

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Nada M. Čitaković

**SINTEZA, MORFOLOGIJA,  
MIKROSTRUKTURA I MAGNETNE  
OSOBINE NANOČESTIČNOG HEMATITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Nada M. Čitaković

**SYNTHESIS, MORPHOLOGY,  
MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC  
PROPERTIES OF HEMATITE  
NANOPARTICLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

## PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

**Mentor:**                   **Dr Marin Tadić, naučni saradnik**  
Institut za nuklearne nauke „Vinča“

### **Članovi komisije:**

1. **Dr Marin Tadić, naučni saradnik**  
Institut za nuklearne nauke „Vinča“
2. **Dr Jablan Dojčilović, redovni profesor**  
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu
3. **Dr Lazar Novaković, vanredni profesor**  
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

**Datum odbrane:**       decembar 2012.

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, u saradnji sa Institutom „Jožef Štefan“ iz Ljubljane, Slovenija i Fizičkim fakultetom u Beogradu. Izradom ovog rada rukovodio je dr Marin Tadić, naučni saradnik INN „Vinča“.

Na prvom mestu izražavam posebnu zahvalnost mentoru dr Marinu Tadiću na ukazanom poverenju, kao i za svestranu pomoć tokom izrade ovog rada. Njegovo puno angažovanje u svim fazama ovoga rada, poznavanje problematike, pružena velika pomoć, posvećeno vreme kao i korisni predlozi omogućili su uspešnu realizaciju ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Dragani Marković, naučnom saradniku INN „Vinča“, na prijateljskom odnosu, na nesebičnoj pomoći prilikom sinteze uzoraka, rendgenskih i magnetnih merenja.

Dr Andrijani Žekić docentu Fizičkog fakulteta u Beogradu, najtoplije se zahvaljujem na uloženom trudu i pomoći prilikom merenja na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

Zahvaljujem se dr Matjaž Panjanu iz Instituta „Jožef Štefan“ u Ljubljani, Slovenija, na dobroj saradnji i pomoći oko merenja na transmisionom elektronskom mikroskopu.

Dekanu Fizičkog fakulteta u Beogradu, dr Jablanu Dojčiloviću redovnom profesoru, zahvaljujem na svestranoj pomoći, korisnim savetima i za učešće u komisiji za ocenu i odbranu disertacije.

Dr Lazaru Novakoviću vanrednom profesoru Fizičkog fakulteta u Beogradu zahvaljujem se na veoma korisnim sugestijama koje su omogućile uspešnu realizaciju ovog rada, kao i za učešće u komisiji za ocenu i odbranu disertacije.

Za podršku koju su mi pružili zahvaljujem se kolegama sa Vojne akademije u Beogradu.

Zahvaljujem se svojoj porodici suprugu Slobodanu, sinu Milošu i ćerki Tijani što su mi pružili neophodno razumevanje, strpljenje i pomoć prilikom izrade ove disertacije.

Posebnu zahvalnost, na velikoj pomoći i podršci tokom celog mog školovanja, izražavam svojim roditeljima, ocu Milu i majci Zori Tomašević, koji su uvek bili uz mene.

# SINTEZA, MORFOLOGIJA, MIKROSTRUKTURA I MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNOG HEMATITA

## REZIME

Predmet ovog rada je usmeren na istraživanja nanočestičnog hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). U ovom radu su ispitivana tri uzorka. Cilj istraživanja bio je da se dobiju uzorci nanočestičnog hematita sa velikom jačinom koercitivnog polja na sobnoj temperaturi.

Prvi uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC) sintetisan je metodom vodenog sagorevanja, sa ureom kao gorivom. Dobijena je visoka koncentracija nanočestica hematita u amorfnoj matrici aluminijum oksida i neobična sunderasta morfologija. Ove čestice porozne strukture pogodne su za primenu u medicini, tj. kao prenosioци lekova na određene lokalitete u organizmu, pri čemu se lekovi smeštaju u pore amorfne matrice aluminijum oksida. Drugi uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) pokazuje efekat anizotropije oblika, što utiče na magnetne osobine, posebno na povećanje jačine koercitivnog polja. Morfologija pločica može poboljšati magnetna svojstva nanomaterijala, što može imati veliki značaj u fundamentalnim istraživanjima i u tehnološkim primenama. Treći uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD), superstrukture slične naru, ima izrazito veliku jačinu koercitivnog polja na sobnoj temperaturi, koja je među najvišim za nanočestični hematit. Dobijena vrednost jačine koercitivnog polja za  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD) na sobnoj temperaturi u ovom radu ( $H_C = 4350$  Oe) je oko 30 puta veća od jačine koercitivnog polja sfernih čestica. Sem toga, jačina koercitivnog polja je mnogo viša nego jačina koercitivnog polja balk hematita ( $H_C = 1670$  Oe). Ova ogromna razlika i velika vrednost jačine koercitivnog polja trebalo bi da bude pripisana novoj, jedinstvenoj, superstrukтури nanočestica, sličnoj naru. Nove magnetne osobine ove hematitne superstrukture potiču od unutrašnje mikrostrukture i jakih međučestičnih interakcija između nanokristalnih subjedinica. Dobijena velika vrednost za jačinu koercitivnog polja je dobra osnova za dalja istraživanja nanočestičnih materijala. Istraživanje novih svojstava hematitnih superstruktura biće predmet daljeg rada.

Nanočestični hematit  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje širok spektar vrednosti magnetnih karakteristika i on je predmet intenzivnog naučnog, tehničkog i tehnološkog proučavanja poslednjih šesdeset godina. Za nanočestični hematit posebno su važne njegove magnetne karakteristike, koje se mogu podešavanjem veličine, morfologije i mikrostrukture čestica menjati u širokom opsegu vrednosti različitim sintezama i kontrolisanjem određenih parametara u postupku sinteze. Hematit je najstabilniji oksid gvožđa sa visokom otpornošću na koroziju, biokompatibilan je i netoksičan. Nanočestični hematit se pokazao kao veoma pogodan materijal za razne primene: kao medijum za magnetni zapis, pigment, katalizator u reakcijama za oksidaciju alkohola, aldehida i ketona, za gasne senzore, litijum - jonske baterije, fotoelektrode i biomedicinske primene.

**Ključne reči:** hematit, oksidi gvožđa, nanomaterijali, sinteza vodenog sagorevanja, hidrotermalna sinteza, termalna dekompozicija, transmisioni elektronski mikroskop (TEM), magnetna merenja, jačina koercitivnog polja, *Morin*-ova temperatura

**Naučna oblast:** prirodno-matematičke nauke, fizika

**Uža naučna oblast:** fizika kondenzovanog stanja

**UDK broj:** 538.9(043.3)

# SYNTHESIS, MORPHOLOGY, MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEMATITE NANOPARTICLES

## ABSTRACT

The subject of this work is research of nanoparticle hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Three samples of hematite nanoparticles have been researched in this work. The aim of the research was obtaining samples of nanoparticle hematite with high intensity of coercivity at room temperature.

The first sample of nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC) was synthesized by water combustion process using urea as a fuel. High concentration of nanoparticle hematite in amorphous alumina matrix and uncommon sponge-like morphology has been obtained. These particles with porous structure are suitable for medical applications as drug carriers. The second sample of nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) shows shape anisotropy effect which influences magnetic properties, especially increase in coercivity. Plate-like morphology can improve magnetic properties of nanosized hematite which could be of great significance in fundamental researches and technological implementations. The third sample of nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD) with pomegranate-like superstructure has high room temperature coercivity, among the highest for nanosized hematite. Room temperature coercivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD), obtained in this work ( $H_C = 4350$  Oe), is about thirty times higher than coercivity of spherical nanoparticles. Besides, the obtained coercivity is much higher than coercivity of bulk hematite ( $H_C = 1670$  Oe). This great difference and high coercivity should be attributed to new, unique pomegranate-like nanoparticle superstructures. New magnetic properties of this hematite superstructure originate from internal microstructure and strong interactions between nanocrystalline subunits. The obtained high coercivity is a good foundation for future research of nanosized materials. Research of new hematite superstructures properties will be the subject of future studies.

Nanosized hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows wide range of magnetic properties. Therefore, it has been the subject of intensive scientific, technical and technological research last sixty years. Magnetic properties of nanoparticle hematite are particularly important. Adjusting the size, the morphology and the microstructure, they can be changed in wide range of value by different syntheses and control of certain parameters during the synthesis process. Hematite is the most stable oxide of iron with high corrosion resistance; moreover it is non-toxic and biocompatible. Nanosized hematite proved to be very good material for different applications, such as magnetic recording medium, pigment, catalytic converter in chemical reactions of alcohol, aldehyde and ketone oxidation, gas sensors, lithium - ion batteries, photo electrodes and biomedical applications.

**Key words:** hematite, iron oxides, nanostructured materials, water combustion synthesis, hydrothermal synthesis, thermal decomposition, transmission electron microscopy (TEM), magnetic measurements, coercivity, *Morin* temperature

**Scientific field:** science, physics

**Scientific discipline:** physics of condensed matter

**UDC number:** 538.9(043.3)

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b> .....	1
1.1. Nanočestični materijali .....	3
1.2. Feri-oksidi.....	7
1.2.1 Hematit.....	11
1.3. Literatura .....	19
<b>2. Teorijski deo</b> .....	25
2.1. Osnove magnetizma i podela magnetika.....	25
2.2. Osnove klasične i kvantne teorije magnetizma .....	39
2.3. Opšta podela izmenschkih interakcija.....	42
2.3.1. Superizmena.....	45
2.4. Néel-ova teorija antiferomagnetizma .....	48
2.5. Magnetne osobine nanočestičnih materijala.....	53
2.5.1. Anizotropija magnetnih materijala .....	54
2.5.1.1. Magnetokristalna anizotropija.....	54
2.5.1.2. Anizotropija oblika .....	56
2.5.1.3. Anizotropija naprežanja .....	57
2.5.1.4. Efektivna anizotropija .....	57
2.5.1.5. Površinska anizotropija .....	58
2.6. Uticaj površine na magnetne osobine nanočestičnih materijala.....	58
2.7. Literatura .....	59
<b>3. Sinteza i eksperimentalne metode</b> .....	61
3.1. Sinteza nanočestičnih materijala .....	61
3.1.1 Sinteza sagorevanja rastvora.....	62
3.1.2. Hidrotermalna sinteza .....	67
3.1.3. Termalna dekompozicija.....	71
3.2. Eksperimentalne metode .....	73
3.2.1. Difrakcione metode za određivanje kristalne strukture .....	73
3.2.1.1. Rendgenska difraktometrija praha .....	75
3.2.2. Elektronska mikroskopija .....	78
3.2.2.1. Transmisioni elektronski mikroskop (TEM).....	80

---

3.2.2.2. Difrakcija elektrona.....	83
3.2.2.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM).....	84
3.2.3. SQUID magnetometar .....	87
3.2.3.1. Superprovodnost i Josephson-ov efekat.....	89
3.2.3.2. Princip rada SQUID magnetometra .....	91
3.2.3.3. Merenje magnetizacije i susceptibilnosti .....	93
3.3. Literatura .....	94
<b>4. Rezultati i diskusija .....</b>	<b>97</b>
4.1. Nanočestični hematit dobijen metodom sagorevanja rastvora $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SC) ....	97
4.1.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i elektronska mikroskopija.....	97
4.1.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SC).....	108
4.2. Nanočestični hematit u obliku nanopločica dobijen hidrotermalnom sintezom $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HDT).....	114
4.2.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i elektronska mikroskopija.....	114
4.2.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita dobijenog hidrotermalnom sintezom $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HDT).....	126
4.3. Nanočestični hematit dobijen termalnom dekompozicijom $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TD).....	132
4.3.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i elektronska mikroskopija.....	132
4.3.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita superstrukture slične naru (sferne core-shell nanostrukture).....	139
4.4 Literatura .....	144
<b>5. Zaključak .....</b>	<b>147</b>



## 1. Uvod

Istraživanje nanomaterijala predstavlja jednu od prioritarnih oblasti u svetskoj nauci u poslednjih desetak godina. Interesovanje za nanočestične materijale povezano je sa njihovim specifičnim fizičkim osobinama i mogućnostima njihove primene u mnogim oblastima. U savremenoj fizici kondenzovane materije pod nanomaterijalima se podrazumevaju materijali sa veličinom čestica između 1 nm i 100 nm. Za nanočestične materijale koriste se i termini: nanofazni, nanometarski i ultrasitnozrni materijali [1]. Nanočestični materijali značajno se razlikuju od odgovarajućih voluminoznih (*bulk*) materijala istog hemijskog sastava i strukture po svojim fizičkim karakteristikama: magnetnim, optičkim, električnim, mehaničkim, kao i hemijskim karakteristikama. Za određene fizičke parametre u nekim slučajevima te razlike iznose i nekoliko redova veličine i mogu se menjati u širokom opsegu vrednosti. Kao primeri mogu se navesti: niža temperatura topljenja nanomaterijala, promena parametara elementarne ćelije, promena provodnosti materijala, promena saturacione magnetizacije i jačine koercitivnog polja, poboljšana katalitička sposobnost, pomeraj u optičkoj apsorpciji, promena fluorescentnih osobina, itd [2-8].

Specifične karakteristike materijala nanometarskih dimenzija, omogućile su nove primene u elektronici, optici, farmaciji, hemijskoj industriji, mašinstvu, mikrobiologiji, medicini, itd. U farmaciji i medicini se očekuje prava revolucija zbog mogućnosti proizvodnje lekova koji se dovode direktno u obolelu ćeliju i leče je [9,10]. Istraživanje magnetnih nanomaterijala ima veliki značaj i za razvoj informacionih tehnologija [8]. Magnetne nanočestice koriste se za izradu magnetnih medijuma za zapis i čuvanje podataka. Cilj je dostizanje limita u magnetnim memorijama od jedne čestice po bitu, odnosno stvaranja tzv. kvantnog zapisa. U primenama vezanim za magnetne memorije, čestice moraju imati stabilno magnetno stanje na sobnoj temperaturi, koje nije osetljivo na temperaturne fluktuacije. Za optimalne performanse magnetnih medijuma, nanočestice bi trebalo da pokazuju visoku jačinu koercitivnog polja i remanenciju i trebalo bi da budu otporne na koroziju i trenje [11-13]. Nanomaterijali sa feromagnetnim slojevima pokazuju

veliku magnetnu otpornost u spoljašnjem magnetnom polju i pogodni su za primenu kod senzora i magnetnih zapisa [14]. Prečišćavanje vode zasniva se na visokoj reaktivnosti nanočestica u vodenom rastvoru. Oksidi gvožđa (hematit, maghemit i magnetit) služe kao apsorbeni, imaju visoku površinsku reaktivnost tako da apsorbuju zagađivače iz vode i vazduha (biološke agense i gasove). Primene u medicini su: medicinska dijagnoza (kontrast za magnetnu rezonancu), separacija (ćelija, DNK, proteina, virusa i bakterija), genetska terapija, ciljana dostava lekova [15-18] i lečenje tumorskog tkiva (hipertermija) [19]. Vojne primene su takođe raznovrsne: komunikaciona oprema i energijski izvori ugrađeni u odevne predmete, poboljšano maskiranje i zaštita, čvršći i lakši borbeni sistemi, detekcija i zaštita od hemijskih i bioloških agenasa, novi višefunkcionalni premazi za vojne sisteme koji obezbeđuju zaštitu od korozije, laki kompozitni materijali visoke čvrstoće, poboljšani elektronski uređaji i displeji sa malom potrošnjom energije, kvantne tačkice za infracrvene senzore, raketne čvrste pogonske materije i pirotehničke smeše, itd [20,21]. Presovanjem metala u nanočestičnom obliku dobija se i do pet puta veća površinska tvrdoća, što je od velikog značaja za vojnu industriju [8].

