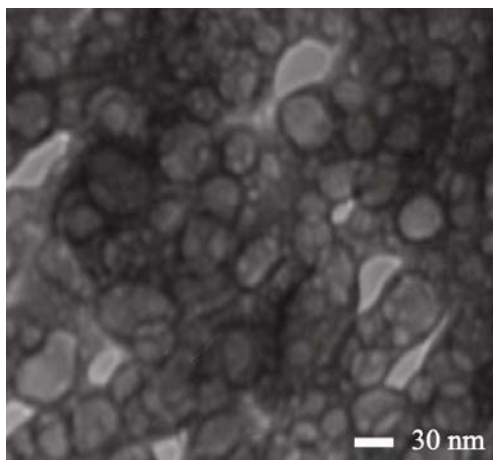
Slika 7.3. Difraktogram praha uzorka S3.



Slika 7.4. Uzorak S1 snimljen pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Snimanje ispitivanih uzoraka metodom elektronske mikroskopije izvršeno je u cilju određivanja oblika, veličine i morfologije čestica. Metode elektronske mikroskopije koje su primenjene na ispitivane uzorke su transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Veličina čestica uzorka S1 određena je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije. Za većinu konvencionalnih SEM uređaja potrebno je da uzorci budu provodni tj. da imaju slobodne elektrone. Pošto ispitivani uzorak ne spada u provodne materijale bilo je neophodno napatiti na njega tanak sloj metala (zlata). Debljina ovog sloja, u pravcu posmatranja, iznosila je ≈ 25 nm. Na slici 7.4 prikazan je uzorak S1 snimljen pomoću uređaja JEOL JSM6460LV. Utvrđeno je da su čestice u proseku sfernog oblika sa prečnikom

≈ 50-60 nm. Uzorak S2 snimljen je pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa Philips EM 400 (slika 7.5). Ovom metodom ustanovljeno je da u uzorku S2 postoji široka distribucija čestica sfernog oblika u intervalu 7-33 nm.



Slika 7.5. Uzorak S2 snimljen pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa.

7.1.1 Utačnjavanje kristalnih struktura faza prisutnih u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$

Uzorak S1 sintetisan je sa ciljem dobijanja nanočestičnog litijum ferita $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Hemijski sastav uzorka određen metodom ICP-OES neposredno posle sinteze (3.14(8) % Li i 67(1) % Fe) ukazao je da postoji značajan višak litijuma u uzorku u odnosu na očekivanu vrednost (1.68%). Na osnovu ovih podataka zaključeno je da je uzorak ili jednofazni sa izraženom nestehiometrijom ili pak da je sintezom dobijen višefazni uzorak.

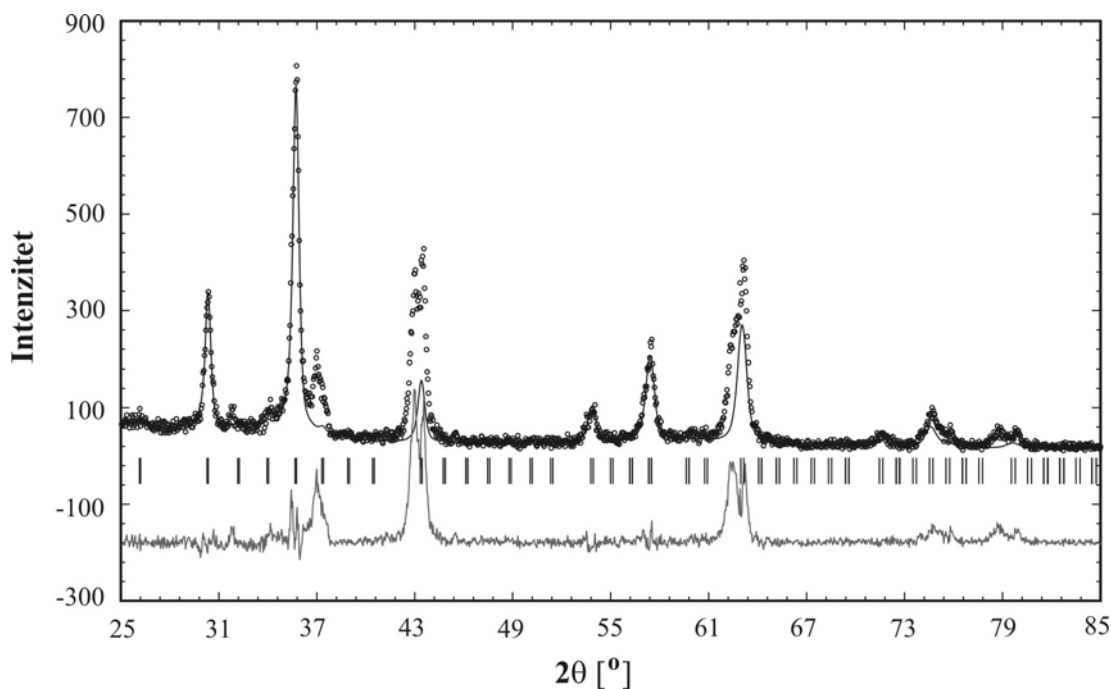
Mehanizam ugradnje litijuma u spinelne strukture dosta je proučavan jer se funkcionisanje litijum jonskih baterija zasniva na difuziji jona Li. Pri pražnjenju baterija joni litijuma difunduju kroz elektrolit od anode ka katodi pri čemu materijal (najčešće spinel) od koga je napravljena katoda postaje sve bogatiji litijumom. Pri ugradnji litijuma u spinelne strukture tipa $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ joni litijuma preferentno se smeštaju u položaj 16c (prostorna grupa Fd-3m). Elektrostatičke sile koje se javljaju između litijumovih jona i katjona A imaju za posledicu pomeranje A katjona u položaj 16c te dolazi do formiranja faze $(\text{Li}_x\text{A})_{16c}[\text{B}_2]_{16d}\text{O}_4$. Ugradnja litijuma uglavnom ne utiče na raspored katjona B. Kao primer koji odstupa od ovog pravila može se navesti $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ kod kojeg su joni litijuma raspoređeni u položajima 8a i 16c [135].

Utvrđeno je [136] da je ugradnja litijuma, na sobnoj temperaturi, u strukturu litijum ferita moguća do $x = 2$ pri čemu nastaje $\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_8$. Daljom ugradnjom Li dobija se višefazni sistem za koji je utvrđeno da sa povećanjem x raste amorfni karakter faza. Upoređivanje difraktograma

praha $\text{Li}_{2.8}\text{Fe}_5\text{O}_8$, nastalog ugradnjom litijuma u strukturu litijum ferita, i $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$, dobijenog ugradnjom litijuma u strukturu magnetita (Fe_3O_4) [137], došlo se do zaključka da je mehanizam ugradnje litijuma u oba slučaja veoma sličan. Ugradnja litijuma u oba slučaja praćena je premeštanjem (migracijom) Fe^{3+} jona iz tetraedarskih pozicija u susedna prazna oktaedarska mesta. Prisustvo refleksija mešovite parnosti npr. (210), (211), (320), na difraktogramu praha $\text{Li}_{2.8}\text{Fe}_5\text{O}_8$ ukazuje da je dugodometno uređenje 1:3 tipa na B pozicijama i dalje prisutno [136].

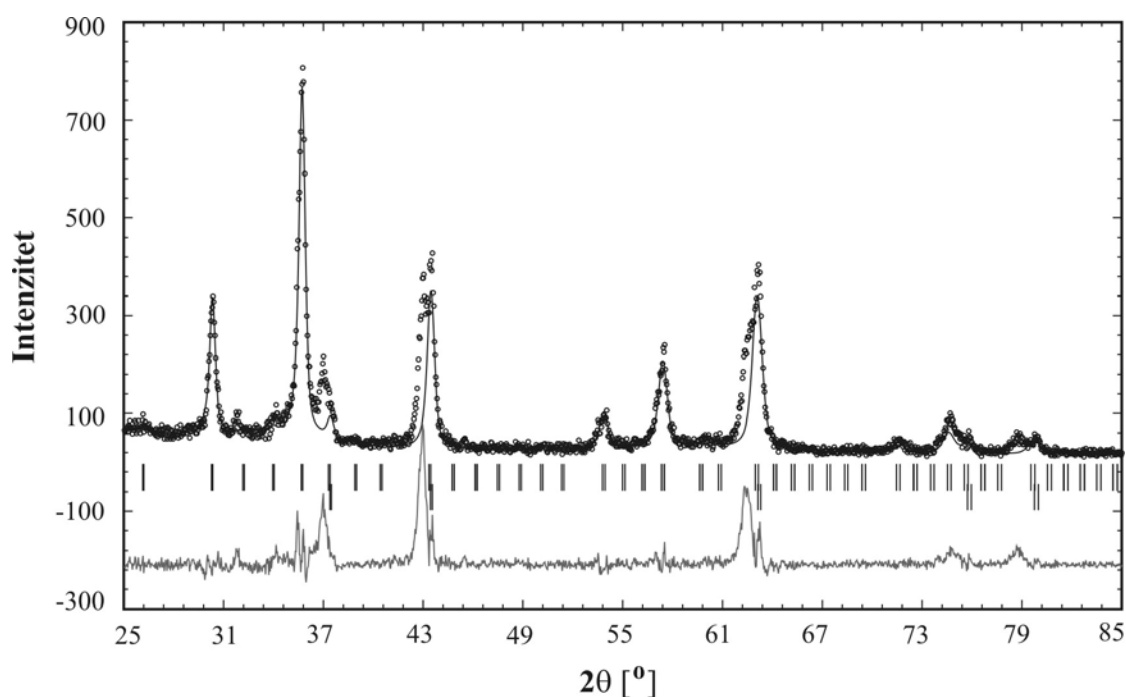
Ugradnja litijuma u strukturu litijum ferita kao i u strukture nekih drugih spinela ispitivana je i na visokim temperaturama. Na visokim temperaturama je pretpostavljen isti mehanizam ugradnje litijuma kao na sobnoj temperaturi, ali zbog velike pokretljivosti jona na visokim temperaturama položaji 16c i 16d su podjednako popunjeni jonima litijuma i gvožđa i teško ih je razlikovati kao u strukturi $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

Utačnjavanje difraktograma praha Rietveld-ovom analizom uz primenu programa Fullprof za jednofazni model sa izraženom nestehiometrijom u očekivanoj prostornoj grupi $P4_332$ nije dalo dobre rezultate. Grafički prikaz rezultata, dat na slici 7.6, ukazuje da najveći nedostatak predstavlja nemogućnost opisivanja refleksija u prostornoj grupi $P4_332$. Pokušaji da se snižavanjem simetrije uz odstupanje od stehiometrije $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ dobije dobro slaganje intenziteta takođe nisu dali rezultate. Utačnjavanja su vršena u podgrupama prostorne grupe $P4_332$ i to u romboedarskoj (prostorna grupa $R32$), tetragonalnoj (prostorna grupa $P4_32_12$) i ortorombičnoj (prostorna grupa $P2_12_12_1$).



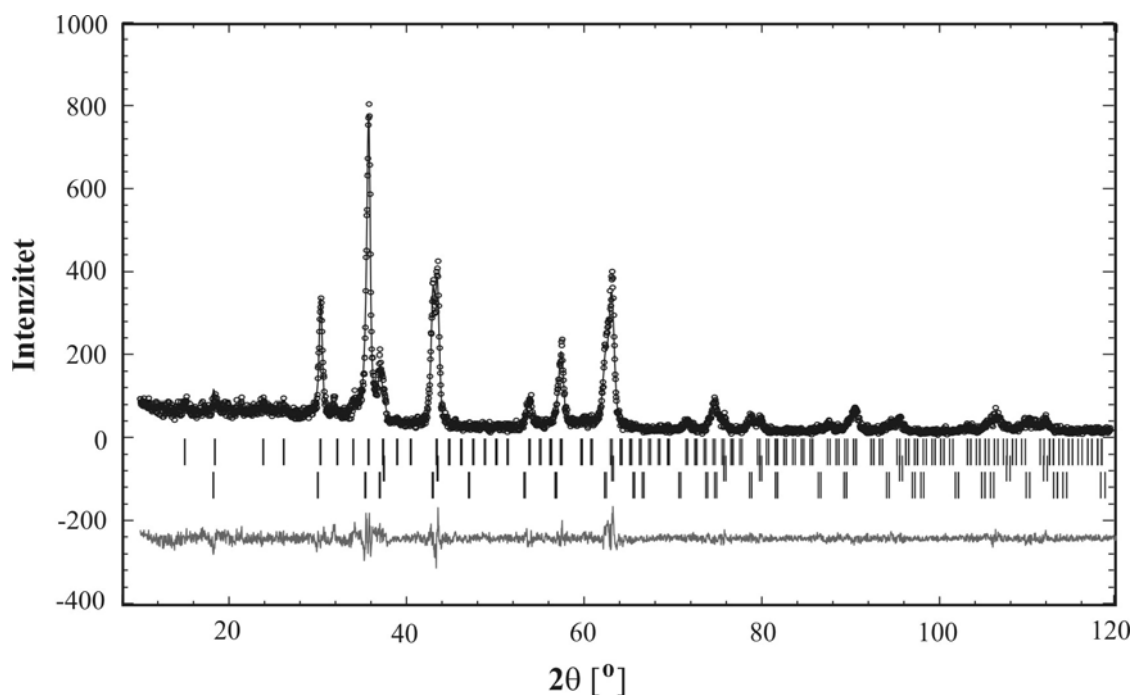
Slika 7.6. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za jednofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (prostorna grupa $P4_332$).

Pretraživanjem ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) baze podataka kao i pregledom radova sa sličnom tematikom nađeno je nekoliko jedinjenja koja nastaju kao prateće faze pri sintezi litijum ferita kao što je LiFeO_2 [138-140], kao i jedinjenja nastala ugradnjom litijuma u strukture $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [141] i Fe_3O_4 [142]. LiFeO_2 kristališe u tri modifikacije: $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (neuređena kubna), $\beta\text{-LiFeO}_2$ (neuređena tetragonalna) i $\gamma\text{-LiFeO}_2$ (uređena tetragonalna) [143]. Voluminozna α modifikacija je stabilna na temperaturama iznad $650\text{ }^\circ\text{C}$, dok je uređena γ forma stabilna na temperaturama ispod $500\text{ }^\circ\text{C}$ [144, 145]. Pri sintezi nanočestičnog LiFeO_2 najčešće nastaje neuređena α modifikacija i to na temperaturama znatno nižim od pomenute temperature za voluminozni materijal [146-148]. Primera radi naveden je podatak o sintezi nanočestičnog $\alpha\text{-LiFeO}_2$ na temperaturi od $250\text{ }^\circ\text{C}$ [149]. Utačnjavanje difraktograma praha dvofaznim modelima nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Na slici 7.7 dat je grafički prikaz rezultata utičnjavanja dvofaznim modelom $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2$. Vertikalne linije na slici 7.7 određuju položaj difrakcionih linija za svaku fazu pojedinačno, jedno ispod drugog.



Slika 7.7. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za dvofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2$.

Trofazni model: $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2 + \text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ dao je najbolje rezultate pri utičnjavanju i u pogledu faktora slaganja (R_B [%]) za svaku od faza iznosi 5.20, 3.37 i 5.94, respektivno) i u pogledu slaganja sa rezultatima ICP-OES hemijske analize uzorka. Grafički prikaz utičnjavanja primenom pomenutog trofaznog modela dat je na slici 7.8 dok su u tabeli 7.1 dati rezultati utičnjavanja strukturnih parametara.



Slika 7.8. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za trofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2 + \text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Izračunata vrednost parametra elementarne ćelije nanočestičnog litijum ferita veća je u poređenju sa vrednošću za voluminozni $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (8.331(1) Å [136]). Razlika u vrednostima parametara elementarne ćelije nanočestičnih i voluminoznih materijala objašnjava se uticajem naprezanja, veličine kristalita i katjonske distribucije. Kao primer može se navesti da vrednost parametra elementarne ćelije nanočestičnog litijum ferita, dimenzije čestica 30 nm, iznosi 8.3415(5) Å [150]. Kao posledica ugradnje litijuma u strukturu Fe_3O_4 dolazi do povećanja parametra elementarne ćelije koji za nanočestični Fe_3O_4 , srednje vidljive veličine kristalita 11.4(9) nm, iznosi 8.3942(3) Å [151]. Dobijena vrednost parametra elementarne ćelije nanočestičnog $\alpha\text{-LiFeO}_2$ veća je u poređenju sa voluminoznim materijalom (4.158 Å [152]).

Koristeći podatke o procentualnoj zastupljenosti faza u uzorku, koji su dobijeni iz Rietveldov-e analize, izračunat je procentualni udeo prisutnih hemijskih elemenata. Dobijene vrednosti slažu se u granicama greške sa rezultatima spektralne hemijske analize datim u zagradi: Fe 66±2 % (67±1 %) i Li 3.3±0.2 % (3.14±0.08 %).

Istraživanja nanočestičnih materijala pokazuju da katjonska distribucija može značajno da se razlikuje u odnosu na voluminozne materijale. Pri utičnjavanju kristalnih struktura faza prisutnih u uzorku S1 okupacioni faktori su kuplovani na način koji dozvoljava odstupanje od uređenosti 1:3 tipa na oktaedarskim pozicijama koje je prisutno u strukturi voluminoznog litijum ferita. Dobijene vrednosti okupacionih faktora oktaedarskih položaja, tabela 7.1, pokazuju delimičnu uređenost u pogledu zauzetosti položaja 4b i 12d jonima Li^+ i Fe^{3+} u strukturi litijum

ferita (prostorna grupa P4₃32). Za razliku od potpune uređenosti koja je prisutna ukoliko joni litijuma zauzimaju isključivo položaj 4b a joni gvožđa položaj 12d, ustanovljena je preferencija jona Li⁺ i Fe³⁺ za položaje 4b i 12d, respektivno [153].

Tabela 7.1. Strukturni parametri feritnih faza u uzorku S1.

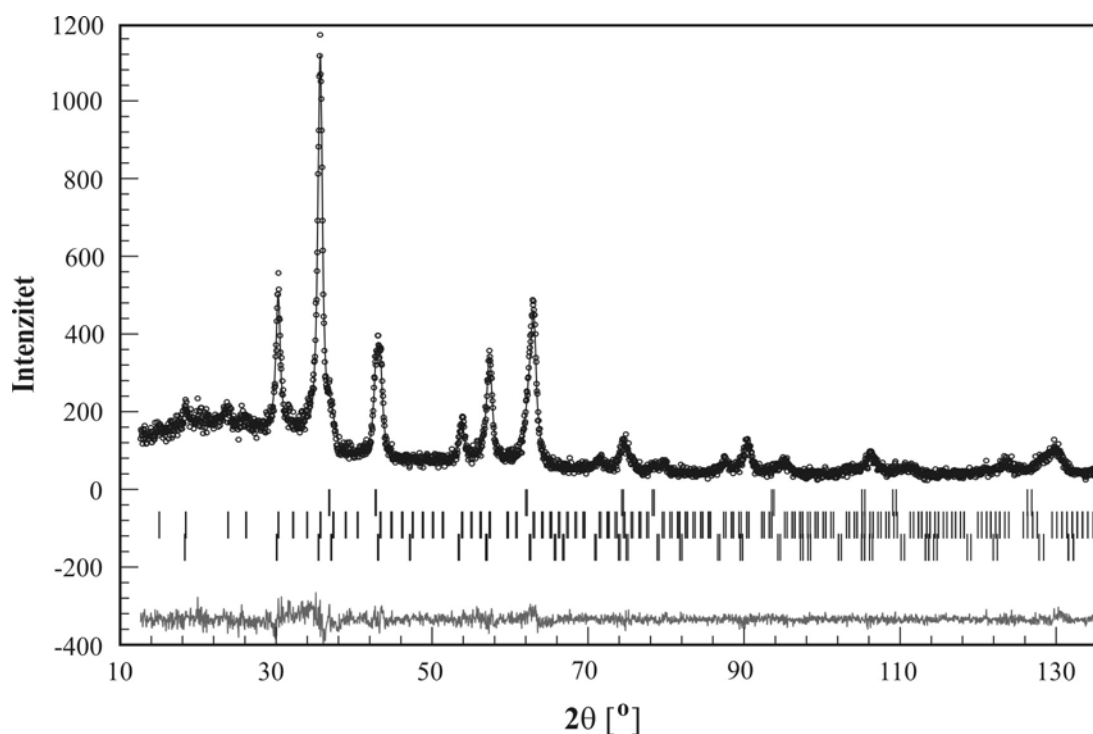
Faza	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	Li _{1.16} Fe ₃ O ₄	α-LiFeO ₂
Prostorna grupa	P4 ₃ 32	Fd-3m	Fm-3m
Procentualni udeo [%]	53.7(7)	24.4(5)	21.9(6)
Parametar elementarne ćelije [Å]	8.3420(2)	8.4224(5)	4.1620(4)
Koordinate atoma			
Fe(8c) x,x,x	-0.0033(6)		
Li, Fe (12 d) y	0.372(1)		
O (8c) x,x,x	0.3878(7)		
O (24e) x,y,z	0.129(3), 0.123(2), 0.375(2)		
O (32e) x,x,x		0.2523(6)	
Okupacioni faktori (N)			
	N(Fe _{4b}) = 0.37(2)	N(Fe _{16c}) = 0.84(2)	N(Fe _{4a}) = 0.5
	N(Li _{4b}) = 0.63(2)	N(Li _{16c}) = 1.16(2)	N(Li _{4a}) = 0.5
	N(Fe _{12d}) = 2.63(2)	N(Fe _{8a}) = 0.16(2)	
	N(Li _{12d}) = 0.37(2)	N(Fe _{16d}) = 2	
	N(Fe _{8c}) = 2		
B _{ov} [Å ²]	0.40(7)	0.3(1)	1.0(2)

Utačnjavanje okupacionih faktora specijalnih položaja u strukturi faze Li_xFe₃O₄ (prostorna grupa Fd-3m) izvršeno je sa ciljem određivanja količine litijuma ugrađenog u strukturu magnetita. Kao što je već pomenuto, pri ugradnji litijuma u strukturu spinela litijum zauzima prazne oktaedarske 16c pozicije pri čemu se deo gvožđa iz tetraedarskih 8a pozicija premešta u oktaedarske 16c. Okupacioni faktori gvožđa za položaje 8a i 16c kuplovani su da bi se očuvala stehiometrija Fe₃O₄. Polazna vrednost okupacionog faktora za litijum u položaju 16c zadata je u skladu sa rezultatima ICP-OES analize. U toku utičnjavanja pokazalo se da ova vrednost konvergira dajući potpunu okupaciju položaja 16c jonima gvožđa i litijuma zajedno,

tako da su u završnoj fazi utičnjavanja sva tri pomenuta okupaciona faktora kuplovana i varirana zajedno. Na ovaj način je ustanovljeno da kao treća faza pri sintezi nastaje jedinjenje $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4$ [153].

7.1.2 Utačnjavanje kristalnih struktura faza prisutnih u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$

Uzorak S2 je sintetisan sa ciljem dobijanja nanočestičnog litijum-lantan ferita $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$. Hemijski sastav uzorka određen, neposredno posle sinteze, metodom ICP-OES analize (1.73(5) % Li, 66(1) % Fe i 4.86(8) % La) ukazao je da postoji značajna razlika u pogledu procentualnog sadržaja lantana u odnosu na očekivanu vrednost (3,29 %). Rietveld-ova analiza difraktograma uz primenu programa Fullprof nije dala zadovoljavajuće rezultate za nestehiometrijski jednofazni model ($\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-y}\text{O}_4$) u prostornim grupama $P4_332$, $R32$, $P4_32_12$, $P2_12_12_1$. Zbog sličnog hemijskog sastava uzoraka S1 i S2, iste metode i uslova sinteze pri Rietveld-ovoj analizi uzorka S2 primenjen je sličan algoritam kao kod S1. Najbolje vrednosti Bragg-ovog faktora slaganja dobijene su pri utičnjavanju trofaznog modela $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4 + \text{La}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2$ (R_B [%] za svaku od faza iznosi 3.91, 3.94 i 2.80, respektivno). Rezultati utičnjavanja strukturnih parametara za trofazni model prikazani su na slici 7.9 i u tabeli 7.2.



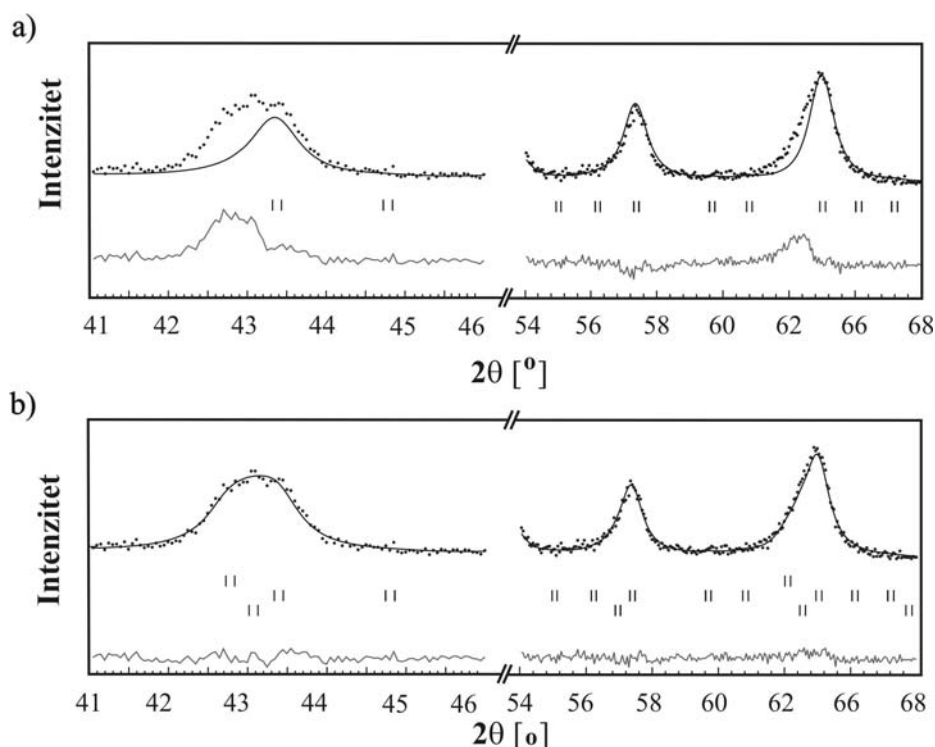
Slika 7.9. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za trofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4 + \text{La}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2$.

Faza $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ odgovara očekivanom rezultatu sinteze. Poznato je da se lantan, zbog velikog jonskog radijusa u malom procentu ugrađuje u spinelnu strukturu [132-134], pri utičnjavanju je dobijeno $x = 0.08$. Faza $\text{La}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ nastaje ugradnjom lantana u kristalnu strukturu Fe_3O_4 slično kao kod jedinjenja $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ prisutnog u uzorku S1. Višak katjona (La^{3+}) u strukturi faze $\text{La}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ smešta se u 16c položaj (prostorna grupa Fd-3m) kao kod nestehiometrijskog magnezijum (nikl) ferita [154, 155], odnosno kao pri ugradnji Li u strukturu magnetita. Jedinjenje $\alpha\text{-LiFeO}_2$ prisutno je kao i kod uzorka S1. Na slici 7.10 uporedno su prikazani rezultati utičnjavanja jednofaznog (slika 7.10 a)) i trofaznog modela (slika 7.10 b)) u oblasti uglova 2θ 41-46 ° i 54-66 °.

Tabela 7.2. Strukturni parametri feritnih faza u uzorku S2.

Faza	$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$	$\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
Prostorna grupa	P4 ₃ 32	Fd-3m	S.G Fm-3m
Procentualni udeo [%]	69(1)	16(1)	15(1)
Parametar elementarne ćelije [Å]	8.3445(3)	8.403(1)	4.2291(8)
Koordinate atoma			
Fe (8c) x,x,x	-0.0035(5)		
Li, La, Fe (12d) y	0.3659(7)		
O (8c) x,x,x	0.3842(7)		
O (24e) x,y,z	0.112(2), 0.121(2), 0.372(2)		
O (32e) x,x,x		0.2552(7)	
Okupacioni faktori (N)			
	N(Fe _{4b}) = 0.45(2)	N(Fe _{8a}) = 0.69(4)	N(Fe _{4a}) = 1
	N(Li _{4b}) = 0.55(2)	N(La _{16c}) = 0.14(3)	N(Li _{4a}) = 1
	N(Fe _{12d}) = 2.39(2)	N(Fe _{16c}) = 0.31(4)	
	N(Li _{12d}) = 0.45(2),	N(Fe _{16d}) = 2	
	N(La _{12d}) = 0.16		
	N(Fe _{8c}) = 2		
B_{ov} [Å ²]	0.63(5)	0.5(2)	2.1(5)

Upoređivanjem parametara elementarne ćelije $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ (uzorak S2 tabela 7.2) i $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (uzorak S1 tabela 7.1) uočeno je da pri zameni dela gvožđa lantanom pomenuta veličina raste. Ovakav rezultat u skladu je sa činjenicom da La^{3+} ima značajno veći jonski radijus u poređenju sa Fe^{3+} . Parametar elementarne ćelije $\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4$ (uzorak S2 tabela 7.2) manji je u poređenju sa jedinjenjem $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4$ (uzorak S1 tabela 7.1) što se objašnjava činjenicom da je količina lantana ugrađenog u strukturu magnetita oko osam puta manja u odnosu na količinu litijuma u jedinjenju $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4$.



