



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
INŽENJERSTVO MATERIJALA



SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTIČNIH PRAHOVA NA BAZI CINK-FERITA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

Prof. dr Vladimir V. Srdić

Prof. dr Ljubica M. Nikolić

Kandidat:

Marija Milanović

Novi Sad, 2010. godine

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Marija Milanović
Mentor: MN	Dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad Dr Ljubica M. Nikolić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Naslov rada: NR	Sinteza i karakterizacija nanočestičnih prahova na bazi cink-ferita
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski (latinica)/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2010.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Srbija Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	7 poglavlja; 155 stranica; 186 referenci; 18 tabela; 73 slike

Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Cink feriti, nanostrukturni, nanočestični, spinel, magnetne osobine, itrijum, indijum
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja strukturnih i magnetnih osobina čistih cink-ferita, $ZnFe_2O_4$ i cink-ferita sa dodatkom indijuma $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ i itrijuma, $ZnY_xFe_{2-x}O_4$, gde je $0 \leq x \leq 0,6$. Prahovi na bazi cink-ferita su sintetisani koristeći nisko temperaturnu metodu sinteze iz tečne faze – metodu koprecipitacije. Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio da se utvrdi veza između uslova sinteze, uticaja različitih katjona, strukture i osobina čistih cink-feritnih nanočestica, kao i cink-ferita sa dodatkom indijuma i itrijuma. Radi praćenja uticaja veličine čestica dobijenog praha na strukturu i osobine ovih materijala, sintetisani čist cink-ferit je kalcinisan na različitim temperaturama. Posebno je razmatran i uticaj dodatka različitih jona na distribuciju i preraspodelu katjona u spinelnoj strukturi. Pored toga ispitivan je uticaj tako pripremljenih prahova na njihove magnetne osobine. Rentgenostrukturna i TEM analize potvrdili su da ispitivani uzorci spadaju u klasu nanomaterijala spinelne strukture. Analiza Raman i Mössbauer spektara je ukazala na moguću raspodelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, te formiranje delimično inverznog spinela. Ispitivanja magnetnih osobina su pokazala da histerezisne petlje ne pokazuju saturaciju u prisustvu jakog magnetnog polja, što je potvrdilo superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica. Pokazano je da pored uticaja veličine čestica, dodatak različitih katjona (u ovom slučaju itrijum i indijum) ima veliki uticaj na uređenje strukture, a posledično i na magnetno ponašanje ispitivanih nanočestičnih sistema.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	19.06.2009.
Datum odbrane: DO	

Članovi komisije:

KO

predsednik:

Dr Srđan Rakić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

član/mentor:

Dr Vladimir Srdić, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad

član/mentor:

Dr Ljubica M. Nikolić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad

član:

Dr Goran Stojanović, docent, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual material, printed
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	Marija Milanović
Mentor: MN	Dr Vladimir V. Srdić, Full Professor Faculty of Technology, Novi Sad Dr Ljubica M. Nikolić, Assoc. Professor Faculty of Technology, Novi Sad
Title: TI	Synthesis and characterisation of nanoparticles based on zinc-ferrites
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman)/English
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2010.
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	7 chapters; 155 pages; 186 references; 18 tables; 73 pictures

Scientific field SF	Chemical-Technological Sciences
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	Zinc-ferrites, nanostructure, nanoparticles, spinel, magnetic properties, yttrium, indium
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	<p>This thesis presents the results of the investigation of the structural and magnetic properties of nanostructured zinc ferrites, $ZnFe_2O_4$ and zinc ferrites substituted with different amount of indium and yttrium, $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ and $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$). Powders based on zinc ferrites were synthesised by a low temperature wet-chemical method – coprecipitation. The main purpose of this thesis was to establish the relationship between the synthesis, dopants, structure and properties of zinc ferrite based materials. Nanoparticles of $ZnFe_2O_4$ were calcined at different temperatures in order to elucidate the influence of the particle size on the magnetic properties of the obtained nanoparticles. In addition, we have investigated the effect of dopant addition on cation distribution in spinel structure, in order to modify the magnetic properties and to obtain the magnetic ceramics with improved properties compared to the bulk-counterparts. The results of X-ray and TEM analyses confirmed the nanosized nature and spinel type structure of the investigated samples. Raman and Mössbauer spectroscopy studies implied on the possible cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites and formation of the partially inverted spinel. The study of the magnetic properties showed that hysteresis loops do not saturate even in the presence of high magnetic fields, which confirmed the superparamagnetic and single domain nature of the samples. These observations imply that, besides the particle size, doping (e.g. yttrium and indium) causes significant structural rearrangements which in turn induce changes in magnetic behavior of the investigated nanoparticulate systems.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	19.06.2009.
Defended: DE	

Thesis Defend Board:

DB

President:

Dr Srđan Rakić, Assoc. Professor, Faculty of Natural Sciences, Novi Sad

Member/Mentor:

Dr Vladimir V. Srdić, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member/Mentor:

Dr Ljubica M. Nikolić, Assoc. Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

Dr Goran Stojanović, Assis. Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

LISTA SLIKA

- Slika 1.1 Specifična površina nanočestica
- Slika 1.2 Različiti oblici primene magnetnih nanočestica
- Slika 1.3 Veza struktura – osobine kod magnetnih nanočestica
- Slika 1.4 Međusobni uticaj strukture, sastava, tehnike sinteze i osobina cink feritnih nanočestica
- Slika 2.1 Šematski prikaz spinelne strukture
- Slika 2.2 Dozvoljene pozicije jona u tetraedarskim i oktaedarskim mestima, kao i približne pozicije jona kiseonika duž [001] pravca u kubnoj ćeliji spinela, AB_2O_4 . Dati su preseki elementarne ćelije po z osi
- Slika 2.3 a) Struktura spinela i b) magnetni raspored spinova unutar dve podrešetke A i B
- Slika 2.4 Odgovarajuća katjonska i spinska raspodela kod $ZnFe_2O_4$
- Slika 2.5 a) Model čestice $NiFe_2O_4$ veličine $d = 25 \text{ \AA}$ koji pretpostavlja savršenu spinsku strukturu (bez površinske neuređenosti) i b) izračunati model koji pokazuje odstupanje od savršene kolinearne spinske strukture (veoma neuređeni spinovi na površini su zaokruženi)
- Slika 2.6 a) Prelaz iz višedomenske u monodomensku strukturu sa smanjivanjem veličine čestice, kao i promena koercitivnog polja sa smanjivanjem veličine čestica; b) Oblik krivih magnetizacije u funkciji veličine čestica
- Slika 2.7 Prelaz nanočestica iz feromagnetnog u superparamagnetno stanje: a) dijagram energija feromagnetnih (veće čestice) i superparamagnetnih (manje čestic), b) i c) uticaj veličine čestica gvožđe oksida na prelazu iz feromagnetnog (b) u superparamagnetno stanje (c) i promena vrednosti koercitivnog polja sa 52 Oe na 0 Oe, respektivno.
- Slika 2.8 a) Krive magnetizacije čestica gvožđa veličine $d = 44 \text{ \AA}$, pri različitim

temperaturama; b) superponiranje krivih magnetizacije

- Slika 2.9 a) Blokirano stanje; b) Superparamagnetno stanje
- Slika 2.10 a) Krive magnetizacije i TEM mikrografi Co nanočestica veličine 2, 4, 6, 8 i 13 nm; b) zavisnost H_c od veličine Co nanočestica
- Slika 2.11 a) Uticaj veličine čestica Fe_3O_4 na vrednosti magnetizacije, na slici su prikazane vrednosti specifične magnetizacije pri polju jačine 1,5 T i odgovarajući TEM mikrografi; b) Zavisnost $M_s^{1/3}$ od d^{-1}
- Slika 3.1 Šema sinteze materijala na bazi cink ferita (Srediti sliku)
- Slika 4.1 Rentgenogram nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ praha
- Slika 4.2 Raspodela veličine čestica $ZnFe_2O_4$ praha
- Slika 4.3 TEM mikrografi nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ praha
- Slika 4.4 Raman spektar sintetisanog nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ praha. U gornjem desnom uglu je dat polarizovan Raman spektar
- Slika 4.5 Dekonvolucione krive Raman spektra nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ (Nd:YAG 532,1 nm ekscitaciona linija)
- Slika 4.6 Rentgenogrami $ZnFe_2O_4$ prahova: a) nezagrevanog i kalciniranih 1h na različitim temperaturama: b) 500°C, c) 700°C, d) 900°C i e) 1050°C
- Slika 4.7 Rentgenogrami $ZnFe_2O_4$ prahova kalciniranih na različitim temperaturama
- Slika 4.8 TEM mikrografi $ZnFe_2O_4$ čestica kalciniranih na 900°C/1h (a i b) i 1050°C/1h (c i d)
- Slika 4.9 Raman spektri kalciniranih $ZnFe_2O_4$ prahova na sobnoj temperaturi (Ar^+ jonski laser; 514,5 nm ekscitaciona linija)
- Slika 4.10 Raman spektri kalciniranih $ZnFe_2O_4$ prahova na sobnoj temperaturi (diodni laser NIR 785 nm ekscitaciona linija)
- Slika 4.11 Rentgenogrami $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ nanočestica (s – spinelna faza, * - $In(OH)_3$)
- Slika 4.12 TEM mikrografi indijum-cink feritnih nanočestica a) $Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$, b) $Zn_{0.8}In_{0.2}Fe_2O_4$, c) $Zn_{0.7}In_{0.3}Fe_2O_4$, d) $Zn_{0.4}In_{0.6}Fe_2O_4$

- Slika 4.13 Promena konstante rešetke indijum-cink feritnih nanočestica
- Slika 4.14 Raman spektri $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ nanočestica na sobnoj temperaturi, dobijeni korišćenjem Nd:YAG 532,1 nm ekscitacione linije
- Slika 4.15 Pomeranje dva A_{1g} moda u Raman spektru $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ nanočestica, u funkciji udela indijuma
- Slika 4.16 Rentgenogrami $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ nanočestica
- Slika 4.17 Promena konstante rešetke cink-feritnih nanočestica dopiranih sa Y^{3+} jonima
- Slika 4.18 EDS spektar (a) i TEM mikrografi $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ (b, c, d) i $ZnY_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ (e, f, g) nanočestica
- Slika 4.19 Uticaj dodatka različitih jona na spinelnu strukturu cink-feritnih nanočestica
- Slika 4.20 Mössbauer spektri nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ snimani na temperaturi 4,2 K (a) i 50 K (b)
- Slika 4.21 Temperaturni prelaz iz seksteta u dublet nanočestičnog $ZnFe_2O_4$
- Slika 4.22 Mössbauer spektri kalciniranih $ZnFe_2O_4$ prahova, snimljeni na temperaturi od 4,2 K
- Slika 4.23 Mössbauer spektri $Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$ (a) i $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ (b) prahova snimljeni na temperaturi od 4,2 K bez primene polja
- Slika 4.24 ZFC – FC krive magnetizacije $ZnFe_2O_4$ uzorka u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih
- Slika 4.25 Histerezisne petlje uzorka $ZnFe_2O_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K
- Slika 4.26 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $ZnFe_2O_4$ kalcinisanog na $T = 700^\circ C$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih
- Slika 4.27 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $ZnFe_2O_4$ kalcinisanog na $T = 900^\circ C$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih
- Slika 4.28 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $ZnFe_2O_4$ kalcinisanog na $T = 1050^\circ C$

u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih

- Slika 4.29 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K nekalcinisanog uzorka ZnFe_2O_4
- Slika 4.30 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe_2O_4 kalcinisanog na $T = 700^\circ\text{C}$
- Slika 4.31 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe_2O_4 kalcinisanog na $T = 900^\circ\text{C}$
- Slika 4.32 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe_2O_4 kalcinisanog na $T = 1050^\circ\text{C}$
- Slika 4.33 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.34 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.35 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.36 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.37 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.38 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K
- Slika 4.39 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K
- Slika 4.40 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K

- Slika 4.41 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K
- Slika 4.42 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K
- Slika 4.43 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturi $T = 5$ K
- Slika 4.44 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturi $T = 300$ K
- Slika 4.45 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.46 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije
- Slika 4.47 Histerezisne petlje uzorka $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ na temperaturi $T = 5$ K
- Slika 5.1 Histerezisne petlje pri $T = 5$ K, polaznog ZnFe_2O_4 kao i ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama
- Slika 5.2 Histerezisne petlje pri $T = 300$ K, polaznog ZnFe_2O_4 kao i ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama
- Slika 5.3 Rentgenogrami polaznog ZnFe_2O_4 uzorka kao i uzorka ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama
- Slika 5.4 Promena koercitivnog polja sa veličinom čestica ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama
- Slika 5.5 TEM mikrografi cink ferita kalciniranih na 900°C (a) i 1050°C (b)
- Slika 5.6 Uticaj dodatka različitih jona na spinelnu strukturu cink-feritnih nanočestica
- Slika 5.7 TEM mikrografi: a) ZnFe_2O_4 , b) $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ i c) $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica
- Slika 5.8 Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na promene koercitivnog polja kod materijala na bazi cink ferita
- Slika 5.9 Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na vrednosti temperature blokiranja kod materijala na bazi cink ferita

Slika 5.10

Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na promenu remanentne magnetizacije kod materijala na bazi cink ferita

LISTA TABELA

Tabela 2.1	Koordinate jona (atomskih mesta) u elementarnoj ćeliji spinela, opšte formule AB_2O_4 , prostorne grupe $Fd\bar{3}m$
Tabela 2.2	Procenjene kritične veličine, D_c sfernih čestica različitih elemenata i materijala
Tabela 3.1	Sintetisan (termički netretiran) i kalcinisani $ZnFe_2O_4$ prahovi
Tabela 3.2	Sintetisani indijum- i itrijum-cink feritni prahovi
Tabela 4.1	Raman frekvencije $ZnFe_2O_4$ praha i moguća priroda modova određena na osnovu literaturnih podataka
Tabela 4.2.	Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha $ZnFe_2O_4$, izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine
Tabela 4.3	Raman frekvencije kalcinisanih $ZnFe_2O_4$ prahova i moguća priroda modova određena na osnovu literaturnih podataka
Tabela 4.4.	Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$, izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine
Tabela 4.5.	Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha $ZnY_xFe_{2-x}O_4$, izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine
Tabela 4.6	Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara $ZnFe_2O_4$ praha snimani na različitim temperaturama, bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), širina Gausove linije (G/2), relativni intenziteti (I)
Tabela 4.7	Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara kalcinisanih $ZnFe_2O_4$ prahova, snimani na $T = 4,2$ K bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), relativni intenziteti (I), inverzioni faktor (δ), verovatnoća $p(n)$
Tabela 4.8	Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara $Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$ i $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ prahova, snimani na $T = 4,2$ K bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), širina Gausove linije (G/2), relativni intenziteti (I)

- Tabela 4.9 Temperature blokiranja, T_B i veličine čestica kalciniranih uzoraka $ZnFe_2O_4$, kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja
- Tabela 4.10 Veličine čestica, d , temperature blokiranja, T_B i odgovarajuće vrednosti konstante anizotropije indijum-cink feritnih čestica. Vrednosti koercitivno polja su dobijene pri temperaturi od 5 K
- Tabela 4.11 Temperature blokiranja, T_B indijum-cink feritnih čestica, kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja
- Tabela 4.12 Vrednosti magnetnih momenata elementarne rešetke nanočestičnih $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ uzoraka
- Tabela 4.13 Veličine čestica, d , temperature blokiranja, T_B i odgovarajuće vrednosti konstante anizotropije itrijum-cink feritnih čestica. Vrednosti koercitivno polja su dobijene pri temperaturi od 5 K
- Tabela 4.14 Temperature blokiranja, T_B itrijum-cink feritnih čestica, kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja

SADRŽAJ

Lista slika	viii
Lista tabela.....	xiv
Rezime.....	xviii
Abstract.....	xix
1 UVOD	1
2 TEORIJSKI DEO	8
2.1 Spinelni feriti.....	8
2.1.1 Struktura spinelnih ferita.....	9
2.1.2 Magnetno uređenje spinelnih ferita	12
2.2 Cink feriti, $ZnFe_2O_4$	14
2.2.1 Nanostrukturni cink feriti	16
2.3 Magnetizam na nanoskali	17
2.3.1 Površinski efekti i efekat konačne veličine čestica.....	18
Neuređenost površinskih spinova	20
2.3.2 Efekat konačne veličine čestica	20
Monodomenski limit	21
Superparamagnetizam.....	24
2.3.3 Površinski efekti	34
Površinska anizotropija	35
3 EKSPERIMENTALNI DEO.....	37
3.1 Priprema uzoraka	37
3.1.1 Metoda koprecipitacije.....	37
3.1.2 Sinteza $ZnFe_2O_4$ prahova	40
3.1.3 Sinteza $In-ZnFe_2O_4$ i $Y-ZnFe_2O_4$ prahova	40
3.2 Metode karakterizacije materijala.....	42

4 REZULTATI	48
4.1 Strukturna karakterizacija	48
4.1.1 Nanočestični ZnFe ₂ O ₄ prahovi	48
4.1.2 Uticaj temperature na strukturu ZnFe ₂ O ₄ nanoprahova	55
4.1.3 Uticaj dodatka indijuma na strukturu ZnFe ₂ O ₄ nanoprahova	65
4.1.4 Uticaj dodatka itrijuma na strukturu ZnFe ₂ O ₄ nanoprahova	72
4.2 Mössbauer spektroskopija	77
4.2.1 Mössbauer spektri nanočestičnog ZnFe ₂ O ₄ praha	78
4.2.2 Mössbauer spektri kalciniranih ZnFe ₂ O ₄ prahova	82
4.2.3 Mössbauer spektri indijum i itrijum cink feritnih prahova	86
4.3 Magnetna merenja	88
4.3.1 Magnetne osobine nanočestičnog ZnFe ₂ O ₄ praha	88
4.3.2 Magnetne osobine kalciniranih ZnFe ₂ O ₄ prahova	92
4.3.3 Magnetne osobine indijum-cink feritnih prahova	98
4.3.4 Magnetne osobine itrijum-cink feritnih prahova	108
5 DISKUSIJA	113
5.1 Uticaj veličine čestica na strukturu i magnetne osobine ZnFe ₂ O ₄	113
5.2 Uticaj itrijuma i indijuma na strukturu i magnetne osobine ZnFe ₂ O ₄	119
6 ZAKLJUČAK	126
7 LITERATURA	130

REZIME

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja strukturnih i magnetnih osobina čistih cink-ferita, $ZnFe_2O_4$ i cink-ferita sa dodatkom indijuma $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ i itrijuma, $ZnY_xFe_{2-x}O_4$, gde je $0 \leq x \leq 0,6$. Prahovi na bazi cink-ferita su sintetisani koristeći nisko temperaturnu metodu sinteze iz tečne faze – metodu koprecipitacije. Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio da se utvrdi veza između sinteze, uticaja različitih katjona, strukture i osobina čistih cink-feritnih nanočestica, kao i cink-ferita sa dodatkom indijuma i itrijuma. Radi praćenja uticaja veličine čestica dobijenog praha na strukturu i osobine ovih materijala, sintetisani čist cink-ferit je kalcinisan na različitim temperaturama. Posebno je razmatran i uticaj dodatka različitih jona na distribuciju i preraspodelu katjona u spinelnoj strukturi. Pored toga ispitivan je uticaj tako pripremljenih prahova na njihove magnetne osobine. Rentgenostrukturna i TEM analiza potvrdili su da ispitivani uzorci spadaju u klasu nanomaterijala spinelne strukture. Analiza Raman i Mössbauer spektara je ukazala na moguću raspodelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, te formiranje delimično inverznog spinela. Ispitivanja magnetnih osobina su pokazala da histerezisne petlje ne pokazuju saturaciju u prisustvu jakog magnetnog polja, što je potvrdilo superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica. Pokazano je da pored uticaja veličine čestica, dodatak različitih katjona (u ovom slučaju itrijum i indijum) ima veliki uticaj na uređenje strukture, a posledično i na magnetno ponašanje ispitivanih nanočestičnih sistema.

ABSTRACT

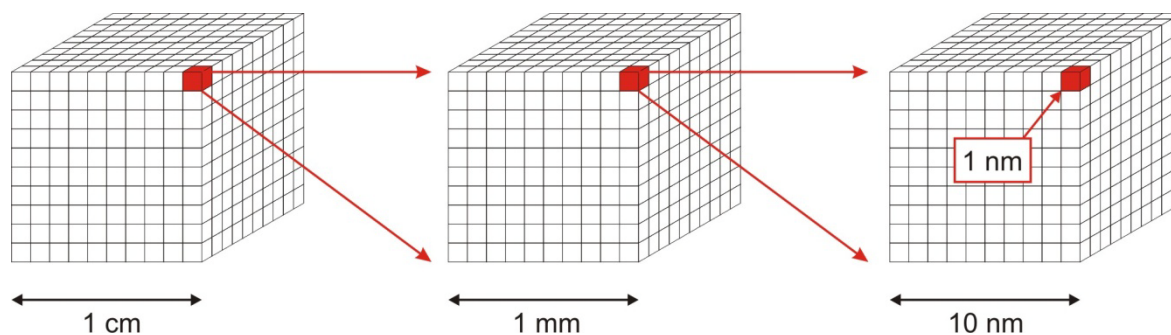
This thesis presents the results of the investigation of the structural and magnetic properties of nanostructured zinc ferrites, ZnFe_2O_4 and zinc ferrites substituted with different amount of indium and yttrium, $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$). Powders based on zinc ferrites were synthesised by a low temperature wet-chemical method, called coprecipitation. The main purpose of this thesis was to establish the relationship between the synthesis, dopants, structure and properties of zinc ferrite based materials. Nanoparticles of ZnFe_2O_4 were calcined at different temperatures in order to elucidate the influence of the particle size on the magnetic properties of the obtained nanoparticles. In addition, we have investigated the effect of dopant addition on cation distribution in spinel structure, in order to modify the magnetic properties and to obtain the magnetic ceramics with improved properties compared to the bulk-counterparts. The results of X-ray and TEM analyses confirmed the nanosized nature and spinel type structure of the investigated samples. Raman and Mössbauer spectroscopy studies implied on the possible cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites and formation of the partially inverted spinel. The study of the magnetic properties showed that hysteresis loops do not saturate even in the presence of high magnetic fields, which confirmed the superparamagnetic and single domain nature of samples. These observations imply that, besides the particle size, doping (e.g. yttrium and indium) causes significant structural rearrangements which in turn induce changes in magnetic behavior of the investigated nanoparticulate systems.

1. UVOD

Keramika koja pripada materijalima visoke tehnologije, zauzima posebno mesto u tehnološkoj revoluciji. Razvoj mnogobrojnih novih keramičkih materijala za veoma različite oblasti primene, uslovio je i razvoj mnogih metoda za njihovo dobijanje. Osnovni cilj savremenih procesa dobijanja materijala je dobijanje materijala tačno definisane strukture i unapred zadatih osobina, ali i dobijanje keramike potpuno novih osobina za adekvatnu primenu dobijenog keramičkog proizvoda. Veliki napredak u dobijanju keramičkih materijala novih, ponekad i neočekivanih osobina, postignut je razvojem nanostrukturnih materijala i nanotehnologija.

Nanostrukturni materijali predstavljaju čvrste materijale koji se sastoje iz strukturnih jedinica čija je bar jedna dimenzija u intervalu 1 – 100 nm. Ovo je najjednostavnija i opšte prihvaćena definicija nanostrukturnih materijala koju je dalo američko udruženje *The U.S. National Nanotechnology Initiative* [1]. Od kraja osamdesetih godina prošlog veka ogroman naučni potencijal, kao i ogromna sredstva širom sveta su angažovani u istraživanje nanostrukturnih materijala, zahvaljujući pre svega izuzetno dobrim mehaničkim, električnim, optičkim, termičkim i magnetnim osobinama koje pokazuju. Osobine nanostrukturnih materijala su posledica njihove jedinstvene i specifične strukture.

U okviru ove grupe materijala posebno mesto zauzimaju nanočestični sistemi. Termin „nanočestica“ (ili kako ih često zovu i „mala čestica“) se prvi put javlja osamdesetih godina [2, 3] i od tada interesovanje za ovu grupu materijala eksponencijalno raste. Dovoljno je reći da je tih osamdesetih godina publikovano oko 20 radova na temu nanočestičnih sistema, dok se u 2008. godini, cifra popela na čak 16000 publikacija [4]. Razlog ovako velike ekspanzije interesovanja za nanočestične sisteme je pre svega u drastično drugačijim osobinama koje pokazuju u poređenju sa odgovarajućim balk materijalima istog sastava (balk potiče od engleske reči „bulk“ i predstavlja komad materijala sa zrnima (česticama) veličine na mikro skali). Takvo ponašanje je posledica pre svega njihove male veličine, ali i izuzetno velikog odnosa površine prema zapremini, te velike specifične površine [5, 6]. Efekat povećanja specifične površine sa smanjenjem veličine čestica je ilustrovan na slici 1.1.



Dužina ivice kuba	Broj kubova/cm ³	Zapremina kuba	Specifična površina
1 cm	1	1 cm ³	0,0006 m ²
10 · 1 mm	10 ³	1 cm ³	0,006 m ²
10 ⁴ · 1 μm	10 ¹²	1 cm ³	6 m ²
10 ⁷ · 1 nm	10 ²¹	1 cm ³	6000 m ²

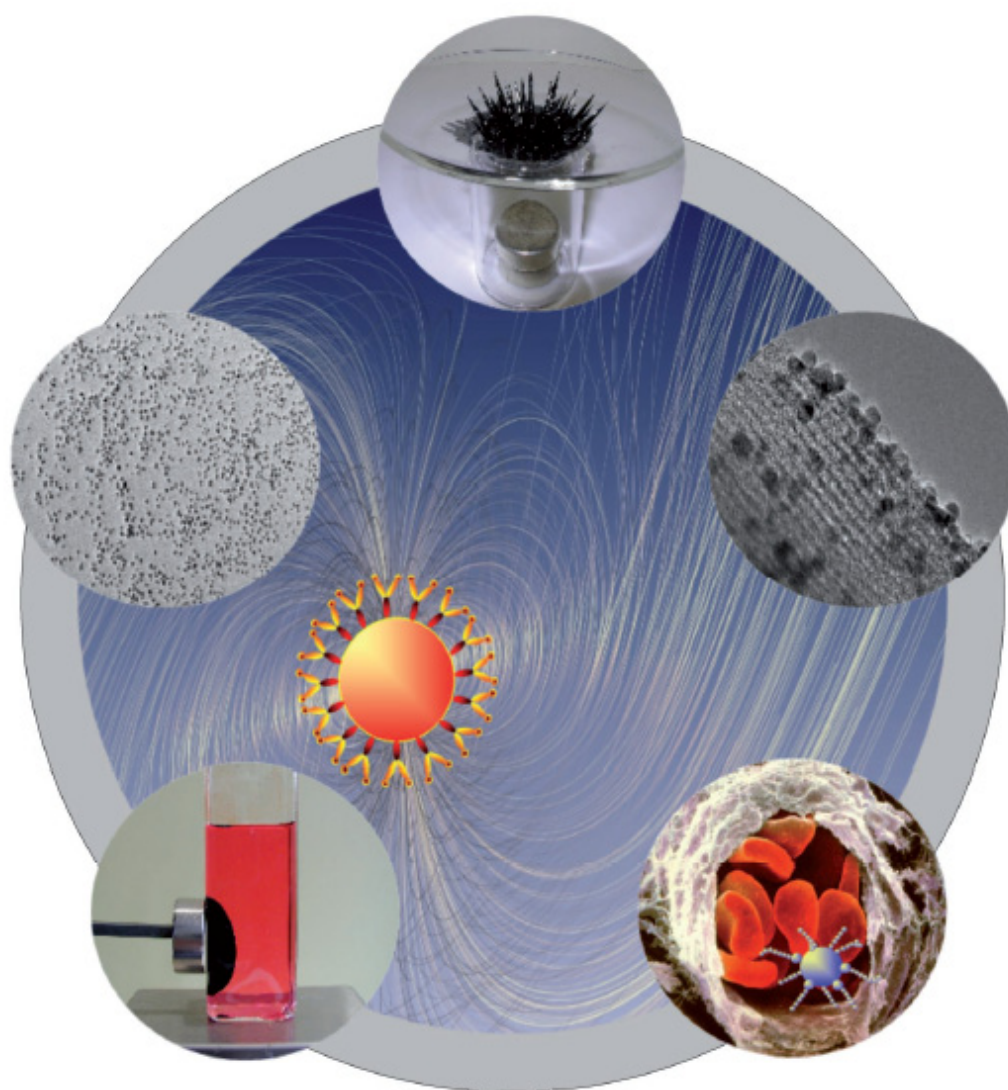
Slika 1.1 Specifična površina nanočestica

Uzmimo, na primer, kub dužine ivice 1 cm (što je približno veličina šećerne kocke) i delimo ga korak po korak na sve manje i manje jedinice sve dok ne dođemo do kubova dužine ivice od 1 nm. Dok je zapremina ovakvog jednog tela ostala ista (bez obzira na koliko jediničnih delova je podeljeno), broj jediničnih ćelija kao i njihova površina su se drastično povećali. Vidimo da 10²¹ „nanokubova” ima specifičnu površinu od 6000 m², što je približno jednako površini fudbalskog terena. Prema tome, u poređenju sa balk materijalima, osobine nanočestica su u velikoj meri pored veličine, određene i njihovom površinom. Veliki broj prekinutih (nezasićenih) veza na površini čestica, kao i neokupirana koordinaciona mesta i narušena simetrija će imati presudnu ulogu u njihovom ponašanju koje je značajno drugačije u poređenju sa uređenim kristalnim sistemima makroskopskih dimenzija.

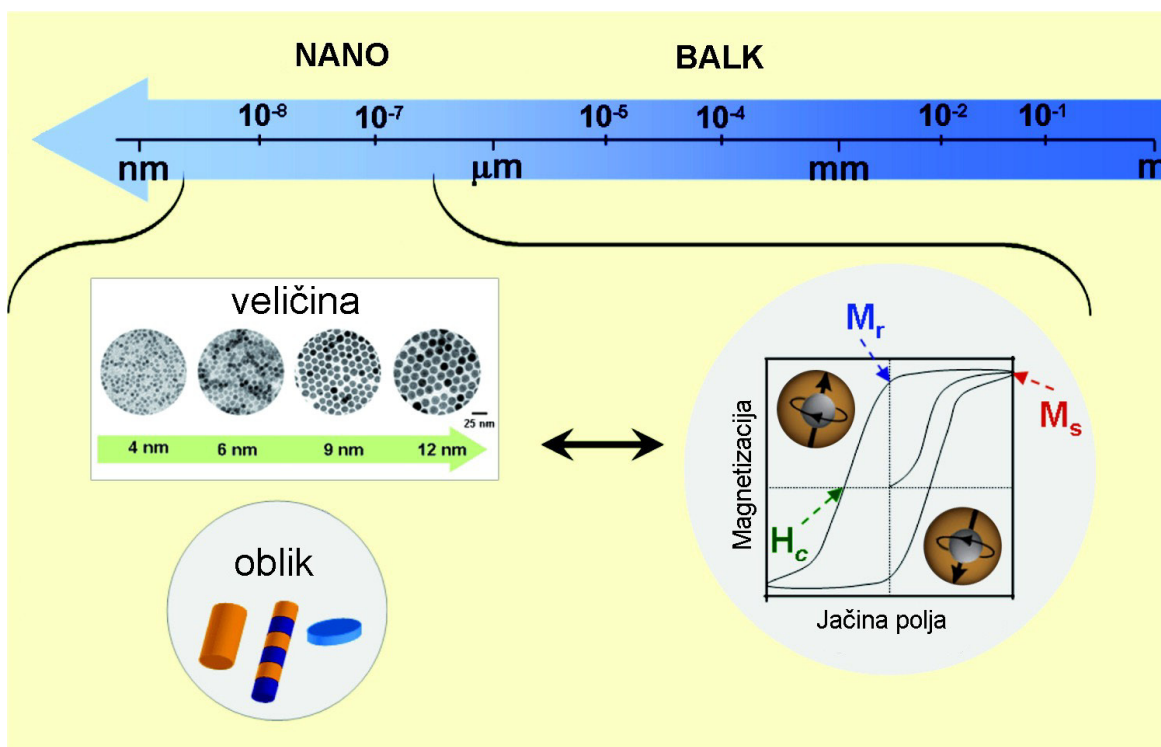
Sinteza izuzetno čistih, ultra finih, neaglomerisanih čestica sa kontrolisanom stehiometrijom, veličinom čestica i morfologijom je prvi, a možda i najvažniji korak u procesiranju nanostrukturnih materijala. Stoga je u ovom radu, akcent stavljen na dobijanje ultra finih magnetnih nanočestica na bazi cink-ferita kao i supstituisanih cink-ferita, tehnikama sinteze iz tečne faze, značajno poboljšanih magnetnih osobina u poređenju sa odgovarajućim mikrostrukturnim materijalima istog sastava.

Magnetne nanočestice, koje poseduju jedinstvene i drastično drugačije osobine u poređenju sa svojim balk materijalima, su predmet velikog naučnog interesovanja s

obzirom na mogućnosti njihove primene od memorijskih jedinica, ferrofluida, katalizatora pa sve do biomedicine, slika 1.2. Osnovne magnetne karakteristike ovih čestica poput temperature blokiranja (T_B), vremena relaksacije (τ), koercitivnog polja (H_C) i susceptibilnosti (χ) su u velikoj meri modifikovane prelaskom na nanoskalu, pa se rezultat ovih saznanja danas već koristi za kreiranje i kontrolu određenih osobina nanomagnetnih čestica prelazeći iz feromagnetnog u superparamagnetni režim. U isto vreme, zakonitosti koje vladaju na nanoskali mogu biti iskorišćene u cilju modifikacije veličina kao što su koercitivno polje (H_C), remanencija (M_r) i saturaciona magnetizacija (M_s), koje predstavljaju osnovne histerezisne veličine, prikazane na slici 1.3.



Slika 1.2 Različiti oblici primene magnetnih nanočestica



Slika 1.3 Veza struktura – osobine kod magnetnih nanočestica

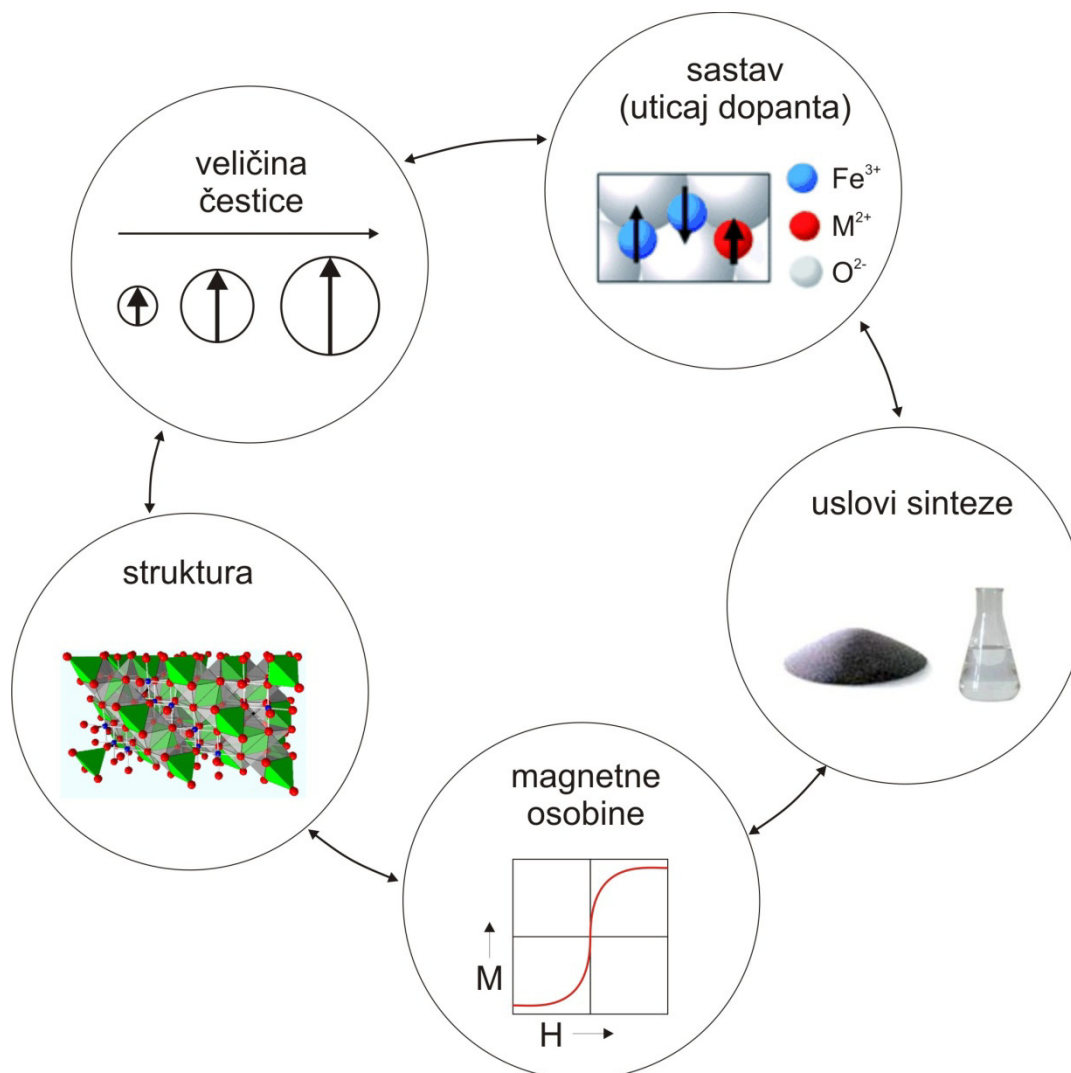
Od velikog broja magnetnih nanočestica sposobnih da se modifikuju u cilju dobijanja željenih osobina, spinelne feritne čestice predstavljaju jedan od izuzetno atraktivnih sistema. Spinelna struktura se može predstaviti opštom formulom $(A)[B_2]O_4$, gde A predstavljaju katjone na tetraedarskim pozicijama, dok su B katjoni na oktaedarskim pozicijama. Spinelna struktura je veoma složena i promenljiva, te se stoga može modifikovati na različite načine, što rezultuje novim ili poboljšanim fizičkim osobinama. U okviru ove grupe spinelnih jedinjenja, postoji izuzetno veliko interesovanje za cink-ferite, nedopirane i dopirane, posebno u vidu nanostrukturnih elemenata, kod kojih redukovanje dimenzionalnosti dovodi do strukturnih i odgovarajućih elektronskih promena. Kada se govori o prahovima na nanoskali, svakako se mora uzeti u obzir i značajan udeo površinskih atoma, te efekat male veličine, što sve zajedno u izuzetno velikoj meri utiče na njihovu magnetnu strukturu i magnetne osobine. Sickafus i saradnici [7] su 1999. godine dali vrlo detaljno tumačenje spinelne strukture uključujući vezu između 3 osnovna stepena slobode: parametra rešetke – a , anjonskog parametra – u , stepena inverzije – δ . Zavisno od vrednosti stepena inverzije, razlikuju se 3 vrste spinelne strukture i to normalni spinel ($\delta = 0$), inverzni spinel ($\delta = 1$) i mešoviti spinel ($0 \leq \delta \leq 1$). Po svojoj strukturi cink-ferit je normalni spinel, što znači da su svi joni A (Zn^{2+}) tetraedarski koordinisani, dok su B joni [Fe^{3+}] oktaedarski koordinirani kiseonikovim jonima. Međutim,

prelaskom na nanoskalu, kod nanostrukturnog cink-ferita ZnFe_2O_4 , dolazi do redistribucije katjona Fe^{3+} koji prelaze na tetraedarska mesta, dok Zn^{2+} katjoni odlaze u oktaedarsku koordinaciju. Ovakva preraspodela katjona uslovljava formiranje dve magnetne podrešetke (A) i [B] koje su odgovorne za porast magnetizacije ovih materijala u poređenju sa normalnim spinelom ZnFe_2O_4 . Prema mnogim autorima [8-10] ovakvo magnetno ponašanje može biti objašnjeno interakcijama super-izmene (eng. *superexchange interactions*) tipa $\text{Fe}^{3+}(\text{A}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{B})$ koje se javljaju kao posledica redistribucije katjona u nanostrukturnom ZnFe_2O_4 . Za detaljna ispitivanja strukture i magnetnog ponašanja nanostrukturnih cink-ferita pored standardnih metoda karakterizacije, koriste se i brojne nekonvencionalne tehnike poput: magnetnih merenja pomoću SQUID uređaja [11, 12], Mössbauer spektroskopije [11-13], EXAFS metode [14], neutronska difrakcije [9, 15]. Međutim, uprkos mnogobrojnim saznanjima prikupljenim u ovim istraživanjima, detaljno razumevanje magnetnog ponašanja nanostrukturnog ZnFe_2O_4 koje može da seže od antiferomagnetnog, preko ferimagnetnog do stanja spinskog stakla (eng. *spin-glass state*) i dalje ostaje otvoreno pitanje.

Zahvaljujući ovako širokom rasponu magnetnog uređenja, uslovljeno pre svega njihovom nanostrukturom, cink feriti su predmet velikog interesovanja u različitim oblastima nauke i tehnologije. Ovi materijali pružaju izvanrednu osnovu za ispitivanje veze struktura-osobine-primena, te njihovog složenog međusobnog uticaja. Poznato je da su magnetne osobine cink ferita određene u velikoj meri veličinom čestica, sastavom kao i distribucijom katjona u samoj spinelnoj strukturi [16, 17]. Ispitivanjem uticaja veličine čestica na magnetne osobine ovih materijala, pokazalo se da magnetizacija raste sa opadanjem veličine čestica. Ovo je usko povezano pre svega sa raspodelom katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta. Pored toga, pokazano je [18, 19] da i primenjena metoda sinteze feritnih nanoprahova ima veliki uticaj na veličinu i oblik čestica, njihovu raspodelu, ali i na katjonsku inverziju, što sve zajedno utiče na osobine materijala koje konačno određuju i njihovu primenu.

Osnovni cilj doktorske disertacije je bio da se utvrdi veza između sinteze, uticaja različitih katjona, strukture i osobina čistih cink-feritnih nanočestica, kao i cink-ferita sa dodatkom indijuma i itrijuma, slika 1.4. Nanoprahovi na bazi cink-ferita su sintetisani koristeći nisko temperaturnu metodu sinteze iz tačne faze – metodu koprecipitacije. Ova metoda se pokazala kao jedna od direktnih tehnika za dobijanje prahova spinelne strukture. Radi praćenja uticaja veličine čestica dobijenog praha na strukturu i osobine ovih materijala, sintetisani čist cink ferit je zagrevan na različitim temperaturama. Pored toga, radi ispitivanja uticaja različitih vrsta jona i njihove preraspodele u katjonskim mestima spinela cink ferita na strukturne i magnetne osobine, sintetisani su i cink feritni prahovi sa različitim udelom jona indijuma i itrijuma. Prema literaturnim podacima, vrlo malo istraživanja je sprovedeno na cink-feritnim sistemima dopiranim sa trovalentnim

katjonima, što je i bio jedan od razloga zašto su se u ovom radu koristili indijum i itrijum, pri supstituciji odgovarajućih atomskih procenata cinka i gvožđa.



Slika 1.4 Međusobni uticaj strukture, sastava, tehnike sinteze i osobina cink feritnih nanočestica

Pokazano je da je niskotemperaturna metoda koprecipitacije rezultovala dobijanjem vrlo finih čestica spinelne strukture. Kod sintetisanih cink ferita primenom tehnika Raman i Mössbauer spektroskopije pokazano je da je najverovatnije došlo do inverzije katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, što se povoljno odrazilo na magnetne osobine ovih nanočestičnih sistema. Naime, cink feriti sintetisani u ovom radu pokazuju znatno veće vrednosti magnetizacije u odnosu na mikrostrukturni ZnFe_2O_4 . Takođe, specifična

površina sintetisanog $ZnFe_2O_4$ praha je izuzetno velika, znatno veća od vrednosti saopštenih u literaturi. Zagrevanjem sintetisanih cink ferita na visokim temperaturama, pokazano je da kalcinacija dovodi do očekivanog rasta čestica, ali i da obezbeđuje dovoljnu energiju za preraspodelu jona Zn u tetraedarska mesta. Prema tome, sa porastom temperature dolazi do smanjivanja stepena inverzije, jer struktura normalnog spinela postaje stabilnija. Ovaj proces preraspodele katjona između intersticijskih mesta spinelne rešetke rezultuje smanjivanjem magnetizacije posmatranog cink ferita. Kod indijum i itrijum supstituisanih cink ferita, pokazano je da korišćeni joni indijum i itrijum, imaju suprotan efekat na strukturne karakteristike nanočestičnih ferita. Dok indijum utiče na smanjenje veličine čestica, itrijum sa druge strane dovodi do rasta cink-feritnih čestica. Osim toga, kod uzoraka sa itrijumom moguće je formirati čist čvrsti rastvor u celom opsegu korišćenih koncentracija, dok kod uzoraka sa indijumom to nije slučaj. Pokazalo se da dodatak i indijuma i itrijuma ima pozitivan efekat na raspodelu veličina čestica, čineći je uniformnijom u odnosu na čist cink ferit. Kod serije indijum-cink feritnih uzoraka, primećeno je smanjenje magnetizacije kao posledica katjonske raspodele između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, ali i smanjenja veličine čestica uslovljeno dodatkom indijuma. Smanjivanje veličine čestica je praćeno porastom naprežanja u blizini površine, pa je kao posledica toga došlo do porasta konstante magnetokristalne anizotropije, kao i porasta koercitivnog polja. Sa druge strane, kod serije itrijum-cink feritnih uzoraka, dobijene vrednosti magnetizacije ukazuju na verovatnu inverziju katjona, ali na način koji dovodi do postizanja energetski povoljnije, tj. uređenije strukture. Opadanje vrednosti temperature blokiranja sa porastom koncentracije itrijuma, ukazuje da itrijum stabilizuje jone gvožđa na oktaedarskim mestima, čime struktura postaje energetski stabilnija, naprežanja rešetke se smanjuju, što rezultuje i smanjivanjem konstante magnetokristalne anizotropije u odnosu na čist cink ferit.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 SPINELNI FERITI

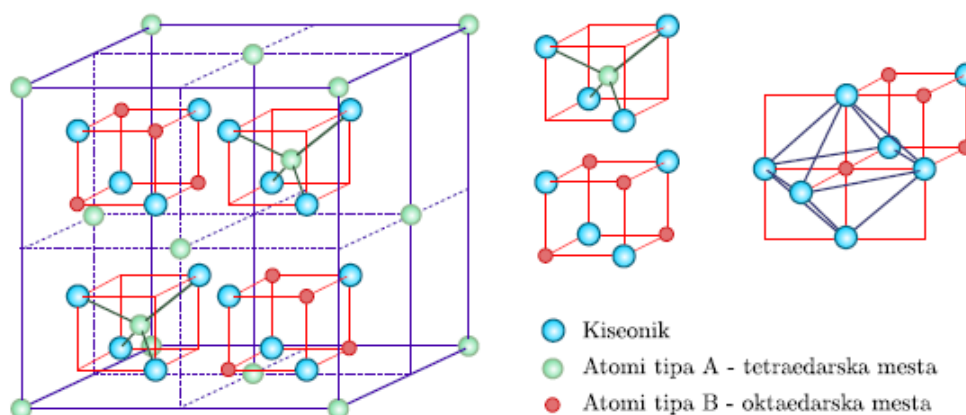
Spinelni feriti su ferimagnetni materijali, opšte formule MFe_2O_4 . To su metalni oksidi čiji su osnovni konstituenti kiseonik, gvožđe i na mestu M elementi poput Mn, Ni, Mg ili Zn. Takođe, zavisno od primene ferita, u strukturi se mogu naći i neki drugi elementi kao što su Co, Ti, Si itd. Prema tome, izborom katjona koji ulaze u strukturu spinela, moguće je kreirati ferite sa širokim spektrom magnetnih i električnih osobina.

Magnetit, Fe_3O_4 , koji je prirodni mineral, je tipičan predstavnik ove grupe materijala. Još su drevni ljudi, prepoznali njegove specifične magnetne osobine i koristili ga u kompasima, pre više od dve hiljade godina [20]. Ipak, prvi pokušaji komercijalne proizvodnje ferita dogodili su se tek početkom prošlog veka. Zapravo je novo elektronsko doba koje je nastupilo 60-tih godina prošlog veka, označilo pravu ekspanziju interesovanja za ovu vrstu materijala, zahvaljujući razvoju novih medija poput radija, televizije, mobilnih telefona, kompjutera, mikrotalasnih uređaja, gde su feriti našli veliku primenu [21]. Razvoj savremenih načina komunikacije i elektronskih medija uticao je naročito na razvoj ferita. Elektronski i magnetni uređaji koji zahtevaju veliku preciznost i tačnost stvorile su potrebu i za dobijanjem materijala jasno definisane i uniformne strukture i specifičnih osobina, poput izuzetnih magnetnih osobina, visoke otpornosti kao i malih gubitaka. Prvu sistematsku studiju, čiji je glavni cilj bio ispitivanje veze između strukture i magnetnih osobina različitih ferita publikovao je Hilpert još 1909. godine [22]. U to vreme on je uspeo da sintetiše mangan, bakar, kobalt i cink ferit, a potom i barijum, kalcijum i olovo ferit i što je još bitnije da iznese ideju o vezi strukture i osobina feritnih jezgara. Tu ideju su jasnije objasnili Kato i Takei, 1932. godine, što predstavlja i početak industrije feritnih magneta i feritnih jezgara [23]. Verway i Heilmann su ispitivajući uticaj raspodele jona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta u strukturi spinela na njegove osobine, veoma doprineli razumevanju osnovnih fizičkih i hemijskih fenomena koji se kriju u ovim strukturama [24]. Tu je svakako neophodno pomenuti i studiju Anderson-a o interakcijama super-izmene koje se sreću kod ferita [25], ali i Néel-a koji je zapravo privukao veliku pažnju naučnika time što je pokazao da su makroskopske magnetne i električne osobine spinelnih ferita uslovljene pre svega distribucijom katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta uslovljavajući na taj način strukturu normalnog ili inverznog spinela [26].

Novi trendovi minijaturizacije kao i potreba za dobijanjem specifičnih struktura pogodnih za manipulaciju u cilju poboljšanja postojećih osobina je uslovia i razvoj velikog broja spinelnih ferita. Njihove osobine su određene vrlo kompleksnom vezom između metode sinteze feritnih materijala, oblika u kome su dobijeni (prah, monokristal, polikristal, film i dr.), dopiranja, kristalne strukture (mikrostrukturni, nanostrukturni) kao i specifične magnetne strukture. Da bi se mogli razumeti osnovni fenomeni vezani za ove materijale, u narednim poglavljima biće opisane najvažnije karakteristike njihove strukture.

2.1.1 STRUKTURA SPINELNIH FERITA

Feriti pripadaju klasi izostrukturnih jedinjenja sa karakterističnom, spinelnom strukturom, opšte formule AB_2O_4 . Mineral spinel $MgAl_2O_4$, je osnovni predstavnik ove klase materijala i po njemu je i nazvana ova grupa materijala.



Slika 2.1 Šematski prikaz spinelne strukture

Važno je naglasiti da u složenoj strukturi spinela AB_2O_4 (slika 2.1) postoje dve vrste katjona A i B, kao i dva načina njihovog rasporeda, gde:

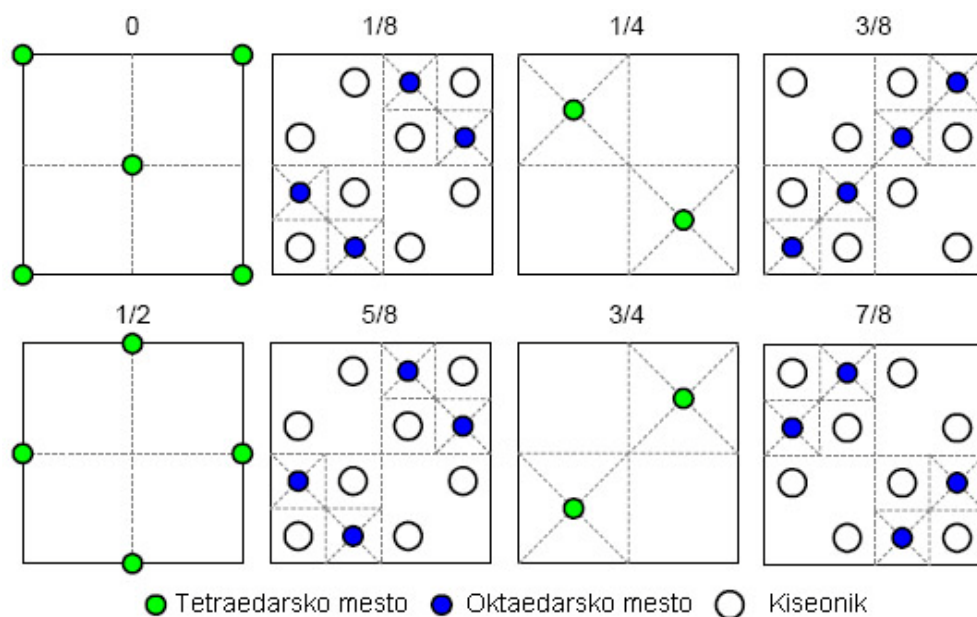
- A – predstavlja dvovalentne katjone koji se nalaze u tetraedarskim položajima,
- B – predstavlja trovalentne katjone koji se nalaze u oktaedarskim položajima,

- O – predstavlja dvovalentne anjone kiseonika koji se nalaze u temenima tetraedara, tj. oktaedara.