U ovom radu su ispitivana tri uzorka hematita. Nanočestični hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pokazuje širok spektar vrednosti magnetnih karakteristika i on je u poslednjih šezdeset godina predmet intenzivnog naučnog, tehničkog i tehnološkog proučavanja. Za nanočestični hematit posebno su važne njegove magnetne karakteristike, koje se mogu podešavanjem veličine, mikrostrukture i morfologije čestica menjati u širokom opsegu vrednosti različitim sintezama i kontrolisanjem određenih parametara u postupku sinteze.

Cilj istraživanja bio je da se dobiju uzorci hematita sa velikom jačinom koercitivnog polja na sobnoj temperaturi, što je veoma bitno za primenu, na primer kod magnetnih memorija, koje su tada sigurnije i postojanije. Za prvi uzorak korišćena je metoda *self-combustion*, pri čemu su dobijene nanočestice u amorfnoj aluminijum oksid matrici. Ovaj uzorak će u daljem radu biti označen kao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$ . Drugi uzorak su nanopločice hematita koje su dobijene hidrotermalnom sintezom i u daljem radu je označen kao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$ . Treći uzorak su sferne nanočestice hematita aglomerisane u lopte. Dobijen je termalnom dekompozicijom i kasnije će biti obeležavan kao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$ .

U daljem tekstu prikazana je organizacija doktorske disertacije po glavama.

U uvodu su date osobine nanočestičnih materijala, magnetne karakteristike feri-oksida i posebno hematita.

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

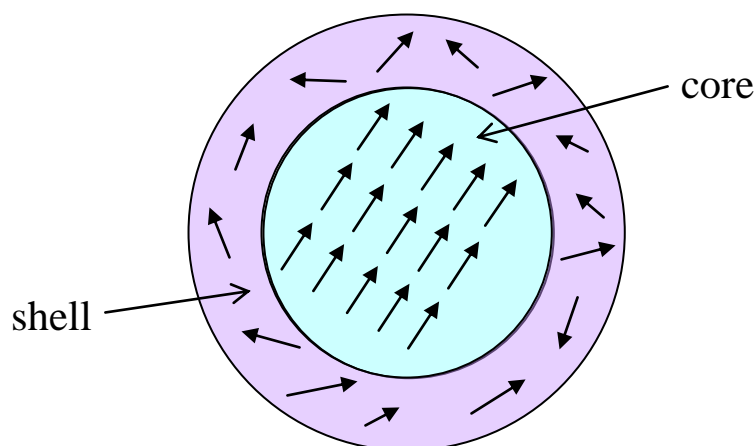
U trećoj glavi obrađene su metode sinteze i dat je prikaz teorijskih osnova eksperimentalnih metoda koje su korišćene za karakterizaciju nanočestičnih uzoraka. Eksperimentalna istraživanja na uzorcima obuhvataju: rendgensku difrakciju, skenirajuću i transmisiju elektronsku mikroskopiju. Prikazane su i metode koje su korišćene za merenje magnetnih osobina uzoraka i dat je opis SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) magnetometra pomoću koga su izvršena magnetna merenja.

U četvrtoj glavi opisani su načini kojima su sintetisani uzorci i predstavljeni su eksperimentalni rezultati ovog rada, a zatim, na osnovu njih, data je diskusija. Pokazani su rezultati difrakcionih merenja pomoću X - zraka i elektrona, skenirajuće i transmissione elektronske mikroskopije i merenja DC magnetizacije pomoću SQUID magnetometra. Sinteza uzoraka, kao i magnetna i rendgenska merenja su urađena u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije INN „Vinča“, dok su mikroskopska merenja urađena u Institutu „Jožef Štefan“ u Ljubljani i na Fizičkom fakultetu u Beogradu.

Peta glava sumarno prikazuje pregled dobijenih rezultata i zaključke koji iz njih proizilaze.

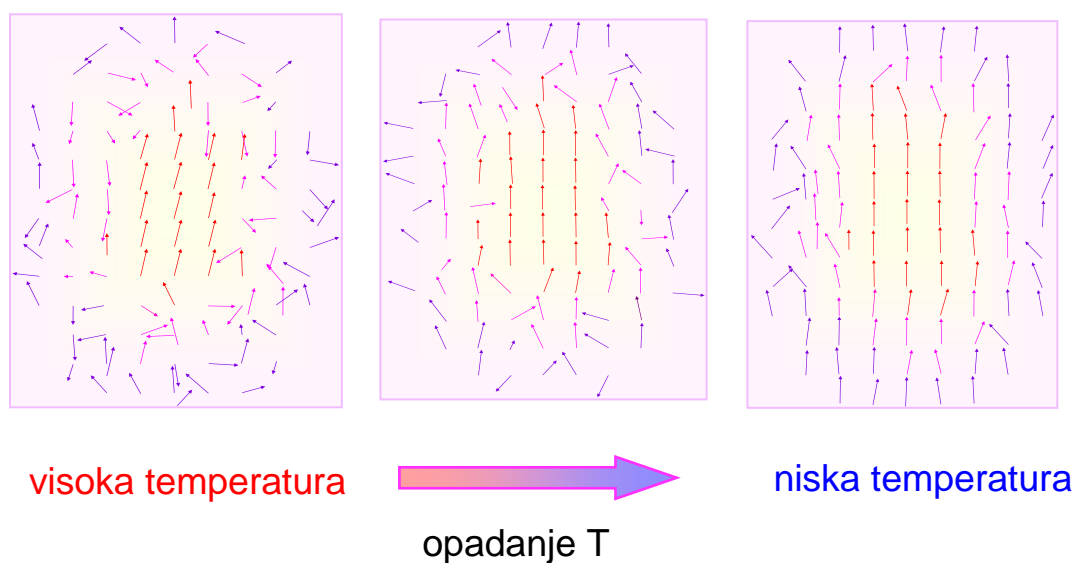
## **1.1. Nanočestični materijali**

Magnetne, električne, optičke i druge fizičke osobine nanomaterijala zavise od veličine, mikrostrukture, površinskih efekata, međučestičnih interakcija i morfologije čestica [7]. Efekat površine je veoma značajan pri proučavanju magnetnih osobina nanočestičnih materijala, pa se za njihovo opisivanje koristi model jezgro - omotač (*core - shell model*). Prema ovom modelu čestica se sastoji od magnetno uređenog jezgra i magnetno neuređenog omotača. Naime, u spoljašnjem omotaču izmenske interakcije su modifikovane površinskim efektima kao što su defekti, šupljine, naprezanje, raskinute hemijske veze. Na slici 1.1. je dat prikaz jezgro-omotač modela feromagnetne nanočestice.



**Slika 1.1.** Šematski prikaz core-shell strukture

Snižavanjem temperature postiže se magnetno uređenje neuređenog omotača nanočestice (slika 1.2.).



**Slika 1.2.** Šematski prikaz magnetnog uređivanja shell-a snižavanjem temperature

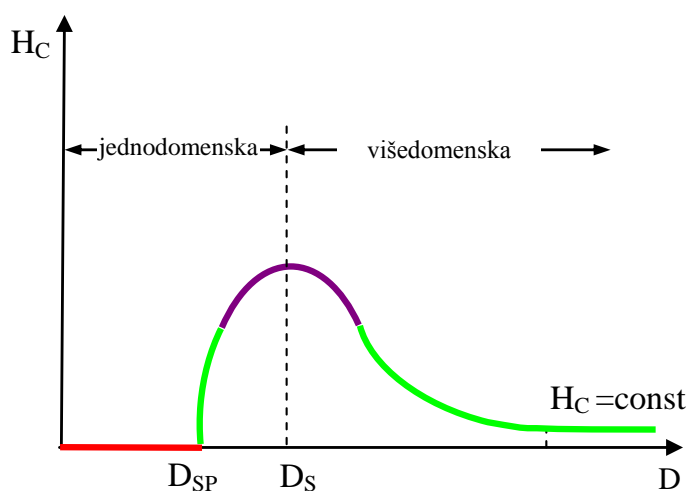
Odnos površine i zapremine čestice je važan parametar koji utiče na nove karakteristike nanočestičnih materijala u poređenju sa odgovarajućim bulk materijalima. Broj atoma na površini, u odnosu na ukupan broj atoma, raste sa smanjenjem veličine čestice. Što je čestica manja veći je odnos površina / zapremina čestice i veći je uticaj omotača na magnetne osobine. Na primer, čestice gvožđa veličine 3 nm imaju 50 %, dok čestice veličine 30 nm imaju samo 5 % atoma na površini nanočestica koji imaju veliki uticaj na

fizičke osobine [22]. Veći procenat atoma na površini značajno povećava aktivnost nanočestica koje imaju tendenciju za građenje aglomerata. Da bi se ovo izbeglo neophodno je stabilisati čestice dodatnim tretmanom, na primer obložiti ih drugim materijalom ili ih staviti u odgovarajuću matricu. Koordinacioni broj atoma na površini čestice je manji u odnosu na atome unutar nje, što za posledicu ima povećanje energije površine, tako da se difuzija atoma odvija i na relativno niskim temperaturama. Kao primer može se navesti da temperatura topljenja zlata iznosi 1063 °C, dok je za nanočestice zlata sa prečnikom manjim od 5 nm temperatura topljenja  $\approx 300$  °C [23]. Smanjenje veličine čestica značajno utiče na čvrstoću i tvrdoću materijala [24]. Merenja tvrdoće bakra za različite veličine kristalita su pokazala da se tvrdoća povećava sa smanjenjem kristalita. Tvrdoća uzorka bakra sa kristalitima od 50 nm je 2 puta veća, a ispod 10 nm čak do 6 puta veća nego kod balka [25]. Granica elastičnosti bakra se povećava 2 puta ako se kristaliti smanjuju sa 100  $\mu\text{m}$  na 10  $\mu\text{m}$  [26]. Jedna od osobina koje se ispoljavljaju kod nanomaterijala je superplastičnost. Za razliku od balka nanomaterijali imaju sposobnost da izdrži napone veće od granice loma tj. kidanja. Osobina superplastičnosti objašnjava se difuzijom atoma, odnosno kretanjem dislokacija i klizanjem granica između čestica [27-29].

Magnetne osobine nanočestičnih materijala direktno zavise od veličine, morfologije i mikrostrukture čestica, čijom preciznom kontrolom se mogu dobiti odgovarajuće karakteristike. Magnetne čestice postaju jednodomenske ispod određene kritične veličine čestice i pokazuju superparamagnetno ponašanje, koje se ispoljava iznad određene temperature, tj. temperature blokiranja ( $T_B$ ) [30-32]. Iznad temperature blokiranja magnetni moment čestice fluktuiru u svim pravcima pomoću termičke energije, slično kao magnetni momenti atoma kod paramagnetnih materijala. Ispod temperature blokiranja magnetni momenti čestica su blokirani u pravcu ose lake magnetizacije [33].

Kod superparamagnetnih sistema uočavaju se sledeće specifične osobine: zavisnost magnetnih osobina od prethodnog tretmana ZFC (*zero - field cooled*) i FC (*field - cooled*) merenja, postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja ( $T_B$ ) i njeno nepojavljivanje iznad  $T_B$ , pojava maksimuma pri ZFC merenjima (temperatura blokiranja) i magnetizacione krive na različitim temperaturama iznad temperature blokiranja se poklapaju, ako se magnetizacija  $M$  predstavi u zavisnosti od  $H / T$  ( $H$  - jačina magnetnog polja,  $T$  - temperatura) [22]. Na slici 1.3. je prikazana zavisnost jačine koercitivnog polja od veličine čestica [34]. Iznad određene kritične veličine čestice, koja je karakteristika

materijala  $D_S$  (tabela 1.1.), materijal je sastavljen od više domena (višedomenska struktura), dok ispod kritične veličine čestica  $D_S$  materijal postaje jednodomenski. Na slici se vidi da jačina koercitivnog polja raste sa smanjenjem veličine čestice do kritične veličine za jednodomensku česticu datog materijala  $D_S$ , posle koje počinje da opada i da bi ispod određene veličine  $D_{SP}$  materijal postao superparamagnetik, tj. jačina koercitivnog polja je jednaka nuli. Može se uočiti da za velike vrednosti prečnika čestica  $D \gg D_S$  vrednost jačine koercitivnog polja teži konstantnoj vrednosti koja je karakteristika datog materijala u balk formi.



**Slika 1.3.** Šematski prikaz zavisnosti jačine koercitivnog polja od prečnika nanočestica pri konstantnoj temperaturi.  $D_{SP}$  - prečnik ispod koga materijal pokazuje superparamagnetno ponašanje,  $D_S$  - kritični prečnik

Kritične vrednosti prečnika za sferne nanočestice zavise od vrste materijala i za neke materijale su date u tabeli 1.1. [22].

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

Supstanca	$D_S$ (nm)
Fe	14
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
Ni	55
Co	70
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166

Ispod kritičnog prečnika -  $D_s$ , jačina koercitivnog polja teži da se smanjuje, što opisuje sledeća relacija:

$$H_C = g - \frac{h}{D^{\frac{3}{2}}} \quad (1.1.)$$

gde su  $g$  i  $h$  konstante [35].

Pored veličine i mikrostrukture čestica na jačinu koercitivnog polja utiče i oblik tj. izduženost čestice (odnos najduže i najkraće dimenzije) [11,14,22,23,30-48]. Na primer, kod nanočestičnog Fe povećanje izduženosti  $\sim 5$  puta povećava jačinu koercitivnog polja  $\sim 10$  puta [42,46]. Uopšteno, jačina koercitivnog polja se povećava sa povećanjem izduženosti, tj. sa povećanjem anizotropije oblika [42]. Sferno oblikovani nanokristali nemaju anizotropiju oblika (izduženost  $\sim 1$ ).

## 1.2. Feri-oksidi

Oksidi gvožđa spadaju u interesantnu grupu materijala, sa velikim mogućnostima za primenu, zbog visoke hemijske stabilnosti i netoksičnosti za ljudski organizam [11,36]. Zbog fizičkih osobina pogodni su za primenu u raznim oblastima. Specifične primene zahtevaju nanomaterijale odgovarajućih magnetnih osobina, površinskih karakteristika, veličina i oblika [11].

Kontrolisanjem uslova sinteze može se uticati na finalni proizvod, tj. na finalnu fazu oksida gvožđa. Do sada je pokazano postojanje četiri polimorfne modifikacije gvožđe (III) oksida:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i amorfni Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36]. Najviše proučavane polimorfne faze su  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koje se pojavljuju u prirodi kao minerali hematit i maghemit, dok su  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polimorfi sintetisani u laboratorijskim uslovima. Nanočestični feri-oksidi  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuju širok spektar magnetnih karakteristika i predmet su intenzivnog naučnog, tehničkog i tehnološkog proučavanja [36,49-52]. Prednost korišćenja feri-oksidnih nanočestica, u odnosu na nanočestice čistih metala, je u njihovoj hemijskoj stabilnosti i netoksičnosti za ljudski organizam. Zbog atraktivnosti u naučnim istraživanjima i velikih mogućnosti primene nove metode sinteze i karakterizacije ovih materijala su korišćene u tu svrhu. Osnovna odlika feri-oksidnih nanočestičnih materijala je da njihove magnetne karakteristike najviše zavise od veličine i morfologije čestica. Podešavanjem ovih

parametara magnetne osobine nanočestičnih materijala se mogu kontrolisano menjati u širokom opsegu. Takođe, njihove magnetne osobine se znatno razlikuju od magnetnih osobina dobro iskristalisanih balk materijala (veličina kristalita preko 1  $\mu\text{m}$ ) [22,36,53]. Polimorfna  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faza u balk formi još uvek nije sintetisana, tako da su njene magnetne osobine u balk formi nepoznate [36,54,55]. Pokazano je da se preciznim kontrolisanjem uslova pri sintezi može uticati na finalni proizvod, tj. na finalnu fazu feri-oksida. Nanočestični feri-oksidi,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , su veoma interesantni materijali za proučavanje strukturnih i magnetnih faznih prelaza. Do sada su pokazani strukturni fazni prelazi iz  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze u  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , iz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i iz  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Eksperimentalno su pokazani i različiti magnetni fazni prelazi u ovim feri-oksidima: antiferomagnetik  $\rightarrow$  paramagnetik, antiferomagnetik  $\rightarrow$  slabi feromagnetik, feromagnetik  $\rightarrow$  paramagnetik, antiferomagnetik  $\rightarrow$  superparamagnetik, feromagnetik  $\rightarrow$  superparamagnetik, "canted"  $\rightarrow$  "canted", spin-glas  $\rightarrow$  paramagnetic [36].