Slika 7.10. Deo difraktograma uzorka S2 utačnjen: a) jednofaznim modelom $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$
 b) trofaznim modelom: $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4 + \text{La}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-LiFeO}_2$.
 Položaji difrakcionih linija pojedinih faza prikazani su vertikalnim crtama.

Na osnovu procentualne zastupljenosti faza u uzorku izračunat je procentualni udeo prisutnih hemijskih elemenata. Dobijene vrednosti slažu se, u granicama greške, sa rezultatima spektralne hemijske analize datim u zagradi: Fe 63 ± 3 % (66 ± 1 %), Li 2.2 ± 0.2 % (1.73 ± 0.05 %) i La 4.9 ± 0.3 % (4.86 ± 0.08 %).

Joni lantana (La^{3+}) su tokom utačnjavanja smešteni u oktaedarski položaj niže simetrije (12d) u strukturi $\text{Li}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ (S.G P4₃32). Variranjem okupacionog faktora lantana u položaju 12d dobijena je vrednost $x = 0.08$. Takođe je ustanovljeno da su tetraedarske pozicije 8c zauzete isključivo gvožđem [156]. Da bi se stehiometrija faze $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ očuvala okupacioni faktori za litijum i gvožđe u oktaedarskim položajima 4b i 12d kuplovani su i varirani zajedno dozvoljavajući distribuciju litijuma i gvožđa u oba položaja. Dobijene vrednosti

okupacionih faktora oktaedarskih položaja (4b i 12d prostorna grupa $P4_332$), tabela 7.2, pokazuju izraženu preferenciju jona Fe^{3+} za položaj 12d ukazujući na određeni stepen uređenosti u strukturi faze $Li_{0.5}La_{0.08}Fe_{2.42}O_4$ [156].

Utačnjavanje okupacionih faktora specijalnih položaja u strukturi faze $La_xFe_3O_4$ (prostorna grupa Fd-3m) izvršeno je sa ciljem određivanja količine lantana ugrađenog u strukturu magnetita. Pri utičnjavanju su okupacioni faktori gvožđa za položaje 8a i 16c kuplovani da bi se očuvala stehiometrija Fe_3O_4 . Polazna vrednost okupacionog faktora za lantan u položaju 16c zadata je u skladu sa rezultatima ICP-OES hemijske analize. Utačnjavanjem okupacionih faktora ustanovljeno je da kao treća faza pri sintezi nastaje jedinjenje $La_{0.14}Fe_3O_4$.

7.1.3 Određivanje mikrostrukture uzoraka iz podataka difrakcije X-zraka

Srednje vrednosti veličine kristalita i napreznja određene su profilnom analizom difraktograma praha, korištena je TCH-pV funkcija. Kod oba uzorka je bazna linija određena polazeći od 17 eksperimentalnih tačaka selektovanih u oblasti između difrakcionih linija tako da pokrivaju ceo ugaoni interval snimanja, dok je asimetrija modelovana na uglovima manjim od $2\theta = 65^\circ$. Za određivanje instrumentalnog doprinosa širenju difrakcionih linija koriste se, kako je već pomenuto u glavi 4, uzorci koji su dobro iskristalisali tzv. standardi kod kojih je prisustvo defekata svedeno na minimum. Instrumentalno širenje difrakcionih linija, određeno na uzorku standarda BaF_2 , opisano je parametrima instrumentalne rezolucione funkcije koji za difraktometar Philips PW 1710 iznose: $U = 0.01060$, $V = -0.01435$, $W = 0.00722$, $X = 0.04731$ i $Y = 0.04721$. Parametri instrumentalne rezolucione funkcije za difraktometar Philips PW 1830 iznose: $U = 0.007434$, $V = -0.007974$, $W = 0.003956$, $X = 0$ i $Y = 0.058431$. Da bi se trofazni model uprostito zanemarena je anizotropija i pretpostavljeno je da su pomenute mikrostrukturne veličine iste za sve faze. Dobijene vrednosti profilnih faktora slaganja iznose za uzorak S1: $R_p = 27\%$, $R_{wp} = 27.5\%$, $\chi^2 = 1.3$ i $DW = 1.57$. Za uzorak S2 profilni faktori slaganja iznose: $R_p = 22.9\%$, $R_{wp} = 23.5\%$, $\chi^2 = 1.25$ i $DW = 1.73$. Brojne vrednosti utičnjavanih profilnih parametara kao i srednja vidljiva veličina kristalita i srednje maksimalno napreznje dati su u tabeli 7.3. Brojne vrednosti date u zagradama ne predstavljaju greške pri određivanju mikrostrukturnih parametara već meru anizotropije. Pošto su mikrostrukturni parametri utičnjavani izotropno brojne vrednosti “grešaka” su male.

Procenjena veličina čestica u uzorku S1 određena metodom skenirajuće elektronske mikroskopije je $\approx 50-60$ nm, dok srednja vrednost veličine kristalita određena iz podataka difrakcije X-zraka iznosi ≈ 23 nm [153]. Zaključeno je da čestice sadrže nekoliko kristalita. Srednja vrednost veličine kristalita, uzorka S2, određena iz podataka difrakcije X-zraka iznosi

≈ 11 nm. Pošto je metodom transmisione elektronske mikroskopije ustanovljeno da u uzorku S2 postoji široka distribucija čestica sfernog oblika u intervalu 7-33 nm, zaključeno je da u uzorku S2 pored monokristalinitnih postoje čestice izgrađene od nekoliko kristalita [156].

Veza između mikrostrukturnih i strukturnih parametara uočena je kod faze α -LiFeO₂. Različita veličina kristalita uzoraka S1 i S2 (tabela 7.3) ima za posledicu razliku u vrednosti parametra elementarne ćelije faze α -LiFeO₂ (tabele 7.1 i 7.2). Sa porastom veličine kristalita parametar elementarne ćelije pomenute faze opada približavajući se vrednosti za voluminozni materijal.

Tabela 7.3. Profilni i mikrostrukturni parametri određeni iz podataka difrakcije X-zraka na uzorcima S1 i S2.

Uzorak	S1	S2
Profilni parametri		
U	0.46(4)	
X		0.15(4)
Y	0.239(7)	0.51(2)
Parametri asimetrije		
Asy1	-0.032(8)	-0.03(5)
Asy2	0.014(4)	0.1(1)
Srednja vidljiva veličina kristalita [nm]	22.841(8)	10.998(3)
Srednje maksimalno naprezanje $\cdot 10^3$	3.2526(9)	1.2050(3)

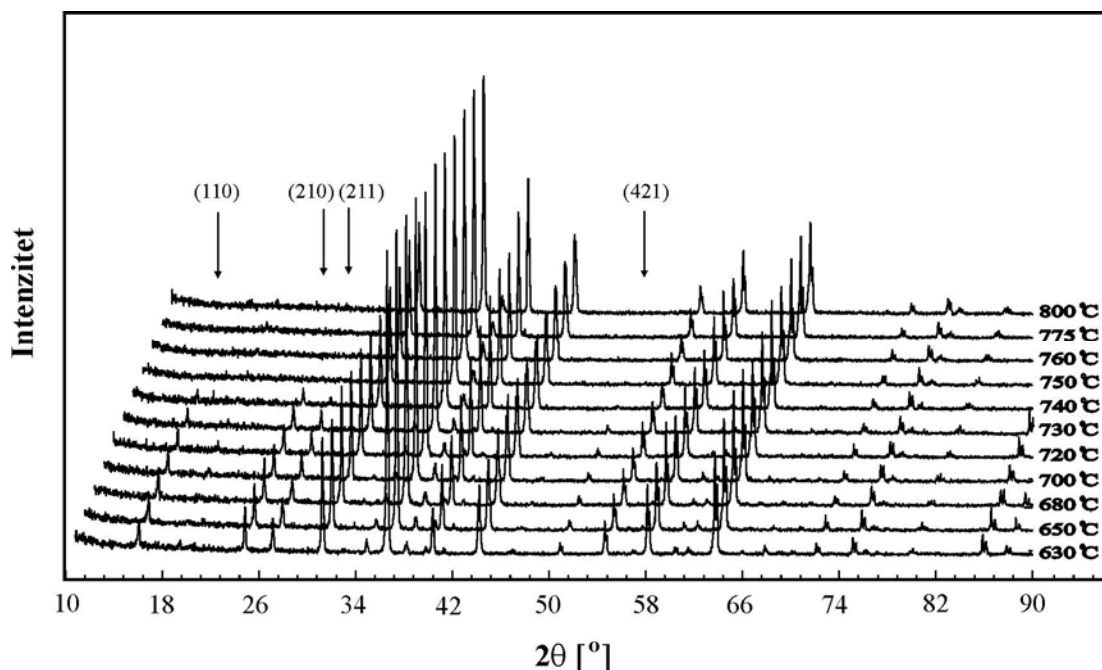
7.1.4 Strukturni fazni prelaz red-nered (P4₃32→Fd-3m) i termička ekspanzija litijum ferita

Za ispitivanje strukturnog faznog prelaza red-nered najčešće se koristi metoda difrakcije X-zraka. Strukturni fazni prelaz red-nered ogleda se u pojavi novih ili gašenju postojećih refleksija na difraktogramu praha. Naime kod ovih prelaza dolazi do promene prostorne grupe što je praćeno pojavom superstrukturnih refleksija na temperaturama ispod tačke faznog prelaza.

Difraktogrami praha uzorka S1 snimljeni su pomoću difraktometra Philips PW 1830 na povišenim temperaturama u intervalu 630-800 °C. Visokotemperaturska merenja izvršena su u Anton Paar HTK-2 komori u ugaonom intervalu 2θ 10-90 ° sa korakom 0.02 ° i ekspozicijom 4 s. Merenja su izvršena na sledećim temperaturama: 630 °C, 650 °C, 680 °C, 700 °C, 720 °C, 730 °C,

740 °C, 750 °C, 760 °C, 775 °C, 800 °C. Rezultati merenja prikazani su na slici 7.11 na kojoj su strelicama označene superstrukturne refleksije (110), (210), (211) i (421).

Difraktogrami praha ukazuju da je sa porastom temperature došlo do kristalizacije uzorka. Do ovog zaključka došlo se upoređivanjem širine difrakcionih linija na polovini visine (FWHM - full width half maxima) na višim temperaturama (slika 7.11) sa istom veličinom sa uzorak snimljen neposredno po sintezi (slika 7.1). Vrednosti FWHM značajno su manje na višim temperaturama što nedvosmisleno ukazuje da se veličina kristalita povećala.



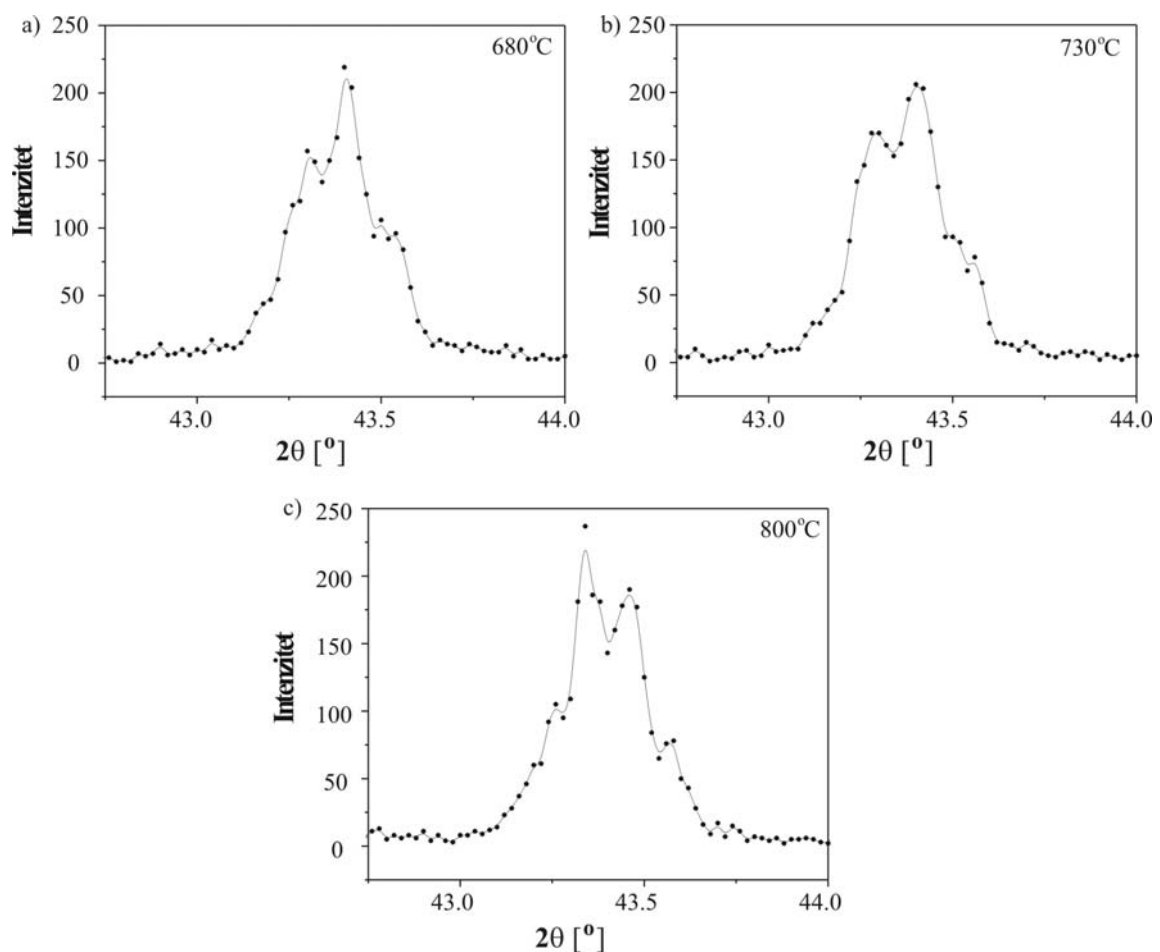
Slika 7.11. Difraktogrami praha uzorka S1 na različitim temperaturama.

Posmatrajući difraktograme praha može se uočiti da se pri povećanju temperature smanjuju intenziteti superstrukturnih refleksija (110), (210), (211) i (421) prisutnih kod litijum ferita koji kristališe u prostornoj grupi $P4_332$. Temperatura faznog prelaza red-nered ($P4_332 \rightarrow Fd-3m$) u strukturi litijum ferita određena je kao temperatura na kojoj je došlo do gašenja superstrukturnih refleksija na difraktogramu, a brojna vrednost iznosi 745(5) °C.

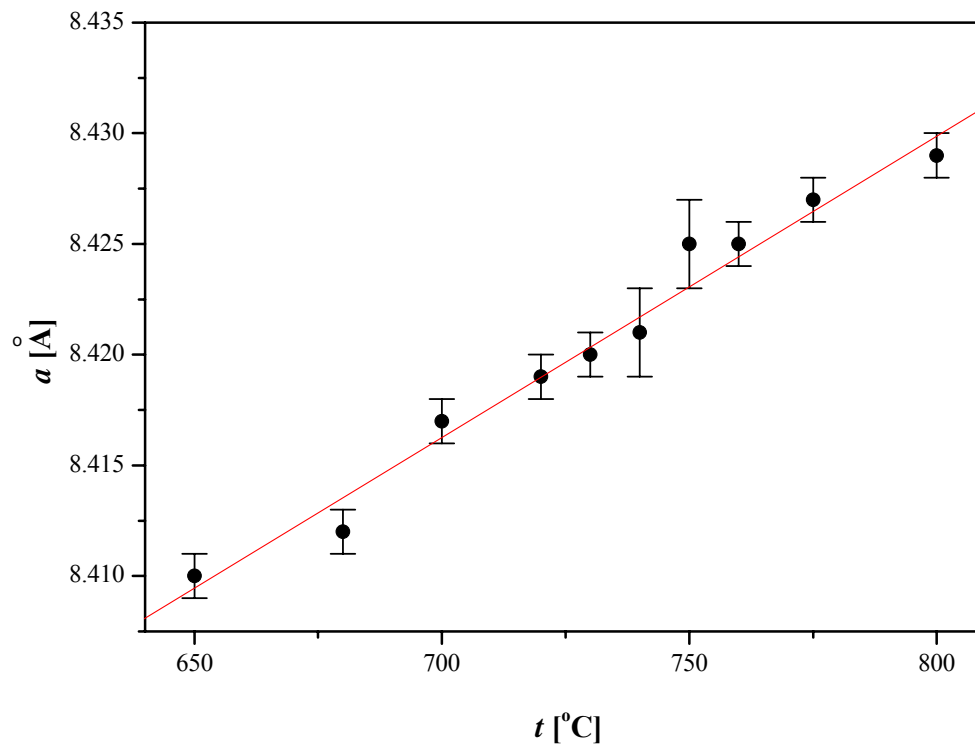
Na difraktogramima snimljenim na temperaturama iznad 650 °C, usled veće veličine kristalita a zbog manje širine difrakcionih linija, jasnije se uočavaju refleksije koje su kod nanočestičnog uzorka bile u potpunosti ili delimično preklopljene. Na slici 7.12, na kojoj je prikazana oblast uglova 2θ 42.75-44 ° na temperaturama 680 °C, 730 °C i 800 °C, jasno se uočavaju tri refleksije. Postojanje ovih refleksije na temperaturama ispod i iznad temperature faznog prelaza litijum ferita predstavlja još jednu potvrdu da se radi o trofaznom uzorku.

Utačnjavanje difraktograma snimljenih na visokim temperaturama urađeno je pomoću programa Fullprof. Primenjen je trofazni model $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + \alpha-LiFeO_2 + Li_xFe_3O_4$.

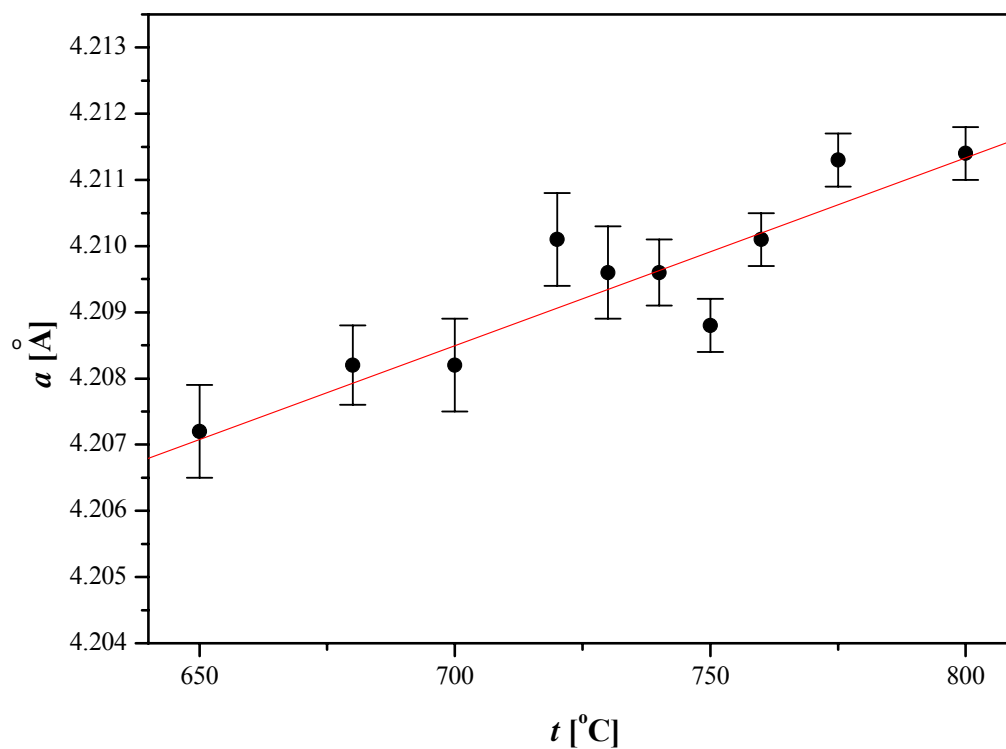
Na temperaturama nižim od 740 °C $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ je utučnjava u prostornoj grupi $\text{P4}_3\text{32}$ dok je na višim temperaturama utučnjava u prostornoj grupi Fd-3m . Pošto za $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ nema literaturnih podataka o strukturnim faznim prelazima ova faza je na svim temperaturama utučnjava u prostornoj grupi Fd-3m . Pomenuto je da LiFeO_2 ima tri kristalne modifikacije, ali pošto je na sobnoj temperaturi ustanovljena neuređena kubna forma, koja snižavanjem temperature prelazi u uređenu, ova faza je na svim temperaturama utučnjava u prostornoj grupi Fm-3m . Parametar elementarne ćelije dobijen utučnjavanjem difraktograma praha na različitim temperaturama ($a(t)$) prikazan je na slikama 7.13, 7.14 i 7.15 za svaku fazu posebno. Vrednosti linearnog koeficijenta termičkog širenja dobijene fitovanjem podataka $a(t)$ na linearnu zavisnost date su u tabeli 7.4. Na grafiku 7.14, na kom je prikazana zavisnost parametra elementarne ćelije od temperature za fazu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, uočene su dve oblasti sa različitim trendom promene. Na temperaturama ispod 740 °C i iznad 750 °C postoji razlika u pogledu linearnog koeficijenta termičkog širenja što predstavlja posledicu strukturnog faznog prelaza. Činjenica da kod preostale dve faze ne dolazi do promene linearnog koeficijenta termičkog širenja potvrđuje da kod ovih faza ne dolazi do strukturnog faznog prelaza u posmatranom intervalu temperatura.



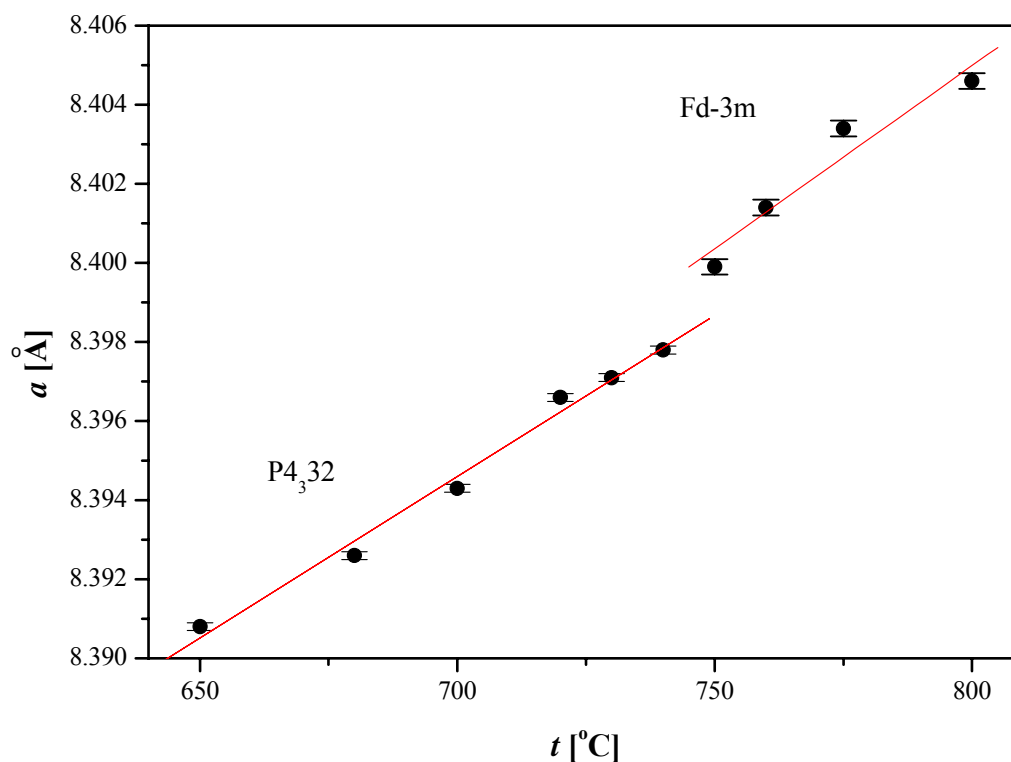
Slika 7.12. Difraktogram praha uzorka S1 u oblasti uglova 2θ 42.75-44 ° na temperaturama a) 680 °C, b) 730 °C i c) 800 °C.



Slika 7.13. Parametar elementarne ćelije jedinjenja $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ u zavisnosti od temperature.



Slika 7.14. Parametar elementarne ćelije jedinjenja $\alpha\text{-LiFeO}_2$ u zavisnosti od temperature.



Slika 7.15. Parametar elementarne ćelije jedinjenja $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ u zavisnosti od temperature.

Tabela 7.4. Rezultati temperaturnog praćenja faznog relaza red-nered u strukturi litijum ferita.

T [°C]	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$		$\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$		$\alpha\text{-LiFeO}_2$	
	[%]	P4 ₃₂ N(Fe _{4b})	Fd-3m N(Fe _{16d})	x	[%]	[%]
650	83(2)	0.07(1)	-	1.23	9(2)	8(1)
680	79(2)	0.09(1)	-	1.16	10(1)	11(2)
700	76(2)	0.15(1)	-	1.07	12(1)	12(1)
720	74(2)	0.16(1)	-	1.12	12(1)	14(2)
730	75(2)	0.26(1)	-	1.18	9(1)	16(2)
740	77(2)	0.43(1)	-	1.25	6(1)	17(1)
750	69(2)	-	1.5	1.20	8(2)	23(2)
760	70(2)	-	1.5	1.24	10(2)	20(2)
775	73(2)	-	1.5	1.33	10(1)	17(1)
800	67(2)	-	1.5	1.25	10(2)	23(2)
α [10^{-6} 1/°C]		0.98(5)	1.1(2)		16.5(9)	0.67(9)

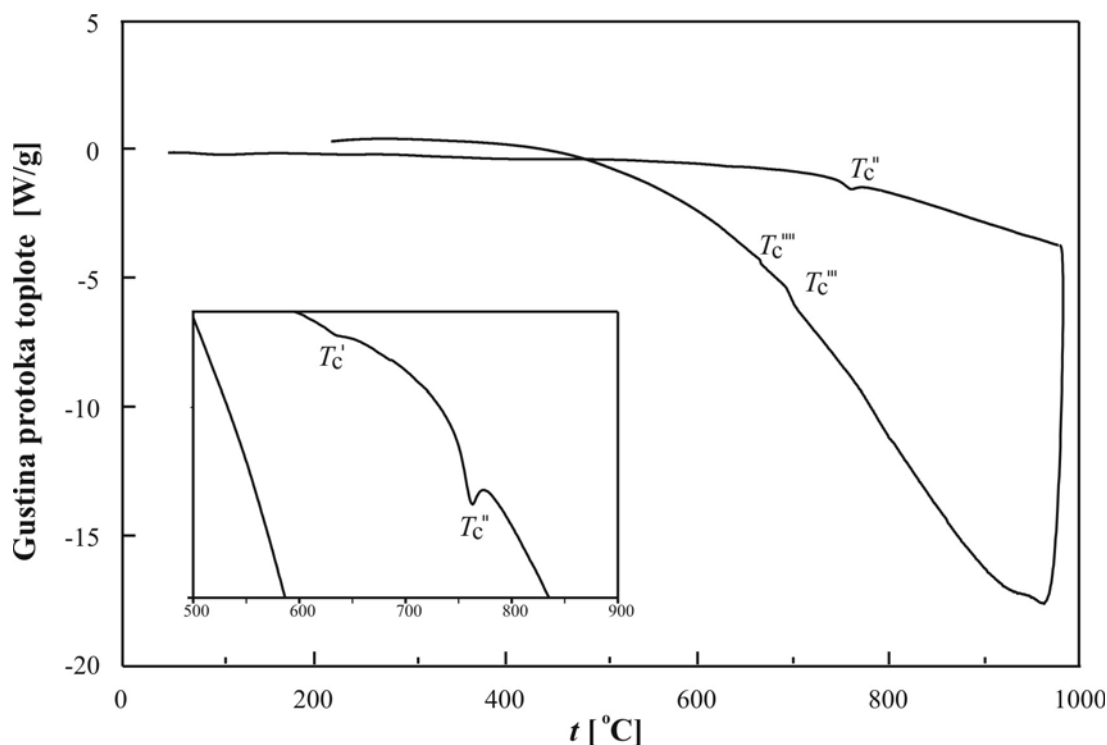
Okupacioni parametri gvožđa i litijuma u oktaedarskim pozicijama u strukturi faze $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ kuplovani su i varirani zajedno na način koji dozvoljava smeštanje oba katjona u oba oktaedarska mesta ali tako da stehiometrija litijum ferita ostane nepromenjena. U tabeli 7.4 date su vrednosti okupacija (N) specijalnih položaja 4b (prostorna grupa $P4_332$) i 16d (prostorna grupa $Fd-3m$) jonima gvožđa. Vrednosti okupacionih parametara slikovito prikazuju proces razuređenja u strukturi litijum ferita. Mehanizam ovog faznog prelaza zasniva se na migraciji katjona između dve podrešetke oktaedarskih položaja (4b i 12d). Migracija jona gvožđa iz položaja 12d u položaj 4b sve je izraženija sa porastom temperature. Okupacioni parametar $N(\text{Fe}_{4b})$ raste od vrednosti 0.07 (650 °C) do vrednosti 0.43 (740 °C) [157]. Istovremeno se odigrava i migracija litijuma u istom iznosu u suprotnom smeru tj. iz položaja 4b u položaj 12d. Drugim rečima, sa porastom temperature razlika između kristalografskih položaja 4b i 12d postaje sve manja sve do temperature faznog prelaza iznad koje je ove dve podrešetke nemoguće razlikovati.