Većina spinela pripada kubnoj prostornoj grupi $Fd\bar{3}m$ [7]. Površinski centrirana kubna elementarna ćelija spinela se najjednostavnije može posmatrati kao skup četiri primitivne tetraedarske ćelije koje su raspoređene kao na slici 2.1. Svaka primitivna jedinična ćelija se sastoji od dve jedinice AB_2O_4 . Prema tome, ukupan broj jedinica u jednoj elementarnoj ćeliji spinela je 8, što znači da jedinična ćelija spinela sadrži 32 anjona koji su smešteni u 64 tetraedarske i 32 oktaedarske praznine (intersticije). Od 64 tetraedarske praznine svega 8 zauzimaju A katjoni, dok od 32 oktaedarske praznine, 16 zauzimaju B katjoni. Konvencijom je usvojeno da se tetraedarski katjonski položaji nazivaju A položaji, dok se oktaedarski položaji obeležavaju kao B položaji. Koordinacioni broj A položaja je 4, a B položaja je 6. To znači da tetraedarski koordinirani katjoni formiraju dijamantnu kubnu podrešetku, sa jedinicom ponavljanja jednakoj parametru rešetke, a . S obzirom da je jedinica ponavljanja konvencionalne elementarne ćelije dvostruka vrednost anjonske rešetke, to su i parametri rešetke spinela veliki, pa je na primer, kod $ZnFe_2O_4$, konstanta rešetke oko $a = 8,4 \text{ \AA}$ [7]. Koordinate jona (atomskih mesta) unutar elementarne ćelije su prikazane u tabeli 2.1, pri čemu je za tačku koordinatnog početka uzeta lokalna tačkasta simetrija $\bar{4}3m$. Preseci elementarne ćelije spinela po z osi, kao i dozvoljene pozicije jona unutar nje prikazani su na slici 2.2.

Tabela 2.1 Koordinate jona (atomskih mesta) u elementarnoj ćeliji spinela, opšte formule AB_2O_4 , prostorne grupe $Fd\bar{3}m$

Atomsko mesto	Pozicija	Simetrija	Koordinate
A (tetraedarsko mesto)	8a	$\bar{4}3m$	0,0,0; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
B (oktaedarsko mesto)	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$; $\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$
O (anjon)	32e	$3m$	u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ; \bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u)$ $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u)$ $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u)$ $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u)$



Slika 2.2 Dozvoljene pozicije jona u tetraedarskim i oktaedarskim mestima, kao i približne pozicije jona kiseonika duž $[001]$ pravca u kubnoj ćeliji spinela, AB_2O_4 . Dati su preseki elementarne ćelije po z osi

Koordinate jona kiseonika zavise od parametra u . Za idealnu spinelnu strukturu parametar položaja kiseonika u iznosi $3/8$ (0,375), dok je u realnim sistemima ovaj parametar nešto veći. Sa druge strane, koordinate katjona u strukturi spinela u velikoj meri su određene stepenom inverzije katjona δ , odnosno raspodelom katjona između mogućih intersticijalnih mesta spinelne rešetke. Katjonska raspodela u spinelnim strukturama se odnosi na raspodelu katjona u tetraedarskim (A) i oktaedarskim [B] položajima. Opšta formula spinela može se predstaviti kao:



gde mala i srednja zagrada označavaju tetraedarska A mesta i oktaedarska B mesta respektivno, a δ predstavlja stepen inverzije tj. pokazuje koji deo tetraedarskih mesta A, zauzimaju B katjoni. U zavisnosti od vrednosti stepena inverzije razlikujemo tri moguća tipa strukture spinela:

- Normalni spinel ($\delta = 0$) – kod normalnog spinela svi A katjoni zauzimaju tetraedarske položaje, a svi B katjoni zauzimaju oktaedarske položaje, pa je prema tome opšta formula ovih normalnih spinela $(A)[B]_2O_4$.
- Inverzni spinel ($\delta = 1$) – kod inverznog spinela jedna polovina B katjona je u tetraedarskim položajima, a druga polovina, zajedno sa A katjonima se nalazi u oktaedarskim položajima. U ovom slučaju formula glasi $(B)[AB]O_4$.
- Mešoviti spinel ($0 \leq \delta \leq 1$) – kod mešovitog spinela katjonska raspodela odgovara onoj između normalne i inverzne spinelne strukture, a mogu se predstaviti formulom 2.1.

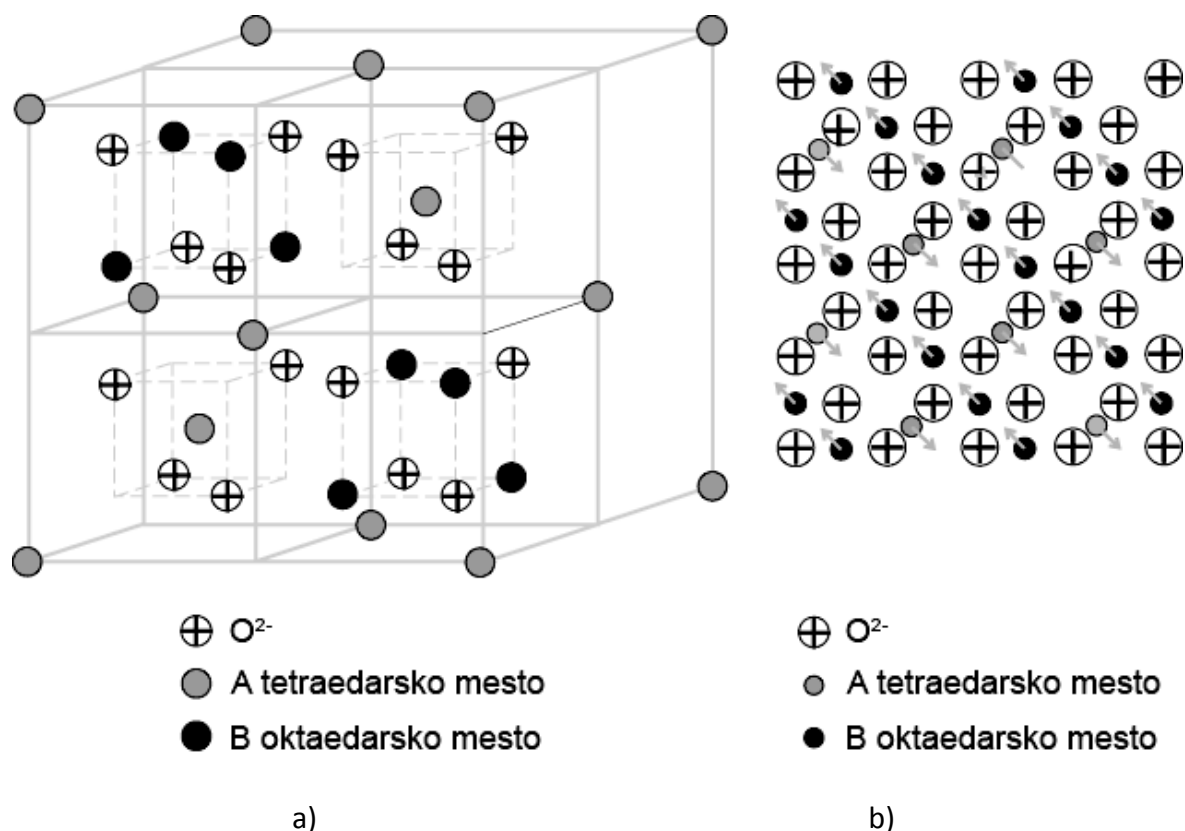
Da li će nastati normalni, inverzni ili neki prelazni tip između ova dva spinela zavisi od jona koji ga izgrađuju, tj. od njihovih jonskih radijusa, jonskog naelektrisanja, ali i od temperature, efekta kristalnog polja kao i energije rešetke. Prema tome, raspored jona u spinelnoj strukturi određuju tri parametra: konstanta rešetke spinela a , anjonski parametar u i stepen inverzije δ .

2.1.2 MAGNETNO UREĐENJE SPINELNIH FERITA

Spinelni feriti, kao što je rečeno u prethodnom poglavlju, mogu se predstaviti formulom MFe_2O_4 , gde su M^{2+} i Fe^{3+} joni smešteni na tetraedarskim i oktaedarskim mestima u kubnoj jediničnoj ćeliji. Od dvovalentnih katjona koji učestvuju u izgradnji spinela, Zn^{2+} pokazuje veliki afinitet ka tetraedarskim pozicijama, međutim za veliki broj katjona (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}) energetski je povoljniji smeštaj u oktaedarskim intersticijama. Kod mikrokristalnih cink ferita, cink je gotovo sav u tetraedarskim pozicijama formirajući na taj način strukturu normalnog spinela, $(Zn)[Fe]_2O_4$, za razliku od magnetita koji je tipičan predstavnik inverznih spinela. Kod magnetita, Fe^{2+} se nalazi u oktaedarskim mestima, a pri tome polovina Fe^{3+} jona odlazi u tetraedarske pozicije, $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

Spinelni feriti pripadaju grupi ferimagnetnih materijala. S obzirom da postoje dva tipa magnetnih momenata kod ferita (koji potiču od katjona na A i B mestima) može se smatrati da oni formiraju dve podrešetke A i B. Magnetni momenti jona su paralelni jedan u odnosu na drugi unutar posmatrane podrešetke, dok su same podrešetke (A i B) međusobno antiparalelno orijentisane [27], slika 2.3. Kao antiparalelni spinovi oni se međusobno poništavaju, međutim pošto dva puta više jona zauzima B mesta u odnosu na A, to će rezultujući momenat usloviti ferimagnetno uređenje.

Magnetne osobine spinelnih feritnih materijala potiču od spin magnetnih momenata nesparenih 3d elektrona katjona koji su međusobno povezani preko atoma kiseonika u interakcijama super-izmene. Ovo je prvi objasnio Néel [26], koji je pretpostavio da je magnetni moment spinelne rešetke jednak sumi magnetnih momenata individualnih podrešetki, odnosno $\mu = \mu_B - \mu_A$. Uzimajući u obzir da se u feritima sreću dve podrešetke različitog okruženja katjona, mogu se očekivati i različiti tipovi interakcija izmene elektrona između jona. Interakcije se najčešće ostvaruju kroz indirektan mehanizam izmene, tzv. mehanizam super-izmene gde kiseonični joni posreduju u interakcijama izmene između dva katjona. U tom slučaju razlikujemo tri tipa interakcija super-izmene: A-B interakcije koje se odvijaju između katjona u A i B podrešetkama i koje se smatraju najjačim, odnosno energetski najpovoljnijim, zatim B-B interakcije koje se odvijaju između katjona na B pozicijama i koje su slabije i na kraju A-A interakcije između katjona na A pozicijama, a koje se smatraju najslabijim [25]. Koje interakcije će doći do izražaja, pa samim tim i kakvo će se magnetno uređenje uspostaviti, je određeno u velikoj meri raspodelom metalnih katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, tj. stepenom inverzije.



Slika 2.3 a) Struktura spinela i b) magnetni raspored spinova unutar dve podrešetke A i B

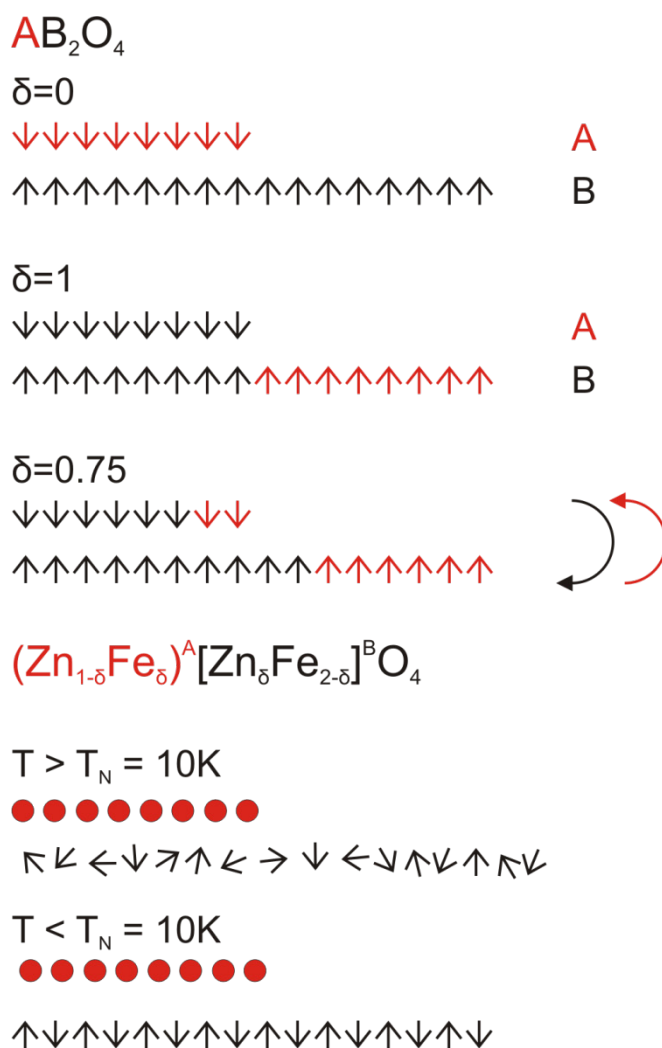
Idealna raspodela katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta dovodi do antiferomagnetnog (kompenzovanog) ili ferimagnetnog (nekompenzovanog) uređenja, međutim nasumična raspodela katjona sa druge strane, može da dovede do formiranja i nekolinearnih magnetnih struktura [28]. Mešanjem različitih paramagnetnih i dijamagnetnih katjona mogu se dobiti veoma kompleksne magnetne strukture, poput feromagnetne, kratkodometnog uređenja (eng. *short-range order*), lokalnog kantovanog stanja (eng. *spin canting*), stanja spinskog stakla (eng. *spin-glass-like*) i druge [29-33]. Ukoliko se pri tom i dimenzije materijala svedu na nanoskalu, tada i površinska anizotropija i dipolne interakcije dolaze do izražaja pa dodatno utiču na magnetno uređenje posmatranog materijala. Kod nanostrukturnih spinela na niskim temperaturama se javlja jedan potpuno novi vid uređenja uslovljen spontanom termičkom fluktuacijom magnetnih momenata, te oni počinju da ispoljavaju neuobičajeno ponašanje poznato kao superparamagnetizam [34].

Na osnovu prethodnog razmatranja može se zaključiti da je magnetno uređenje, a samim tim i magnetno ponašanje ovih materijala uslovljeno najvećim delom stepenom inverzije katjona, pa je i osnovno pitanje koje se postavlja pri ispitivanju magnetnih osobina spinelnih oksida, raspodela katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, kao i udeo katjona u njima. U tom smislu cink feriti predstavljaju vrlo interesante materijale.

2.2 CINK FERITI, $ZnFe_2O_4$

Zahvaljujući vrlo prilagodljivoj strukturi za smeštaj velikog broja metalnih katjona kao i različitoj distribuciji tih katjona između intersticijalnih mesta u strukturi spinela, cink feriti, $ZnFe_2O_4$ predstavljaju vrlo atraktivnu grupu materijala za lako modifikovanje i poboljšanje postojećih osobina.

Osobine poput visoke termičke stabilnosti, električne otpornosti i permeabilnosti, zatim malih gubitaka čine ih vrlo primenljivim u uređajima koji rade u visoko frekventnoj oblasti, u uređajima za skladištenje informacija, telekomunikacionim uređajima, jezgrima transformatora, kao i u sensorima nekih gasova, fotokatalizi i dr. [18, 35, 36]. Osim toga, pokazano je da dodatak malih količina trovalentnih jona poput Y^{3+} , In^{3+} kao i jona retkih zemalja dodatno pomera granice primene materijala na bazi cink ferita, omogućavajući rad i pri višim frekvencijama od komercijalno dostupnih uređaja, modifikujući pri tom električne i magnetne osobine [37-40].



Slika 2.4 Odgovarajuća katjonska i spinska raspodela kod $ZnFe_2O_4$

$ZnFe_2O_4$ u balk obliku ima normalnu spinelnu strukturu u kojoj su svi joni gvožđa smešteni u B (oktaedarske) pozicije, a svi joni cinka se nalaze na A (tetraedarskim) pozicijama. S obzirom da je podrešetka A zaposednuta isključivo nemagnetnim jonima cinka, cink feriti u obliku komada materijala su paramagnetni na sobnoj temperaturi, a antiferomagnetni na temperaturama ispod Néel-ove, koja je za dati materijal $T_N = 10$ K. To ih izdvaja od većine ferita koji su na sobnoj temperaturi ferimagnetni. Ovo je posledica pre svega slabijih B-B interakcija dominantnih kod cink ferita (u odnosu na A-B interakcije koje se javljaju kod većine ferita), s obzirom na odsustvo magnetnih jona na tetraedarskim pozicijama. Međutim, već mali prelaz Fe^{3+} jona sa B na A pozicije će rezultovati ferimagnetnim uređenjem usled jakih A-B interakcija, slika 2.4. Ovakve promene su registrovane čak i kod balk $ZnFe_2O_4$ (koji je normalan spinel), sugerišući da je verovatno mali broj Fe^{3+} jona prešao u tetraedarske pozicije [41, 42]. Koristeći metodu neutronskega

rasejanja [43] kao i rentgenostrukturnu analizu [44] izmeren je mali stepen inverzije kod balk cink ferita ($\delta = 0.04$).

2.2.1 NANOSTRUKTURNI CINK FERITI

Magnetne osobine cink ferita u velikoj meri zavise od tipa katjona kao i od raspodele katjona između intersticijalnih mesta, a te razlike naročito dolaze do izražaja kod nanostrukturnih ferita. U poređenju sa balk materijalima cink feriti pripremljeni u formi nanokristala pokazuju izvanredne magnetne osobine [12, 45-48]. Nanostrukturni cink feriti se mogu predstaviti formulom $(\text{Zn}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{\delta}^{3+})[\text{Zn}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{2-\delta}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, gde kružne i četvrtaste zagrade označavaju katjone na tetraedarskim (A) i oktaedarskim pozicijama [B], respektivno, a δ je stepen inverzije.

Istraživanja koja se bave strukturom nanočestičnih cink feritnih spinela pokazuju da nisko-temperaturne metode sinteze poput koprecipitacije dovode do promene katjonske raspodele između intersticijalnih mesta [12, 49, 50]. Takođe, istraživanja vezana za ove sisteme ukazuju i na izuzetno visoke vrednosti magnetizacije nanočestičnih formi spinela u odnosu na odgovarajući balk, kao posledica transfera Fe^{3+} katjona sa [B] na (A) mesta, te formiranja magnetnih klastera sa najbližim Fe^{3+} [B] jonima kroz interakcije super-izmene. Osim ZnFe_2O_4 nanočestica, ovi fenomeni su zabeleženi i u drugim spinelnim sistemima [51-55] poput CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 i dr.

Kod nanočestičnog cink ferita smanjenje veličine čestica (tzv. „*size effect*“) ima veliki uticaj na magnetizaciju i magnetne osobine pri čemu su ove vrednosti u velikoj meri određene nekom kritičnom veličinom čestica. Najveće vrednosti magnetizacije cink ferita su merene za čestice veličine oko 6 nm, međutim vrednost magnetizacije opada pri veličinama manjim ili većim od te vrednosti [12]. Smanjenje veličine čestica cink ferita je usko povezano i sa jonskom izmenom, tj. inverzijom katjona. Koristeći metodu neutronske difrakcije nađeno je da stepen inverzije ZnFe_2O_4 nanočestica pripremljenih metodom koprecipitacije raste sa smanjivanjem veličine čestica od 0,108 (za čestice veličine $d = 9,6$ nm) do 0,142 (za čestice veličine $d = 2,9$ nm) [45]. Međutim, ove vrednosti zavise i od primenjene metode sinteze [47, 48]. Na primer, cink feritne čestice veličine 10 nm sintetisane tehnikom aerogela pokazuju stepen inverzije od 0,21. Zagrevanjem u atmosferi vazduha, stepen inverzije ovih čestica opada, dok u slučaju čestica pripremljenih mehanohemijom sintezom, stepen inverzije raste čak do 0,55 [47].

Prema tome, izbor metode sinteze nanostrukturnih cink ferita, veličina čestica, te raspodela katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta će u velikoj meri usloviti

karakteristične magnetne osobine, kao što su povećana magnetizacija ili porast Néel-ove temperature, T_N u odnosu na balk cink ferite. Ove promene primećene kod nanočestičnih cink ferita se pripisuju inverziji katjona, međutim ono što je nejasno je da li je ova inverzija katjona uslovljena pre svega izborom metode za sintezu čestica (sol-gel, koprecipitacija, mehanohemijska sinteza i dr.) ili je pak ta inverzija suštinsko svojstvo nanočestičnih materijala uzrokovano efektom veličine čestica (eng. *finite size effect*).

U slučaju magnetnih nanočestica, efekat konačne veličine kao i intra i interčestične interakcije doprinose neuobičajenom magnetnom ponašanju. Naime, veliki odnos površine prema zapremini kod magnetnih nanočestica su ti koji uslovljavaju površinske magnetne efekte koji posebno dolaze do izražaja sa smanjivanjem veličine čestica. Snižavanje simetrije kristalne rešetke sa smanjivanjem veličine zrna, te pojava sve većeg broja nezasićenih veza uslovljava površinsku anizotropiju kojoj se sa druge strane suprotstavljaju dipol-dipol interakcije, kao i interakcije između jezgra i površine. Uzimajući u obzir navedene uticaje, stvaraju se izvanredni uslovi za uspostavljanjem različitih vidova magnetnog uređenja.

Nanočestistični sistemi pružaju izvanredne mogućnosti za izučavanje magnetnih osobina počev od atomske skale, pa sve do makroskopskih materijala. Čak i pre ekspanzije interesovanja za nanonauke, magnetna svojstva tzv. finih čestica su bila predmet opsežnih istraživanja [56]. Zapravo, efekat veličine je najpre i primećen pri merenju magnetnih osobina čestica veličine 10 – 100 nm.

U cilju razumevanja uticaja veličine čestica na magnetne osobine, neophodno je pratiti promene materijala do kojih dolazi pri smanjivanju veličine čestica sa nekoliko mikrona (balk materijali) do svega nekoliko nanometara. Pri tome je potrebno definisati i neke nove efekte koje prate ove promene, a to su pre svega efekat površine (eng. *surface effect*) kao i pomenuti efekat konačne veličine, koji će biti objašnjeni u narednom poglavlju.

2.3 MAGNETIZAM NA NANOSKALI

Tokom proteklih 60 godina mnogo truda je uloženo za razumevanje fizičkih fenomena koji se javljaju u sistemima magnetnih nanočestica. Svakako najveći napredak u ovoj interdisciplinarnoj oblasti se desio zahvaljujući razvoju novih tehnika kao i usavršavanju metoda sinteze koje omogućavaju dobijanje vrlo finih nanometarskih čestica. Danas je moguće dobiti metalne ili oksidne čestice veličine svega nekoliko nanometara i to u formi čestica, ferrofluida, kompozitnih materijala gde se čestice disperguju u odgovarajućoj

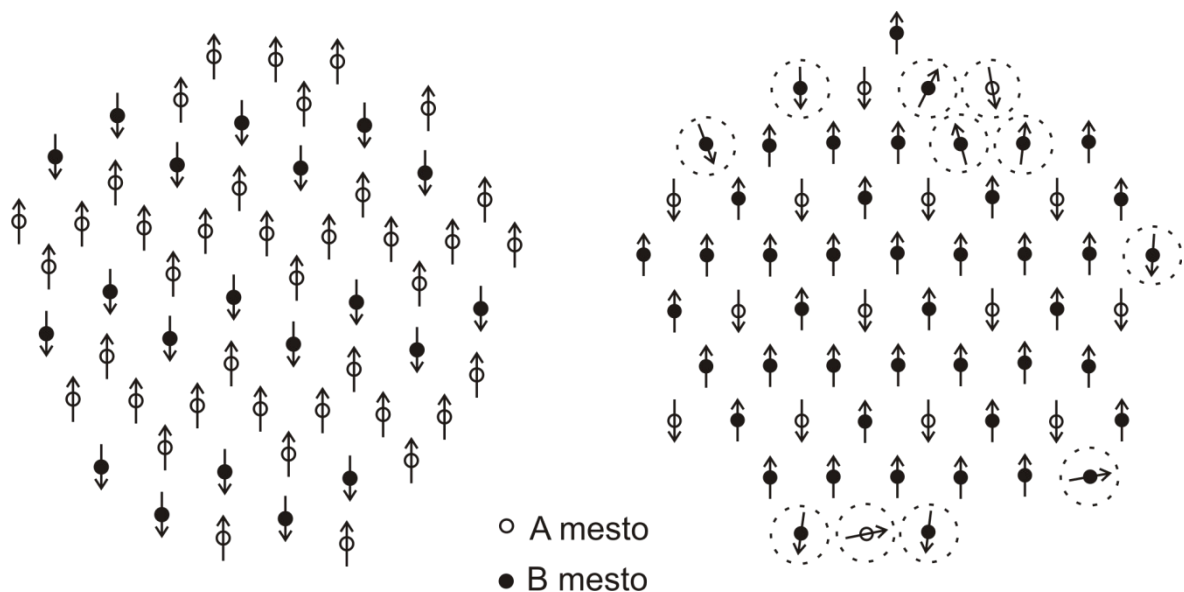
osnovi ili pak dobiti uređene magnetne strukture, tj. magnetne elemente [16, 57, 58]. Jedna od glavnih odlika nanomaterijala je što njihova (nano)struktura u velikoj meri utiče na njihove makroskopske osobine, tj. njihovo ponašanje, pobuđujući time veliki broj novih fenomena. Trenutna istraživanja u oblasti nanomaterijala su posvećena mogućnosti dobijanja materijala unapred definisane strukture i zadatih osobina koji će odgovoriti zahtevima primene, te pronalazenju veze struktura – osobine, kao i objašnjenju neočekivanih osobina. Neke od tih unapređenih osobina su i džinovska magnetorezistencija (eng. *giant magnetoresistance*, *GMR*), izvanrendan Holov efekat (eng. *Hall effect*) kod metalnih sistema, poboljšanje remanencije, koercitivnosti i magnetokalorijskog efekta, osobine stakla kao i efekat kvantnog tunelovanja [59-62]. Zahvaljajući ovim osobinama nanomaterijali imaju ogroman tehnološki uticaj kroz primenu npr. novih generacija ultra brzih (eng. *ultra-high density*) uređaja za skladištenje podataka (memorijske jedinice), magnetnih senzora, materijala za hlađenje, stalnih magneta itd. Osim toga, magnetne nanočestice, kao i magnetni klasteri pronalaze sve veću primenu u kvantnoj fizici, ali i kao dijagnostički i terapijski aparat u medicini i biomedicinskim naukama. Prema tome, magnetizam na nanoskali je odličan primer kako je dobro osmišljeno i planski vođeno istraživanje, relevantno ne samo radi razumevanja osnovne fizike koja stoji iza ovih novih materijala nego i zbog njihove primene. Osnovna istraživanja dovode do otkrića novih fenomena, a potencijalna primena otkrivenih efekata pobuđuje interesovanje velikog broja naučnika.

Neverovatne nove pojave uočene kod nanočestičnih materijala proizilaze iz suptilnog sadejstva između suštinskih svojstava (eng. *intrinsic properties*) samih nanomaterijala, raspodele veličine čestica, efekta konačne veličine, površinskih efekata, kao i međučestičnih interakcija. Efekat konačne veličine u najvećoj meri utiče na magnetne osobine posmatranih nanočestica, i naročito dolazi do izražaja sa smanjenjem veličine čestica. Najviše proučavan efekat konačne veličine čestica u ultra finim sistemima je superparamagnetizam (poglavlje 2.3.2).

2.3.1 POVRŠINSKI EFEKTI I EFEKAT KONAČNE VELIČINE ČESTICA

Kompleksno uzajamno dejstvo između površinskih efekata i efekta konačne veličine čestica određuje magnetne osobine finih čestičnih sistema. U najvećem broju slučajeva, oba efekta se javljaju istovremeno te je nemoguće jasno uočiti njihov pojedinačni doprinos. Ipak, efekti konačne veličine čestica su povezani sa smanjenjem nekih karakterističnih dimenzija kao posledica geometrijskih ograničenja konačne veličine, dok su površinski efekti rezultat nedostatka simetrije na granici čestice uslovljeni nižim

koordinacionim brojem atoma na površini kao i prisustvom velikog broja nezasićenih veza što dovodi do spinskog neuređenja i frustracije (eng. *spin frustration*) [16]. Kod najmanjih čestica, površinski efekti su ti koji određuju magnetna svojstva, jer sa smanjivanjem veličine čestica raste udeo površinskih spinova u odnosu na njihov ukupan broj. Na primer, čestica kobalta, poluprečnika 1,6 nm koja sadži oko 200 atoma, će imati oko 60% svih spinova skoncentrisanih na površini [63]. Prema tome, model koji pretpostavlja postojanje kolinearnog spinskog uređenja (uređenje gde su svi spinovi unutar čestice usmereni u pravcu anizotropije (osa lakog namagnetisanja), pri čemu se svi spinovi istovremeno koherentno obrću pri termičkoj aktivaciji) je neodrživ, s obzirom da neuređenost površinskih spinova dovodi do velikog odstupanja od ponašanja tipičnog za odgovarajući balk materijal [64-66], slika 2.5. Ovo se pokazalo tačnim čak i za čestice kod kojih su izražene jake interakcije izmene poput ferimagnetnih oksida sa dve magnetne podrešetke, jer prekinute veze destabilišu magnetno uređenje uslovljavajući frustraciju koja dolazi do izražaja sa jačanjem međuatomskih interakcija [67-68]. Usled kombinovanog efekta konačne veličine čestica i efekta površine, javlja se gradijent magnetizacije duž čestice, pa je magnetizacija površinskog sloja niža u odnosu na odgovarajuće jezgro nanočestice [69].



Slika 2.5 a) Model čestice NiFe_2O_4 veličine $d = 25 \text{ \AA}$ koji pretpostavlja savršenu spinsku strukturu (bez površinske neuređenosti) i b) izračunati model koji pokazuje odstupanje od savršene kolinearne spinske strukture (veoma neuređeni spinovi na površini su zaokruženi)

Neuređenost površinskih spinova

Saturaciona magnetizacija se obično smanjuje sa smanjenjem veličine čestice na nanoskalu i to je eksperimentalno potvrđeno kod mnogih sistema [34, 70]. Naime, ova činjenica je objašnjavana postojanjem mrtvog magnetnog sloja na površini čestice uslovljenog demagnetizacijom površinskih spinova što dovodi do smanjivanja saturacione magnetizacije te pojave karakterističnog paramagnetnog ponašanja [69-71]. Sa druge strane, smanjivanje magnetizacije kod γ -Fe₂O₃ ferimagnetnih čestica je pripisivano nasumičnom kantovanju (eng. *canting*), tj. iskošavanju površinskih spinova uslovljeno međudejstvom antiferomagnetnih interakcija između dve podrešetke u strukturi hematita [72]. Naime, Coey je pokazao da čak ni magnetno polje jačine 5T nije dovoljno da usmeri sve spinove u pravcu polja kod čestica veličine $d = 6$ nm. Postojanje kantovanih spinova je kasnije potvrđeno u različitim nanočestičnim sistemima poput γ -Fe₂O₃, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ [30, 51, 72-74] korišćenjem različitih tehnika snimanja. Suprotno prethodnom uverenju da je spinsko kantovanje površinski efekat, istraživanja primenom Mössbauer spektroskopije [51, 75-78] su pokazala da je ovo kantovanje verovatnije efekat konačne veličine čestica i da je ono uniformno kroz celu zapraminu čestice. Stoga poreklo nasumično raspoređenih spinova kod nanočestičnog sistema je i dalje predmet stalne rasprave, ali čak ni danas ne postoji neko jasno objašnjenje za ove fenomene.

Nasuprot brojnim rezultatima koji govore o smanjenju magnetizacije sa smanjivanjem veličine čestica kao posledica magnetno mrtvog sloja na površini čestice, kantovanih spinova ili pak stanja spinskog stakla na površini, veliki broj istraživanja [65, 79, 80] kao i teorijskih modela pokazuju jasan porast magnetizacije nanočestičnih sistema u odnosu na odgovarajuće mikrokristalne (balk) materijale. Ovo povećanje magnetizacije, autori [74, 78, 81] pripisuju površinskim atomima, čije je okruženje veoma različito u odnosu na atome u unutrašnjosti čestice. Kako se radijus čestice smanjuje, ovi površinski atomi dolaze do izražaja. Takođe, porast magnetizacije se kod spinelnih oksida pripisuje i raspodeli katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta [11, 12, 50].

2.3.2 EFEKAT KONAČNE VELIČINE ČESTICA

Dva najviše istraživana efekta konačne veličine nanočestičnih sistema su monodomenski limit i superparamagnetni limit.

Monodomenski limit

Jedan od najočiglednijih efekata konačne veličine kod ultra finih magnetnih čestičnih sistema je činjenica da svaka magnetna čestica ima izuzetno malu zapreminu u odnosu na tipične veličine magnetnih domena odgovarajućeg mikrokristalnog, balk materijala. Naime, zapremina čestice je toliko mala (obično nekoliko desetina ili stotina nm³) da se može smatrati nulto-dimenzionim magnetnim sistemom, što se veoma odražava na magnetno ponašanje. U realnim sistemima, veličine čestica imaju uglavnom distributivni karakter koji se može opisati log-normalnom raspodelom, oblika [82]:

$$f(V) = \frac{1}{\sigma V \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\ln^2(V/V_0)}{2\sigma^2} \right] \quad 2.2$$

gde je V_0 najverovatnija zapremina čestica, a σ je standardna devijacija veličine $\ln(V)$. Ovakva raspodela čestica je eksperimentalno potvrđena u mnogim sistemima putem transmisiona elektronske mikroskopije, rentgenografije i ostalih tehnika [83].

Jedno od osnovnih pitanja vezanih za konačne i male zapremine posmatranih čestica je kakav one uticaj imaju na unutrašnju strukturu domena. Naime mikrokristalni, balk materijali se odlikuju višedomenskom strukturom uniformne magnetizacije unutar domena, koji su međusobno odvojeni jedan od drugog Bloch-ovim zidovima, slika 2.6. Domensku strukturu je prvi objasnio Weiss pretpostavkom da realni uzorci sadrže veliki broj malih oblasti, takozvanih domena, u kojima je lokalna magnetizacija u zasićenju [63]. Pri tome, pravci magnetizacije različitih domena ne moraju biti paralelni. Veličina i oblik domena zavisi od međusobnog dejstva anizotropne, magnetostatičke energije i energije izmene posmatranog sistema. Sa smanjivanjem zapremine sistema, veličina domena i širina zidova se smanjuje, menjajući na taj način unutrašnju strukturu materijala. Formiranje zida domena je proces uslovljen ravnotežom između magnetostatičke energije koja raste proporcionalno sa zapreminom materijala i energije potrebne za formiranje domena koja raste proporcionalno veličini međupovršine između domena. Postoji kritična zapremina čestice ispod koje je potrebno više energije uložiti za kreiranje zida domena nego što je potrebno utrošiti magnetostatičke energije za održanje monodomena. Usled toga, sistem se više ne deli na magnetne domene nego zadržava strukturu monodomena. Ova kritična veličina zapremine zavisi od saturacione magnetizacije, anizotropne energije kao i interakcije izmene individualnih spinova. Kritični prečnik čestice koji označava prelaz iz višedomenske u monodomensku strukturu, obično iznosi nekoliko desetina nanometara i zavisi od prirode materijala, tabela 2.2. Kritičan parametar ispod koga

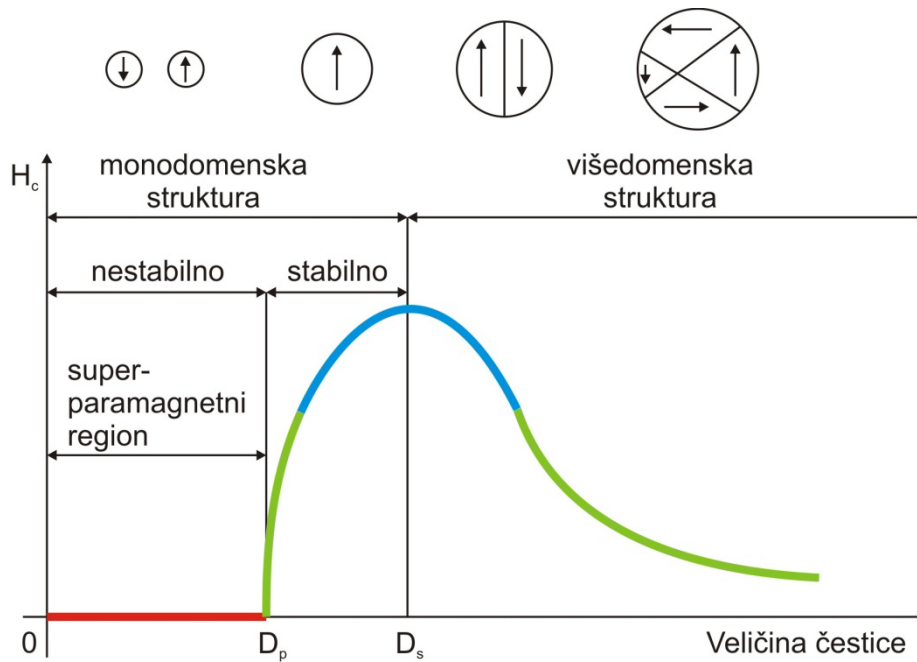
sferna čestica postoji kao monodomen D_c se postiže kada se energija zida domena i magnetostatička energija izjednače pri čemu se dobija izraz [84, 85]:

$$D_c = \frac{9E_p}{2\pi M_s^2} \quad 2.3$$

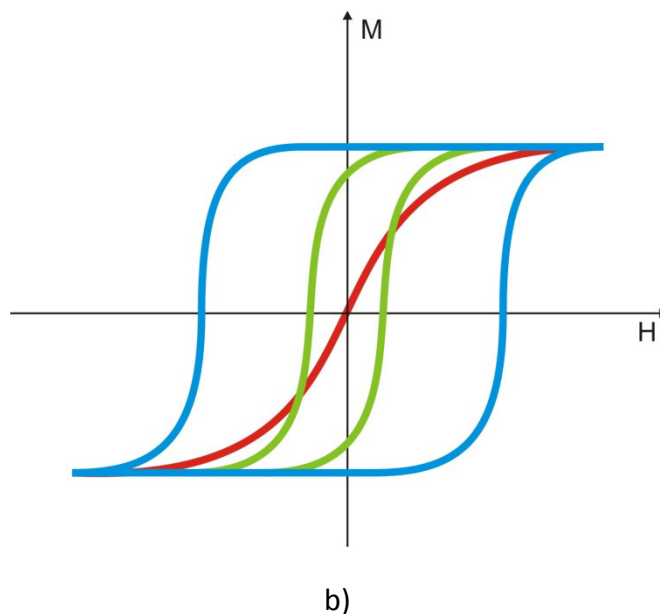
gde je M_s spontana magnetizacija čestice. E_p predstavlja energiju zida domena i može se izraziti sledećom relacijom:

$$E_p = \left(\frac{2k_B T_c K}{a} \right)^{1/2} \quad 2.4$$

gde su k_B Boltzmann-ova konstanta, T_c je Curie-jeva temperature, K je magnetokristalna anizotropija, dok je a konstanta rešetke.



a)



Slika 2.6 a) Prelaz iz višedomenske u monodomensku strukturu sa smanjivanjem veličine čestice, kao i promena koercitivnog polja sa smanjivanjem veličine čestica; b) Oblik krivih magnetizacije u funkciji veličine čestica

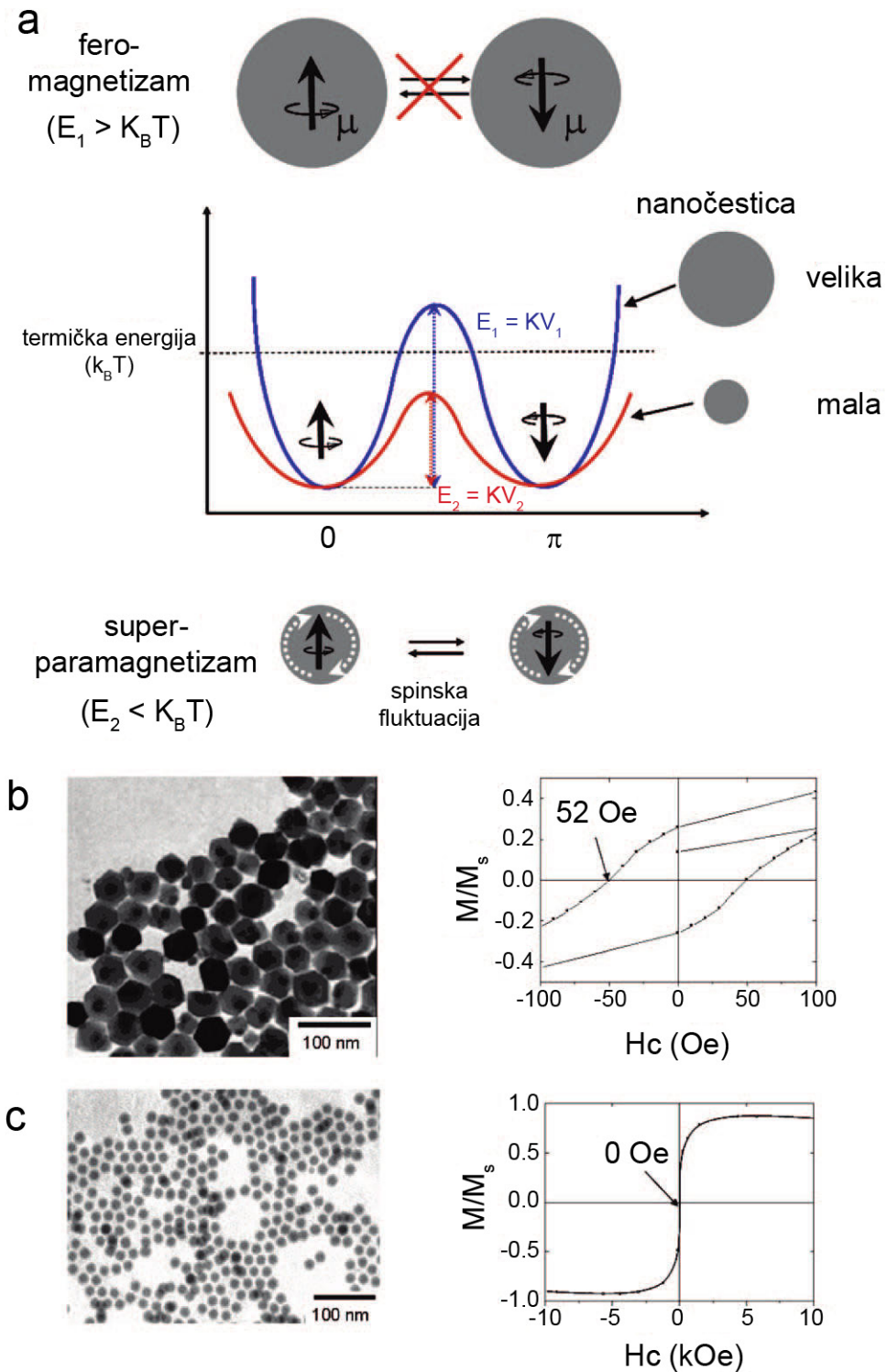
Tabela 2.2 Procenjene kritične veličine, D_c sfernih čestica različitih elemenata i materijala

Materijal	D_c [nm]
HGP Co	15
PCK Co	7
Fe	15
Ni	55
SmCo ₅	750
Fe ₃ O ₄	128

Monodomenska čestica je uniformno namagnetisana čestica sa svim spinovima usmerenim u istom pravcu. S obzirom da kod monodomenskih čestica ne postoje zidovi domena pravac magnetizacije čestice se može promeniti prostom rotacijom spina. Ovo je i razlog veoma velikih vrednosti koercitivnosti uočenih u malim nanočesticama. Takođe jedan od bitnih izvora visoke koercitivnosti u sistemima malih čestica jeste i anizotropija oblika. Izraz za izračunavanje kritičnog radijusa čestica važi samo za sferne neintereagujuće čestice. Čestice sa izraženom anizotropijom oblika se odlikuju i većim kritičnim prečnikom.

Superparamagnetizam

Jedna od interesantnih posledica uticaja veličine čestica na osobine posmatranih magnetnih materijala jeste pojava superparamagnetizma. Energetska barijera magnetne anizotropije (više o tome u narednim poglavljima) koju je potrebno savladati pri prelasku iz položaja spin-gore u položaj spin-dole (odnosno pri promeni orijentacije spinskog magnetnog momenta) je proporcionalna proizvodu konstante magnetne anizotropije (K) i zapremine (V) posmatranog materijala. Dok je kod balk materijala anizotropna energija veća od termičke energije ($k_B T$), slika 2.7 plava linija, pa je moguće održati odgovarajući preferentni položaj spinova, kod nanočestica termička energija je dovoljno velika da lako obrne spin, ali nedovoljna da savlada spin-spin interakciju izmene, slika 2.7 crvena linija. Stoga, usled ovih magnetnih fluktuacija spinova, te nasumičnih orijentacija spinova, rezultujuća ukupna magnetizacija kristala je nula, a ovakvo ponašanje je označeno kao superparamagnetizam. Superparamagnetni sistem se ponaša kao paramagnet, ali umesto atomskog magnetnog momenta sada postoji „džinovski“ ili supermoment unutar svake čestice, otuda i naziv superparamagnetizam.



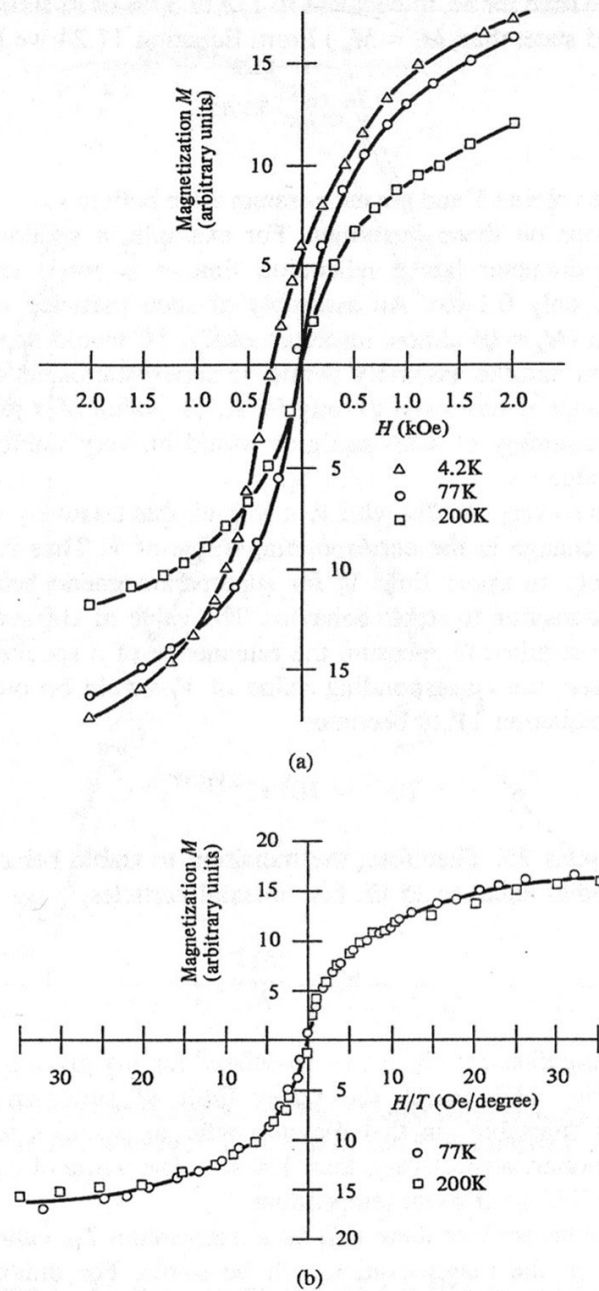
Slika 2.7 Prelaz nanočestica iz feromagnetnog u superparamagnetno stanje: a) dijagram energija feromagnetnih (veće) i superparamagnetnih (manje) čestica, b) i c) uticaj veličine čestica gvožđe oksida na prelazu iz feromagnetnog (b) u superparamagnetno stanje (c) i promena vrednosti koercitivnog polja sa 52 Oe na 0 Oe, respektivno [86]

Langevin-ova teorija paramagnetizma odlično opisuje nanočestični sistem u superparamagnetnom stanju, tako da se magnetni moment, saturaciona magnetizacija, veličina čestice i konstanta anizotropije mogu odrediti primenom Langevin-ove funkcije. Ova funkcija se može prikazati jednačinom [87]:

$$M = M_s L(x) = M_s \left(\coth(x) - \frac{1}{x} \right), \quad x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad 2.5$$

gde je μ magnetni momenat čestice. U malim poljima u kojima je $\mu H \ll k_B T$, magnetizacija je srazmerna polju, dok je u jakim poljima ($\mu H \gg k_B T$) magnetizacija obrnuto srazmerna polju, $M = f(1/H)$.

Osnovne karakteristike superparamagnetnog ponašanja je da ovi sistemi nemaju histerezis (koercitivno polje i remanentna magnetizacija su nula), a krive magnetizacije pri različitim vrednostima temperatura (M vs. H/T) se supreponiraju, slika 2.8.



Slika 2.8 a) Krive magnetizacije čestica gvožđa veličine $d = 44 \text{ \AA}$, pri različitim temperaturama; b) superponiranje krivih magnetizacije

Pojava histerezisa, odnosno nestanak superparamagnetizma se može ostvariti na dva načina: ili se čestice određene veličine hlade do odgovarajuće temperature, T_B ili se radijus čestice na datoj temperaturi poveća iznad karakteristične vrednosti D_p . Veličina D_p se odnosi na monodomske čestice koje postaju superparamagnetne pri $D \leq D_p$, slika 2.6. Da bi se odredile ove kritične vrednosti temperature ili veličine čestice, neophodno je proceniti brzinu dostizanja termičke ravnoteže. Pretpostavimo najpre da su čestice namagnetisane do određene vrednosti M primenom polja, a potom da je u vremenu $t =$

0, ovo polje isključeno. Po isključenju polja, neke od ovih čestica će momentalno da obrnu spin, usled velikih termičkih fluktuacija, pa će kao rezultat ovoga magnetizacija posmatranog sistema čestica da opada. Ovo opadanje magnetizacije će biti proporcionalno magnetizaciji u datom trenutku merenja, kao i Boltzmann-ovoj raspodeli $e^{-KV/kT}$, koja predstavlja verovatnoću da čestica poseduje dovoljnu termičku energiju da savlada energetska barijeru, $\Delta E = KV$, potrebnu za obrtanje spina, slika 2.7. Stoga, ~~nže~~ se pisati:

$$-\frac{dM}{dt} = \tau_o M e^{-KV/kT} = \frac{M}{\tau} \quad 2.6$$

Faktor proporcionalnosti u ovoj jednačini, τ_o se naziva faktor frekvencije (faktor relaksacije) i obično ima vrednosti od 10^{-9} do 10^{-12} s [87]. Ovaj faktor vrlo malo zavisi od primenjenog polja i stoga se može uzeti za konstantnu vrednost. Veličina τ se naziva Néel-ovo vreme relaksacije ili superparamagnetno vreme relaksacije. Rešavanjem jednačine 2.6 po τ , dobija se:

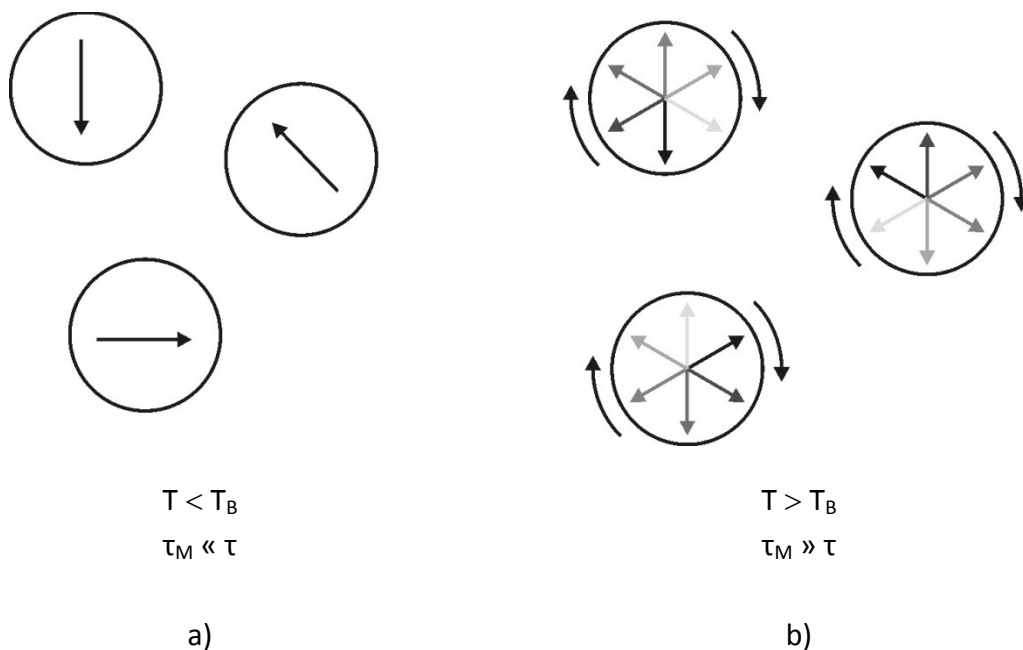
$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad 2.7$$

Ova relacija predstavlja Néel-Brown-ovu jednačinu. Prema relaciji 2.7, vreme relaksacije τ je eksponencijalna funkcija temperature, T i zapremine, V i veoma zavisi upravo od ovih veličina. Na primer, za sfernu česticu kobalta veličine 68 \AA , vreme relaksacije na sobnoj temperaturi iznosi samo 0,1 sekund. To znači da će grupa čestica te veličine postići termičku ravnotežu praktično momentalno, pa će stoga rezultujuća magnetizacija biti $M = 0$, odnosno javlja se superparamagnetno stanje. Sa druge strane, ukoliko se radijus čestica poveća na samo 90 \AA , vreme relaksacije iznosi $3,2 \times 10^9$ sekundi ili 100 godina. U tom slučaju, takve čestice su veoma stabilne i teško ih je razmagnetisati.