U daljem tekstu će biti opisane specifičnosti feri-oksida:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , i posebno  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je braon boje i po strukturi je sličan magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ali sa deficitom atoma u položajima katjona [56,57]. On kristališe u kubnom sistemu, prostorna grupa  $P4_332$  [56,58]. U balk formi maghemit pokazuje tipično ferimagnetno ponašanje i *Curie*-jevu temperaturu oko 960 K [57]. Nanočestični maghemit je jedan od najinteresantnijih magnetnih materijala zbog svojih potencijalnih primena u informacionim tehnologijama, medicini, magneto-optičkim uređajima i ferrofluidima [59-61]. Magnetne osobine nanočestičnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  materijala istražuju se intenzivno i uzorci se sintetišu različitim metodama [62-65]. Pokazano je da se magnetne osobine maghemita znatno razlikuju u zavisnosti od metoda sinteze. Pretpostavlja se da različite metode sinteze utiču na različitu strukturnu neuređenost koja se javlja u površinskom sloju i u unutrašnjosti čestica, prouzrokujući velike razlike u magnetnim osobinama [63]. Neke od karakteristika nanočestičnog maghemita su izrazito smanjenje saturacione magnetizacije i povećanje koercitivnog polja u poređenju sa dobro iskristalisanim maghemitom. U nekim radovima za nanočestični  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je dobijena velika magnetna saturacija, koja je jednaka balk maghemitu ( $M_s = 80 \text{ emu/g}$ ) [66], ali takođe i veoma mala jačina koercitivnog polja  $H_C$



između 20 i 200 Oe [63,65].<sup>1</sup> Takođe, uzorci sa visokim koercitivnim poljem ( $H_C = 3$  kOe i 3,3 kOe) imaju malu saturacionu magnetizaciju ( $M_S = 5$  emu/g i  $M_S = 4,2$  emu/g) [56,67].

Među nanočestičnim feri-oksidima  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza predstavlja najmanje istražen oksid, koji do sada nije sintetisan kao čista faza i uvek je praćen hematitom i/ili maghemitom [36,54,55,68-77]. Ova faza je izuzetno interesantana zbog velike vrednosti jačine koercitivnog polja na sobnoj temperaturi  $H_C \approx 20$  kOe koja ističe ovaj materijal kao značajan za potencijalne primene u raznim oblastima [36,68]. Brojne tehnike koje su korišćene do sada za sintezu ove faze, pokazale su njeno formiranje iz nanočestičnog maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ili magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [36,72]. Zanimljivo je da je do sada  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza dobijana samo u nanočestičnoj formi, što pokazuje da veličina čestica i površinski efekti imaju značajnu ulogu u formiranju ove faze. Detaljna strukturna analiza ove faze nije objavljena do 1998. godine, kada je pokazano da  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza kristališe u ortorombičnom sistemu, prostorna grupa Pna2<sub>1</sub>, sa parametrima kristalne rešetke  $a = 0,5095$  nm,  $b = 0,8789$  nm,  $c = 0,9437$  nm [71]. Magnetne karakteristike  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze još uvek nisu potpuno i dovoljno istražene i često su kontroverzne, bez obzira na veliki broj eksperimentalnih tehnika koje su korišćene u njenom proučavanju (SQUID merenje, Mössbauer-ova spektroskopija, neutronska difrakcija, transmisiona elektronska mikroskopija, elektronska difrakcija, rendgenska difrakcija, itd.) [36,55,68-77]. Glavni razlozi nedovoljne istraženosti osobina ove faze su veoma komplikovan način sintetisanja, kao i prisustvo drugih feri-oksida (hematita i / ili maghemita) u ispitivanim uzorcima. Do sada je potvrđeno postojanje Curie-jeve temperature  $T_C \approx 480$  K, oštri pad magnetizacije i jačine koercitivnog polja ispod 120 K i izrazito velike jačine koercitivnog polja na sobnoj temperaturi  $H_C \approx 20$  kOe [68,73,76].

Polimorf gvožđe (III) oksida  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobija se jedino sintezom. Kristališe u kubnom sistemu, prostorna grupa Ia $\bar{3}$ , parametar kristalne rešetke  $a = 0,9404$  nm [78-81]. Magnetno je neuređen na sobnoj temperaturi tj. pokazuje paramagnetno ponašanje, za razliku od alfa, gama i epsilon polimorfa. Néel-ova temperatura ( $T_N$ ) ispod koje  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje antiferomagnetne osobine primećena je od strane više autora u opsegu 100-119 K

<sup>1</sup> U radu su korišćene jedinice iz Gauss-ovog CGS elektromagnetnog sistema jedinica (Oe i emu/g) koje se uobičajeno koriste u naučnoj teoriji, monografijama, udžbenicima i naučnim radovima.

Gauss-ove jedinice CGS za jačinu magnetnog polja, magnetnog momenta i magnetizaciju izražene preko jedinica SI date su respektivno:

$$1 \text{ Oe} = \frac{1000}{4\pi} \frac{\text{A}}{\text{m}} = 79,58 \frac{\text{A}}{\text{m}}, \quad 1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2, \quad 1 \frac{\text{emu}}{\text{g}} = 1 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}} .$$

[78,80]. Formiranje  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sada je verifikovano samo u nekoliko fizičko-hemijskih procesa. Ovaj redak oblik Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identifikovan je tokom termičke obrade manganskog (Mn) čelika [82], kao intermedijarni proizvod u redukciji hematita ugljenikom [83], među proizvodima nastalim u sprej pirolizi rastvora FeCl<sub>3</sub> [79] i tokom termalne dekompozicije Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [84]. Razvijene su samo dve metode dobijanja čistog  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U čistom stanju, bez prisustva drugih strukturnih oblika, ovaj polimorf se priprema na različitim substratima u obliku tankog filma na približno 300 °C u atmosferi O<sub>2</sub>. Primenjuje se hemijski metod deponovanja pare, gde se kao materijal prekursora koristi organometalna komponenta, najčešće gvožđe (III) acetilacetonat [80,81]. Drugi metod sinteze čistog  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazira se na njegovom izdvajanju iz reakcione smeše tokom termalno indukovane reakcije u čvrstom stanju između NaCl i Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u vazduhu [78]. Feri-oksidi  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termalno je metastabilan i na temperaturama od oko 500 °C se transformiše u hematit [78,81]. To je karakteristika koja komplikuje njegovu sintezu, zbog koje je hematit često prisutan kao kontaminirajuća komponenta.

U tabeli 1.2 date su strukturne osobine feri-oksida  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok su u tabeli 1.3 predstavljene vrednosti magnetnih parametara za neke odabrane nanočestične materijale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 1.2.** Strukturni parametri za feri-oksidne materijale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

jedinjenje	parametri elementarne ćelije [nm]	prostorna grupa	kristalografski sistem	tip magnetizma	ref.
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemit)	a = 0,8347	P4 <sub>3</sub> 32	kubni	ferimagnetik	[57]
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a = 0,5095 b = 0,8789 c = 0,9437	Pna2 <sub>1</sub>	ortorombični	ferimagnetik	[71]
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a = 0,9404	Ia $\bar{3}$	kubni	paramagnetik	[36]

**Tabela 1.3.** Magnetni parametri feri-oksidnih nanomaterijala  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijeni različitim sintezama

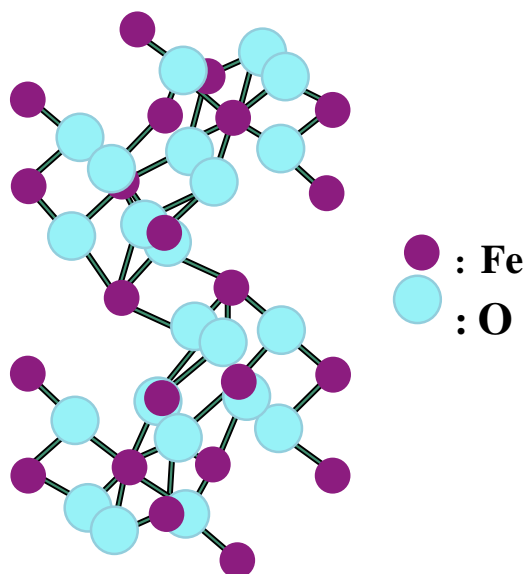
uzorak	H <sub>C</sub> [Oe]	M <sub>S</sub> [emu/g]	M <sub>r</sub> [emu/g]	ref.
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 K)	3300	11,3	4,2	[56]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 K)	20	80	10,1	[52]
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 K)	17000	20,7	8,8	[54]
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (300 K)	19800	22,2	9,8	[55]

U amorfnom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  joni gvožđa okruženi su jonima kiseonika oktaedarskog rasporeda, sa slučajno orijentisanim osama simetrije u neperiodičnoj rešetki. Rezultati dobijeni *Mössbauer*-ovom spektroskopijom i merenjem magnetne susceptibilnosti, pokazuju da je amorfni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  paramagnetik na temperaturama iznad  $T_N = 80$  K. Jedan od glavnih problema je teškoća da se razlikuje amorfno stanje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  od superparamagnetnih nanočestica  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ili  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [36].

### 1.2.1 Hematit

Ovaj rad je usmeren na istraživanja nanočestičnog hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Hematit je najstabilniji oksid gvožđa sa visokom otpornošću na koroziju, biokompatibilan je i netoksičan. Nanočestični hematit se pokazao kao veoma pogodan materijal za razne primene: kao medijum za magnetni zapis, pigment, katalizator u reakcijama za oksidaciju alkohola, aldehida i ketona, kao antikorozivni agens, za gasne senzore, litijum - jonske baterije i biomedicinske primene. Na visokoj reaktivnosti nanočestica hematita u vodenom rastvoru zasniva se prečišćavanje vode od arsena. Njegova visoka reaktivnost i selektivnost koristi se i u *Fisher - Tropsch*-ovoj katalitičkoj sintezi ugljovodonika iz CO i  $\text{H}_2$ , a upotrebljava se i u senzorima vlažnosti. Hematit se koristi kao katalizator za mnoge industrijski važne hemijske reakcije, uključujući sintezu  $\text{NH}_3$  (*Haber*-ov proces) i za izdvajanje sumpora iz prirodnog gasa. Ostale reakcije uključuju dehidrogenizaciju etil benzena do stirena i proizvodnju butadiena [11,85-95].

Hematit je crveno - braon boje i kristališe u romboedarskom sistemu, prostorna



grupa  $R\bar{3}c$  (slika 1.4.) [11,96,97]. On je poluprovodnik n - tipa sa zabranjenom zonom od  $E_g = 2,1$  eV [11,89].

Njegove magnetne osobine su intenzivno proučavane u *bulk* i nanočestičnoj formi. U *bulk* formi hematit je slab feromagnetnetik i pokazuje *Curie*-jev i *Morin*-ov prelaz. Nanočestični hematit je veoma interesantan za naučna istraživanja, zbog

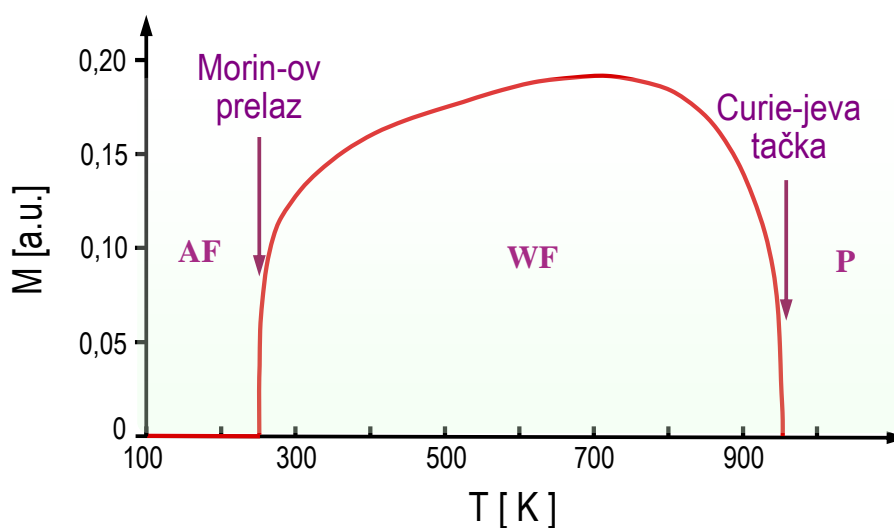
Slika 1.4. Kristalna struktura hematita

magnetnih osobina, jer može pokazati pored *Morin*-ove i *Curie*-jeve temperature i temperaturu blokiranja [98]. Osobine balk hematita date su u tabeli 1.4. [11,99].

**Tabela 1.4.** Fizičke i magnetne osobine balk hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

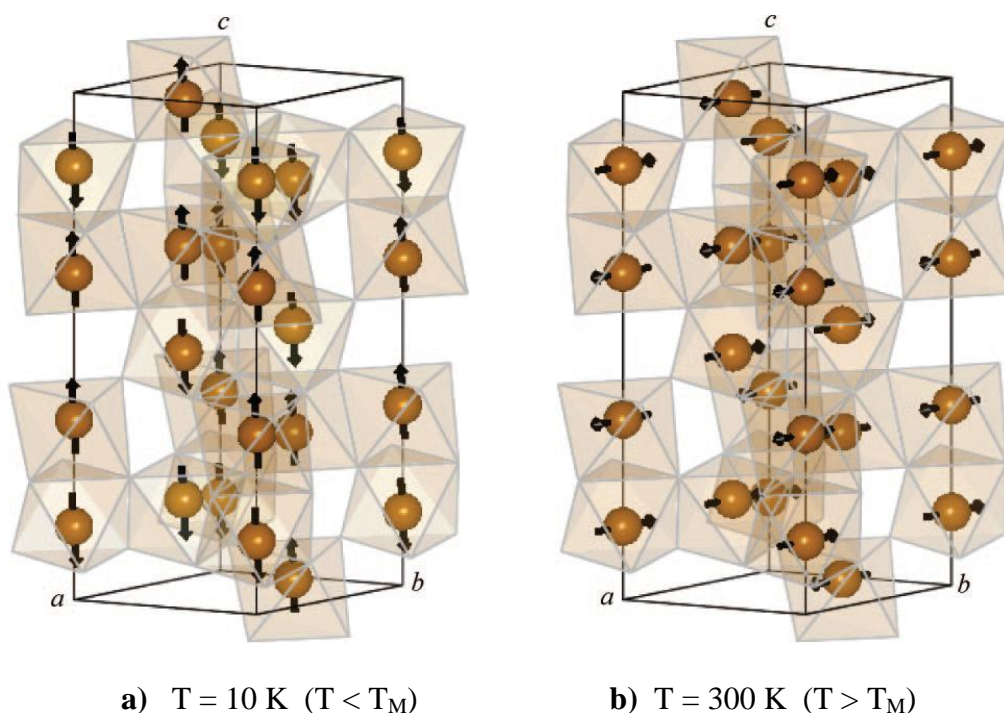
kristalografski sistem	romboedarski, heksagonalni
stukturni tip	korund
prostorna grupa	$R\bar{3}c$
parametri rešetke	$a_{Rh} = 0,5427 \text{ nm}$ , $\alpha = 55,3^\circ$ (romboedarska) $a = 0,5034 \text{ nm}$ , $c = 1,375 \text{ nm}$ (heksagonalna)
boja	crveno - braon
gustina	$5260 \text{ kg/m}^3$
tačka topljenja	$1350 \text{ }^\circ\text{C}$
tvrdoća	6,5
tip magnetizma	slabi feromagnetik i antiferomagnetik
<i>Curie</i> -jeva temperatura	956 K
$M_S$ na 300 K	0,3 emu/g
$M_r$ na 300 K	0,278 emu/g
$H_c$ na 300 K	1670 Oe

Ispod *Curie*-jeve temperature ( $948 \text{ K} < T_C < 963 \text{ K}$ ) balk hematit pokazuje magnetni fazni prelaz na temperaturi  $T_M \sim 263 \text{ K}$ , koji se zove *Morin*-ov prelaz (slika 1.5.) [11,36,100,101].