Jedan od rezultata utučnjavanja je i procentualni udeo pojedinih faza u uzorku koji je izračunat pomoću programa Fullprof. Rezultati kvantitativne analize na različitim temperaturama takođe su dati u tabeli 7.4. Proces razuređenja litijum ferita ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$), kao jedne od tri faze prisutne u uzorku S1, praćen je smanjenjem njegovog procentualnog udela i povećanjem procentualnog udela faze $\alpha\text{-LiFeO}_2$. Ustanovljeno je da se količina litijuma ugrađenog u strukturu magnetita menja sa temperaturom kao i da se procentualni udeo $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ faze u uzorku značajno ne menja. Na temperaturama iznad temperature strukturnog faznog prelaza litijum ferita procentualni udeo faza u uzorku S1 približno je isti u granicama greške [157].

7.1.5 Određivanje temperature strukturnog faznog prelaza red-nered kod litijum ferita metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) uzorka urađena je pomoću instrumenta V3.7A TA u intervalu temperatura 20-1000 °C. Uzorak mase ≈ 8 mg grejan je (hlađen) brzinom od 20 °C/min u atmosferi vazduha. Rezultati merenja prikazani su na slici 7.16 na kojoj je uvećano prikazan interval temperatura 500-900 °C. Na DSC krivoj snimljenoj pri zagrevanju postoje dva endotermna pika i to na temperaturama $T_C' = 633$ °C i $T_C'' = 762$ °C (pogledati unutrašnjost slike 7.16 na kojoj je prikazan temperaturski interval 500-900 °C). Prema literaturnim podacima temperatura magnetnog faznog prelaza litijum ferita određena iz DSC merenja iznosi 647 °C [158], dok magnetna merenja daju 640 °C [159]. Zaključak je da temperatura T_C' odgovara magnetnom faznom prelazu (ferimagnetik \rightarrow paramagnetik). Reakcija na temperaturi T_C'' praćena je značajno većim utroškom toplote (entalpijskom promenom) u

odnosu na magnetni fazni prelaz i predstavlja fazni prelaz red-nered u strukturi $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Sve prethodno pomenute brojne vrednosti izmerene su pri zagrevanju uzorka. Pošto i strukturni i magnetni fazni prelaz predstavljaju reverzibilne fazne prelaze detektovani su i pri hlađenju uzorka, ovaj put kao egzotermni procesi. Utvrđeno je da do strukturnog faznog prelaza pri hlađenju dolazi na temperaturi $T_C''' = 700\text{ }^\circ\text{C}$, kao da postoji termički histerezis od $\Delta T \approx 60\text{ }^\circ\text{C}$. Magnetni fazni prelaz pri hlađenju (paramagnetik \rightarrow ferimagnetik) uočen je na temperaturi $T_C'''' = 685\text{ }^\circ\text{C}$ [153].



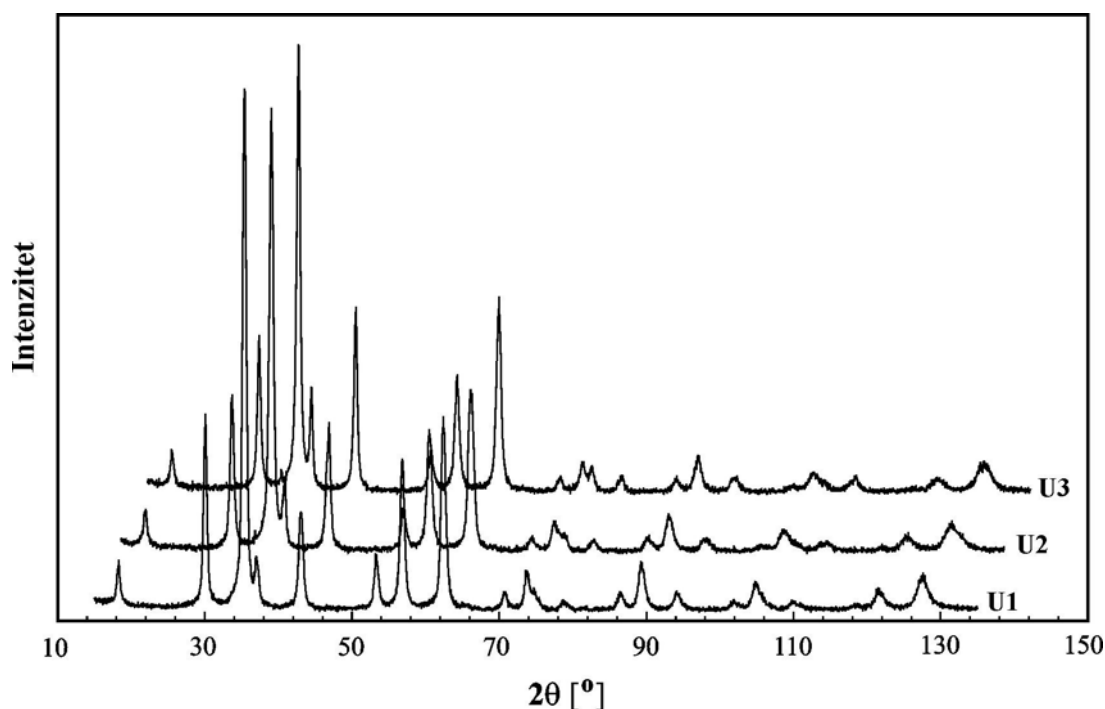
Slika 7.16. DSC kriva snimljena pri zagrevanju/hlađenju uzorka S1.

U zaključku poglavlja 7.1 može se reći da su termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa $\text{Li}(\text{AA})$, $\text{La}(\text{AA})_3$ i $\text{Fe}(\text{AA})_3$ pomešanih u stehiometrijskom odnosu 1:0:5 i 1:0.1:4.9 sintetisani višefazni nanočestični uzorci $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ i $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$. Strukturna analiza feritnih faza prisutnih u ova dva uzorka pokazala je da se katjonska distribucija razlikuje od distribucije voluminoznih ferita. Mikrostrukturna analiza metodom elektronske mikroskopije pokazala je da su čestice sintetisanih uzoraka u srednjem sfernog oblika. Srednja vrednost veličine kristalita, uzorka $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ i $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, određena iz podataka difrakcije X-zraka iznosi $\approx 23\text{ nm}$ i $\approx 11\text{ nm}$, respektivno.

7.2 Strukturne i mikrostrukturne osobine nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO

Osobine voluminoznih Zn-Ni ferita kao što su hemijska stabilnost, visoka Curie-jeva temperatura i veliki specifični otpor omogućavaju primenu pri visokim frekvencijama (npr. u mikrotalasnim uređajima). Termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa $Zn(AA)_2$, $Ni(AA)_2$ i $Fe(AA)_3$ pomešanih u stehiometrijskom odnosu 0.75:0.25:2, 0.5:0.5:2 i 0.25:0.75:2, dobijeni su uzorci označeni sa U1, U2 i U3, respektivno. Uzorci su sintetisani sa ciljem da se ispita mogućnost primene nanočestičnih ferita $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($x = 0.25, 0.5$ i 0.75) u mikrotalasnim uređajima, odnosno da se ispituju njihove strukturne, mikrostrukturne a prvenstveno magnetne osobine.

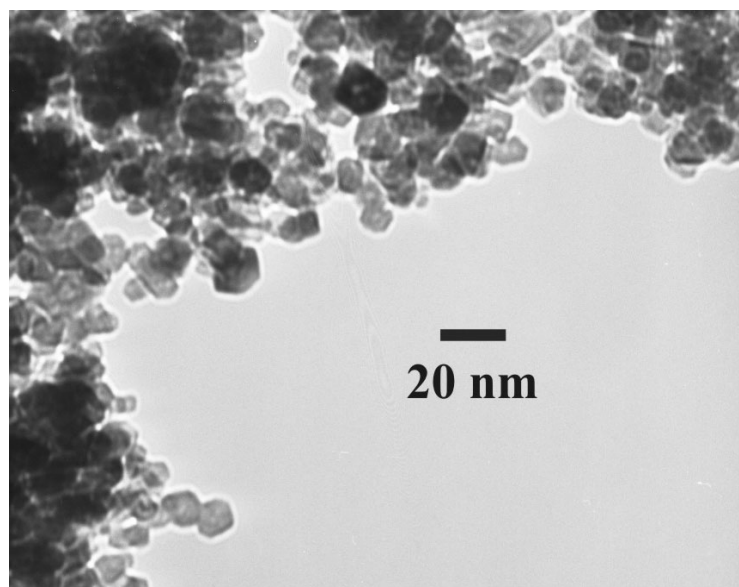
Difraktogrami praha uzoraka U1, U2 i U3 snimljeni su koristeći difraktometar za prah Philips PW 1710. Pri snimanju je korišteno CuK_α zračenje, grafitni monohromator i Xe proporcionalni brojač. Merenja su izvršena u ugaonom intervalu 2θ 15-135 ° sa korakom 0.03 ° i ekspozicijom 15 s. Difraktogrami praha uzoraka U1-U3 prikazani su na slici 7.17. Širina difrakcionih linija na difraktogramima ukazuje da su sintezom dobijeni sitnozrni uzorci. Sve refleksije na difraktogramima praha uzoraka U1, U2 i U3 indeksirane su u očekivanoj prostornoj grupi Fd-3m.



Slika 7.17. Difraktogrami praha uzoraka U1, U2 i U3.

Snimanje ispitivanih uzoraka metodom elektronske mikroskopije izvršeno je u cilju određivanja oblika, veličine i morfologije čestica. Veličina čestica uzoraka U1-U3

okarakterisana je pomoću transmisione elektronske mikroskopije (TEM). Merenja su izvršena na uređaju Philips EM 400. Na slici 7.18 koja prikazuje uzorak U2, snimljen pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa, jasno se uočavaju čestice sa veličinom u intervalu 10-15 nm. Uzorci U1 i U3 takođe su snimljeni pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa. Utvrđeno je da veličina čestica ima približno istu vrednost kao kod uzorka U2. Metoda transmisione elektronske mikroskopije pokazala je da su čestice sva tri uzorka u srednjem sfernog oblika (izotropne).

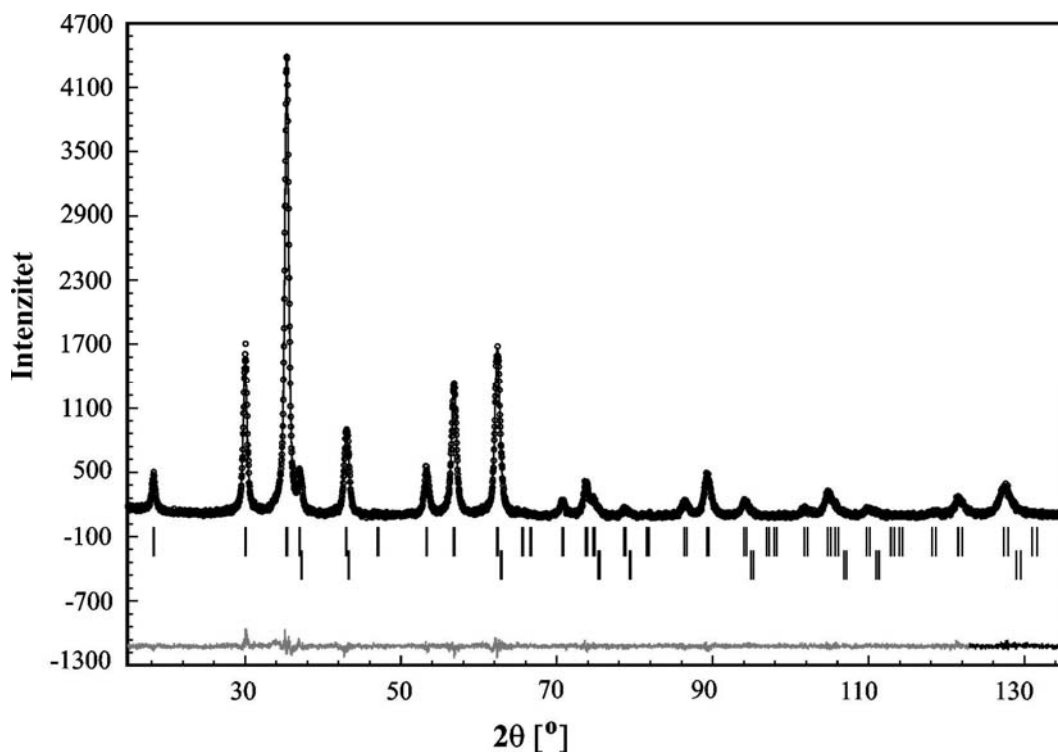


Slika 7.18. Uzorak U2 snimljen pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa.

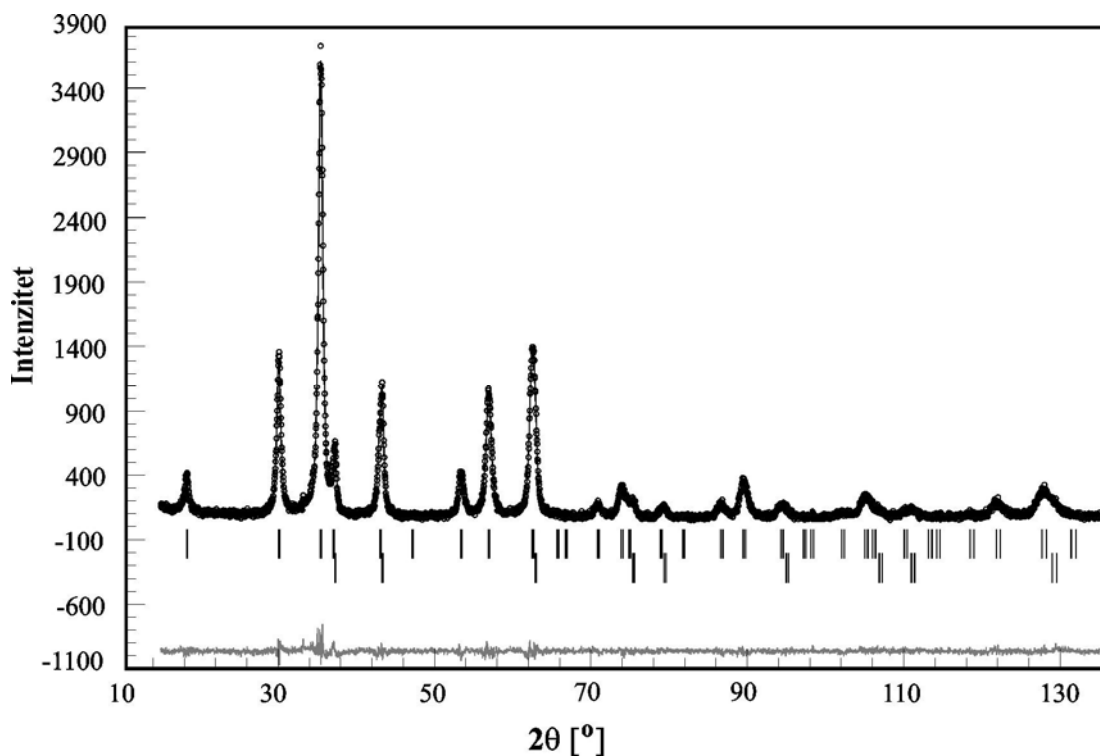
7.2.1 Utačnjavanje kristalnih struktura feritnih faza u nanokompozitnim uzorcima

Rezultati ICP-OES analize sintetisanih uzoraka, prikazani u tabeli 7.6, pokazali su da procentualni sadržaji cinka, nikla i gvožđa odstupaju u odnosu na vrednosti koje su proračunate na osnovu molarnog odnosa acetilacetonato kompleksa pri sintezi. Rezultati ICP-OES analize ukazali su da postoji verovatnoća da je sintezom dobijen višefazni uzorak, kao i na moguću nestehiometriju feritne faze. Odstupanje od stehiometrije kod spinela može biti kako usled deficita katjona tako i usled njihovog suficita. Kao primer može se navesti da kod spinela sa viškom katjona $\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{1.43}\text{O}_4$ [154] i $\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ [155] prisustvo katjona u specijalnom položaju 16c ima za posledicu povećanje intenziteta refleksija (222), (400) i (440). Utačnjavanje difraktograma praha Rietveld-ovom metodom za jednofazni model sa izraženom nestehiometrijom nije dalo zadovoljavajuće rezultate u očekivanoj prostornoj grupi Fd-3m. Pokušaji da se snižavanjem simetrije uz odstupanje od zadate stehiometrije dobije dobro slaganje intenziteta takođe nisu dali rezultate. Utačnjavanja su vršena u podgrupama prostorne grupe Fd-3m i to u romboedarskoj (prostorna grupa R-3m), tetragonalnoj (prostorna grupa $I4_1/amd$) i

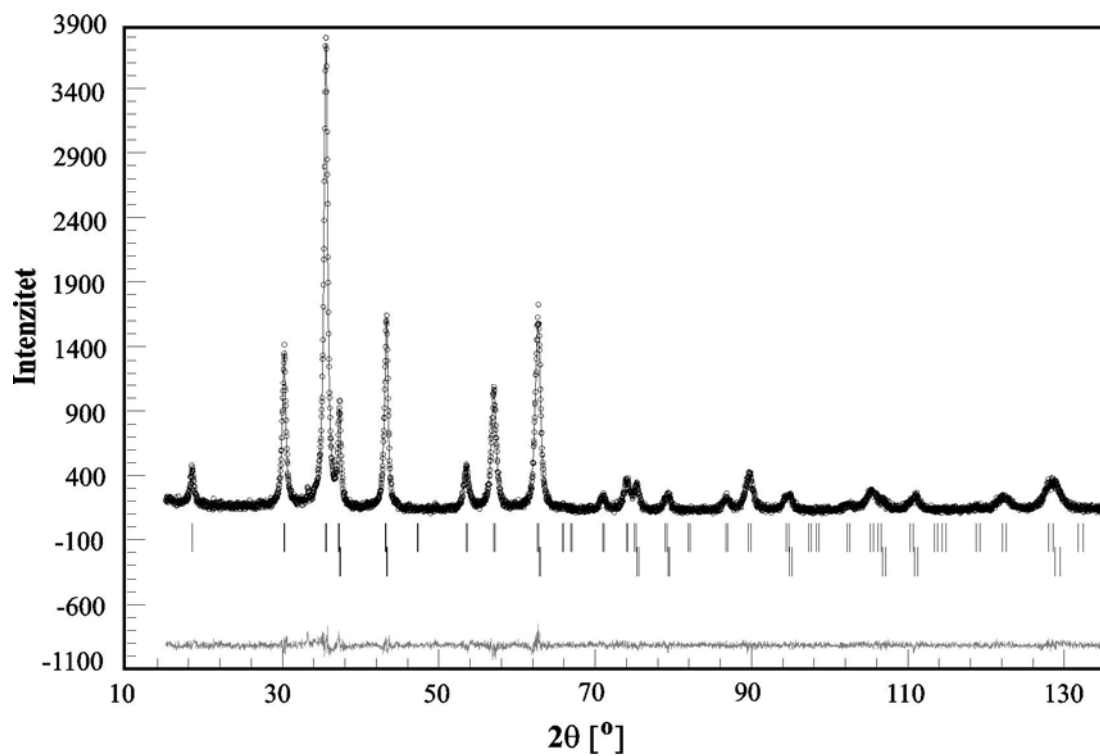
dve ortorombične (prostorna grupa Imma i prostorna grupa Fddd). Pregledom radova sa sličnom tematikom utvrđeno je da prilikom sinteze nikl ferita često nastaje i nikl oksid (NiO) [160]. Nikl oksid kristališe u prostornoj grupi Fm-3m a parametar elementarne ćelije voluminoznog NiO ima vrednost $a \approx 4.18 \text{ \AA}$ (ICSD reg. broj 9866). Položaji najintenzivnijih refleksija NiO na difraktogramu praha veoma su bliski refleksijama feritne faze i to (222), (400) i (440), tako da je prisustvo nikl oksida “na prvi pogled” teško uočljivo. Utačnjavanje difraktograma praha dvofaznim modelom, nestehiometrijski Zn-Ni ferit prostorna grupa Fd-3m + NiO, dalo je zadovoljavajuće rezultate. Početne vrednosti strukturnih parametara zadate su prema podacima preuzetim iz [161] i [162] za spinelnu fazu i NiO respektivno. Bazna linija određena je polazeći od 12 eksperimentalnih tačaka selektovanih u oblasti između difrakcionih linija tako da pokrivaju ceo ugaoni interval snimanja. Asimetrija je modelovana na uglovima manjim od $2\theta = 65^\circ$. Rezultati utičnjavanja prikazani su grafički na slikama 7.19, 7.20 i 7.21, dok su strukturni parametri dobijeni utičnjavanjem dati u tabeli 7.5 za sva tri uzorka. Vertikalne linije na slikama 7.19, 7.20 i 7.21 određuju položaj difrakcionih linija za svaku fazu pojedinačno, jedno ispod drugog.



Slika 7.19. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za dvofazni model (nestehiometrijski Zn-Ni ferit + NiO) za uzorak U1.



Slika 7.20. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za dvofazni model (nestehiometrijski Zn-Ni ferit + NiO) za uzorak U2.



Slika 7.21. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih linija (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za dvofazni model (nestehiometrijski Zn-Ni ferit + NiO) za uzorak U3.

Tabela 7.5. Strukturni parametri feritnih faza u uzorcima U1, U2 i U3.

Uzorak	U1	U2	U3
Faza	$Zn_{0.72}Ni_{0.24}Fe_{1.98}O_4$	$Zn_{0.56}Ni_{0.29}Fe_{2.07}O_4$	$Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4$
Parametar elementarne ćelije [Å]			
spinel	8.4222(1)	8.4123(1)	8.39137(9)
NiO	4.1817(3)	4.1830(1)	4.1806(1)
Koordinate atoma O (32e) x,x,x	0.2581(2)	0.2577(3)	0.2564(2)
Katjon-anjon distance d [Å]			
d(M _{8a} -O)*	1.942(2)	1.933(2)	1.910(2)
d(M _{16d} -O)*	2.039(2)	2.040(2)	2.045(2)
d(M _{8a} -O)**	1.936(7)	1.925(7)	1.902(7)
d(M _{16d} -O)**	2.031(7)	2.031(7)	2.036(7)
Izotropni temperaturski faktori U _{eq} [Å ²]			
U _{8a}	0.0042(3)	0.010(1)	0.0050(5)
U _{16d}	0.0081(3)	0.003(1)	0.0092(4)
U _{32e}	0.0101(7)	0.0100(6)	0.0089(9)
Okupacioni faktori N			
N(Zn) _{8a}	0.1413(6)	0.1101(7)	0.0621(5)
N(Ni) _{8a}	0.0090(6)	0.0219(7)	0.0184(5)
N(Fe) _{8a}	0.0943(6)	0.1115(7)	0.1698(5)
N(Zn) _{16d}	0.0392(6)	0.0295(7)	0.0379(5)
N(Ni) _{16d}	0.0501(6)	0.0501(7)	0.0816(5)
N(Fe) _{16d}	0.3997(6)	0.4059(7)	0.3562(5)

Katjon-anjon dužine veza (d) izračunate: * pomoću Fullprof-a , ** koristeći poznate vrednosti jonskih radijusa i utvrđenu distribuciju katjona.

Vrednost parametra elementarne ćelije feritne faze uzoraka U1, U2 i U3 opada sa povećanjem sadržaja nikla što je u skladu sa očekivanjima obzirom da Ni²⁺ jon ima manji jonski radijus od Zn²⁺ jona.

Kvantitativna fazna analiza uzoraka, izvršena pomoću Fullprof programa, dala je kao rezultat procentualni udeo faza što je poslužilo za određivanje procentualnog sadržaja hemijskih elemenata. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 7.6. Uočljivo je dobro slaganje sa vrednostima ICP-OES analize što zajedno sa zadovoljavajućim vrednostima Bragg-ovog faktora (R_B [%]) za feritne faze u uzorcima U1, U2 i U3 iznosi 1.76, 1.77 i 2.03, respektivno) predstavlja potvrdu validnosti izabranog modela.

Tabela 7.6. Rezultati Fullprof i ICP-OES kvantitativne analize uzoraka U1, U2 i U3.

Uzorak	Udeo faze [%]		Fullprof hemijska analiza [%]			ICP-OES hemijska analiza [%]		
	Spinel	NiO	Fe	Zn	Ni	Fe	Zn	Ni
U1	96.7(3)	3.3(1)	43(2)	18(2)	9(2)	43(2)	17.4(5)	7.6(8)
U2	91.5(5)	8.5(2)	44(2)	13(2)	13(2)	42(2)	12.2(3)	11.8(6)
U3	86.7(3)	13.3(1)	44(2)	9.5(2)	19(2)	42(2)	8.0(4)	17.6(6)

U strukturi voluminoznog cink ferita Zn^{2+} joni zauzimaju tetraedarski 8a položaj, dok u strukturi voluminoznog nikl ferita Ni^{2+} joni zauzimaju oktaedarski 16d položaj [163, 164]. Distribucija katjona u 8a i 16d kristalografskim pozicijama spinelnih faza uzoraka U1-U3 određena je utičnjavanjem okupacionih faktora (N). Zbog činjenice da X-zračenje teško razlikuje ^{26}Fe od ^{28}Ni , kao i ^{28}Ni od ^{30}Zn , okupacioni parametri utičnjavani su na sledeći način. Prvo su utičnjene okupacije cinka i gvožđa u položajima 8a i 16d. Utačnjavanje je izvršeno za oba jona i oba položaja separatno dozvoljavajući prisustvo vakancija u spinelnoj strukturi kao i nestehiometriju. Dobijena vrednost okupacije gvožđa je zatim raspodeljena, shodno zadatom molarnom odnosu pri sintezi, između Fe i Ni. Zatim su na isti način, kao na početku utičnjavanja, varirane vrednosti okupacija za cink i spregnute vrednosti okupacionih parametara nikla i gvožđa u položajima 8a i 16d. U završnoj fazi utičnjavanja okupacioni parametri su spregnuti dozvoljavajući distribuciju svakog katjona u oba položaja (8a i 16d). Prihvatljivost dobijenih rezultata ocenjivana je na osnovu slaganja sa ICP-OES analizom kao i na osnovu vrednosti faktora slaganja pri utičnjavanju. Rezultati dobijeni utičnjavanjem okupacionih parametara pokazali su da u mešovitim Zn-Ni spinelima joni cinka preferentno zauzimaju tetraedarsko 8a mesto, dok joni nikla preferentno zauzimaju oktaedarsku 16d poziciju [165]. Utvrđeno je prisustvo vakancija u strukturi svih mešoviti spinela. Drugim rečima pokazano je da su dobijeni spineli deficitarni katjonima i mogu se prikazati opštom formulom $(Zn,Ni,Fe)_{3-\delta}O_4$ pri čemu parametar δ ima vrednost u intervalu 0.06-0.10 [165].

Hemijska formula spinelne faze određena je nakon što su utačnjene vrednosti okupacionih parametara. Na ovaj način ustanovljeno je da su sintezom dobijeni sledeći mešoviti Zn-Ni feriti: $Zn_{0.72}Ni_{0.24}Fe_{1.98}O_4$ (U1), $Zn_{0.56}Ni_{0.29}Fe_{2.07}O_4$ (U2) i $Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4$ (U3). Pod pretpostavkom da su svi cink i nikel joni dvostruko pozitivni a svi joni gvožđa trostruko pozitivni neutralnost molekula feritnih faza je neodrživa. Pošto je cink stabilan jedino u oksidacionom stanju +2 sledi zaključak da je kod nikla i/ili gvožđa došlo do promene valence. Valentno stanje nikla u tetraedarskom okruženju može biti samo +2, dok u oktaedarskom okruženju nikel može imati valencu +2, +3 i +4 [131]. Pošto se nikel u stanju +4 retko javlja u strukturi spinela odbačena je mogućnost da tokom sinteze dolazi do delimične oksidacije jona nikla is stanja +2 u stanje +4. Valentno stanje gvožđa u oba pomenuta okruženja može biti +2 i +3.

Pod pretpostavkom da jedino dolazi do oksidacije $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ izračunato je da procenat nikla sa valencom +3 iznosi 68%, 46% i 31% u spinelnim fazama uzoraka U1, U2, i U3, respektivno. Uzimajući ove vrednosti u obzir kao i utvrđenu distribuciju katjona izračunate su dužine katjon-anjon veza. Brojne vrednosti jonskih radijusa u odgovarajućem okruženju preuzete su iz [131]. Izračunate vrednosti katjon-anjon dužina veza (d^{**}) date su u tabeli 7.5 zajedno sa vrednostima dobijenim tokom Rietveld-ovog utačnjavanja (d^*). Dobro slaganje pomenutih vrednosti u granicama trostruke vrednosti standardne devijacije potvrđuje pretpostavku delimične oksidacije nikla iz stanja +2 u stanje +3. Uzimajući vrednosti dužina katjon-anjon veza koje su dobijene tokom Rietveld-ovog utačnjavanja kao referentne, sve izračunate vrednosti su pomerene ka manjim vrednostima što je protumačeno kao znak da treba uračunati i delimičnu redukciju gvožđa. Pod pretpostavkom da sav nikel u oktaedarskim pozicijama ima valencu +3, izračunato je da bi kod spinelnih faza uzoraka U1 i U2 manje od 5% jona gvožđa pretrpelo redukciju, dok je za uzorak U3 taj procenat veći i iznosi 10%. Uračunavajući i ovu promenu valence ponovo su izračunate dužine veza. Pokazalo se da se i ovako izračunate dužine veza dobro slažu sa vrednostima dobijenim tokom Rietveld-ovog utačnjavanja (d^*). Zaključeno je da dolazi do parcijalne oksidacije nikla pri čemu procenat Ni^{3+} jona raste sa porastom koncentracije nikla u spinelu. Verovatnoća da pri sintezi dolazi do delimične redukcije gvožđa is stanja +3 u stanje +2 je mala ali se ovaj proces ne može isključiti iz razmatranja.