Poznavajući eksperimentalno vreme merenja relaksacionih procesa kod sistema nanočestica, moguće je odrediti ove kritične vrednosti veličine čestica, D_p , odnosno temperature, T_B . Kod većine SQUID magnetometara (uređaja za merenje magnetnih osobina), eksperimentalno vreme merenja iznosi oko $\tau_M = 100$ s, pa uzimajući da je konstanta relaksacije $\tau_o = 10^{-9}$, uz uslov $\tau = \tau_M$, iz relacije 2.7 se dobija:

$$V_p = \frac{25k_B T}{K} \quad 2.8$$

Iz zapremine V_p moguće je odrediti kritičnu veličinu čestica, D_p , koja zapravo predstavlja superparamagnetni limit, slika 2.6. Oznake „stabilno“ i „nestabilno“ na slici 2.6 se odnose na čestice čije je vreme relaksacije veće ili manje od 100 sekundi, respektivno. Ukoliko je eksperimentalno vreme merenja kraće od vremena relaksacije čestice $\tau_M \ll \tau$, tada je sistem u blokiranom, „stabilnom“ stanju i histerezisna petlja postoji, slika 2.6. Ako je eksperimentalno vreme duže od vremena relaksacije $\tau_M \gg \tau$, tada se čestice nalaze u superparamagnetnoj fazi označenoj kao „nestabilna“ (odsustvo histerezisa, slika 2.6). Ponašanje magnetnih momenata u blokiranom odnosno superparamagnetnom stanju je ilustrovano na slici 2.9.



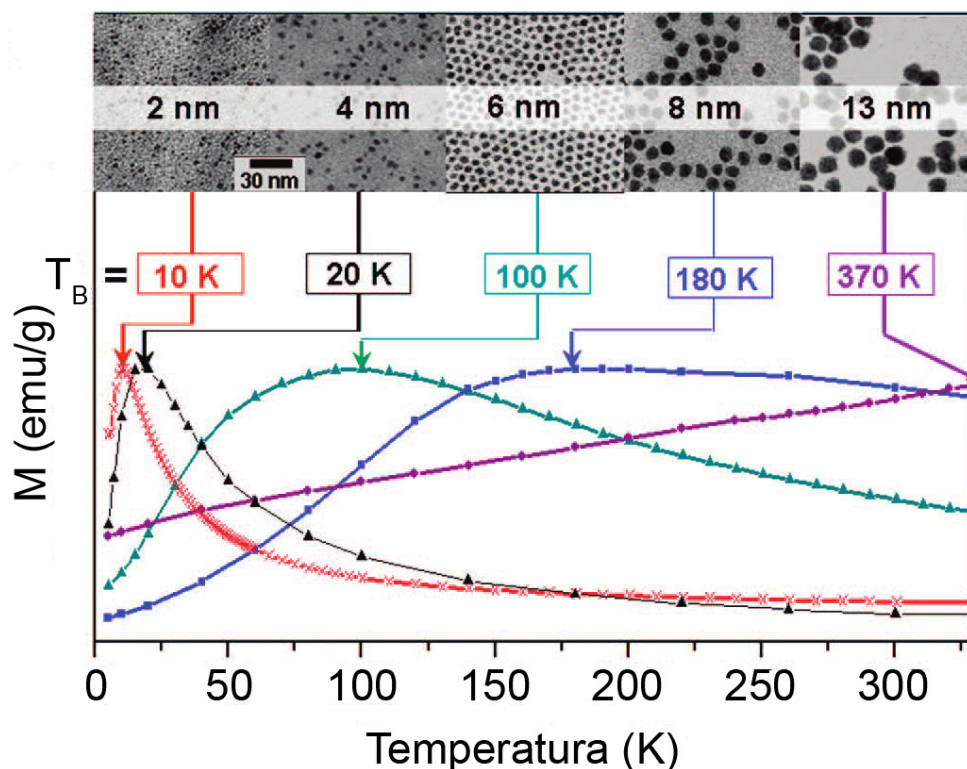
Slika 2.9 a) Blokirano stanje, b) Superparamagnetno stanje [88]

Temperatura koja razdvaja ova dva slučaja se naziva temperatura blokiranja, T_B i iz relacije 2.8 sledi:

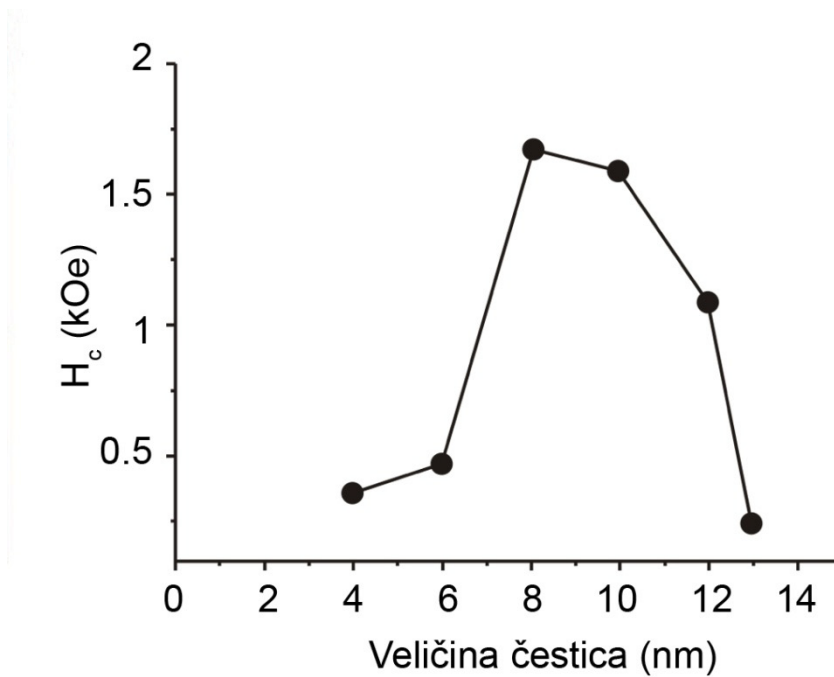
$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad 2.9$$

Prema tome, temperatura blokiranja zavisi od konstante anizotropije, veličine čestica, primenjenog polja kao i od tehnike merenja. Ukoliko se temperatura blokiranja određuje primenom Mössbauerove spektroskopije, gde vreme merenja odgovara vremenu Larmor-ove precesije $\tau = 10^{-8}$, dobijena temperatura blokiranja će biti veća od one određene primenom SQUID magnetometra [89].

Uticaj veličine čestica na vrednost temperature blokiranja posmatranog sistema se može ilustrovati na primeru kobalta. Kod kobaltnih nanočestica prelaz iz feromagnetnog u superparamagnetno stanje se zavisno od veličine čestica javlja na temperaturama 10, 20, 100, 180 i 370 K za čestice veličine 2, 4, 6, 8 i 13 nm, respektivno, slika 2.10 a. Ovi prelazi se dešavaju na znatno nižim temperaturama u poređenju za kobalt u balk obliku, koga karakteriše temperatura blokiranja od 1394 K.



a)



b)

Slika 2.10 a) Krive magnetizacije i TEM mikrografi Co nanočestica veličine 2, 4, 6, 8 i 13 nm; b) zavisnost H_c od veličine Co nanočestica [90, 91]

Pored temperature, uticaj veličine čestica se veoma odražava na i na promene koercitivnog polja posmatranog materijala, slika 2.10 b. Za razliku od balk magnetnih materijala koje karakteriše višedomenska magnetna struktura, kod nanočestica uočljiva je pojava monodomena ispod kritične veličine čestice (D_c) u okviru kojih su svi magnetni spinovi usmereni u jednom pravcu, slika 2.6. U ovoj monodomenskoj oblasti, koercitivno polje raste sa porastom veličine čestice prema relaciji:

$$H_c = \frac{2K_u}{M_s} \left[1 - 5 \sqrt{\frac{kT}{K_u V}} \right] \quad 2.10$$

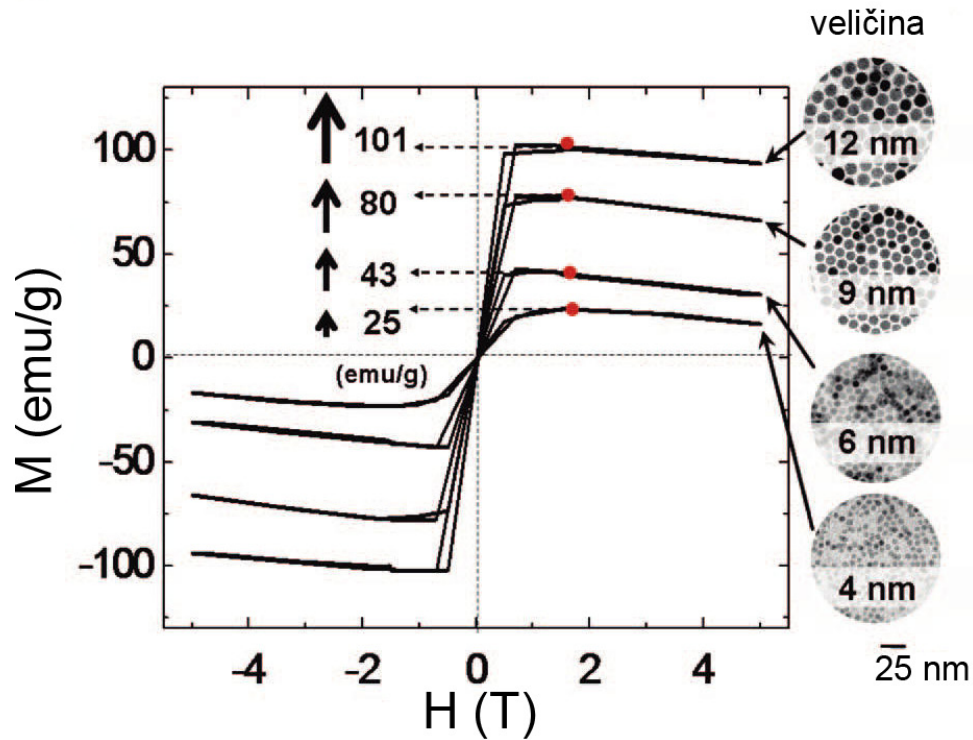
gde je M_s saturaciona magnetizacija [92]. U slučaju Co nanočestica, u monodomenskoj oblasti, koercitivnost raste od 370 do 1680 Oe pri porastu čestica sa 4 na 8 nm, slika 2.10 b. Međutim, pri daljem rastu čestice iznad 10 nm, koercitivnost opada, te na osnovu

iznetih rezultata za dati sistem moguće je proceniti kritičnu veličinu čestica kobalta, $D_c \approx 8$ nm.

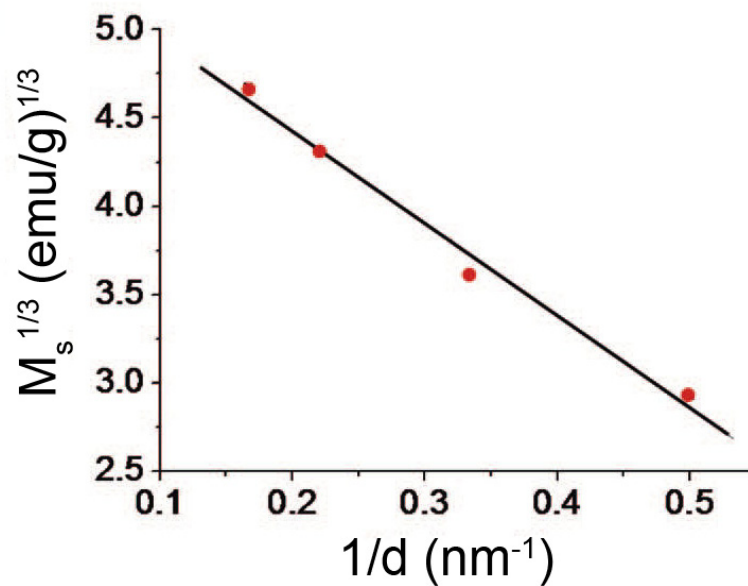
Pored koercitivnog polja i temperature blokiranja, promena veličine čestica u velikoj meri utiče i na vrednosti magnetizacije zasićenja, M_s . Naime, svi magnetni materijali u izvesnoj meri poseduju magnetno neuređeni površinski sloj nalik na staklo (spin-glass) s obzirom na redukovanu spin-spin energiju izmene na površini materijala [78, 93]. Kod balk materijala, gde je neuređeni površinski sloj mali u odnosu na ukupnu zapreminu materijala, ovi efekti površinskog spinskog kantovanja su zanemarljivi. Međutim, smanjivanjem veličine čestica na nanoskalu odnos površine prema zapremini materijala postaje ogroman, pa su stoga površinski efekti izrazito naglašeni posebno kroz vrednost saturacione magnetizacije koja se može iskazati relacijom:

$$M_s = M_{BS} \left[1 - \frac{l}{d} \right]^3 \quad 2.11$$

gde je d veličina čestice, M_{BS} je saturaciona magnetizacija balk materijala, a l je debljina neuređenog sloja na površini. Kod čestica manjih od ~ 5 nm, uticaj veličine čestica na M_s je još izraženiji, s obzirom da unutrašnji spinovi počinju da budu kantovani kao i površinski zbog njihove povećane međusobne interakcije. Ovaj efekat se može ilustrovati na primeru Fe_3O_4 čestica [94]. Sa porastom veličine čestica od 4 do 6, 9 i 12 nm vrednost magnetizacije se menja od 25 do 43, 80 u 101 emu/g, respektivno, slika 2.11 a. Ovi rezultati pokazuju linearnu zavisnost $M_s^{1/3}$ u funkciji d^{-1} , kao što je i predviđeno gornjom relacijom, slika 2.11 b.



a)



b)

Slika 2.11 a) Uticaj veličine čestica Fe_3O_4 na vrednosti magnetizacije, na slici su prikazane vrednosti specifične magnetizacije pri polju jačine 1,5 T i odgovarajući TEM mikrografi;

b) Zavisnost $M_s^{1/3}$ od d^{-1} [94]

Prethodna razmatranja procesa relaksacije su se odnosila na slučaj kada se interakcije između čestica mogu zanemariti. Međutim, ukoliko se uzme u obzir raspodela veličina čestica koja uvek postoji u realnim sistemima, kao i magnetne interakcije koje se javljaju između nanočestica, ti efekti će značajno uticati na superparamagnetnu relaksaciju. Glavni tipovi interakcija koji se javljaju kod malih čestica su [57, 95]:

- Dipol-dipol interakcije
- Direktna interakcija izmene između dve magnetne čestice koje su u kontaktu ili putem tunel efekta kod čestica koje se nalaze na vrlo malim rastojanjima (reda nanometra)
- Interakcija super-izmene između metalnih katjona koje se odvijaju posredstvom kiseonika smeštenog između tih katjona
- RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) interakcije koje su prisutne između metalnih čestica dispergovanih u metalnu matricu

Dipolne interakcije su od najvećeg značaja s obzirom da su skoro uvek prisutne kod sistema magnetnih nanočestica. One su dugodometnog tipa (eng. *long-range order*) i po prirodi anizotropne. Ove interakcije značajno komplikuju razmatranje, s obzirom da je vrlo teško razdvojiti uticaj interakcije od uticaja raspodele veličine i oblika čestica, kao i magnetokristalne anizotropije. Osim toga, obično je više tipova interakcija prisutno u isto vreme kod sistema posmatranih čestica što dodatno otežava interpretaciju rezultata.

2.3.3 POVRŠINSKI EFEKTI

Jedan od najznačajnijih površinski efekata koji utiču na magnetne osobine je pojava anizotropije. Većina materijala poseduju neki vid anizotropije koja utiče na njihovu magnetizaciju. Uobičajeni tipovi anizotropije su: (1) magnetnokristalna anizotropija, (2) anizotropija oblika, (3) anizotropija naprezanja i (4) površinska anizotropija. Dva najčešće prisutna tipa anizotropije kod nanostrukturnih materijala su magnetnokristalna i anizotropija oblika. Anizotropija se obično uzima kao jednoosna po karakteru i predstavlja jednačinom:

$$E = KV\sin^2\theta \quad 2.12$$

gde je K ukupna (zbirna) energija jedrosne anizotropije po jedinici zapremine, V zapremina nanočestice, a θ ugao između pravca magnetizacije i ose lake magnetizacije.

Magnetokristalna anizotropija energetski favorizuje usmeravanje magnetizacije duž specifičnog kristalografskog pravca, tj. predstavlja energetska barijeru koja onemogućava promenu pravca magnetizacije, slika 2.7. Naime, rezultujući magnetni moment koji nastaje kao rezultat sabiranja (kuplovanja) spinskog i orbitalnog momenta usmeren je u tačno određenom pravcu. Pravac koji favorizuje magnetokristalna anizotropija naziva se osa lake magnetizacije i obično se poklapa sa pravcem jedne od kristalografskih osa. Sa usmeravanjem magnetizacije duž ose lake magnetizacije postiže se minimum potencijalne energije. Magnetokristalna anizotropija je karakteristika samog materijala i ne zavisi od oblika čestice. Koercitivnost je proporcionalna konstanti anizotropije, pa visoko anizotropni materijali su dobri kandidati za primenu kada se zahtevaju materijali sa visokom vrednošću koercitivnosti.

Polikristalni uzorak u kojem ne postoji preferirana orijentacija zrna ne poseduje kristalnu anizotropiju. Za namagnetisane jednodomske čestice sfernog oblika pravac magnetizacije u nultom polju poklapa se sa pravcem ose lake magnetizacije.

Materijali čije čestice nisu sferno-simetričnog oblika mogu posedovati anizotropiju oblika. Pravac vektora magnetizacije u tom slučaju najviše zavisi od spoljašnjeg oblika čestice. U slučaju čestice cilindričnog oblika (jedna dimenzija je izraženija u odnosu na ostale dve) vektor magnetizacije se, po pravilu, usmerava duž izraženijeg pravca. Što je veći odnos dimenzija (veća anizotropija oblika), to su veće i magnetne koercitivnosti. Odnosno, što je izraženija jedna dimenzija to će se i vektor magnetizacije usmeriti duž tog pravca uzrokujući veće vrednosti magnetizacije.

Površinska anizotropija

Eksperimentalno je potvrđeno da se anizotropija finih čestičnih sistema povećava sa smanjenjem zapremine čestice kao posledica postojanja površinske anizotropije. Na primer: anizotropija po jedinici zapremine se povećava više od jednog reda veličine za 1,8 nm PCK Co česticu i iznosi 3×10^7 erg/cm³ u poređenju sa vrednošću od $2,7 \times 10^6$ erg/cm³ koliko iznosi vrednost anizotropije odgovarajućeg bulk materijala. Površinska anizotropija ima prirodu kristalnog polja i potiče od narušavanja simetrije na granici zrna posmatranog sistema. Efektivna energije anizotropije po jedinici zapremine nanočestičnog sistema se stoga može dobiti kao zbir anizotropije jezgra (bulk anizotropija) i površinske anizotropije. Za sferne čestice efektivna energija anizotropije se stoga može računati na osnovu obrasca:

$$K_{eff} = K_B + \frac{6}{d}K_S \quad 2.13$$

gde je K_B bulk anizotropija, K_S površinska anizotropija, a d je prečnik čestice. Za sferne čestice, uzimajući u obzir pravila simetrije, površinska anizotropija je jednaka nuli, međutim ovo nije slučaj kod čestica na nanoskali čije su dimenzije svega nekoliko atomskih slojeva, pa je eksperimentalno potvrđeno da gornja relacija važi za sferne nanočestične sisteme [96].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 PRIPREMA UZORAKA

Magnetni materijali u formi nanočestica su predmet velikog interesovanja naučnika zbog njihovih jedinstvenih magnetnih osobina. Pokazalo se da magnetne osobine nanočestica u velikoj meri zavise od njihove veličine, raspodele veličina, te sastava i morfologije čestica. To je i bio povod razvoja velikog broja tehnika za sintezu feritnih nanočestica koje su u mogućnosti da direktno kontrolišu navedene parametre. U literaturi se mogu naći različite metode sinteze feritnih nanočestica poput mikroemulziona tehnike [97, 98], urea metode [99], citratne metode [100-102], mehanohemijske sinteze [103, 104], tehnike aerogela [47], hidrotermalne sinteze [14], koprecipitacije [12, 105], sol-gel metode [50, 106] i drugih. Među navedenim tehnikama, samo one tehnike koje omogućavaju direktno dobijanje kristalnih nanočestica bez naknadne kalcinacije su i najbolji kandidati za primenu, s obzirom da bilo kakav termički tretman koji dolazi nakon sinteze dovodi do rasta zrna i vrlo često do stvaranja tvrdih aglomerata, što nepovoljno utiče na magnetne osobine posmatranog sistema. U tom smislu, metoda koprecipitacije se nameće kao dobar izbor.

U ovom radu metoda koprecipitacije je korišćena za sintezu prahova na bazi cink ferita. Pripremljene su dve serije uzoraka:

1. Čist cink ferit, $ZnFe_2O_4$
2. Cink ferit sa dodatkom indijuma odnosno itrijuma, $In-ZnFe_2O_4$ i $Y-Fe_2O_4$

Pre opisa eksperimentalnog rada, biće objašnjeni osnovni fenomeni metode koprecipitacije, kao i parametri koji imaju veliki uticaj na karakteristike finalnog proizvoda.

3.1.1 METODA KOPRECIPITACIJE

Koprecipitacija je vrlo jednostavna metoda za dobijanje višekomponentnih keramičkih prahova istovremenim taloženjem dva ili više različitih katjona, pri kontrolisanim uslovima temperature, pH i koncentracije [107]. Ona spada u grupu nisko-temperaturnih metoda i

omogućava dobijanje kristalnih prahova bez dodatnog termičkog tretmana. Prednosti ove tehnike su u tome što je vrlo ekonomična, ne zahteva složenu i skupu postavku eksperimenta, a omogućava dobijanje velike količine uzorka iz samo jedne sinteze. Osim toga, omogućava vrlo dobru kontrolu sastava i veličine čestica ispitivanog sistema.

Metoda koprecipitacije se sastoji iz dva koraka:

- Hidrolize neorganskih soli u destilovanoj vodi, pri čemu se dobija veoma kiseo razblažen rastvor metalnih jona. Potom se u rastvor dodaje baza uz intenzivno mešanje, što rezultuje stvaranjem hidroksidnih čestica.
- Drugi korak je feritizacija, tj. transformacija formiranih koloidnih čestica hidroksida u feritne čestice zagrevanjem na određenoj temperaturi.

Sintetisan prah se potom centrifugira, pere i finalno suši. Tokom sinteze prahova metodom koprecipitacije mora se voditi računa o nekoliko parametara koji imaju veliki uticaj na kvalitet finalno dobijenog praha. Samo ukratko će biti navedene neki od njih:

Mešanje reaktanata

Metoda koprecipitacije se sastoji iz procesa nukleacije (formiranje centara kristalizacije) i rasta čestica. Odnos ova dva procesa određuje veličinu čestica kao i njihovu raspodelu. Raspodela veličina čestica se javlja kao rezultat istovremenog formiranja novih nukleusa i rasta prethodno formiranih. Uniformna i uska raspodela veličina čestica će se dobiti ukoliko je brzina nukleacije velika, a brzina rasta mala [108]. To podrazumeva brzo dodavanje reaktanata i njihovo intenzivno mešanje. Takođe, treba imati na umu da spori dodatak baze može dovesti do separatne precipitacije različitih metala s obzirom na različite pH vrednosti pri kojima dolazi do njihovog taloženja. U slučaju cink-ferita, ove vrednosti iznose $\text{pH}_{\text{prec}}(\text{Fe}^{3+}) = 1,6$ i $\text{pH}_{\text{prec}}(\text{Zn}^{2+}) = 5,8$ [109]. Ovo se nepovoljno odražava na homogenost sastava ispitivanog sistema. Prema tome, za dobijanje feritnih nanočestica uniformne veličine i homogenog sastava, neophodno je brzo i intenzivno mešanje reaktanata.

Uticaj temperature

Izbor temperature za sintezu feritnih čestica metodom koprecipitacije je od velikog značaja. Pokazalo se da direktna sinteza ZnFe_2O_4 čestica nije moguća na sobnoj temperaturi [110], ali da porast temperature u intervalu od 20 do 100°C značajno pospešuje formiranje feritnih čestica. Ovo je u skladu sa rezultatima koje smo i mi dobili u našim prethodnim istraživanjima vezanim za sintezu ZnFe_2O_4 čestica [105]. Naime, prilikom korišćenja NaOH kao baze za taloženje, sinteza na 20°C rezultuje kompletno

amorfnim prahom. Međutim, porastom temperature sinteze na 80°C, pikovi karakteristični za spinelnu fazu postaju lako uočljivi. Sa daljim porastom temperature sinteze, kristaličnost dobijenih prahova postaje veća, ali je ovo praćeno rastom zrna. Stoga je temperatura od 80°C je odabrana kao optimalna temperatura za sintezu materijala na bazi cink-ferita korišćenih u ovom radu.

Uticao baze

Tip baze koji se koristi kao medijum za taloženje ima veliki uticaj, pre svega, na mogućnost formiranja feritnih čestica, a potom i na veličinu dobijenih ferita. U slučaju cink feritnih čestica, korišćenje amonijum hidroksida, NH_4OH nije rezultovalo formiranjem kristalne spinelne faze, čak ni nakon 8 sati reakcije na temperaturi od 60°C [105]. Kristalne cink feritne čestice dobijene su upotrebom natrijum-hidroksida, NaOH kao baze za taloženje, te je tako natrijum hidroksid izabran kao adekvatan medijum za taloženje i u ovom radu.

Uticao pH sredine

pH vrednost sredine značajno utiče na količinu cink ferita koja se može dobiti u procesu koprecipitacije [111]. Mali prinosi se ostvaruju pri vrednostima $\text{pH} = 6,8 - 8,6$. Povećanjem pH vrednosti sredine do 10, beleži se vrlo mali mali porast, da bi se značajniji prinos ostvario pri pH vrednostima od 13,5 – 14. Takođe, pri velikim pH, formiranje cink ferita zahteva kraće vreme sinteze. Autori Chalyi i Auzans [111, 112] ovo objašnjavaju time da se pri visokim vrednostima pH, reakcija formiranja ferita odvija između hidrokso-kompleksa $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ u tečnoj fazi, a ne između odgovarajućih hidroksida kao što je to slučaj pri $\text{pH} < 10$. Izbor pH vrednosti sredine imaće uticaja i na veličinu čestica. Sato i saradnici [12] ispitivali su uticaj pH na veličinu formiranih cink feritnih čestica i pokazali su da se najmanje čestice $d = 2 \text{ nm}$ postižu pri $\text{pH} = 8$, a najveće $d = 6 \text{ nm}$ pri $\text{pH} = 13$. Kao optimalna vrednost pH sredine u ovom radu, uzeta je vrednost $\text{pH} = 12$.

Molarnost rastvora

U cilju postizanja adekvatnog mešanja rastvora soli, potrebno je voditi računa o koncentraciji rastvora. Obično se za sintezu feritnih čestica koriste rastvori koncentracije 0,1 – 0,2 mol/l, jer se pri ovim koncentracijama dobijaju neviskozne suspenzije čestica neophodne za adekvatno mešanje reakcione smeše. Koncentracija od 0,2 mol/l je korišćena i u ovom radu.

3.1.2 SINTEZA ZnFe_2O_4 PRAHOVA

Cink feritni prahovi su sintetisani niskotemperaturnom metodom koprecipitacije iz vodenih rastvora nitratnih prekursora. Kao polazne supstance za sintezu korišćeni su $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany). Pripremljeni vodeni rastvori Fe^{3+} i Zn^{2+} soli, koncentracije 0,2 mol/l, su pomešani u stehiometrijskom odnosu. Natrijum-hidroksid, NaOH (5.3M) je korišćen kao baza za taloženje. Baza je dodavana do postizanja pH = 12. Dobijena smeša je zagrevana na temperaturi od 80°C u trajanju od 1 sata. Formirane feritne čestice su centrifugiranjem odvojene od rastvora i ispirane više puta destilovanom vodom, a potom i apsolutnim etanolom. Na kraju su čestice sušene jedan dan na temperaturi od 120°C radi uklanjanja zaostale vode. Na taj način dobijen je fini cink feritni prah braon boje. Šema sinteze je prikazana na slici 3.1.

U cilju ispitivanja uticaja veličine čestica na strukturu i magnetne osobine cink ferita, dobijeni prah je kalcinisan na različitim temperaturama i to na 500, 700, 900 i 1050°C u trajanju od jednog sata. Oznake uzoraka prikazane su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Sintetisan (termički netretiran) i kalcinisan ZnFe_2O_4 prahovi

Temperatura, T [°C]	Oznaka
80	ZnFe_2O_4
500	ZnFe_2O_4 500°C
700	ZnFe_2O_4 700°C
900	ZnFe_2O_4 900°C
1050	ZnFe_2O_4 1050°C

3.1.3 SINTEZA In- ZnFe_2O_4 I Y- ZnFe_2O_4 PRAHOVA

U cilju ispitivanja uticaja dodatka različitih katjona na strukturu i magnetne osobine cink ferita, pripremljeni su uzorci u kojima je određen broj jona Zn^{2+} odnosno Fe^{3+} zamenjen odgovarajućim brojem trovalentnih In^{3+} i Y^{3+} jona, respektivno.

Čestice indijum-cink ferita su sintetisane na analogan način kao i čist cink ferit, jedino je u ovom slučaju pored vodenih rastvora nitratnih soli Fe^{3+} i Zn^{2+} , korišćen i vodeni rastvor

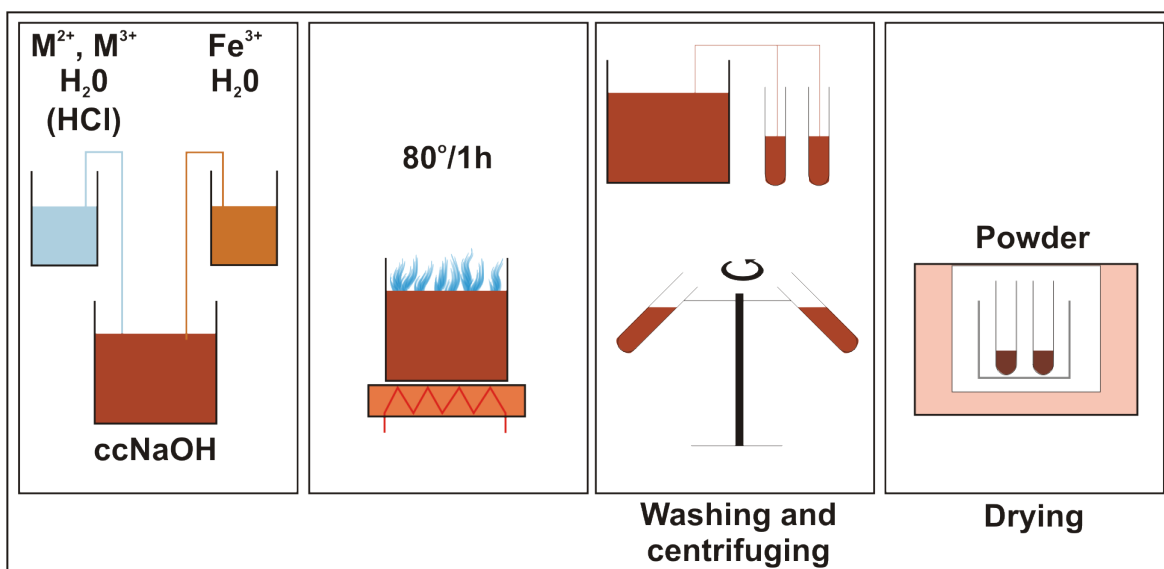
InCl_3 (koji je dobijen rastvaranjem In_2O_3 (Merck, Germany) u koncentrovanoj HCl). Uzorci dobijeni na ovaj način nose oznaku $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, gde je x oznaka za koncentraciju indijuma i uzima vrednosti, $x = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.45$ i 0.6 .

Kod itrijum-cink ferita kao izvor jona Y^{3+} je korišćen je Y_2O_3 koji je uparavanjem sa koncentrovanom HCl , preveden u YCl_3 i potom kao vodeni rastvor koncentracije $0,2 \text{ mol/l}$ dodat rastvoru Fe^{3+} i Zn^{2+} jona. Sinteza je potom tekla na isti način kao i kod čistog cink ferita. Uzorci dobijeni na ovaj način imaju oznaku $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, gde je x oznaka za koncentraciju itrijuma i uzima vrednosti, $x = 0, 0.15, 0.3$ i 0.6 .

Indijum i itrijum supstituisani cink-feritni uzorci su prikazani u tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Sintetisani indijum- i itrijum-cink feritni prahovi

Udeo In i Y, x [at%]	Oznaka In-cink ferita	Oznaka Y-cink ferita
0,15	$\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$
0,2	$\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
0,25	$\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
0,3	$\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$
0,45	$\text{Zn}_{0.55}\text{In}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
0,6	$\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnY}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$



Slika 3.1 Šema sinteze materijala na bazi cink ferita

3.2 METODE KARAKTERIZACIJE MATERIJALA

Metode ispitivanja strukturnih i magnetnih osobina nanočestičnih prahova na bazi cink-ferita korišćene u ovom radu su:

1. Rentgenostruktorna analiza, XRD
2. Niskotemperaturna adsorpcija azota, BET
3. Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM
4. Raman spektroskopija
5. Mössbauer spektroskopija
6. Magnetna merenja koja su izvršena korišćenjem SQUID magnetometra (Superconducting Quantum Interference Device – strujno naponski senzor magnetnog fluksa)

Rentgenostruktorna analiza

Difrakcija X-zraka, XRD je nedestruktivna metoda za ispitivanje materijala koja se zasniva na primeni X-zraka talasne dužine reda veličine perioda kristalne rešetke. Ova metoda pruža kvalitativnu analizu, jer omogućava identifikaciju kristalnih faza prisutnih u sistemu, ali i izračunavanje parametara jedinične ćelije kristala. Rentgenska difrakcija se može koristiti i kao kvantitativna metoda, jer omogućava procenu udela kristalnih faza u uzorku.

Merenja u sklopu ovog rada, izvršena su na difraktometru Siemens D500, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja talasne dužine $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, pri čemu je snimanje vršeno sa korakom $0,03^\circ/15 \text{ sec}$ u intervalu $2\theta = 10 - 90^\circ$. Na osnovu podataka dobijenih iz rentgenostruktorne analize, izračunate su veličine kristalita feritnih nanoprahova korišćenjem Scherrer-ove jednačine [113]:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad 3.1$$

gde je λ [nm] talasna dužina X-zraka, θ [rad] je Bragov ugao difrakcije posmatranog pika, a β [°] je širina na polovini visine najintenzivnijeg pika. Parametri rešetke ispitivanih materijala na bazi cink ferita su određeni korišćenjem programa *CellRef* koji koristi metodu najmanjeg kvadrata za utučnjave profila linija dobijenih difrakcijom X-zraka.

Utačnjavanje je vršeno pretpostavljajući kubni kristalni sistem, prostorne grupe $Fd\bar{3}m$ i polazeći od vrednosti parametra rešetke normalnog $ZnFe_2O_4$ spinela u balk obliku (komad materijala sa česticama na mikroskali), $a = 8,4411 \text{ \AA}$ (kartica JCPDS 22-1012).

Niskotemperaturna adsorpcija azota

Niskotemperaturna adsorpciona metoda je zasnovana na fizičkoj adsorpciji gasova i para. Merenja se najčešće izvode sa azotom, na temperaturi njegovog ključanja ($T_M = -196^\circ\text{C}$). Pre početka merenja vrši se degasiranje uzoraka u vakuumu na povišenoj temperaturi, u cilju uklanjanja stranih gasovitih primesa sa površine uzorka. Ova metoda ima veliku primenu u određivanju teksturalnih karakteristika ispitivanih materijala, u koje spadaju specifična površina, ukupna zapremina pora, raspodela pora po prečnicima (porozna struktura) i oblik pora, prava i prividna gustina.

Korišćenjem niskotemperaturne adsorpcije azota specifična površina uzoraka u ovom radu je određena primenom BET (Brunauer, Emmett, Teller) metode. Vrednosti specifične površine su iskorišćene za procenu veličine čestica ispitivanih uzoraka. Pod pretpostavkom postojanja sfernih neaglomerisanih čestica, uniformne zapremine, prosečna veličina čestica se može izračunati korišćenjem relacije [114]:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad 3.2$$

gde je S_{BET} [m^2/g] specifična površina dobijena iz merenja putem niskotemperaturne adsorpcije azota, a ρ [g/cm^3] je gustina uzorka. Gustina ispitivanih materijala na bazi cink ferita se može izračunati korišćenjem parametra rešetke, procenjenog na osnovu programa CellRef, koristeći izraz:

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V} \quad 3.3$$

U ovoj relaciji N predstavlja broj molekula koji ulaze u sastav elementarne ćelije spinela ($N = 8$), M [g/mol] je molarna masa uzorka, N_A [1/mol] je Avogadrov broj, a V [m³] predstavlja zapreminu elementarne ćelije spinela, $V = a^3$.

Merenja specifične površine uzorka u ovom radu vršena su na dva uređaja. Niskotemperaturna adsorpcija azota uzorka $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.3, 0.45$ i 0.6) su urađena pomoću uređaja Micrometrics ASAP 2000. Ovi uzorci su pre merenja degasirani na temperaturi od 120°C u trajanju od 1 sata. Kalcinirani uzorci, kao i uzorci iz serije sa itrijumom su mereni na uređaju Quantachrom Autosorb-3B, pri čemu je degasiranje vršeno na temperaturi od 200°C u trajanju od 15 časova.

Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija je tehnika koja se zasniva na korišćenju snopa brzih elektrona za dobijanje informacija o uzorku. Snop elektrona stvoren u visokom vakuumu se ubrzava ka uzorku prolazeći kroz sistem apertura i magnetnih sočiva koja usmeravaju ovaj snop u tanak, fokusiran monohromatski snop. Interakcija između brzih elektrona i površine uzorka je složena i praćenja je nizom fenomena. Transmisioni elektronski mikroskop koristi pre svega propuštene elektrone za dobijanje informacija unutar samog uzorka. Rezultat ovih interakcija jesu TEM mikrografi tamnog polja (eng. *dark field images*). Osim propuštenih (transmisionih) elektrona, interakcija sa površinom uzorka daje i povratno rasejane elektrone. To su elektroni visoke energije koji nastaju u elastičnim sudarima sa primarnim elektronima. Verovatnoća povratnog rasejanja je mnogo veća u slučaju teških elemenata (velikog atomskog broja), što rezultuje značajnim kontrastima između oblasti koje odgovaraju različitim elementima. Usled ovih interakcija dobijaju se TEM mikrografi svetlog polja (eng. *bright field images*). Osim toga, u interakcijama elektronskog snopa sa uzorkom, elektroni uzorka mogu da emituju i X-zrake što je iskorišćeno kod metode energetske disperzije X-zraka (eng. *Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy*, EDX ili EDS), koja je u velikom broju slučajeva, sastavni deo elektronskog mikroskopa. Ova metoda se koristi za ispitivanje hemijskog sastava uzorka.

Transmisioni mikroskop ima izuzetno veliku rezoluciju, tj. moć razdvajanja, zahvaljujući malim talasnim dužinama elektrona. Rezolucija ide čak do 0,1 – 0,2 nm, što transmisioni elektronski mikroskop čini nezamenljivim aparatom u analizi nanostrukturnih materijala. TEM se koristi za ispitivanje morfologije, rasporeda kristala unutar uzorka, njihove orijentacije kao i stepena uređenosti.

U ovom radu uzorci su snimani pomoću uređaja Philips CM20 koji radi u kombinaciji sa EDS tehnikom, pri naponu od 200kV. Za potrebe snimanja na transmisionom mikroskopu, mala količina praha je rastvorena u etanolu, a potom je iz dobijenog rastvora vrlo male

koncentracije, kap rastvora naneta na bakarnu rešetku prekrivenu amorfnim ugljenikom. Na ovaj način su pripremani svi uzorci za snimanje na transmissionom mikroskopu.

Raman spektroskopija

Raman spektri nastaju neelastičnim rasejavanjem monohromatskog neapsorbirajućeg zračenja (uglavom iz ultraljubičastog ili vidljivog dela spektra) na molekulima ispitivanih uzoraka. Neelastičan sudar podrazumeva razmenu unutrašnje energije molekula i upadnog fotona tako da posle sudara ramanski raseji foton ima energiju koja je manja (Stoksovo zračenje) ili veća (Anti-Stoksovo zračenje) od energije koju je imao pre sudara, zavisno od toga da li je molekul pre sudara bio u osnovnom ili pobuđenom vibracionom stanju. Razlika energija Stoksovog i anti-Stoksovog zračenja predstavlja ramanski pomeraj i praktično se ta informacija beleži u spektrima. Ramansko pomeranje ne zavisi od frekvencije upadnog zračenja i karakteristično je za svaku molekulsku vrstu.

Raman spektri imaju višestruku primenu koja je zasnovana na specifičnosti položaja traka, koje zavise od mase, strukture i geometrije molekula, linearnoj zavisnosti intenziteta od koncentracije uzorka u širokoj dinamičkoj oblasti, kao i osetljivosti parametara traka (položaja, oblika, intenziteta) od promena u neposrednoj okolini i procesa koji se u njoj događaju. Raman spektroskopija omogućava pre svega kvalitativnu analizu, tj. identifikaciju ispitanih uzoraka koja se zasniva na specifičnosti položaja traka funkcionalnih grupa, ako su u pitanju organska jedinjenja, odnosno traka anjona, ako su u pitanju neorganska jedinjenja. Takođe, vrlo je pogodna za utvrđivanje vrlo složenih struktura, gde se na osnovu položaja, oblika i intenziteta traka mogu dobiti podaci o koordinaciji odgovarajućih kompleksnih vrsta odnosno jona ispitivanog materijala.

U ovom radu korišćena su dva uređaja za snimanje emisionih spektara. Mikro-Raman merenja uzoraka $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.3, 0.45$ i 0.6) su urađena pomoću Jobin-Yvon spektrometra T64000. Ovi raman spektri su snimljeni uz pomoć Nd:YAG kristalnog lasera, korišćenjem ekscitacione linije od 532,1 nm, pri spotu od $1\text{ }\mu\text{m}$ i upadne snage od 0,1 mW, u intervalu talasnih brojeva od 200 do 1500 cm^{-1} . Sa druge strane mikro-Raman merenja uzoraka $ZnFe_2O_4$ kalciniranih na 700°C , 900°C i 1050°C su vršena na InVia Renisaw spektrometru. U ovom slučaju pobuđivanje je vršeno pomoću 514,5 nm linije Ar^+ jonskog lasera, pri spotu od $1,2\text{ }\mu\text{m}$ i upadne snage 0,3 mW, kao i korišćenjem 785 nm ekscitacione linije diodnog lasera fokusiranog na spot veličine $1\text{ }\mu\text{m}$ i upadne snage 0,3 mW. Spektri kalciniranih uzoraka su snimljeni u intervalu talasnih brojeva $100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Mössbauer spektroskopija

Mössbauer spektroskopija je tehnika koja predstavlja jednu od osnovnih metoda za ispitivanje materijala koji sadrže gvožđe. Zasnovana je na Mössbauer efektu, tj. bezuzmačnoj emisiji i apsorpciji gama zračenja od strane jezgra. Tehnika se temelji na postavljanju čvrstog uzorka u snop γ -zračenja koje dolazi s radioaktivnog izvora koji sadrži Mössbauerov izotop te merenju propuštenog zračenja pomoću odgovarajućeg detektora.

Mogućnost karakterizacije u smislu lokalne probe dozvoljava određivanje hemijskih, strukturnih, magnetnih i vremenski zavisnih osobina materijala. Pomoću Mössbauer-ove spektroskopije može se odrediti fazni sastav uzorka (faze koje sadrže Mössbauer-ove atome), magnetno uređenje tih faza, kristalno okruženje, koordinacioni broj kao i oksidaciono stanje. Takođe, tehnika je pogodna za ispitivanje relaksacionih fenomena zbog kratkog vremena merenja. Pored praškastih uzoraka mogu biti mereni i tanki filmovi kao i tečni uzorci.

U ovom radu ^{57}Fe Mössbauer spektri uzoraka na bazi cink ferita su snimani pomoću konvencionalnog spektrometra. Kao izvor radioaktivnog zračenja, ovaj spektrometar koristi komercijalni kobalt/rodijum $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ izvor koji se nalazi na sobnoj temperaturi. Uzorci su mereni na temperaturi tečnog helijuma od 4,2 K, kao i na temperaturi od 50 K. Za potrebe merenja, određena količina praha je mešana sa saharozom u kalupu oblika tablete i potom stavljena u nosač uzorka. Vrednosti izomernog pomeraja, IS su korigovani u odnosu na vrednost metalnog gvožđa α -Fe kao: IS = izmerena vrednost + 0,106.

SQUID magnetometrija

SQUID (eng. Superconducting Quantum Interference Device) uređaj predstavlja strujno-naponski senzor magnetnog fluksa. Ovaj uređaj se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala i zbog svoje velike osetljivosti danas predstavlja jedan od najboljih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti i jačine magnetnog polja. Preciznost merenja magnetnog fluksa ovim uređajem je čak ispod 10^{-14} T. Merenje se zasniva na detekciji promene magnetnog fluksa uzorka postavljenog u homogeno magnetno polje. Usled promene fluksa uzorka, u detektoru oblika navoja se indukuje struja. Promene struje se registuju preko strujno-naponskog konvertora, tj. senzora (SQUID), pa kao rezultat ovih konverzija, dobija se magnetni momenat ispitivanog uzorka (magnetni momenat je proporcionala naponu).

SQUID predstavlja veoma moćno oruđe u proučavanju velikog broja materijala, njihovih osobina i fenomena kao sto su: magnetno uređenje (antiferomagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam i dr.), veštački napravljenih slojevitih struktura, Holovog efekta, visoko i niskotemperaturne superprovodljivosti, histerezisnih

karakteristika, stanja spinskog stakla, jezgro-omotač materijala, efekta kantovanja spinova itd.

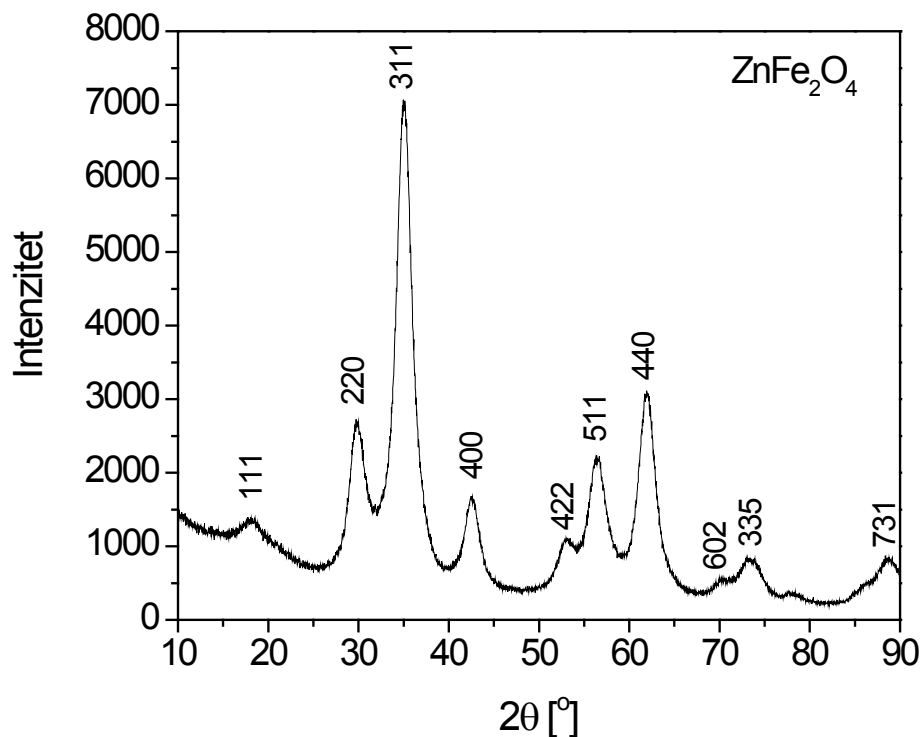
U ovom radu magnetna merenja su rađena na Quantum Design SQUID magnetometru. Ovaj uređaj radi u temperaturnom opsegu od 1,9 K do 400 K, a superprovodni magnet može postići magnetna polja između -5 T i 5 T. Osetljivost uređaja je do 10^{-7} emu. Magnetna merenja ispitivanih uzoraka su sprovedena u cilju ispitivanja uticaja temperature na promene magnetizacije i u cilju ispitivanja promene jačine magnetnog polja na veličinu magnetizacije. Dva tipa merenja su rađena. Kod ZFC merenja (eng. *zero-field-cooling*) uzorak se najpre ohladi od sobne temperature do 5 K bez primene polja, a potom se primenom polja meri magnetizacija uzorka u temperaturnom intervalu 5 K – 300 K. Kod FC merenja (eng. *field-cooling*), uzorak se hladi do 5 K primenom polja i potom nastavi merenje magnetizacije od 5 K do 300 K u polju. Krive magnetizacije (ZFC-FC krive) su kod ispitivanih uzoraka snimane u temperaturnom intervalu $5 < T < 300$ K, primenom polja jačine, $H = 100$ Oe. Promene magnetizacije u funkciji jačine primenjenog magnetnog polja (histerezisne petlje) su snimane na temperaturama od 5 K i 300 K, menjajući polje u intervalu od -50 kOe do 50 kOe.

4. REZULTATI

4.1 STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA

4.1.1 NANOČESTIČNI ZnFe_2O_4 PRAHOVI

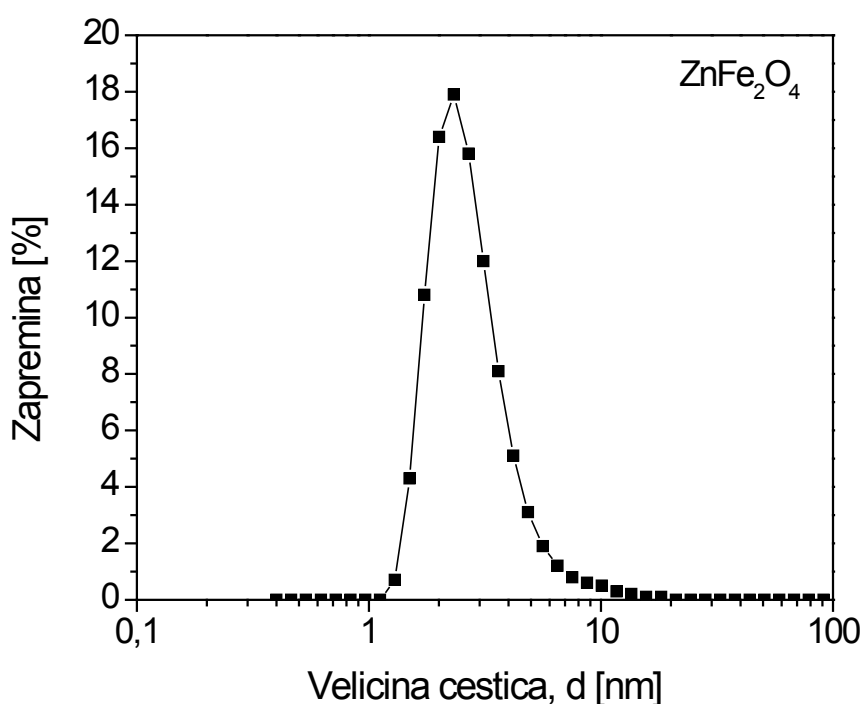
Slika 4.1 prikazuje rentgenogram ZnFe_2O_4 nanočestica. Dobijeni prah je kristalan sa pikovima koji odgovaraju karakterističnim refleksijama spinelne faze cink ferita (JCPDS kartica 22-1012). Na osnovu dobijenog rentgenograma može se zaključiti da je jednostavnom metodom koprecipitacije moguće sintetisati kristalan jednofazni prah spinelne strukture na niskoj temperaturi od 80°C .



Slika 4.1 Rentgenogram nanočestičnog ZnFe_2O_4 praha

Posmatrani pikovi spinelne faze su veoma široki što ukazuje na vrlo fine feritne čestice. Prosečna veličina čestica praha ZnFe_2O_4 je 4.1 nm, a izračunata je primenom Scherrer-ove formule, na osnovu širine na polovini visine najintenzivnijeg pika koji nastaje pri difrakciji od ravni (311).

Primenom DLS (eng. *dynamic light scattering*) metode je određena raspodela veličine čestice dobijenog praha i rezultati su dati na slici 4.2. Na osnovu ovog dijagrama se može zaključiti da dobijenii prah ima vrlo usku raspodelu čestica i da su dominantne čestice veličine oko 3 nm što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim na osnovu XRD analize.