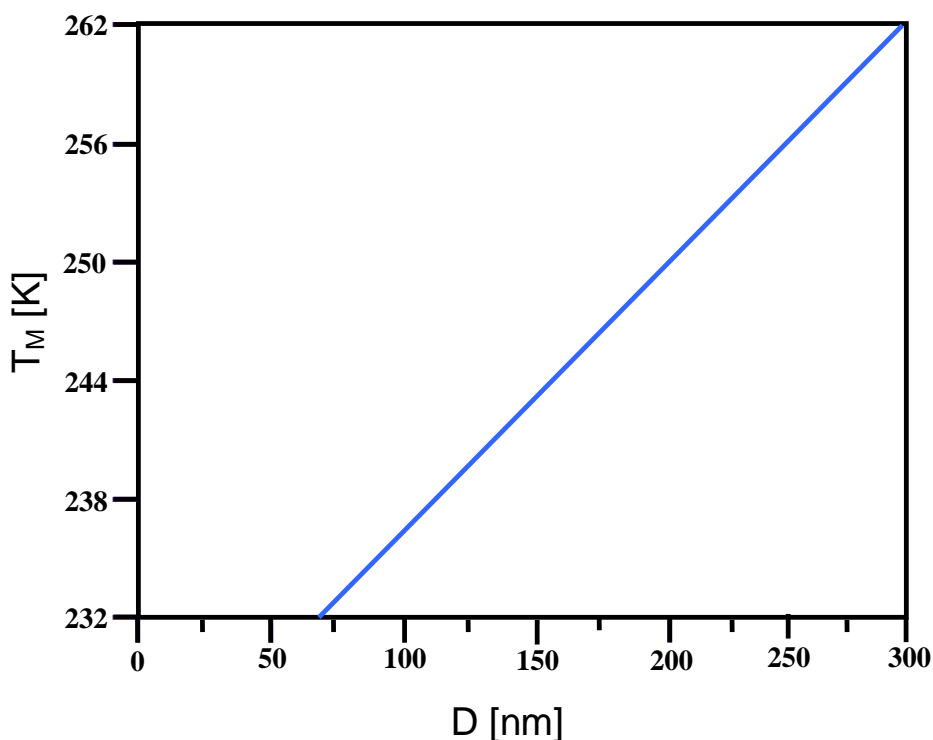
**Slika 1.5.** Zavisnost magnetizacije od temperature kod balk hematita pri  $H = \text{const}$  (AF- antiferomagnetik, WF- slabi feromagnetik, P- paramagnetik)

Ispod *Morin*-ove temperature ( $T_M$ ), hematit je antiferomagnetik (AF faza), spinovi su antiparalelni i orijentisani duž ose [111], tj.  $c$ -ose i hematit se ponaša kao jednoosni antiferomagnet (slika 1.6.a) [102]. Iznad  $T_M$  hematit je slabi feromagnetik (WF faza) (slika 1.6.b), dolazi do reorijentacije spinova, tj. oni se postavljaju u bazalnu ravan (111) koja je normalna na osu [111] [105,106]. Pokazano je pomoću difrakcije neutronima da su spinovi iznad  $T_M$  blago nagnuti izvan bazalne ravni ( $\sim 1^\circ$ ) dajući rezultujući magnetni moment (slabi feromagnetizam) [101-103].



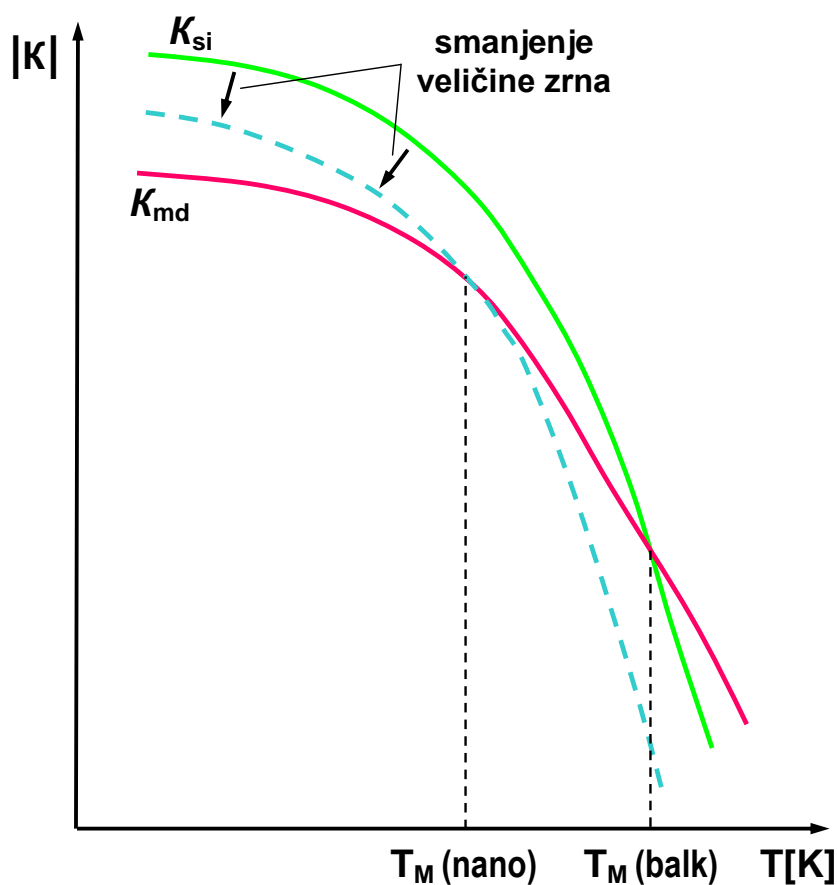
**Slika 1.6.** Magnetna struktura bulk hematita a) ispod i b) iznad *Morin*-ove temperature [99]

Pokazano je da *Morin*-ova temperatura opada sa smanjenjem veličine čestica (slika 1.7.), prvenstveno zbog širenja kristalne rešetke, a takođe i zbog naprezanja, defekata, povećanja deformacije i distorzije rešetke koje je karakteristično za male čestice [107-109]. *Morin*-ov prelaz nestaje za čestice između 8 - 20 nm [11,33,91,110-119]. Zapaženo je da se sa povećanjem spoljašnjeg pritiska povećava i *Morin*-ova temperatura [120].



**Slika 1.7.** *Morin-ova temperatura hematita kao funkcija prečnika čestice -  $D$*   
( adaptirano iz ref. [11] )

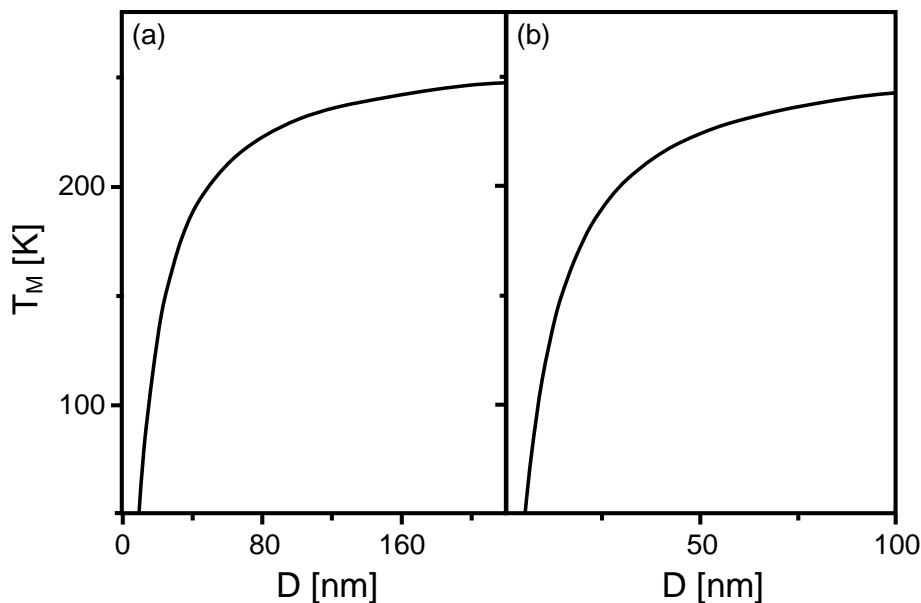
Loš kristalinitet i supstitucije katjona teže da smanje  $T_C$  i  $T_M$  ( i mogu čak potpuno suzbiti *Morin-ov* prelaz) [121]. Katjoni koji supstituišu Fe i snižavaju *Morin-ovu* temperaturu hematita su Al, Ca, Ga, Cr, In, Mn, Sn i Ti [101,122], a Rh je povećava [123,124]. Povećanje defekata kod nanočestičnog hematita je glavni uzrok niže *Morin-ove* temperature prelaza. Uticaj veličine čestica na *Morin-ovu* temperaturu je objašnjen modelom konkurentnih anizotropija (magnetne dipolarne anizotropije  $K_{md}$  i jedno - jonske anizotropije  $K_{sj}$ ) [124]. Ove dve anizotropije, pokazane na slici 1.8, imaju uporedive intenzitete, suprotne predznake i različite temperaturne zavisnosti. Reorijentacija spinova na *Morin-ovoj* temperaturi nastaje zbog promene znaka ukupne anizotropije [125]. Magnetna dipolarna anizotropija je odgovorna za usmeravanje spinova normalno na osu [111], dok je jedno - jonska anizotropija odgovorna za usmeravanje spinova paralelno [111] osi.



**Slika 1.8.** Model konkurentnih anizotropija za *Morin-ov* prelaz

Smanjenje veličine čestica utiče na smanjenje jedno - jonske anizotropije dok magnetno dipolarna anizotropija ostaje približno ista. Ovo je razlog zašto se  $T_M$  smanjuje sa smanjenjem veličine čestica kod hematita [124].

Uticaj veličine čestica na *Morin-ov* prelaz kod sfernih nanočestica je izraženiji nego kod nanožica i nanoštapova (slika 1.9.). Evidentno je da se *Morin-ova* temperatura smanjuje sa smanjenjem veličine nanočestica i da kod sfernih nanočestica naglo pada pri  $D < 80$  nm (slika 1.9.a), a kod hematitnih nanožica i nanoštapova pri  $D < 40$  nm (slika 1.9.b) [126].



**Slika 1.9.** *Morin-ova temperatura hematita kao funkcija prečnika - D kod a) sfernih nanočestica i b) nanožica i nanoštapova [126]*

Empirijski je dobijena jednačina (1.2.) koja pokazuje zavisnost *Morin*-ove temperature ( $T_M$ ) od prečnika nanočestica [126]:

$$\frac{T_M(D, m)}{T_M(\infty)} = \left( 1 - \frac{1}{\frac{12D}{mD_0} - 1} \right) \exp \left( -\frac{2S_b(\infty)}{3R} \frac{1}{\frac{12D}{mD_0} - 1} \right) \quad (1.2.)$$

$T_M(\infty)$  - temperatura *Morin*-ovog prelaza balk materijala

$T_M(D, m)$  - zavisnost temperature *Morin*-ovog prelaza od D i m

D - prečnik nanočestica i nanožica ili debljina tankih filmova

m - konstanta magnetnog efekta na graničnoj površini između supstrata i nanokristala

$D_0$  - kritična veličina, koja se određuje kao  $D_0 = \frac{2(3-d)}{h}$

d - dimenzionalnost

h - atomski prečnik ili najbliže odstojanje

$D'_0$  - definicija je slična definiciji za  $D_0$

$S_b(\infty) = \frac{\Delta H_b(\infty)}{T_b(\infty)}$  - entropija prelaza

$\Delta H_b(\infty)$  - entalpija isparavanja balk materijala

$T_b(\infty)$  - temperatura ključanja balk materijala

R - gasna konstanta idealnog gasa



*Morin*-ova temperatura zavisi i od primenjenog magnetnog polja, tako što se smanjuje sa povećanjem jačine magnetnog polja [110,127,128]. U tabeli 1.5. data je *Morin*-ova temperatura za neke nanočestične uzorke hematita sintetisane različitim metodama. Sa smanjenjem veličine čestica primećeno je smanjenje i *Curie*-jeve temperature [129].

**Tabela 1.5.** *Morin*-ova temperatura za neke nanočestične uzorke hematita

Sinteza	morfologija	srednja veličina čestice	T <sub>M</sub> [K]	reference
self-combustion (SC)	nanožice	l~7 μm d~120 nm	80	[129]
hemijska-sa žarenjem na 600°C	romboedri	38,8 nm	177	[98]
hemijska- sa žarenjem na 600°C	sfere	42,1 nm	205	[98]
kompozitno-hidroksidno podržana	šestougaonici	l~3 μm d~300-500 nm	220	[130]
solvotermalna	romboedri	~275 nm	220,8 ± 1,19	[110]
self-combustion (SC)	nanocevi	l~270-280 nm	225	[131]
solvotermalna	spljoštena vretena	l~300 nm d~150 nm	230,5 ± 2,32	[110]
hidrotermalna (HDT)	heksagoni povezani u nanolance	d~20 nm	237	[132]
solvotermalna	vretena	l~400 nm d~120 nm	245,4 ± 2,2	[110]
solvotermalna	elipsoidi	l~120 nm d~80 nm	251,4 ± 0,27	[110]
sinteza u rastopljenoj soli	romboedri	~220 nm	252	[133]
termalna dekompozicija (TD)	štapići	l~50 μm d~4,5 μm	261,1	[128]
<b>self-combustion (SC)</b>	<b>nanočestice</b>	<b>23 nm</b>	<b>209,2</b>	<b>U ovom radu [134]</b>
<b>hidrotermalna (HDT)</b>	<b>nanopločice</b>	<b>d~500 nm, t~100 nm</b>	<b>248,2</b>	<b>U ovom radu [135]</b>
<b>termalna dekompozicija (TD)</b>	<b>nanočestice aglomerisane u lopte</b>	<b>~25 nm</b>	<b>261,4</b>	<b>U ovom radu [136]</b>

Razvoj i unapređenje metoda sinteze nanočestičnih materijala je efikasna strategija za dobijanje željenih karakteristika. Tabela 1.6. daje uporedni pregled magnetnih karakteristika različitih oblika nanočestičnog hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), za sinteze: *self-combustion* (SC), hidrotermalnu sintezu (HDT) i termalnu dekompoziciju (TD).