7.2.2 Određivanje mikrostrukture nanokompozitnih uzoraka iz podataka difrakcije X-zraka

Mikrostrukturna analiza iz podataka difrakcije X-zraka izvršena je polazeći od pretpostavke da na širenje linija na difraktogramu praha utiču istovremeno i mikronaprezanje i mala veličina čestica. Uzimajući u obzir da su uzorci nanokompozitni materijali u kojima specijalne položaje 8a i 16d zauzimaju tri vrste katjona a priori je očekivano anizotropno širenje

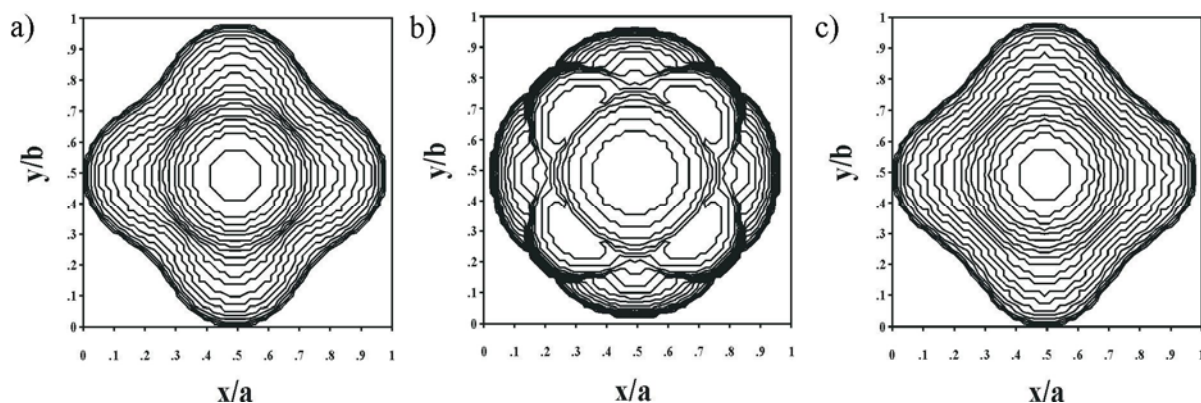
difrakcionih linija usled efekta naprezanja. Mikrostruktorna analiza izvršena je utaćnjavanjem profilnih parametara TCH-pV funkcije pri čemu je anizotropija naprezanja modelovana izrazom četvrtog stepena poznatom kao Stephens-ov izraz [80]. Pošto spineli kristališu u prostornoj grupi $Fd-3m$, Laue klasa $m\bar{3}m$, utaćnjavani su koeficijenti S_{400} i S_{200} kao i parametar ξ koji opisuje Lorentz-ov doprinos naprezanju. Instrumentalno širenje difrakcionih linija opisano je parametrima instrumentalne rezolucione funkcije. Vrednosti parametara instrumentalne rezolucione funkcije za difraktometar Philips PW 1710 date su prethodno na strani 70. Dobijene vrednosti profilnih faktora slaganja iznose za uzorak U1: $R_p = 11\%$, $R_{wp} = 12.4\%$, $\chi^2 = 1.19$ i $DW = 1.71$. Za uzorak U2 profilni faktori slaganja iznose: $R_p = 12.3\%$, $R_{wp} = 13.3\%$, $\chi^2 = 1.27$ i $DW = 1.63$, dok za uzorak U3 iznose: $R_p = 13.7\%$, $R_{wp} = 13.9\%$, $\chi^2 = 1.26$ i $DW = 1.60$.

Brojne vrednosti utaćnjavanih profilnih parametara kao i srednja vidljiva veličina kristalita i srednje maksimalno naprezanje dati su u tabeli 7.7. Standardna devijacija za dobijenu vrednost veličine čestica veoma je mala što je ukazalo da su čestice u srednjem sfernog oblika odnosno da je anizotropija oblika zanemarljiva. Srednja vidljiva veličina čestica mešovutih Zn-Ni ferita iznosi ≈ 15 nm što je manje u poređenju sa vrednošću za $ZnFeO_4$ ($277(10)$ Å) [166] koji je dobijen istom metodom sinteze. Obzirom da se na snimcima uzoraka U1-U3 dobijenim pomoću transmisiona elektronske mikroskopije uočavaju čestice veličine 10-15 nm zaključeno je da se čestice sastoje od jednog kristalita. Maksimalno naprezanje ima najveću vrednost za spinelnu fazu $Zn_{0.72}Ni_{0.24}Fe_{1.98}O_4$ uzorka U1. Anizotropija širenja difrakcionih linija usled efekta naprezanja spinelne faze uzorka U2 je mala, dok je kod spinelnih faza uzoraka U1 i U3 približno ista i iznosi 10% [165].

Vidljiva veličina kristalita kao i naprezanje u različitim kristalografskim pravcima mogu biti rekonstruisani na osnovu vrednosti koeficijenata sfernih harmonika odnosno koeficijenata Stephens-ovog izraza (4.31) za opisivanje mikronaprezanja. U tu svrhu koristi se program GFOURIER [167], koji je kao i Fullprof sastavni deo programskog paketa WINPLOT [168]. Srednji “oblik” odnosno naprezanje u različitim kristalografskim pravcima mogu se, pomoću ovog programa, prikazati u tri dimenzije ili pak dvodimenzionalno preko projekcije na različite kristalografske ravni. Na slici 7.22 prikazana je projekcija trodimenzionalnog tela koje reprezentuje “srednje maksimalno naprezanje” spinelnih faza u uzorcima U1-U3 na (001) kristalografsku ravan. Sa slike 7.22 je uočljivo da je naprezanje kristalne strukture najveće u pravcima kristalografskih osa.

Tabela 7.7. Profilni i mikrostrukturni parametri za feritne faze u uzorcima U1, U2 i U3 određeni iz podataka difrakcije X-zraka.

Uzorak	U1	U2	U3
Faza	$Zn_{0.72}Ni_{0.24}Fe_{1.98}O_4$	$Zn_{0.56}Ni_{0.29}Fe_{2.07}O_4$	$Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4$
Profilni parametri			
U	0.02(2)	0.20(5)	0.21(4)
X	0.07(2)	0.16(7)	0.23(3)
Y	0.271(8)	0.33(1)	0.33(1)
IG	0.071(2)	0.063(4)	0.009(3)
Parametri asimetrije			
Asy1	-0.08(1)	-----	0.062(2)
Asy3	0.18(4)	0.097(5)	-----
Koeficijenti Stephens-ovog izraza za opisivanje napreznja			
S_{400}	0.068(7)	-0.22(6)	0.14(4)
S_{200}	-0.04(2)	0.4(1)	-0.5(1)
ξ	0.70(2)	0.4(2)	0.05(5)
Srednja vidljiva veličina kristalita [nm]	14.736 (7)	13.19 (1)	16.165 (7)
Srednje maksimalno napreznje $\cdot 10^4$	17(2)	32(2)	31(3)



Slika 7.22. Projekcija trodimenzionalnog tela koje reprezentuje "srednje maksimalno napreznje" na (001) kristalografsku ravan: a) $Zn_{0.72}Ni_{0.24}Fe_{1.98}O_4$, b) $Zn_{0.56}Ni_{0.29}Fe_{2.07}O_4$, c) $Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4$.

U zaključku poglavlja 7.2 može se reći da termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa $Zn(AA)$, $Ni(AA)_3$ i $Fe(AA)_3$ pomešanih u različitim stehiometrijskim odnosima nastaju nanokompoziti $Zn_xNi_yFe_2O_4/NiO$. Strukturna analiza feritnih faza nanokompozitnih uzoraka pokazala je da se katjonska distribucija razlikuje od distribucije voluminoznih ferita. Elektronskom mikroskopijom ustanovljeno je da su čestice uzoraka u srednjem sfernog oblika, dok je mikrostrukturnom analizom iz podataka difrakcije X-zraka ustanovljena anizotropija naprezanja.

8 MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNIH FERITA DOBIJENIH IZ ACETILACETONATO KOMPLEKSA

Magnetne osobine voluminoznih ferita dosta su proučavane u proteklih pola veka stoga nanočestični spineli-feriti predstavljaju dobar primer za proučavanje nanomagnetizma i upoređivanje magnetnih osobina nanočestičnih i voluminoznih materijala. Istraživanje nanomagnetizma feritnih materijala je aktuelno o čemu svedoči veliki broj naučnih publikacija.

U ovoj glavi prikazani su rezultati ispitivanja zavisnosti magnetizacije od temperature i jačine magnetnog polja kod nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ i nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO.

8.1 Magnetne osobine nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$

U okviru ovog poglavlja prikazani su rezultati ispitivanja magnetnih osobina nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ dobijenih iz acetilacetonato kompleksa. Uzorci $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ i mešoviti Zn-Mn feriti, $Zn_{0.70}Mn_{0.23}Fe_{1.89}O_4$ (M1), $Zn_{0.41}Mn_{0.50}Fe_{1.84}O_4$ (M2) i $Zn_{0.18}Mn_{0.67}Fe_{1.85}O_4$ (M3), dobijeni su termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa $Zn(AA)_2$, $Mn(AA)_2$ i $Fe(AA)_3$ pomešanih u stehiometrijskom odnosu 1:0:2, 0:1:2, 0.75:0.25:2, 0.5:0.5:2, 0.25:0.75:2, respektivno. Razmatran je uticaj katjonske distribucije, jačine L-S sprege, veličine čestica, anizotropije mikrostrukturnih parametara, jačine spoljašnjeg magnetnog polja, međučestičnih i unutarčestičnih interakcija na magnetne osobine.

8.1.1 Zavisnost magnetizacije nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ od temperature

Ispitivanje statičkih magnetnih osobina nanočestičnih spinela $Zn_xMn_yFe_zO_4$ izvršeno je pomoću MPMS XL-5 SQUID magnetometra. Krive magnetizacije su snimljene nakon hlađenja u nultom polju, u tzv. ZFC režimu (zero-field-cooled), za sve uzorke u intervalu temperatura 2-350 K. U istom temperaturskom intervalu merena je i magnetizacija nakon hlađenja u magnetnom polju, tzv. FC režim (field-cooled), jačine $H = 100$ Oe za sve uzorke. Za uzorak M1 izvršena su i merenja magnetizacije u ZFC i FC režimima za različite jačine spoljašnjeg magnetnog polja u intervalu 0.1-2 kOe.

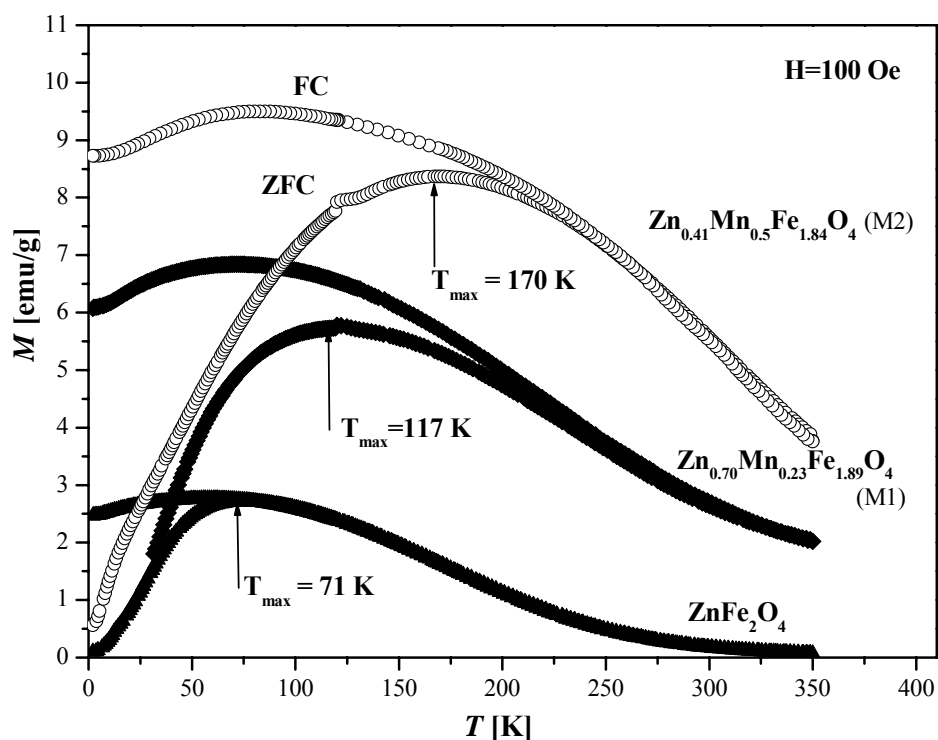
U nultom magnetnom polju rezultujući magnetni moment nanočestice usmeren je u pravcu tzv. ose lake magnetizacije. Zbog slučajne orijentacije nanočestica u prostoru rezultujući magnetni moment uzorka jednak je nuli iako u okviru svake čestice postoji magnetno uređenje. Pri hlađenju u nultom polju (ZFC režim) rezultujući magnetni moment čestice ne menja pravac u odnosu na pravac ose lake magnetizacije. Kada se na niskim temperaturama, reda veličine nekoliko K, uključi spoljašnje magnetno polje zbog orijentacije dela čestica u pravcu primenjenog polja rezultujuća magnetizacija uzorka različita je od nule. Sa porastom temperature raste i rezultujući magnetni moment sve do temperature maksimuma T_{\max} koja za datu jačinu magnetnog polja predstavlja temperaturu blokiranja $T_{\max} \equiv T_B$ za prelaz iz superparamagnetnog u blokirano stanje ili pak temperaturu zamrzavanja ($T_{\max} \equiv T_{coll}$) za prelaz iz superparamagnetnog stanja u kolektivno stanje (stanje spinskog stakla ili superferomagnetno stanje) [169]. Daljim porastom temperature, iznad T_{\max} , magnetizacija uzorka opada.

Na temperaturama ispod T_{\max} termička energija nije dovoljna za prevazilaženje energetske barijere magnetne anizotropije koja je odgovorna za blokiranje (zamrzavanje) magnetnog momenta čestice u pravcu ose lake magnetizacije. Sa porastom temperature raste broj čestica kod kojih termička energija postaje dovoljna za deblokiranje (odmrzavanje) magnetnih momenata i njihovo usmeravanje u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja, što se detektuje kao porast magnetizacije uzorka. Na temperaturi T_{\max} magnetni momenti svih čestica su deblokirani (odmrznuti) tj. sve čestice se nalaze u tzv. superparamagnetnom stanju i magnetizacija ima maksimalnu vrednost. Magnetni momenti čestica u superparamagnetnom stanju precesiraju oko pravca spoljašnjeg magnetnog polja. Ova pojava naziva se superparamagnetna relaksacija. Daljim porastom temperature iznad T_{\max} nanočestični materijal ponaša se u skladu sa Curie-jevim zakonom tj. magnetizacija uzorka opada. Magnetno uređenje i dalje postoji unutar nanočestica, ali se čestice ponašaju kao paramagnetni atomi sa ogromnim magnetnim momentom. Dokaz o postojanju magnetnog uređenja unutar čestice na temperaturama iznad T_{\max} dobijen je na osnovu rezultata eksperimenta neutronskega rasejanja [170, 171].

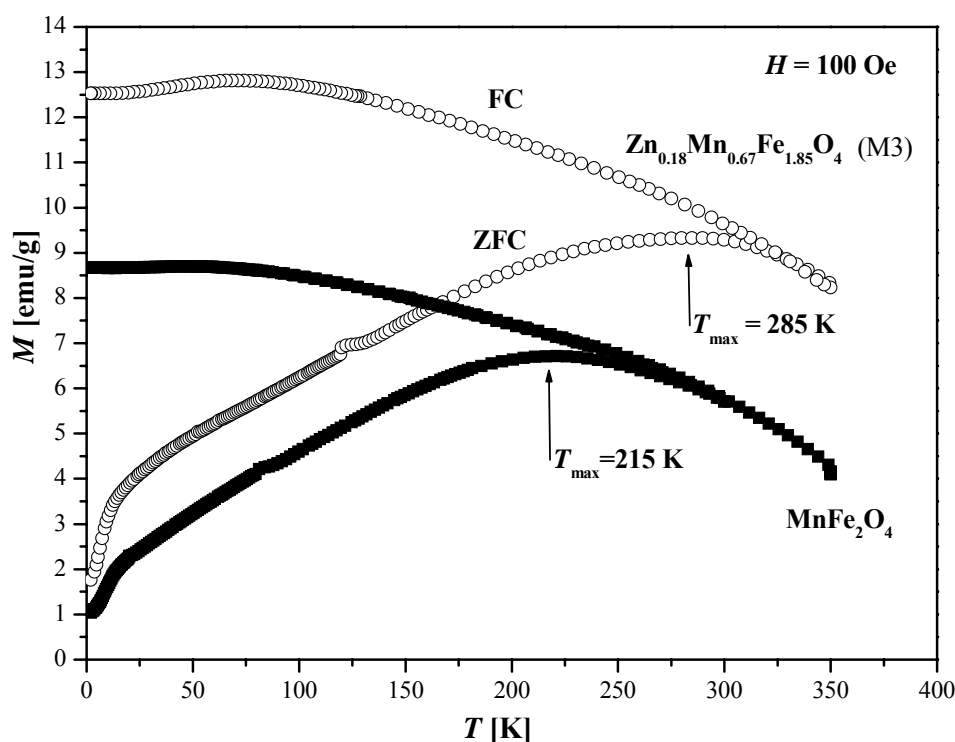
Ako se nanočestični uzorak, na sobnoj temperaturi, nalazi u magnetnom polju magnetni momenti čestica usmereni su u određenoj meri u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Pri hlađenju nanočestičnog materijala u magnetnom polju (FC režim) magnetni momenti bivaju sve više usmereni u pravcu polja i magnetizacija uzorka raste i iznad temperature blokiranja (zamrzavanja). Treba napomenuti da se u eksperimentu ne meri porast magnetizacije pri hlađenju uzorka već se nakon hlađenja uzorka u magnetnom polju meri magnetizacija pri zagreivanju. Ustanovljeno je da sa porastom temperature FC magnetizacija ili konstantno opada

ili pak na određenoj temperaturi dostiže maksimalnu vrednost. Tendencija opadanja FC krive sa porastom temperature (kao kod paramagnetika) ustanovljena je za ansamble neinteragujućih čestica bez naprezanja [172]. Pojava maksimuma na FC krivoj magnetizacije pripisuje se ili prisustvu međučestičnih dipol-dipol interakcija ili pak nastaje kao posledica izmenske interakcije [173]. Maksimum na FC krivoj ustanovljen je i kod uzoraka sa izraženom temperaturnom zavisnošću konstante anizotropije K [173].

Temperaturna zavisnost ZFC krive magnetizacije i FC krive magnetizacije u magnetnom polju jačine $H = 100$ Oe prikazana je na slikama 8.1 i 8.2. Uočljivo je da se iznad određene temperature krive u oba režima poklapaju. Temperatura na kojoj se ZFC i FC krive magnetizacije razdvajaju naziva se temperatura ireverzibilnosti T_{ir} ($T_{ir} > T_{max}$). Temperatura ireverzibilnosti definisana je kao temperatura na kojoj je $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{ZFC}$ manje od 1%. Pojava razdvajanja FC i ZFC krivih na temperaturama ispod T_{ir} kao i maksimum na ZFC krivoj magnetizacije karakteristična je kako za prelaz iz superparamagnetnog u blokirano stanje tako i za prelaz superparamagnetno - kolektivno stanje.



Slika 8.1. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju 100 Oe za uzorke $ZnFe_2O_4$, $Zn_{0.70}Mn_{0.23}Fe_{1.89}O_4$ (M1) i $Zn_{0.41}Mn_{0.50}Fe_{1.84}O_4$ (M2).



Slika 8.2. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju 100 Oe za uzorke $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ (M3) i MnFe_2O_4 .

Rezultati merenja pokazuju da ZFC kriva magnetizacije svih uzoraka opada sa smanjenjem temperature ispod T_{max} , dok FC kriva magnetizacije ima tendenciju porasta na temperaturama ispod T_{ir} sve do maksimalne vrednosti nakon koje opada. Izuzetak predstavlja uzorak mangan ferita kod kojeg FC kriva magnetizacije monotono opada sa porastom temperature u merenom intervalu temperatura. Razlika u brzinama hlađenja i grejanja tokom FC eksperimenta može biti uzrok pojave FC maksimuma [174]. Da bi se eliminisao ovaj uzrok izvršena su dodatna merenja na uzorku M1 sa konstantnom brzinom hlađenja/grejanja, ali je isti oblik FC krive dobijen.

Ustanovljeno je da vrednost T_{max} kod nanočestičnih ferita $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ raste sa porastom količine mangana u uzorcima, izuzetak predstavlja mangan ferit. Mnogi faktori utiču na vrednost T_{max} kod nanočestičnih sistema, uključujući strukturne i mikrostrukturne parametre kao i međučestične interakcije (dipol-dipol interakcije ili interakcije izmene).

Mikrostrukturna analiza uzoraka nanočestičnih ferita $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ izvršena na osnovu podataka difrakcije X-zraka pokazala je da se uzorci sastoje od čestica približno sfernog oblika, kao i da je širenje difrakcionih linija usled mikronaprezanja anizotropno pri čemu je anizotropija

zraženija kod binarnih nego kod mešovutih spinela [166]. Anizotropija oblika stoga može biti zanemarena, dok magnetnu anizotropiju usled naprežanja treba uzeti u razmatranje. U tabeli 8.1 date su srednje vrednosti veličine kristalita i mikronaprežanja za ispitivane uzorke preuzete iz [166]. Veličina i morfologija čestica uzorka M1 određeni su metodom transmisiona elektronske mikroskopije. TEM metodom ustanovljen je približno sferni oblik čestica uzorka M1 sa prečnikom u intervalu 13-22 nm. Upoređivanjem srednje veličine kristalita koja je dobijena iz podataka difrakcije X-zraka (tabela 8.1) sa veličinom čestica određenom TEM metodom zaključeno je da su nanočestice uzorka M1 u proseku izgrađene od jednog kristalita. Za ostale uzorke je pretpostavljeno da su čestice u najvećem broju monokristalitne.

Tabela 8.1. Mikrostrukturni parametri uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$ dobijeni iz podataka difrakcije X-zraka pomoću programa Fullprof [166].

Uzorak	ZnFe ₂ O ₄	M1	M2	M3	MnFe ₂ O ₄
Srednja veličina kristalita [nm]	27.7(10)	14.6(7)	14.6(2)	20.4(1)	12.8(4)
Srednje naprežanje · 10 ³	1.4(3)	1.5(2)	2.6(1)	2.4(1)	4.0(4)

Na magnetne osobine nanočestičnih materijala značajno utiče veličina čestica [175]. Eksperimentalno je ustanovljeno da veće čestice poseduju veću energiju anizotropije samim tim i višu temperaturu blokiranja/zamrzavanja [171, 176-178]. Prema Stoner-Wohlfarth-ovom [179] modelu energija anizotropije raste sa povećanjem veličine čestica što se posredno odražava na porast temperature maksimuma ZFC krive. Uzrok ove pojave leži u postojanju magnetno neuređenog (neaktivnog) omotača nanočestice. Naime, kod magnetnih nanočestičnih materijala razlikuje se magnetno uređeno jezgro čestice i neuređen omotač koji se nalazi u stanju koje nalikuje stanju spinskog stakla. Sa porastom veličine nanočestica opada odnos površine i zapremine, drugim rečima jača uticaj magnetno uređenog jezgra čestice u odnosu na neuređen tanak sloj na površini te ukupni magnetni moment čestice raste. Što je veći magnetni moment čestice veća je i energija anizotropije a samim tim raste i temperatura (T_{max}) na kojoj je ukupna energija čestice dovoljna za prevazilaženje energetske barijere magnetne anizotropije.

Veličina kristalita, određena iz podataka difrakcije X-zraka, kod ispitivanih uzoraka varira od 13 nm do 28 nm. Uzorci sa manganom imaju veoma bliske vrednosti veličine kristalita (13-15 nm), izuzev uzorka M3 sa većom veličinom čestica (20 nm). Najveća vrednost temperature maksimuma izmerena za uzorak M3 posledica je veće vrednosti veličine čestica uzorka M3 u odnosu na ostale uzorke sa manganom. Uzorak ZnFe₂O sa najvećom veličinom čestica ima najmanju temperaturu maksimuma ZFC krive, što je pokazatelj da veličina čestica

nije jedini i presudni parametar koji utiče na temperaturu maksimuma. Ovakav rezultat može se objasniti polazeći od poznatih činjenica da je voluminozni cink ferit anti feromagnetik na temperaturama ispod 9.5 K (prisutna je negativna B-B interakcija), dok je za mešovite Zn-Mn ferite ustanovljeno da spadaju u grupu ferimagnetika. Rietveld-ova analiza je pokazala da je distribucija katjona kod nanočestičnog cink ferita normalna, isto kao kod voluminoznog, sa magnetnim Fe^{3+} jonima smeštenim u oktaedarskim B pozicijama [166]. Bez obzira na najveću veličinu čestica, nanočestični cink ferit, zbog negativne B-B interakcije koja favorizuje antiparalelnu orijentaciju magnetnih momenata Fe^{3+} jona u B položajima, ima najmanju vrednost magnetnog momenta rešetke a samim tim i najmanju temperaturu maksimuma ZFC krive [180].

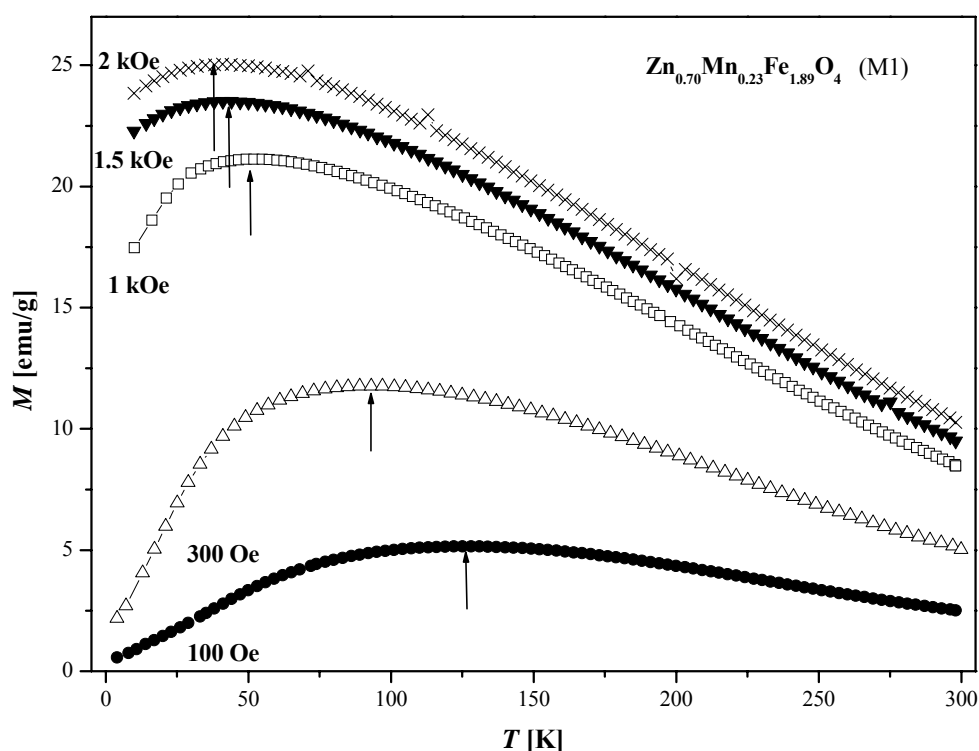
Pored veličine čestica na temperaturu maksimuma ZFC krive ispitivanih uzoraka utiče i magnetno uređenje u okviru A i B podrešetke koje je određeno hemijskim sastavom (vrstom magnetnih jona), stehiometrijom (količinom magnetnih jona), i distribucijom magnetnih jona u položajima kristalne rešetke. Uticaj magnetnog uređenja u okviru A i B podrešetki na temperaturu maksimuma ZFC krive može se posmatrati na uzorcima sa približno jednakom veličinom čestica. Naime, za čestice istih dimenzija važi da što je veći magnetni moment rešetke veći je i magnetni moment čestice a samim tim i temperatura maksimuma ZFC krive. Prema veličini kristalita datoj u tabeli 8.1 uzorci se mogu podeliti u dve grupe. Bliske vrednosti veličine kristalita imaju zorci M1, M2 i MnFe_2O_4 , dok drugu grupu uzoraka čine ZnFe_2O_4 i M3. Kod obe grupe uočava se porast temperature maksimuma sa povećanjem sadržaja mangana. Shodno činjenicama poznatim za voluminozne $\text{M}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M-metal) [32, 33] ovakav rezultat je očekivan. Na osnovu ovog rezultata može se pretpostaviti da i kod ispitivanih nanočestičnih $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ spinela povećanje sadržaja mangana ima za posledicu porast magnetnog momenta rešetke. Distribucija katjona za sve ispitivane nanočestične uzorke je ista: katjoni cinka i mangana zauzimaju isključivo tetraedarske pozicije, dok su katjoni gvožđa smešteni isključivo u oktaedarska mesta [166]. Kod uzoraka sa malim sadržajem mangana dominantna je negativna B-B interakcija koja favorizuje antiparalelnu orijentaciju magnetnih momenata jona gvožđa. Magnetni moment B podrešetke približno je jednak nuli, a ukupni magnetni moment približno jednak magnetnom momentu A podrešetke. Sa povećanjem sadržaja mangana raste i uticaj A-B interakcije. Polazeći od vrednosti magnetnih momenata nanočestica mogu se izračunati vrednosti magnetnog momenta rešetke na osnovu kojih se može samo pretpostaviti da li i kada A-B interakcija postaje dominantna, o čemu će kasnije biti reči.