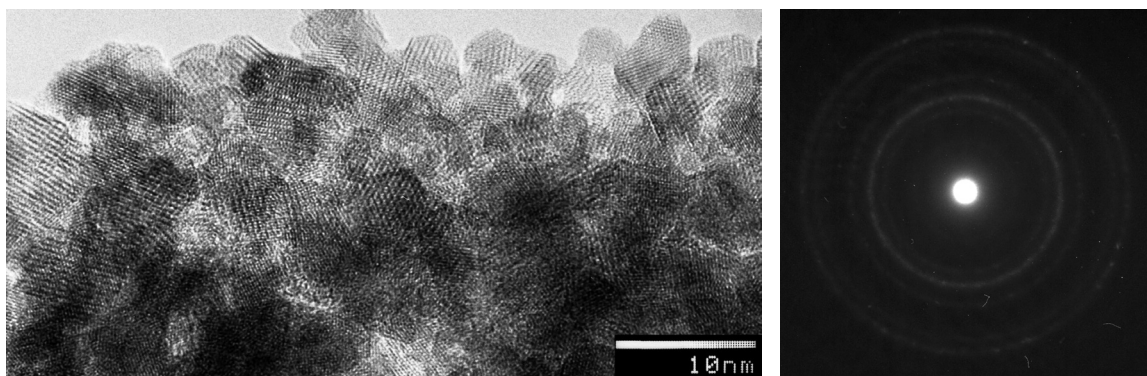


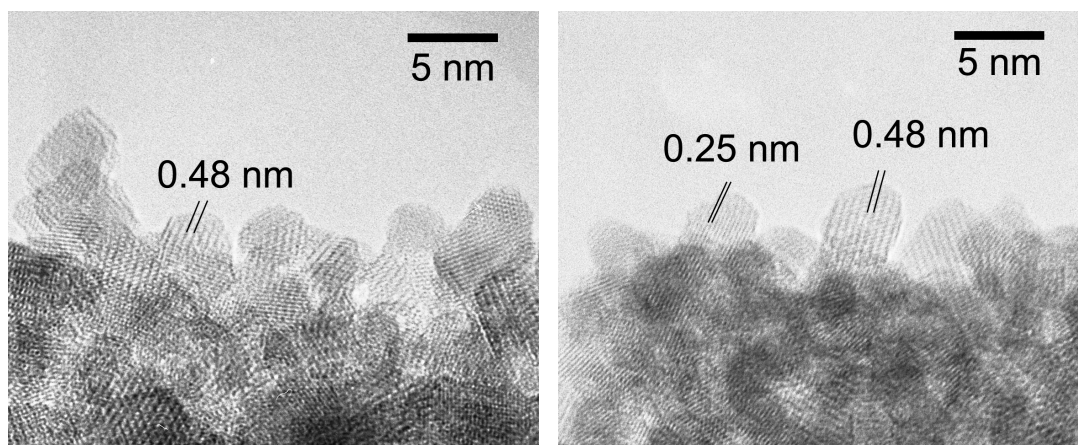
Slika 4.2 Raspodela veličine čestica ZnFe_2O_4 praha

Korišćenjem programa *CellRef* zračunata je konstanta rešetke cink feritnih nanočestica i dobijena vrednost iznosi $a = 8,4517 \text{ \AA}$. U primenjenom programu se koristi metoda najmanjeg kvadrata za utajnjave profila linija dobijenih difrakcijom X-zraka. Utačnjavanje je vršeno pretpostavljajući da jedinična ćelija sintetisanog praha pripada kubnom kristalnom sistemu i prostornoj grupi $Fd3m$, a polazeći od vrednosti parametra rešetke normalnog ZnFe_2O_4 mikrokristalnog spinela, $a = 8,4411 \text{ \AA}$ (JCPDS kartica 22-1012). Dobijena nešto veća vrednost parametra rešetke sintetisanog ZnFe_2O_4 u odnosu na vrednost uzetu u proračunu, je verovatno posledica razlike u obliku materijala (komad i

prah) kao i u različitim metodama njihovog dobijanja, koja je mogla da utiče i na moguću preraspodelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, te obrazovanje mešovitog spinela. Pored toga polazna vrednost parametra rešetke se odnosi na mikrostrukturni materijal dok je dobijeni prah nanostrukturni. Naime, kod nanostrukturnih materijala, značajno se povećava odnos površine prema zapremini tih čestica, što povećava energiju posmatranog sistema, pa samim tim preraspodela katjona postaje moguća [11, 115, 116]. Kod nanočestičnih sistema razlika u energiji između normalnog i inverznog spinela, se očekuje da bude manja nego energetska razlika ta dva stanja u slučaju bulk materijala, favorizujući na taj način inverziju. Smanjivanjem veličine čestica kao i većim učešćem površine, težnja ka inverziji postaje energetski povoljnija i lakše i brže se javlja [117].

TEM mikrografi sintetisanog cink-feritnog praha prikazani su na slici 4.3. Na osnovu prikazanih TEM snimaka, može se zaključiti da je u toku sinteze došlo do aglomeracije praha što je i očekivano s obzirom da je korišćena tehnika sinteze iz tečne faze. Prosečna veličina čestica procenjena na osnovu snimaka dobijenih pomoću elektronskog mikroskopa visoke rezolucije iznosi 4 nm, dok difuzni difrakcioni prstenovi ukazuju na nanočestičnu prirodu posmatranog praha. Na slikama 4.3 b i c, prikazana su međuravanska rastojanja od 0.25 nm i 0.48 nm koja odgovaraju karakterističnim d vrednostima (311) i (111) ravnima spinela, respektivno. Na osnovu datih rezultata, te prisustva jasno definisanih kristalnih ravni prikazanih na TEM mikrografima, može se zaključiti da je koprecipitacija kao niskotemperaturna tehnika sinteze iz tečne faze dala dobre rezultate u postizanju visoko kristalnog cink-feritnog praha spinelne strukture sa veličinom čestica na nanoskali.



Slika 4.3 TEM mikrografi nanočestičnog ZnFe₂O₄ praha

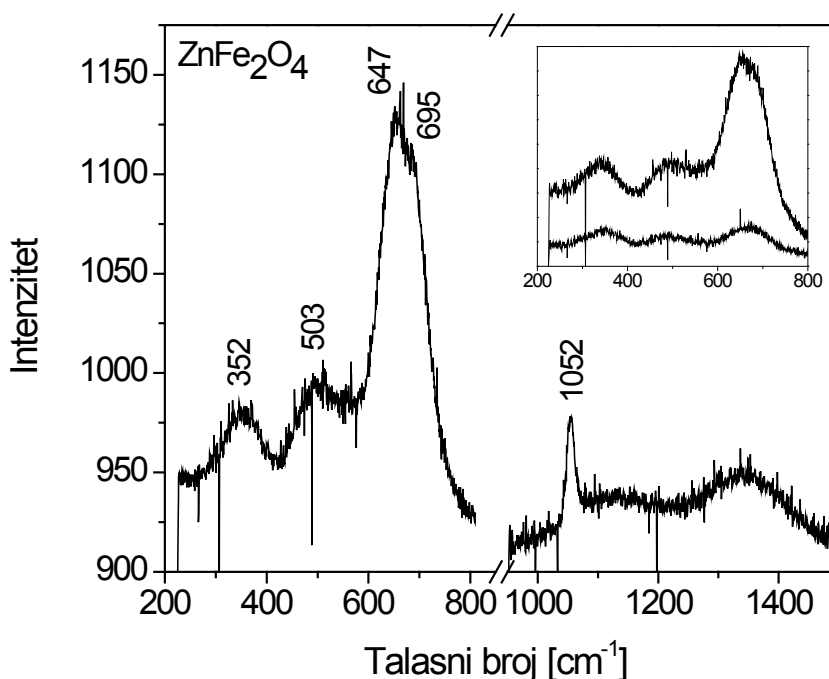
Sa ciljem utvrđivanja pretpostavljene inverzije katjona između tetraedarskih oktaedarskih mesta kod sintetisanih uzoraka, koja odražava prirodu mešovitog spinela, urađena su Raman merenja nanočestičnog cink ferita. ZnFe₂O₄ ima spinelnu kubnu kristalnu strukturu koja pripada O_h⁷ (Fd3m) prostornoj grupi. Elementarna ćelija spinela sadrži 56 atoma, a sastoji se iz 8 jediničnih ćelija (molekula). Međutim, najmanja Bravais-ova rešetka sadrži 14 atoma, tj. dve jedinične ćelije. Za ovakvu strukturu, selekciona pravila predviđaju postojanje sledećih modova vibracije [118]:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g}(R) + 3T_{2g}(R) + 2A_u + 2E_u + 4T_{1u}(IR) + 2T_{2u}$$

Među navedenim modovima, postoji 5 modova prvog reda aktivnih u Raman oblasti: A_{1g} + E_g + 3T_{2g}. Generalno je prihvaćeno da modovi iznad 600 cm⁻¹ su A_{1g} tipa i odgovaraju vibracijama kiseonika u AO₄ grupama tetraedra. Međutim, u literaturi postoje neslaganja kada je u pitanju priroda Raman vibracionih modova na nižim frekvencijama. Neki autori [118-119] tvrde da svih 5 aktivnih modova prvog reda odgovara vibracijama tetraedarskih grupa. Međutim, postoje autori [120-121] koji smatraju da vibracije u opsegu talasnih dužina 600 – 720 cm⁻¹ odgovaraju A_{1g} Raman traci tetraedarskih Fe³⁺O₄ grupa, dok su vibracije na nižim frekvencijama (460 – 600 cm⁻¹) povezane sa oktaedarski koordiniranim Fe³⁺O₆ grupama.

Raman spektar sintetisanog nanočestičnog cink ferita prikazan je na slici 4.4. Raman spektar je snimljen uz pomoć Nd:YAG lasera, korišćenjem ekscitacione linije od 532,1 nm. U opsegu talasnih brojeva od 200 do 800 cm⁻¹ moguće je identifikovati 4 pika koji

odgovaraju pozicijama 352, 503, 647 i 695 cm^{-1} . Ovi pikovi odgovaraju karakterističnim vibracijama ZnFe_2O_4 , dok pik koji se javlja pri talasnom broju 1052 cm^{-1} potiče od NO_3 grupe (pri sintezi cink feritnih prahova korišćeni su nitrati odgovarajućih jona). Rezultati dobijeni primenom Raman spektroskopije upoređivani su sa rezultatima saopštenim u literaturi, a sažet pregled je dat u tabeli 4.1.



Slika 4.4 Raman spektar sintetisanog nanočestičnog ZnFe_2O_4 praha. U gornjem desnom uglu je dat polarizovan Raman spektar

U cilju određivanja prirode registrovanih pikova urađena su polarizaciona merenja na istom uzorku. Isečak u gornjem desnom uglu na slici 4.4, predstavlja intenzitet rasejanog zračenja paralelno ravni polarizacije upadnog zračenja (gornji spektar), odnosno u pravcu normalnom na ovu ravan (donji spektar). Ovi spektri su veoma slični spektru snimljenom bez polarizacije, što ukazuje na polikristalnu prirodu uzorka. Kod spektra snimljenog u pravcu normalnom na ravan uzpadnog zračenja, intenzitet pikova u opsegu talasnih brojeva 600 – 800 cm^{-1} je značajno smanjen (mali depolarizacioni faktor, značajno ispod vrednosti od $\frac{3}{4}$) što nesumljivo ukazuje na A_{1g} prirodu ovih pikova koji odgovaraju vibracijama kiseonika u tetraedarski koordiniranim AO_4 grupama [122-123].

Postojanje dve A_{1g} vibracije kod ispitivanog uzorka ukazuje da se u istoj koordinaciji nalaze dva različita katjona. Naime, ukoliko postoji bilo kakva promena u raspodeli

katjona (Zn i Fe) između tetraedarskih i oktaedarskih mesta u odnosu na normalni spinel, tada će vibracije koje potiču od dva katjona koji se nalaze u istoj koordinaciji rezultovati pojavom dva odvojena Raman moda prvog reda [124]. A, ukoliko su pri tom, njihove frekvencije vrlo bliske, može se očekivati da dođe i do preklapanja ovih modova. Upravo je to slučaj kod ispitivanog uzorka, pa se na osnovu iznetog, pojava cepanja pika u oblasti $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (pikovi na 647 i 695 cm^{-1}) najverovatnije može pripisati postojanju dve AO_4 grupe, gde je A = Zn ili Fe u tetraedarskoj koordinaciji. Tačnije, pik na 647 cm^{-1} odgovara vibracijama Zn – O, dok pik na 695 cm^{-1} odgovara vibracijama Fe – O u tetraedarskoj koordinaciji [120, 123-124]. Postojanje dva katjona u istoj koordinaciji ukazuje na inverziju katjona, te formiranje mešovitog spinela.

Tabela 4.1 Raman frekvencije ZnFe_2O_4 praha i moguća priroda modova određena na osnovu literaturnih podataka

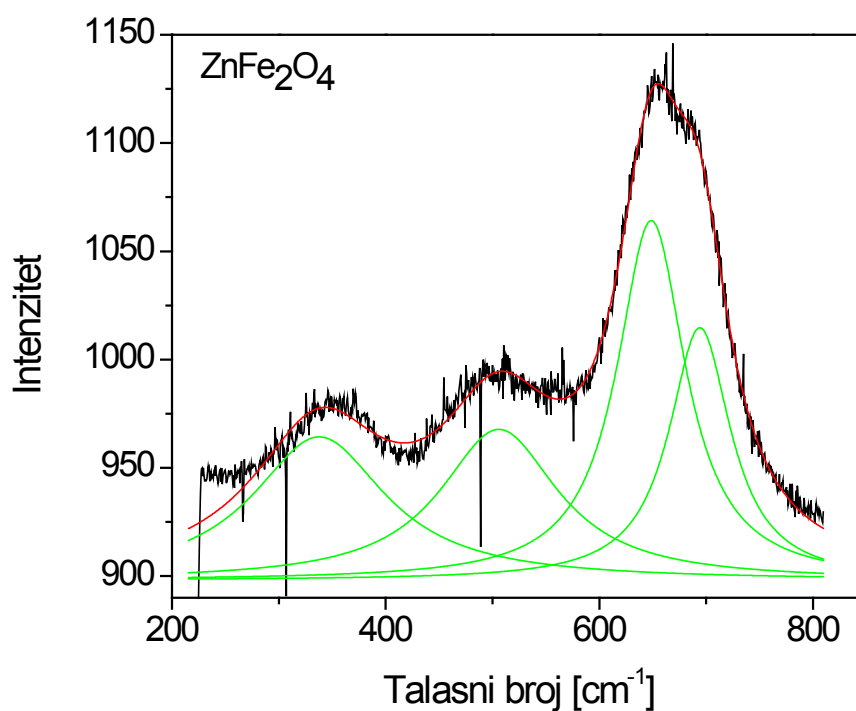
Simetrija pika	ZnFe_2O_4 [120] 632,8 nm	ZnFe_2O_4 [121] 514,5 nm	ZnFe_2O_4 [125] 785 nm	ZnFe_2O_4 , ovaj rad 532,1 nm
T_{2g}^1 ili E_g			221 246 (E_g)	126 247
T_{2g}^3 ili E_g	361	347	355	352 (E_g)
T_{2g}^3 ili E_g	495	492 (E_g)	451	503
T_{2g}^2		572		
A_{1g}	676*	635 680	647	647 695

* - fitovanje je rađeno uz pretpostavku postojanja jednog pika, ali zapravo se pik sastoji iz dva pika koja se preklapaju

U cilju određivanja stepena inverzije katjona između intersticijalnih mesta u rešetki spinela, urađena je dekonvolucija Raman spektra za dati uzorak nanočestičnog cink ferita, slika 4.5. Na osnovu integralnih intenziteta Raman pikova koji odgovaraju vibracijama odgovarajućeg katjona (Fe ili Zn), pod pretpostavkom da imaju veoma sličan efekat rasejavanja, moguće je proceniti udeo Zn odnosno Fe na tetraedarskim pozicijama koristeći formulu [119]:

$$x_{Raman}(Zn) = \frac{I(Zn)}{2(I(Zn) + R \cdot I(Fe))} \quad 4.1$$

gde je R faktor rasejavanja (u proračunu je uzeto da je $R \approx 1$), dok su $I(\text{Zn})$ i $I(\text{Fe})$ integralni intenzitet $A_{1g}(\text{Zn})$ i $A_{1g}(\text{Fe})$ Raman moda. Na ovaj način izračunati udeo cinka u tetraedarskim pozicijama iznosi $x_{\text{Raman}}(\text{Zn}) = 0,31$, što odgovara inverziji od oko 70 %. Ovo je u vrlo dobroj saglasnosti sa rezultatima autora Ž. Cvejić [126-127] koja je, za nanostrukturni prah cink ferita dobijen metodom koprecipitacije pri istim uslovima (prosečna veličina čestica, $d = 2,1$ nm), primenom Rietveld analize dobili da je udeo Zn u tetraedarskoj poziciji $x_{\text{XRD}}(\text{Zn}) = 0,29$. Pored toga, ovako visok stepen inverzije katjona od 80%, ($x_{\text{EXAFS}}(\text{Zn}) = 0,29$) su dobili C. Upadhyay i saradnici [14], primenom EXAFS metode za ZnFe_2O_4 prah, prosečne veličine kristalita oko 4 nm, sintetisan citratnom metodom.

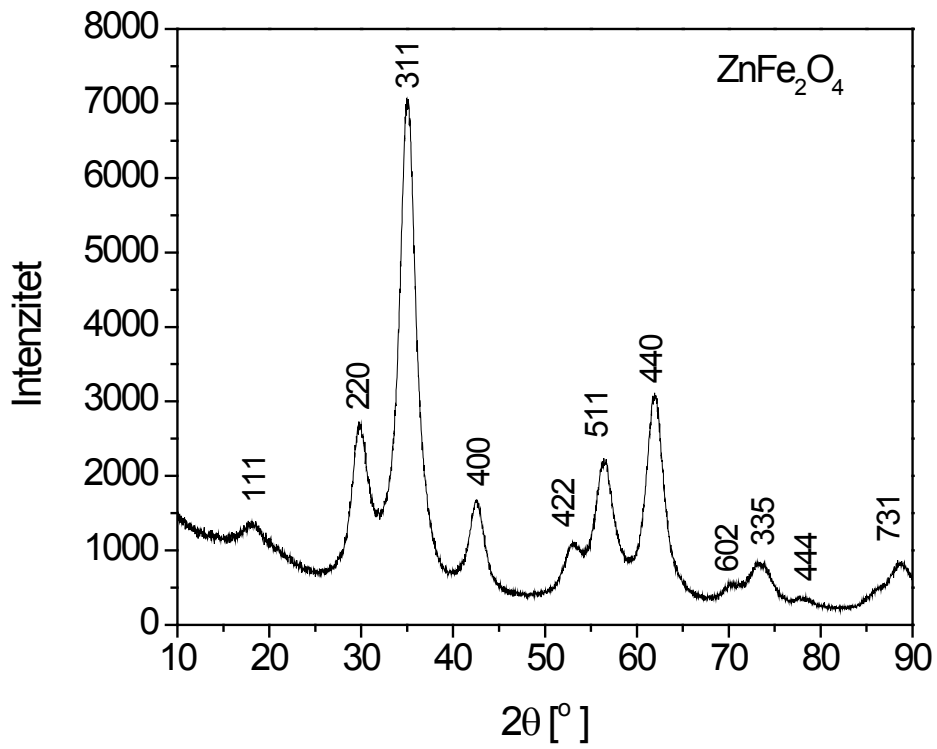


Slika 4.5 Dekonvolucione krive Raman spektra nanočestičnog ZnFe_2O_4 (Nd:YAG 532,1 nm ekscitaciona linija)

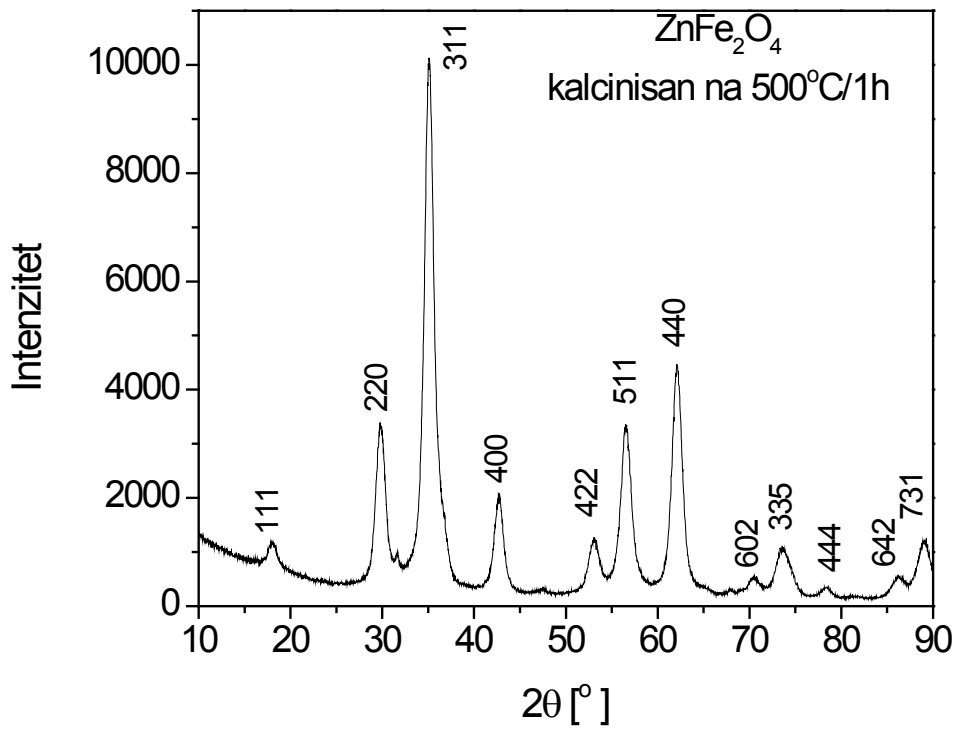
4.1.2 UTICAJ TEMPERATURE NA STRUKTURU ZnFe_2O_4 NANOPRAHOVA

Na slici 4.6 prikazani su rentgenogrami ZnFe_2O_4 praha kalcinisanog na različitim temperaturama. Svi identifikovani pikovi odgovaraju spinelnoj fazi. Na osnovu ovih rentgenograma se može zaključiti da sa porastom temperature kalcinacije pikovi spinelne faze ZnFe_2O_4 postaju intenzivniji. Kod praha kalcinisanog na temperaturi od 700°C pojavljuje se i (222) refleksija spinelne faze koja ostaje prisutna i u uzorcima kalcinisanim na višim temperaturama, slike 4.6 b-e. U rentgenogramima nezagrevanih prahova i prahova zagrevanih na 500°C ne javljaju se značajnije promene širine pikova. Međutim, iznad 500°C dolazi do sužavanja pikova kao i pomeranja pikova ka većim uglovima. Ovo sužavanje širine pikova je posledica rasta kristalita, kao i povećanja stepena kristalčnosti. Pomeranje pikova ka većim uglovima može biti rezultat smanjenja rastojanja između kristalnih ravni, a što je je povezano sa smanjivanjem konstante rešetke.

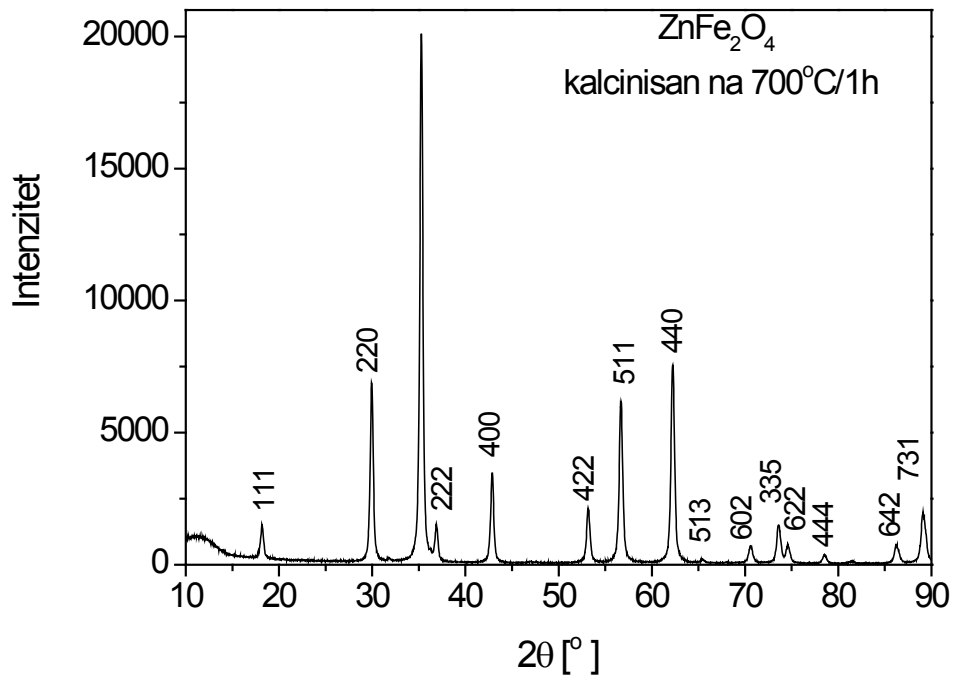
Mehanizam odgovoran za rast čestica je verovatno srastanje (koalaescencija) čestica usled povećanja brzine difuzije u čvrstoj fazi, pri čemu materijal smanjuje svoju slobodnu energiju, redukujući površinu nanočestica. Prosečna veličina kristalita koja je procenjena primenom Scherrer-ove formule se kreće u intervalu od 4 nm za nezagrevane prahove do 50 nm za prahove zagrevane na 1050°C . Prema tome, kao što je i očekivano porast temperature kalcinacije dovodi do rasta čestica. U tabeli 4.2 prikazane su vrednosti konstante rešetke prahova kalcinisanih na različitim temperaturama koje su dobijene primenom CellRef programa na način kako je to opisano u eksperimentalnom delu (poglavlje 3). Pored toga u tabeli su date i prosečne vrednosti kristalita dobijene na osnovu XRD analize i BET metode, kao i vrednosti specifičnih površina i gustina. Može se uočiti da su dobijene vrednosti konstante rešetke niže u odnosu na polazni prah, ali takođe niže i od vrednosti saopštenih u literaturi [11, 47, 128]. Razlog ovome može se tražiti u činjenici da površinski defekti prisutni kod čestica sa konačnim dimenzijama (nanočestice) dovode do povećanja površinske energije što za posledicu ima skupljanje kristalne rešetke [12, 106]. Sa druge strane, neki autori objašnjavaju ovo smanjenje konstante rešetke feritnih čestica inverzijom katjona [97-100, 117, 125-129].



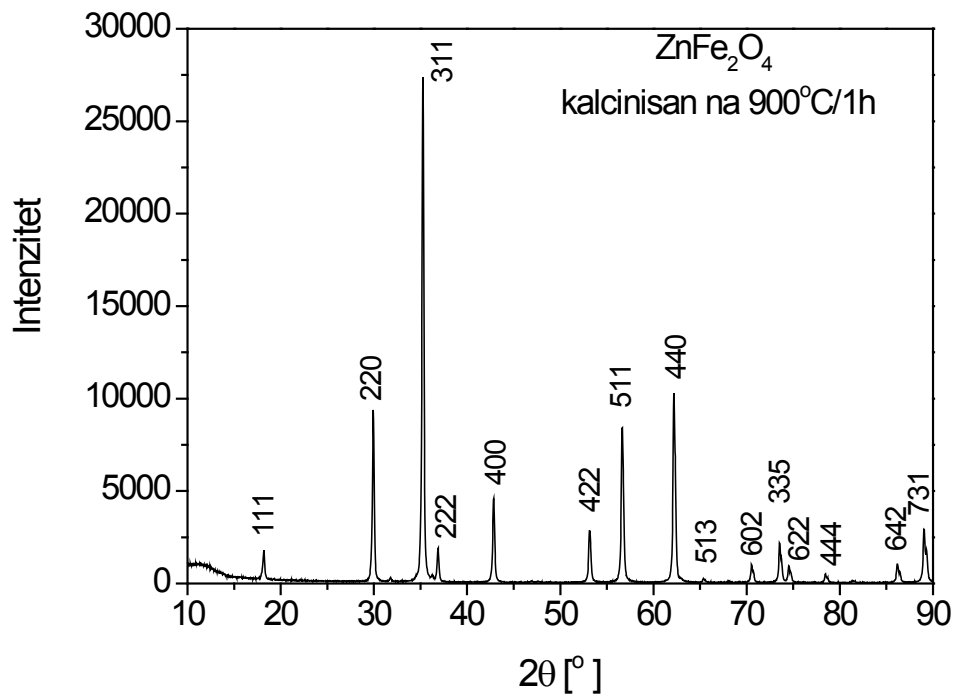
a)



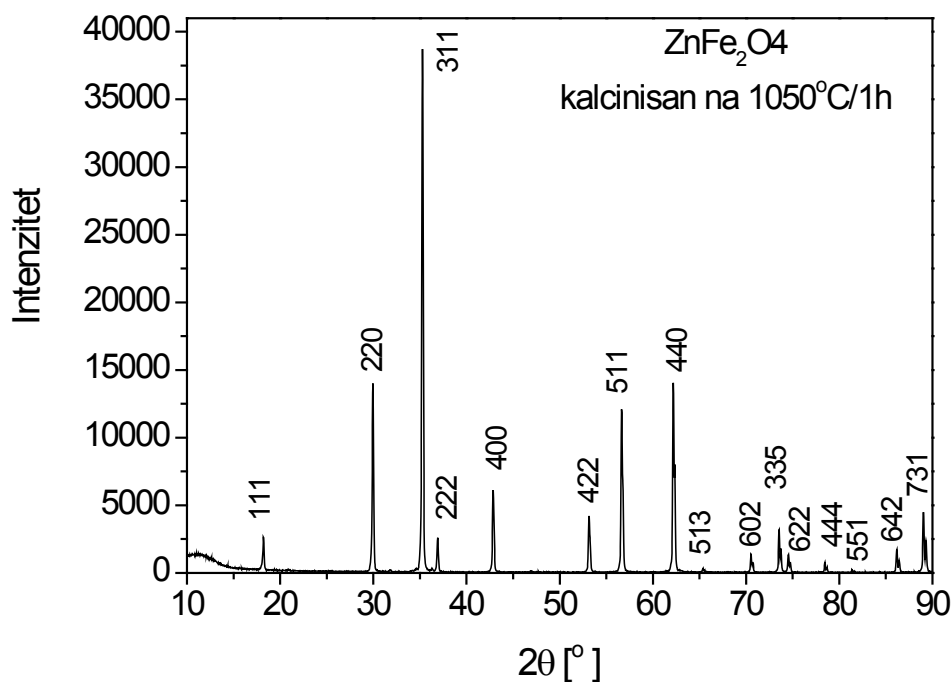
b)



c)



d)



e)

Slika 4.6 Rentgenogrami ZnFe_2O_4 prahova: a) nezagrevanog i kalciniranih 1h na različitim temperaturama: b) 500°C , c) 700°C , d) 900°C i e) 1050°C

Tabela 4.2. Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha ZnFe_2O_4 , izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine

Uzorak	a [Å]	ρ [g/cm ³]	S [m ² /g]	d_{XRD} [nm]	d_{BET} [nm]
ZnFe_2O_4	8.452	5.3	220.3	4.1	5.2
ZnFe_2O_4 500°C	8.438	5.33	56.97	7.1	19.8
ZnFe_2O_4 700°C	8.435	5.34	24.25	22	46.3
ZnFe_2O_4 900°C	8.438	5.33	21.46	38	52.4
ZnFe_2O_4 1050°C	8.437	5.33		50	

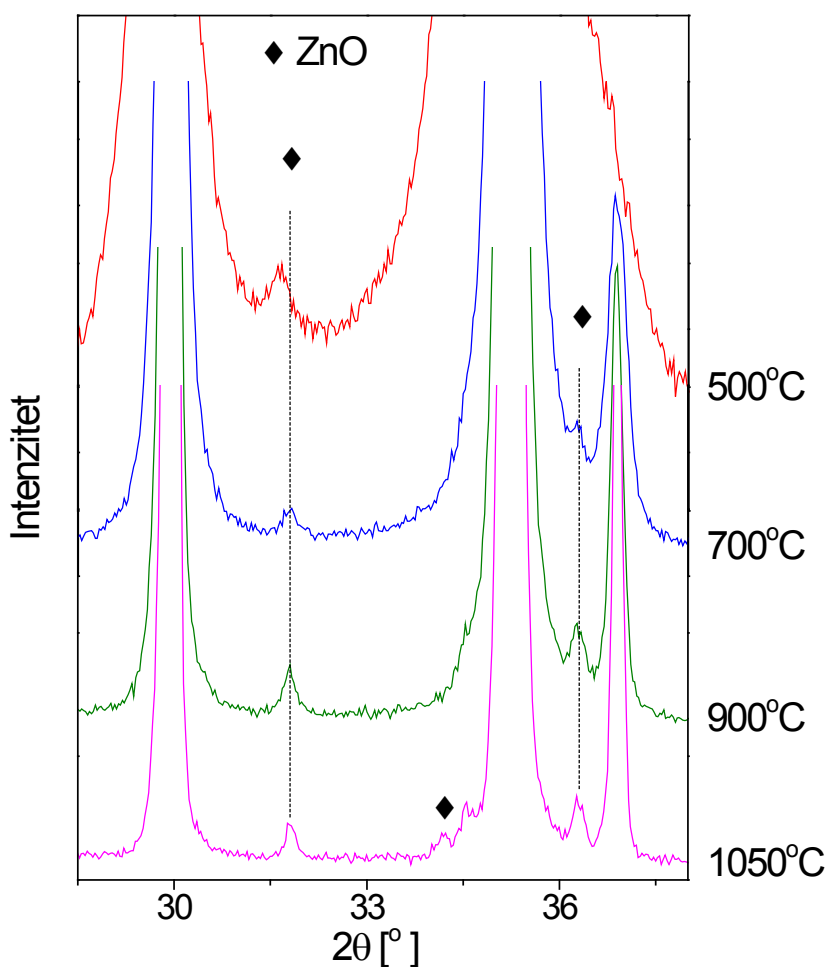
Na osnovu rezultata datih u tabeli 4.2 se može zaključiti da do smanjenja konstante rešetke dolazi pri zagrevanju polaznog praha do 500°C i dalje može se smatrati da zagrevanje na višim temperaturama nema značajnog uticaja na parametar rešetke cink feritnog praha. Smanjivanje jedinične ćelije se može shvatiti kao sređivanje strukture posmatranog sistema, koja je verovatno postignuta već na 500°C , a najverovatnije se

javlja preraspodelom katjona u intersticijalnim mestima u spinelnoj strukturi. Kalcinacija dovodi do rasta čestica, ali i obezbeđuje dovoljnu energiju za preraspodelu jona Zn u tetraedarska mesta. Prema tome, smanjenje parametra rešetke kalciniranih uzoraka u odnosu na polazni prah je povezano sa smanjenjem stepena inverzije, ali se pri tom i dalje zadržava struktura mešovitog spinela.

Ova diskusija je u saglasnosti i sa literaturnim podacima. Naime, Atif i saradnici smatraju da se smanjivanjem jedinične ćelije stabilizuje težnja za inverzijom, što potvrđuje i činjenica da inverzni spinel ima manju jediničnu ćeliju od odgovarajuće ćelije normalnog spinela (ova razlika u veličini jedinične ćelije se objašnjava time da je veza katjon-anjon za Fe^{3+} u tetraedarskoj poziciji kraća nego katjon-anjon veza za Fe^{3+} u oktaedarskoj poziciji). Sa porastom temperature, veličina čestica raste, konstanta rešetke se smanjuje, a termička energija jona postaje dovoljno velika da se savlada energetska barijera koja ih sprečava da postignu uređenu strukturu.

Veći stepen kristaličnosti rešetke dovodi do smanjivanja površinskog napona posmatranog sistema. Sa druge strane, povećani napon u blizini površine čestice može da dovede do smanjivanja energetske razlike između dve stabilne konfiguracije (uređene strukture i strukture sa delimičnom inverzijom) te stoga favorizuje inverziju, tj. prelaz iz jedne konfiguracije u drugu. Ovo može da objasni smanjeni stepen inverzije kod većih čestica gde su površinski efekti manje izraženi, tj. prestaju da budu dominantni.

Smanjivanje stepena inverzije, za direktnu posledicu ima opadanje magnetizacije kao i smanjivanje temperature blokiranja što će i biti pokazano u poglavlju 4.3.2. Osim toga, poznato je da kod spinelne strukture, intenzitet refleksije (220) zavisi isključivo od katjona na tetraedarskim pozicijama (A), a intenzitet (222) refleksije od katjona na oktaedarskim pozicijama (B) [130-131]. Kod kalciniranih uzoraka cink ferita odnos intenziteta ove dve refleksije $I(220)/I(222)$ raste, što znači da sa porastom temperature kalcinacije koncentracija katjona na poziciji A raste, dok na poziciji B opada, tj. dolazi do transfera katjona sa oktaedarskih na tetraedarska mesta, čime se rešetka strukturno uređuje, smanjujući na taj način inverziju katjona u odnosu na nekalcinirani nanočestični prah.



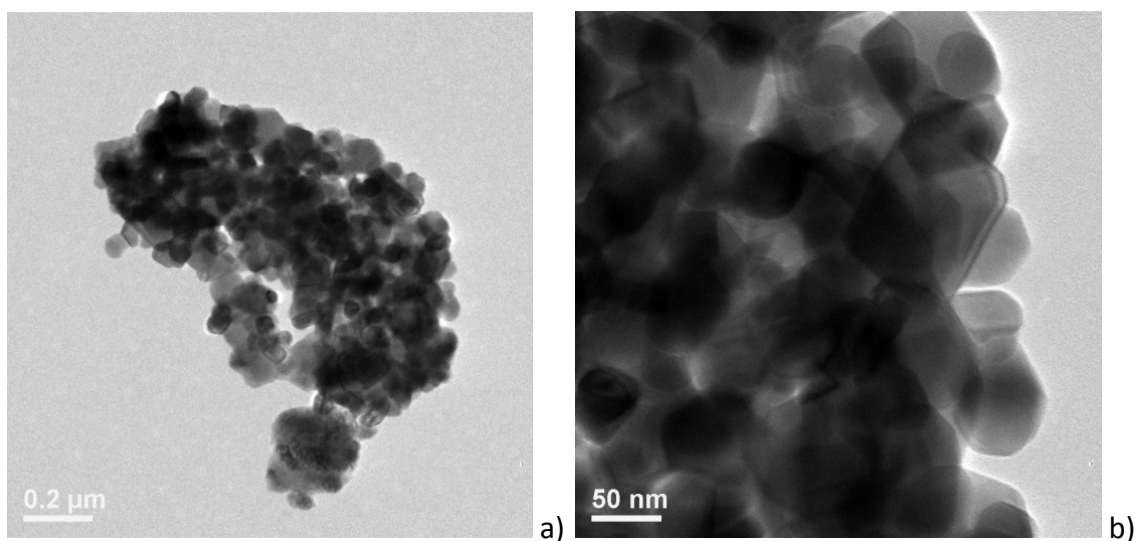
Slika 4.7 Rentgenogrami ZnFe₂O₄ prahova kalcinirani na različitim temperaturama

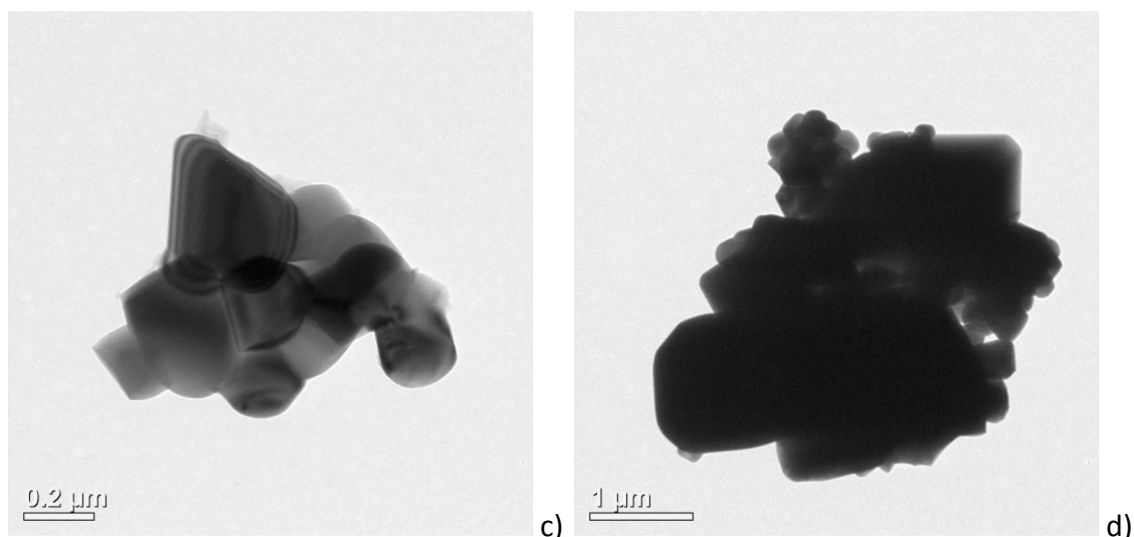
Smanjivanje konstante rešetke sa zagrevanjem se može javiti i kao posledica izdvajanja Zn iz rešetke spinela kao zasebne faze. Detaljnijim uvidom u strukturu, slika 4.7, nađeno je da zagrevanjem zaista dolazi do izdvajanja cinka i to u vidu ZnO faze. S obzirom da je u toku sinteze korišćena stehiometrijska količina jona, Zn/Fe = 0.5, najverovatnije je došlo do formiranja nestehiometrijskog cink ferita zadržavajući strukturu spinela. Imajući u vidu da je radijus Zn²⁺ jona veći u odnosu na radijus Fe³⁺ jona, smanjivanjem količine jona cinka u rešetki spinela dolazi do kontrakcije rešetke, pa se samim tim i parametar rešetke smanjuje. Na osnovu XRD analize može se zaključiti da se cink oksidna faza javlja pri kalcinaciji na 500°C u trajanju od 1 sata. Međutim, moguće je da je ova faza prisutna i na nižim temperaturama, na primer kao tanak amorfni sloj na površini nanočestica. Količina obrazovanog cink oksida je mala, praktično u tragovima, a pri tom količina opada sa

porastom temperature. S obzirom na da je ova količina ZnO faze zanemarljivo mala, verovatno dominantni uticaj na smanjenje parametra rešetke ima inverzija katjona.

TEM snimci kalciniranih cink feritnih čestica prikazani su na slici 4.8. Može se zaključiti da sa porastom temperature dolazi do rasta čestica uz postojanje široke raspodele veličina čestica. Naime, ono što je interesantno je istovremeno postojanje i malih i velikih čestica, što može biti rezultat toga da proces nukleacije nije završen u kratkom vremenskom periodu, te da se male čestice vezuju za površinu velikih [107]. Na ovako visokoj temperaturi dominantna je velika brzina rasta, ali su vidljive i vrlo fine čestice što ide u prilog prethodne tvrdnje. Međutim, svakako treba imati u vidu da je polazni prah za kalcinaciju bio aglomerisan, što u velikoj meri određuje mehanizam rasta. Pri kalcinaciji na temperaturi od 1050°C, difuzija u čvrstoj fazi postaje već toliko velika da dovodi do srastanja (koalescencije) čestica, te pojave vratova između čestica. Nakon ovakvog termičkog tretmana pojedine čestice prestaju da budu nanočestice, s obzirom da prosečna veličina prelazi 100 nm.

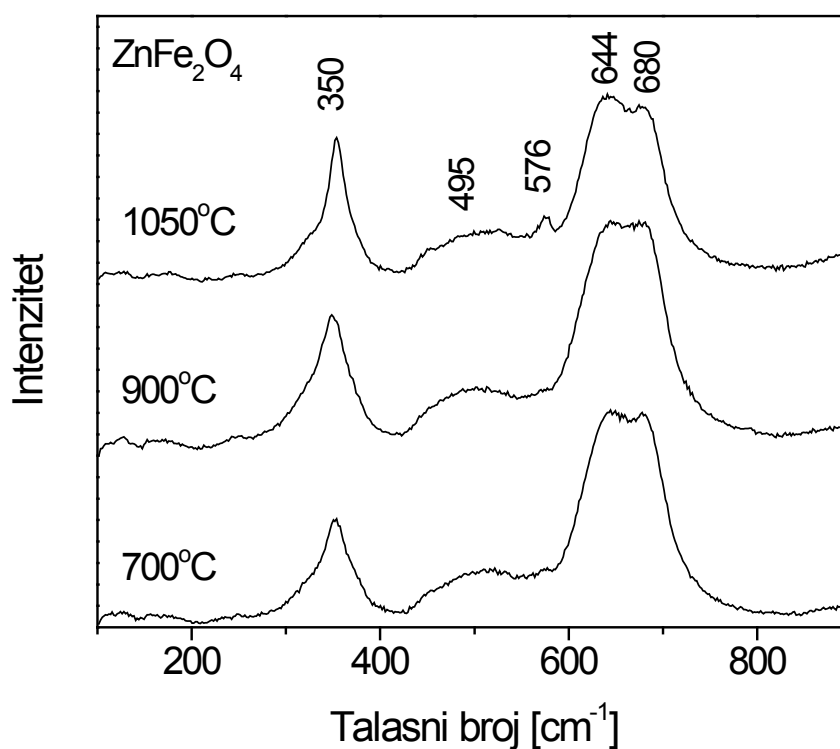
Prosečna veličina čestica procenjena na osnovu TEM analize je u vrlo dobroj saglasnosti sa veličinom čestica izračunatom na osnovu merenja specifične površine. Ove vrednosti su veće od vrednosti dobijenih pomoću XRD analize, što ukazuje na značajan stepen aglomeracije čestica. Specifična površina sintetisanog ZnFe_2O_4 praha je izuzetno velika, $S_{\text{BET}} = 220.3 \text{ m}^2/\text{g}$, tabela 4.2. Treba istaći da su ove vrednosti specifične površine znato veće od vrednosti saopštenih u literaturi za odgovarajući prah dobijen metodom koprecipitacije, a kreću se oko $30 - 130 \text{ m}^2/\text{g}$ [115, 132]. Sa porastom temperature kalcinacije specifična površina naglo opada, ali pri tom vrednosti ostaju i dalje visoke u odnosu na literaturne podatke. Grasset i saradnici su za prah ZnFe_2O_4 kalcinisan na 800°C dobili da je specifična površina svega $12 \text{ m}^2/\text{g}$.





Slika 4.8 TEM mikrografi ZnFe_2O_4 čestica kalciniranih na $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ (a i b) i $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$ (c i d)

Raman spektri kalciniranih cink feritnih prahova prikazani su na slici 4.9. Spektri su snimljeni uz pomoć gasnog Ar^+ lasera koristeći ekscitacionu liniju od 514,5 nm. Spektri odgovaraju polaznom cink feritnom prahu sa registrovanim karakterističnim pikovima u posmatranoj oblasti, ali i uz pojavu pika na 576 cm^{-1} što je posebno izraženo kod uzorka kalciniranog na 1050°C . Ovaj pik nije bio prisutan kod polaznog cink feritnog praha, ali se na osnovu literaturnih podataka [121], ovaj mod može pripisati T_{2g}^2 simetriji, tabela 4.3. Kao što se vidi sa slike 4.9, pikovi koji odgovaraju vibracijama od 354 cm^{-1} , 495 cm^{-1} kao i pikovi u oblasti $600 - 700\text{ cm}^{-1}$ su široki, pri čemu kao i kod polaznog praha cink ferita dolazi do cepanja pikova u oblasti viših frekvencija. Ovo cepanje pikova ukazuje da verovatno i kod kalciniranih uzoraka, postoji izvestan stepen inverzije, pri čemu se vibracije na 644 i 680 cm^{-1} mogu pripisati $A_{1g}(\text{Zn})$ i $A_{1g}(\text{Fe})$ modu, respektivno. Ono što je interesantno je da Raman nije pokazao prisustvo ZnO faze kod kalciniranih uzoraka, a koja je registrovana pomoću rentgena. Međutim, karakteristične vibracije ZnO faze se poklapaju u velikoj meri sa vibracijama ZnFe_2O_4 spektra, naročito u oblasti nižih frekvencija (ispod 400 cm^{-1}) [124]. Ipak E_2 mod na 436 cm^{-1} ZnO faze bi u datim uslovima snimanja trebao da se pojavi. Odsustvo ovog karakterističnog moda može biti posledica apsorpcije u vidljivom delu spektra koja je zabeležena kod nanokristala koji se odlikuju velikim brojem defekata u strukturi [133-134].



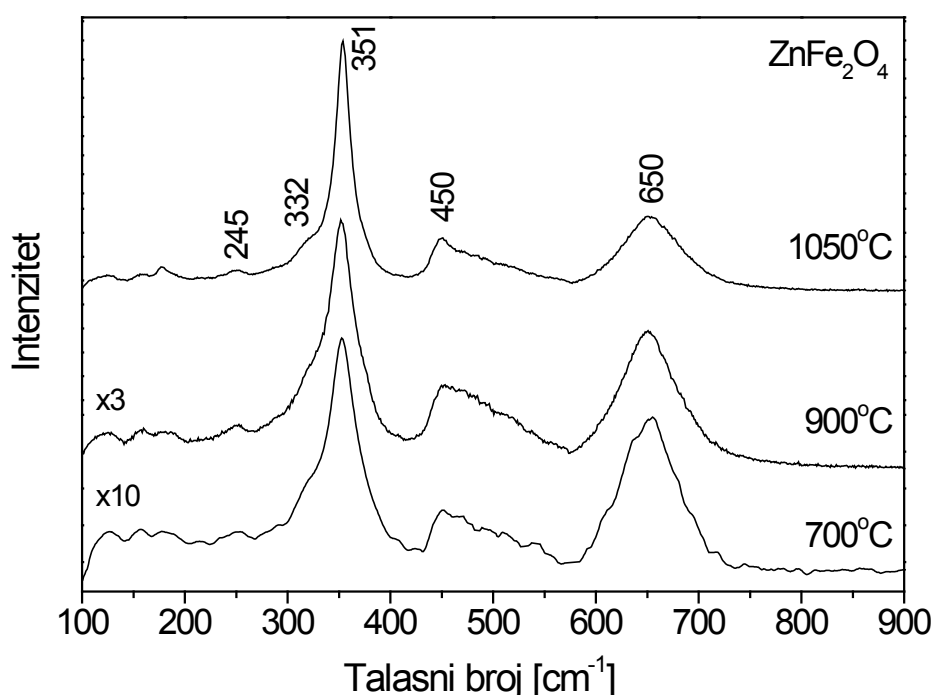
Slika 4.9 Raman spektri kalciniranih ZnFe_2O_4 prahova na sobnoj temperaturi (Ar^+ jonski laser; 514,5 nm ekscitaciona linija)

Tabela 4.3 Raman frekvencije kalciniranih ZnFe_2O_4 prahova i moguća priroda modova određena na osnovu literaturnih podataka

Simetrija pika	ZnFe_2O_4 [121] 514,5 nm	ZnFe_2O_4 [125] 785 nm	kalc. ZnFe_2O_4 , ovaj rad 514,5 nm	kalc. ZnFe_2O_4 , ovaj rad 785 nm
T_{2g}^1 ili E_g		221 246 (E_g)	125 180 250	122 156 180 245
			320	332
T_{2g}^3 ili E_g	347	355	350 (E_g)	354 (E_g)
T_{2g}^3 ili E_g	492 (E_g)	451	495	450 (magnon)
T_{2g}^2	572		576	
A_{1g}	635 680	647	644 680	651

* - fitovanje je rađeno uz pretpostavku postojanja jednog pika, ali zapravo se pik sastoji iz dva pika koja se preklapaju

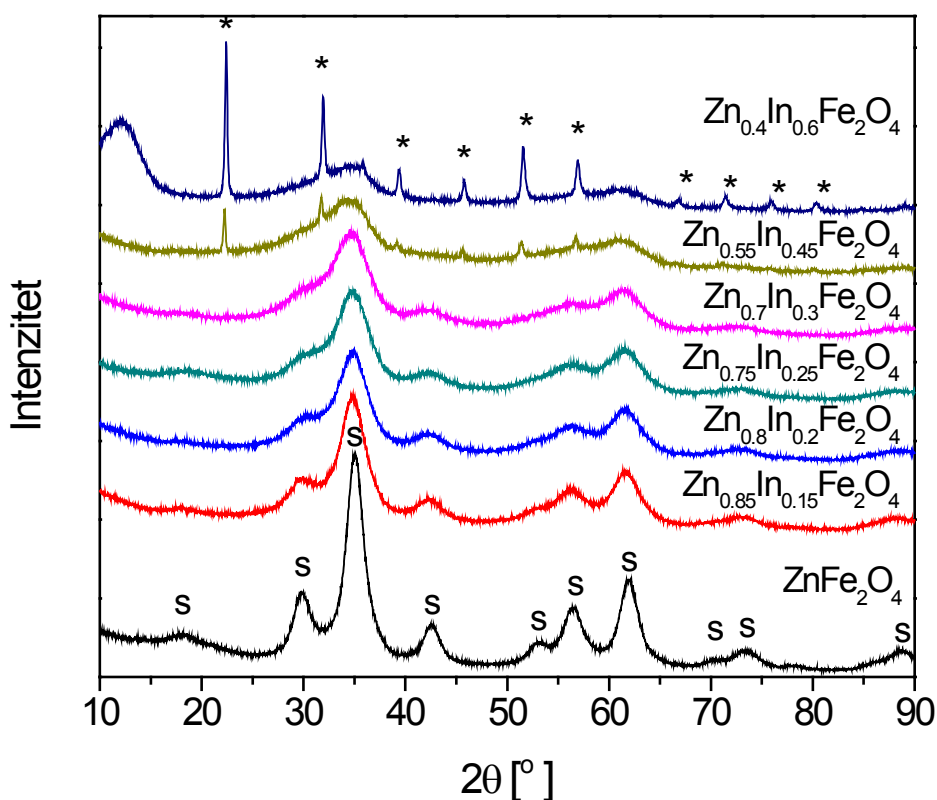
U cilju potvrde dobijenih rezultata kao i eliminisanja nepoželjnih efekata laserskog zračenja kao što je fotohemijsko razlaganje uzorka ili pojava fluorescencije (to može biti slučaj pri korišćenju zelene ekscitacione linije 514, 5 nm kao i linije 532 nm), uzorci ZnFe_2O_4 kalcinirani na različitim temperaturama su snimljeni pomoću NIR 785 nm ekscitacione linije. Svi karakteristični modovi su prikazani u tabeli 4.3. Ne postoje vidljive razlike između spektara snimljenih pri različitim uslovima, slike 4.9 i 4.10. Moguće je uočiti tri karakteristične trake i to uska na 351 cm^{-1} , potom šira traka na 650 cm^{-1} , kao i nesimetrična vrlo široka traka u oblasti $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Pored ovih karakterističnih modova prvog reda, mogu se uočiti i trake na $121\text{--}124$, 156 , 180 i 245 cm^{-1} . Rezultati dobijeni pobuđivanjem pomoću NIR 785 nm ekscitacione linije pokazuju odlično slaganje sa literaturnim podacima [125] prema kojima se široka traka na 651 cm^{-1} pripisuje A_{1g} modu i objašnjava je mogućom inverzijom katjona na tetraedarskim pozicijama AO_4 grupa (A = Zn ili Fe). Takođe, ni u ovom slučaju nisu registrovani modovi koji odgovaraju ZnO fazi. Nedostatak modova ZnO faze u Raman spektrima dobijenih pobuđivanjem pomoću 785 nm ekscitacione linije, gde ZnO faza svakako ne apsorbuje svetlost, ide u prilog tvrdnji da u slučaju nanokristala defektne strukture apsorpcija u vidljivom delu spektra postaje moguća [123].



Slika 4.10 Raman spektri kalciniranih ZnFe_2O_4 prahova na sobnoj temperaturi (diodni laser NIR 785 nm ekscitaciona linija)

4.1.3 UTICAJ DODATKA INDIJUMA NA STRUKTURU ZnFe_2O_4 NANOPRAHOVA

Slika 4.11 prikazuje rentgenogramе $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica ($x = 0, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,45$ i $0,6$). Dobijeni rentgenogrami ukazuju da su svi sintetisani prahovi kristalni, sa spinelnom fazom prisutnom u svim uzorcima. Na osnovu rentgenograma može se zaključiti da u uzorcima u kojima je udeo indijuma ispod 30% ($x \leq 0,3$), uočeni pikovi odgovaraju karakterističnim refleksijama spinelne faze minerala franklinita ZnFe_2O_4 (JCPDS kartica 22-1012), dok se za više koncentracije In, zajedno sa spinelnom javlja i sekundarna faza identifikovana kao $\text{In}(\text{OH})_3$ (JCPDS kartica 85-1338). Međutim, rezultati EDS analize pokazali su da su samo prva dva člana niza, ZnFe_2O_4 i $\text{Zn}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ jednofazni. Već pri udelu In od 20% javlja se sekundarna faza, ali je ona prisutna u tragovima u uzorcima $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,2, 0,25$ i $0,3$ pa je nemoguće ovu fazu registrovati pomoću rentgena.