**Tabela 1.6.** Usporedni prikaz magnetnih parametara za različite sisteme hematita nanometarskih veličina sintetisane self-combustion metodom (SC), hidrotermalnom metodom (HDT) i termalnom dekompozicijom (TD)

sinteza	morfologija	srednja veličina čestice	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	ref.
HDT	nanočestice	40 nm	-	0,0087	20,31	[137]
TD T=300 K	crvoliki mikroslojevi	l~70 nm d~30 nm	-	0,089	51	[138]
HDT	porozni nanoštapovi	d~30-80 nm, l~400-800 nm	-	0,0197	65,10	[137]
HDT	morski jež (nanoštapovi)	d~80 nm l~800 nm	0,45	0,0046783	92,235	[139]
TD T=300 K	sfera	d~18±2 nm	-	0,00654	101	[140]
TD T=300 K	štapici	l~50 μm d~4,5 μm	-	0,064	107	[128]
SC T=300K	sfera	d~100 nm	11,05	1,798	155,76	[141]
HDT	šestougaonici	d~100 nm	0,494	0,077	185,28	[142]
HDT	jednoslojna pahuljica	30 - 40 nm	1,379	0,119	239	[143]
HDT	nepravilan oblik	d~200 nm	2	-	286	[144]
TD T=5 K	crvoliki mikroslojevi	l~70 nm d~30 nm	-	0,325	408	[138]
HDT	dvoslojna pahuljica	30 - 40 nm	0,834	0,236	436	[143]
HDT	nanopločice	l~120 nm d~50 nm	7,36	1,72	485	[145]
HDT	nanosfere	d~70 nm	-	-	838,65	[146]
HDT	mikrokočke od jednokrist. čestica	600 nm	-	0,0847	1080	[137]
HDT	nanošipke	d~80-120 nm, l~240-450 nm	-	-	1824	[147]
HDT	čestice aglomerisane u mezoporozne šuplje mikrosfere	40 nm	-	0,1798	2239	[137]
SC T=5K	nanočestice	d~25 nm	14,25	0,85	1150	U ovom radu [134]
SC T=300K	nanočestice	d~25 nm	3,33	0,35	400	
HDT T=5K	nanopločice	d~500 nm, t~100 nm	-	0,0027	150	U ovom radu [135]
HDT T=300K	nanopločice	d~500 nm, t~100 nm	2,15	0,125	1140	
TD T=5 K	superstruktura slična naru	d~25 nm	-	0,0085	160	U ovom radu [136]
TD T=300 K	superstruktura slična naru	d~25 nm	6,83	0,731	4350	

### 1.3. Literatura

- [1] El-Shall, M. S. and Edelstein, A. S. *Formation of clusters and nanoparticles from supersaturated vapor and selected properties* In: Edelstein, A. S. and Cammarat, R. C. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1996).
- [2] A. Inoue, K. Hashimoto, *Amorphous and nanocrystalline materials, preparation, properties and application* (Springer, Germany, 2001).
- [3] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* 256 (1992) 1425
- [4] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Annual Reviews in Physical Chemistry* 46 (1995) 595
- [5] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev B* 54 (1996) 9288
- [6] Y. S. Ding, X. F. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V. M. Crisostomo, S. L. Suib, M. Aindow, *Chem. Mater* 17 (2005) 5382
- [7] *Industrial application of nanomaterials-chances and risk*, ed. by Wolfgang Luther (Future Technologies 54, 2004).
- [8] R.W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco (Eds.): *Nanostructure Science and Technology - A Worldwide Study*, International Technology Research Institute, WTEC Div., Loyola College in Maryland, USA, 2000.
- [9] M. A. Kastner, *Phys. Today* 46 (1993) 24
- [10] L. Brus, *Appl. Phys. A* 53 (1991) 465
- [11] A.S. Teja, P.Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22
- [12] P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna, *Journal of Physics D:Applied Physics* 36 (2003) 182
- [13] H. Hibst, E. Schwab, in: R.W. Cahn (Ed.), *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, VCH, Weinheim, 1994
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van dau. F. Petroff, P. Etienne, G. Greuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rew. Letts.* 61 (1986) 2472
- [15] M. N. V. Ravi Kumar, *Handbook of Particulate Drug Delivery (2-Volume Set)* (2008), American Scientific Publishers. ISBN 1-58883-123-X
- [16] N.X. Wang, H.A. von Recum, *Macromol. Biosci.* 11 (2011) 321
- [17] N. Bertrand, J.C. Leroux *Journal of Controlled Release* (2011)  
doi:10.1016/j.jconrel. 2011.09.098
- [18] K. An, T. Hyeon, *Nano Today* 4 (2009) 359
- [19] D. Karakitsos, A. Karabinis, *N. Engl. J. Med.* 359 (11) (2008) 1179
- [20] *Nanotechnology Aerospace Applications*, AGARD-RTO-EN-AVT-129, December 2005
- [21] *Nanotechnology Aerospace Applications*, AGARD-RTO-EN-AVT-129 bis, March 2007
- [22] C. M. Sorensen, u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001)
- [23] Ph. Buffat, J. p. Borel, *Phys. Rew. A* 13 (1976) 2287

- 
- [24] J. R. Weertman, R. S. Averback, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata (Institute of Phys. Publ., London, 1996)
- [25] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427
- [26] J. B. Adams, W. G. Wolfer, S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 9479
- [27] R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer (1997)
- [28] A. Guinier and R. Jullien, *The Solid State-From superconductors to Super Alloys*, IUC , Oxford (1989)
- [29] A. Nicolas, J. P. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, New York, 1976
- [30] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Menlo Park, California,1972)
- [31] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains* (Springer-Verlag, Berlin, 1998)
- [32] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press, New York, 1999)
- [33] P.M. Kulal, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2567
- [34] D. L. L. Pelecky and R. D. Rieke, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770
- [35] P. M. Kumar, P. Borse, V. K. Rohatgi, S. V. Bhoraskar, P. Singh, and M. Sastry, *Mater. Chem. Phys.* 36 (1994) 354
- [36] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969
- [37] J. F. Smyth, *Science* 258 (1992) 414
- [38] Z. L. Wang ed., *Characterization of Nanophase materials* (Wiley Federal Republic of Germany, 2000)
- [39] R. D. Mc Michael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson. *J. Magn. Magnsm. Mater* 111 (1992) 29
- [40] H.Dai, J.H.Hafner, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, R.E.Smalley, *Nature* 384 (1996) 147
- [41] W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, Y. D. Hu, *Science* 277 (1997) 1287
- [42] C. E. Krill, R. Birringer, *Philos. Mag.* A 77 (1998) 621
- [43] N.Audebrand, N.Guillou, J.P.Auffredic, D.Louer, *Thermochim. Acta* 286 (1996) 83
- [44] J. Y. Huang, Y. T. Zhu, H. Jiang, T. C. Lowe, *Acta Mater.* 49 (2001) 1497
- [45] R.K. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol, *Physica E* 43 (2011) 1095
- [46] Z.P. Xu, Q.H. Zeng, G.Q. Lu, A.B. Yu, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1027
- [47] A. Guinier G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, New York, 1955)
- [48] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies* (Dover, New York, 1994)
- [49] R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, *Eur. Phys. J. B* 41 (2004) 171
- [50] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 5
- [51] Y. Y. Xu, X. F. Rui, Y. Y. Fu, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 36
- [52] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174428-1

- 
- [53] J. L. Dormann and D. Fiorani (ed) (1992) *Magnetic Properties of Fine Particles* (Amsterdam: North-Holland)
- [54] M. Tadić, Vojislav Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković, M. Remškar, *Scripta Materialia* 58 (2008) 703
- [55] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 1 (2004) 16
- [56] V. Kusigerski, M. Tadić, V. Spasojević, B. Antić, D. Marković, S. Bošković, B. Matović, *Scripta Mater.* 56 (2007) 883
- [57] D. J. Craik, *Magnetic Oxides, Part 2*, J. Wiley and Sons, New York (1975)
- [58] X. G. Wen, S. H. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 215
- [59] A. M Testa, S. Foglia, L. Suber, D. Fiorani, L. Casas, R. Roig, E. Molins, J. M. Grenèche, J. Tejada, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1534
- [60] F. Hong, B. L. Yang, L. H. Schwartz, H. H. Kung, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2525
- [61] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, J. Kehr, B. Bjelke, M. Muhammed, *Scrip. Mater.* 44 (2001) 1713
- [62] J. A. Perez, M. A. Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *Phys. Chem. B* 101 (1997) 8045
- [63] E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, D. Levy, *Langmuir* 18 (2002) 4972
- [64] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznanski, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Sol. State Ionic* 151 (2002) 219
- [65] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) 1401
- [66] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* 32 (1998) 723
- [67] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 181
- [68] M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542
- [69] S. Sakurai, J. Shimoyama, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Phys. Letters* 458 (2008) 333
- [70] J.L. Dormann, N. Viart, J.L. Rehspringer, A. Ezzir, D. Nižňanský, *Hyperfine Interact.* 112 (1998) 89
- [71] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* 139 (1998) 93
- [72] Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1172
- [73] M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, D. Nižňanský, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1106
- [74] M. Gich, A. Roig, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Marero, J. Nogués, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 044307
- [75] E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, J. M. Grenèche, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 053901
- [76] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3889

- 
- [77] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, C. Simon, C. Fleta, *Nanotechnology* 17 (2006) 687
- [78] Y. Ikeda, M. Takano, Y. Bando, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ. 249 (1986) 64
- [79] T. Gonzales-Carreno, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Mater. Sci.Lett.* 381 (1994) 13
- [80] E. R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik, S. Ofer, *Physica B*, 910 (1977) 86
- [81] L. Ben-Dor, E. Fischbein, *Acta Crystallogr. B* 667 (1976) 32
- [82] T. Nakamori, A. Shibuya, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (1990) 3 pp, patent
- [83] N. van Hien, V. A. Kolchanov, D. I. Ryzhonkov, S. I. Filipov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.* 5 (1971) 14
- [84] R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, P. Pikal, *Hyperfine Interact.* 497 (1999) 121
- [85] X. Gou, G. Wang, X. Kong, D. Wexler, J. Horvat, J. Yang, J. Park, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 5996
- [86] L. Wang, L. Gao *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15914
- [87] A. Kleiman-Shwarsstein, Y.-S. Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15900
- [88] S. Zeng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, D. Wang, Y. Wang, Y. Qi, W. Zhou, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4836
- [89] J. Chen, L. Xu, W. Li, X. Gou, *Adv. Mater.* 17 (2005) 582
- [90] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* 32 (1998) 723
- [91] M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) S1
- [92] H. Qian, G. Han, H. Yang, G. Lin and R. Xu, *AJChE* Vol.8, No.1 (2008) 51
- [93] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, *Fuel* 87 (45) (2008) 451
- [94] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M. O. Adebajo, H. Zhu, *Catalysis Communications* 9 (3) (2008) 355
- [95] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [96] Y. A. Izyumov, R. P. Ozerov, *Magnetic Neutron Diffraction*; Plenum Press: New York, 1970
- [97] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger, *Am. Miner.* 51 (1966) 123
- [98] R. D. Zysler, M. Vasquez, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, C. Saragovi, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 39
- [99] A. H. Hill, F. Jiao, P. G. Bruce, A. Harrison, W. Kockelmann, C. Ritter, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4891
- [100] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, *Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction*, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Krakow, (1976)
- [101] F. J. Morin, *Phys. Rev.* 78 (1950) 819
- [102] C. Guiland, *J. Phys. Radium* 12 (1951) 489
- [103] J. O. Artman, J. C. Murphy, S. Foner, *Phys. Rev.* 138 (1965) A912
- [104] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* 83 (1951) 333
- [105] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* 4 (1958) 241
- [106] T. Moriya, *Phys. Rev.* 120 (1960) 91

- 
- [107] D. L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin, *Phys. Rev.* B34 (1986) 1899
- [108] T. G. Worlton, R. B. Bennion, R. M. Brugger, *Phys. Lett.* 24A (1967) 653
- [109] C. L. Bruzzone, R. Ingalls, *Phys. Rev.* B 28 (1983) 2430
- [110] S. Mitra, S. Das, S. Basu, P. Sahu, K. Mandal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2925
- [111] N. Amin, S. Aarj, *Phys. Rev.* B 35 (1987) 4810
- [112] R. Nininger Jr., D. Schroeer, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 137
- [113] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, *Hyperfine Interact.* 117 (1998) 271
- [114] Z. Liu, Y. Zheng, *Powder Technol.* 209 (2011) 119
- [115] A. Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, A. Shokuhfan, Z. Rajabali, *Particuology* 9 (2011) 95
- [116] L.P. Zhu, G.H. Liao, N.C. Bing, X. Zhao, Y.Y. Gu, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1287
- [117] C. Su, H. Wang, X. Liu, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 209
- [118] X. Huang, J. Guan, Z. Xiao, G. Tong, F. Mou, X. Fan, *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 36
- [119] W. Kündig, H. Bommel, G. Constabaris, R.H. Lindquist, *Phys. Rev.* 142 (1966) 327
- [120] R.C. Wayne, D.H. Anderson, *Phys. Rev.* 155 (1967) 496
- [121] E. Wolska, W. Szajda: *Solid State Ionics* 28 (1988) 1320
- [122] R. Vandenberghe, A. Verbeeck, E. De Grave, W. Stiers, *Hyperfine Interactions* 29 (1) (1986) 1157
- [123] A.H. Morrish, J.A. Eaton, *Journal of Applied Physics* 42 (4) (1971) 1495
- [124] L. Haibo G. Jie Z. Weitao C. Gang, *Chineze Science Bulletin* Vol.42, No.4 (1997) 344
- [125] L. Suber, P. Imperatori, A. Mari, G. Marchegiani, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, W. R. Plunkett, D. Rinaldi, C. Cannas, G. Ennas, D. Peddis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(2010) 6984
- [126] H.M. Lu, X. K. Meng, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21291
- [127] C. Carbone, F.D. Benedetto, C. Sangregorio, P. Marescotti, L.A. Pardi, L. Sorace, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9988
- [128] R.K. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol, *Mater. Lett.* 65 (2011) 225
- [129] D.S. Xue, C.X. Gao, Q.F. Liu, L.Y. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 1455
- [130] C.H. Xia, C. Hu, Y. Xiong, N. Wang, *J. Alloys. Compd.* 480 (2009) 970
- [131] L. Suber, P. Imperatori, G. Ausanio, F. Fabbri, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7103
- [132] L-r Meng, W. Chen, C. Chen, H. Zhou, Q. Peng, Y. Li, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 479
- [133] Y. Mao, T.J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S. Wong, *Small journal* 3 (2007) 1122
- [134] M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, N. Čitaković, M. Remškar, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 486 (2009) 839
- [135] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, Z. Stojanović, D. Marković, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 509 (2011) 7639

- 
- [136] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, B. Stanojevic, D. Marković, Đ. Jovanović, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 543 (2012) 118
- [137] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *ACS Nano* 3(11) (2009) 3749
- [138] R. Amutha, M. Muruganandham, M. Sathish, S. Akilandeswari, R.P.S. Suri, E. Repo, M. Sillanp, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6367
- [139] L.P. Zhu, H.M. Xiao, X.M. Liu, S.Y. Fu, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1794
- [140] E. Darezereshki, *Mater. Lett.* 65 (2011) 642
- [141] X. Wang, L. Zhang, Y. Ni, J. Hong, X. Cao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7003
- [142] J. Hua, J. Gengsheng, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2725
- [143] S. Bharathi, D. Nataraj, M. Seetha, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, Y. Masuda, d K. Senthile, K. Yongf, *CrystEngComm*, 12 (2010) 373
- [144] M.M. Can, T. Firat, S. Özcan, *Physica B Condens. Matter.* 406 (2011) 2483
- [145] Q.-j. Sun, X.-g. Lu, G.-y. Liang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2006
- [146] Sun, M. Cao, C. Hu, *Solid State Sci.* 12 (2010) 2020
- [147] Z. Li, X. Lai, H. Wang, D.Mao, C. Xing, D.Wang, *Nanotechnology* 20 (2009) 245603



## 2. Teorijski deo

### 2.1. Osnove magnetizma i podela magnetika

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

Prema savremenim shvatanjima, ponašanje magnetika je uslovljeno prirodom nosilaca magnetizma (elektroni i nukleoni) i karakterom uzajamnog dejstva među njima [1-4]. Magnetna svojstva elektrona određuju magnetizam elektronskog omotača, a magnetna svojstva nukleona su odgovorna za magnetizam atomskog jezgra. U oba slučaja treba razlikovati orbitalni i spinski doprinos. Eksperimentalno je utvrđeno da je magnetizam jezgra znatno slabiji od magnetizma elektronskog omotača (za tri reda veličine) [4], pa praktično, magnetno ponašanje magnetika određuje elektronski magnetizam.