Magnetokristalna anizotropija zavisi i od jačine L-S sprege. Uticaj L-S sprege na temperaturu maksimuma ZFC krive zavisi od vrste, količine i distribucije magnetnih jona u kristalnoj strukturi kao i od lokalnog kristalnog polja. Vrsta i količina magnetnih jona određeni su hemijskim sastavom i stehiometrijom uzoraka. Ispitivani uzorci sadrže sledeće magnetne

jone: Mn^{2+} , Mn^{4+} i Fe^{3+} . Pošto joni Mn^{2+} i Fe^{3+} imaju istu elektronsku konfiguraciju ($S = 5/2$, $L = 0$) sa orbitalnim magnetnim momentom jednakim nuli za L-S spregu uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$ odgovorni su samo Mn^{4+} joni ($S = 3/2$, $L = 3$) [181]. Magnetni joni nalaze se u oktaedarskom odnosno tetraedarskom kristalnom polju jona kiseonika. Uticaj ovog kristalnog polja slab je u poređenju sa spin-orbitalnom interakcijom te ne dolazi do sparivanja elektrona i obrazovanja niskospinskog stanja. Distribucija magnetnih jona ista je kod svih uzoraka pa je isti i uticaj ovog faktora na jačinu L-S sprege.

Što je veća koncentracije Mn^{4+} jona u uzorku jači je uticaj L-S sprege na magnetokristalnu anizotropiju. U odnosu na ukupan broj magnetnih jona procentualna zastupljenost Mn^{4+} jona u uzorcima mešovutih Zn-Mn spinela iznosi: M1 (9%), M2 (13.7%) i M3 (11.7%) te se jačina L-S sprege pomenutih uzoraka može smatrati približno istom. Uzorci cink ferita i mangan ferita ne sadrže Mn^{4+} jone. Posmatranjem parova uzoraka cink ferit - M1 i M3 - mangan ferit može se zaključiti da kod pomenutih parova uzoraka sa porastom procentualnog sadržaja mangana dolazi do jačanja odnosno slabljenja L-S sprege. Iako su eksperimentalni rezultati u skladu sa činjenicom da jačanje L-S sprege ima za posledicu povećanje temperature maksimuma i obrnuto [171, 182], promena jačine L-S sprege kod pomenutih parova uzoraka verovatno nije dovoljna da značajno utiče na promenu temperature maksimuma ZFC krive. Presudan uticaj na magnetnu anizotropiju ispitivanih $Zn_xMn_yFe_zO_4$ spinela imaju drugi faktori od kojih su neki već pomenuti kao veličina čestica i magnetno uređenje u okviru A i B podrešetki [180].

Na vrednost T_{max} značajan uticaj, pored pomenutog, ima i spoljašnje magnetno polje kao i prisutne međučestične i unutarčestične jezgro-omotač interakcije. Poznato je da sa porastom jačine magnetnog polja temperatura maksimuma ZFC krive opada [176, 177, 183]. Do deblokiranja (odmrzavanja) dolazi kad ukupna energija čestice postane dovoljna za prevazilaženje energetske barijere magnetne anizotropije koja je odgovorna za blokiranje (zamrzavanje) magnetnog momenta čestice u pravcu ose lake magnetizacije. Sa porastom jačine magnetnog polja raste ukupna energija čestice, tako da do deblokiranja (odmrzavanja) dolazi na nižim temperaturama. Uticaj spoljašnjeg magnetnog polja na temperaturu maksimuma ZFC krive magnetizacije ispitan je na uzorku M1. Dobijene ZFC krive magnetizacije prikazane su na slici 8.3 na kojoj su položaji T_{max} označeni strelicama. Jasno se uočava (slika 8.3) da sa porastom magnetnog polja dolazi do pomeranja maksimuma ZFC krive magnetizacije ka nižim temperaturama.

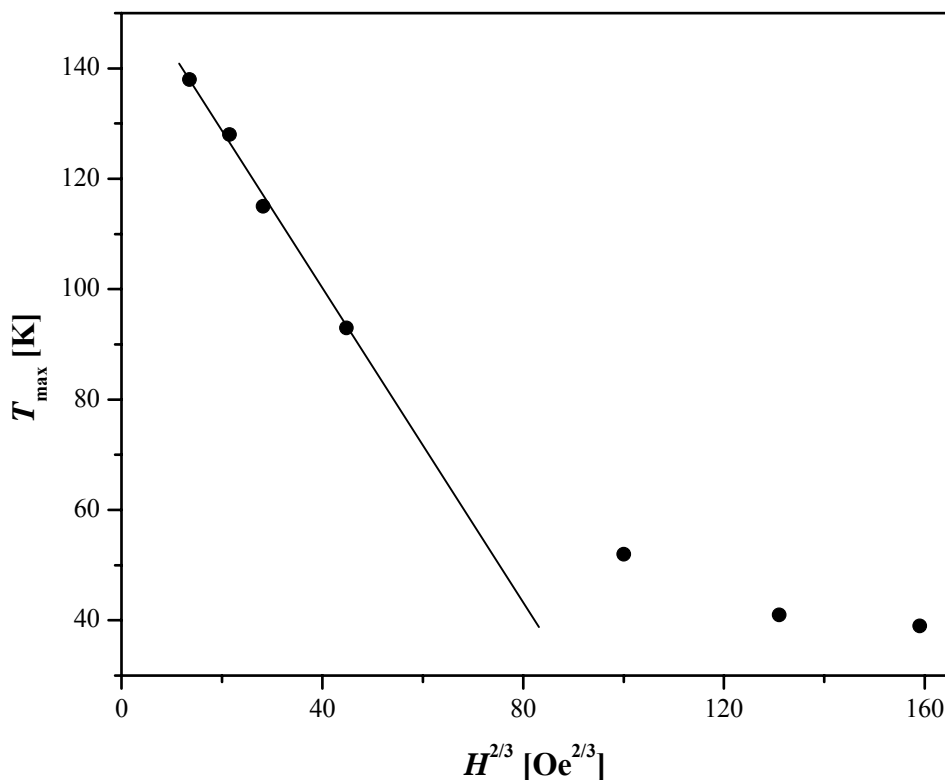


Slika 8.3. Temperaturna zavisnost ZFC krive magnetizacije uzorka M1 za vrednosti magnetnog polja $100 \text{ Oe} \leq H \leq 2 \text{ kOe}$.

Grafička zavisnost T_{\max} od $H^{2/3}$ prikazana na slici 8.4 pokazuje da T_{\max} linerano opada sa smanjenjem $H^{2/3}$ u oblasti slabih polja $H \leq 300 \text{ Oe}$. Linearna zavisnost data je Almeida-Thouless-ovim zakonom koji u analitičkom obliku glasi [184]:

$$H \sim [1 - (T_{\max}(H)/T_0)]^{3/2}. \quad (8.1)$$

Važenje Almeida-Thouless-ovog zakona pokazano je kod velikog broja sistema sa međučestičnim interakcijama, kao što su: spinska stakla - kao primer može poslužiti CuMn [185], amorfni materijali - Fe_2O_3 u amorfnom obliku [186]; nanokristalni materijali – nikel ferit [187], kao i kod nanočestičnih materijala - $\text{Fe}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ [188], Fe_3O_4 [183]. Ekstrapolacijom linearne zavisnosti, $T_{\max}(H^{2/3})$ za uzorak M1, do preseka sa T osom dobijena je vrednost od $T_0 = 160 \text{ K}$. Pošto Almeida-Thouless-ov zakonom važi za sisteme sa međučestičnim interakcijama dobijena vrednost predstavlja temperaturu faznog prelaza iz superparamagnetnog stanja u kolektivno stanje tj. temperaturu zamrzavanja u nultom polju ($T_0 \equiv T_{\text{coll}(H=0)}$) [180].

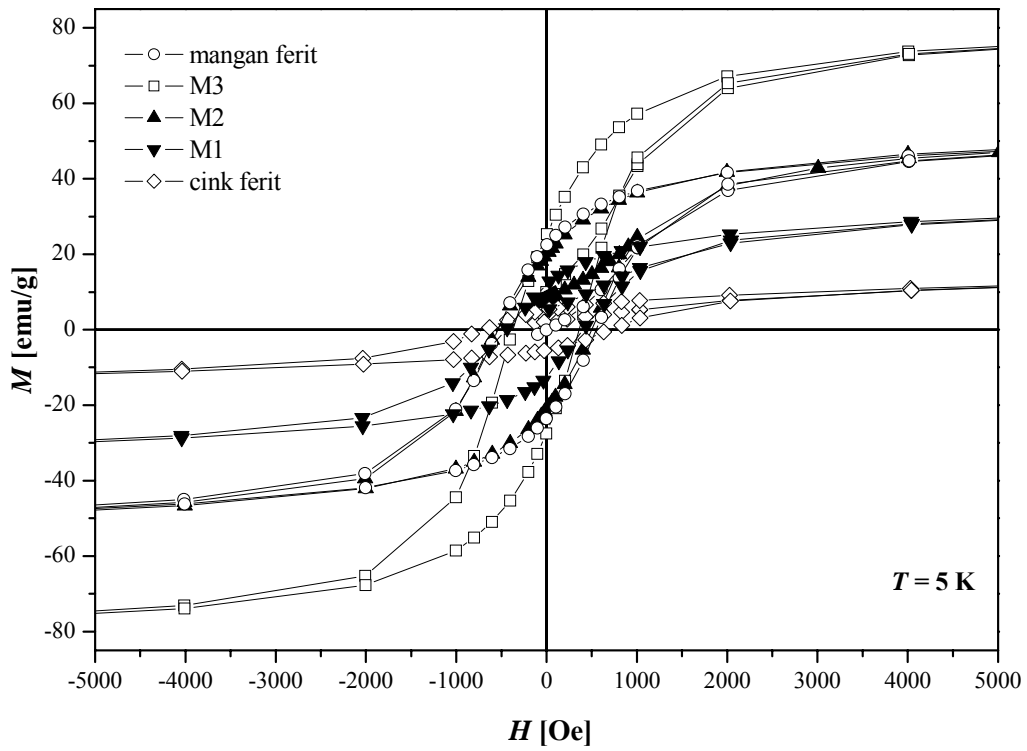


Slika 8.4. Zavisnost temperature maksimuma ZFC krive (T_{\max}) od $H^{2/3}$ za uzorak M1.

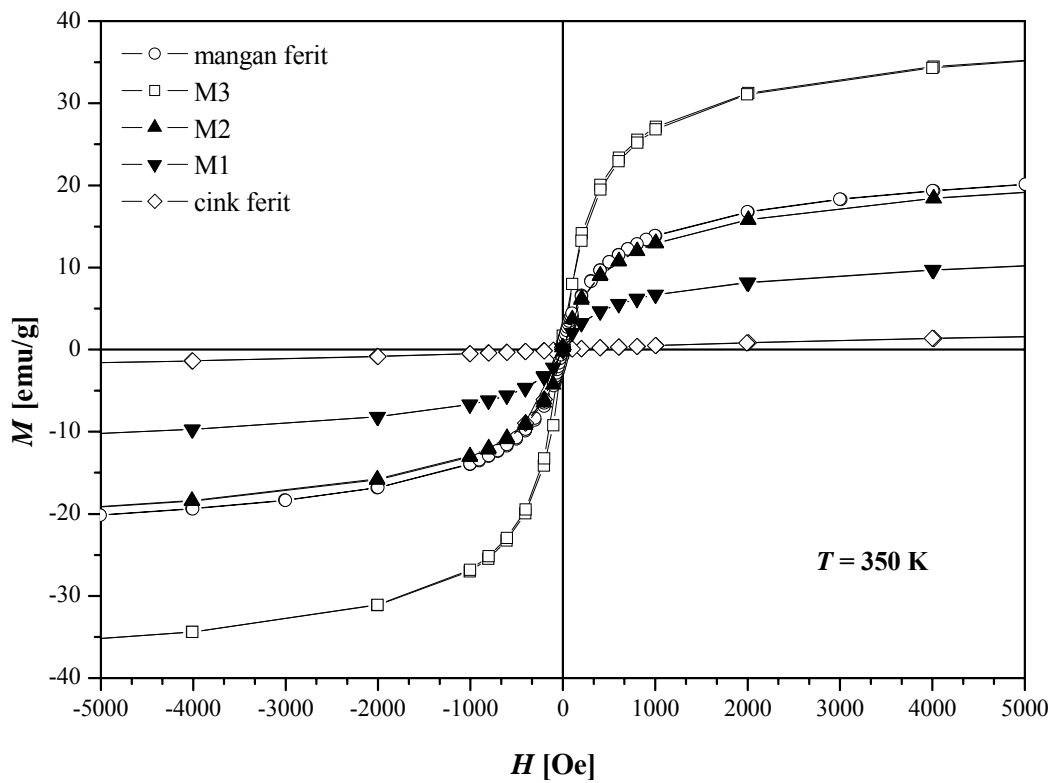
8.1.2 Zavisnost magnetizacije nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ od jačine magnetnog polja

Histeresisne petlje snimljene su u FC režimu na temperaturama od 5 K i 350 K za sve uzorke. Uzorci su hlađeni u magnetnom polju od 50 kOe do odgovarajuće temperature, samo merenje je zatim izvršeno menjajući magnetno polje od 50 kOe do -50 kOe i obrnuto. Za uzorak M1 histeresisna petlja snimljena je na različitim temperaturama (2-80 K) za različite jačine magnetnog polja (50-2000 Oe) u oba ZFC i FC režima.

Histeresisne petlje za sve uzorke na temperaturi od 2 K (ispod temperature T_{\max}) i 350 K (iznad T_{\max}) prikazane su na slikama 8.5 i 8.6. Poznato je da kod nanočestičnih materijala na temperaturama iznad T_{\max} (slika 8.6), odnosno u superparamagnetnom stanju, nema histerezisa. Kod nanočestičnih materijala eksperimentalno je ustanovljeno da magnetizacija saturacije i remanencija rastu sa porastom veličine čestica [171, 177, 189]. Kod ispitivanih uzoraka ustanovljeno je da na temperaturi 5 K magnetizacija saturacije i remanencija rastu sa porastom sadržaja mangana, izuzetak je uzorak M3 koji ima najveću vrednost pomenutih fizičkih veličina. Ova činjenica objašnjena je uticajem veličine čestica, naime uzorci sa manganom imaju približno istu veličinu čestica, izuzetak je uzorak M3 sa značajno većom veličinom čestica.



Slika 8.5. Hiterezisne petlje uzoraka $Zn_xMn_yFe_2O_4$ na temperaturi 5 K.



Slika 8.6. Hiterezisne petlje uzoraka $Zn_xMn_yFe_2O_4$ na temperaturi 350 K.

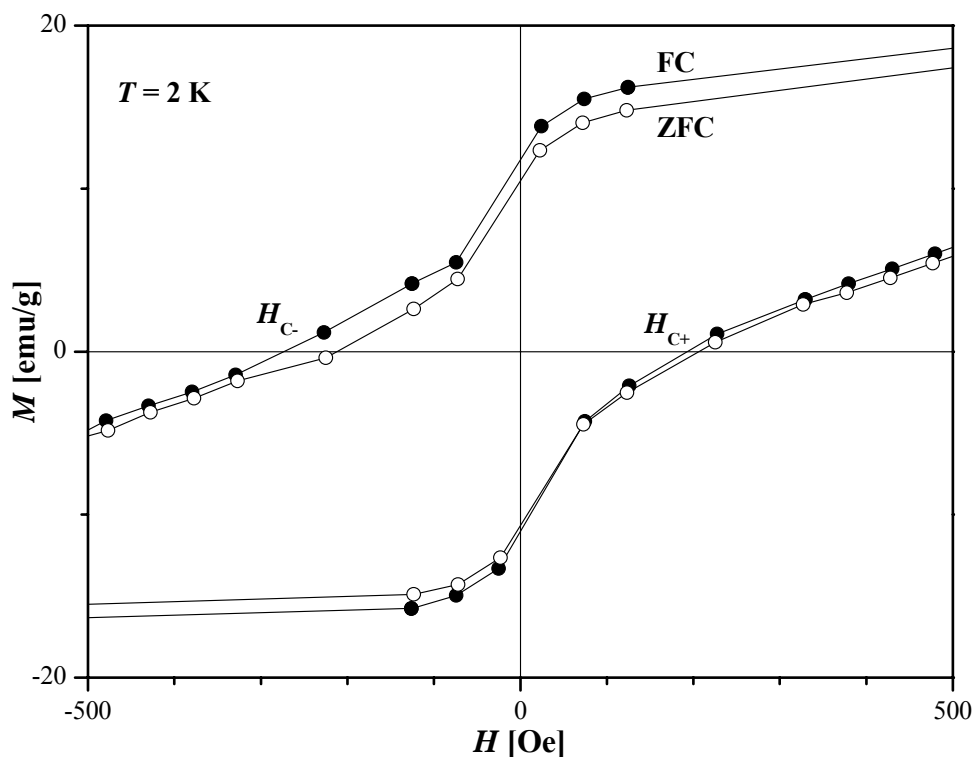
Magnetizacija uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$ na temperaturama 5 K i 350 K (u superparamagnetnom stanju) ne dostiže saturaciju iako su merenja vršena u magnetnom polju od -50 kOe do 50 kOe (slike 8.5 i 8.6) [180]. Ista pojava primećena je i kod drugih nanočestičnih uzoraka. Kao primeri mogu se navesti podaci o nedostizanju saturacije za sledeće nanočestične ferite: mangan ferit različite veličine čestica od 4.4 nm do 13.5 nm sniman u magnetnom polju do 5 T na temperaturi 20 K [176], kobalt ferit veličine čestica 4 nm sniman u magnetnom polju do 60 kOe na temperaturi od 5 K [190]. Uzrok ove pojave leži u postojanju magnetno neuređenog (neaktivnog) omotača čiji je uticaj na magnetne osobine veći što je manja veličina čestice [191]. Relacija koja povezuje magnetizaciju zasićenja, prečnik nanočestice d i debljinu neaktivnog sloja t je oblika [5]:

$$M_s = M_{s(bulk)} \left(1 - \frac{6t}{d} \right). \quad (8.2)$$

Magnetizacija saturacije na temperaturama 5 K i 350 K dobijena je ekstrapolacijom zavisnosti $M(1/H)$ do preseka sa $1/H$ osom ($M = M_s$ za $1/H = 0$) za sve uzorke. Dobijene vrednosti magnetizacije saturacije na temperaturi 5 K (350 K) iznose: 51 emu/g (23 emu/g) za uzorak $ZnFe_2O_4$, 67 emu/g (32 emu/g) za uzorak M1, 76 emu/g (40 emu/g) za uzorak M2, 134 emu/g (51 emu/g) za uzorak M3 i 70 emu/g (38 emu/g) za $MnFe_2O_4$. Vrednost magnetizacije saturacije na temperaturi 5 K (350 K) najveća je za uzorak M3. Na vrednost magnetizacije saturacije značajno utiče veličina čestica. Veličina čestica uzoraka M1, M2, i $MnFe_2O_4$ približno je ista, te se može pretpostaviti da je kod ovih uzoraka doprinos redukciji magnetizacije sličan. Uzorak M3 ima značajno veće čestice u odnosu na uzorke M1, M2, i $MnFe_2O_4$. Uticaj magnetno neuređenog sloja kod uzorka M3 manji je u poređenju sa ostalim uzorcima sa manganom što objašnjava najveću vrednost magnetizacije saturacije ovog uzorka. Vrednosti magnetizacije saturacije za uzorke M1-M3 i $MnFe_2O_4$ značajno su manje u poređenju sa vrednostima voluminoznih $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ sa sličnom koncentracijom magnetnih jona [32, 33] što je takođe posledica smanjenja veličine čestica.

Debljina neaktivnog sloja procenjena je pomoću izraza (8.2) za uzorak mangan ferita jer za njega postoji podatak da magnetizacija saturacije voluminozog materijala ($M_{s(bulk)}$) na temperaturama 4.2 K i 373 K iznosi 108.5(2) emu/g [192] i 63 emu/g [30], respektivno. Za prečnik čestice uzeta je vrednost veličine kristalita dobijena iz podataka difrakcije X-zraka ($d = 12.8$ nm). Na ovaj način procenjena debljina magnetno neuređenog omotača mangan ferita na temperaturama 5 K i 350 K iznosi 0.75 nm i 0.85 nm, respektivno, što ukazuje da neaktivni omotač obuhvata nekoliko slojeva atoma. Pri proceni debljine neaktivnog sloja učinjen je niz aproksimacija, pretpostavljeno je da su čestice monokristalitne a vrednost M_s određena je

ekstrapolacijom, stoga dobijene vrednosti treba smatrati kao procenu reda veličine debljine magnetno neuređenog omotača. Poređenja radi debljina neaktivnog sloja za nanočestični uzorak MnFe_2O_4 određena na temperaturi 10 K iznosi 0.5 nm [5].

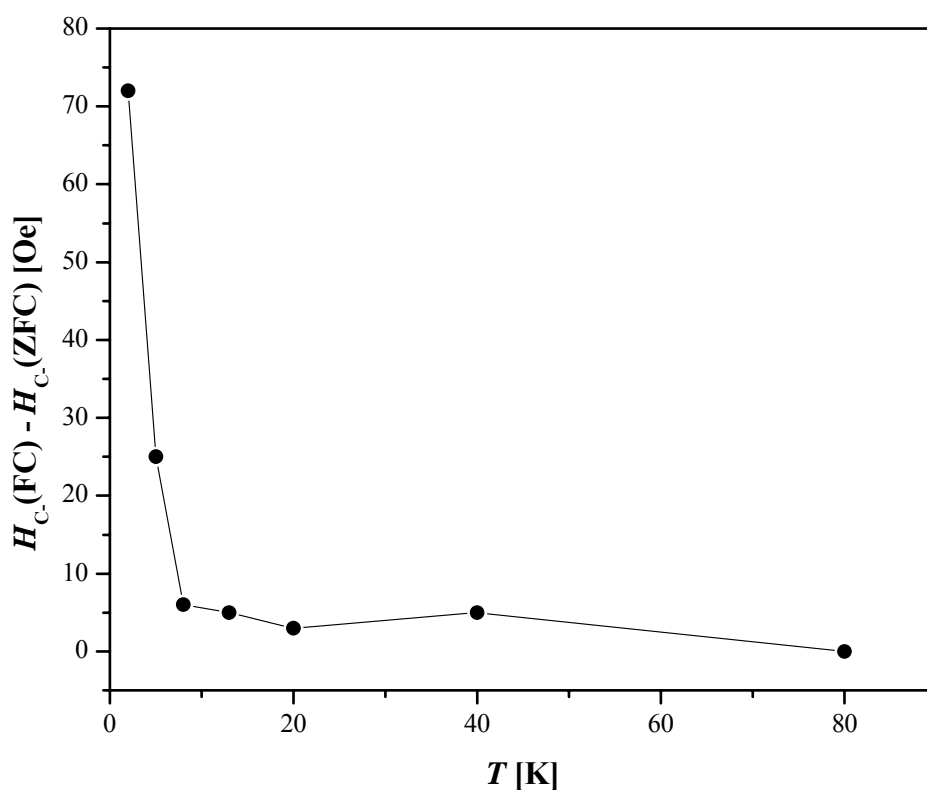


Slika 8.7. Histerezisne petlje nakon hlađenja u polju (FC) i van magnetnog polja (ZFC) za uzorak M1 na temperaturi 2 K.

U cilju istraživanja međučestičnih/unutarčestičnih interakcija snimane su histerezisne petlje na temperaturama ispod T_{max} za uzorak M1. Merenja su na svakoj temperaturi izvršena u oba režima (ZFC i FC). Histerezisne petlje za uzorak M1 na temperaturi 2 K u FC i ZFC režimima prikazane su na slici 8.7. Prisutna je asimetrija histereze u FC režimu, kao i nepoklapanje histerezisnih petlji u FC i ZFC režimima. Takođe je uočeno da snižavanjem temperature razlika $H_{c-}(\text{FC}) - H_{c-}(\text{ZFC})$ raste (slika 8.8). Na slici 8.8 uočljiva su tri regiona sa različitom funkcionalnom zavisnošću: za temperature u intervalu 2-8 K pomenuta razlika naglo opada sa porastom temperature, zatim sledi interval temperatura (8-40 K) u kojoj razlika ima približno konstantnu vrednost, daljim porastom temperature iznad 40 K razlika sporo opada i dostiže vrednost nula na temperaturi od 80 K. Ovakav rezultat opisuje se jezgro-omotač građom nanočestica kao i ukošavanjem spinova. Tokom hlađenja u spoljašnjem magnetnom polju metastabilna spinska konfiguracije omotača biva zamrznuta sa zbirnim magnetnim momentom usmerenim u pravcu polja. Interakcija između spinova uređenog jezgra i neuređene površine čestice stvara dodatnu anizotropiju koja favorizuje usmeravanje rezultujućeg magnetnog

momenta čestice u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja [193-195]. Sa druge strane, razmatrajući strukturne (katjonska distribucija, velika koncentracija vakancija, činjenica da su u pitanju magnetno razblažena jedinjenja, promena velence katjona) i mikrostrukturne parametre, zaključeno je da postoji velika verovatnoća da u jezgru nanočestica dolazi do ukošavanja spinova što takođe može usloviti ovakav rezultat. Ukošavanja spinova ima za posledicu različitu lokalnu anizotropiju [196, 197].

Magnetna anizotropija veoma utiče na oblik histerezisne petlje, samim tim na koercitivno polje i remanenciju. Mikrostrukturna naliza pokazala je da je anizotropija uzrokovana mikronaprežanjem značajna te prema tome može predstavljati jedan od uzroka asimetrije histerezisne petlje prikazane na slici 8.7.



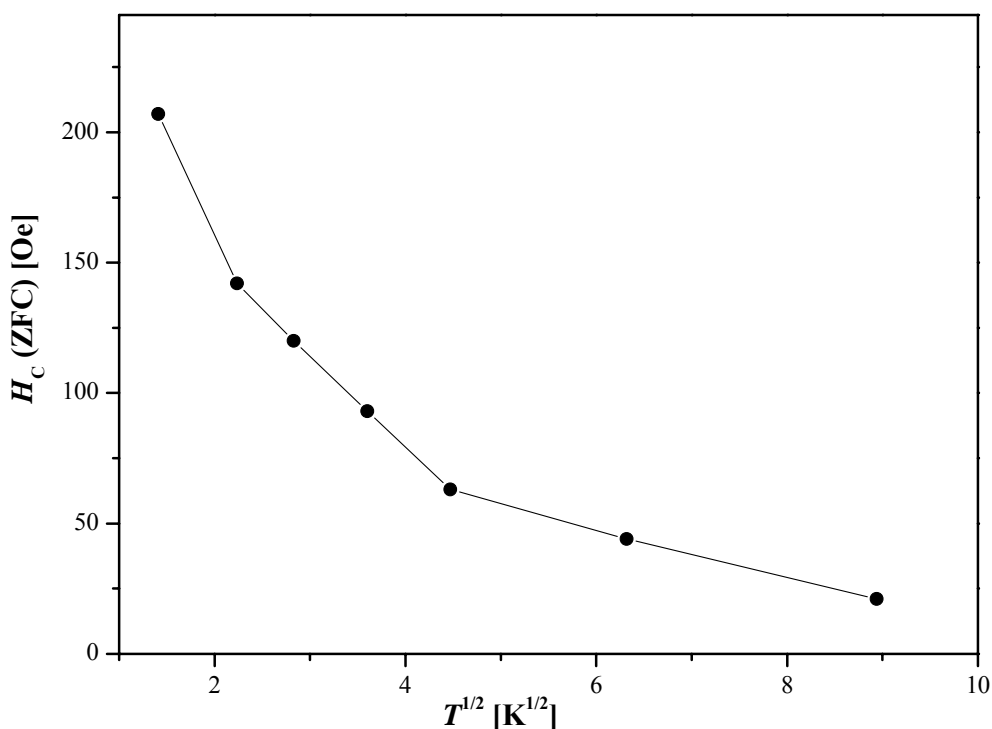
Slika 8.8. Temperaturska zavisnost razlike između vrednosti koercitivnog polja određenog nakon FC i ZFC hlađenja.