Slika 4.11 Rentgenogrami $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica (s – spinelna faza, * - $\text{In}(\text{OH})_3$)

Posmatrani pikovi spinelne faze su veoma široki što ukazuje na vrlo fine feritne čestice formirane na temperaturi od 80°C. Značajno širenje pika koji se javlja pri 2θ od 35,1°, a potiče od difrakcije od ravni (311) je posledica ne samo male veličine čestica, nego i značajnog narušavanja kubne simetrije spinela uzrokovane ulaskom In^{3+} u strukturu polaznog zink ferita. U tabeli 4.4 su date vrednosti konstante rešetke prahova, koje su dobijene primenom programan CellRef (detaljnije u eksperimentalnom delu, poglavlje 3). Pored toga u tabeli su date i prosečne vrednosti kristalita dobijene na osnovu XRD analize i BET metode, kao i vrednosti njihovih specifičnih površina i gustina. Prosečna veličina kristalita praha je procenjena na osnovu širine na polovini visine (311) pika koristeći Scherrer-ovu formulu. Na osnovu rezultata datih u ovoj tabeli može se zaključiti da prosečna veličina kristalita (d_{XRD}) zavisi od koncentracije indijuma i da opada sa porastom koncentracije indijuma. Ovakav trend opadanja prosečne veličine kristalita ukazuje na veoma izražene površinske efekte kod čestica bogatih indijumom. Određivanje veličine čestica kod uzoraka $\text{Zn}_{0.55}\text{In}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nije bilo moguće s obzirom na značajno proširenje pikova, ali i preklapanje pikova spinela sa pikovima koji pripadaju sekundarnoj fazi, a koja postaje dominantna pri većim udelima indijuma.

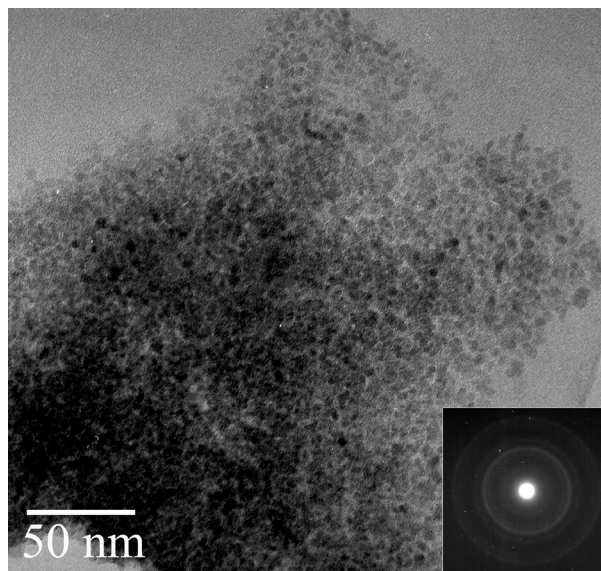
Tabela 4.4. Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine

Uzorak	a [Å]	ρ [g/cm ³]	S [m ² /g]	d_{XRD} [nm]	d_{BET} [nm]
ZnFe_2O_4	8.4517	5.3	220.3	4.1	5.2
$\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.4779	5.42	232.6	2.9	4.8
$\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.4860	5.46		2.5	
$\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.4808	5.52		2.4	
$\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.4914	5.55	240.4	2.2	4.5
$\text{Zn}_{0.55}\text{In}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$	*	*	252.8	*<2	*
$\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	*	*	213.6	*<2	*

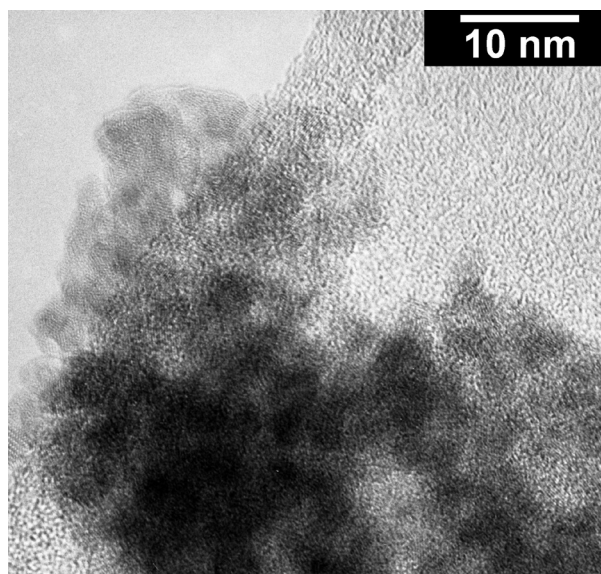
* određivanje parametara jedinične ćelije kao i veličine čestica nije bilo moguće s obzirom na značajno širenje pikova, kao i preklapanje pikova dve faze

Uticaj In^{3+} na strukturu feritnih nanočestica je ispitivan i pomoću BET metode. Tabela 4.4 pokazuje da sa porastom koncentracije indijuma, specifična površina raste, dok se prosečna veličina čestica posmatranih nanoprahova izračunata na osnovu ove metode (d_{BET}) smanjuje. Međutim, kod uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, specifična površina značajno opada, što je verovatno posledica velikog udela sekundarne faze sa krupnim zrnima. Kod uzoraka sa udelom indijuma od $x \geq 0,2$, sekundarna faza je prisutna u manjim količinama, pa je i uticaj na smanjenje specifične površine manje izražen. Vrednosti prosečne veličine čestica određene primenom BET metode su veće u odnosu na vrednosti dobijene na osnovu XRD

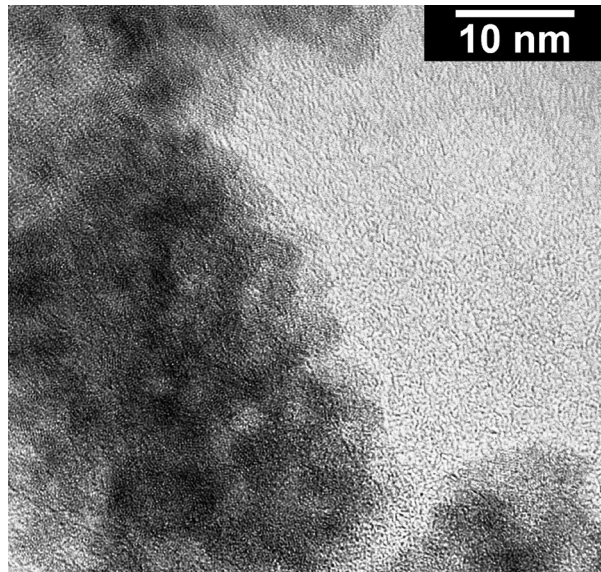
rezultata, što ukazuje na aglomeraciju praha, što je i očekivano s obzirom da je za sintezu feritnih nanočestica korišćena metoda sinteze iz tečne faze [107, 114].



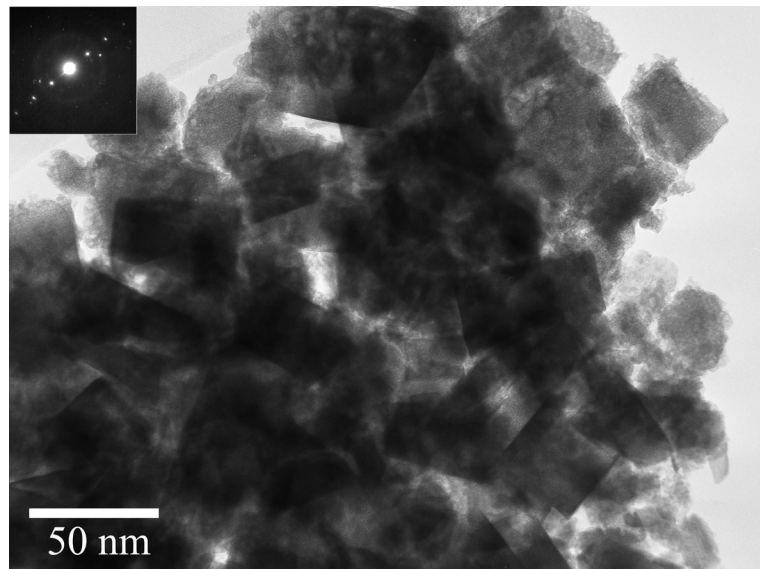
a)



b)



c)

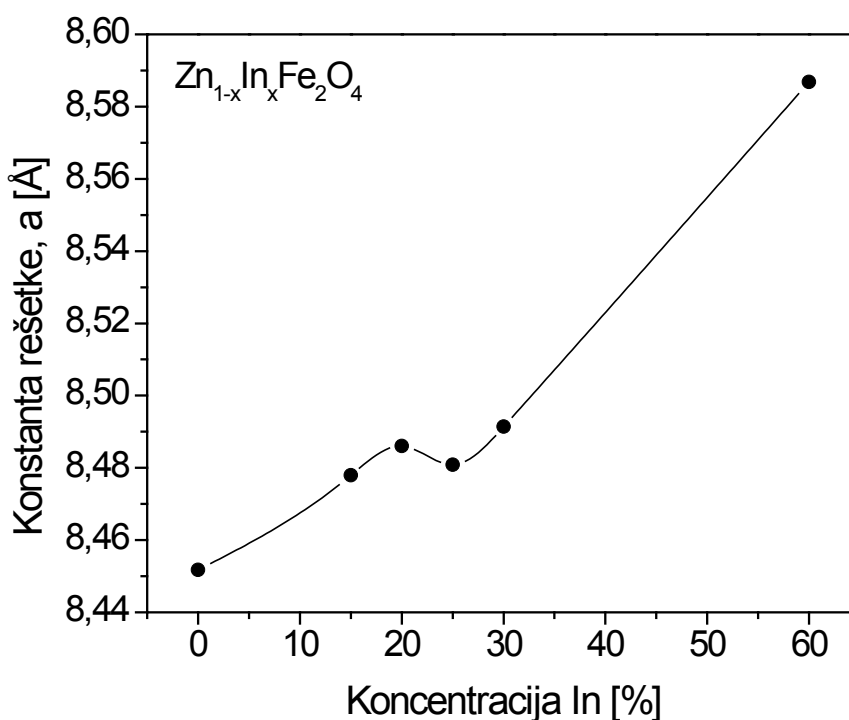


d)

Slika 4.12 TEM mikrografi indijum-cink feritnih nanočestica a) $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$, b) $\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c) $\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, d) $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

TEM mikrografi indijum cink feritnih prahova prikazani su na slici 4.12. Snimci potvrđuju finu nanočestičnu prirodu prahova kao i prisustvo aglomerata. Slabo izraženi difuzioni prstenovi na difrakcionm snimaku praha $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$, slika 4.12a. ukazuju na prisustvo nanokristalita, malih dimenzija, što je u saglasnosti sa vrednostima datim u tabeli 4.4. U odnosu na čist cink ferit, kao i u odnosu na uzorke sa sadržajem indijuma

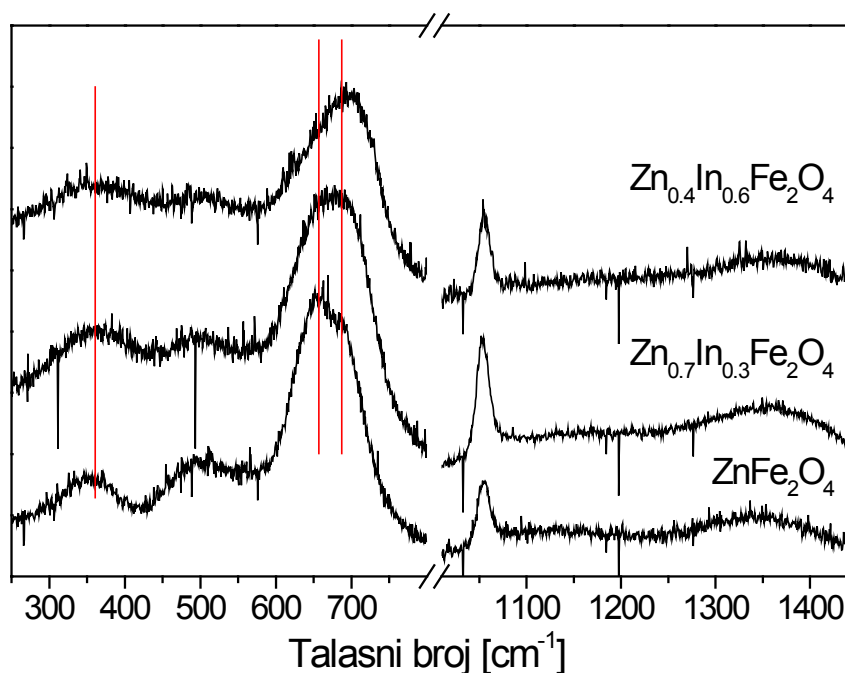
većim od 0,2, može se uočiti znatno uniformnija raspodela veličina čestica kod uzorka $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Kod uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ može se uočiti i prisustvo krupnih kristala faze $\text{In}(\text{OH})_3$, oblika platela, slika 4.12 d. Odgovarajući difrakcioni patern prikazan na slici 4.12 d, prikazuje difrakcione tačke (koje potiču od kristalnih čestica, najverovatnije $\text{In}(\text{OH})_3$) kao i difuzne difrakcione prstenove koji ukazuju na prisustvo strukturno neuređenih oblasti.



Slika 4.13 Promena konstante rešetke indijum-cink feritnih nanočestica

Promena konstante rešetke posmatranih In-Zn feritnih nanočestica sa promenom koncentracije korišćenog jona prikazana je na slici 4.13. Na osnovu oblika dobijene krive može se zaključiti da parametar rešetke In-Zn ferita raste sa porastom koncentracije indijuma u spinelu, ukazujući na to da indijum zaista ulazi u strukturu spinela. Kao što se može zaključiti na osnovu slike 4.13 posmatrana zavisnost je linearna do vrednosti koncentracije indijuma od 20% , posle koje se parametar rešetke smanjuje, da bi pri većim koncentracijama indijuma od 25% ponovo došlo do porasta konstante rešetke spinela. Ovako dobijena zavisnost konstante rešetke In-Zn ferita od koncentracije jona indijuma uvedenog u strukturu spinela je u saglasnosti sa prethodnim rezultatima, posebno onim koji ukazuju na ograničenu rastvorljivost indijuma u strukturi spinela. Ta

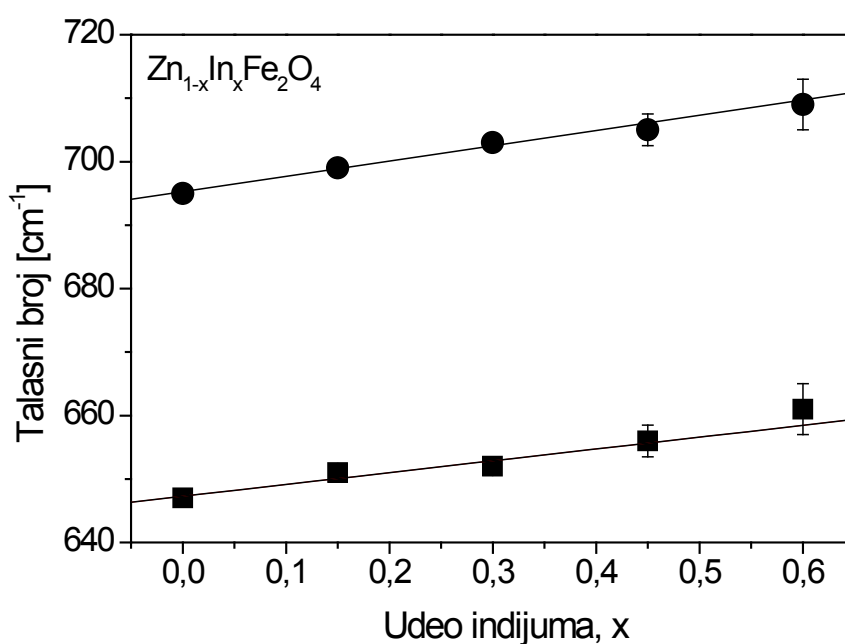
granica odgovara vrednosti $x = 0,2$, što je u saglasnosti sa prethodnim rezultatima. Uzimajući u obzir da su jonski radijusi In i Zn u tetraedarskoj koordinaciji $0,62 \text{ \AA}$ i $0,6 \text{ \AA}$ redom, odnosno $0,8$ i $0,74 \text{ \AA}$ u oktaedarskoj koordinaciji [135], malo je verovatno da je povećanje konstante rešetke uslovljeno samo prostom zamenom jona Zn^{2+} sa jonima In^{3+} na tetraedarskim pozicijama. Najverovatnije je ovaj porast posledica i veoma složenih strukturnih promena, te preraspodele katjona između mogućih pozicija za smeštaj katjona u strukturi nanočestičnog spinela, a koje su uslovljene dodatkom indijuma. S obzirom da je u pitanju veoma složena inverzija čak tri vrste katjona i u ovom slučaju je primenjena Raman spektroskopija sa ciljem utvrđivanja njihove moguće inverzije u složenoj strukturi indijum supstituisanih cink feritnih nanoprahova, kao što je urađeno i za čist cink feritni prah.



Slika 4.14 Raman spektri $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica na sobnoj temperaturi, dobijeni korišćenjem Nd:YAG 532,1 nm ekscitacione linije

Raman spektri indijum-cink feritnih nanočestica prikazani su na slici 4.14. Raman spektri su snimljeni uz pomoć Nd:YAG lasera, korišćenjem ekscitacione linije od 532,1 nm. Spektri indijum supstituisanih feritnih čestica odgovaraju spektru čistog ZnFe_2O_4 praha, pa su tako u opsegu talasnih dužina od 200 do 800 cm^{-1} uočena 4 moda čija je simetrija određena shodno tabeli 4.1. Ovi pikovi odgovaraju karakterističnim vibracijama koje se

javljaju u strukturi čistog ZnFe_2O_4 , dok pik prisutan na 1052 cm^{-1} potiče od NO_3 grupe. Široki pik u opsegu frekvencija od 1250 do 1500 cm^{-1} se može pripisati modu drugog reda spinelne strukture A_{1g} simetrije. Pikovi sekundarne faze, pod datim uslovima snimanja, nisu identifikovani. Može se primetiti da zamenom jona cinka jonima indijuma u strukturi spinela, dolazi do pomeranja identifikovanih Raman modova ka plavoj oblasti. Maksimalno pomeranj je zabeleženo kod oba A_{1g} moda prvog reda koji odgovaraju frekvencijama pri talasnim brojevima od 647 i 695 cm^{-1} . Dijagram zavisnosti pomeraja ova dva moda u funkciji promene koncentracije indijuma, prikazan je na slici 4.15.



Slika 4.15 Pomeranje dva A_{1g} moda u Raman spektru $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica, u funkciji udela indijuma

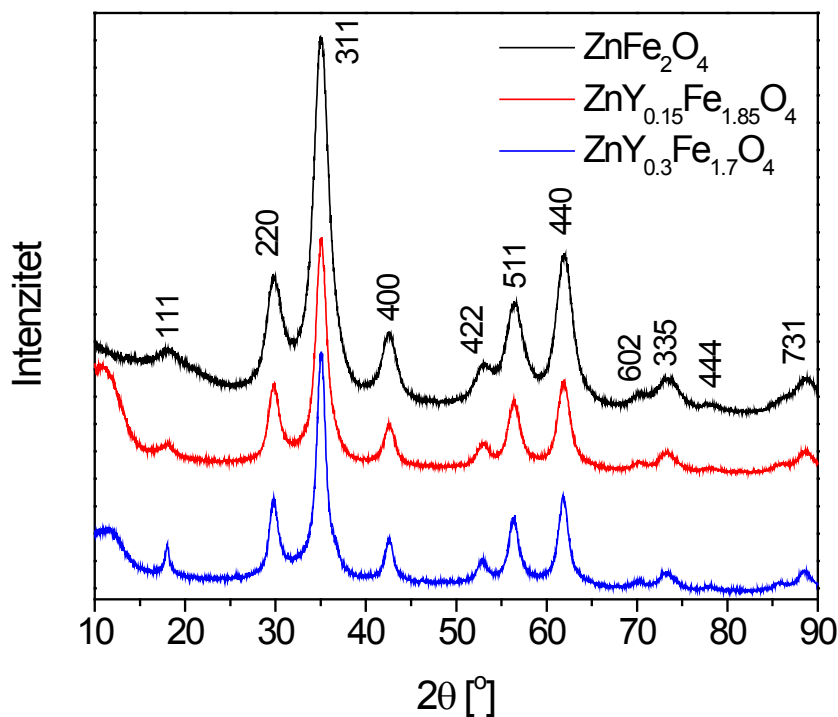
Uvođenjem indijuma u strukturu cink feritne spinelne rešetke dolazi do pozitivnog frekventnog pomeraja u vrednosti od 15 cm^{-1} , a pri tom linearan trend promene posmatranih modova ukazuje da indijum zaista ulazi u strukturu spinela menjajući na taj način međuatomska rastojanja, kao i vibracioni spektar. Unošenje velikih jona indijuma će uticati na jediničnu ćeliju spinela na dva načina: konstanta rešetke a će rasti, što je i potvrđeno XRD rezultatima, a sa druge strane anjonski parametar u će biti značajno redukovano [7]. Ova dva faktora će imati zbiran uticaj na dužinu veze metal – kiseonik, M-O u tetraedarskom okruženju. S obzirom da je primećeni pozitivni pomeraj (pomeraj ka plavoj oblasti spektra) A_{1g} modova, posledica pre svega skraćenja veze M-O , može se

pretpostaviti da je i anjonski parametar odlučujući faktor za ovaj pomeraj. Sa druge strane, pozitivan frekventni pomeraj se može objasniti i povećanjem napreznja i značajnim površinskim efektima koji dolaze do izražaja formiranjem sve manjih feritnih nanočestica dodatkom indijuma.

Detaljna strukturalna ispitivanja koja podrazumevaju primenu neutronske difrakcije, kao i metoda koja koriste sinhrotronsko zračenje su neophodne za tačno utvrđivanje strukturalnih i hemijskih promena izazvanih dodatkom indijuma.

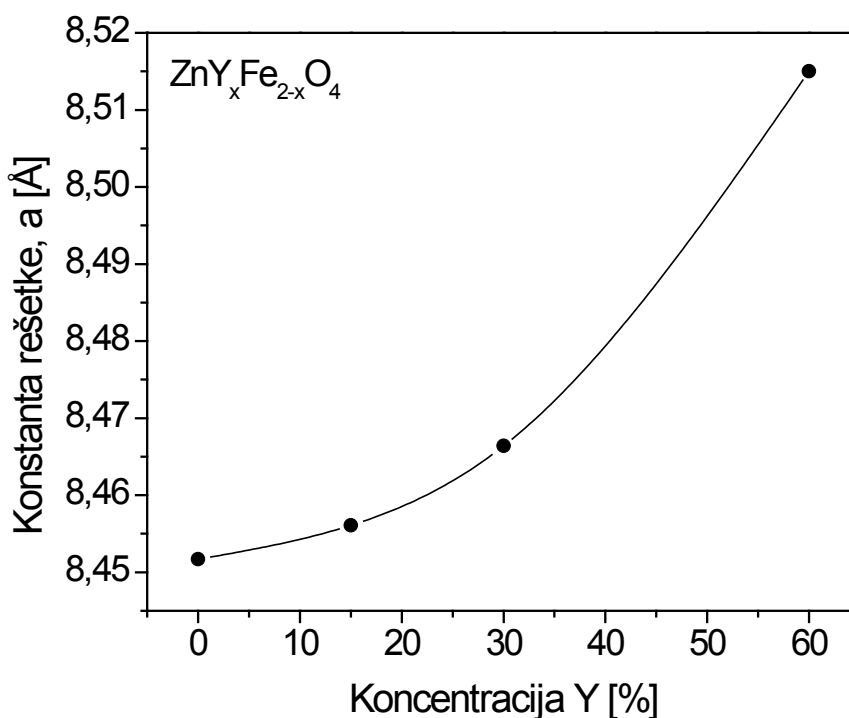
4.1.4 UTICAJ DODATKA ITRIJUMA NA STRUKTURU ZnFe_2O_4 NANOPRAHOVA

Slika 4.16 prikazuje rentgenograme itrijum cink-feritnih nanočestica, $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $x = 0, 0,15, 0,3$ i $0,6$. Identifikovani pikovi odgovaraju karakterističnim refleksijama ZnFe_2O_4 (JCPDS kartica 22-1012) ukazujući na formiranu spinelnu strukturu bez vidljivih tragova nečistoća, dok široki pikovi ukazuju na nanočestičnu prirodu dobijenih prahova.



Slika 4.16 Rentgenogrami $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanočestica

Prosečna veličina kristalita itrijum cink-ferita procenjena je pomoću Scherrer-ove formule i prikazana je u tabeli 4.5. Pored toga u tabeli 4.5 su date vrednosti veličina čestica izračunatih primenom BET metode d_{BET} , specifične površine i gustine. Na osnovu rentgenograma datih na slici 4.16 može se zaključiti da sa porastom koncentracije itrijuma u strukturi spinela pikovi postaju oštrije, pa se može zaključiti da itrijum utiče na povećanje kristaličnosti prahova, ali i na povećanje veličine čestica posmatranih prahova. Konstanta rešetke nanočestičnih itrijum cink-ferita, slika 4.17, raste monotono sa porastom koncentracije itrijuma ukazujući da itrijum zaista ulazi u strukturu spinela. Veće vrednosti konstante rešetke u odnosu na nanočestični ZnFe_2O_4 su verovatno posledica zamene Fe^{3+} jona sa znatno većim jonima Y^{3+} (jonski radijusi Fe^{3+} i Y^{3+} u oktaedarskoj koordinaciji su 0.65 Å i 0.9 Å, redom). Međutim, s obzirom na narušenu prirodu prahova dopiranih sa itrijumom, očekivano je pretpostaviti da će moguća preraspodela katjona takođe imati uticaja na ove vrednosti. U tom smislu, Mössbauer spektroskopija bi trebalo da pruži bolji uvid u promene izazvane površinskim efektima nanočestičnih formi.

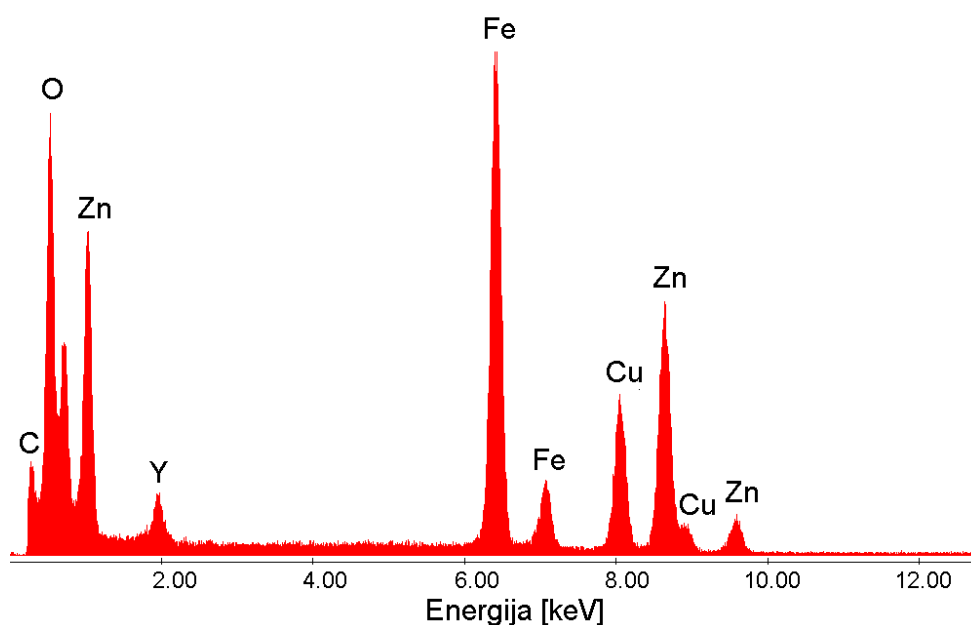


Slika 4.17 Promena konstante rešetke cink-feritnih nanočestica dopiranih sa Y^{3+} jonima

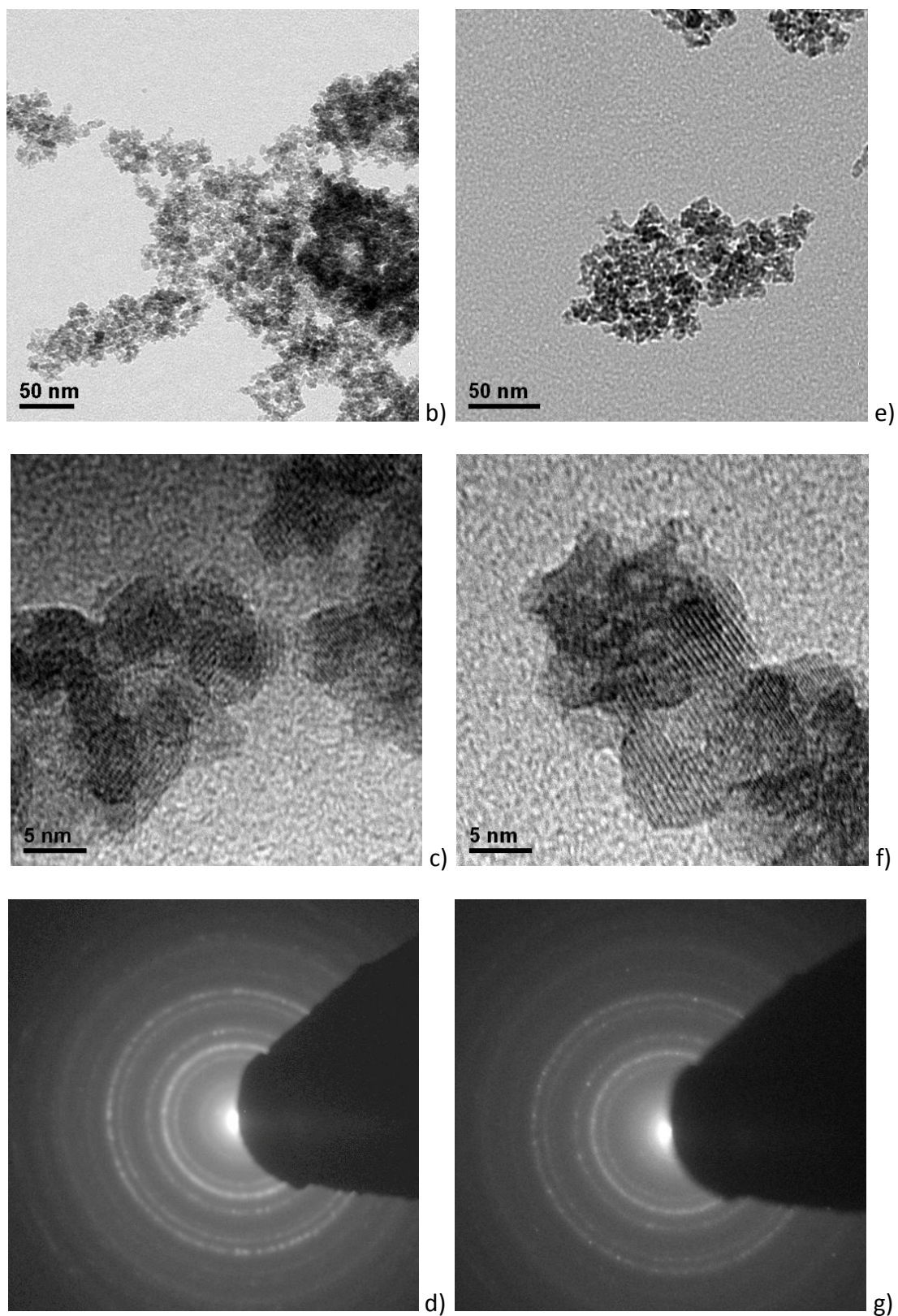
Tabela 4.5. Vrednosti konstanti rešetke, prosečna veličina kristalita, d_{XRD} i prosečna veličina čestica, d_{BET} praha $ZnY_xFe_{2-x}O_4$, izračunata na osnovu rezultata XRD i BET analize, vrednosti gustine i BET specifične površine

Uzorak	a [Å]	ρ [g/cm ³]	S [m ² /g]	d_{XRD} [nm]	d_{BET} [nm]
ZnFe ₂ O ₄	8.452	5.3	220.3	4.1	5.2
ZnY _{0.15} Fe _{1.85} O ₄	8.456	5.28	155.9	6.6	7.3
ZnY _{0.3} Fe _{1.7} O ₄	8.466	5.49	136.2	7.3	8.0
ZnY _{0.6} Fe _{1.4} O ₄	8.515	5.61	103.1	8.5	10.4

Rezultati merenja dobijeni primenom BET metode, tabela 4.5, pokazuju da itrijum ima suprotan efekat u odnosu na indijum, te da specifična površina feritnih prahova opada sa porastom koncentracije itrijuma, dok prosečna veličina čestica raste. Ipak, vrednosti specifične površine ispitivane serije uzoraka sa itrijumom kao i serije sa indijumom su izuzetno velike u poređenju sa sličnim sistemima, a po našim saznanjima ne postoje u literaturi podaci o feritima sastava $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ i $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ prikazani u ovom radu. Spinelni ispitivani u ovoj tezi su posebno interesanti i sa aspekta uvođenja trovalentnih katjona u strukturu, s obzirom da se u literaturi mogu naći pretežno radovi vezani za kombinaciju dvovalentnih katjona [84, 136-139], poput Ni-Zn, Mn-Zn, Co-Zn, Cu-Zn i dr. Osim toga, ispitivani sistemi su pored vrlo zanimljivih magnetih osobina, pokazali i značajno poboljšanje električnih osobina [140-141].

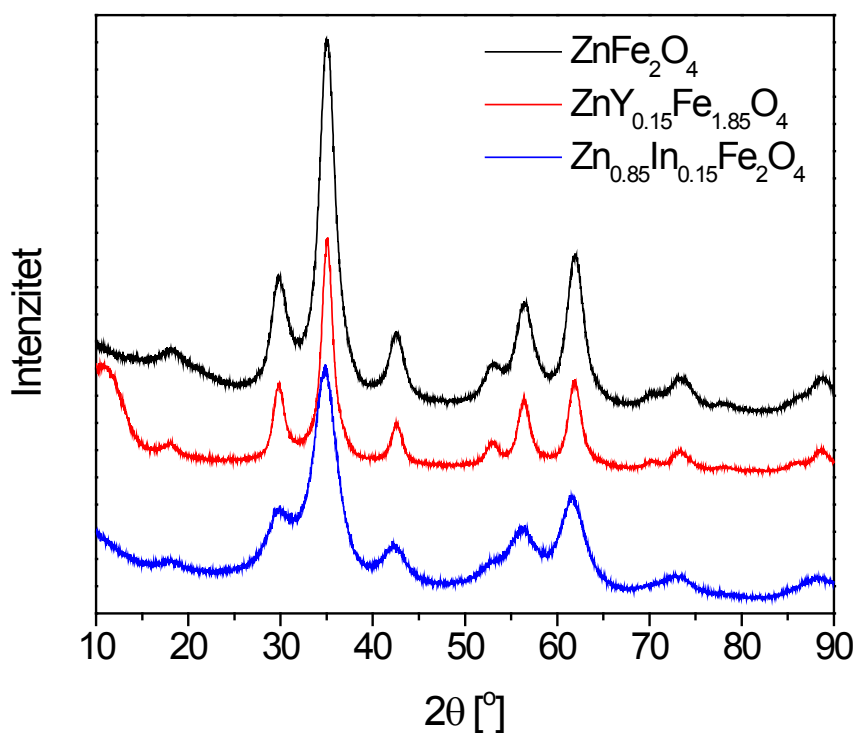


a)



Slika 4.18 EDS spektar (a) i TEM mikrografi ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O₄ (b, c, d) i ZnY_{0.3}Fe_{1.7}O₄ (e, f, g) nanočestica

TEM mikrografi prikazani na slici 4.18, potvrđuju nanočestičnu prirodu prahova itrijum cink ferita. Kao i kod serije uzoraka sa indijumom i ovde se može uočiti značajna aglomeracija praha. Pojava jasno definisanih difrakcionih prstenova ukazuje da dodatak itrijuma ima pozitivan efekat na postizanje većeg stepena kristaličnosti u odnosu na čist cink ferit, ali i u odnosu na feritne čestice dopirane indijumom. Ovo je u skladu sa rezultatima dobijenim na osnovu rentgenske difrakcije. EDS analiza pokazuje da je itrijum uspešno uveden u strukturu, slika 4.18. Osim toga, rezultati EDS analize su potvrdili da stehiometrija ispitivanih uzoraka odgovara polaznoj stehiometriji sintetisanih uzoraka, $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ gde je $x = 0, 0,15, 0,3$ i $0,6$.



Slika 4.19 Uticaj dodatka različitih jona na spinelnu strukturu cink-feritnih nanočestica

Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da korišćeni joni indijum i itrijum, imaju suprotan efekat na strukturne karakteristike nanočestičnih ferita, na šta jasno ukazuju širina i intenzitet odgovarajućih XRD pikova čistog cink ferita, $ZnFe_2O_4$ i cink ferita sa istim udelom indijuma, $ZnIn_{0.15}Fe_{1.85}O_4$, i itrijuma, $Zn_{1.85}Y_{0.15}Fe_2O_4$, slika 4.19. Dok indijum utiče na smanjenje veličine čestica, itrijum sa druge strane dovodi do rasta cink-feritnih čestica. Osim toga, kod uzoraka sa itrijumom moguće je formirati čist čvrsti rastvor u celom

opsegu korišćenih koncentracija, dok kod uzoraka sa indijumom to nije slučaj, pa dolazi do izdvajanja sekundarne faze, $\text{In}(\text{OH})_3$. Razloge ovome verovatno treba tražiti u samoj sintezi feritnih čestica, gde dodatak itrijuma u rastvor Fe^{3+} i Zn^{2+} jona, povećava brzinu reakcije te pospešuje formiranje visoko kristalnih nanočestičnih prahova cink-ferita. Sa druge strane, indijum inhibira faznu transformaciju što rezultuje u manjoj kristalčnosti prahova dopiranih sa indijumom.

4.2 MÖSSBAUER SPEKTROSKOPIJA

^{57}Fe Mössbauer spektroskopija je veoma pogodna tehnika za ispitivanje lokalne simetrije, magnetnog uređenja kao i naelektrisanja jona gvožđa kod jedinjenja koja sadrže gvožđe. Kod ferita spinelne strukture, MFe_2O_4 (M je dvovalentni katjon), Mössbauer spektri se formiraju zahvaljujući magnetnim interakcijama. Cepanje spektra i pojava sekteta daje informaciju o lokalnom magnetnom polju odgovarajućeg Mössbauer-ovog jezgra. Na sobnoj ali i na niskim temperaturama, ova polja su jačine reda 50 T. Razlog formiranja ovako velikih lokalnih polja leži u mehanizmu super-izmene između nuklearnih spinova, gde se transfer spinova odvija preko intermedijarnih anjona kiseonika. Kao posledica super-izmene formira se lokalno polje nukleusa kao rezultat uticaja delovanja magnetnih jona koji ga okružuju. Ovo se posebno odnosi na jone u oktaedarskoj koordinaciji.

Jedna od glavnih prednosti Mössbauer spektroskopije kao tehnike jeste što omogućava da se utvrdi prisustvo nekolinearnih magnetnih struktura. Relativni intenziteti druge (I_2) i pete (I_5) linije spektra Mössbauer sekteta zavise od ugla između magnetnog hiperfinog polja i pravca gama zraka. Pa stoga, primenom spoljašnjeg magnetnog polja dovoljne jačine, moguće je utvrditi stepen poravnavanja spinova duž pravca polja, tj. moguće je odrediti koliko su spinovi nagnuti u odnosu na polje. Ovaj ugao θ (eng. *canting angle*) moguće je izračunati iz intenziteta druge i pete linije Mössbauer sekteta snimljenog primenom polja.

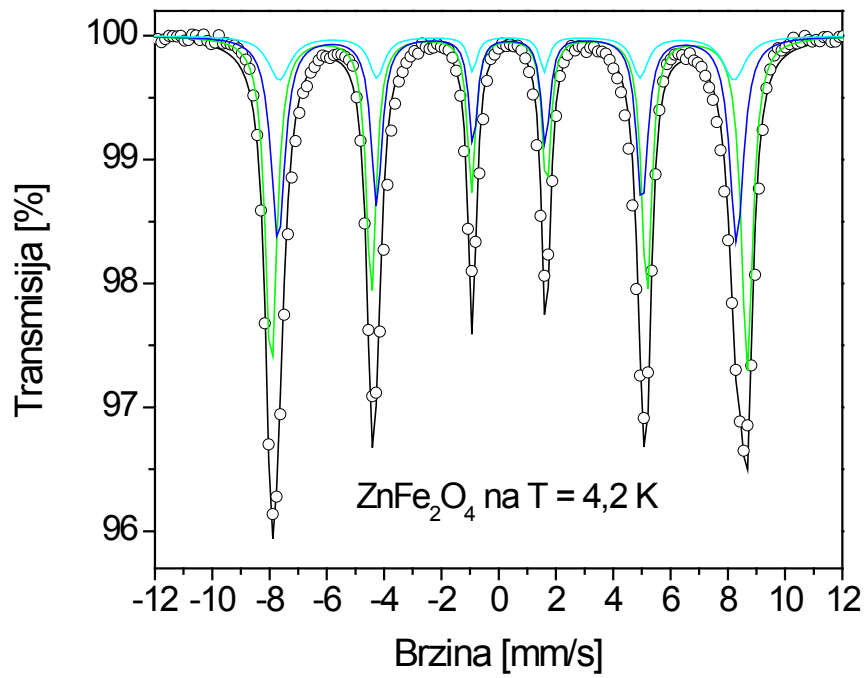
Kod nanočestičnih sistema, ispod određene temperature dolazi do spontane termičke fluktuacije magnetnih momenata, te oni počinju da ispoljavaju neuobičajeno ponašanje poznato kao superparamagnetizam. S obzirom da veliku osetljivost na ove magnetne fluktuacije, Mössbauer spektroskopija nalazi veliku primenu u njihovom određivanju. Međutim, ove magnetne fluktuacije dodatno komplikuju interpretaciju rezultata.

Osnovne informacije koje nosi Mössbauer spektar jesu jačina lokalnog hiperfinog polja, H, izomerni pomeraj, IS kao i kvadrupolne interakcije, QS. Kvadrupolne interakcije Mössbauer-ovog jezgra odražavaju lokalnu simetriju jezgra. Simetrija se odražava u vidu

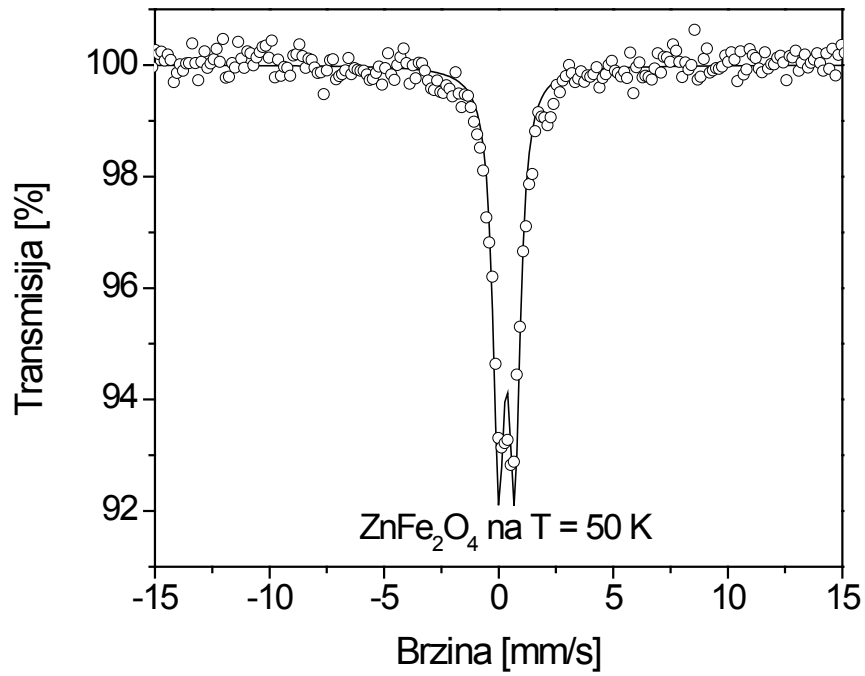
raspodele naelektrisanja oko posmatranog jezgra, a koje potiče od gradijenta električnog polja nastalog od naelektrisanja okolnih susednih jezgara. Sa druge strane, izomerni pomeraj odražava elektronsku gustinu jezgra, što u velikoj meri određuje poziciju Mössbauer-ovog jezgra i u manjoj meri geometriju ostvarene koordinacije.

4.2.1 MÖSSBAUER SPEKTRI NANOČESTIČNOG ZnFe_2O_4 PRAHA

Na slici 4.20 prikazani su Mössbauer spektri sintetisanih ZnFe_2O_4 nanočestica, snimljeni bez primene spoljašnjeg magnetnog polja. Na osnovu rezultata rentgenske difrakcije kao i Raman spektroskopije, gde je pretpostavljeno da postoji inverzija katjona između intersticijalnih mesta (tetraedarskih i oktaedarskih) u strukturi spinela, magnetni sekstet prikazan na slici 4.20 a, je uspešno fitovan sa 3 podspektra. Jedan podspektar je dobijen fitovanjem pod pretpostavkom da se Fe^{3+} joni nalaze na tetraedarskim, (A) pozicijama, dok su druga dva dobijena fitovanjem pri pretpostavci da se joni Fe^{3+} nalaze na [B] pozicijama, odnosno u oktaedarskim mestima u strukturi spinela. Dodeljivanje spektara odgovarajućoj koordinaciji je urađeno u skladu sa literaturnim podacima [103, 142-144], na osnovu kojih je vrednost hiperfinog polja jona na (A) poziciji u nultom polju manja nego vrednost polja na [B] poziciji. Smatra se da je manja vrednost polja tetraedarskog mesta u strukturi spinela, (A) mesta, posledica pre svega većeg udela kovalentnog karaktera odgovarajućih veza, te veće spinske delokalizacije jona u tetraedarskoj koordinaciji. Kao što se može videti, dolazi do značajnog preklapanja (A) i [B] podspektara usled sličnih prosečnih vrednosti hiperfinog polja dve podrešetke u posmatranoj strukturi ($H_{(A)} = 49.9 \text{ T}$, $H_{[B]} = 50.7 \text{ T}$). Asimetrično širenje [B] podspektra, te pojava dva [B] seksteta ukazuje da su Fe^{3+} joni na [B] pozicijama okruženi različitim brojem najbližih magnetnih Fe^{3+} suseda na (A) pozicijama. S obzirom da će različiti broj magnetnih Fe^{3+} (A) jona različito uticati na Fe^{3+} [B] jone, dobijena distribucija hiperfinog polja [B] spektra je i očekivana.



a)



b)

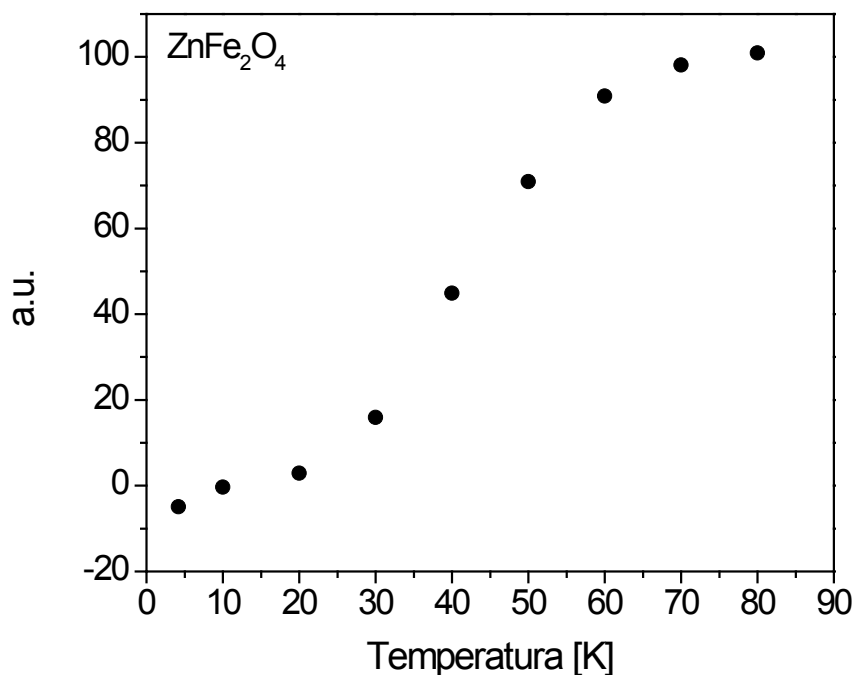
Slika 4.20 Mössbauer spektri nanočestičnog ZnFe₂O₄ snimani na temperaturi 4,2 K (a) i 50 K (b)

Naime, u strukturi spinela, uticaj katjona jednih na druge se odražava kroz interakcije super-izmene, u kojima se transfer spinova između katjona odvija preko intermedijarnog atoma kiseonika. Među mogućim interakcijama, interakcije između jona govžđa u tetraedarskim i oktaedarskim okruženjima jonima kiseonika, odnosno interakcije tipa $\text{Fe}^{3+}(\text{A})\text{-O-Fe}^{3+}(\text{B})$ se smatraju najjačim i to su tzv. A-B interakcije. Potom slede B-B i A-A interakcije, gde se transfer spinova preko kiseonikovih jona odvija između katjona na istim pozicijama, odnosno između katjona u oktaedarskim mestima, B, i između katjona u tetraedarskim mestima, A, redom. Kod složene strukture delimično inverznog spinela, koju ima nanostrukturni cink ferit, svaki tetraedarski koordinisan $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ katjon je okružen sa 12 najbližih oktaedarskih $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ jona (svaki A katjon je okružen sa 4 jona kiseonika, a svaki jon kiseonika je povezan sa 3 katjona na B poziciji, odnosno u oktaedarskom mestu). Stoga, zamena jednog Fe^{3+} jona sa jednim Zn^{2+} jonom na [B] poziciji verovatno neće izazvati dovoljno velike promene u veličini super-izmene, pa se stoga hiperfino polje na (A) poziciji može smatrati konstantnim. Sa druge strane, oktaedarski koordinisan $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ katjon ima samo 6 najbližih $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ suseda na tetraedarskim pozicijama. Zato, ukoliko se jedan Fe^{3+} jon u tetraedarskoj koordinaciji zameni sa nemagnetnim Zn^{2+} jonom, interakcija super-izmene će biti značajno smanjena, što će za posledicu imati smanjenje jačine [B] polja. Zbog toga će $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ jon okružen sa (5Fe + 1Zn) najbližih suseda na (A) pozicijama imati manje magnetno polje nego katjon okružen sa (6Fe) najbližih susednih A jona.

Sa porastom temperature dolazi do nestanka magnetno uređene strukture ispitivanog nanostrukturnog feritnog praha i na temperaturi od 50 K može se uočiti dobro definisani centralni dublet. Pojava dubleta se kod nanočestičnih formi, gde je veličina čestica redukovana praktično do monodomena, obično pripisuje superparamagnetnom ponašanju [145].

Praćenjem relaksacionih procesa kod ispitivanog nanočestičnog cink ferita dobijen je dijagram prikazan na slici 4.21. Na osnovu izgleda krive može se zaključiti da prelaz iz seksteta u superparamagnetni dublet se javlja na temperaturi od $T = 45$ K, slika 4.21. Temperatura koja označava prelaz iz magnetno uređene strukture u magnetno neuređenu odgovara veličini koja se naziva temperatura magnetnog uređenja. S obzirom da je ova temperatura magnetnog uređenja nanočestičnog ZnFe_2O_4 veća od Néel-ove temperature cink ferita u balk obliku (koji pripada grupi normalnih spinela, poznat kao tipičan antiferomagnet sa $T_N = 10$ K), može se pretpostaviti da je uređenje uslovljeno inverzijom katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta. Naime, kod cink ferita u balk obliku, dijamagnetni joni cinka su smešteni isključivo na tetraedarskim pozicijama, te stoga u interakcijama super-izmene učestvuju isključivo joni na B pozicijama (Fe^{3+} joni na oktaedarskim mestima). Prema tome, kod balk cink ferita dominantne su B-B interakcije. Međutim, ukoliko dolazi do inverzije katjona, te prelaska jona Fe^{3+} i na tetraedarske pozicije, pored B-B interakcija dolaze do izražaja i A-B i A-A interakcije. Usled povećanog broja interakcija super-izmene, očekuje se da temperatura magnetnog prelaza (uređenja)

kod nanočestičnih spinela raste, što je i pokazano na osnovu dobijenih rezultata, ali je takođe u skladu i sa iznetim pretpostavkama o distribuciji polja vezanih za dva kristalografska mesta.



Slika 4.21 Temperaturni prelaz iz seksteta u dublet nanočestičnog ZnFe_2O_4

Tabela 4.6 Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara ZnFe_2O_4 praha snimani na različitim temperaturama, bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), širina Gausove linije (G/2), relativni intenziteti (I)

Uzorak		H [kG]	QS [mm/s]	IS [mm/s]*	G/2 [mm/s]	I [%]
ZnFe_2O_4 50 K	dublet	0	0.35	0.461	0.3	100
ZnFe_2O_4 4.2 K	sekstet					
	A	499(8)	-0.0351	0.443	0.16	37.05+-1.2%
	B1	518(5)	0.0016	0.469	0.16	50.37+-1.2%
	B2	495(20)	-0.03	0.417	0.14	12.58+-1.6%

*-vrednosti izomernog pomeraja, IS su određene relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$: IS = vrednost+0.106

U tabeli 4.6 prikazani su parametri dobijeni analizom spektara dodeljenih na osnovu različitih koordinacija Fe^{3+} jona ispitivanog uzorka cink ferita, a u skladu sa literaturnim podacima. Vrednosti izomernog pomeraja, IS, kao i vrednosti kvadrupolnog cepanja, QS odgovaraju vrednostima saopštenim za Fe^{3+} jone, pa se može reći da je u uzorku nanočestičnog cink ferita očuvana stehiometrija, s obzirom da pri datim uslovima snimanja nije zabeležena redukcija jona gvožđa ($IS(\text{Fe}^{2+}) = 0.8 \text{ mm/s}$) [89].