Elektron je negativno naelektrisana čestica, čijim kretanjem oko jezgra nastaje orbitalno magnetno polje [1,3]. Apsolutna vrednost orbitalnog magnetnog momenta se može predstaviti izrazom:

$$\mu_l = \frac{e\omega r^2}{2} \quad (2.1)$$

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

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (2.2)$$

u kome je  $\mu_B = h e / 4 \pi m_e = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  Bohr-ov magneton i koristimo ga kao jedinicu atomskog magnetizma. U prethodnom izrazu  $l$  označava orbitalni kvantni broj,  $h$  - Planck-ovu konstantu,  $m_e$  - masu elektrona. Apsolutna vrednost ukupnog orbitalnog magnetnog momenta  $\mu_L$  data je izrazom:

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B \quad (2.3)$$

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

$$M_L = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (2.4)$$

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

Eksperimenti Stern-a i Gerlach-a su pokazali da i u  $s$  stanju (orbitalni magnetni moment jednak nuli) atom poseduje magnetni moment. Objašnjenje su dali Uhlenbeck i Goldschmidt, koji su zaključili da pored orbitalnog elektron poseduje i sopstveni moment količine kretanja, spin, i kao posledicu spinski magnetni moment -  $\mu_s$  [5-10]. Njegova vrednost data je izrazom:

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B \quad (2.5)$$

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

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (2.6)$$

gde je  $S$  - kvantni broj ukupnog spinskog momenta.

Ukupan orbitalni magnetni moment -  $\mu_L$  i ukupan spinski magnetni moment -  $\mu_S$  međusobno deluju i stvaraju ukupan magnetni moment atoma -  $\mu_J$ . Njegova apsolutna vrednost data je izrazom:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (2.7)$$

gde je  $J$  - kvantni broj ukupnog magnetnog momenta,  $g$  - Lande-ov faktor. Vektor ukupnog magnetnog momenta može biti orijentisan u spoljašnjem magnetnom polju, tako da mu se projekcije  $M_J$  razlikuju za  $h/2\pi$  od najveće vrednosti  $+Jh/2\pi$  u smeru polja do najveće  $-Jh/2\pi$  suprotno smeru polja [10].

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

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

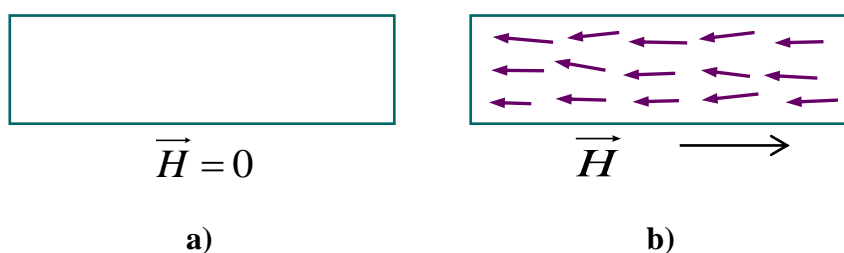
$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.8)$$

Proučavajući zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja -  $M(H)$ , kao i zavisnost magnetizacije od temperature -  $M(T)$ , možemo odrediti kojoj grupi magnetnih materijala pripada ispitivani materijal. Tako materijale, prema njihovim magnetnim svojstvima, možemo podeliti na: dijamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne i antiferomagnetne [5-11].

Moguće je napraviti podelu supstanci na slabe magnetike koje odlikuje izuzetno mala vrednost susceptibilnosti ( $|\chi| \ll 1$ ) i jake magnetike sa značajnom susceptibilnošću

( $|\chi| \gg 1$ ). U slabe magnetike spadaju dijamagnetici ( $\chi < 0$ ) i paramagnetici ( $\chi > 0$ ), dok su feromagnetici ( $\chi \gg 0$ ) jaki magnetni materijali.

Dijamagnetni materijali ne pokazuju magnetni moment sve dok se ne nađu u spoljašnjem magnetnom polju (slika 2.1.a). U spoljašnjem magnetnom polju, zbog njegovog delovanja na orbitalno kretanje elektrona u atomu, dolazi do indukovanja magnetnog momenta (slika 2.1.b).



**Slika 2.1.** Ilustracija ponašanja magnetnih momenata dijamagnetika izvan (a) i u spoljašnjem magnetnom polju (b)

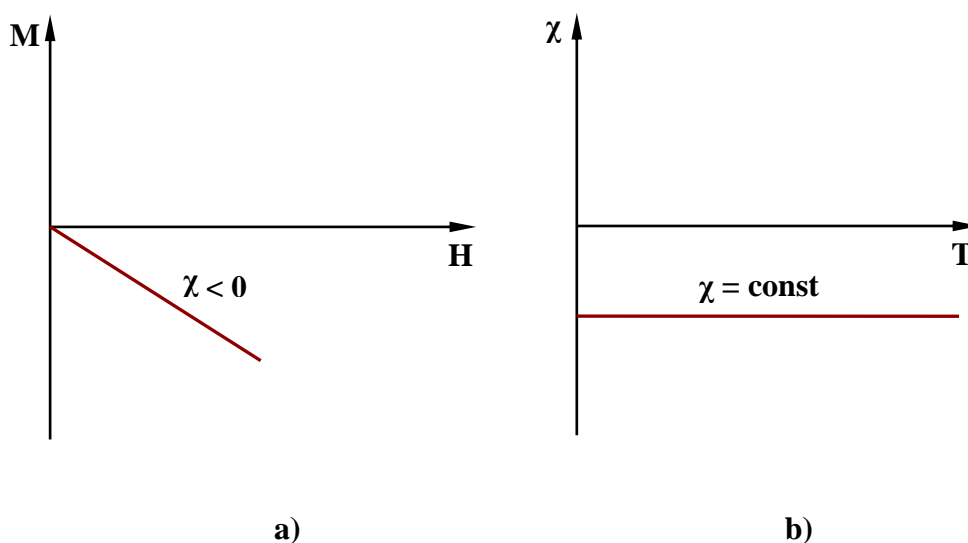
Primenom spoljašnjeg magnetnog polja na dijamagnetni materijal, pojavljuje se slabi magnetni moment u smeru koji je suprotan primenjenom polju. Ovo uzrokuje da će dijamagnetni materijali biti slabo odbijeni od magnetna. Iako je ovaj efekat prisutan u svim materijalima, mnogo je manji od efekata karakterističnih za paramagnetike ili feromagnetike, i postaje uočljiv jedino kada drugi efekti ne važe. Kod klasičnog modela atoma, pretpostavimo da dva elektrona kruže oko jezgra u suprotnim smerovima, ali istom brzinom. Kako su magnetni momenti elektrona jednaki po intenzitetu, ali suprotnih smerova, oni se međusobno poništavaju. Kada se primeni spoljašnje magnetno polje, na elektrone ne deluje više samo elektrostatička sila usled protona u jezgru, već i dodatna sila  $q\vec{v} \times \vec{B}$ . Ova dodatna sila, zajedno sa elektrostatičkom, povećava orbitalnu brzinu elektrona čiji je magnetni moment antiparalelan polju i smanjuje brzinu elektrona čiji je magnetni moment u smeru polja. Magnetni momenti elektrona više se ne poništavaju, a materijal ima ukupni magnetni moment koji je suprotan primenjenom polju.

Indukovani magnetni moment, po Lencovom pravilu, postavlja se suprotno od spoljašnjeg magnetnog polja, tako da dijamagnetne materijale karakteriše negativna susceptibilnost, koja ne zavisi od jačine primenjenog spoljašnjeg polja, niti od temperature,

(slika 2.2.). Langevin-ova teorija dijamagnetizma daje zavisnost susceptibilnosti od rednog broja

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.9.)$$

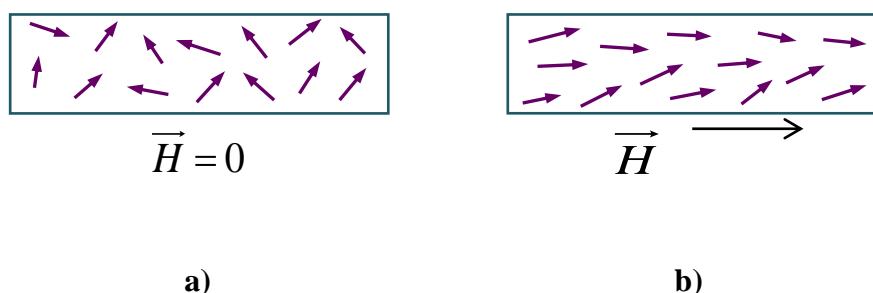
gde je  $N$  je broj atoma u jedinici zapremine,  $Z$  je broj elektrona u atomu,  $\langle r^2 \rangle$  je srednji kvadrat rastojanja elektrona od jezgra atoma i  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-24}$  H/m magnetna propustljivost vakuuma.



**Slika 2.2.** Zavisnost magnetizacije i jačine magnetnog polja (a) i zavisnost magnetne susceptibilnosti i temperature (b) kod dijamagnetika

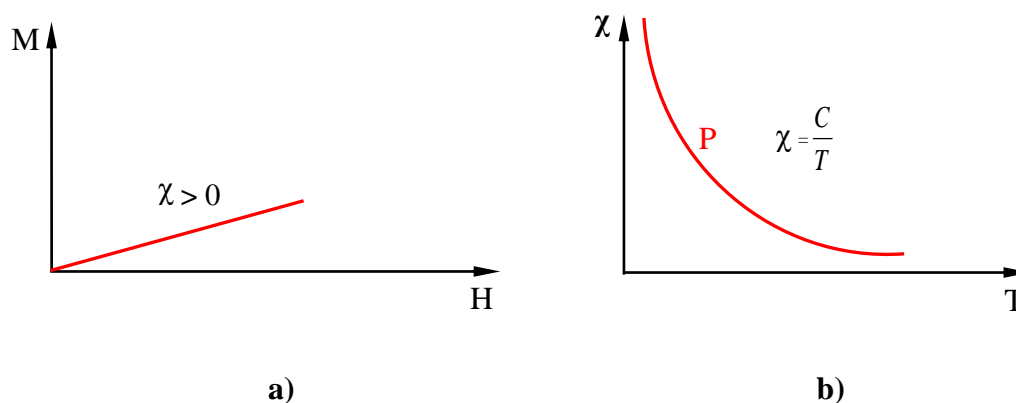
Indukovani magnetni moment javlja se kod svih supstanci, bez obzira na magnetno uređenje, tako da je dijamagnetizam univerzalno svojstvo. Međutim, kod mnogih supstanci dijamagnetni efekat ne dolazi do izražaja jer je zanemarljiv u odnosu na druge, jače magnetne efekte (feromagnetizam, ferimagnetizam, antiferomagnetizam i paramagnetizam).

Paramagnetni materijali su građeni od atoma kojima je jedna orbitala nepopunjena, tj. od atoma koji imaju stalni magnetni dipolni moment. Orijentacija magnetnih momenata atoma paramagnetika je haotična, ako se on ne nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, zbog termičkog kretanja (slika 2.3.a).



**Slika 2.3.** Ilustracija ponašanja magnetnih momenata paramagnetika izvan (a) i u spoljašnjem magnetnom polju (b)

Međutim, u spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti paramagnetika se orijentišu većinom u pravcu i smeru spoljašnjeg magnetnog polja (slika 2.3.b), tako da je njihova susceptibilnost pozitivna (slika 2.4.a). Stepen ove orijentacije zavisi od temperature, pa je magnetna susceptibilnost paramagnetika funkcija temperature  $\chi = \frac{C}{T}$  (Curie-jev zakon) gde je  $C$  - Curie-jeva konstanta (slika 2.4.b).

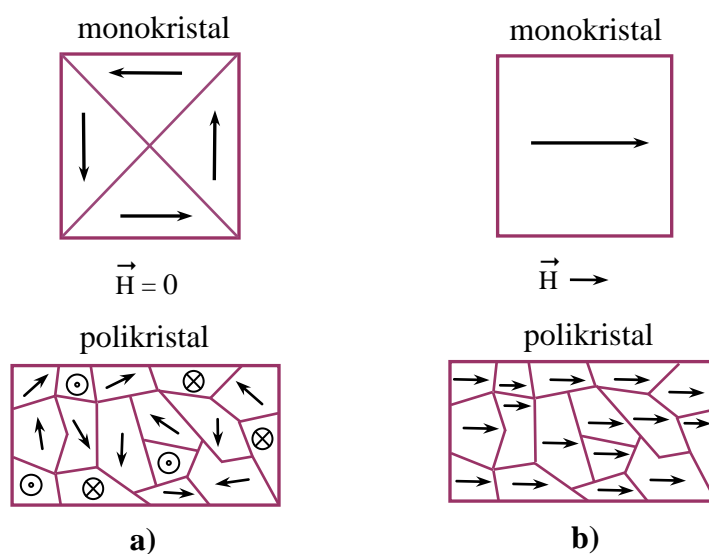


**Slika 2.4.** Zavisnost magnetizacije i jačine magnetnog polja (a) i zavisnost magnetne susceptibilnosti i temperature (b) kod paramagnetika (P)

Paramagnetni materijali imaju malu, ali pozitivnu vrednost magnetne susceptibilnosti koja potiče od prisustva atoma koji imaju stalne magnetne momente. Ovi momenti međusobno slabo reaguju i u odsustvu spoljašnjeg polja su proizvoljno orijentisani. Kada se paramagnetni materijal nađe u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja, magnetni momenti atoma (ili jona) teže da se usmere u smeru polja. Ovaj proces se odvija istovremeno sa termičkim kretanjem atoma koje teži haotičnoj raspodeli magnetnih momenata. *Pierre Curie* je eksperimentalno pokazao da je, pod određenim uslovima,

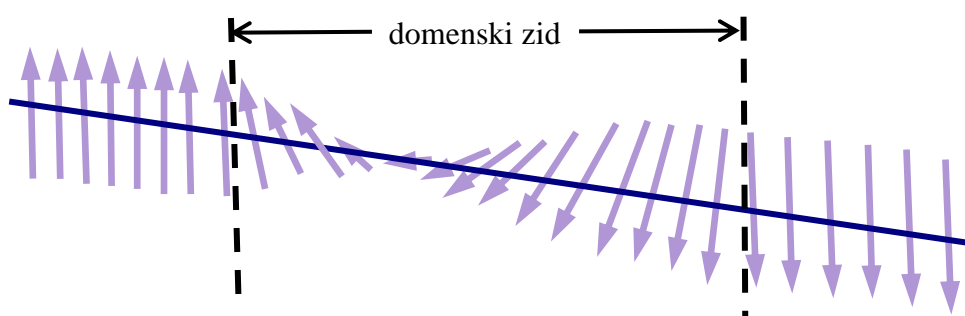
magnetizacija (odnosno gustina magnetnog momenta) paramagnetnog materijala proporcionalna primenjenom magnetnom polju i obrnuto proporcionalna apsolutnoj temperaturi. Za  $H = 0$  gustina magnetnih momenata jednaka je nuli,  $M = 0$ , što odgovara proizvoljnoj orijentaciji magnetnih momenata. Kako odnos  $H/T$  postaje veći,  $M$  dostiže svoju saturacionu vrednost, što odgovara potpunoj usmerenosti magnetnih momenata i Curie-jev zakon više nije opravdan. S obzirom da se orijentacija magnetnih momenata atoma kod paramagnetnih materijala održava dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, po prestanku ovog dejstva uređenost ubrzo prestaje i postaje haotična.

Feromagnetni materijali imaju stalni magnetni dipolni moment i karakteriše ih spontana magnetizacija (uređenost magnetnih dipolnih momenata atoma van spoljašnjeg magnetnog polja ispod karakteristične temperature) koja je najveća na niskim temperaturama (bliskim 0 K). Povećavajući temperaturu spontana magnetizacija se smanjuje zato što dipolni momenti sve više odstupaju od paralelne usmerenosti. Na Curie-jevoj temperaturi dolazi do prelaza iz feromagnetnog u paramagnetno stanje, tj. termička energija nadvladava energiju vezanja dipola (izmenske interakcije). Izmenske interakcije koje su posledica Pauli-jevog principa i koje su elektrostaticke prirode, nastoje mikroskopski urediti ceo komad feromagnetnog materijala, bez obzira na njegovu veličinu. Takvo uređenje bilo bi energijski nepovoljno, pa su zbog postizanja stanja sa nižom energijom feromagnetni materijali podeljeni na oblasti homogene magnetizacije, tzv. domene (slika 2.5.). Svi feromagnetni materijali se sastoje od mikroskopskih oblasti koje se zovu domeni ili Weeiss-ovi domeni.