Promena $H_c(ZFC)$ sa temperaturom, prikazana na slici 8.9, pokazuje očekivanu tendenciju smanjenja vrednosti koercitivnog polja sa porastom temperature. Za ansamble neinteragujućih nanočestica $H_c(T)$ zavisnost zadovoljava relaciju [172]:

$$H_c = H_{c0} \left[1 - (T/T_B)^{1/2} \right]. \quad (8.3)$$

Ekperimentalno ustanovljena nelinearna zavisnost $H_C(T^{1/2})$ predstavlja jedan od pokazatelja postojanja međučestičnih interakcija [180].

Jedan od pokazatelja postojanja međučestičnih interakcija je i vrednost redukovane remanencije M_R/M_S (M_R predstavlja remanenciju a M_S magnetizaciju saturacije). Teorijska vrednost redukovane remanencije za neinteragujuće sisteme sa slučajnom orijentacijom ose lake magnetizacije iznosi 0.5. Ova vrednost je i eksperimentalno potvrđena kod nekih neinteragujućih nanočestičnih sistema [194]. Poznato je da mikronaprezanje i međučestične interakcije utiču na smanjenje ove vrednosti [198]. Kao primer može se navesti da za Fe_3O_4 sa utvrđenim međučestičnim interakcijama vrednost redukovane magnetizacije na temperaturi 5 K iznosi $M_R/M_S = 0.15$ [189]. Redukovana remanencija na temperaturi 2 K za uzorak M1 iznosi 0.2 [180], što je posledica i međučestičnih interakcija i mikronapreznja. Ovaj rezultat još jednom potvrđuje da ispitivani uzorci predstavljaju ansamble interagujućih nanočestica.



Slika 8.9. Koercitivno polje za uzorak M1, određeno nakon hlađenja van magnetnog polja, u zavisnosti od temperature.

Za procenu vrednosti magnetnih momenata čestica ispitivanih uzoraka iskorišteni su rezultati merenja $M(H)$ zavisnosti na temperaturi od 350 K. Na ovoj temperaturi svi uzorci se

nalaze u u superparamagnetnoj oblasti. Langevin-ova relacija u aproksimaciji slabih magnetnih polja može se napisati u obliku:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\mu H}{3k_B T} \quad (8.4)$$

gde je μ magnetni moment čestice, M_s magnetizacija saturacije a k_B Boltzman-ova konstanta. Vrednosti magnetnih momenata čestica nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_2O_4$ dobijene su crtanjem funkcionalne zavisnosti M/M_s od H/T u oblasti slabih polja $10 \text{ Oe} \langle H \rangle 100 \text{ Oe}$. Deljenjem magnetnog momenta nanočestice, dobijenog iz koeficijenta pravca pomenute funkcionalne zavisnosti, osmostrukim brojem elementarnih ćelija u njoj (broj molekula u elementarnoj ćeliji spinela je osam) dobijena je vrednost magnetnog momenta rešetke (n_B). Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 8.2 zajedno sa vrednostima magnetnih momenata rešetke (n_B^*) koji su izračunati pod pretpostavkom da je za uzorke $ZnFe_2O_4$, M1 i M2 dominantan uticaj negativne B-B interakcije, dok je za M3 i $MnFe_2O_4$ dominantna A-B interakcija. Pri računu je uzeto u obzir da kod uzoraka M1, M2 i M3 dolazi do parcijalne oksidacije Mn^{2+} jona u Mn^{4+} jone i da procentualni udeo Mn^{4+} jona u odnosu na ukupan broj jona mangana u uzorcima iznosi: 84% (M1), 64% (M2) i 44% (M3) [166].

Tabela 8.2. Vrednosti magnetnih momenata nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_2O_4$.

Uzorak	$ZnFe_2O_4$	M1	M2	M3	$MnFe_2O_4$
μ [μ_B]	416	9120	10495	28146	16106
n_B [μ_B]	0.005	0.41	0.48	0.49	1.12
n_B^* [μ_B]	0	0.98	2.30	7.59	5.92

Vrednosti magnetnog momenta rešetke za uzorke sa manganom, prikazane u vrsti n_B , značajno su manje od pretpostavljenih vrednosti (n_B^*) što ukazuje na značajan uticaj magnetno neuređenog omotača na ukupan magnetni moment čestice. Vrednosti magnetnih momenata rešetke (n_B) ispitivanih uzoraka $Zn_xMn_yFe_2O_4$ rastu sa porastom y-a što je u kontradikciji sa pretpostavkom da je za uzorke sa velikim procentualnim sadržajem mangana dominantan uticaj negativne A-B interakcije. Različit trend promene n_B i n_B^* sa porastom sadržaja mangana može biti posledica i ukošavanja spinova. Dobijene rezultate treba razmatrati samo kao procenu vrednosti magnetnog momenta čestica jer je pri njihovom određivanju učinjen niz aproksimacija (neuračunavanje magnetokristalne anizotropije i međučestičnih interakcija kao i procena

vrednosti M_s ekstrapolacijom). Zaključak o magnetnom uređenju ispitivanih nanočestičnih materijala mogao bi se sa sigurnošću doneti tek na osnovu rezultata neutronske difrakcije.

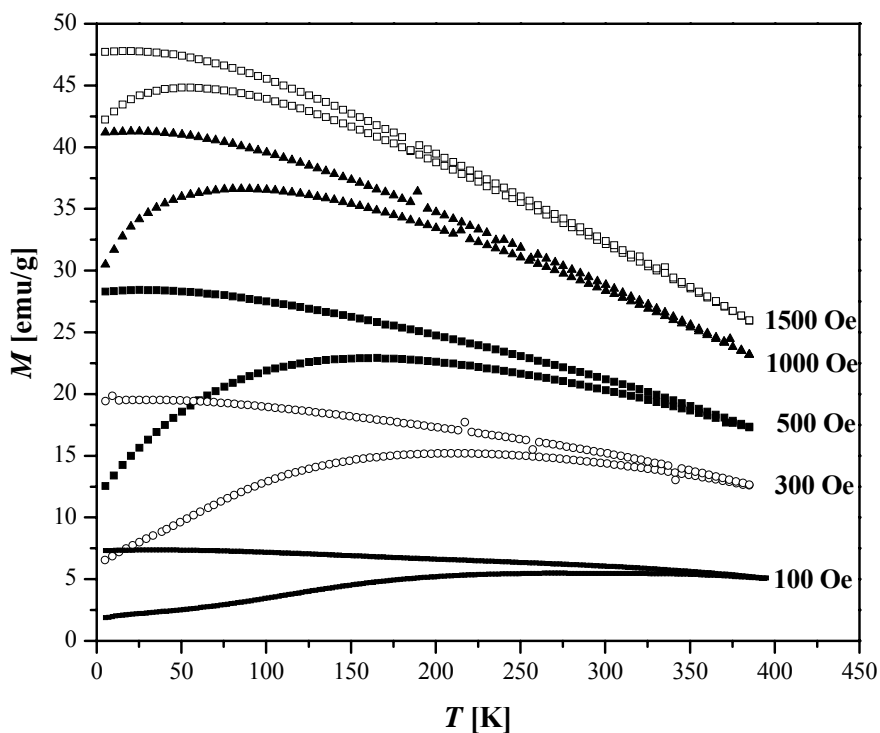
Rezultati merenja statičke magnetizacije, prezentovani u okviru poglavlja 8.1 ukazuju da kod uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$ postoje međučestične interakcije koje su reda veličine ili čak i veće od energije magnetne anizotropije. Najverovatnije je da jednodomske nanočestice tzv. superspinovi doživljavaju kolektivno zamrzavanje ispod $T_{max} \equiv T_{coll}$, odnosno da dolazi do faznog prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje.

8.2 Magnetne osobine nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO

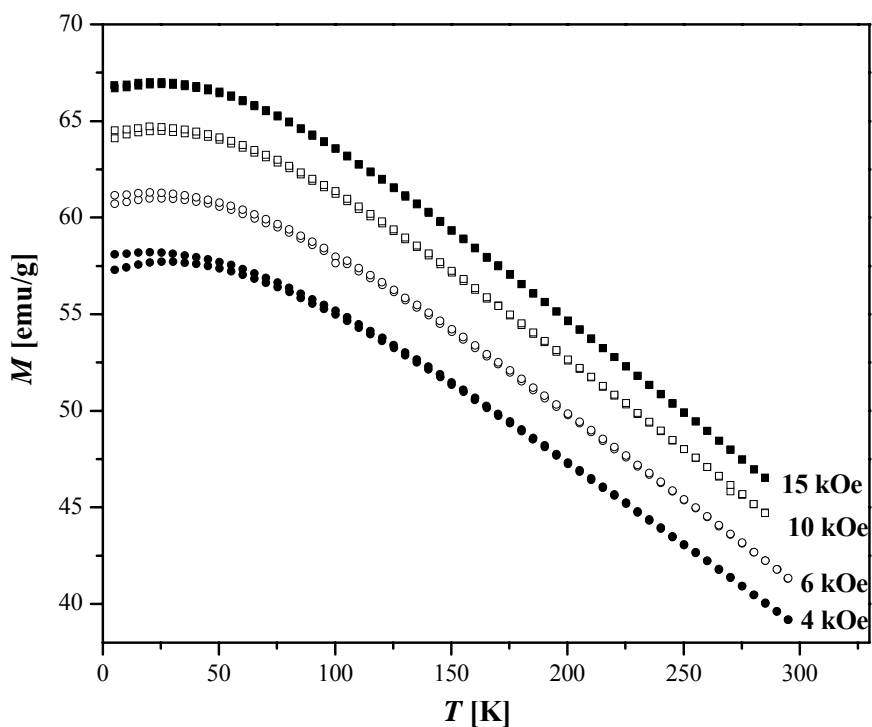
Magnetni nanokompoziti predstavljaju smešu dva magnetna ili magnetnog i nemagnetnog nanomaterijala. Magnetne osobine nanokompozita značajno se razlikuju od magnetnih osobina kako voluminoznih materijala tako i nanomaterijala koji čine nanokompozit. Na magnetne osobine nanokompozita značajno utiču međučestične i unutarčestične magnetne interakcije. Zbog svojih osobina nanokompoziti imaju značajnu primenu npr. u tehnologiji tankih filmova, a takođe su pogodni za bazična ispitivanja uticaja magnetnih interakcija na magnetne osobine. Nanočestični kompoziti $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ predstavljaju pogodan sistem za istraživanje uticaja međučestičnih interakcija na magnetne osobine pre svega na magnetizaciju i koercitivno polje.

8.2.1 Zavisnost magnetizacije nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO od temperature

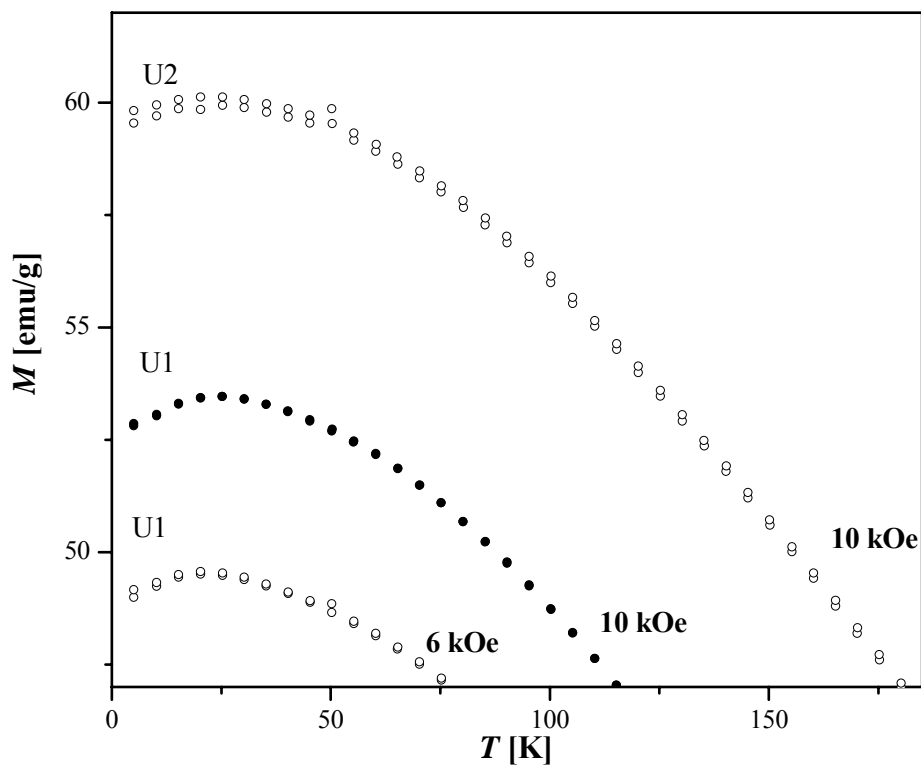
Ispitivani uzorci (U1, U2 i U3) sastoje se od dve magnetne faze, ferimagnetnog spinela i antiferomagnetnog NiO. Voluminozni antiferomagnetik NiO ima rezultujući magnetni moment jednak nuli. Međutim, ustanovljeno je da nanočestični NiO pokazuje superparamagnetne karakteristike [199] kao i osobine karakteristične za stanje spinskog stakla [200]. Naime, zbog nekompenzovanog magnetnog momenta na površini čestice, nanočestični nikl oksid ima rezultujući magnetni moment različit od nule. Ispitivanje statičkih magnetnih osobina nanočestičnih kompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ izvršeno je pomoću MPMS XL-5 SQUID magnetometra. ZFC i FC krive magnetizacije za nanokompozitne uzorke snimane su u intervalu temperatura 1.8-380 K. Snimanje je izvršeno u magnetnom polju jačine 0.1-15 kOe za uzorak U3, dok je za uzorke U1 i U2 snimanje izvršeno u magnetnom polju jačine 6-10 kOe. Rezultati su prikazani na slikama 8.10, 8.11 i 8.12.



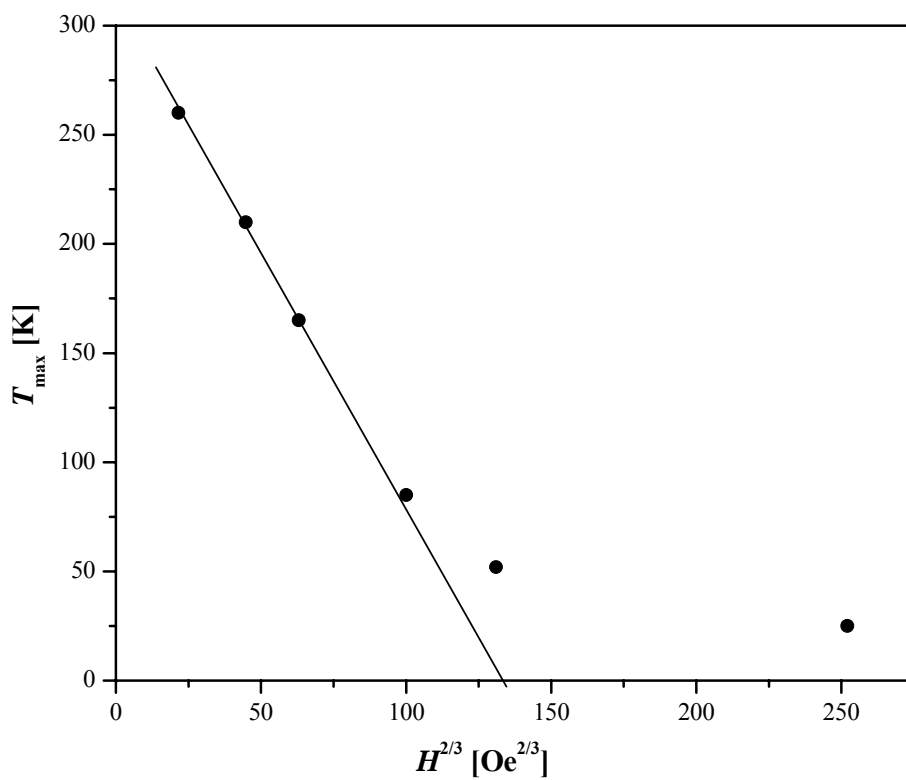
Slika 8.10. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju $100 \text{ Oe} \leq H \leq 1500 \text{ Oe}$ za uzorak U3 ($\text{Zn}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4/\text{NiO}$).



Slika 8.11. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju $4 \text{ kOe} \leq H \leq 15 \text{ kOe}$ za uzorak U3 ($\text{Zn}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4/\text{NiO}$).



Slika 8.12. Temperaturna zavisnost ZFC i FC magnetizacije uzoraka U1 ($\text{Zn}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4/\text{NiO}$) i U2 ($\text{Zn}_{0.56}\text{Ni}_{0.29}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4/\text{NiO}$).



Slika 8.13. Zavisnost temperature maksimuma ZFC krive (T_{max}) od $H^{2/3}$ za uzorak U3.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata doneti su sledeći zaključci:

- ZFC kriva magnetizacije dostiže maksimum na temperaturi T_{\max} , gde je T_{\max} temperatura blokiranja (T_B) u slučaju prelaska iz superparamagnetnog stanja u blokirano ili pak temperatura zamrzavanja ($T_{coll} \equiv T_{SG}$) pri prelasku u kolektivno stanje (stanje superspinskog stakla ili superferomagnetno stanje),
- daljim porastom temperature iznad T_{\max} ZFC magnetizacija opada,
- temperatura T_{\max} opada sa porastom jačine magnetnog polja,
- pojava maksimuma na FC krivoj magnetizacije ukazuje na značajno prisutne međučestične interakcije,
- ZFC i FC krive magnetizacije razdvajaju se na temperaturi T_{ir} u magnetnom polju jačine 15 kOe za uzorak U3, 10 kOe (U2) odnosno 6 kOe (U1).

ZFC i FC krive magnetizacije za uzorak U3 prikazane su na slikama 8.10 i 8.11. U slabom magnetnom polju razlika između vrednosti magnetizacije dobijene u FC i ZFC režimu je velika. Sa povećanjem jačine magnetnog polja pomenuta razlika opada i postaje približno jednaka nuli za spoljašnje magnetno polje od 15 kOe. Poznato je da ireverzibilnost u jakom magnetnom polju nestaje kad spoljašnje magnetno polje nadjača magnetnu anizotropiju uzorka što se najčešće dešava u poljima reda veličine nekoliko kOe [201]. Međutim, kod nekih nanočestičnih ferita je ustanovljeno da ireverzibilnost ZFC i FC krive magnetizacije nestaje tek primenom polja od nekoliko desetina kOe. Kao primeri mogu se navesti podaci da ireverzibilnost nestaje na: 70 kOe kod nikl ferita srednje veličine čestica 65 Å [201], 65 kOe kod cink ferita srednje veličine čestica 47 nm [202] i 55 kOe za γ -Fe₂O₃ srednje veličine čestica 9-10 nm [203]. Ova pojava je objašnjena jezgro-omotač morfologijom nanočestica [201]. Ireverzibilnost u jakim magnetnim poljima, ustanovljena kod sva tri ispitivana uzorka, posledica je značajno prisutne anizotropije. Usled magnetne interakcije između faza prisutnih u uzorku kod ferimagnetne faze može doći do preferentne orijentacije magnetnih momenata u određenom pravcu tj. do ispoljavanja izmenske anizotropije. Prema tome pri proučavanju magnetnih osobina nanokompozitnih uzoraka U1-U3 od velikog značaja je razmatranje izmenschkih interakcija između spinela i NiO. Ustanovljeno je da sa porastom procentualnog udela NiO u uzorku raste jačina magnetnog polja pri kojoj nestaje ireverzibilnost magnetizacije [165], odnosno da izmenska interakcija nastala usled međučestičnih interakcija spinela i NiO značajno utiče na ukupnu anizotropiju.

Kod nanočestičnih materijala značajnu ulogu ima magnetokristalna anizotropija kao i anizotropija oblika i naprezanja. Magnetokristalna anizotropija zavisi od spin orbitalne interakcije. Jačina spin orbitalne interakcije razlikuje se kod ispitivanih spinela zbog različitog hemijskog sastava, nestehiometrije kao i zbog različite katjonske distribucije. Nestehiometrija ispitivanih Zn-Ni ferita praćena je promenom valence katjona što takođe utiče na magnetokristalnu anizotropiju.

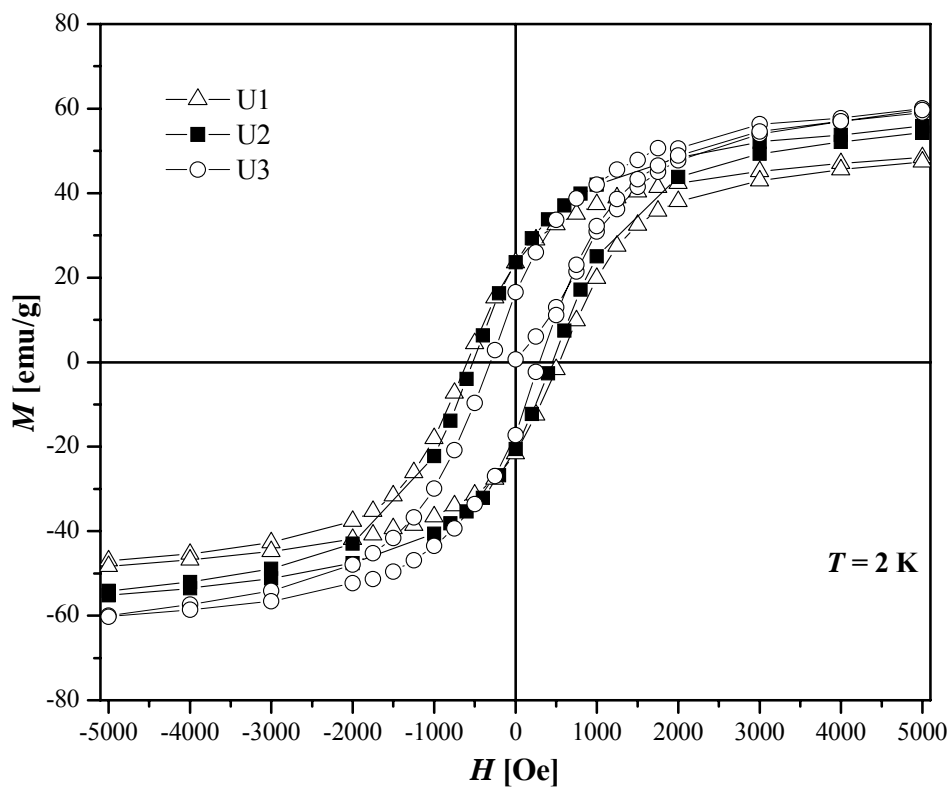
Mikrostrukturna analiza na osnovu difraktograma praha kao i transmisiona elektronska mikroskopija pokazale su da su čestice uzoraka U1-U3 približno sfernog oblika tako da anizotropija oblika može biti zanemarena. Sa druge strane anizotropno mikronaprezanje koje je prisutno u kristalima značajno utiče na magnetne osobine ispitivanih uzoraka.

Za uzorak U3 izvršena su merenja na osnovu kojih je ustanovljena zavisnost temperature maksimuma ZFC krive od jačine spoljašnjeg magnetnog polja. Rezultati merenja prikazani su na slici 8.13. Jasno se uočava da sa porastom jačine magnetnog polja temperatura maksimuma ZFC krive magnetizacije opada. Linearna zavisnost temperature maksimuma ZFC krive od $H^{2/3}$ u oblasti slabih polja može se opisati tzv. Almeida-Thouless-ovim zakonom [184]. Pošto Almeida-Thouless-ov zakon važi za sisteme sa međučestičnim interakcijama zaključeno je da temperatura maksimuma ZFC krive predstavlja temperaturu faznog prelaza iz superparamagnetnog stanja u kolektivno stanje (najverovatnije u stanje superspinskog stakla) tj. temperaturu zamrzavanja. Ekstrapolacijom linearne zavisnosti do preseka sa T osom dobijena je vrednost temperature zamrzavanja u nultom polju $T_{SG(H=0)} = 315$ K [165].

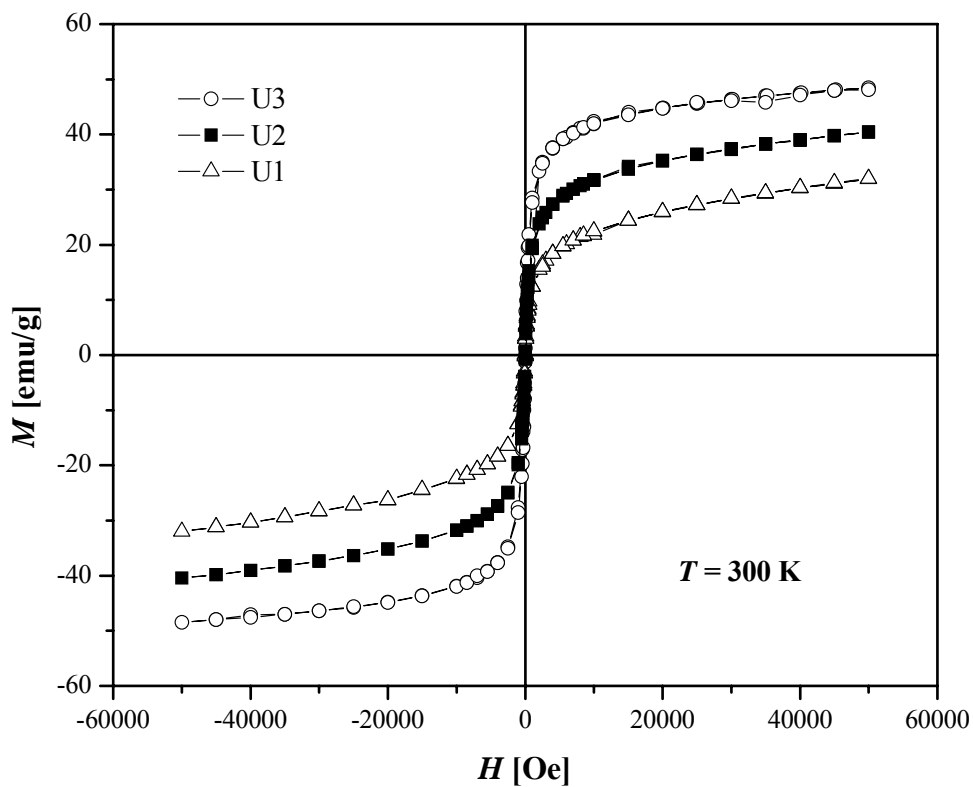
Na osnovu merenja temperaturske zavisnosti magnetizacije utvrđeno je postojanje međučestičnih interakcija među feritnim česticama kao i između spinela i antiferomagnetnog NiO. Takođe je utvrđeno da se uzorak U3 na niskim temperaturama nalazi u kolektivnom stanju i da zagrevanjem prelazi, na određenoj temperaturi, u superparamagnetno stanje.

8.2.2 Zavisnost magnetizacije nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO od jačine magnetnog polja

Histeresisne petlje uzoraka U1, U2 i U3 snimljene su na temperaturama 2 K i 300 K nakon hlađenja u polju jačine 50 kOe. Samo merenje izvršeno je menjajući magnetno polje od 50 kOe do -50 kOe i obrnuto. Histeresisne petlje prikazane su na slikama 8.14 i 8.15. Za uzorak U3 histeresisna petlja izmerena je i nakon hlađenja u nultom polju i to na temperaturi 2 K, rezultati su prikazani na slici 8.16.

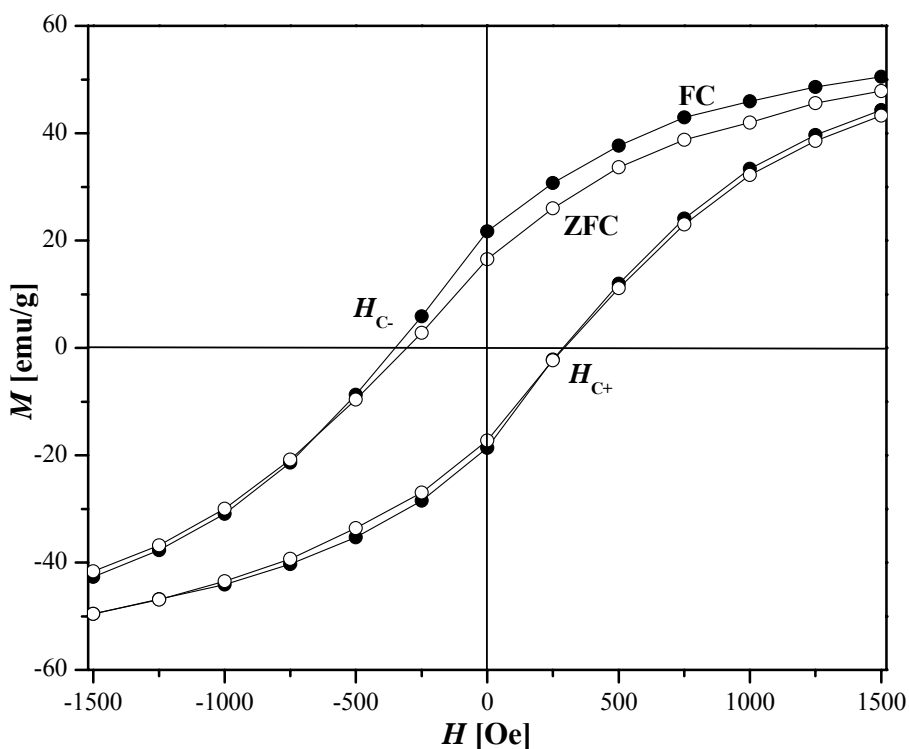


Slika 8.14. Histerezisne petlje uzoraka U1-U3 na temperaturi 2 K snimljene u FC režimu.