4.2.2 MÖSSBAUER SPEKTRI KALCINISANIH ZnFe_2O_4 PRAHOVA

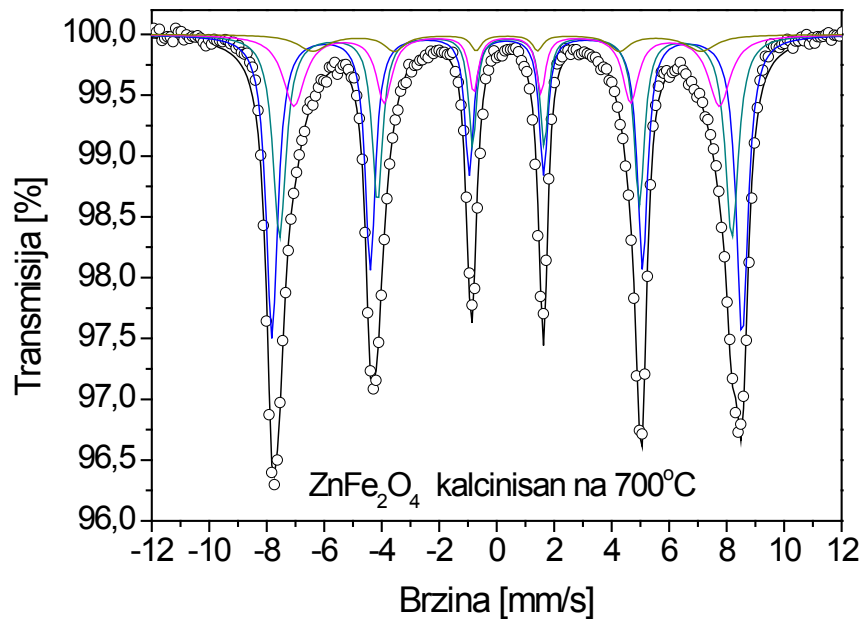
Niskotemperaturni Mössbauer spektri kalciniranih ZnFe_2O_4 prahova, snimani bez primene polja, prikazani su na slici 4.22. Spektri su uspešno fitovani sa 4 podspektara, jedan za Fe^{3+} na (A) pozicijama, a tri za Fe^{3+} jone na [B] pozicijama, pri čemu je dodeljivanje spektara izvršeno na osnovu razmatranja iznetih u prethodnom poglavlju. Kao i u slučaju nekalciniranog ZnFe_2O_4 praha može se primetiti značajno preklapanje spektara koji odgovaraju Fe jonima različitog okruženja, što veoma komplikuje njihovu analizu.

Parametri fita prikazani su u tabeli 4.7. Na osnovu vrednosti izomernog pomeraja može se pretpostaviti postojanje samo Fe^{3+} jona, međutim nešto veće vrednosti IS, naročito kod uzorka ZnFe_2O_4 kalciniranog na 1050°C , kao i niske vrednosti hiperfinog polja, ukazuju na značajan udeo magnetne neuređenosti. Ono što se takođe može uočiti na osnovu rezultata fita, tabela 4.7, jeste da je relativni intenzitet seksteta koji odgovara (A) poziciji manji kod kalciniranih uzoraka nego kod nekalciniranog ZnFe_2O_4 praha. Ovo je moguće samo ukoliko se količina cinka na tetraedarskim mestima povećava, čime se stepen inverzije smanjuje. Stepene inverzije izračunati na osnovu Mössbauer spektroskopije, potvrđuju ovu pretpostavku, tabela 4.7.

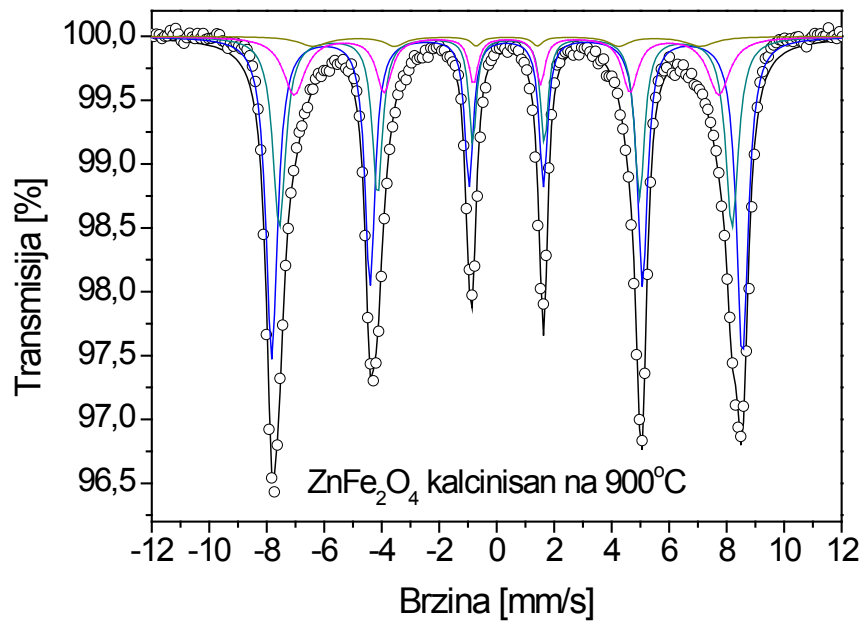
Naime, ^{57}Fe Mössbauer spektroskopija predstavlja odličnu tehniku koja u kombinaciji sa difrakcionim tehnikama, kao i statičkim i dinamičkim magnetnim merenjima daje odgovore na pitanja po pitanju strukture i magnetnih osobina ispitivanih spinela, a samim tim i informacije vezane za raspodelu katjona. S obzirom da je količina Fe^{3+} jona na tetraedarskim i oktaedarskim mestima srazmerna površini Mössbauer podspektara koji odgovaraju ovim koordinacijama (podspektari (A) i [B], redom), moguće je na osnovu odnosa integrisanih intenziteta podspektara (A) i [B], izračunati stepen inverzije posmatranih čestica [47, 50, 131, 146-151]. Pa tako, koristeći formulu:

$$\frac{I_A}{\sum I_B} = \frac{f_A}{f_B} \cdot \frac{\delta}{2 - \delta} \quad 4.2$$

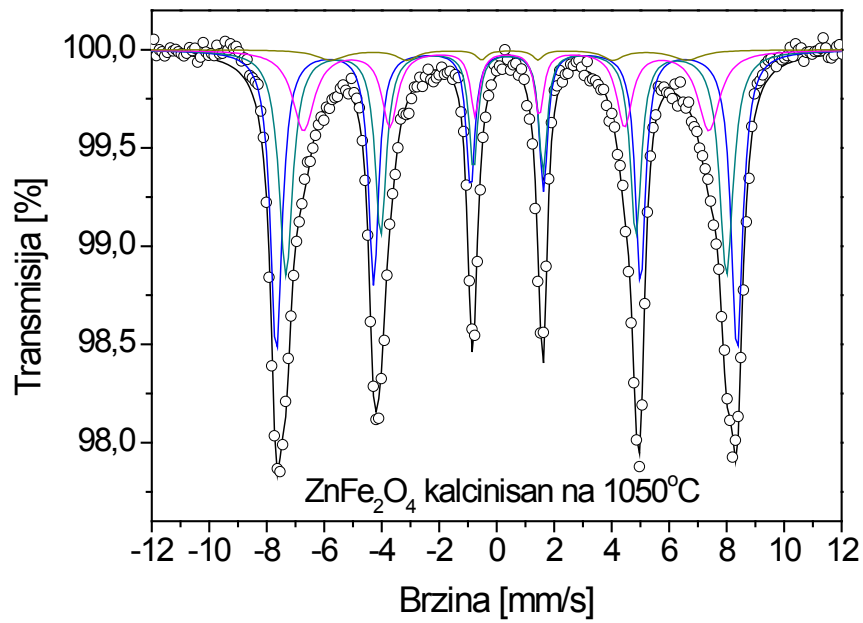
gde su f_A i f_B bezuzmačni udeli Fe jona na (A) i [B] pozicajama, a uz pretpostavku da su na temperaturi od 4,2 K, ovi udeli jednaki, moguće je izračunati stepen inverzije posmatranih čestica, δ ($(Zn_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})[Zn_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4$), čije su vrednosti prikazane u tabeli 4.7. Dobijeni rezultati pokazuju odlično slaganje sa prethodno iznetim rezultatima rentgenske difrakcije kao i Raman spektroskopije. Međutim, neophodno je naglasiti da, iako u vrlo dobroj saglasnosti sa ostalim rezultatima, katjonsku raspodelu određenu na osnovu Mössbauer spektroskopije bez primene polja, treba prihvatiti sa rezervom. S obzirom na distributivni karakter polja, kao i veliki stepen preklapanja podspektara, neophodno je uraditi snimanje u polju kako bi se sa sigurnošću mogao utvrditi doprinos svakog pojedinačnog kristalografskog mesta.



a)



b)



c)

Slika 4.22 Mössbauer spektri kalciniranih ZnFe₂O₄ prahova, snimljeni na temperaturi od 4,2 K

Tabela 4.7 Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara kalciniranih $ZnFe_2O_4$ prahova, snimani na $T = 4,2$ K bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), relativni intenziteti (I), inverzioni faktor (δ), verovatnoća $p(n)$

Uzorak	p(n)	H(Δ H) [KG]	QS [mm/s]	IS [mm/s]	I [%]	
$ZnFe_2O_4$ sintetisan	A	499(8)	-0.04	0.443	37.05 +- 1.2%	
	B1	518(5)	0.001	0.469	50.37 +- 1.2%	
	B2	495(20)	-0.03	0.417	12.58 +- 1.6%	
$I_A/\Sigma I_B = 0.59$					$\Rightarrow \delta = 0.74$	
$ZnFe_2O_4$ 700°C	A	1	491(8)	-0.05	0.467	32.10 +- 1.3%
	B1	0.069	510(5)	0.01	0.456	43.34 +- 1.1%
	B2	0.232	462(20)	-0.01	0.464	18.72 +- 0.9%
	B3	0.326	421(30)	0	0.459	5.84 +- 1.0%
$I_A/\Sigma I_B = 0.47$					$\Rightarrow \delta = 0.64$	
$ZnFe_2O_4$ 900°C	A	1	491(8)	-0.05	0.468	31.37 +- 1.3%
	B1	0.063	510(5)	0.01	0.453	48.62 +- 1.2%
	B2	0.223	461(20)	-0.01	0.456	16.35 +- 0.9%
	B3	0.323	420(30)	0	0.459	3.7+- 1.1%
$I_A/\Sigma I_B = 0.46$					$\Rightarrow \delta = 0.63$	
$ZnFe_2O_4$ 1050°C	A	1	478(8)	-0.04	0.472	35.67 +- 1.8%
	B1	0.128	500(5)	-0.01	0.46	40.69 +- 1.4%
	B2	0.314	440(20)	-0.02	0.453	20.22 +- 1.0%
	B3	0.321	386(30)	-0.02	0.542	3.43 +- 0.8%
$I_A/\Sigma I_B = 0.55$					$\Rightarrow \delta = 0.71$	

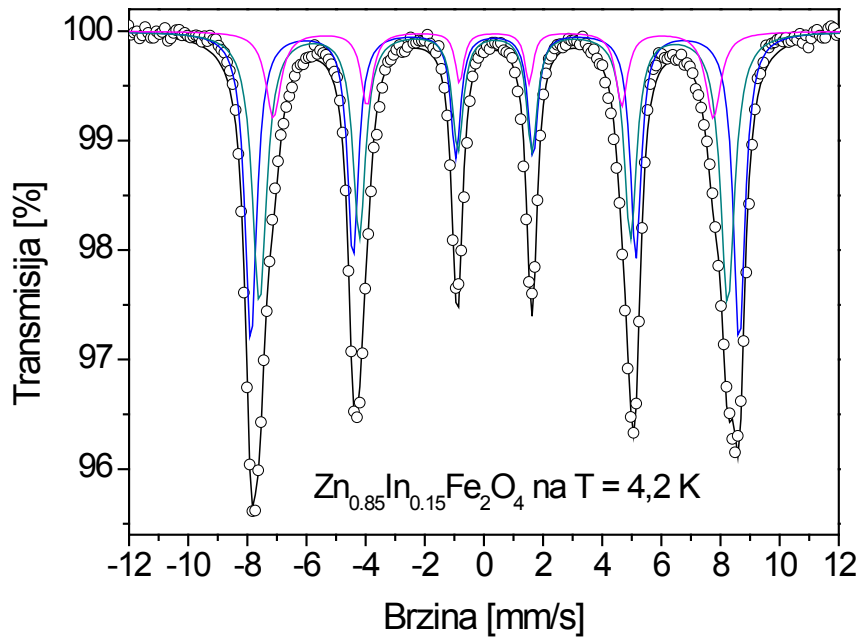
U cilju utvrđivanja prirode podspektara B, odnosno mogućeg okruženja Fe jona u [B] pozicijama, postavljen je model koji se zasniva na pretpostavci da su hiperfina polja nuklearnih ^{57}Fe jezgara u [B] okruženju, zavisna od broja najbližih Fe^{3+} i Zn^{2+} jona koji ih okružuju. Prema tome, udeo posmatranog [B] podspektra će biti proporcionalan verovatnoći da se Fe jon nalazi u odgovarajućem okruženju. Ovakav model, koji uzima u obzir osetljivost određenog jona na distribuciju magnetnih jona u njegovom okruženju, je već bio primenjivan prilikom ispitivanja lokalne stukture neuređenih spinela [143-144, 147-149]. Pod pretpostavkom da su Fe^{3+} i Zn^{2+} joni za dati stepen inverzije, nasumično raspoređeni na (A) pozicijama, verovatnoća $p(n)$ da je dati $Fe^{3+}[B]$ jon okružen sa nFe^{3+} i $(6-n)Zn^{2+}$ najbližih susednih jona na (A) pozicijama, je data funkcijom bimodalne distribucije (BD):

$$p(n) = \binom{6}{n} (1 - \delta)^{6-n} \delta^n \quad 4.3$$

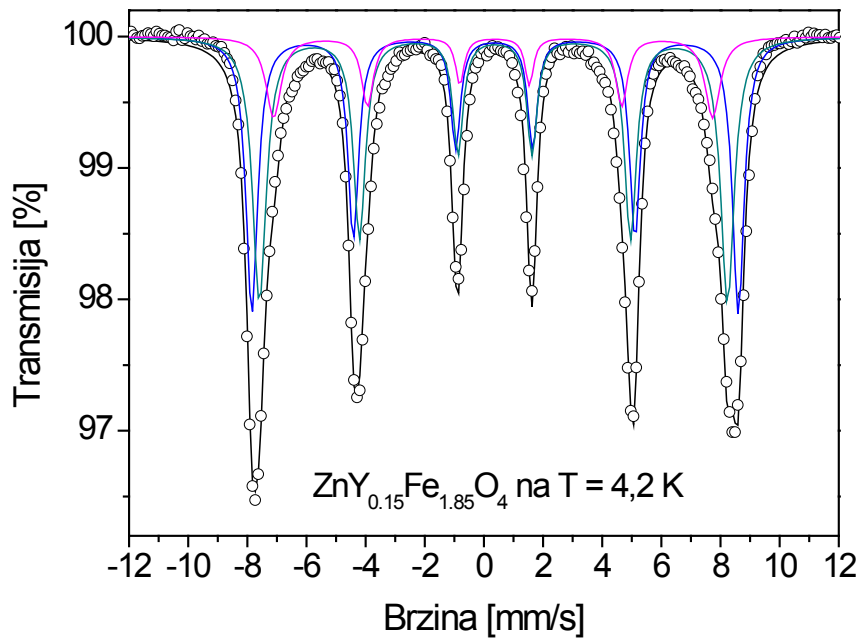
Koristeći stepen inverzije izračunat na osnovu Mössbauer spektara snimljenih u nultom polju na temperaturi od 4,2 K, dobijene su verovatnoće $p(n)$ prikazane u tabeli 4.7. Verovatnoće su računane pod pretpostavkom da je $\text{Fe}^{3+}[\text{B}]$ katjon na oktaedarskoj poziciji okružen sa 6Fe^{3+} (B1 spektar), $5\text{Fe}^{3+} + 1\text{Zn}^{2+}$ (B2 spektar) i $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{Zn}^{2+}$ (B3 spektar) katjona na tetraedarskim pozicijama. Dobijeni rezultati verovatnoće pokazuju da pretpostavljeni model ne zadovoljava u potpunosti, te da bi u analizu verovatno trebalo uključiti još jedno moguće okruženje. Međutim, rezultati fitovanja pokazuju suprotno, odnosno uvođenje i četvrtog [B] podspektra u analizu ne daje fit koji ima fizički smisao. Prema tome, najverovatnije objašnjenje treba tražiti u činjenici da je model primenjen nad podacima dobijenim iz spektara snimljenih bez primene polja, te usled velikog preklapanja pikova i moguće lošije rezolucije spektara, ovakav model se za date uslove snimanja ne može primeniti.

4.2.3 MÖSSBAUER SPEKTRI INDIJUM I ITRIJUM CINK FERITNIH PRAHOVA

Mössbauer spektri $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ prahova su prikazani na slici 4.23. Spektri su snimani na temperaturi od 4,2 K bez primene polja. Vidimo da na temperaturi tečnog helijuma dolazi do cepanja spektra, te pojave jasno definisanog seksteta koji je fitovan sa 3 podspektra (jedan za Fe jon u A okruženju, a dva za Fe u B okruženju). Parametri fita prikazani u tabeli 4.8, pokazuju vrlo slične vrednosti i u slučaju kada su cink feriti supstituisani indijumom, ali i u slučaju supstitucije sa itrijumom. Ovo je verovatno posledica istog afiniteta In^{3+} i Y^{3+} jona u slučaju zamene jona Fe^{3+} odgovarajuće koordinacije. Vrednosti kvadrupolnog cepanja QS su mali, ukazujući da je kubna simetrija očuvana na oba mesta. Vrednosti izomernog pomeraja odgovaraju Fe^{3+} oksidacionom stanju gvožđa, pa se može pretpostaviti da je i kod cink ferita sa dodatkom indijuma odnosno itrijuma očuvana stehiometrija.



a)



b)

Slika 4.23 Mössbauer spektri $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) i $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ (b) prahova snimljeni na temperaturi od 4,2 K bez primene polja

Tabela 4.8 Parametri dobijeni fitovanjem Mössbauer spektara $Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$ i $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ prahova, snimani na $T = 4,2$ K bez primene polja: hiperfino polje (H), izomerni pomeraj (IS), kvadrupolno cepanje (QS), širina Gausove linije (G/2), relativni intenziteti (I)

Uzorak		H [kG]	QS [mm/s]	IS [mm/s]*	G/2 [mm/s]	I [%]
$ZnFe_2O_4$ 4.2 K	A	499(8)	-0.04	0.443	0.16	37.05 \pm 1.2%
	B1	518(5)	0.02	0.469	0.16	50.37 \pm 1.2%
	B2	495(20)	-0.03	0.417	0.14	12.58 \pm 1.6%
$Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$ 4.2 K	A	494(5)	-0.02	0.455	0.21	43.67 \pm 1.2%
	B1	515(3)	0.01	0.472	0.19	41.60 \pm 1.0%
	B2	464(10)	-0.02	0.44	0.14	14.72 \pm 1.0%
$ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ 4.2 K	A	493(5)	-0.03	0.455	0.2	44.65 \pm 1.0%
	B1	513(3)	0.02	0.468	0.19	40.19 \pm 0.8%
	B2	463(10)	-0.03	0.44	0.15	15.16 \pm 0.8%

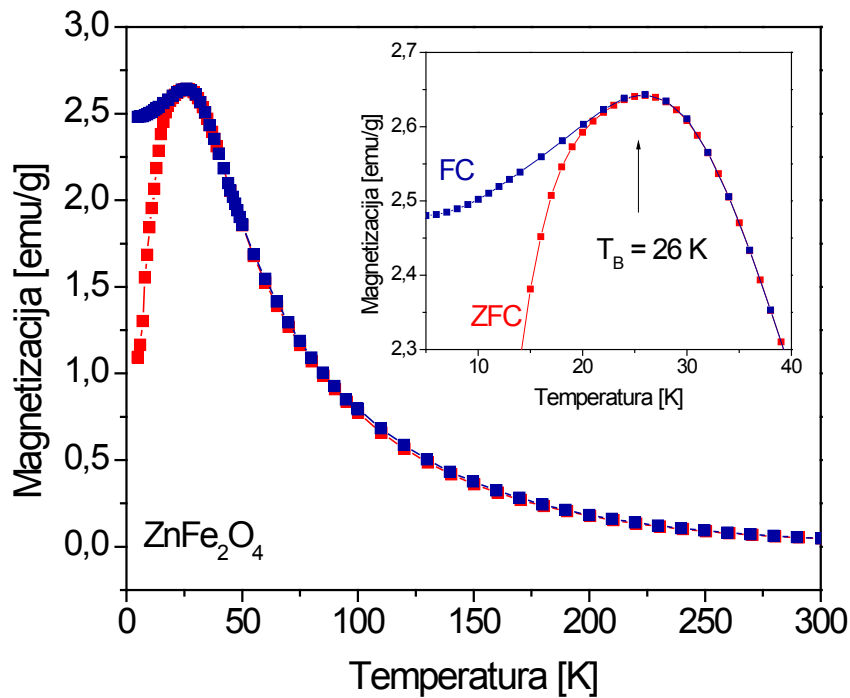
*-vrednosti izomernog pomeraja, IS su određene relativno u odnosu na α -Fe: IS = vrednost+0.106

4.3 MAGNETNA MERENJA

4.3.1 MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNOG $ZnFe_2O_4$ PRAHA

Promena ZFC – FC magnetizacije sa temperaturom za nanočestični cink feritni prah data je na slici 4.24. ZFC – FC krive magnetizacije snimljene su u temperaturnom intervalu od 5 do 300 K, pri polju jačine 100 Oe. Pojava maksimuma na ZFC krivoj magnetizacije je jasan znak superparamagnetizma, te postojanja jednodomenskih čestica, dok se pojava maksimuma na FC krivoj magnetizacije može dovesti u vezu sa prisustvom međučestičnih interakcija (dipol-dipol ili interakcije super-izmene) [126, 152-155]. ZFC maksimum se javlja na temperaturi od 26 K i odgovara temperaturi blokiranja, T_B . Temperatura blokiranja predstavlja prelaz iz superparamagnetnog stanja ($T > T_B$) u blokirano stanje ($T < T_B$). Naime, pojava blokiranja (zamrzavanja) čestica na temperaturama ispod T_B je posledica postojanja energetske barijere magnetne anizotropije, KV, te nedovoljno velike termičke energije čestica $k_B T$ potrebne da bi se ova barijera savladala. Međutim, sa porastom temperature raste i termička energija čestica potrebna za deblokiranje (odmrzavanje) magnetnih momenata i njihovo usmeravanje duž primenjenog magnetnog polja. Rezultat ovog procesa je povećanje ukupne magnetizacije uzorka, što se i vidi na slici 4.24, sve do postizanja maksimalne vrednosti na temperaturi T_{max} (koja odgovara temperaturi blokiranja, T_B) kada se sve čestice nalaze u superparamagnetnom stanju. Iznad T_B

magnetizacija uzorka opada sa porastom temperature, a čestice usled termičkih fluktuacija mogu slodobno da rotiraju u polju, slično paramagnetnim atomima ali sa ogromnim magnetnim momentom. Oblik i širina ZFC pika u velikoj meri zavisi od veličine čestica, raspodele veličina čestica kao i od konstante magnetokristalne anizotropije [14, 51]. Razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije na temperaturi koja odgovara temperaturi blokiranja, kao i relativno uzak ZFC pik na slici 4.24 ukazuje na usku raspodelu veličina čestica u sistemu ZnFe_2O_4 .



Slika 4.24 ZFC – FC krive magnetizacije ZnFe_2O_4 uzorka u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih

Pod pretpostavkom postojanja čestica uniforme zapremine, na osnovu podataka dobijenih iz ZFC krive magnetizacije, moguće je odrediti konstantu anizotropije koristeći relaciju [87]:

$$KV = k_B T_B \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad 4.4$$

Koja je već bila pominjana u poglavlju 2.3.2 u nešto drugačijem obliku. Temperatura blokiranja za čestice uniformne zapremine, definiše se i kao temperatura na kojoj je vreme relaksacije čestica, jednako karakterističnom vremenu merenja korišćene tehnike, τ_M [156-157]. Prilikom merenja krivih magnetizacije ispitivanih uzoraka na uređaju SQUID, korak merenja je iznosio $\tau_M = 120$ s. Uzimajući u obzir prosečnu vrednost faktora relaksacije, $\tau = 10^{-10}$ s, za logaritam $\ln(\tau/\tau_0)$ se dobija:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \approx 28 \quad 4.5$$

Zamenom u relaciju 4.5, konstanta anizotropije se može izračunati korišćenjem izraza:

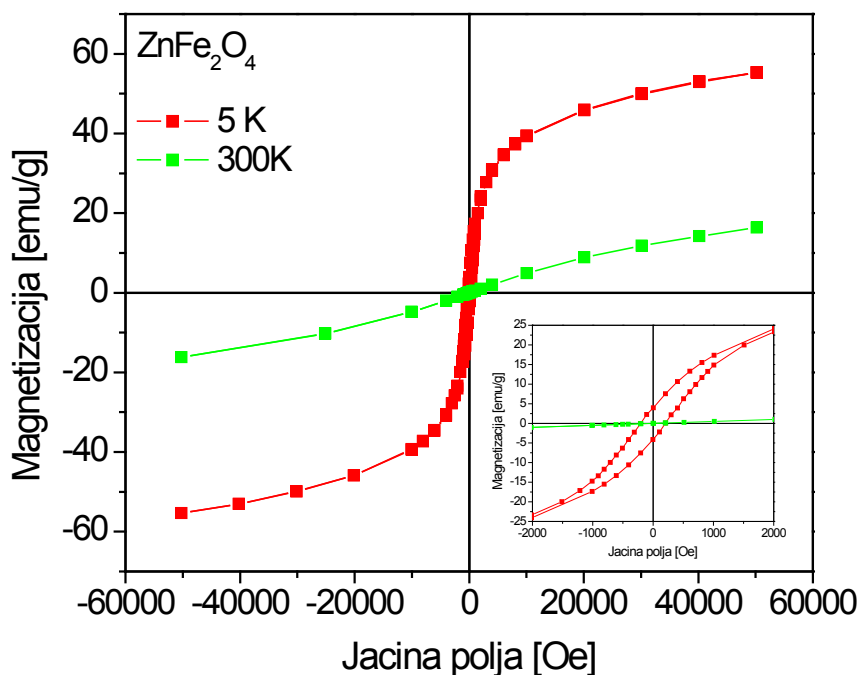
$$K = 28 \left(\frac{k_B T_B}{V} \right) \quad 4.6$$

Pri temperaturi blokiranja od $T_B = 26$ K, dobijena vrednost konstante anizotropije za cink-feritne čestice veličine $d = 4,1$ nm, iznosi $K = 2,77 \cdot 10^6$ erg/cm³. Ova vrednost je u vrlo dobroj saglasnosti sa vrednostima koje se mogu naći u literaturi [116, 154, 156-158].

Krive magnetizacije u funkciji primenjenog polja za uzorak ZnFe₂O₄, prikazane su na slici 4.25. Krive magnetizacije su snimane na temperaturama od 5 K i 300 K, menjajući jačinu polja u opsegu -50 kOe do 50 kOe. Karakterističan S oblik krive, kao i odsustvo remanencije i koercitivnosti na sobnoj temperaturi su jasan pokazatelj da se ispitivane cink feritne čestice nalaze u superparamagnetnoj fazi u kojoj se svaka čestica ponaša kao jednodomenska. Sa druge strane, na temperaturi od 5 K koja je znatno ispod temperature blokiranja, nanočestice ne poseduju dovoljno veliku termičku energiju da bi postigle ravnotežu sa poljem tokom vremena merenja, pa dolazi do pojave histerezisa. Vrednosti remanentne magnetizacije i koercitivnog polja za nanočestični cink feritni uzorak, zabeležene na $T = 5$ K iznose $M_r = 3,85$ emu/g i $H_c = 204,6$ Oe, respektivno.

S obzirom na nagib krivih $M(H)$ prikazanih na slici 4.25, može se zaključiti da primenjena polja nisu dovoljno jaka da bi se svi spinovi usmerili u pravcu polja, tj. da bi se postigla saturacija. Međutim, izostanak saturacije pri poljima jačine čak 50 kOe je neočekivano ponašanje cink feritnih čestica i može biti posledica neuređenih spinova na površini čestice, odnosno prisustva tvrde magnetne komponente [9-11, 50-51, 159-162]. Kod

nanočestica sa velikim udelom površine u odnosu na zapreminu, najveći broj atoma, a samim tim i spinova je smešten na površini. Usled prekinutih veza i narušene simetriji, ovi površinski spinovi imaju nelinearnu konfiguraciju u odnosu na magnetno uređeno jezgro.



Slika 4.25 Histerezisne petlje uzorka ZnFe_2O_4 na temperaturama od 5 K i 300 K

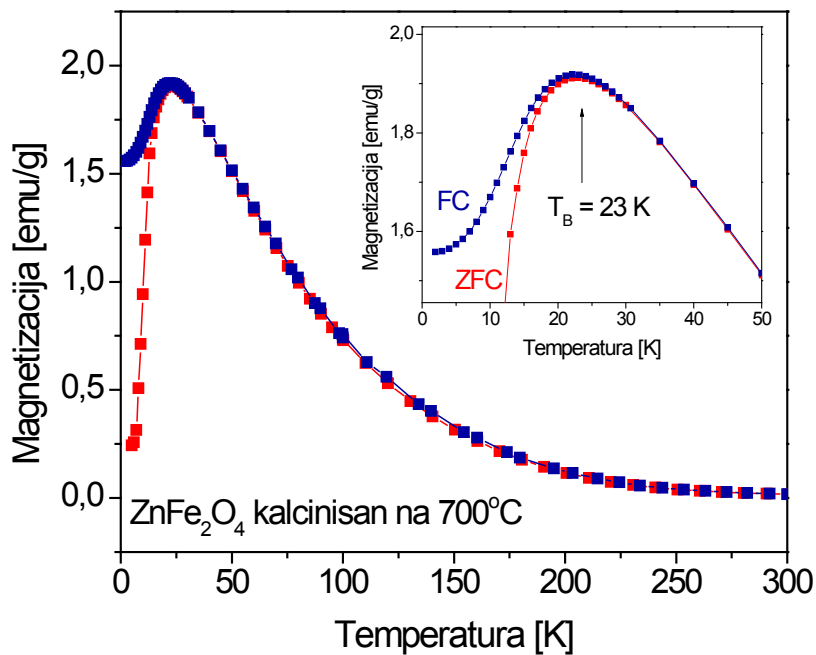
Vrednosti saturacione magnetizacije ispitivanih nanočestica, procenje su ekstrapolacijom krive $M = f(1/H)$ u tački $1/H = 0$, pri poljima jačine $H \geq 30$ kOe, gde magnetizacija pokazuje skoro linearnu zavisnost od polja. Za cink feritne čestice, veličine $d = 4,1$ nm, dobijene vrednosti saturacione magnetizacije na temperaturama od 5 i 300 K iznose $M_5 = 63,2$ emu/g i $M_{300} = 22,9$ emu/g, respektivno. Ovako visoke vrednosti magnetizacije ne mogu biti rezultat uređene antiferomagnetne strukture karakteristične za normalni ZnFe_2O_4 spinel, sa kolinearnim anitiparalelnim spinovima i magnetnim interakcijama dovoljno velikim da spreče lako obrtanje spinova [11, 14, 41, 46]. Najverovatniji izvor ovako velike magnetizacije ispitivanog nanočestičnog cink ferita je ferimagnetno uređenje uslovljeno katjonskom inverzijom, te pojavom mešovitog spinela. Ulazak Fe^{3+} jona na tetraedarska mesta, dovodi do jake (A)-[B] interakcije super-izmene, između Fe^{3+} jona smeštenih na tetraedarskim i oktaedarskim mestima, usled čega magnetizacija drastično raste. Rezultat ovakvih interakcija super-izmene jeste ferimagnetno uređenje ispitivanog sistema. Prema tome, oblik dobijene histerezisne petlje nanočestičnog uzorka, na temperaturama od 5 K i 300 K, pokazuje da je došlo do izmene rasporeda katjona na tetraedarskim i oktaedarskim

mestima, odnosno do delimične inverzije spinelne strukture. Prethodni rezultati difrakcije X-zraka, Raman i Mössbauer spektroskopije su to i potvrdili.

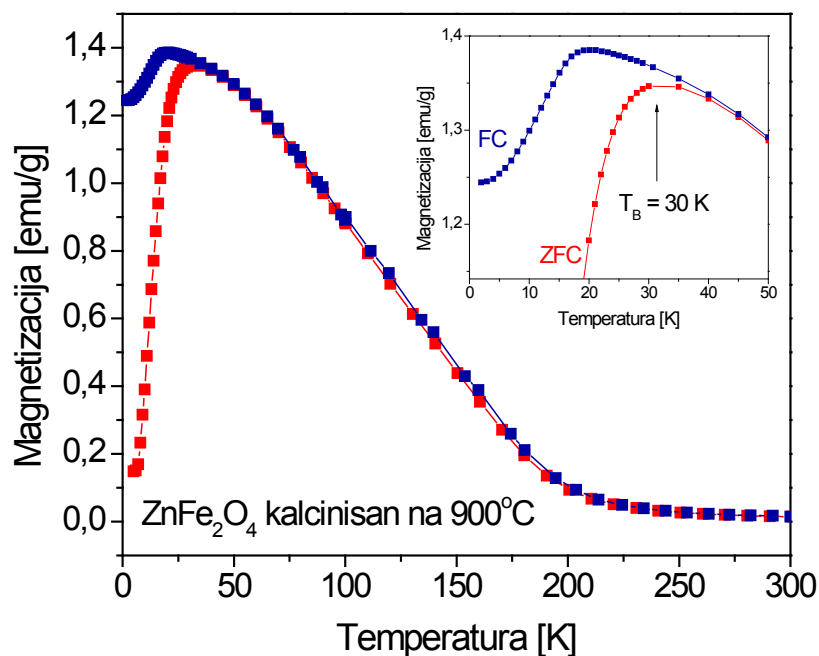
Vrednosti saturacione magnetizacije za nanočestični cink ferit veoma zavise kako od veličine čestice, tako i od metode sinteze, pri čemu Yao i saradnici [116] daju dobar pregled literature. Pokazalo se da čestice dobijene metodom ko-precipitacije pokazuju širok raspon vrednosti saturacione magnetizacije, čak i pri vrlo sličnim radijusima čestica. Pa tako, za cink feritne čestice veličine oko 7 nm, vrednosti magnetizacije se kreću od 3,12 emu/g [132] do 25 emu/g na temperaturi od 300 K, odnosno do 77 emu/g na temperaturi od 4,2 K [163]. Za čestice veličine 3,7 nm, što je merljivo sa našim česticama, vrednost saturacione magnetizacije merena na $T = 3$ K iznosi 68,8 emu/g [164]. U svim ovim radovima pretpostavljena je inverzija katjona između intersticijalnih mesta, što je zajedno sa dobijenim eksperimentalnim vrednostima u skladu sa vrednostima dobijenim u našim merenjima.

4.3.2 MAGNETNE OSOBINE KALCINISANIH $ZnFe_2O_4$ PRAHOVA

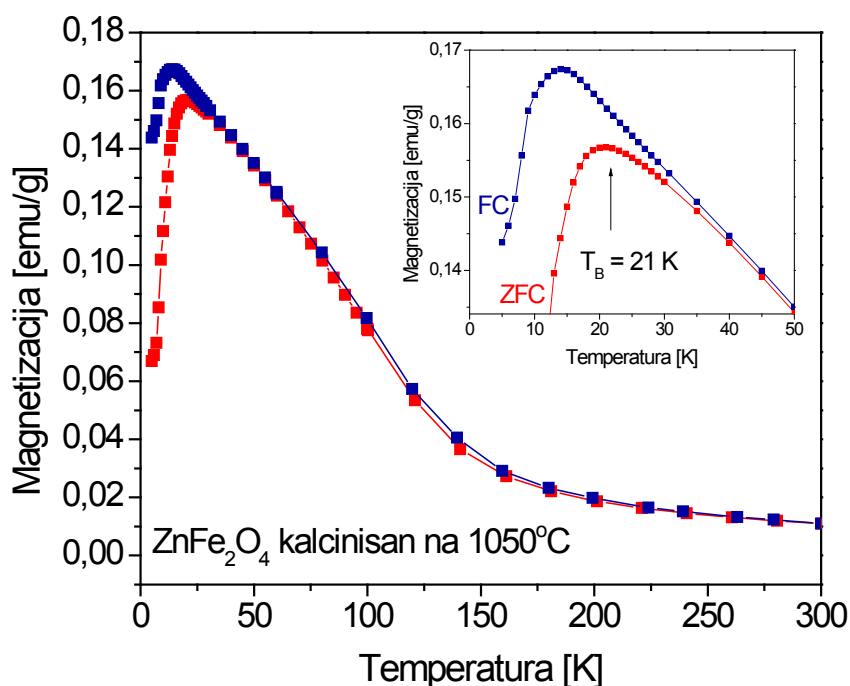
ZFC – FC krive kalciniranih uzoraka cink ferita snimane u polju $H = 100$ Oe, prikazane su na slikama 4.26-4.28. Pojava pika kod ZFC krivih magnetizacije ukazuje na prisustvo superparamagnetnih čestica. Sa porastom veličine čestica cink feritnih uzoraka, ovi pikovi postaju širi, ukazujući na široku raspodelu vremena relaksacije, a samim tim i na široku raspodelu veličina čestica. Ovo je naročito izraženo kod $ZnFe_2O_4$ čestica kalciniranih na $900^{\circ}C$ i $1050^{\circ}C$, gde se može uočiti razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije na temperaturi koja je različita od temperature blokiranja. Temperatura gde se ZFC – FC krive razdvajaju odnosno spajaju se naziva temperatura ireverzibilnosti, T_{irr} i ona je obično veća ili jednaka maksimalnoj temperaturi. Temperatura ireverzibilnosti se javlja kod sistema sa širokom raspodela veličina čestica i posledica je doprinosa većih čestica ukupnoj magnetizaciji uzorka, koje su na višim temperaturama deblokirane [165-167].



Slika 4.26 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka ZnFe₂O₄ kalcinisanog na T = 700°C u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih



Slika 4.27 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka ZnFe₂O₄ kalcinisanog na T = 900°C u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih



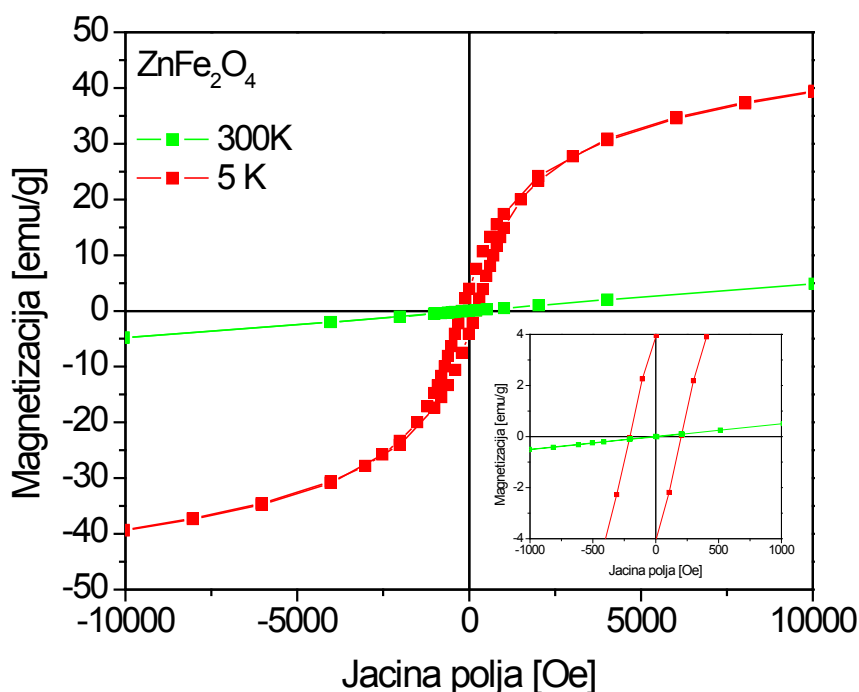
Slika 4.28 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka ZnFe₂O₄ kalcinisanog na $T = 1050^{\circ}\text{C}$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih

Veličina čestica ima veliki uticaj na temperaturu blokiranja. Veće čestice poseduju veću energiju anizotropije, pa samim tim i veću temperaturu blokiranja. Međutim, kod ispitivanih uzoraka može se uočiti nepravilna promena temperature blokiranja sa porastom čestica. Ovo je verovatno posledica složenih uticaja široke raspodele čestica, ali verovatno i prisutnih međučestičnih interakcija (dipol-dipol ili interakcije super-izmene) u posmatranim sistemima. Naime, izraženi pikovi na FC krivama kalciniranih uzoraka, kao i pomeranje pika FC u odnosu na ZFC pik kod uzoraka kalciniranih na 900°C i 1050°C idu u prilog ovoj tvrdnji. Osim toga rezultati TEM analize, slika 4.8, su pokazali da je kod kalciniranih uzoraka prisutan visok stepen aglomeracije, kao i već uznapredovala koalescencija čestica, te pojava vratova između njih, čime ove interakcije dolaze do izražaja.

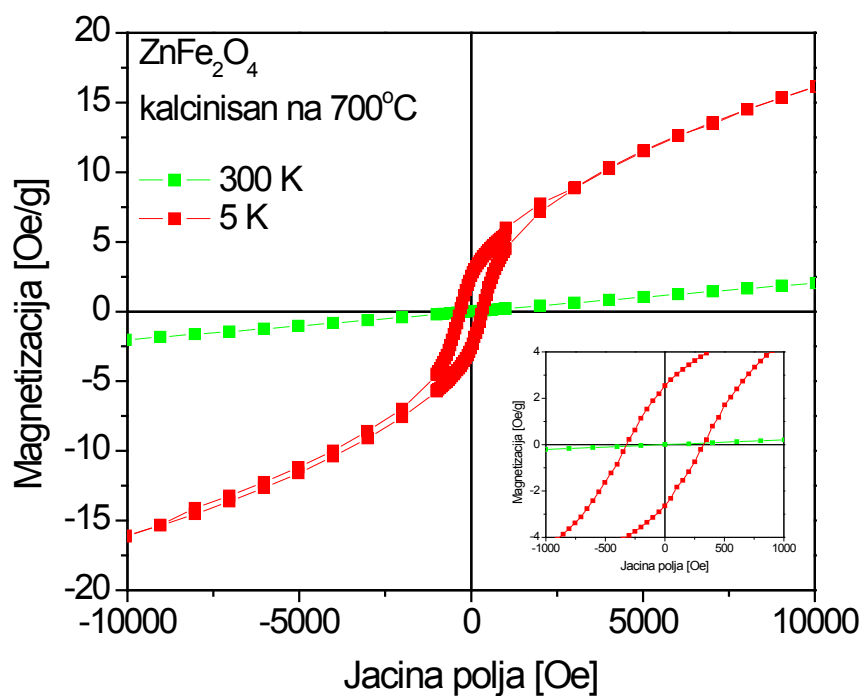
Slike 4.29–4.32 prikazuju histeresisne krive kalciniranih uzoraka dobijene snimanjem u polju jačine od -50 do 50 kOe pri temperaturama od 5 i 300 K. Radi poređenja sa kalciniranim uzorcima, histeresisne petlje nekalciniranog polaznog uzorka ZnFe₂O₄ predstavljene su na slici 4.29.

Sve krive snimljene na temperaturi od 5 K, pokazuju karakterističan S oblik kao i pojavu histerezisa, koji se može pripisati ferimagnetnoj komponenti u skladu sa rezultatima

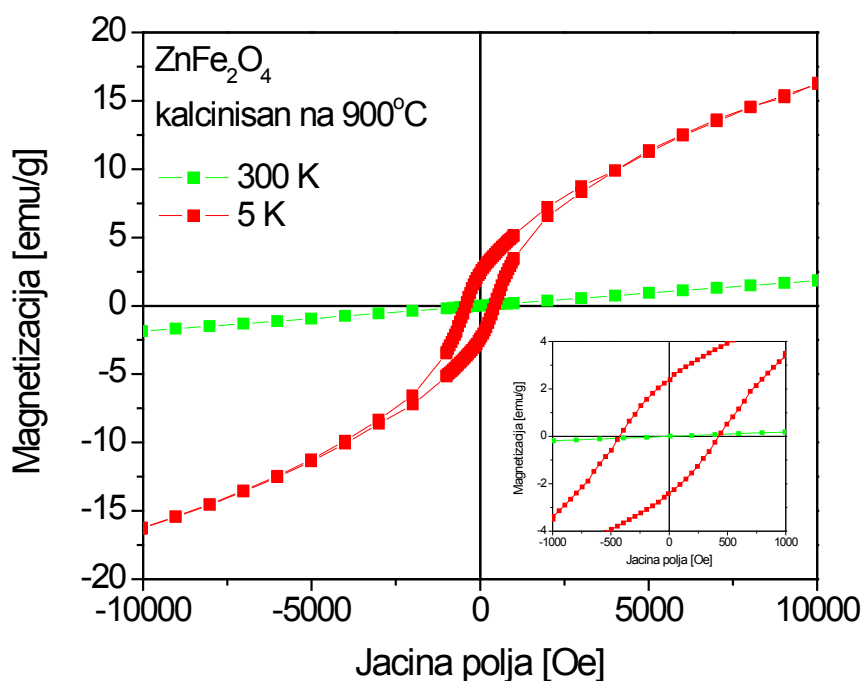
merjenja nanočestičnog cink ferita. Naime, visoke vrednosti saturacione magnetizacije i kod kalciniranih cink feritnih uzoraka, tabela 4.9, ukazuju da je i kod ovih prahova došlo do delimične inverzije katjona, odnosno do raspodele Fe^{3+} jona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta favorizujući time (A)-[B] interakcije super-izmene, što je uslovalo pojavu ferimagnetnog uređenja. Vrednosti saturacione magnetizacije su određene ekstrapolacijom krive $M = f(1/H)$ u tački $1/H = 0$, pri poljima jačine $H \geq 30$ kOe gde se veza M-H može smatrati linearnom. Opadanje saturacione magnetizacije sa temperaturom kalcinacije, odnosno sa veličinom čestice, jasno pokazuje da veće čestice ZnFe_2O_4 imaju manji faktor inverzije u poređenju sa nekalciniranim, nanočestičnim ZnFe_2O_4 . Naime, opadanje magnetizacije sa porastom temperature je posledica gubitka jona Fe^{3+} na tetraedarskim mestima, što dovodi do slabljenja (A)-[B] interakcije super-izmene [148-150, 160-161, 168]. Sa druge strane, sa porastom temperature kalcinacije čestice rastu, a joni imaju veću termičku energiju koja im omogućava da savladaju energetska barijeru za postizanje uređene strukture [117]. Prema tome, sa porastom veličine čestice, sistem se uređuje u smislu smanjenja stepena inverzije, ali se pri tom struktura mešovite spinela i dalje zadržava. Na to ukazuju vrednosti saturacione magnetizacije koje su mnogo veće nego u slučaju normalne spinelne strukture cink ferita [169-171]. Dobijeni rezultati su u odličnoj saglasnosti sa prethodno iznetim rezultatima rentgenske difrakcije, kao i Raman i Mössbauer spektroskopije kalciniranih cink feritnih uzoraka.



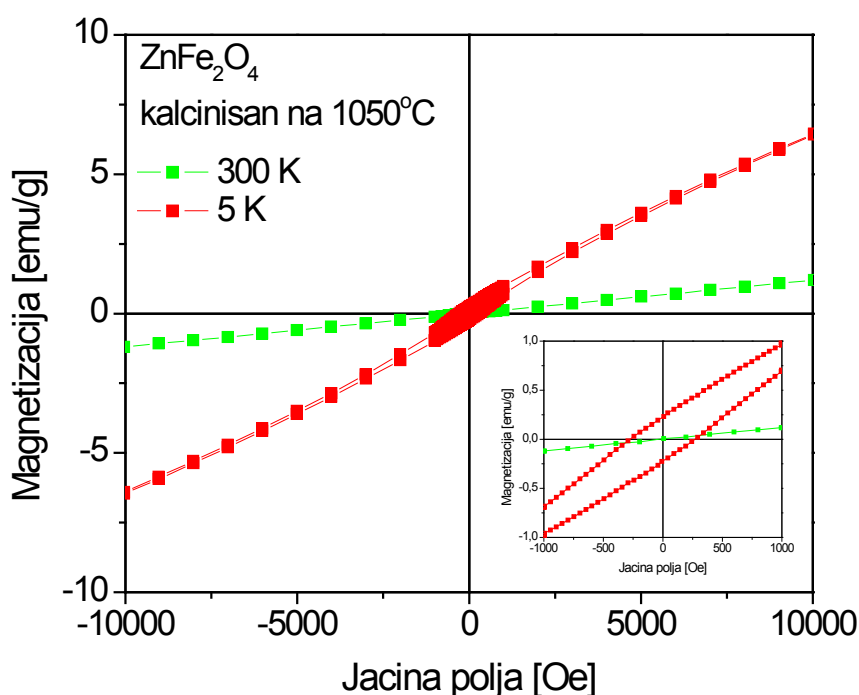
Slika 4.29 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K nekalcinisanog uzorka ZnFe_2O_4



Slika 4.30 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe₂O₄ kalcinisanog na T = 700°C



Slika 4.31 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe₂O₄ kalcinisanog na T = 900°C



Slika 4.32 Histerezisne petlje pri temperaturama od 5 K i 300 K, uzorka ZnFe_2O_4 kalcinisanog na $T = 1050^\circ\text{C}$

Tabela 4.9 Temperature blokiranja, T_B i veličine čestica kalciniranih uzoraka ZnFe_2O_4 , kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja

Uzorak	T_B [K]	d_{XRD} [nm]	T = 5 K			T = 300 K
			H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	M_s [emu/g]
ZnFe_2O_4	26	4.1	204.6	3.85	63.2	22.9
ZnFe_2O_4 700°C	23	22	322.5	2.5	/	12.6
ZnFe_2O_4 900°C	30	38	425	2.38	50.3	12.4
ZnFe_2O_4 1050°C	21	50	277	0.23	35.5	9.3

Promene koercitivnog polja i remanentne magnetizacije sa veličinom čestica kalciniranih uzoraka prikazane su u tabeli 4.9. Porast koercitivnog polja kao i opadanje remanentne magnetizacije sa porastom veličine čestica kalciniranih uzoraka, odgovara širenju histerezisnih petlji prikazanih na slikama 4.29-4.32, kao i smanjenju nagiba posmatranih krivih. Porast koercitivnog polja je verovatno posledica prisustva magnetno tvrde komponentne na površini čestica, te porasta magnetokristalne anizotropije uzorka.

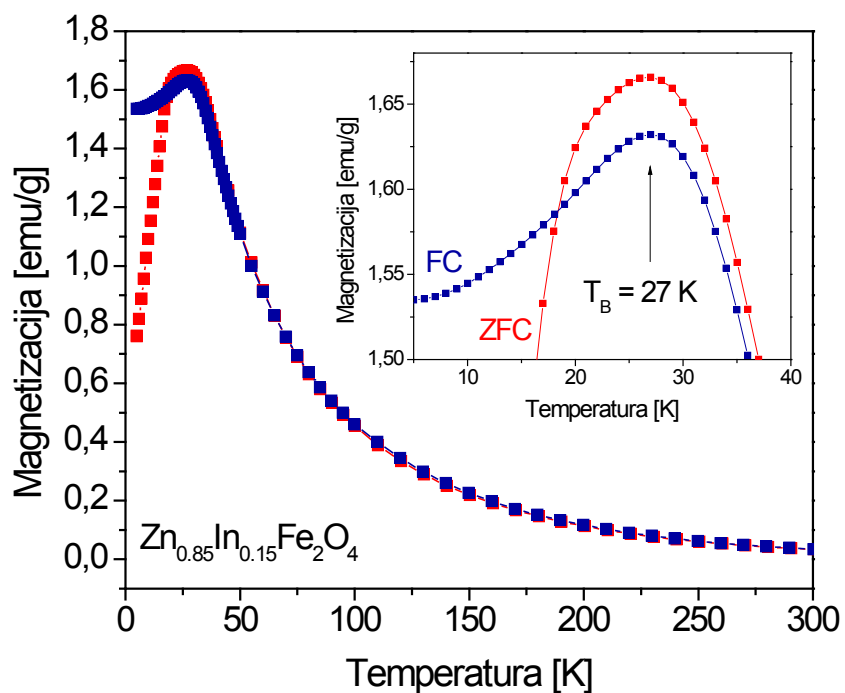
Međutim, ostupanje od ovog ponašanja može se uočiti kod uzorka kalcinisanog na 1050°C , gde dolazi do naglog pada vrednosti H_c . Naime, uzorak kalcinisan na temperaturi od 1050°C pokazuje široku raspodelu veličinu čestica, kao i prisustvo mikrometarskih čestica, slika 4.8, pa je ovakvo ponašanje verovatno posledica kombinovanog efekta uticaja čestica različitih veličina, formiranih u uslovima nekontrolisanog rasta na temperaturi od 1050°C . Međutim, pojava pika pri promeni vrednosti koercitivnog polja sa veličinom čestica može se dovesti u vezu i sa prelaskom iz jednodomenske u višedomensku strukturu, tj. sa postizanjem kritične veličine čestice, D_c , iznad koje čestice prestaju da postoje kao jednodomenske [87]. S obzirom da rezultujuće histerezisne petlje odražavaju doprinos kako velikih tako i malih čestica koje se nalaze u uzorku, moguće je da pri datim uslovima zagrevanja na temperaturama između 900°C i 1050°C , čestice rastu do veličina čija prosečna vrednost zapravo odgovara kritičnoj veličini čestica posmatranog sistema.