**Slika 2.5.** Šematski prikaz orijentacije domena feromagnetika: izvan magnetnog polja (a) i u spoljašnjem magnetnom polju (b)

Unutar jednog domena svi dipolni momenti su skoro potpuno usmereni u istom pravcu. Domeni različitih orijentacija magnetnih momenata su međusobno razdvojeni granicama domena, domenskim zidovima (*Bloch*-ovim zidovima). Debljina ovih zidova u proseku iznosi od 10 - 200 nm, a pravac vektora magnetnih momenata u njima se menja tako da bi prolazeći kroz niz sukcesivnih položaja prešao od jednog domena do drugog (slika 2.6) [14]. Domeni se oblikuju tako da se postigne stanje minimalne energije.



**Slika 2.6.** *Sukcesivna rotacija pravaca spinova unutar Bloch-ovog zida*

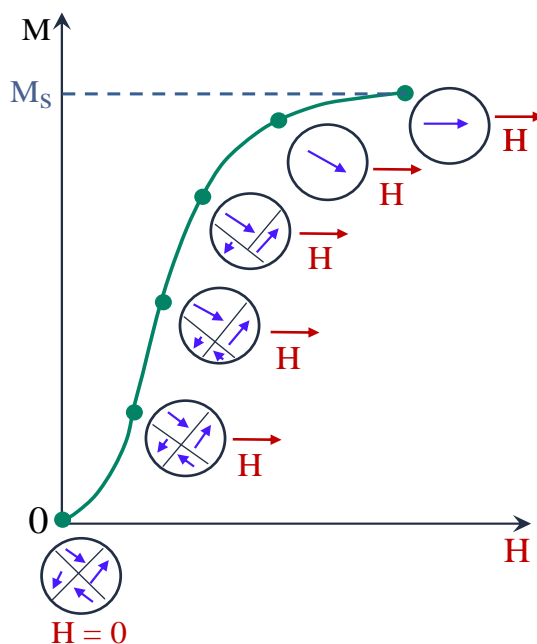
U spoljašnjem magnetnom polju dolazi do promena oblika i veličina domena. Ovi domeni imaju zapreminu oko  $10^{-12}$  do  $10^{-8}$  m<sup>3</sup> i sadrže  $10^{17}$  do  $10^{21}$  atoma [15,16].

Pod feromagnetizacijom se podrazumeva mala grupa materijala koji imaju stalne magnetne momente i pokazuju jake magnetne efekte. Ovi materijali imaju atomske magnetne momente koji teže da se postave paralelno jedni drugima, čak i u slučajevima slabih magnetnih polja. U nenamagnetisanom uzorku, domeni su proizvoljno orijentisani tako da je ukupni magnetni moment jednak nuli. Kada se uzorak nađe pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja, magnetni momenti domena teže da se postave u smeru polja, što za rezultat ima namagnetisani uzorak. Nakon što se magnetni momenti postave u određenom smeru materijal će ostati namagnetisan i nakon ukidanja spoljašnjeg polja, što je posledica jakih sprega između susednih momenata i može se objasniti samo na nivou kvantne fizike.

Proces namagnetisavanja feromagnetnog materijala pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ( $T < T_C$ ) je proces pri kome se menja veličina i orijentacija domena (slika 2.7.). Mehanizam namagnetisavanja makroskopski ne namagnetisanog materijala postavljenog u promenljivo spoljašnje magnetno polje (na temperaturi ispod Kirijeve tačke) je relativno

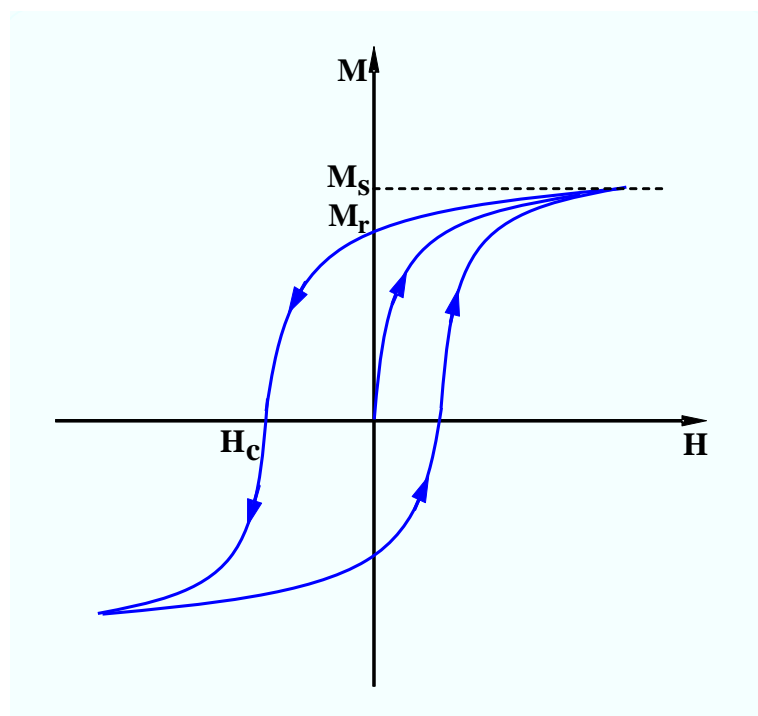


složen i odvija se u više faza. U prvoj fazi, dok je magnetno polje još slabo, dolazi do



**Slika 2.7.** Šematski prikaz rasta domena u magnetnom polju

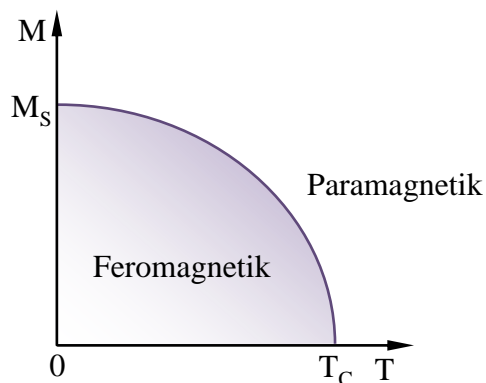
povećanja onih domena čiji rezultujući magnetni moment zaklapa najmanji ugao sa spoljašnjim magnetnim poljem i to na račun onih domena čija je orijentacija manje povoljna. Druga faza se dešava u jačim poljima gde dolazi do rotacije magnetnih momenata domena u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Kad se vektori magnetnih dipolnih momenata svih domena postave u smeru spoljašnjeg magnetnog polja, magnetizacija -  $M$  postiže svoju maksimalnu vrednost -  $M_S$  (saturaciona magnetizacija). Pri isključivanju magnetnog polja, posle postizanja saturacione magnetizacije, magnetizacija ne dostiže vrednost nula, nego ima neku konačnu vrednost -  $M_r$  (remanentna magnetizacija), a uzrok je zaustavljanje domenskih zidova u nekim metastabilnim položajima. Tek nakon primenjivanja magnetnog polja u suprotnom smeru -  $H_C$  (jačina koercitivnog polja) magnetizacija pada na nulu. Daljim povećanjem polja postiže se maksimalna vrednost magnetizacije u suprotnom smeru. Ponovnim smanjivanjem polja do vrednosti nula i povećanjem polja u suprotnom smeru proces namagnetisavanja uzorka teče slično praveći histerezisnu petlju (slika 2.8).



**Slika 2.8.** Histerezisna petlja pokazuje ponašanje feromagnetnih i ferimagnetnih materijala u magnetnom polju ispod Curie-jeve temperature

Promena temperature bitno utiče na formu petlje. Sa povećanjem temperature smanjuje se magnetizacija i u okolini Curie-jeve tačke površina petlje se sve više smanjuje, da bi se na  $T_C$  histerezisna petlja transformisala u pravu liniju, a magnetizacija pala na nulu.

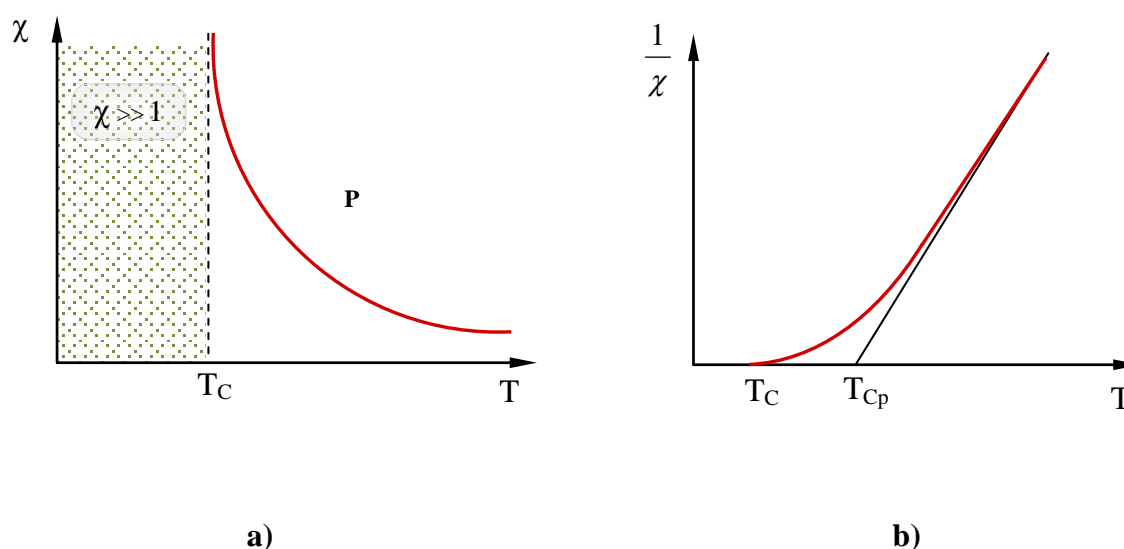
Kad temperatura feromagnetika dostigne ili prevaziđe Curie-jevu temperaturu, materijal gubi svoju preostalu magnetizaciju i postaje paramagnetik (slika 2.9.).



**Slika 2.9.** Promena magnetizacije sa temperaturom kod feromagnetika

Ispod *Curie*-jeve temperature, magnetni momenti su orijentisani i materijal je feromagnetik. Iznad *Curie*-jeve temperature, dominantno je termičko kretanje koje uzrokuje proizvoljnu orijentaciju momenata.

Za vrednosti manje od  $T_C$  zavisnost magnetne susceptibilnosti od temperature je veoma komplikovana, tj.  $\chi$  je veoma veliko (slika 2.10.a) [15]. Iznad  $T_C$  feromagnetik postaje paramagnetik sa karakterističnom linearnom zavisnošću  $1/\chi$  od  $T$  (slika 2.10.b) [15], koja se dobro opisuje *Curie-Weeiss*-ovom relacijom,  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ . *Weeiss*-ova

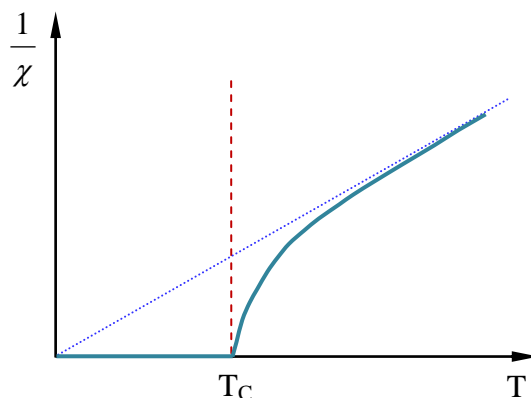


**Slika 2.10.** Zavisnost magnetne susceptibilnosti (a), odnosno njene recipročne veličine (b) od temperature kod feromagnetika ( $T_C$  – *Curie*-jeva temperatura,  $T_{Cp}$  – *Curie*-jeva paramagnetna tačka)

konstanta -  $\theta$  je i uvedena kao korekcija unutrašnjeg magnetnog polja. Ona je obično mala, a može biti pozitivna ili negativna. Vrlo je značajno napomenuti da zavisnost recipročne vrednosti magnetne susceptibilnosti od temperature nije linearna neposredno iznad *Curie*-jeve feromagnetne tačke, već nešto iznad te tačke (slika 2.10.b). Temperatura na kojoj započinje linearnost naziva se *Curie*-jeva paramagnetna tačka  $T_{Cp}$ , i shodno tome, trebalo bi reći da *Curie-Weeiss*-ova relacija važi tek ako se u imeniocu relevantnom smatra temperatura  $T_{Cp}$  (koja je nešto viša od  $T_C$ ).

U ferimagnetnim i antiferomagnetnim materijalima magnetni momenti su antiparalelni. Za razliku od antiferomagnetika, kod ferimagnetika oni se ne kompenzuju u potpunosti jer su različitih vrednosti. Zbog toga ovakve supstance raspolažu spontanom magnetizacijom, slično feromagnetnicima. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja

ferimagneti se ponašaju slično feromagneticima (histerezisna petlja slika 2.8). Spontana uređenost magnetnih momenata se narušava iznad određene temperature koja se naziva *Curie-jeva*, kao kod feromagneta. Zavisnost  $1/\chi$  od  $T$  kod ferimagneta prikazana je na slici 2.11.



**Slika 2.11.** Zavisnost recipročne veličine magnetne susceptibilnosti i temperature kod ferimagneta

U antiferomagnetskim materijalima uzajamno dejstvo između atoma koji poseduju permanentne magnetne momente može da bude takvo da se magnetni momenti susednih atoma orijentišu antiparalelno jedan u odnosu na drugi. Ovakvi materijali kao da su sastavljeni od dve magnetne podrešetke od kojih svaka sadrži magnetne momente koji su paralelni i istog pravca i smera. Magnetni momenti podrešetke su suprotnog smera i jednaki su po intenzitetu. Na taj način rezultujući magnetni moment tela jednak je nuli. Slično feromagneticima, pomenuta magnetna uređenost postoji samo u određenom temperaturnom intervalu, od apsolutne nule do neke kritične temperature. Ta temperatura se ovde naziva antiferomagnetska *Curie-jeva* tačka ili *Néel-ova* temperatura ( $T_N$ ). Za njih, kao i za feromagnetske i ferimagnetske materijale, iznad ove karakteristične temperature narušava se spontana uređenost magnetnih momenata i oni imaju paramagnetske osobine.

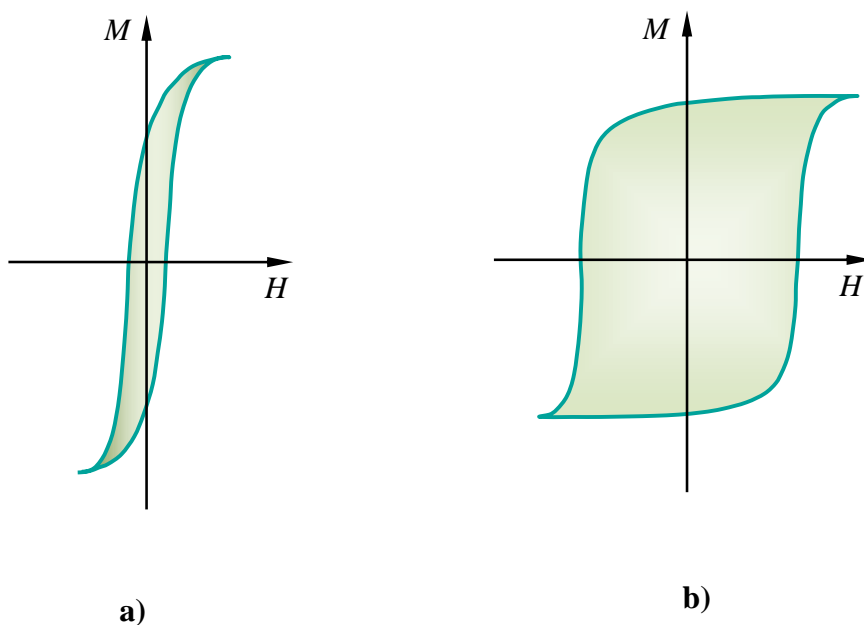
Magnetna struktura antiferomagneta se može analizirati posmatrajući je kao složenu od dve podrešetke sa jednakim, ali suprotno orijentisanim magnetnim momentima. Pri apsolutnoj nuli ovi momenti se međusobno kompenzuju, te je rezultujući magnetni moment materijala jednak nuli. Sa povećanjem temperature dolazi postepeno do narušavanja antiparalelnog uređenja spinova, zbog čega se magnetizacija povećava, da bi maksimum dostigla pri *Néel-ovoj* tački. Dalji porast temperature u potpunosti narušava pomenuto magnetno uređenje i materijal počinje da se ponaša kao bilo koji drugi

paramagnetik, što znači i smanjenje magnetizacije ukoliko temperatura dalje raste. Drugim rečima, iznad Néel-ove tačke magnetne momente podrešetki odlikuje temperaturna zavisnost susceptibilnosti,  $\chi = \frac{C}{T + \theta'}$ . Pri sniženju temperature u oblasti  $T > T_N$  tok krive susceptibilnosti ispoljava asimptotski karakter vezan za veličinu  $\theta'$ , koja, u opštem slučaju, nije jednaka sa  $T_N$ . Kao što se može zapaziti  $\theta'$  je suprotnog predznaka od veličine  $\theta$  definisane u Curie-Weiss-ovom zakonu.