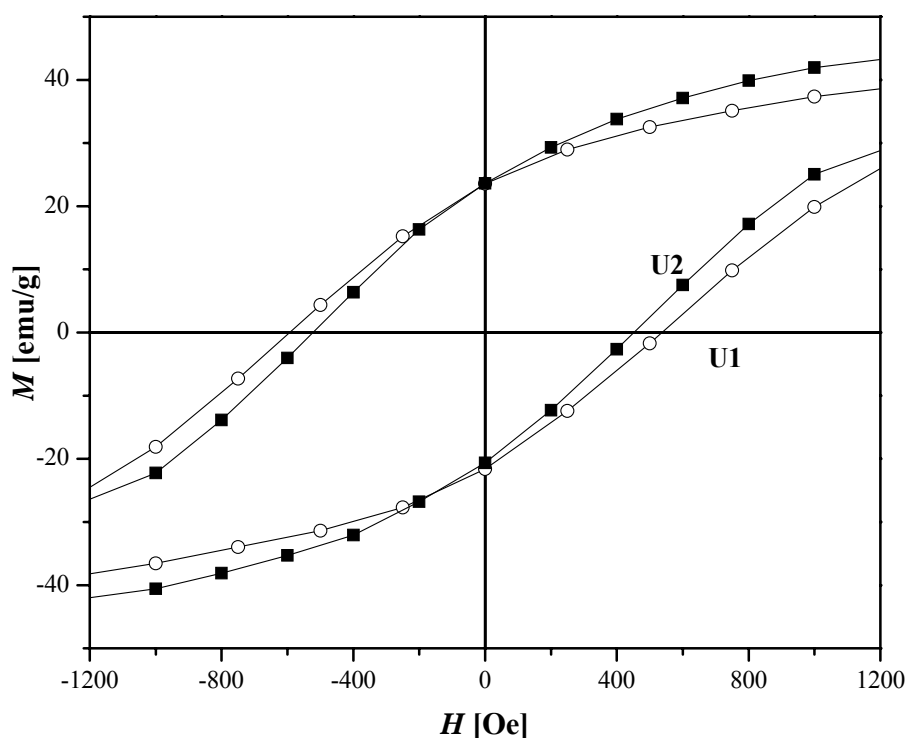


Slika 8.15. Histerezisne petlje uzoraka U1-U3 na temperaturi 300 K snimljene u FC režimu.

Snimljene histerezisne petlje su glatke, bez znakova prisustva više faza, što ukazuje na jake magnetne interakcije među česticama [7]. Na osnovu toga je zaključeno da se nanokompoziti $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ ponašaju kao magnetno jednofazni sistemi [165]. Pri maksimalnoj vrednosti jačine magnetnog polja (50 kOe) ne dolazi do saturacije histerezisne petlje, što je pokazatelj postojanja magnetno neuređenog sloja na površini čestica. Ireverzibilnost u jakom magnetnom polju nije ustanovljena pri snimanju histerezisnih petlji u FC i ZFC režimima. Naime, pri jačini magnetnog polja većoj od 10 kOe gornja i donja grana histerezisne petlje kod svakog od ispitivanih uzoraka (U1-U3) se podudaraju. Asimetrija histerezisne petlje snimljene u FC režimu ustanovljena je za sva tri uzorka (slike 8.16 i 8.17). Pokazatelj asimetrije je razlika $H_{C-}(FC) - H_{C+}(FC)$ koja iznosi 60 Oe za uzorak U3, 70 Oe za U2 i 30 Oe za U1. Dobijena vrednost koercitivnog polja na temperaturi od 2 K kao i odnos definisan sa $(H_{C-}(FC) - H_{C+}(FC)) / \bar{H}_C$ imaju najmanju vrednost za uzorak U3 koji sadrži najviše NiO. Ovakvi rezultati ukazuju na značajno prisutne međučestične interakcije između nanočestica spinela i nikel oksida.



Slika 8.16. Histerezisne petlje za uzorak U3 ($Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4/NiO$) na temperaturi 2 K merene u FC i ZFC režimima.



Slika 8.17. Histerezisne petlje uzoraka U1 ($\text{Zn}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4/\text{NiO}$) i U2 ($\text{Zn}_{0.56}\text{Ni}_{0.29}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4/\text{NiO}$) merene u FC režimu na temperaturi 2 K.

Magnetizacija saturacije dobijena je ekstrapolacijom zavisnosti $M(1/H)$ do preseka sa $1/H$ osom ($M = M_s$ za $1/H = 0$). Dobijene vrednosti na temperaturi 2 K (300 K) iznose: 75 emu/g (33 emu/g) za uzorak U1, 79 emu/g (41 emu/g) za uzorak U2 i 77 emu/g (49 emu/g) za uzorak U3. Vrednosti magnetizacije saturacije uzoraka U1-U3 manje su od vrednosti voluminoznih $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sa sličnom koncentracijom magnetnih jona [200], najveća razlika je kod uzorka U2. U poređenju sa vrednostima za spinele sličnog hemijskog sastava sa približnom veličinom čestica dobijene vrednosti magnetizacije saturacije su veće [204-206]. Poznato je da na vrednost magnetizacije utiče više faktora i to: prisustvo drugih faza, veličina čestica, distribucija katjona, promena valentnosti katjona i interakcije. U daljem tekstu razmatran je svaki od pomenutih faktora.

Prisustvo faza kao što su Fe_2O_3 , Fe ili Ni nije uočeno na difraktogramu praha ispitivanih uzoraka.

Smanjenje veličine čestica utiče na redukciju magnetizacije. Mikrostrukturalna analiza difraktograma praha i transmisiona elektronska mikroskopija pokazale su da je veličina čestica sva tri uzorka približno ista, te se može pretpostaviti da je kod svih uzoraka doprinos redukciji magnetizacije sličan.

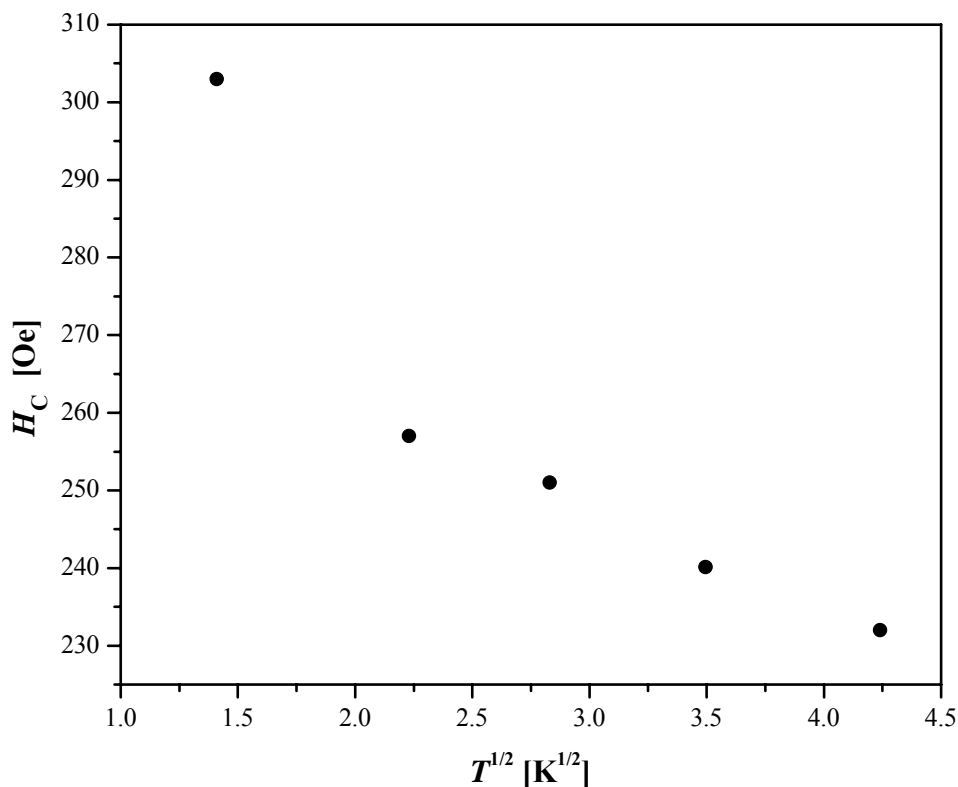
Distribucija katjona kod nanočestičnih uzoraka razlikuje se u odnosu na voluminozne materijale što može uticati kako na smanjenje tako i na povećanje magnetizacije. Voluminozni nikel ferit je inverzni spinel sa distribucijom katjona $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$. Poznato je da Zn^{2+} joni preferiraju tetraedarske pozicije u strukturi spinela, tako da kod voluminoznih Zn-Ni ferita tetraedarske pozicije zauzimaju Zn^{2+} i Fe^{3+} joni. Rietveld-ova analiza uzoraka U1-U3 pokazala je da u strukturi spinelne faze distribucija katjona odstupa od distribucije voluminoznih Zn-Ni ferita. Naime, ustanovljeno je da joni cinka i nikla zauzimaju i A i B pozicije pri čemu joni cinka preferiraju tetraedarsku A poziciju dok joni nikla preferentno zauzimaju oktaedarsku B poziciju [165]. Intenzitet izmenschkih interakcija kod spinela (8a-16d, 8a-8a i 16d-16d) zavisi od vrste katjona u položajima kristalne strukture tako da i vrednost magnetizacije zavisi od distribucije katjona.

Ustanovljeno je da su sintezom nastali uzorci sa spinelnom fazom koja je deficitarna katjonima na obe (A i B) pozicije kao i da je došlo do delimične promene valence nikla $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ [165]. Promena valentnosti ima za posledicu promenu magnetnog momenta jona nikla od $2 \mu_B$ (Ni^{2+} , $3d^8$) do $3 \mu_B$ (Ni^{3+} , $3d^7$). Takođe je ustanovljeno da je moguća redukcija Fe^{3+} jona u malom procentu. Svi ovi efekti zbirno mogu značajno uticati na vrednost magnetizacije. Prisustvo vakancija može dovesti do ukošavanja spinova u celoj zapremini čestice što takođe ima za posledicu smanjenje magnetizacije.

Interakcije između čestica kao i interakcije između omotača i jezgra same čestice takođe doprinose ukupnoj anizotropiji. Merenja temperaturske zavisnosti magnetizacije pokazala su postojanje međučestičnih interakcija među feritnim česticama kao i između spinela i antiferomagnetnog NiO u uzorcima U1-U3. U cilju dokazivanja postojanja među/unutarčestičnih interakcija snimljena je histerezisna petlja i u ZFC i u FC režimu na uzorku U3. Na slici 8.16 prikazane su histerezisne petlje uzorka U3 snimljene u FC i ZFC režimima. Uočljivo je nepoklapanje petlji snimljenih u ova dva režima. Ovaj rezultat ukazuje na značajan uticaj međučestičnih interakcija na magnetne karakteristike nanokompozita $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4/\text{NiO}$. Ovde treba spomenuti rezultate prezentovane u radu [7], u okviru kog je razmatran uticaj međučestičnih interakcija na koercitivno polje. Ustanovljeno je da nanokompozitni uzorak $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ ima manju vrednost koercitivnog polja u odnosu na uzorak $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dok je kod nanokompozita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ ista vrednost veća što je objašnjeno uticajem međučestičnih interakcija [7]. Pošto su spinelne faze u uzorcima U1-U3 različitog hemijskog sastava nemoguće je izvršiti detaljniju analizu uticaja međučestičnih interakcija na vrednost koercitivnog polja.

Temperaturska zavisnost koercitivnog polja, snimljena za uzorak U3 u ZFC režimu, prikazana je na slici 8.18. Vrednost H_C opada sa porastom temperature, što je u skladu sa očekivanjima. Kako je već pomenuto, kod neinteragujućih nanočestičnih ansambala zavisnost

H_C od $T^{1/2}$ je linearna (izraz (8.3)). Odstupanje od linearne zavisnosti, ustanovljeno kod uzoraka U1-U3, pokazatelj je postojanja međučestičnih interakcija.



Slika 8.18. Koercitivno polje za uzorak U3 ($\text{Zn}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4/\text{NiO}$), određeno nakon hlađenja van magnetnog polja, u zavisnosti od temperature.

Svi prethodno pomenuti faktori utiču na vrednost magnetizacije uzorka, neki je povećavaju dok drugi utiču na njeno smanjenje. Pomenuti efekti deluju istovremeno tako da se ne može zaključiti koji je od njih dominantan i kako pojedini od njih deluju kod ispitivanih uzoraka U1-U3.

Rezultati merenja statičke magnetizacije, prezentovani u okviru poglavlja 8.2, pokazuju da se nanokompoziti $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4/\text{NiO}$ ponašaju kao magnetno jednofazni sistemi kao i da su interakcije između čestica značajne. Na temperaturi maksimuma ZFC krive magnetizacije dolazi do prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje najverovatnije je to stanje superspinskog stakla.

9 ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja bili su nanočestični feriti i kompoziti dobijeni termičkim razlaganjem kompleksa sa acetilacetonato ligandima. Ova metoda pogodna je zbog relativno niske temperature sinteze (500 °C) ali postoji velika verovatnoća dobijanja višefaznih uzoraka što je ustanovljeno tokom izrade ove disertacije. Sintetisani su sledeći uzorci i ispitane njihove strukturne, mikrostrukturne i/ili magnetne osobine.

Višefazni nanočestični sistemi:

- $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$,
- $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$.

Nanokompoziti Zn-Ni ferit/NiO:

- $\text{Zn}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4/\text{NiO}$,
- $\text{Zn}_{0.56}\text{Ni}_{0.29}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4/\text{NiO}$,
- $\text{Zn}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4/\text{NiO}$.

Nestehiometrijski mešoviti Zn-Mn feriti:

- $\text{Zn}_{0.70}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{1.89}\text{O}_4$,
- $\text{Zn}_{0.41}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{1.84}\text{O}_4$,
- $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$.

Stehiometrijski binarni feriti:

- ZnFe_2O_4 ,
- MnFe_2O_4 .

Metodom elektronske mikroskopije (SEM i TEM) ustanovljeno je da su uzorci nanočestični materijali sa česticama približno sfernog oblika. Veličina čestica je različita za različite uzorke a kreće se u intervalu 10-60 nm.

Vrednosti parametara elementarne ćelije nanočestičnih faza prisutnih u ispitivanim uzorcima veće su u poređenju sa vrednostima za voluminozne materijale. Razlika u vrednostima parametara elementarne ćelije nanočestičnih i voluminoznih materijala objašnjava se uticajem naprezanja, veličine kristalita i katjonske distribucije. Uspostavljanje jednoznačne relacije između pomenutih veličina bilo je nemoguće zbog kompleksnosti ispitivanih uzoraka (različit hemijski i fazni sastav).

Najosetljiviju fazu strukturne analize predstavljalo je utačnjavanje okupacionih parametara vršeno u cilju: utvrđivanja hemijske formule feritne faze, određivanja distribucije katjona, utvrđivanje prisustva i koncentracije vakancija i praćenja strukturnog faznog prelaza litijum ferita. Na osnovu rezultata dobijenih utačnjavanjem okupacionih parametara izvedeni su sledeći zaključci.

- Distribucija katjona u specijalnim položajima spinelne strukture nanočestičnih materijala razlikuje se od katjonske distribucije voluminoznih materijala. Kod ispitivanih nanočestičnih ferita distribucija katjona je mešovita bez obzira da li u voluminoznom obliku materijal ima normalnu distribuciju ($\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$), mešovitu kao kod ternernih ferita $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_4$ ili pak uređenu formu kao litijum ferit (uređenje 1:3 tipa na oktaedarskim pozicijama). Preferencija katjona za određeni položaj izražena je kod ispitivanih nanočestičnih binarnih i mešoviti ferita ali uvek postoji izvestan stepen inverzije koji određuje mešoviti karakter distribucije. Zaključeno je da je mešovita distribucija katjona posledica relativno niske temperature i kratkog vremena trajanja sinteze. Distribucija katjona u strukturi nanočestičnih materijala ima metastabilni karakter, pri povećanju temperature teži ka distribuciji katjona u voluminoznim materijalima, što je i pokazano kod litijum ferita u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$.
- Feriti u nanokompozitnim uzorcima su deficitarni katjonima i mogu se prikazati opštom formulom $(\text{Zn},\text{Ni},\text{Fe})_{3-\delta}\text{O}_4$ pri čemu parametar δ ima vrednost u intervalu 0.06-0.10. U spinelnoj fazi uzoraka $\text{Zn}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4/\text{NiO}$ i $\text{Zn}_{0.41}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{1.84}\text{O}_4$ koncentracija vakancija ima približno istu vrednost za oba položaja, dok su kod uzorka $\text{Zn}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4/\text{NiO}$ sve vakancije u oktaedarskim položajima.
- Nakon utvrđivanja hemijske formule feritnih faza zaključeno je da neutralnost molekula $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4$ i $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ jeste održiva samo ukoliko pri sintezi dolazi do promene valence. Vodeći računa o poznatim činjenicama [131] da:
 - ✓ litijum, cink i lantan su stabilni jedino u oksidacionom stanju +1, +2 i +3, respektivno,
 - ✓ valentno stanje nikla u tetraedarskom okruženju može biti samo +2, dok u oktaedarskom okruženju nikel može imati valencu +2, +3 i +4,
 - ✓ valentno stanje gvožđa u oba pomenuta okruženja može biti +2 i +3,
 - ✓ nikel u stanju +4 retko se javljaju u strukturi spinela,
 zaključeno je da pri sintezi nanokompozita dolazi do delimične oksidacije nikla iz stanja +2 u stanje +3 i/ili redukcije gvožđa iz stanja +3 u stanje +2 do koje dolazi pri ugradnji litijuma (lantana) u strukturu magnetita. Kod magnetita 66.7 % jona gvožđa poseduje valencu +3, dok je kod jedinjenja $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4$) taj procenat značajno manji i

iznosi 28 % (52.7 %). Takođe je utvrđeno je da procenat Ni^{3+} jona u nanokompozitnim uzorcima raste sa porastom koncentracije nikla u spinelu. Donošenju zaključka o promeni valence katjona doprinela je analize dužine katjon-anjon veza. Prethodno je ustanovljeno da pri sinezi uzoraka $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ dolazi do delimične oksidacije mangana iz stanja +2 u stanje +4 [166]. Promena valence katjona ima za posledicu promenu magnetnih, optičkih, provodnih osobina nanomaterijala [207-209].

- Poznato je da u strukturi voluminoznog litijum ferita ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) ispod određene temperature dolazi do uređenja 1:3 tipa na oktaedarskim položajima tako da na sobnoj temperaturi pomenuto jedinjenje kristališe u prostornoj grupi $\text{P4}_3\text{32}$. Ustanovljeno je da nanočestični litijum ferit u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, kao i feritna faza $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ uzorka $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, na sobnoj temperaturi kristališu u prostornoj grupi $\text{P4}_3\text{32}$. Za razliku od potpune uređenosti 1:3 tipa na oktaedarskim položajima koja je prisutna ukoliko joni litijuma zauzimaju isključivo položaj 4b a joni gvožđa položaj 12d, ustanovljena je preferencija jona Li^+ i Fe^{3+} za položaje 4b i 12d, respektivno. Difrakcije X-zraka na temperaturama iznad $630\text{ }^\circ\text{C}$ pokazala je da je uzorak $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ izkristalisao pa su merenja iskorištena za praćenje mehanizma faznog prelaza voluminoznog litijum ferita. Vrednosti okupacionih parametara, dobijene Rietveld-ovom analizom difraktograma praha na različitim temperaturama, pokazuju da je migracija jona gvožđa iz položaja 12d u položaj 4b, kao i jona litijuma ali u suprotnom smeru, sve izraženija sa porastom temperature i da se dešava kontinualno do tačke faznog prelaza kada dolazi do promene prostorne grupe. Zaključeno je da strukturni fazni prelaz voluminoznog litijum ferita spada u prelaze drugog reda jer predstavlja kontinualnu promenu u okviru jedne faze.

Temperatura faznog prelaza red-nered ($\text{P4}_3\text{32} \rightarrow \text{Fd-3m}$) u strukturi (voluminoznog) litijum ferita u uzorku $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ određena metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha iznosi $745(5)\text{ }^\circ\text{C}$. Diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom utvrđeno je da kod voluminoznog $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ do strukturnog faznog prelaza pri zagrevanju (hlađenju) dolazi na temperaturi $762\text{ }^\circ\text{C}$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$) kao i da do magnetnog faznog prelaza ferimagnetik \rightarrow paramagnetik dolazi na temperaturi $633\text{ }^\circ\text{C}$ dok se magnetni fazni prelaz u suprotnom smeru (pri hlađenju) dešava na temperaturi do $685\text{ }^\circ\text{C}$.

Metodom elektronske mikroskopije određena je veličina čestica dok su mikrostrukturnom analizom podataka difrakcije X-zraka dobijene vrednosti veličine kristalita i mikronaprezanja feritnih faza. Činjenica da pored monokristalnih čestica (uzorci cink ferit, mangan ferit, mešoviti Zn-Mn feriti i nanokompoziti Zn-Ni ferit/NiO) kod uzoraka

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ i $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$ postoje čestice izgrađene od nekoliko kristalita najverovatnije je posledica prisustva više faza u ovim uzorcima. Prisustvo mikronaprezanja u strukturi svih feritnih faza i anizotropija naprezanja, ustanovljena kod cink ferita, mangan ferita, mešoviti Zn-Mn ferita i nanokompozita Zn-Ni ferit/NiO, posledica je prisustva većeg broja različitih katjona (različiti jonski radijusi) kao i same metode sinteze. Anizotropija oblika nije ustanovljena.

Magnetne osobine nanočestičnih uzoraka $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ i nanokompozita $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4/\text{NiO}$ ispitane su na osnovu merenja zavisnosti magnetizacije od temperature i od jačine magnetnog polja. Magnetna merenja su vršena nakon hlađenja u magnetnom polju (FC režim) i nakon hlađenja van magnetnog polja (ZFC režim). Pokazano je da magnetne osobine nanočestičnih uzoraka $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ značajno zavise od mikrostrukturnih osobina, pre svega od veličine kristalita i mikronaprezanja, što se manifestuje sledećim eksperimentalno ustanovljenim činjenicama.

- Najveća vrednost temperature maksimuma izmerena za uzorak $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ (M3) posledica je veće vrednosti veličine kristalita ovog uzorka u odnosu na ostale uzorke sa manganom.
- Magnetizacija uzoraka $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ na temperaturama 5 K i 350 K ne dostiže saturaciju iako su merenja vršena u magnetnom polju od -50 kOe do 50 kOe. Uzrok ove pojave leži u postojanju magnetno neuređenog (neaktivnog) omotača čestice čiji je uticaj na magnetne osobine veći što je manja veličina čestice.
- Magnetna anizotropija veoma utiče na oblik histerezisne petlje. Anizotropija uzrokovana mikronaprežanjem značajna je kod uzoraka $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ i predstavlja jedan od uzroka asimetrije histerezisne petlje
- Redukovana remanencija na temperaturi 2 K za uzorak $\text{Zn}_{0.70}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{1.89}\text{O}_4$ iznosi 0.2. Teorijska vrednost redukovane remanencije za neinteragujuće sisteme sa slučajnom orijentacijom ose lake magnetizacije iznosi 0.5 [194]. Mala vrednost redukovane remanencije posledica je mikronaprezanja i međučestičnih interakcija.

Temperaturska zavisnost magnetizacije merena nakon hlađenja uzoraka u magnetnom polju (FC režim) ukazala je na prisustvo međučestičnih interakcija. Za razliku od sistema neinteragujućih čestica kod kojih magnetizacija u FC režimu monotono opada sa porastom temperature kod ispitivanih uzoraka magnetizacija na određenoj temperaturi dostiže maksimalnu vrednost. Zaključak da uzorci $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ i nanokompoziti $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4/\text{NiO}$ predstavljaju sisteme međusobno interagujućih čestica donešen je na osnovu sledećih eksperimentalno utvrđenih činjenica:

- važenje Almeida-Thouless-ovog zakona ustanovljeno kod uzoraka oba sistema,

- temperaturna zavisnost koercitivnog polja za uzorke oba sistema, pokazano je da postoji nelinearna zavisnost $H_c(T^{1/2})$ za uzorke $Zn_{0.70}Mn_{0.23}Fe_{1.89}O_4$ i $Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4/NiO$,
- činjenica da se nanokompozitni uzorci $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ ponašaju kao magnetno jednofazni sistemi (glatke histerezisne petlje bez znakova prisustva više faza),
- što je veći udeo NiO u nanokompozitnim uzorcima veća je jačina magnetnog polja pri kom nestaje ireverzibilnost magnetizacije što ukazuje na veliki uticaj interakcija između spinela i NiO,
- nepoklapanje histerezisnih petlji u FC i ZFC režimima kod uzoraka $Zn_{0.70}Mn_{0.23}Fe_{1.89}O_4$ i $Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4/NiO$,
- asimetrija histerezisne petlje u FC režimu kod uzoraka oba sistema.

Kod sistema sa međučestičnim interakcijama dolazi do faznog prelaza iz superparamagnetnog stanja u kolektivno stanje tj do tzv. procesa zamrzavanja. Utvrđeno je da temperatura zamrzavanja u nultom polju za uzorke $Zn_{0.70}Mn_{0.23}Fe_{1.89}O_4$ i $Zn_{0.40}Ni_{0.40}Fe_{2.10}O_4/NiO$ iznosi 160 K i 315 K, respektivno.

Kod nanočestičnih materijala značajnu ulogu ima magnetokristalna anizotropija koja zavisi od spin orbitalne interakcije. Pored hemijskog sastava koji određuje vrstu i količina magnetnih jona prisutnih u uzorcima jačinu spin orbitalne interakcije određuje njihova raspodela u položajima kristalne rešetke koja se kod ispitivanih nanočestičnih materijala razlikuje u odnosu na voluminozne materijale. Na magnetne osobine ispitivanih nanočestičnih materijala utiče i prisustvo vakancija u strukturi ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ i $Zn_xNi_yFe_zO_4$. Prisustvo vakancija dovodi do ukošavanja spinova u unutrašnjosti čestice što za posledicu ima smanjenje magnetizacije uzorka. Vrednosti magnetizacije saturacije uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$ i nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ manje su od vrednosti voluminoznih $Zn_{1-x}M_xFe_2O_4$ ($M = Mn, Ni$) sa sličnom koncentracijom magnetnih jona na šta pored prethodno pomenutog utiče i efekat smanjenja veličine čestica. Razmatrajući podatke dobijene strukturnom analizom izračunate su vrednosti magnetnog momenta rešetke uzoraka $Zn_xMn_yFe_zO_4$. Izračunate vrednosti pokazuju isti trend kao i temperatura pri kojoj magnetizacija merena nakon hlađenja van magnetnog polja ima maksimalnu vrednost. Zaključeno je da strukturni parametri, pre svega distribucija katjona i prisustvo vakancija, kao i činjenica da pri sintezi deo katjona menja valentno stanje značajno utiču na magnetne osobine nanočestičnih materijala.

Kakve su mogućnosti praktične primene i da li postoji potreba za daljim ispitivanjima su pitanja koje se nameću na kraju svakog istraživanja. Nanočestični uzorci $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4/Li_{1.16}Fe_3O_4/\alpha-LiFeO_2$ i $Li_{0.5}La_{0.08}Fe_{2.42}O_4/La_{0.14}Fe_3O_4/\alpha-LiFeO_2$, dobijeni termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa, su nepogodni za ispitivanje magnetnih osobina kao i za praktičnu primenu zbog prisustva tri magnetne faze. Nanokompoziti $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ i

nanočestični feriti $Zn_xMn_yFe_zO_4$, dobijeni termičkim razlaganjem acetilacetonato kompleksa, se na sobnoj temperaturi nalaze u superparamagnetnom stanju što je značajno sa stanovišta praktične primene. Značajna za praktičnu primenu je i činjenica da je vrednost magnetizacije saturacije kod nanokompozitnih uzoraka $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ veća u poređenju sa vrednostima nanočestičnih Zn-Ni ferita sa približnom veličinom čestica. Takođe treba naglasiti da su nanokompoziti sa teorijske tačke gledišta značajni zbog mogućnosti ispitivanja međučestičnih interakcija. Poznato je da interakcije između čestica komponenti koje grade nanokompozit mogu modifikovati magnetne osobine osnovne komponente. Kod nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ je pokazano da prisustvo nikl oksida značajno utiče na magnetizaciju, koercitivno polje i oblik histerezisne petlje. Ova činjenica je veoma značajna zbog mogućnosti dobijanja materijala sa željenim osobinama. Da bi se u potpunosti ispitale magnetne osobine nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ i nanočestičnih ferita $Zn_xMn_yFe_zO_4$ potrebno je izvršiti merenja u dinamičkom režimu tj. u promenljivom magnetnom polju. Interesantni rezultati i sa stanovišta bazičnih istraživanja i sa stanovišta praktične primene očekuju se pre svega kod nanokompozita $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$ i to zbog međučestičnih interakcija između nikl oksida i ferita.