Izostanak S oblika na krivama magnetizacije M-H pri temperaturi od 300 K, kao i linearna promena magnetizacije sa poljem ukazuje da se na temperaturi koja je znatno iznad temperature blokiranja gube ferimagnetne karakteristike, te da se uzorci po svom uređenju približavaju paramagnetnom stanju, što je još jedna potvrda da se struktura uređuje u pravcu smanjivanja stepena inverzije.

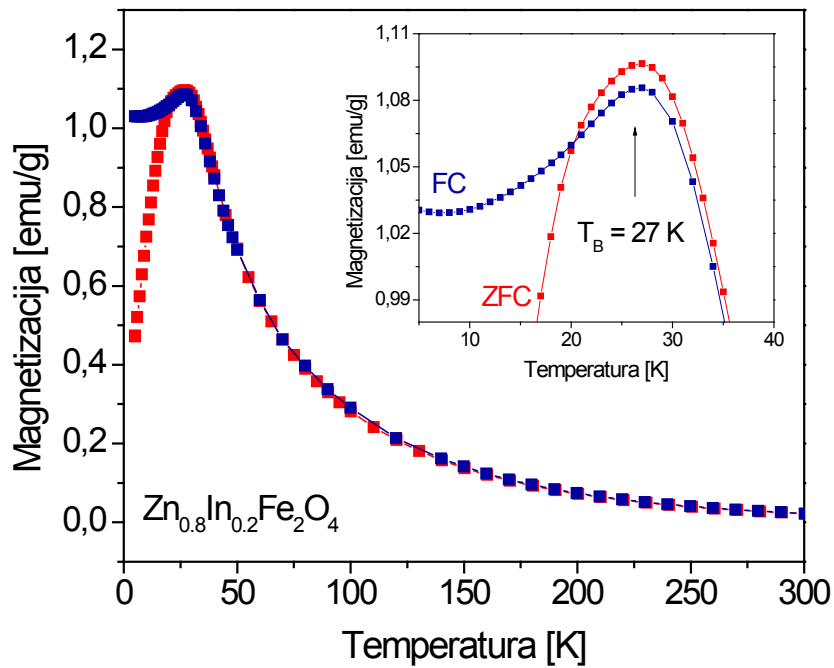
4.3.3 MAGNETNE OSOBINE INDIJUM-CINK FERITNIH PRAHOVA

Promene ZFC – FC magnetizacije sa temperaturom indijum-cink feritnih uzoraka date su na slikama 4.33-4.37. ZFC – FC krive magnetizacije snimljene su u temperaturnom intervalu od 5 do 300 K, pri polju jačine 100 Oe. Pojava maksimuma na ZFC krivama magnetizacije ukazuje na prisustvo jednodomenskih superparamagnetnih čestica. Kod ispitivane serije uzoraka mogu se uočiti vrlo uski, oštri pikovi koji odgovaraju uskoj raspodeli veličina čestica, a rezultati TEM analize, slika 4.12, to i potvrđuju. Temperature blokiranja $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica su prikazane u tabeli 4.10. Ove temperature se ne razlikuju mnogo što je i očekivano s obzirom da su radijusi ispitivanih čestica vrlo slični, ali ipak može se zabeležiti trend konstantnog opadanja T_B sa smanjivanjem veličine čestica kroz čitavu seriju uzoraka sa indijumom. Jedino veće odstupanje od karakterističnog oblika krivih prikazanih na slikama 4.33-4.36, se može zabeležiti kod $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ uzorka, slika 4.37, što je verovatno posledica uticaja sekundarne faze $\text{In}(\text{OH})_3$, uočene putem rentgenostrukturne analize, a koja postaje dominantna u ovom uzorku.

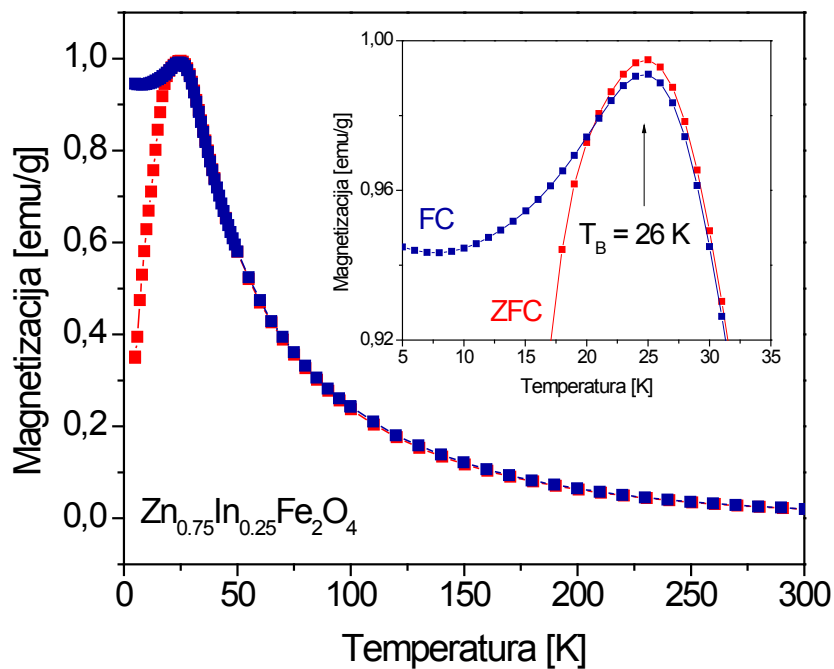
Rezultati merenja ZFC-FC magnetizacije, iskorišteni su za procenu vrednosti konstante magnetokristalne anizotropije ispitivanih uzoraka, koristeći jednačinu 4.6. Ove vrednosti prikazane su u tabeli 4.10. Kao što je i očekivano smanjenje veličine čestica rezultuje povećanjem magnetokristalne anizotropije. U skladu sa ovim rezultatima je i povećanje koercitivnog polja, tabela 4.10, koje je direktno proporcionalno konstanti anizotropije. Povećanje konstante anizotropije je verovatno posledica povećanja površinske anizotropije, koja naročito dolazi do izražaja sa smanjivanjem veličine čestica [19, 116, 156-158].



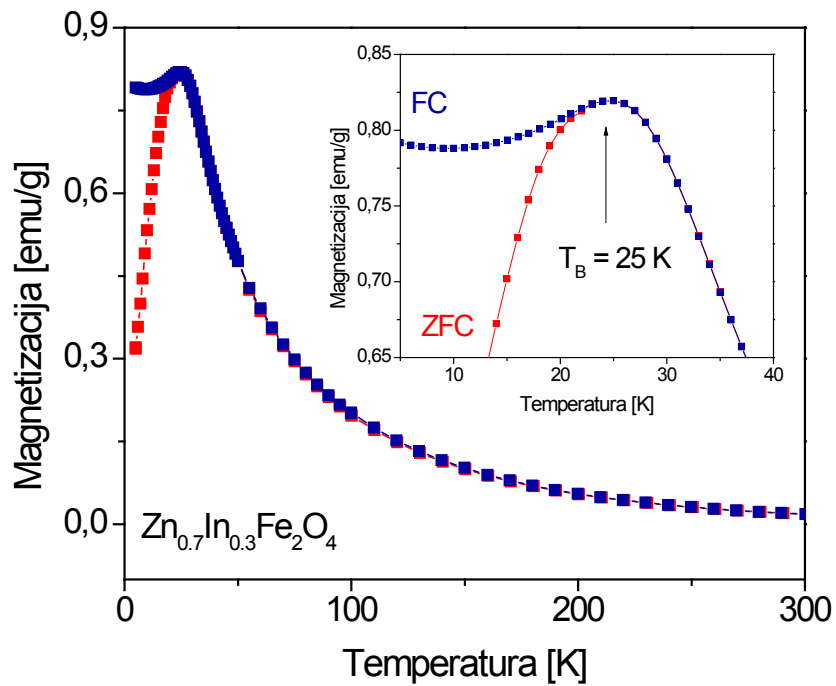
Slika 4.33 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije



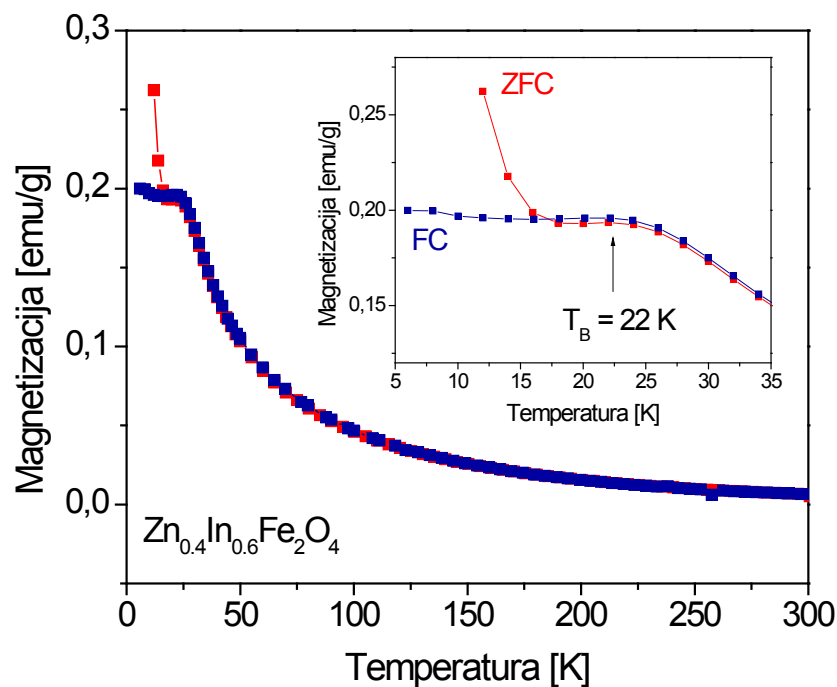
Slika 4.34 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije



Slika 4.35 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije



Slika 4.36 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije



Slika 4.37 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije

Tabela 4.10 Veličine čestica, d , temperature blokiranja, T_B i odgovarajuće vrednosti konstante anizotropije indijum-cink feritnih čestica. Vrednosti koercitivnog polja su dobijene pri temperaturi od 5 K

Uzorak	d [nm]	T_B [K]	H_c [Oe] pri $T = 5$ K	K [erg/cm ³]
ZnFe ₂ O ₄	4.1	26	204.6	$0.27 \cdot 10^7$
Zn _{0.85} In _{0.15} Fe ₂ O ₄	2.9	27	301.4	$0.81 \cdot 10^7$
Zn _{0.8} In _{0.2} Fe ₂ O ₄	2.5	27	339.9	$1.26 \cdot 10^7$
Zn _{0.75} In _{0.25} Fe ₂ O ₄	2.4	26	354.9	$1.37 \cdot 10^7$
Zn _{0.7} In _{0.3} Fe ₂ O ₄	2.2	25	364.7	$1.71 \cdot 10^7$
Zn _{0.6} In _{0.4} Fe ₂ O ₄	/	22	555.7	/

Histeresisne petlje uzoraka Zn_{1-x}In_xFe₂O₄ snimane u poljima jačine od -50 do 50 kOe na temperaturama od 5 K i 300 K prikazane su na slikama 4.38 - 4.44. Promena magnetizacije sa primenjenim poljem na sobnoj temperaturi uzoraka In-cink ferita koje se opisuje karakterističnim S oblikom krive, odsustvom histerezisa, kao i nemerljivim vrednostima remanencije i koercitivnog polja, ukazuje na tipično superparamagnetno ponašanje ispitivanih nanočestičnih sistema, slika 4.44.

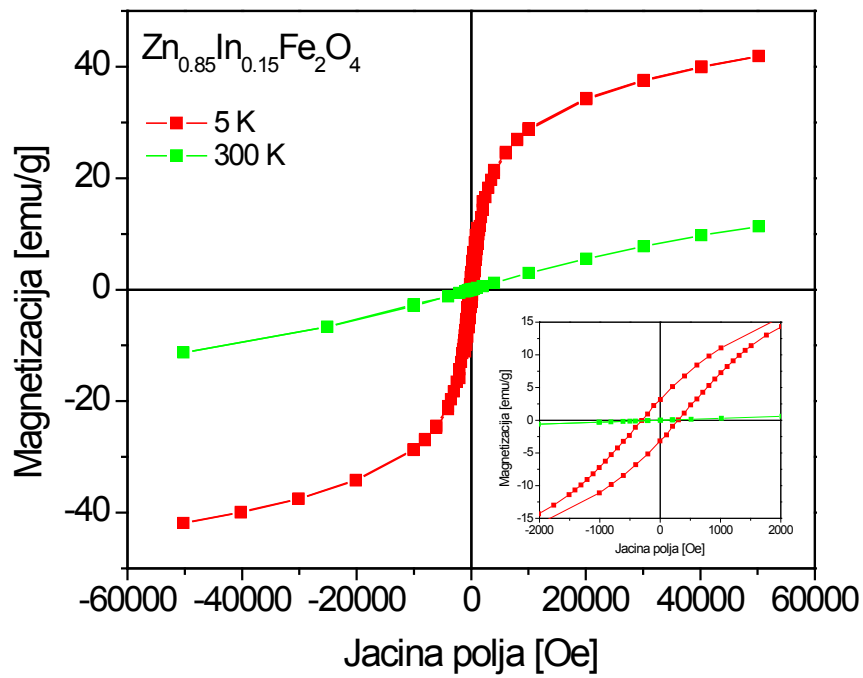
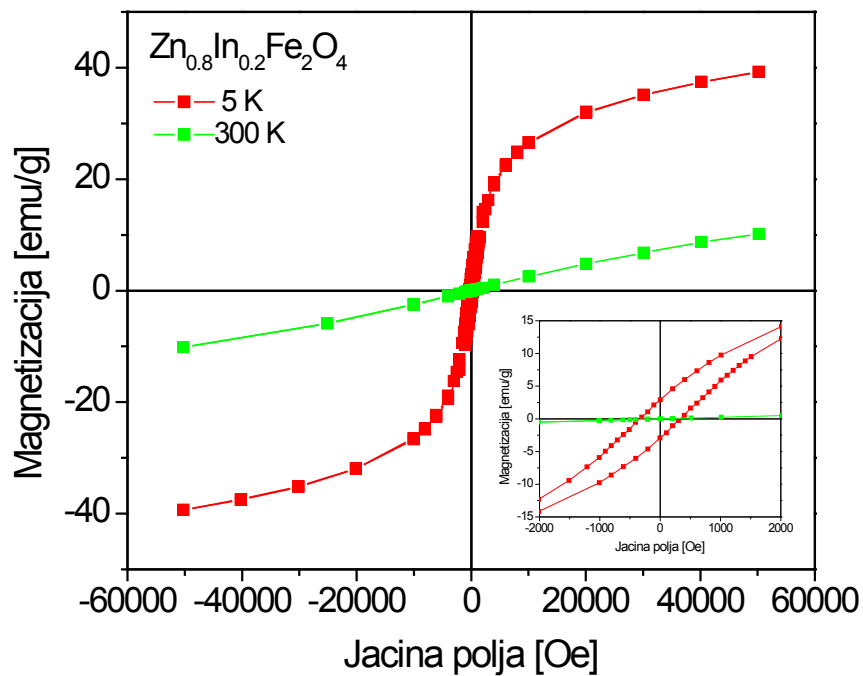
Sa druge strane, na temperaturi od 5 K, koja je znatno ispod temperature blokiranja, čestice nemaju dovoljno termičke energije da postignu ravnotežu sa primenjenim poljem pa se javlja histerezis, kao i merljive vrednosti remanencije i koercitivnog polja. Pojava histerezisa se može pripisati ferimagnetnom uređenju posmatranog sistema Zn_{1-x}In_xFe₂O₄ nanočestica. Naime, magnetizacija spinelne rešetke potiče od razlike u magnetnim momentima jona na tetraedarskim i oktaedarskim mestima, te stoga direktno odražava raspodelu magnetnih Fe³⁺ jona i nemagnetnih Zn²⁺ i In³⁺ jona između ova dva kristalografska mesta. Sve nanočestice iz serije Zn_{1-x}In_xFe₂O₄ pokazuju ferimagnetni karakter, ukazujući da se magnetni Fe³⁺ joni (oni su odgovorni za ukupnu magnetizaciju) nalaze u obe podrešetke, te da rezultujuće ponašanje potiče od nekompenzovanih antiferomagnetnih magnetnih momenata između (A) i [B] pozicija. Procenjenje vrednosti saturacione magnetizacije na temperaturama od 5 K i 300 K su date u tabeli 4.11. Ove vrednosti su dobijene ekstrapolacijom krive $M = f(1/H)$ u tački $1/H = 0$, pri $H \geq 30$ kOe gde se promena magnetizacije sa poljem može opisati linearnim karakterom. Vidimo da se magnetizacija ispitivanih nanočestica menja sa sastavom, odnosno sa koncentracijom indijuma kod indijum-cink feritnih čestica. Najveće vrednosti su zabeležene za polazni nedopirani ZnF₂O₄ sistem, a potom sa dodatkom indijuma, saturaciona magnetizacija pravilno opada kroz čitavu seriju uzoraka Zn_{1-x}In_xFe₂O₄. Ovo smanjivanje saturacione magnetizacije ukazuje da dodatak indijuma dovodi do strukturnih promena, tj. preraspodele jona (što rezultuju manjim brojem Fe³⁺(A)-O-Fe³⁺[B] interakcija), ali može dovesti i do magnetnog razblaženja (eng. *magnetic dilution*) u slučaju da indijum supstituiše ne samo cink nego i jone gvožđa [172]. Naročito veliki pad magnetizacije se

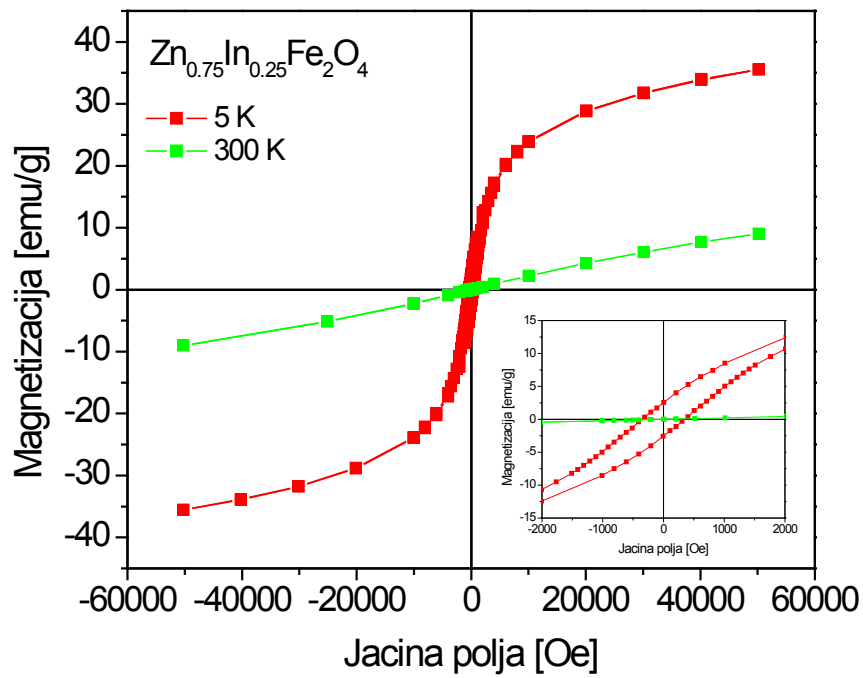
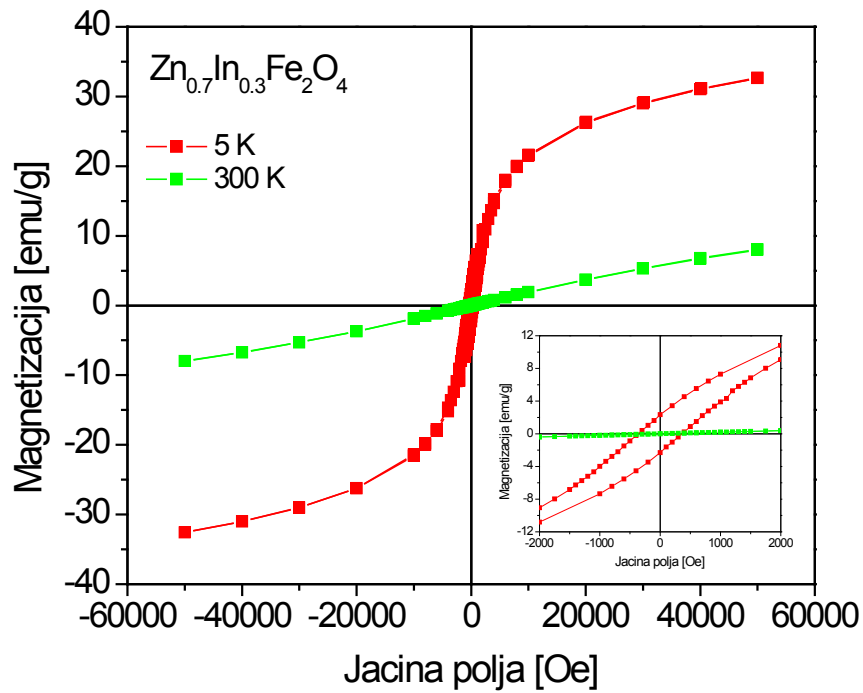
može uočiti kod $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ uzorka, gde je na osnovu XRD analize utvrđeno prisustvo sekundarne faze u vidu $\text{In}(\text{OH})_3$. Sekundarna faza bi mogla da se izdvaja na površini čestice stvarajući tako mrtav magnetni sloj (dead layer), što bi dovelo do smanjenja vrednosti magnetizacije [173].

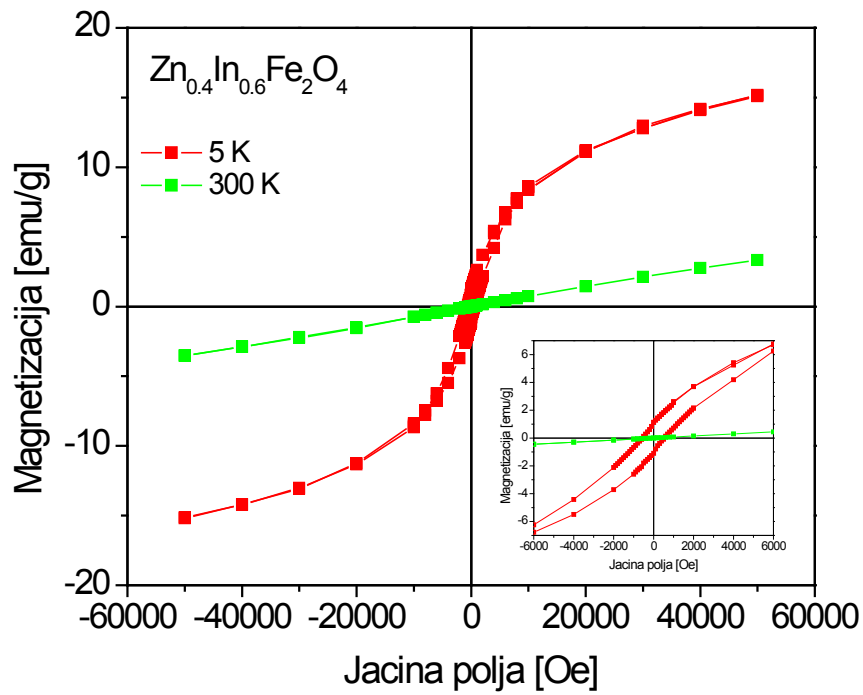
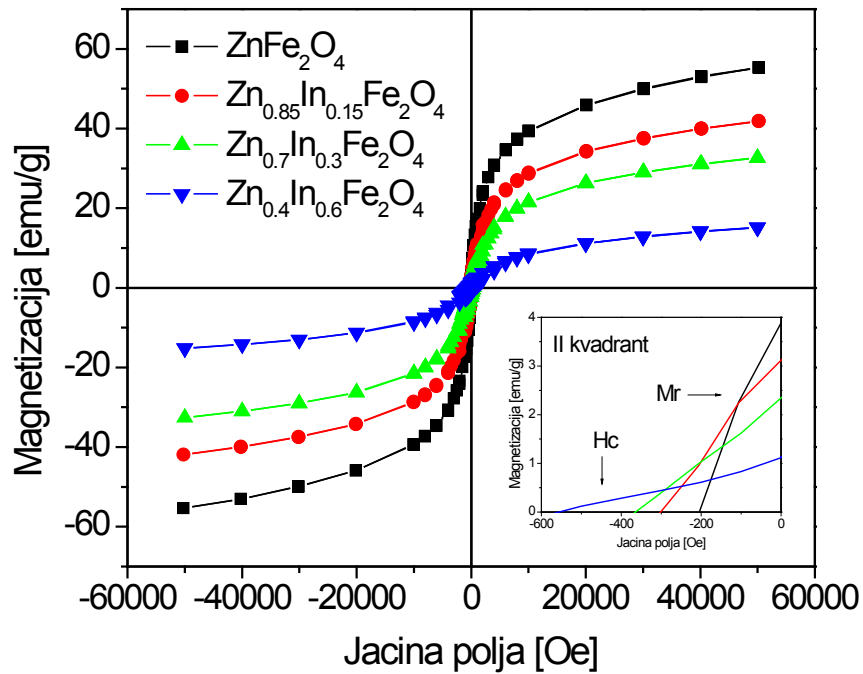
Tabela 4.11 Temperature blokiranja, T_B indijum-cink feritnih čestica, kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja

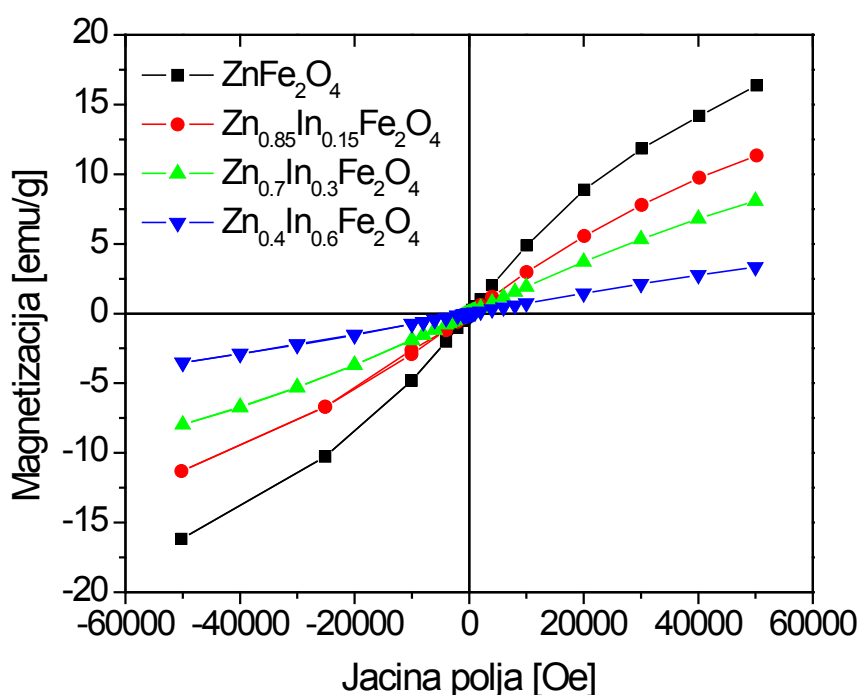
Uzorak	T_B [K]	T = 5 K			T = 300 K
		H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	M_s [emu/g]
ZnFe_2O_4	26	204.6	3.85	63.2	22.9
$\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$	27	301.4	3.12	48.2	16.5
$\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	27	339.9	2.89	45.2	15.02
$\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26	354.9	2.53	41.1	13.4
$\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	25	364.7	2.35	37.9	12.1
$\text{Zn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22	555.7	1.12	18.3	5.1

Međutim, osim strukturnih preraspodela, odnosno uticaja mogućih rasporeda Fe^{3+} , Zn^{2+} i In^{3+} jona u strukturi spinela na magnetne osobine ispitivanog sistema, i površinski efekti koji su naročito naglašeni kod nanočestica će svakako imati uticaja na rezultujuće magnetno ponašanje. Smanjenje magnetizacije nanočestičnih ferita zabeleženo je kod različitih feritnih sistema [50, 65, 174-176], a jedno od mogućih objašnjenja jeste spinsko kantovanje (iskošavanje spinova), odnosno nekolinearno spinsko uređenje na površini nanočestica. Ovakva nekolinearna struktura, koja je posledica površinskih efekata, dolazi do izražaja sa smanjivanjem veličine čestica, a takav trend je zabeležen kod $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica. Osim toga, ne postizanje saturacije pri polju jačine $H = 50$ kOe, je jasan pokazatelj nekolinearne spinske površine čestica [28-33]. Prisustvo neuređenih spinova na površini čestica je posledica prekinutih veza i narušene simetrije spinova koji su i najvećim delom smešteni upravo na površini nanočestica. Osim toga porast anizotropije, kao i gubitak uređenosti na velikom rastojanju takođe su uslov za nekolinearnu konfiguraciju površine. Spinsko kantovanje naročito dolazi do izražaja kod feritnih sistema u kojima su zastupljene interakcije super-izmene. U slučaju uvođenja nemagnetnih jona u strukturu spinela, može se desiti da se ovi joni smeste između magnetnih jona između kojih se odvija interakcija izmene, što će usloviti prekidanje veze, te slabljene ukupnih interakcija super-izmene, što se konačno odražava na smanjenje magnetizacije posmatranog sistema [165-167, 177-178]. Ovo bi moglo da objasni uočene efekte kod ispitivanog $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestičnog sistema.

Slika 4.38 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 KSlika 4.39 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K

Slika 4.40 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 KSlika 4.41 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 K

Slika 4.42 Histerezisne petlje uzorka $\text{Zn}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama od 5 K i 300 KSlika 4.43 Histerezisne petlje uzoraka $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturi $T = 5\text{ K}$



Slika 4.44 Histerezisne petlje uzoraka $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ na temperaturi $T = 300$ K

Vrednosti saturacione magnetizacije dobijene ekstrapolacijom $M(1/H)$ krive na temperaturi od 300 K, iskorišćene su za izračunavanje magnetnih momenata elementarne rešetke indijum-cink feritnih čestica. Na ovoj temperaturi, na osnovu oblika histerezisnih krivih, može se pretpostaviti prisustvo jednodomenskih neitereagujućih superparamagnetih čestica, gde svaka čestica, nezavisno, doprinosi ukupnom magnetnom momentu uzorka [126]. Koristeći relaciju:

$$\mu_{molekula} = \frac{M_s \cdot M}{N_A} \quad 4.7$$

gde je M_s – magnetizacija saturacije na temperaturi $T = 300$ K, M – molekulska masa uzorka, a N_A – Avogadrov broj ($N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ 1/mol), izračunati su magnetni momenti molekula, prikazani u tabeli 4.12. S obzirom da se elementarna rešetka spinela sastoji iz 8 molekulskih jedinica, vrednosti magnetnog momenta elementarne ćelije, tabela 4.12, su dobijene množenjem gornjeg izraza sa 8:

$$\mu_{elem.rešetke} = 8 \cdot \mu_{molekula} \quad 4.8$$

Tabela 4.12 Vrednosti magnetnih momenata elementarne rešetke nanočestičnih $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ uzoraka

Uzorak	M [g/mol]	d [nm]	$\mu_{molekula}$	$\mu_{elem.rešetke}$
$ZnFe_2O_4$	241.08	4.1	0.99 μ_B	7.91 μ_B
$Zn_{0.85}In_{0.15}Fe_2O_4$	248.51	2.9	0.73 μ_B	5.87 μ_B
$Zn_{0.8}In_{0.2}Fe_2O_4$	250.98	2.5	0.67 μ_B	5.36 μ_B
$Zn_{0.75}In_{0.25}Fe_2O_4$	253.46	2.4	0.61 μ_B	4.87 μ_B
$Zn_{0.7}In_{0.3}Fe_2O_4$	255.93	2.2	0.55 μ_B	4.44 μ_B
$Zn_{0.6}In_{0.4}Fe_2O_4$	270.75	/	0.25 μ_B	2 μ_B

Dobijene vrednosti magnetnih momenata elementarne rešetke pokazuju da sa dodatkom indijuma, dolazi do opadanja magnetnog momenta posmatranih čestica. S obzirom da ovi magnetni momenti odražavaju distribuciju magnetnih Fe^{3+} jona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta u strukturi spinela, može se zaključiti da dodatak indijuma ima značajan uticaj na redistribuciju pomenutih katjona unutar spinelne rešetke indijum-cink feritnih uzoraka.

4.3.4 MAGNETNE OSOBINE ITRIJUM-CINK FERITNIH PRAHOVA

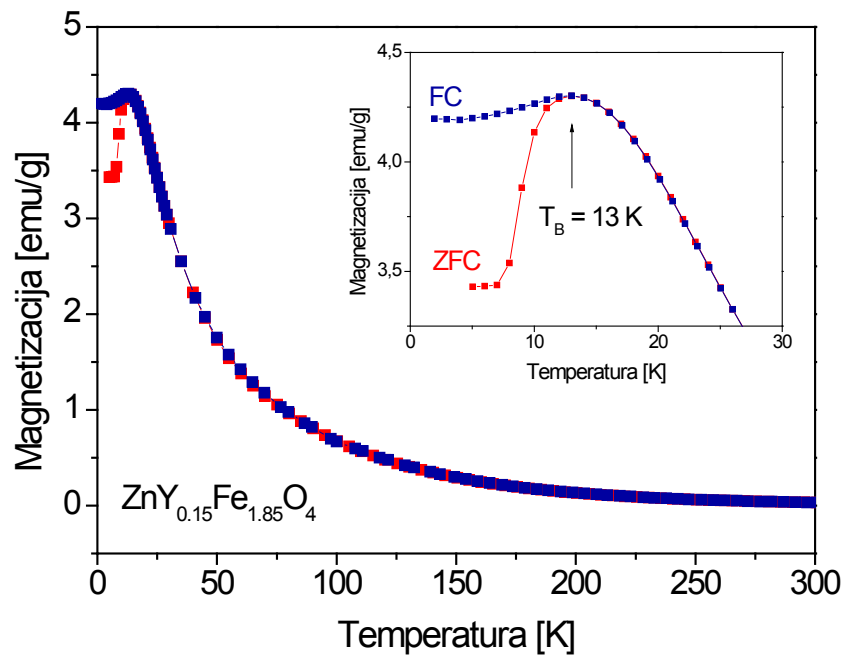
ZFC – FC krive magnetizacije uzoraka $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ i $ZnY_{0.3}Fe_{1.7}O_4$, snimane u polju jačine 100 Oe, prikazane su na slikama 4.45 i 4.46. Slično kao i kod serije uzoraka sa indijumom i ovde se uočava pojava pika na ZFC krivama koja ukazuje na to da su čestice u superparamagnetnoj fazi i da se svaka čestica može smatrati jednodomenskom. Međutim, za razliku od $ZnY_{0.15}Fe_{1.85}O_4$ uzorka, kod koga je prisutan blagi pik na FC krivi, kod uzorka $ZnY_{0.3}Fe_{1.7}O_4$, FC magnetizacija konstantno opada sa temperaturom. Trend konstantnog opadanja FC krive magnetizacije karakteristika je sistema neintereagujućih čestica bez naprežanja [126, 179]. Ono što je interesantno primetiti kod posmatranih uzoraka jeste da sa porastom veličine čestica, temperatura blokiranja opada. Ovakvo ponašanje je vrlo neuobičajeno, s obzirom da magnetna merenja izvršena na velikom

broju feritnih sistema ukazuje da temperatura blokiranja raste sa povećanjem veličine čestica [126]. Objašnjenje bi verovatno trebalo tražiti u eventualnoj katjonskoj inverziji, s obzirom da je pokazano da temperatura blokiranja veoma zavisi i od raspodele katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta [116, 177-180]. Uzimajući u obzir da su vrednosti temperature blokiranja vrlo bliske Néel-ovol temperaturi ($T_N = 10$ K) koja je karakteristična za normalnu spinelnu rešetku cink-ferita, moglo bi se pretpostaviti da dodatak itrijuma smanjuje težnju za inverzijom, favorizujući na taj način uređenje koje je blisko bulk obliku.

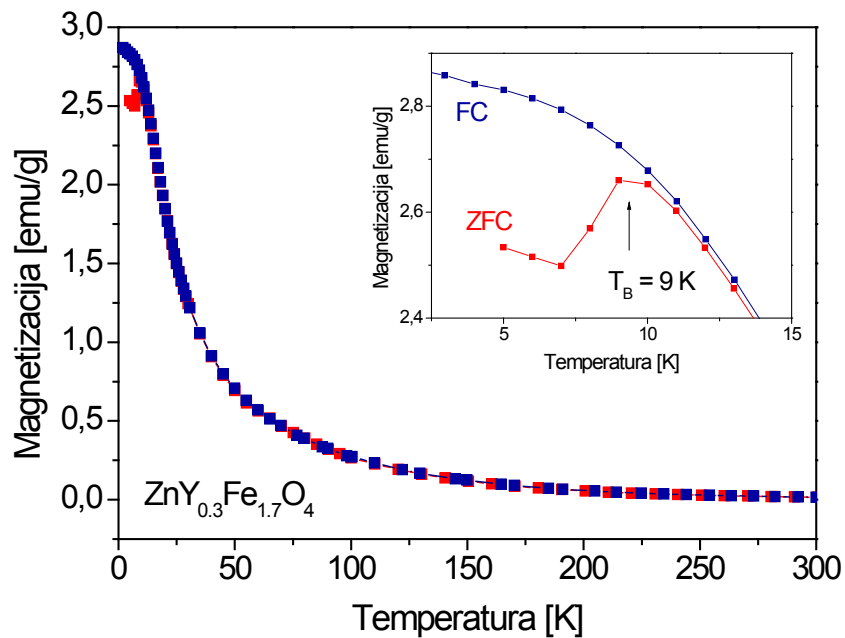
Konstanta anizotropije izračunata na osnovu relacije 4.6, pokazuje da za razliku od temperature blokiranja, sa porastom veličine čestica dolazi do očekivane promene, tj. konstanta anizotropije opada, tabela 4.13. U skladu sa ovim su i vrednosti koercitivnog polja, dobijene iz $M(H)$ krivih na temperaturi od 5 K, koja pokazuju da sa dodatkom itrijuma dolazi do smanjenja koercitivnog polja. U prilog ovome ide i pretpostavka o tome da itrijum stabilizuje Fe^{3+} na oktaedarskim mestima, čime se postiže stabilnija strukturna konfiguracija koja je praćena i manjim naprezanjima rešetke.

Tabela 4.13 Veličine čestica, d , temperature blokiranja, T_B i odgovarajuće vrednosti konstante anizotropije itrijum-cink feritnih čestica. Vrednosti koercitivno polja su dobijene pri temperaturi od 5 K

Uzorak	d [nm]	T_B [K]	H_c [Oe]	K [erg/cm ³]
ZnFe ₂ O ₄	4.1	26	204.6	$2.7 \cdot 10^6$
ZnY _{0.15} Fe _{1.85} O ₄	6.6	13	75.7	$3.3 \cdot 10^5$
ZnY _{0.3} Fe _{1.7} O ₄	7.3	9	57	$1.7 \cdot 10^5$



Slika 4.45 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije

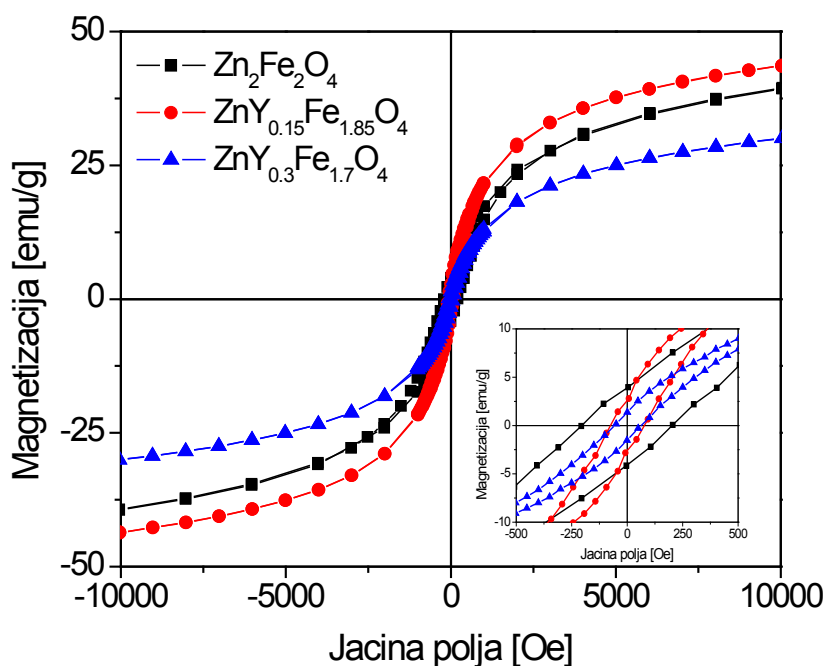


Slika 4.46 ZFC – FC krive magnetizacije uzorka $\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ u polju jačine 100 Oe. Isečak prikazuje temperaturu blokiranja, kao i razdvajanje ZFC – FC krivih magnetizacije

Promene magnetizacije sa poljem na temperaturi od 5 K kod uzoraka $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ i $\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$, prikazane su na slici 4.47. Na osnovu izgleda histerezisnih petlji može se uočiti da dodatak itrijuma utiče na sužavanje histerezisa, što je praćeno smanjenjem koercitivnog polja i remanentne magnetizacije, tabela 4.14. Razmatranja vezana za pojavu histerezisa kod serije uzoraka sa indijumom se mogu primeniti i u ovom slučaju, te se tako ireverzibilnost krivih može objasniti nekompenzovanim antiferomagnetnim momentima Fe^{3+} katjona na tetraedarskim i oktaedarskim pozicijama. S obzirom na sužavanje $M(H)$ krivih, može se pretpostaviti da se za itrijum-cink feritne čestice, inverzija katjona smanjuje u odnosu na čist cink ferit, ali i u odnosu na indijum ferite.

Tabela 4.14 Temperature blokiranja, T_B itrijum-cink feritnih čestica, kao i vrednosti koercitivnog polja, H_c i remanentne magnetizacije, M_r na temperaturi od 5 K; vrednosti saturacione magnetizacije, M_s dobijene su ekstrapolacijom krive $M(1/H)$ pri $1/H = 0$, u oblasti velikih polja

Uzorak	T_B [K]	T = 5 K			T = 300 K
		H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	M_s [emu/g]
ZnFe_2O_4	26	204.6	3.85	63.2	22.9
$\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$	13	75.5	2.9	66.5	22.4
$\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$	9	57	1.4	/	/



Slika 4.47 Histerezisne petlje uzoraka $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ na temperaturi T = 5 K

Interesantno je uočiti da dodatak itrijuma pozitivno utiče na ukupnu magnetizaciju sistema (u poređenju sa čistim cink feritom), povećavajući je. Međutim, ovakav trend ipak nije održan porastom koncentracije itrijuma i već kod uzorka $\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ dolazi do opadanja magnetizacije. Usled nepotpunih merenja sprovedenih kod itrijum-cink feritnih uzoraka, nemoguće je donositi neke opšte zaključke, niti predvideti ponašanje ovih materijala. Merenja magnetnih osobina, na način koji je primenjivan i kod svih ostalih ispitivanih sistema, su u potpunosti sprovedena samo na uzorku $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$, stoga je neophodno sprovesti detaljnija ispitivanja vezana za itrijum-cink feritne čestice, u cilju razumevanja njihovih vrlo zanimljivih osobina.

5. DISKUSIJA

5.1 UTICAJ VELIČINE ČESTICA NA STRUKTURU I MAGNETNE OSOBINE ZnFe_2O_4

Rentgenostruktorna analiza ZnFe_2O_4 praha, pokazala je da je niskotemperaturna metoda koprecipitacije rezultovala dobijanjem vrlo finih čestica spinelne strukture, veličine $d = 4,1$ nm. Povećanje konstante rešetke za ispitivani uzorak ZnFe_2O_4 u odnosu na normalni balk materijal, u kome se svi joni Zn nalaze na tetraedarskim pozicijama, a svi joni Fe na oktaedarskim, ukazuje ne samo na nanočestičnu prirodu sintetisanog praha nego i na moguću preraspodelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, te obrazovanje mešovitog spinela. Rezultati Raman spektroskopije, koji pokazuju da dolazi do udvajanja moda A_{1g} na dve trake pri vrednostima talasnih brojeva 647 cm^{-1} i 695 cm^{-1} , a koji se mogu pripisati tetraedarski koordiniranim Zn^{2+} i Fe^{3+} jona, respektivno, ide u prilog tvrdnji da je kod nanočestičnog cink ferita došlo do katjonske inverzije. U stvari, vrednosti inverzije procenjene na osnovu Raman spektroskopije se odlično slažu sa onima dobijenim i Mössbauer spektroskopije i impliciraju da se kod nanočestičnog ZnFe_2O_4 pripremljenog metodom koprecipitacije ($d = 4,1$ nm) može očekivati inverzija od čak 70%, tj. da se oko 70% Fe^{3+} jona nalazi u tetraedarskim pozicijama.

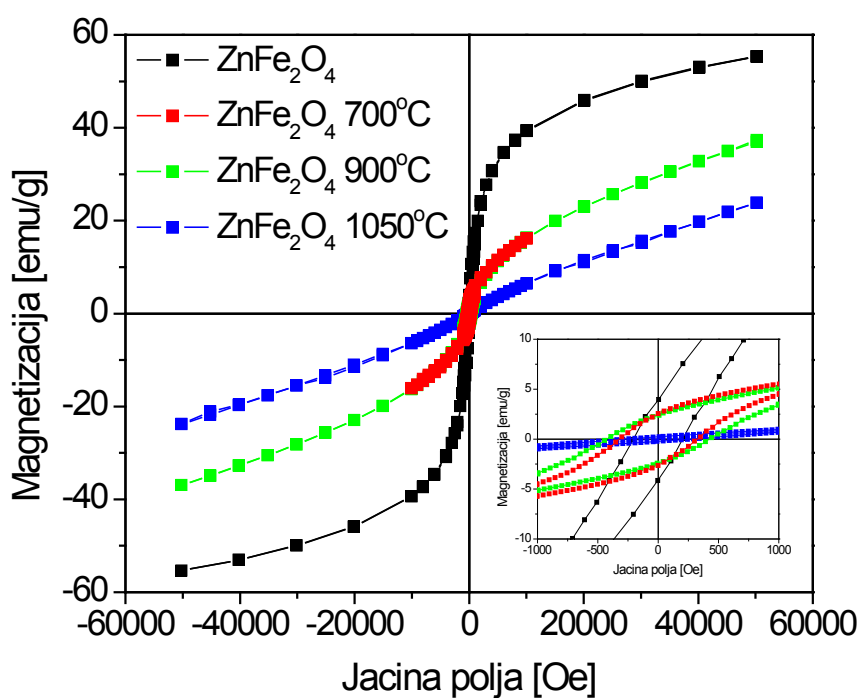
Ova inverzija katjona ima veliki uticaj na magnetne osobine cink ferita, s obzirom da magnetne osobine spinelnih feritnih materijala potiču od spin magnetnih momenata nesparenih 3d elektrona koji su međusobno povezani preko atoma kiseonika u interakcijama super izmene. Magnetni momenti jona su paralelni jedan u odnosu na drugi unutar posmatrane podrešetke, dok su same podrešetke (A i B) međusobno antiparalelno orijentisane. S obzirom da je podrešetka A (tetraedarska mesta) zaposednuta isključivo nemagnetnim jonima cinka, cink feriti u obliku komada materijala su paramagnetni na sobnoj temperaturi, a antiferomagnetni na temperaturama ispod Néel-ove, koja je za dati materijal $T_N = 10$ K. Međutim, stepen inverzije i posledično magnetne osobine se značajno menjaju kada je cink ferit pripremljen u formi nanočestica [12, 45-48].

Za sisteme u kojima su u jednoj ili u obe podrešetke nasumično raspoređeni magnetni joni, različiti vidovi interakcije između njih se mogu registrovati. Među mogućim interakcijama, $\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ se smatraju najjačim i to su tzv. A-B interakcije. Potom slede B-B i A-A interakcije, gde se transfer spinova preko kiseonikovih jona odvija između katjona na istim pozicijama. Kombinacija ovih interakcija zabeležena u feritima gde je došlo do inverzije katjona, može dovesti do antiferomagnetnog uređenja, ferimagnetnog uređenja, stanja spinskog stakla ili neuređenih faza [npr. 10, 19, 51]. Eksperimentalni

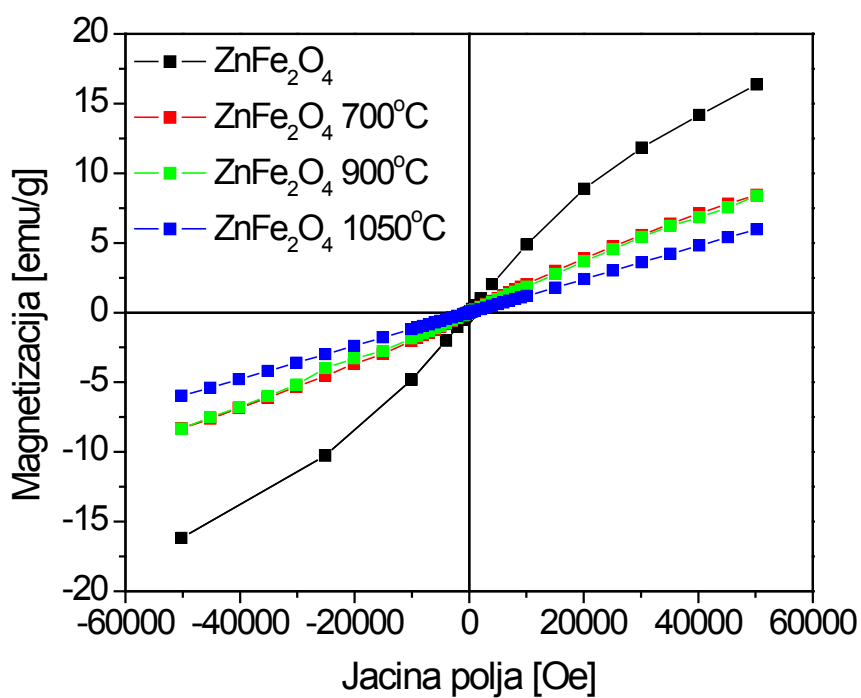
rezultati dobijeni na spinelnim feritima potvrđuju ovako bogatu varijaciju magnetnog uređenja koje se menja od klasičnog feromagnetnog do stanja spinskog stakla [47].

U slučaju nanočestičnog ZnFe_2O_4 prikazanog u ovom radu, magnetno ponašanje se može pripisati interakcijama super-izmene $\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ koje se javljaju kao posledica katjonske inverzije. Rezultati magnetnih merenja na sobnoj temperaturi su pokazala da je magnetizacija daleko od saturacije čak i pri poljima jačine 5 T i da pri $H \geq 3$ T nastavlja da raste linearno sa poljem. Ovo se može pripisati superparamagnetnom karakteru nanočestica, koje zahtevaju velika polja saturacije s obzirom na termičke fluktuacije njihovih magnetnih momenata. Pojava histerezisa i izostanak saturacije pri $T = 5$ K kod nanočestičnog cink ferita se može pripisati ferimagnetno uređenom jezgri i prisustvu nekolinearnih spinova na površini. Naime, kod nanočestica sa velikim udelom površine u odnosu na zapreminu, najveći broj atoma, a time i spinova se nalazi na površini. Usled prekinutih veza i narušene simetrije, ovi površinski spinovi imaju nelinearnu konfiguraciju u odnosu na magnetno uređeno jezgro. Takvi nelinearni, kantovani (iskošeni) spinovi usloviće potrebu za većim poljima neophodnim za njihovo usmeravanje u pravcu polja. Velike vrednosti magnetizacije nanočestičnog cink ferita u odnosu na odgovarajući balk se mogu pripisati katjonskoj inverziji, koja je dovela do nekompensovanih magnetnih momenata uslovljenih nejednakim brojem Fe^{3+} jona na tetraedarskim i oktaedarskim mestima, što je rezultovalo ferimagnetnim uređenjem.

Pojava histerezisa i kod kalciniranih cink feritnih čestica ukazuje da i kod ovih sistema dolazi do ferimagnetnog uređenja, kao posledica inverzije katjona. Međutim, rezultati magnetnih merenja pokazuju da magnetizacija opada sa porastom veličine čestica (tj. sa porastom temperature kalcinacije), slike 5.1 i 5.2, kao i da se na sobnoj temperaturi ponašanje kalciniranih uzoraka približava paramagnetnom.

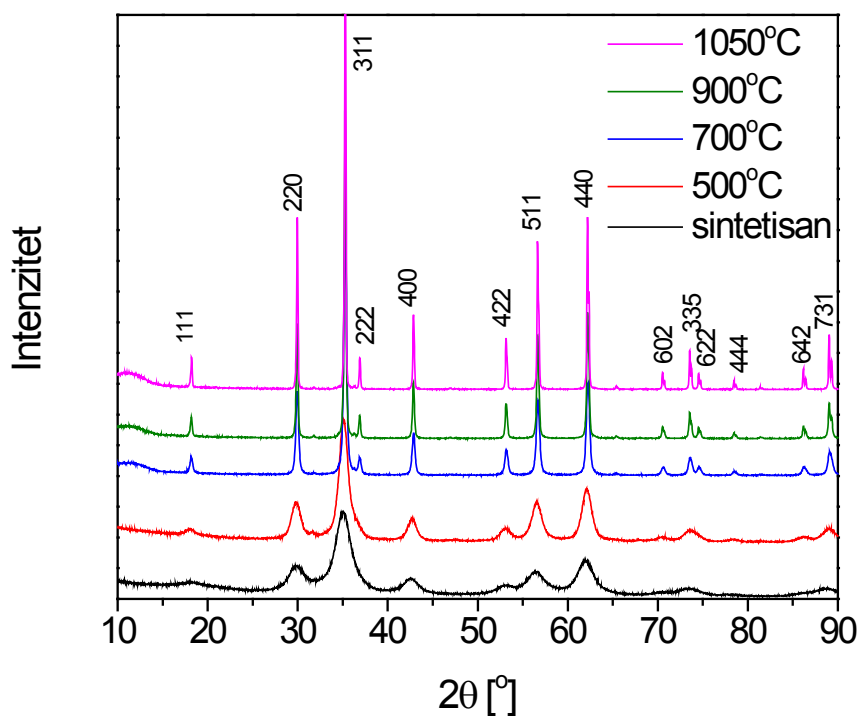


Slika 5.1 Histerezisne petlje pri $T = 5$ K, polaznog ZnFe_2O_4 kao i ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama



Slika 5.2 Histerezisne petlje pri $T = 300$ K, polaznog ZnFe_2O_4 kao i ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama

Opadanje magnetizacije sa veličinom čestica, jasno ukazuje da veće čestice ZnFe_2O_4 imaju manji faktor inverzije u poređenju sa manjim česticama. Ovo je i potvrđeno rezultatima Mössbauer spektroskopije, prikazanih u poglavlju 4.2.2. Generalno, kako veličina čestica opada tako površinski efekti postaju veoma značajni [181]. U slučaju nanočestica veliki odnos površine prema zapremini dovodi do naprezanja u rešetki te stvaranja defekata u blizini površine čestice. Povećani napon u blizini površine čestice može da dovede do smanjivanja energetske razlike između dve stabilne konfiguracije (uređena struktura i delimično inverzna struktura) te stoga favorizuje inverziju, tj. prelaz iz jedne konfiguracije u drugu. Sa druge strane, porast stepena kristaličnosti rešetke sa porastom veličine čestica, slika 5.3, dovodi do smanjivanja površinskog napona posmatranog sistema. Sa porastom veličine čestica, površinski efekti manje dolaze do izražaja, pa se težnja ka inverziji se smanjuje [182].



Slika 5.3 Rentgenogrami polaznog ZnFe_2O_4 uzorka kao i uzoraka ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama

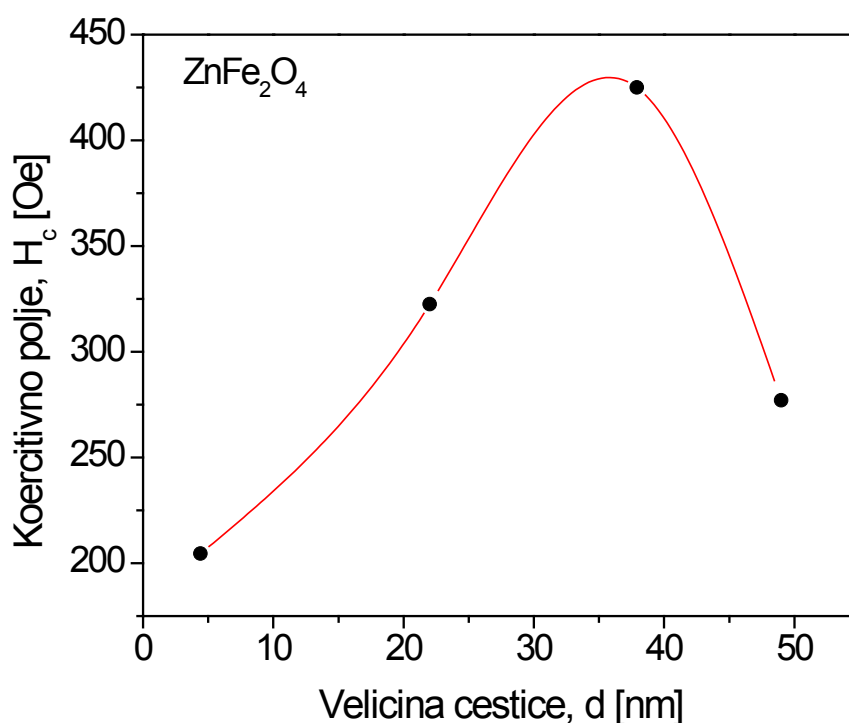
Atif i saradnici [117] su pokazali da se smanjivanjem jedinične ćelije spinela, tj. opadanjem parametra rešetke, stabilizuje težnja za inverzijom. Opadanje veličine konstante rešetke sa zagrevanjem kod ispitivanih cink ferita ide u prilog ovoj tvrdnji. U tabeli 4.2, jasno se vidi da se nagla promena parametra rešetke javlja pri kalcinaciji čestica na $T = 500^\circ\text{C}$, a da

potom ostaje prilično ujednačena. Naime, kalcinacijom na $T = 500^{\circ}\text{C}$ primećeno je izdvajanje male količine ZnO, i ta faza se javlja prilikom kalcinacije i na višim temperaturama. Izdvajanje ove faze svakako će se odraziti na promenu veličine parametra rešetke. Imajući u vidu da je radijus Zn^{2+} jona veći u odnosu na radijus Fe^{3+} jona, smanjivanjem količine jona cinka u rešetki spinela doći će do kontrakcije rešetke, pa će se samim tim i parametar rešetke smanjiti. Međutim, s obzirom da Raman spektroskopija nije bila u mogućnosti da registruje ovu fazu, a takođe i XRD analiza pokazuje da je ona prisutna u vrlo malim količinama, može se smatrati da će dominantniji uticaj na promene osobina posmatranih kalciniranih sistema imati pre svega raspodela katjona između tetraedarskih i oktaedarskim mesta, nego prisustvo ZnO faze u tragovima. Zapravo, s obzirom da količina ove faze ostaje prilično ujednačena pri kalcinacijama na različitim temperaturama, može se smatrati da će ona samo inicijalno imati uticaj na promenu ispitivanih fizičkih veličina (kod uzorka kalcinisanog na 500°C), a potom se njen uticaj može zanemariti.

Prema tome, promene u veličini konstante rešetke i vrednosti magnetizacije se mogu diskutovati u vezi sa promenama u sastavu cink feritnih nanočestica (pojava sekundarne faze ZnO) kao i promenom strukturnog uređenja (uslovljenog promenom stepena inverzije). Na osnovu eksperimentalnih rezultata, proces menjanja strukture nanočestičnih cink feritnih prahova tokom zagrevanja se može posmatrati kroz dva procesa:

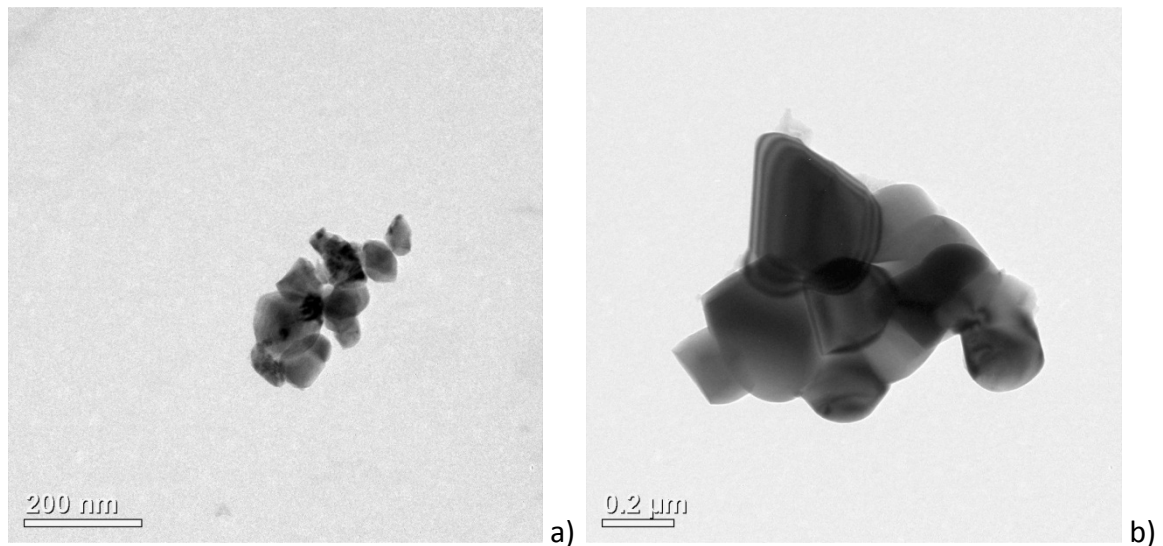
- Na nižim temperatura pri kojima još uvek ne dolazi do značajnijeg rasta čestica (kalcinacijom na $T = 500^{\circ}\text{C}$ veličina čestica iznosi 7,1 nm), strukturno uređenje je uslovljeno pojavom sekundarne faze, ZnO. Sekundarna faza ima mali uticaj na promenu vrednosti magnetizacije (nemagnetna faza), ali ima veliki uticaj na veličinu konstante rešetke nestehiometrijskog cink ferita. Time se i objašnjava nagli pad konstante rešetke.
- Zagrevanjem na višim temperaturama, kalcinacija dovodi do značajnijeg rasta čestica, ali i obezbeđuje dovoljnu energiju za preraspodelu jona Zn u tetraedarska mesta, pa se struktura preuređuje u smislu da se katjoni raspoređuju između oktaedarskih i tetraedarskih pozicija na način koji dovodi do sređivanja strukture, tj. stepen inverzije se sa zagrevanjem smanjuje i teži se strukturi normalnog spinela. Ovaj proces preraspodele katjona između intersticijalnih mesta spinelne rešetke rezultuje smanjivanjem magnetizacije posmatranog cink ferita, ali ima neznatan uticaj na promenu parametra rešetke.

Ono što je interesantno primetiti jeste promena vrednosti koercitivnog polja kalciniranih uzoraka ZnFe_2O_4 u funkciji veličine čestica, slika 5.4. Naime, pojava pika na dijagramu zavisnosti $H_c = f(d)$ se može dovesti u vezu sa prelaskom iz jednodomske u višedomensku strukturu, tj. sa postizanjem kritične veličine čestice, D_c , iznad koje čestice prestaju da postoje kao jednodomske. S obzirom da rezultujuće histerezisne petlje odražavaju doprinos kako velikih tako i malih čestica koje se nalaze u uzorku, moguće je da pri datim uslovima zagrevanja na temperaturama između 900°C i 1050°C , čestice rastu do veličina čija prosečna vrednost zapravo odgovara kritičnoj veličini čestica posmatranog sistema.



Slika 5.4 Promena koercitivnog polja sa veličinom čestica ZnFe_2O_4 kalciniranih na različitim temperaturama

Sa druge strane, TEM analiza je pokazala da se kod kalciniranih cink feritnih uzoraka ne mogu zanemariti međučestične interakcije, pa se moguće objašnjenje ovog pika može nalaziti upravo u ovim interakcijama, slika 5.5.



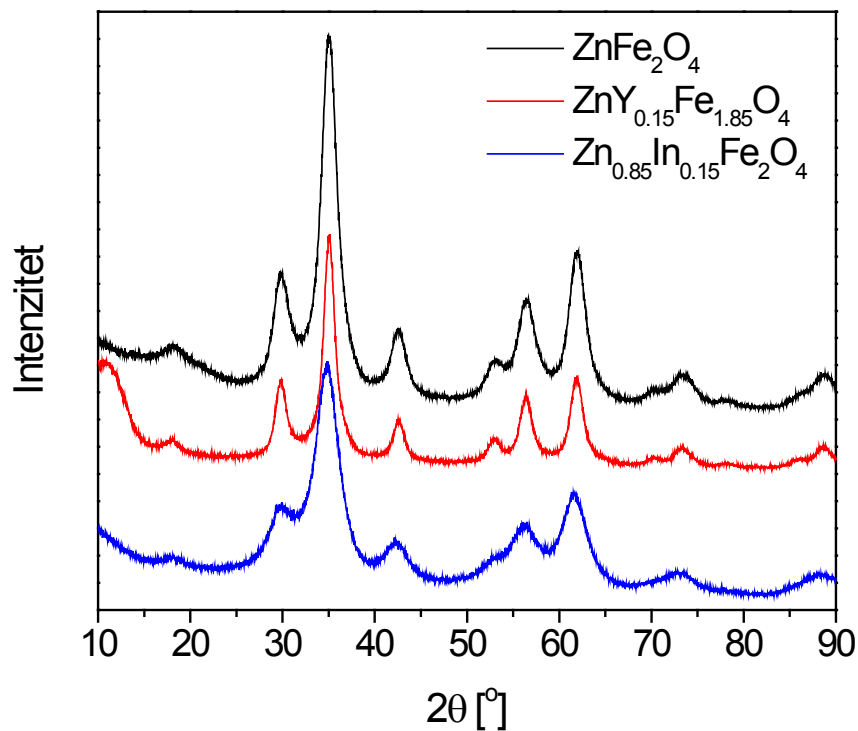
Slika 5.5 TEM mikrografi cink ferita kalciniranih na 900°C (a) i 1050°C (b)

Prema tome, kalcinacija cink feritnih uzoraka, pripremljenih metodom koprecipitacije, dovodi do očekivanog rasta čestica, kao i do sređivanja strukture, u smislu smanjivanja stepena inverzije, što za direktnu posledicu ima opadanje magnetizacije i slabljenje magnetnih osobina termički tretiranih cink ferita.

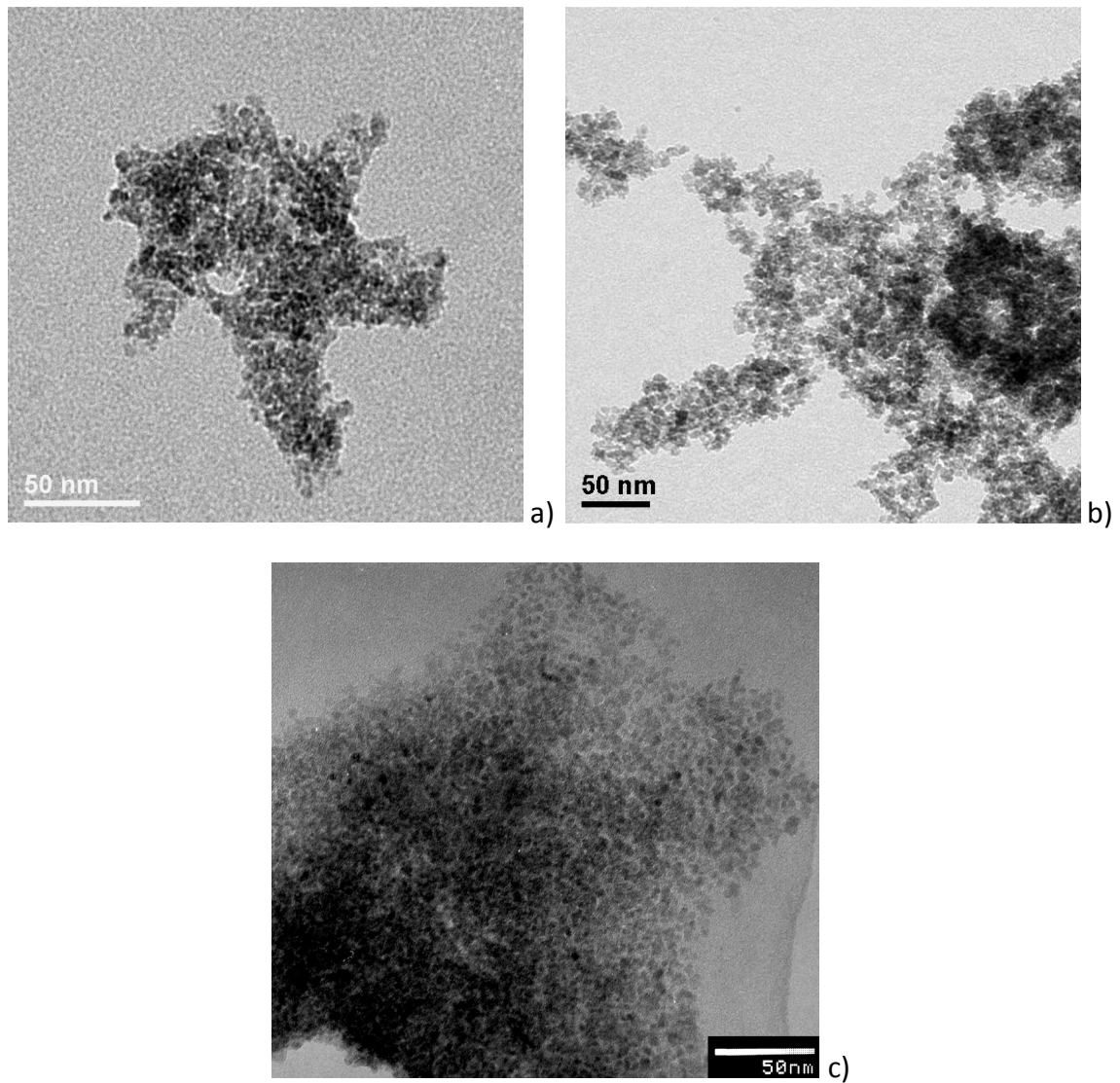
5.2 UTICAJ ITRIJUMA I INDIJUMA NA STRUKTURU I MAGNETNE OSOBINE $ZnFe_2O_4$

Uticaj dodatka različitih katjona na strukturne i magnetne osobine cink feritnih nanoprahova, ispitivan je kod serije uzoraka sa indijumom, $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.45$ i 0.6) i uzoraka sa itrijumom, $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.3$ i 0.6). Na osnovu rezultata iznetih u poglavlju 4 može se zaključiti da korišćeni joni indijum i itrijum, imaju suprotan efekat na strukturne karakteristike nanočestičnih ferita, slika 5.6. Dok indijum utiče na smanjenje veličine čestica, itrijum sa druge strane dovodi do rasta cink-feritnih čestica. Osim toga, kod uzoraka sa itrijumom moguće je formirati čist čvrsti rastvor u celom opsegu korišćenih koncentracija, dok kod uzoraka sa indijumom to nije slučaj, pa dolazi do izdvajanja sekundarne faze, $In(OH)_3$. Razloge ovome verovatno treba tražiti u

samoj sintezi feritnih čestica, gde dodatak itrijuma u rastvor Fe^{3+} i Zn^{2+} jona, povećava stopu reakcije te pospešuje formiranje visoko kristalnih nanočestičnih prahova cink-ferita. Sa druge strane, indijum inhibira faznu transformaciju što rezultuje malom kristaličnošću prahova dopiranih sa indijumom. Međutim, ono što je interesantno primetiti jeste da dodatak i indijuma i itrijuma ima pozitivan efekat na raspodelu veličina čestica, čineći je uniformnijom, što potvrđuju i TEM rezultati prikazani na slici 5.7.



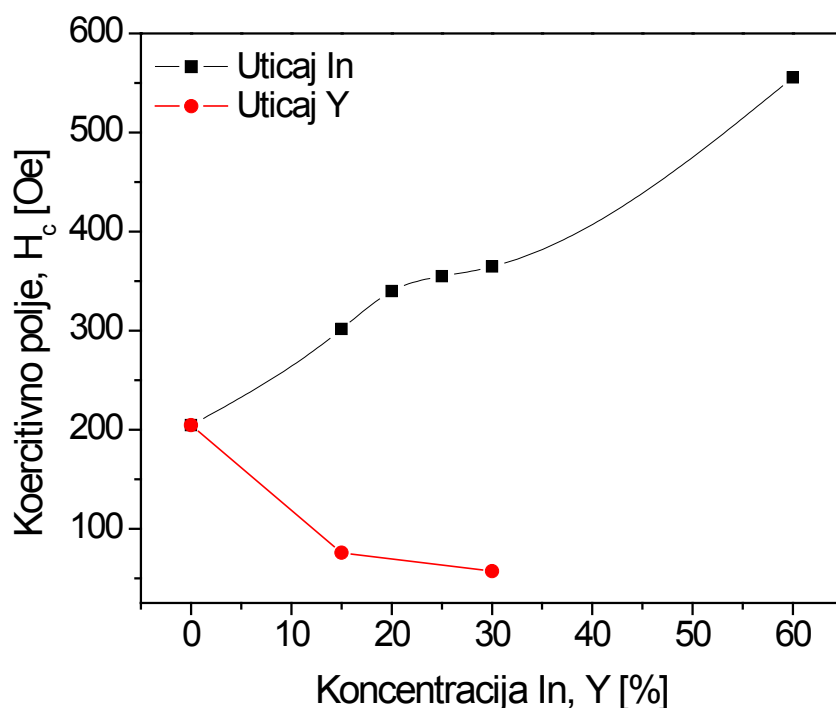
Slika 5.6 Uticaj dodatka različitih jona na spinelnu strukturu cink-feritnih nanočestica



Slika 5.7 TEM mikrografi: a) ZnFe_2O_4 , b) $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ i c) $\text{Zn}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanočestica

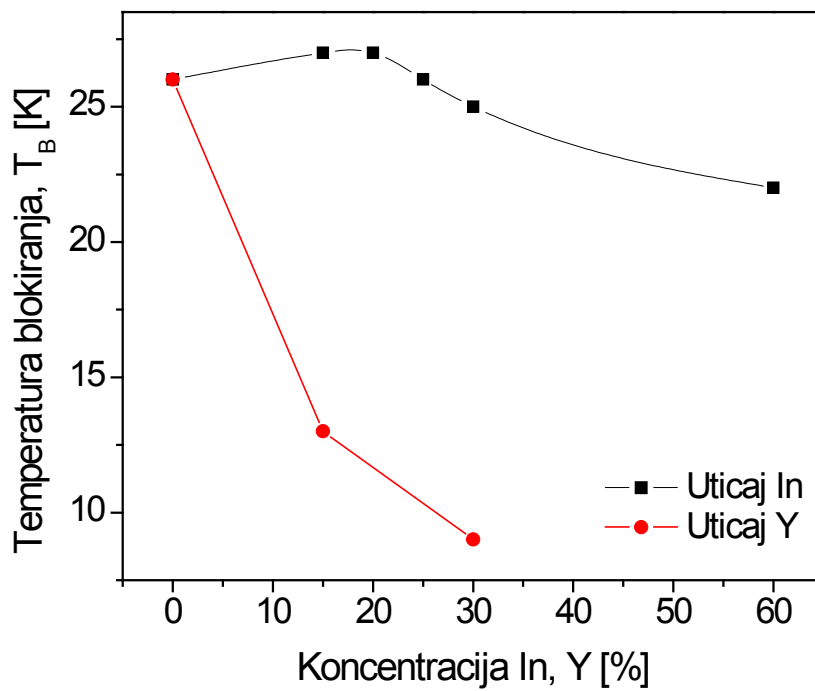
Usled smanjivanja veličine čestica dodatkom indijuma, naročito dolaze do izražaja površinski efekti kao i efekti konačne veličine čestica. Ovi površinski efekti utiču na smanjenje magnetizacije kod većine feritnih sistema [175-179]. Magnetna merenja In-cink feritnih uzoraka su pokazala da sa porastom koncentracije indijuma, dolazi do opadanja magnetizacije, dok pojava histerezisa ukazuje da i kod $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ uzoraka postoji ferimagnetno uređenje. Smanjenje magnetizacije je posledica kako katjonske raspodele između tetraedarskih i oktaedarskih mesta (koja je potvrđena u nanočestičnom sistemu ZnFe_2O_4 prikazanom u ovom radu), tako i smanjenja veličine čestica uslovljenih dodatkom indijuma. Smanjivanje saturacione magnetizacije sa porastom koncentracije indijuma, pokazuje da dodatak indijuma dovodi do strukturnih promena, tj. do preraspodele jona na način koji rezultuje smanjivanjem broja A-B interakcija, ali i da može

doći do magnetnog razblaživanja u slučaju da indijum supstituiše ne samo jone Zn^{2+} nego i Fe^{3+} jone. Smanjivanje broja A-B interakcija je potvrđeno i u Mössbauerovim merenjima, gde je pokazano da se dodatkom indijuma smanjuje hiperfino polje H_n , a smanjenje polja će rezultovati i smanjenjem saturacione magnetizacije shodno Marshall-ovoj relaciji, $H_n = A \cdot M_s$ [183]. Naročito veliki pad saturacione magnetizacije je registrovan kod uzorka $Zn_{0.4}In_{0.6}Fe_2O_4$, gde je na osnovu XRD analize utvrđeno prisustvo sekundarne faze u vidu $In(OH)_3$. Sekundarna faza bi mogla da se izdvaja na površini čestice stvarajući tako mrtav magnetni sloj (eng. *dead layer*), što bi dovelo do smanjenja vrednosti magnetizacije [69]. Osim toga, smanjenje magnetizacije je uslovljeno i redukovanjem dimenzija, što implicira da je magnetno stanje čestica značajno modifikovano površinskim efektima. Prekinuta simetrija na površini čestica, kao i nezasićene veze stvaraju uslove za pojavu nekolinearnog uređenja površinskih spinova. Prisustvo defekata u blizini površine čestice usloviće i veliko naprezanje rešetke. Ovo naprezanje praćeno je porastom anizotropije uzorka, što je upravo i zabeženo kod serije uzoraka sa indijumom. Porast koncentracije indijuma utiče na smanjenje veličine zrna, a kao rezultat ovog redukovanja dimenzija dolazi do porasta konstante magnetokristalne anizotropije, kao i porasta koercitivnog polja, slika 5.8. Smanjenje veličine čestica utiče i na opadanje temperature blokiranja kroz čitavu seriju uzoraka sa indijumom, slika 5.9.

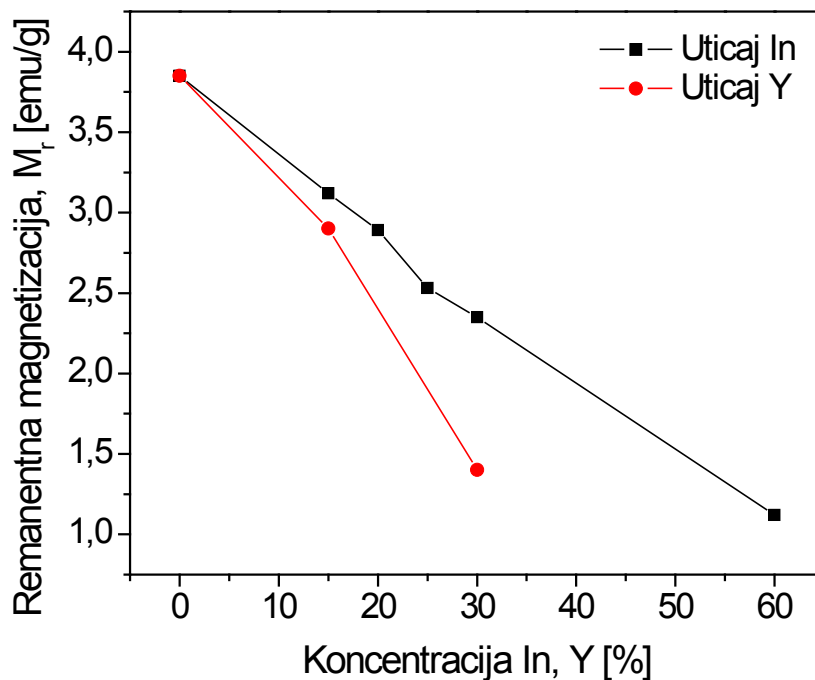


Slika 5.8 Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na promene koercitivnog polja kod materijala na bazi cink ferita

Magnetna merenja Y-cink feritnih čestica su pokazala da pojava histerezisa kao i izostanak saturacije ukazuje na ferimagnetni karakter ispitivanog sistema uz postojanje izvesnog stepena nekolinearne strukture prisutne na površini ovih nanočestica. Međutim, za opisivanje promena magnetizacije od polja kao i trenda promene kod Y-cink feritnih čestica potrebna su dodatna ispitivanja i merenja. Pokazano je da dodatak itrijuma u procentu od 15% utiče na povećanje saturacione magnetizacije u odnosu na čist cink ferit, međutim takav trend nije održan i daljim porastom koncentracije itrijuma, vrednost M_s opada. Porast magnetizacije je verovatno posledica strukturnih promena uslovljenih dodatkom itrijuma, te postojanja kao i kod ostalih ispitivanih čestica delimično inverzne strukture. Međutim, za razliku od serije uzoraka sa indijumom, koji utiče na smanjenje veličine čestica, što dovodi do značajnih površinskih efekata, naprezanja rešetke kao i velikog stepena nesređenosti strukture, kod uzoraka sa itrijumom može se pretpostaviti da dodatak itrijuma utiče na postizanje energetski povoljnije, tj. uređenije strukture. Ovo pre svega proističe iz razmatranja ZFC-FC krivih magnetizacije, gde je uočljivo opadanje temperature blokiranja sa dodatkom itrijuma. Dodatak itrijuma utiče na porast veličine čestica, pa je ovo opadanje T_B neočekivano ponašanje. Naime, istraživanja su pokazala da veće čestice poseduju veću energiju anizotropije, a samim tim i višu temperaturu blokiranja [184-186]. Međutim, i raspodela katjona takođe ima velikog uticaja na vrednosti temperature blokiranja. Prema tome, opadanje temperature blokiranja sa dodatkom itrijuma se ne može razmatrati sa stanovišta uticaja veličine čestica, nego pre svega kao uticaj raspodele katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta uslovljene dodatkom itrijuma. S obzirom da se ova temperatura približava Néel-ovoj temperaturi od 10 K, karakterističnoj za normalnu spinelnu rešetku $ZnFe_2O_4$, može se pretpostaviti da itrijum stabilizuje Fe^{3+} na oktaedarskim mestima, smanjujući na taj način težnju za inverzijom. Stabilizacijom Fe^{3+} na oktaedarskim mestima, postiže se struktura koja se približava ravnotežnoj, a koju karakteriše minimum naprezanja, što je i u skladu sa izračunatim konstantama anizotropije koje su rad red veličine manje nego kod polaznog $ZnFe_2O_4$.



Slika 5.9 Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na vrednosti temperature blokiranja kod materijala na bazi cink ferita



Slika 5.10 Uticaj koncentracije indijuma i itrijuma na promenu remanentne magnetizacije kod materijala na bazi cink ferita

Prema tome, dok kod serije uzoraka sa indijumom, porast koncentracije indijuma utiče na smanjenje veličine zrna, što se odražava na porast konstante magnetokristalne anizotropije, a time i koercitivnog polja, kod uzoraka sa itrijumom, povećanje veličine čestica sa porastom koncentracije, rezultuje smanjenjem naprezanja rešetke, te opadanjem koercitivnog polja, slika 5.8. Što se tiče vrednosti remanente magnetizacije, kod obe serije uzoraka je zabeležen trend konstantnog opadanja sa porastom koncentracije, slika 5.10. Vrednosti remanentne magnetizacije kod Y-cink feritnih čestica su niže u odnosu na In-cink ferite, što zajedno sa nižim vrednostima koercitivnog polja ukazuje da dodatak itrijuma u strukturu cink feritnih čestica rezultuje dobijanjem magnetno mekših materijala.

6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisani su uzorci spinela cink ferita, $ZnFe_2O_4$ kao i spinela cink ferita u kojima je izvršena delimična zamena katjona jonima indijuma, $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ i itrijuma, $ZnY_xFe_{2-x}O_4$. Primenom različitih metoda karakterizacije, dobijeni su rezultati na osnovu kojih se može zaključiti sledeće:

- Rentgenostrukturalna analiza $ZnFe_2O_4$ praha, pokazala je da se primenom jednostavne metode koprecipitacije mogu dobiti vrlo fine čestice spinelne strukture, veličine na nanoskali, $d = 4,1$ nm. Povećanje konstante rešetke dobijenog uzorka $ZnFe_2O_4$ u odnosu na normalni mikrokristalni spinel, u kome se svi joni cinka nalaze na tetraedarskim pozicijama, a svi joni gvožđa na oktaedarskim, ukazuje ne samo na nanočestičnu prirodu sintetisanog praha nego i na preraspodelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta.
- Rezultati TEM analize kao i meranja specifične površine su pokazali da je sintetisani prah $ZnFe_2O_4$ aglomerisan sa visokom vrednošću specifične površine od oko 220 m²/g.
- Rezultati Raman spektroskopije, koji pokazuju da dolazi do razdvajanja moda A_{1g} na dve trake pri vrednostima talasnih brojeva od 647 cm⁻¹ i 695 cm⁻¹, a koji se mogu pripisati tetraedarski koordiniranim jonima Zn^{2+} i Fe^{3+} , respektivno, ide u prilog tvrdnji da je kod nanočestičnog cink ferita došlo do katjonske inverzije.
- Rezultati Mössbauer spektroskopije, koji su u veoma dobroj saglasnosti sa prethodnim razmatranjima, ukazuju da je kod nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ došlo do katjonske inverzije, odnosno da se joni Fe^{3+} nalaze i u tetraedarskim i u oktaedarskim pozicijama.
- Ova inverzija katjona, kao i sama nanostrukturalna priroda čestica imaju veliki uticaj na magnetne osobine cink ferita. Magnetizacija nanostrukturalnog $ZnFe_2O_4$ prikazanog u ovom radu je veća u odnosu na vrednost mikrokristalnog cink ferita. Porast magnetizacije nanočestičnog cink ferita može se pripisati katjonskoj inverziji, koja je dovela do nastanka nekompensovanih magnetnih momenata uslovljenih nejednakim brojem Fe^{3+} jona na tetraedarskim i oktaedarskim mestima, usled čega je došlo do ferimagnetnog uređenja.
- Rezultati magnetnih merenja na sobnoj temperaturi su pokazali da je magnetizacija daleko od saturacije čak i pri dejstvu magnetnih polja jačine 5 T, što se može pripisati superparamagnetnom karakteru nanočestica, kao i njihovoj jednodomenskoj prirodi.

- Pojava histerezisne petlje i izostanak saturacije pri temperaturi od $T = 5$ K kod nanočestičnog cink ferita se može pripisati ferimagnetno uređenom jezgru i prisustvu nekolinearnih spinova na njihovoj površini, koji zahtevaju znatno veća polja za njihovo usmeravanje.

Ispitivanjem uticaja efekta zagrevanja na veličinu čestica, strukturu i osobine ZnFe_2O_4 prahova, može se zaključiti sledeće:

- Rentgenostruktorna analiza ZnFe_2O_4 uzoraka kalciniranih na različitim temperaturama (500°C , 700°C , 900°C i 1050°C) je pokazala da zagrevanjem polaznog praha dolazi do povećanja njegove kristalčnosti kao i do porasta primarnih čestica.
- Rezultati TEM analize su pokazali da je mehanizam odgovoran za rast čestica srastanje (koalescencija) čestica usled povećanja brzine difuzije u čvrstoj fazi, pri čemu materijal smanjuje svoju slobodnu energiju, redukujući površinu nanočestica. Smanjenje specifične površine praha sa porastom temperature kalcinacije dodatno potvrđuje ovaj zaključak.
- Konstanta rešetke se smanjuje sa zagrevanjem i ovo se može pripisati promeni stepena inverzije kod kalciniranih cink ferita. Naime, zagrevanjem na višim temperaturama, kalcinacija dovodi do značajnijeg rasta čestica, ali i obezbeđuje dovoljnu energiju za preraspodelu jona Zn u tetraedarska mesta, pa se struktura preuređuje tako da se katjoni raspoređuju između oktaedarskih i tetraedarskih pozicija na način koji dovodi do sređivanja strukture, tj. stepen inverzije katjona se smanjuje sa zagrevanjem i teži se strukturi normalnog spinela.
- Zagrevanjem praha cink ferita na $T = 500^\circ\text{C}$ primećeno je izdvajanje i male količine ZnO, koja ostaje prisutna prilikom kalcinacije i na višim temperaturama. S obzirom da se primenom Raman spektroskopije ova faza nije mogla registrovati, može se smatrati da je faza ZnO prisutna u tragovima, te da dominantni uticaj na promene osobina posmatranih kalciniranih sistema ima pre svega raspodela katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mesta.
- Rezultati magnetnih merenja pokazuju da magnetizacija opada sa porastom veličine čestica cink ferita. Opadanje magnetizacije je posledica gubitka jona Fe^{3+} na tetraedarskim mestima, što dovodi do slabljenja (A)-[B] interakcije superizmene, a što je uslovljeno smanjenim stepenom inverzije. Time se jasno pokazuje da veće čestice ZnFe_2O_4 imaju manji faktor inverzije u poređenju sa manjim česticama, što je i potvrđeno rezultatima Mössbauer i Raman spektroskopije.
- Rezultati magnetnih merenja na sobnoj temperaturi pokazuju da se ponašanje kalciniranih uzoraka približava paramagnetnom stanju.
- Pojava histerezisa kod kalciniranih cink ferita pri magnetnim merenjima na temperaturi od $T = 5$ K, može se pripisati ferimagnetnoj komponenti.

- Promena temperature blokiranja u funkciji veličine čestica kalciniranih uzoraka $ZnFe_2O_4$ ima nepravilan tok, što je verovatno posledica složenih uticaja široke raspodele čestica, ali i prisutnih međučestičnih interakcija, koje se ne mogu zanemariti kod kalciniranih uzoraka cink ferita.

Ispitivanjem uticaja dodatka katjona indijuma i itrijuma na strukturu i osobine $ZnFe_2O_4$ prahova, može se zaključiti sledeće:

- Rentgenostruktorna analiza je pokazala da su metodom koprecipitacije uspešno sintetisani uzorci $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.45$ i 0.6) i $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.3$ i 0.6) spinelne strukture. Dok je kod serije uzoraka sa itrijumom, u celom opsegu korišćenih koncentracija, x , moguće dobiti jednofazni materijal, kod uzoraka sa indijumom to je moguće samo pri koncentracijama $x \leq 0,15$. Već pri udelu indijuma $x \geq 0,2$, pored spinelne faze javlja se i sekundarna faza $In(OH)_3$.
- Korišćeni joni indijum i itrijum, imaju suprotan efekat na strukturne karakteristike nanočestičnih ferita. Dok indijum utiče na smanjenje veličine čestica i porast specifične površine, itrijum sa druge strane dovodi do rasta cink-feritnih čestica i smanjenja specifične površine.
- Pravilan porast konstante rešetke sa porastom koncentracije katjona kod uzoraka $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ i $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ ukazuje da In^{3+} odnosno Y^{3+} joni zaista ulaze u strukturu spinela, dok veće vrednosti konstante rešetke u odnosu na čist nanostrukturalni $ZnFe_2O_4$ sintetisan u ovom radu, pokazuje da je i kod indijum-cink feritnih i itrijum-cink feritnih uzoraka došlo do izvesnog stepena inverzije katjona. Ovo je potvrđeno rezultatima Raman i Mössbauer spektroskopije.
- Analiza TEM mikrografa je pokazala da se dodatkom jona indijuma i itrijuma u strukturu cink ferita postiže uniformnija raspodela veličina čestica, u odnosu na čist $ZnFe_2O_4$.
- Magnetna merenja indijum i itrijum cink feritnih čestica su pokazala da pojava histerezisa kao i izostanak saturacije ukazuje na ferimagnetni karakter ispitivanog sistema uz postojanje izvesnog stepena nekolinearne strukture prisutne na površini ovih nanočestica.
- Pojava nesaturisane magnetizacije pri merenjima na sobnoj temperaturi potvrđuje superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica.
- Magnetna merenja indijum-cink feritnih uzoraka su pokazala da sa porastom koncentracije indijuma dolazi do opadanja magnetizacije, što je verovatno posledica katjonske raspodele između tetraedarskih i oktaedarskih mesta, ali i smanjenja veličine čestica uslovljenih dodatkom indijuma, te naglašenih površinskih efekata. Kao rezultat smanjenja veličine čestica sa porastom koncentracije indijuma kod $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ uzoraka, naprezanja rešetke postaju

velika pa dolazi do porasta konstante magnetokristalne anizotropije, kao i porasta koercitivnog polja.

- Magnetna merenja itrijum-cink feritnih uzoraka pokazuju da itrijum stabilise Fe^{3+} jone na oktaedarskim mestima, smanjujući na taj način težnju za inverzijom. Stabilizacijom Fe^{3+} jona na oktaedarskim mestima, postiže se struktura koja se približava ravnotežnoj, a koju karakteriše minimum naprezanja, što je i u skladu sa izračunatim konstantama anizotropije koje su za red veličine manje nego kod polaznog ZnFe_2O_4 . Vrednosti remanentne magnetizacije kod itrijum-cink feritnih čestica su niže u odnosu na indijum-cink ferite, što zajedno sa nižim vrednostima koercitivnog polja ukazuje da dodatak itrijuma u strukturu cink feritnih čestica utiče na dobijanje magnetno mekših materijala.

7. LITERATURA

1. W. Lin, Y. Xu, C.C. Huang et al., *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) 26
2. M. D. Morse, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049
3. K.H. Bennemann, J. Koutecky, *Small Particles and Inorganic Clusters*, North Holland, Amsterdam, 1985
4. The American Chemical Society, *Program package Scifinder*, Washington, 2009
5. Y.-W. Jun, J.-H. Lee, J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 5122
6. H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1362
7. K.E. Sickafus, J.W. Wills, N.W. Grimes, *J. Amer. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279
8. V. Šepelak, M. Zatroch, K. Tkacova et al., *Mater. Sci. Eng. A* 226-228 (1997) 22
9. S.A. Oliver, V.G. Harris, H.H. Hamdeh, et al., *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2761
10. W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel et al., *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9143
11. C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian et al., *J. Phys.: Condes. Matter.* 12 (2000) 7795
12. T. Sato, K. Haneda, M. Seki et al., *Appl. Phys. A* 50 (1990) 13
13. F.S. Li, L. Wang, J.B. Wang et al., *J. Mag. Mag. Mater.* 268 (2004) 332
14. C. Upadhyay, H.C. Verma. V. Sathe et al., *J. Mag. Mag. Mater.* 312 (2007) 271
15. H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1141
16. G.C. Papaefthymiou, *Nano Today* 4 (2009) 438
17. D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770
18. M.-P. Pileni, *Adv. Funct. Mater.* 11 5 (2001) 323
19. A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222
20. C. Still, *The sould of Lodestone*, Murray Hill Book, Inc., New York and Toronto, 1946
21. M. Sugimoto, *J. Am. Cer. Soc.* 82 2 (1999) 269
22. S. Hilpert, A. Wille, *Z. Phys. Chem.* B18 (1932) 291
23. Y. Kato, T. Takei, *J. Inst. Electr. Eng. Jpn.* 53 (1933) 408
24. E. J. W. Verway, E. I. Heilmann, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 174
25. W. Anderson, *Phys. Rev.* 79 (1950) 350
26. L. Néel, *Ann. Phys. Paris* 3 (1948) 137
27. J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Philips' Technical Library, Eindhoven 1959
28. Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.* 8 (1952) 290

29. J.L. Dormann, M.J. Nogues, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 1223
30. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394
31. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6321
32. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (2000) 63
33. M.A. Willard, Y. Nakamura, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, *J. Am. Cer. Soc.* 82 12 (1999) 3342
34. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98 (1997) 283
35. H. Zhou, J. Wang, J.M. Xue, H.S.O. Chan, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3110
36. S.H. Yu, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3805
37. E.L. Sileo, R. Rotelo, S.E. Jacobo, *Physica B* 320 (2002) 257
38. B.P. Rao, K.H. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 44
39. A. Lakshman, P.S.V. Subba Rao, K.H. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* 283 (2004) 329
40. S. Ghosh, P.M.G. Nambissan, R. Bhattacharya, *Physica B* 353 (2004) 75
41. F.K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 139
42. B.N. Brockhouse, L.M. Corliss, J.M. Hastings, *Phys Rev* 98 (1955) 1721
43. S. Ligenza, *Phys. Stat. Solidi B* 75 (1976) 301
44. H.S.C. O'Neill, *Eur. J. Mineral.* 4 (1992) 571
45. T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda, H. Asano, *Sol. State Commun.* 81 (1992) 563
46. B. Jeyadevan, T. Tohiji, K.J. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6325
47. H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver et al., *J. Appl. Phys.* 81 4 (1997) 1851
48. S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet et al., *J. Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 658
49. V. Šepelak D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker, *J. Appl. Phys.* 88 10 (2000) 5884
50. S.A. Oliver, H.H. Hamdeh, J.C. Ho, *Phys. Rev. B* 60 5 (1999) 3400
51. J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 4063
52. M.B. Henderson, J.M. Charnock, D.A. Plant, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 076214
53. Q. Chen, A.J. Rodnino, B.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 1
54. R.T. Olsson, G. Salazar-Alvarez, M.-S. Hedenqvist et al., *Chem. Mater.* 17 (2005) 5109
55. F. Li, J. Liu, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1597
56. C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Application*, Springer 2007
57. X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) R15
58. Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae et al., *Adv. Func. Mater.* 15 3 (2005) 503
59. R. Hemlolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331
60. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormak et al., *Science* 264 (1994) 413
61. G. Tatara, Y.-W. Zhao, M. Munoz, N. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2030

62. J.J. Akerman, J.M. Slaughter, R.W. Dave, I.K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3104
63. C. Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Savremena administracija, Beograd, 1970
64. R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359
65. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, *J. Appl. Phys.* 81 8 (1997) 5552
66. A.E. Berkowitz, R.H. Kodama, S.A. Makhlof et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999) 591
67. S. Morup, E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3278
68. M.F. Hansen, S. Morup, *J. Magn. Magn. Mater.* 184 (1998) 262
69. J. Curiale, M. Granada, H.E. Troiani et al., *Appl. Phys. Letters* 95 (2009) 043106
70. A.E. Berkowitz, W.J. Shuele, P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1261
71. P. Kameli, H. Salamati, A. Aezami, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 53914
72. J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1140
73. K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish et al., *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2686
74. D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* 145 (1995) 343
75. Q.A. Pankhurst, R.J. Pollard, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 248
76. F.T. Parker, M.W. Foster, D.T. Margulies, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 7885
77. R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1393
78. M.P. Morales, C.J. Serna, F. Bodker, S. Morup, *J. Phys.: Condens. Mater.* 9 (1997) 5461
79. H. Kachkachi, M. Nogues, E. Tronc, D.A. Garanin, *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (2000) 158
80. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11527
81. G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 141
82. R.W. Chantrell, J. Popplewell, S.W. Charles, *IEEE Trans. Mag.* 14 5 (1978) 975
83. C.P. Bean, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 1381
84. C. Caizer, M. Stefanscu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 3035
85. Sh.M. Aliev, I.K. Kamilov, K.M. Aliev, *Tech. Phys. Lett.* 23 12 (1997) 975
86. J. Cheon, N.-J. Kang, S.-M. Lee et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1950
87. B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2009
88. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R167
89. N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1971
90. Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* (2007) 1203
91. J.-I. Park, N.-J. Kang, Y. Jun et al., *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 543

92. D. Jales, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998
93. M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3058
94. Y. Jun, Y.-M. Huh, J.-s. Choi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5732
95. C.M. Sorensen, *Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience Publication, New York 2002
96. F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 282
97. D. Makovec, M. Drofenik, *J. Nanoparti. Res.* 10 (2008) 131
98. N. Moumen, M.P. Pileni, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1128
99. A. Kundu, C. Upadhyay, H.C. Verma, *Phys. Lett. A* 311 (2003) 410
100. M.K. Roy, B. Haldar, H.C. Verma, *Nanotechnology* 17 (2006) 232
101. J.A. Toledo-Antonio, N. Nava, M. Martinez, X. Bokhimi, *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 137
102. A. Thakur, M. Singh, *Ceram. Int.* 29 (2003) 505
103. V. Šepelak, K.D. Becker, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8 3/4 (2000) 155
104. G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J.Z. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.* 182 (2000) 221
105. M. Maletin, Z. Cvejic, S. Rakic et al., *Mat. Sci. Forum* 518 (2006) 91
106. M. Seki, T. Sato, S. Usui, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 1424
107. V.V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004
108. E. Matijević, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 22
109. V.P. Chalyi, *Hydroxides of metals*, Kiev, Nukova Dumka eds., 1972
110. M. Ueda, S. Shimada, M. Inagaki, *J. Euro. Ceram. Soc.* 16 (1996) 685
111. V.P. Chalyi, E.N. Lukachina, *Neorg. Mater.* 1 2 (1965) 260
112. E. Auzans, D. Zins, E. Blums, R. Massart, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1253
113. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Adison Wesley, Reading, 1987
114. P. Bowen, *Powder characterisation and dispersion – from nanoparticle size measurement and nanometrology to interparticulates forces and microstructural control*, Training School, FP7 RP Dematen, Novi Sad, 2009
115. F. Grasset, N. Labhsetwar D. Li et al., *Langmuir* 18 21 (2002) 8209
116. C. Yao, Q. Zeng, G.F. Goya et al., *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12274
117. M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, *Sol. State Commun.* 138 (2006) 416
118. W.B. White, B.A. DeAngelis, *Spectrochim. Acta A* 23 (1967) 985
119. F. Nakagomi, S.W. da Silva, V.K. Garg et al., *J. Solid State Chemistry* 182 (2009) 2423
120. M.H. Sousa F.A. Tourinho, J.C. Rubim, *J. Raman Spec.* 31 (2000) 185
121. O. Yamashita, T. Ikeda, *J. App. Phys.* 95 (2004) 1743

122. A. Antić-Jovanović, *Molekulska spektroskopija – spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2006
123. Privatna prepiska sa Dr. Atanassious Kontos
124. N. Romčević, R. Kostic, M. Romčević et al., *Acta Physica Polonica A* 114 (2008) 1323
125. Z. Wang, D. Schifer, Y. Zhao, H.St.C. O'Neill, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 2517
126. Ž. Cvejić, *Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa $Fe_3-xMe_xO_4$, $Fe_2Zn_yMe_{1-y}O_4$ (Me: Y; In) – doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2008
127. Z. Cvejić, S. Rakić, S. Jankov et al., *J. Alloys Comp.* 480 (2009) 2
128. F. Braestrup, B.C. Hauback, K.K. Hansen, *J. Sol. State Chem.* 181 (2008) 2364
129. J. Philip, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam et al., *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 054305
130. V. Šepelak, K. Tkačova, *Acta Montanistica Slovaca*, 2 3 (1997) 266
131. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian et al., *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184108
132. M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998) 83
133. L. Wu, Z. Youshi Wu, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 406
134. K.A. Alim, V.A. Fonoberor M. Shasma, A.A. Balandin, *J. App. Phys.* 97 (2005) 124313
135. R.D. Shannon, T.C. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925
136. C. Vaidyanathan, S. Sendahilnathan, *Physica B* 403 (2008) 2157
137. P. Majewski, P. Krysinski, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 7961
138. M.J. Nasr Isfahani, M. Myndyk, V. Šepelak, J. Amighian, *J. Alloys Comp.* 470 (2009) 434
139. D. Makovec, A. Košak, M. Drofenik, *Nanotechnology* 15 (2004) S160
140. M. Maletin, E.G. Moshopoulou, S. Jankov, S. Rakic, V.V. Srdic, *Sol. State Phenom.* 128 (2007) 101
141. G. Stojanovic, V. Srdic, M. Maletin, *Phys. Stat. Sol. a* 205 10 (2008) 2464
142. A.H. Morish, P.E. Clark, *Phys. Rev. B* 11 1 (1975) 278
143. F. Van der Woude, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 4 9 (1971) 3159
144. G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, A.H. Morish, *J. Appl. Phys.* 39 2 (1968) 1204
145. J.-M. Greneche, *Hyperfine Inter.* 148/149 (2003) 79
146. V. Šepelak, M. Menzel, K.D. Becker, F. Krumeich, *J. Phys. Chem. B* 106 26 (2002) 6672
147. V. Šepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker, *J. Appl. Phys.* 88 10 (2000) 5884
148. V. Šepelak, K.D. Becker, *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 861
149. V. Šepelak, A. Feldhoff, P. Heitjans et al., *Chem. Mater.* 18 (2006) 3057
150. V. Šepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff et al., *Hyperfine Inter.* 165 (2005) 81

151. V. Šepelak, S. Wiessmann, K.D. Becker, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2845
152. L.D. Tung V. Kolesnichenko, G. Caruntu et al., *Physica B* 319 (2002) 116
153. S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka et al., *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174443
154. A.J. Rondinone, A.C.S. Samia, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6876
155. J.P. Vejpravova, V. Sechovsky, D. Niznansky et al., *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, (2005) 518
156. N. Moumen, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14410
157. A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Appl. Phys.* 89 6 (2001) 3370
158. N. Moumen, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1867
159. G.F. Goya, E.R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 641
160. J.H. Shim, S. Lee, J.H. Park et al., *Phys. Rev. B* 73 (2006) 064404
161. G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M. Chen, W.B. Yelon, *J. Appl. Phys.* 87 11 (2000) 8005
162. M. Hofmann, S.J. Campbell, H. Ehrhardt, R. Feyerherm, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5057
163. T. Sato, K. Haneda, M. Seki, T. Iijima, *Proc. Inter. Symp. Physics of Magnetic Materials*, World Scientific, Singapore, p. 210 (1987)
164. J.F. Hochepped, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 905
165. H. Nathani, R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Eng. B* 113 (2004) 228
166. Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim et al., *Journal of the Korean Physical Society* 41 1 (2002) 123
167. H. Nathani, S. Gubbala, R.D.K. Misra, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 126
168. S.J.A. Figueroa, S.J. Stewart, *J. Synch. Rad.* 16 (2009) 63
169. T.M. Clark, B.J. Evans, *IEEE Trans. Mag.* 33 (1997) 3745
170. T. Sato, T. Iijima, M. Seki, N. Inagaki, *J. Magn. Magn. Mater.* 65 (1987) 252
171. K. Tanaka, M. Makita, Y. Shimizugawa et al., *J. Phys. Chem. Solids* 59 9 (1998) 1611
172. M. Maletin, E. Moshopoulou, V.V. Srdic, *Phys. Stas. Sol. A* 205 8 (2008) 1831
173. J. Curiale, M. Granada, H. E. Toiani et al., *Appl. Phys. Letters* 95 (2009) 043106
174. R.D.K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr., *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004) 164
175. G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, *Physica B* 403 (2008) 2157
176. Z. Zi, Y. Sun, X. Zhu et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1251
177. H. Nathani, S. Gubbala, R.D.K. Misra, *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004) 95
178. M. Drofenik, M. Kristl, D. Makovec et al., *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 791
179. F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim et al., *Phys. Rev. B* 66 (2002) 104406
180. M. Gaudon, N. Pailhe, A. Wattiaux, A. Demourgues, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 479
181. R.V. Upadhyay, *Pramana – Journal of Physics* 49 (1997) 309
182. Z.J. Zang, Z.L. Wang, B.C. Chakoumakos, J. S. Yin, *J. Am. Ceram. Soc.* 120 8 (1998) 1800
183. S. Ghosh, P.M.G. Nambissan, R. Bhattacharya, *Physica B* 353 (2004) 75

184. C. Liu, Z. J. Zhang, *Chem. Mater.* 213 2001 2092
185. C. Liu, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *Pure Appl. Chem.* 72 2000 37
186. E. C. Sousa, C.R. Alves, R. Aquino et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 289 2005 118