LITERATURA

- [1] M. S. El-Shall, A. S. Edelstein, *Formation of clusters and nanoparticles from supersaturated vapor and selected properties* in: A. S. Edelstein, R. C. Cammarat, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1996).
- [2] A. Inoue, K. Hashimoto, *Amorphous and nanocrystalline materials, preparation, properties and application* (Springer, Germany, 2001).
- [3] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* **256** 1425, 1992.
- [4] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46** 595, 1995.
- [5] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **54** 9288, 1996.
- [6] Y. S. Ding, X. F. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V. M. Crisostomo, S. L. Suib, M. Aindow, *Chem. Mater.* **17** 5382, 2005.
- [7] M. J. Carey, A. P. Young, A. Starr, D. Rao, A. E. Berkowitz, J. S. Jiang, *Appl. Phys.Lett.* **61** 2935, 1992.
- [8] C. Frandsen, C. W. Ostefeld, M. Xu, C. S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefmann, S. Morup, *Phys. Rev. B* **70** 134416, 2004.
- [9] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Menlo Park California, 1972).
- [10] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [11] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [12] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5** 99, 1949.
- [13] H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **82** 4332, 1999.
- [14] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djuberg, F. A. Khan, P. Nordbland, P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75** 4138, 1995.
- [15] E. W. Gorter, *Philips Res. Repts.* **9** 295, 1954.
- [16] G. Blasse, *Philips Res. Repts.* **3** 1, 1964.
- [17] S. Krupička, P. Novak, in *Ferromagnetic materials*, Vol. 3, edited by E. P. Wohlfarth (North-Holland Publishing Company, 1982).
- [18] J. G. Faller, C. E. Birchenall, *J. Appl. Cryst.* **3** 496, 1970.
- [19] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Phys. Chem. Sol.* **3** 318, 1957.
- [20] D. S. Mc Clure, *Phys. Chem. Sol.* **3** 311, 1957.
- [21] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Chap. 14.* (Pergamon Press, Oxford, 1959).
- [22] R. W. Cheary, N. W. Grimes, *Acta Cryst. A* **34** 74, 1978.

- [23] J. L. Dormann, A. Tomas, M. Nogues, *Phys. Stat. Sol.* **77** 611, 1983.
- [24] M. Brunel, F. Bergevin, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **258** 5628, 1964.
- [25] R. K. Datta, R. Roy, *J. Amer. Cer. Soc.* **46** 388, 1963.
- [26] B. Antić, D. Rodić, A. S. Nikolić, Z. Kačarević-Popović, Lj. Karanović, *J. All. Compd.* **286** 203, 2001.
- [27] E. Polert, *Prog. Crystal Growth Charact.* **9** 263, 1984.
- [28] M. Schieber, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26** 1363, 1964.
- [29] L. Neel, *Ann. Phys.* **3** 137, 1948.
- [30] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical application* (Phillips' technical Library, Eindhoven, Netherlands, 1959).
- [31] W.H. Von Aulock, *Handbook of microwave ferrite materials* (Academic Press, New York, 1965).
- [32] C. Guillaud, *J. Phys. Rad.* **12** 239, 1951.
- [33] R. S. Tebble, D. J. Craik, *Magnetic Materials* (Wiley-Interscience, 1978).
- [34] M. A. Kastner, *Phys. Today* **46** 24, 1993.
- [35] L. Brus, *Appl. Phys. A* **53** 465, 1991.
- [36] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **93** 2693, 1993.
- [37] R. Freer, *Nanoceramics* (Institute of Materials, London, 1993).
- [38] D. D. Awschalom, D. P. Di Vincenzo, *Phys. Today* **48** 43, 1995.
- [39] J. F. Smyth, *Science* **258** 414, 1992.
- [40] Z. L. Wang, *Characterization of Nanophase materials* (Wiley, Federal Republic of Germany, 2000).
- [41] J. R. Weertman, R. S. Averback, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, edited by A. S. Edelstein, R. C. Cammarata (Institute of Phys. Publ., London, 1996).
- [42] R. D. Mc Michael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson. *J. Magn. Mater.* **111** 29, 1992.
- [43] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau. F. Petroff, P. Etienne, G. Greuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Letts.* **61** 2472, 1986.
- [44] Ph. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A* **13** 2287, 1976.
- [45] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **384** 147, 1996.
- [46] W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, Y. D. Hu, *Science* **277** 1287, 1997.
- [47] C. E. Krill, R. Birringer, *Philos. Mag. A* **77** 621, 1998.
- [48] N. Audebrand, N. Guillou, J. P. Auffredic, D. Louer, *Thermochim. Acta* **286** 83, 1996.
- [49] S. Boskovic, D. Djurovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. Popovic, A. Zinkevich, E. Aldinger, *J. Pow. Sour.* **145** 237, 2005.
- [50] J. Y. Huang, Y. T. Zhu, H. Jiang, T. C. Lowe, *Acta Mater.* **49** 1497, 2001.
- [51] T. Ungar, S. Ott, P. Sanders, A. Borbely, J. R. Weertman, *Acta Mater.* **46** 3693, 1998.
- [52] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (John Wiley & Sons, New York, 1988).

- [53] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, New York, 1955).
- [54] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies* (Dover, New York, 1994).
- [55] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57** 603, 1994.
- [56] D. Zanchet, B. D. Hall, D. Ugarte, *X-ray Characterization of Nanoparticles in Characterization of Nanophase materials* edited by Z. L. Wang (Wiley, Federal Republic of Germany, 2000).
- [57] A. Guinier, *X-ray Diffraction* (W. H. Freeman, San Francisco, 1963).
- [58] D. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 26 September 98, 1918.
- [59] S. F. Bartram, *Adv. X-ray Anal.* **4** 40, 1961.
- [60] C. N. J. Wagner, *Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction*, edited by J. B. Cohen, J. B. Hilliard (Gordon and Breach, New York, 1966).
- [61] W. H. Hall, G. K. Williamson, *Proc. Phys. Soc.* **64B** 937, 1951.
- [62] N. Audebrand, S. Raite, D. Louër, *Sol. St. Sci.* **5** 783, 2003.
- [63] B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** 595, 1950.
- [64] P. Suortti, *Ann. Acad. Sci. Fenniae A VI* **240** 1, 1967.
- [65] P. Suortti, L. D. Jennings, *Acta Cryst.* **A33** 1012, 1997.
- [66] V. Honkimaki, P. Suortti, *Effects on instrumental function, crystallite size, and strain on reflection profiles in Defect and microstructure analysis by diffraction*, (IUCr Oxford University Press, New York, 1999).
- [67] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.* **6** 266, 1973.
- [68] L. H. Schwartz, J. B. Cohen, *Diffraction from Materials* (Academic Press, New York, 1977).
- [69] A. J. C. Wilson, *Elements of X-ray Crystallography* (MA: Addison-Wesley, Reading, 1970).
- [70] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38** 313, 1942.
- [71] A. J. C. Wilson, *X-ray Optics* (Methuen, London, 1962).
- [72] A. J. C. Wilson, *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry* (Philips, Eindhoven, 1963).
- [73] R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* **15** 308, 1982.
- [74] R. Delhez, Th. H. de Keijser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer, E. J. Sonneveld, *The Rietveld Method*, edited by R. A. Young (IUCr Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [75] http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_divers.htm (file Fullprof-Manual.zip)
- [76] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf computer program, 1998, <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.98/windows/winfp98.zip>.
- [77] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **20** 79, 1987.
- [78] M. Jarvinen, *J. Appl. Cryst.* **26** 5271, 1993.
- [79] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J. L. Martinez, *J. Phys.: Cond. Matt.* **3** 3215, 1991.
- [80] P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **32** 281, 1999.

- [81] F. G. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, R. F. Willis, *Adv. in Phys.* **47** 511, 1998.
- [82] D. Givord, Q. Lu, M. F. Rosignol, *Science and Technology of Nanostructured Materials*, edited by G. C. Hadjipanayis, G. A. Prinz (Plenum, New York, 1991).
- [83] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98** 283, 1997.
- [84] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (Oxford University Press, New York, 2000).
- [85] J. Crangle, *Solid State Magnetism* (Van Nostrand Rweinholt, New York, 1991).
- [86] D. Mattis, *Theory of magnetism* (Springer, 1985).
- [87] G. Rado, H. Suhl, *Magnetism* (Academic Press, New York, 1963).
- [88] W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov, J. T. Waldron, *The Langevin Equation*, (World Scientific, Singapore, 1996).
- [89] W. F. Brown (Jr.), *Phys. Rev.* **130** 1677, 1963.
- [90] Wal A. de Heer, *Nanomagnetism in Characterisation of Nanophase Materials* edited by Z. L. Wang (Wiley-VCH, Wienheim, 2000).
- [91] C. Bean, J. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30** 120, 1958.
- [92] P. Jönsson, *Anisotropy, disorder and frustration in magnetic nanoparticle systems and spin glasses* (Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2002).
- [93] S. Sahoo, *Interacting magnetic nanoparticles in discontinuous $Co_{80}Fe_{20}/Al_2O_3$ multilayers and in granular $FeCl_2$ - Fe heterostructures* (University Duisburg Essen, 2003).
- [94] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** 99, 1954.
- [95] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** 45 i 58, 1956.
- [96] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106** 893, 1957.
- [97] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** 139, 1998.
- [98] W. Kleemann, O. Petravic, Ch. Binek, G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Phys. Rev. B* **63** 134423, 2001.
- [99] X. Chen, O. Sichelschmidt, W. Kleemann, O. Petravic, Ch. Binek, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Phys. Rev. Lett.* **89** 137203, 2002.
- [100] S. Strikmann, E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **85** 467, 1981.
- [101] S. Mørup, E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72** 3278, 1994.
- [102] S. Mørup, *Europhys. Lett.* **28** 671, 1994.
- [103] E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, J. L. Dorman, J. M. Greneche, *Hyp. Inter.* **112** 97, 1998.
- [104] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **15** 225, 1954.
- [105] F. Bødker, S. Mørup, S Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* **72** 282, 1994.
- [106] R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, *J. Phys. Chem.* **62** 440, 1958.
- [107] A. S. Nikolić, N. Cvetković, S. Đurić, J. Puzović, M. B. Pavlović, *Mater. Sci. Forum* **282** 199, 1998.
- [108] A. Montaser, D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*; (VCH Publishers, New York, 1992).

- [109] P.R. Thornton, *Scanning Electron Microscopy: Applications to Materials and Device Science* (Chapman & Hall, 1968).
- [110] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer, 2004).
- [111] Пинец. Б. Я., *Лекции по структурному анализу* (Унив. им. А. М. Горьково, Харьков, 1957).
- [112] S. Carić, D. Petrović, S. Lukić, *Fizika čvrstog stanja – eksperimentalne vežbe* (Naučna knjiga, Beograd, 1990).
- [113] Lj. Karanović, *Primenjena Kristalografija* (Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996).
- [114] Д. Ж. Гласкер, К. Трубал, *Анализ кристаллической структуры* (Мир, Москва, 1974).
- [115] В. М. Анищик, Г. А. Гуманский, *Структурный анализ* (БГУ им. В. И. Ленина, Минск, 1974).
- [116] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** 65, 1969.
- [117] A. K. Cheetham, J. C. Taylor, *J. Sol. St. Chem.* **21** 253, 1977.
- [118] A. W. Hewat, *Chem. Scripta* **26A** 119, 1986.
- [119] R. A. Young, *The Rietveld method* (International Union of Crystallography, Oxford, 1993).
- [120] S. D. Kirik, C. V. Borisov, V. E. Fedorov, *Zhur. Struct. Khim.* **22** 130, 1981.
- [121] I. A. Sigalovskaya, V. S. Urusov, *Zhur. Struct. Khim.* **26** 132, 1985.
- [122] D. P. Riley, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* edited by H. S. Paiser, H. P. Rooksby, A. J. C. Willson (The Institute of Physics, 1955).
- [123] A. W. Hewat, Harwel Report AERE-R7350, 1973.
- [124] M. Gunnar, J. O. Thomas, *J. Appl. Cryst.* **10** 7, 1977.
- [125] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>
- [126] A. Barone, *Principles and Applications of Superconducting Quantum Interference Devices* (World Scientific, 1992).
- [127] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (Springer, 2003).
- [128] <http://pslc.ws/mactest/dsc.htm>
- [129] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, *J. Sol. St. Chem.* **134** 170, 1997.
- [130] Inorganic Crystal Structure Database, July, 2002, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg.
- [131] R. D. Shanon, *Acta Crystall.* **A32** 751, 1976.
- [132] M. A. Ahmed, E. Ateia, L. M. Salah, A. A. El-Gamal, *Mat. Chem. Phys.* **92** 310, 2005.
- [133] M. A. Ahmed, N. Okasha, A. Ebrahim, *Ceram. Int.* **31** 361, 2005.
- [134] W. C. Kim, S. J. Kim, J. C. Sur, C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mat.* **242-245** 197, 2002.
- [135] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **18** 61, 1983.
- [136] L. A. de Picciotto, M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.* **21** 583, 1986.
- [137] M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **17** 785, 1982.

- [138] H. M. Widatallah, F. J. Berry, *J. Sol. St. Chem.* **164** 230, 2002.
- [139] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Loreti, C. Minarini, S. Passerini, *Int. J. Inorg. Mat.* **2** 365, 2000.
- [140] V. Barbenni, A. Marini, P. Matteazzi, R. Ricceri, N. J. Welham, *J. Eur. Cer. Soc.* **23** 527, 2003.
- [141] M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet, P. Bordet, Y. Chabre, *Sol. St. Ionics* **66** 259, 1993.
- [142] J. Foncuperta, J. Rodriguez, M. Pernet, G. Longworth, J. B. Goodenough: *J. Appl. Phys.* **69** 1918, 1986.
- [143] N. Ramachandran, A. B. Biswas, *J. Sol. St. Chem.* **30** **81**, 1979.
- [144] T. A. Hewston, B.L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **48** 97, 1987.
- [145] J.C. Anderson, M. Schieber, *J. Phys. Chem. Solids* **25** 961, 1964.
- [146] H. M. Widatallah, C. Johnson, F. J. Berry, *J. Mat. Sci.* **37** 4621, 2002.
- [147] X. Wang, L. Gao, F. Zhou, Z. Zhang, M. Ji, C. Tang, T. Shen, H. Zheng, *J. Cryst. Grow.* **265** 220, 2004.
- [148] J.S. Jiang, L. Gao, J. K. Guo, *J. Inorg. Mat.* **14** 385, 1999.
- [149] Z. Han, X. Chen, W. Zhang, C. Zhong, H. Zhao, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **69** 292, 2001.
- [150] H. Yang, Z. Wang, L. Song, M. Zhao, J. Wang, H. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 2574, 1996.
- [151] Z. Cvejjic, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, S. Jovalekic, Ph. Colomban, *Sol. St. Sci.* **8** 908, 2006.
- [152] J.C. Anderson, M. Schieber, *J. Phys. Chem. Sol.* **25** 961, 1964.
- [153] M. Vucinic-Vasic, B. Antic, J. Blanusa, S. Rakic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, A. Kapor, *Appl. Phys. A* **82** 49, 2006.
- [154] M.C. Blesa, U. Amador, E. Moran, N. Menendez, J. D. Tornero, J. Rodriguez-Carvajal, *Sol. St. Ionics* **63-65** 429, 1993.
- [155] M.C. Blesa, E. Moran, U. Amador, N. H. Andersen, *J. Sol. St. Chem.* **129** 123, 1997.
- [156] M. Vučinić-Vasić, B. Antic, A. Kremenović, A. S. Nikolic, J. Blanusa, S. Rakić, V. Spasojevic, A. Kapor, *J. All. Compd. u štampi*.
- [157] M. Vučinić-Vasić, B. Antić, A. S. Nikolić, A. Kremenović, S. Rakić, J. Blanuša, N. Cvjetičanin, A. Kapor, *Physical Chemistry 2004 Proceedings vol II* 508, 2004.
- [158] I. I. Visnevskii, B. G. Alapin, C. V. L'isak, V. N. Skripak: *Kristalografija* **9** 1079, 1968.
- [159] M. Guillot, *Magnetic Properties of Ferrites*, in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, edited by K. H. J. Buschow (VCH, Germany, 1994).
- [160] Y. Hayashi, T. Kimura, T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** 322, 1986.
- [161] N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum, C. M. Srivastava, *Phys. Rev.* **181** 969, 1969.
- [162] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, *Proc. Jap. Acad.* **55** 43, 1979.
- [163] K. N. Subramanyam, *J. Phys. C* **4** 2226, 1971.
- [164] C. O. Arean, E. G. Diaz, J. M. R. Gonzales, M. A. V. Garcia, *J. Sol. St. Chem.* **77** 275, 1988.

- [165] M. Vučinić-Vasić, B. Antić, A. Kremenović, A. S. Nikolić, M. Stoiljković, N. Bibić, V. Spasojević, Ph. Colomban, *Nanotechnology* **17** 4877, 2006.
- [166] B. Antic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, M. Stoiljkovic, *J. Phys. Chem. B* **108** 12646, 2004.
- [167] <http://www-llb.cea.fr/fullweb/others/newfour.htm>
- [168] <http://www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.htm>
- [169] J.L. Dormann, D. Fiorani, *J.Magn.Magn. Mat.* **140-144** 415, 1995.
- [170] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **103** 6876, 1999.
- [171] M. Han, C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **108** 583, 2004.
- [172] F. C. Fonseca et al, *Phys. Rev. B* **66** 104406, 2002.
- [173] L. D. Tung et al, *Physica B* **319** 116, 2002.
- [174] S. Dey, A. Roy, J.Ghose, R. N. Bhowmik, R. Ranganathan, *J. Appl. Phys.* **90** 4138, 2001.
- [175] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276** 1401, 2004.
- [176] C. Liu, Z. J. Zhang, *Chem. Mater.* **213** 2092, 2001.
- [177] C. Liu, A. J. Rondinone, Z.J. Zhang, *Pure Appl. Chem.* **72** 37, 2000.
- [178] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourino, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mat.* **289** 118, 2005.
- [179] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. London Ser. A* **240** 599, 1948.
- [180] A. Kremenović, B. Antić, V. Spasojević, M. Vučinić-Vasić, Z. Jagličić, J. Pirnat i Z. Trontelj, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 4285, 2005.
- [181] Дж.Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Мир, Москва, 1968).
- [182] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism: for Physicists, materials Scientists and Engineers* (Academic Press, San Diego, 1998).
- [183] G. F. Goya, M. P. Morales, *J. Metastable Nanocrystal. Mat.* **20** 673, 2004.
- [184] J. R. L. Almeida, D. J. Thouless, *J. Phys. A: Math. Gen.* **11** 983, 1978.
- [185] G. G. Kenning, D. Chu, R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **66** 2923, 1991.
- [186] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, *J. Magn. Magn. Mat.* **269** 317, 2004.
- [187] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80** 181, 1991.
- [188] S. Chander, S. Kumar, A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava, V. K. Aswal, *Pramana – journal of physics* **61** 617, 2003.
- [189] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, *J Appl. Phys.* **94** 3520, 2003.
- [190] N. Hanh, O. K. Quy, N. P. Thuy, L. D. Tung, L. Spinu, *Physica B* **327** 382, 2003.
- [191] J. F. Hochepped, *Surface effects on magnetic nanoparticles, Online Nanotechnologies Journal* **2** 2001.
- [192] F. K. Lotgering, *Sol. St. Comm.* **3** 347, 1965.
- [193] C. Cannas et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 832, 2001.

- [194] L. D. Tung, V. Kolesnichenko, D. Caruntu, N. H. Chou, J. O'Connor, L. Spinu, *J. Appl. Phys.* **93** 7486, 2003.
- [195] M. Muroi, R. Street, P. G. Mc Cormick, J. Amighian, *Phys. Rev.* **B63** 184414, 2001.
- [196] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Phys.: Cond. Mat.* **11** 4063, 1999.
- [197] G. F. Goya, E. R. Leite, *J. Phys.: Cond. Mat.* **15** 641, 2003.
- [198] S. Ammar et al, *J. Mat. Chem.* **11** 186, 2001.
- [199] T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Foster, M. V. Twigg, *J. Appl. Phys.* **70** 6977, 1991.
- [200] S. D. Tiwari, K. P. Rajeev, *Phys. Rev. B* **72** 104433, 2005.
- [201] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. Jr Mc Niff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** 394, 1996.
- [202] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mat.* **203** 141, 1999.
- [203] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80** 181, 1998.
- [204] C. Caizer, *Mater. Sci. Eng.* **B 100** 63, 2003.
- [205] A. Kale, H. Nathani, S. R. Srivastava, K. D. R. Misra, *Mater. Sci. Technol.* **20** 999, 2004.
- [206] S. S. Albuquerque, D. J. Ardisson, A. A. Macedo, M. C. M. Alves, *J. Appl. Phys.* **87** 4352, 2000.
- [207] T. Tanaka, *Japan J Appl. Phys.* **17** 349, 1978.
- [208] S. H. Kang, H. L. Yoo. *J. Appl. Phys.* **88** 4754, 2000.
- [209] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. App. Phys.* **87** 1318, 2000.

Biografija mr Milice Vučinić-Vasić



Milica Vučinić-Vasić rođena je 20.08.1972. godine u Krčedinu. Prirodno-matematički fakultet odsek fizika, smer profesor fizike, upisala je 1991.godine a završila 1996. godine.

Poslediplomske studije “Fizičke metode ispitivanja materijala” na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu upisala je 1997. godine gde je i magistrirala 2000. godine.

Na Prirodno matematičkom fakultetu radila je kao saradnik preko projekta tržišta rada za obdarene u periodu od januara 1997. godine do januara 2000. godine. U zvanju asistenta pripravnika na Fakultetu tehničkih nauka nalazila se u periodu od aprila 2000. godine do aprila 2001. godine kada je izabrana u zvanje asistenta na katedri za fiziku istog fakulteta.

Naučna oblast kojom se bavi je Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, pre svega izučavanje strukture, mikrostrukture i magnetizma nanočestičnih materijala. Koautor je 12 naučnih radova i 13 saopštenja. Radovi na kojima se bazira doktorska disertacija su:

1. M Vučinić-Vasić, B. Antić, A. S. Nikolić, A. Kremenović, S. Rakić, J. Blanuša, N. Cvjetičanin i A. Kapor, “In situ XRPD and DSC study of order-disorder phase transition in nanosize Li-ferrite”, *Physical Chemistry 2004 Proceedings vol II* 508, 2004.
2. A. Kremenović, B. Antić, V. Spasojević, M. Vučinić-Vasić, Z. Jagličić, J. Pirnat i Z. Trontelj, “XRPD line broadening analysis and magnetism of interacting ferrite nanoparticles obtained from acetylacetonato complexes”, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 4285, 2005.
3. M Vucinic-Vasic, B. Antic, J. Blanusa, S. Rakic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, A. Kapor, “Formation of nanosize Li-ferites from acetylacetonato complexes and their crystal structure, microstructure and order-disorder phase transition”, *Appl. Phys. A* 82 49, 2006.
4. M. Vucinic-Vasic, B. Antic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, M. Stoiljkovic, N. Bibic, V. Spasojevic i Ph. Colomban, “Zn,Ni ferrite/NiO nanocomposite powder obtained from acetylacetonato complexes”, *Nanotechnology* 17 4877, 2006.
5. M. Vučinić-Vasić, B. Antic, A. Kremenović, A. S. Nikolic, J. Blanus, S. Rakić, V. Spasojevic i A. Kapor “Investigation of nanocrystalline phases in Li-La-Fe-O system formed by the decomposition of acetylacetonato complexes”, *J. All. Compd*, u štampi dostupan na <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.042>.

Novi Sad, 14.12.2006.

Milica Vučinić-Vasić

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: mr. Milica Vučinić-Vasić
AU

Mentor: dr. Agneš Kapor
MN dr. Bratislav Antić

Naslov Rada: Magnetne, strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih ferita
NR dobijenih iz acetilacetonato kompleksa

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: s/e
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina
UGP

Godina: 2006
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad
MA

Fizički opis rada: (9 poglavlja, 126 strana, 209 lit. citata, 12 tabela, 3 slike, 43 grafika,
FO 0 priloga)

Naučna oblast: Fizika
NO

Naučna disciplina: Eksperimentalna fizika kondenzovane materije
ND

Predmetna odrednica/
Ključne reči: Magnetizam, struktura, mikrostruktura, feriti, veličina kristalita,
mikronaprezanje, superparamagnetizam,
PO

Čuva se: Biblioteka departmana za fiziku, PMF Novi Sad
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod: U ovom ardu su prikazani rezultati strukturnih, mikrostrukturnih i
IZ magnetnih ispitivanja nanočestičnih ferita dobijenih termičkim
razlaganjem acetilacetonato kompleksa. Sintetisani su i ispitani
sledeći uzorci: $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$,

$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ i nanokompoziti $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_4/\text{NiO}$. Utačnjavanje strukture feritnih faza u uzorcima izvršeno je Rietveld-ovom metodom pomoću programa Fullprof. Dobijene vrednosti okupacionih parametara pokazale su da se distribucija katjona kod nanočestičnih ferita razlikuje u odnosu na voluminozne materijale kao i da je većina ferita deficitarna katjonima.

Mikrostrukturna karakterizacija uzoraka izvršena je elektronskom mikroskopijom (TEM/SEM) kao i na osnovu podataka difrakcije X-zraka. Ustanovljeno je da je veličina čestica različita za različite uzorke i da se kreće u intervalu 10-60 nm, kao i da je anizotropija oblika zanemarljiva kod svih uzoraka. Mikrostrukturnom analizom iz podataka difrakcije X-zraka ustanovljeno je da je mikronaprežanje anizotropno osim kod uzoraka Li-La-Fe-O sistema. Poznato je da magnetne osobine nanomaterijala zavise od strukturnih i mikrostrukturnih katakarakteristika koje pak zavise od metode sinteze. Magnetna merenja izvršena su pomoću MPMS XL-5 SQUID magnetometra. Rezultati ovih merenja ukazuju da kod ispitivanih materijala postoje značajne međučestične interakcije reda veličine ili veće u odnosu na magnetnu anizotropiju. Ustanovljeno je da se ispitivani materijali na sobnoj temperaturi nalaze u superparamagnetnom stanju što je osobina od značaja za praktičnu primenu.

Datum prihvatanja
teme od strane NN 20.03. 2006.
veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: dr Dušanka Obadović, redovan profesor
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Agneš Kapor, redovan profesor Prirodno-matematičkog
fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Bratislav Antić, viši naučni saradnik Instituta Vinča

Član: dr Srđan Rakić, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u
Novom Sadu

Član: dr Ana Petrović, redovan profesor fakulteta tehničkih nauka u
Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:
ANO
Identification number:
INO
Document type: Monograph type
DT
Type of record: Printed text
TR
Contents Code: Ph. D. thesis
CC
Author: mr. Milica Vučinić-Vasić
AU
Mentor: dr. Agneš Kapor
MN dr. Bratislav Antić
Title: Magnetic, structural and microstructural properties of nanoparticle
TI ferrites obtained from acetylacetonato complexes
Language of text: Serbian
LT
Language of abstract: s/e
LA
Country of publication: Republic Serbia
CP
Locality of publication: Vojvodina
LP
Publication year: 2006
PY
Publisher: Author's reprint
PU
Publ. place: Novi Sad
PP
Physical description: (9 chapters, 126 pages, 209 references, 12 tables, 3 pictures, 43
PD figures, 0 appendix)
Scientific field: Physics
SF
Scientific discipline: Condensed matter physics
SD
Key words: Magnetizm, structure, microstructure, ferrits, cristallite size,
UC microstrain, superparamagnetizm,
Holding data: Department of physics, library, PMF Novi Sad
HD
Note:
NO
Abstract: The results of synthesis, structure, microstructure and/or DC
AB magnetization studies of nanoparticles ferrites obtained by termal decomposition of acetylacetonato complexes are reported in this thesis. Samples were: $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.08}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4/\text{La}_{0.14}\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ and

nanocomposites $Zn_xNi_yFe_zO_4/NiO$. Structure refinement was performed by Rietveld refinement analysis using Fullprof computer program. Obtained values of occupation parameters showed that cation distribution in nanosize ferrites differ from bulk materials and that the most ferrites are cation deficient.

Microstructural characterisation was performed by electron microscopy (TEM/SEM) and from X-ray broadening analysis. It was shown that particle size of investigated samples is in the range 10-60 nm and that the size anisotropy is negligible in all samples. X-ray line broadening due to strain effects found to be anisotropic except for samples of Li-La-Fe-O system.

Magnetic properties of nanomaterials are sensitive to microstructure and structure parameters, which, themselves, strongly depend on the preparation method used. Magnetic measurements were done on MPMS XL-5 SQUID magnetometer. The results of magnetic measurement point to the properties of an ensemble of interacting nanoparticles. Superparamagnetic behaviour at room temperature points to the technological significance of investigated ferrites.

Accepted by the
Scientific Board on:
ASB

20.03. 2006.

Defended:
DE

Thesis defend board:
TDB

President: dr Dušanka Obadović, full professor of Faculty of sciences in Novi Sad

Member: dr Agneš Kapor, full professor of Faculty of sciences in Novi Sad

Member: dr Bratislav Antić, senior researcher of Institute Vinča

Member: dr Srđan Rakić, professor of Faculty of sciences in Novi Sad

Member: dr Ana Petrović, full professor of Faculty of technical sciences in Novi Sad