Važna karakteristika materijala koji se ispituje je energija utrošena za magnetizaciju, a ona je srazmerna površini koja je ograničena histerezisnom krivom. Ova površina je naročito značajna kada se uzorak nalazi u promenljivom magnetnom polju, jer je ona srazmerna gubicima energije. Ova energija se pretvara u unutrašnju energiju uzorka usled čega njegova temperatura postaje viša. Jačina koercitivnog polja i remanentne magnetizacije, kao i forma histerezisne petlje karakteristike su, pre svega, sastava i strukture materijala, kao i načina pripreme tog materijala. Još se i kaže da feromagnetik ima memoriju zato što ostaje namagnetisan i kad se ukloni izvor spoljašnjeg magnetnog polja. Prema obliku i površini histerezisnog ciklusa načinjena je podela magnetnih materijala na tvrde i meke [10]. Materijali kod kojih je koercitativno polje malo, a samim tim i mala površina histerezisne petlje (uska histerezisna petlja), nazivaju se magnetno meki. Oblik histerezisne petlje magnetno mekih materijala i mala vrednost remanentne magnetizacije ukazuje da se oni lako namagnetišu, ali je zato lak i obrnut proces - proces razmagnetisavanja. Zbog toga su oni našli primenu tamo gde je potrebno smanjiti gubitke, posebno usled vrtložnih struja. Oni se najčešće upotrebljavaju kao jezgra transformatora i električnih mašina, jer su gubici usled histerezisa srazmerni površini njegovog ciklusa. Idealno mek feromagnetik ne pokazuje histerezisno ponašanje, te stoga nema remanentnu magnetizaciju. Najbolje magnetno meke karakteristike ispoljava monokristal gvožđa, dok se slabosti polikristala gvožđa nadoknađuju legiranjem. Primeri magnetno mekih materijala su: Fe-monokristal, Fe-polikristal, Fe-Si legure, Mn-Zn feriti, itd. [11].

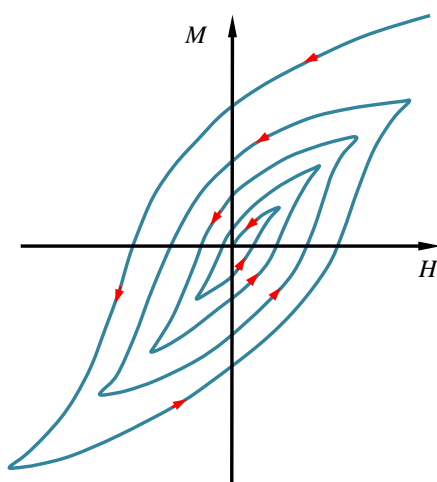
Materijali sa širokom histerezisnom petljom, velikim koercitivnim poljem i remanentnom magnetizacijom nazivaju se magnetno tvrdi feromagnetici. Ove osobine ih kandiduju kao materijale za izradu stalnih magneta i pouzdanih magnetnih memorija. Takvi materijali se teško demagnetišu pomoću spoljašnjih polja. Primeri magnetno tvrdih materijala su: čelik (Fe+C) sa primesom Cr, legura Fe-Al-Ni-Co, legura Cu-Ni-Fe, Ba-feriti, itd. [11].

Vrednost koercitivnog polja od  $800 \text{ A/m}$  ( $\approx 10 \text{ Oe}$ ) smatra se graničnom između ove dve grupe materijala [11]. Slika 2.12. predstavlja grafičku ilustraciju izgleda histerezisnih petlji za pomenute dve grupe materijala.



**Slika 2.12.** Grafička ilustracija histerezisnih petlji za meke (a) i tvrde (b) magnetike

Feromagnetni materijal se može razmagnetisati provođenjem materijala kroz nekoliko histerezisnih petlji, pri čemu se svaki put menja maksimalna jačina spoljašnjeg magnetnog polja (slika 2.13.).



**Slika 2.13.** Šematski prikaz razmagnetisavanja feromagnetika

## 2.2. Osnove klasične i kvantne teorije magnetizma

U ovom odeljku razmotren je model paramagnetizma (*Langevin*-ova teorija) i jakih magnetika (*Weiss*-ova teorija srednjeg polja).

Prvu teoriju paramagnetizma postavio je *Langevin* (1905.). Ova klasična teorija, pored toga što sa delimičnim uspehom objašnjava ponašanje paramagnetika, zaslužuje određenu pažnju, pre svega zbog okolnosti da je kod nje prvi put eksplicitno uključena temperatura kao parametar koji značajno određuje ponašanje ovih materijala. U prvoj formulaciji ove teorije nije uzeta u obzir interakcija između atoma i prostorno kvantovanje magnetnih momenata [7-10].

Razmatra se sistem  $N$  neinteragujućih čestica od kojih svaka ima magnetni moment  $\mu$ . U spoljašnjem magnetnom polju  $B$ , te čestice raspolazu magnetnom energijom [10]:

$$E = -\mu B \cos \theta \quad (2.10)$$

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

Primenom *Boltzmann*-ove statistike može se naći particiona funkcija  $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ , slobodna energija  $F = -k_B T \ln Z$  i magnetizacija ovog sistema [10]:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N\mu L(x) \quad (2.11)$$

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

$$L(x) = -\frac{1}{x} + \text{cth } x \quad (2.12)$$

U vrlo jakim poljima ili pri vrlo niskim temperaturama ( $x \gg 1$ ), magnetizacija se asimptotski približava vrednosti zasićenja  $M = N\mu$ . Za slaba polja i srednje temperature ( $x \ll 1$ ), magnetizacija je jednaka [10]:

$$M = N\mu \frac{x}{3} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (2.13)$$

gde je sa  $C$  označena *Curie*-jeva konstanta. Poslednja relacija predstavlja *Curie*-jev zakon za paramagnetike [7-10].

Izračunavanjem entropije  $S$  u okviru *Langevin*-ove teorije pokazuje se da za  $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow -\infty$ , što nije u saglasnosti sa III principom termodinamike ( $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$ ). Razlog za dobijanje ovog rezultata leži u činjenici da u formuli (2.2) nije uzeto u obzir prostorno kvantovanje magnetnog momenta. Ugao  $\theta$  između vektora magnetnog momenta i vektora spoljašnjeg polja se ne menja neprekidno već diskretno, pa se magnetizacija može predstaviti u obliku [10]:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) = M_0 B_J(x) \quad (2.14)$$

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

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J} \quad (2.15)$$

gde je  $x = gJ\mu_B B/k_B T$ . Ukoliko angularni moment teži beskonačnosti ( $J \rightarrow \infty$ ) formula (2.6) prelazi u klasičnu *Langevin*-ovu formulu (2.3), tj. prostorno kvantovani model svodi se na klasični *Langevin*-ov.

U slučaju slabih polja i visokih temperatura ( $x \ll 1$ ), izraz za magnetizaciju (2.5) prelazi u oblik:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{3k_B T} g^2 J(J+1) B \quad (2.16)$$

Magnetna susceptibilnost data je relacijom  $\chi = \mu_0 M/B$ , gde je  $\mu_0$  - magnetna propustljivost vakuuma. Iz ove relacije i izraza (2.7) dobija se sledeća relacija za magnetnu susceptibilnost:



$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.17)$$

gde je  $C = \frac{\mu_0 N \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B}$ . Izraz (2.17) ne predstavlja ništa drugo nego *Curie*-jev zakon za paramagnetike.

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

*Weiss* je izneo pretpostavku o postojanju unutrašnjeg molekuskog polja  $B_{mol}$ , preko koga se ostvaruju interakcije između jednog magnetnog momenta i „ostatka” magnetnih atoma u kristalu od kojih molekulska polja i potiče. Dalje je pretpostavio da je njegova jačina proporcionalna magnetizaciji sistema, tj. [10]:

$$B_{mol} = \lambda M \quad (2.18)$$

gde je  $\lambda$  - *Weiss*-ov koeficijent molekuskog polja.

Na taj način, izraz za ukupnu magnetizaciju može se dobiti postupkom analognom *Langevin*-ovom računu za paramagnetike, samo što se spoljašnje magnetno polje zamenjuje zbirom spoljašnjeg i molekuskog (srednjeg) polja. Prema tome, izraz (2.8) prelazi u:

$$M = \frac{N \mu_B^2}{3k_B T} g^2 J(J+1) (B + \lambda M) \quad (2.19)$$

Pomoću gornje formule, na sličan način kao i kod izraza (2.8), dobija se sledeća zavisnost magnetne susceptibilnosti od temperature:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (2.20)$$

Pri  $T \rightarrow C\lambda$  veličina  $\chi$  neograničeno raste. Pri tome u nultom polju na toj temperaturi

(i nižoj) postoji spontana magnetizacija. Zbog toga se ova temperatura identifikuje sa tzv. paramagnetnom *Curie*-jevom temperaturom -  $\theta$ , koja je po pravilu viša od kritične temperature feromagnetika, odnosno od *Curie*-jeve temperature  $T_C$ . Na taj način formula (2.20.) prelazi u opšte poznat izraz za *Curie-Weiss*-ov zakon [5-10]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.21)$$

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

### 2.3. Opšta podela izmenschkih interakcija

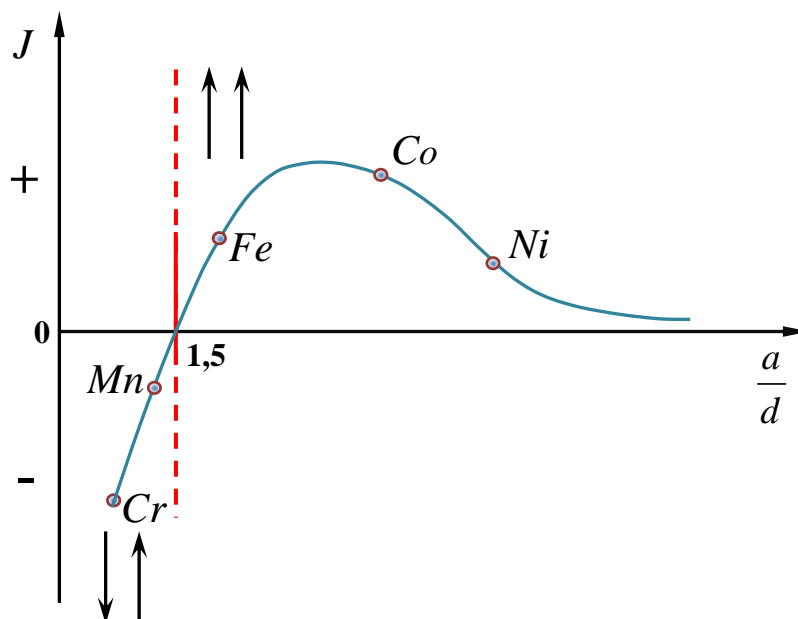
Ideja izmenschkog sprezanja između spinova dva ili više atoma prvi put se pojavila u radovima *Heitler*-a i *London*-a (1927). *Heisenberg* (1928) ovu ideju primenjuje na teoriju feromagnetizma, čime daje prvo objašnjenje energije interakcije u odgovarajućem redu veličine. Takođe je ustanovljeno da je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

Relativna orijentacija dva spina  $S_i$  i  $S_j$  koji međusobno interaguju, sa kvantnomehantičkog stanovišta, ne može biti promenjena bez promene prostorne raspodele naelektrisanja, pri čemu se poštuje *Pauli*-ev princip [10]. To dovodi do nove konfiguracije elektronskog oblaka sa različitom elektrostatičkom energijom od prvobitne. U slučaju sprezanja spina  $S_i$  i spina  $S_j$  energija izmene  $E_{ij}$  može se izraziti preko skalarnog proizvoda ovih spinova [8,10]:

$$E_{ij} = -2J_{ij}S_iS_j \quad (2.22)$$

gde je  $J_{ij}$ -integral izmene. U svom izvornom obliku, teorija izmenschke interakcije pretpostavljala je direktno preklapanje  $d$  (ili  $f$ ) elektronskih orbitala susednih magnetnih atoma, pa je integral izmene  $J_{ij}$  predstavljao meru ovog preklapanja. Ako je integral izmene

$J_{ij} > 0$ , magnetni momenti se orijentišu paralelno (feromagnetno uređenje), dok za  $J_{ij} < 0$ , susedni magnetni momenti se orijentišu suprotno jedan drugome (antiferomagnetno ili ferimagnetno uređenje) [10]. Na slici 2.14. prikazana je zavisnost integrala izmene  $J$  i odnosa konstante rešetke  $a$  i dijametra  $d$  nepopunjene  $3d$  ljuske prelaznih metala iz grupe gvožđa.



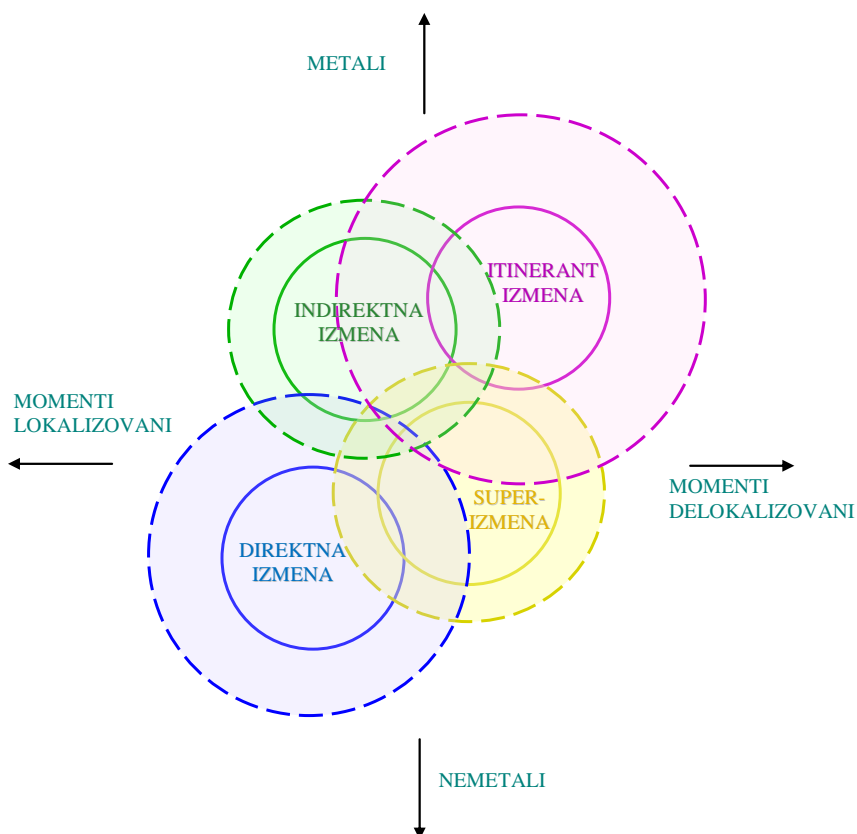
**Slika 2.14.** Zavisnost integrala izmene  $J$  od količnika konstante rešetke  $a$  i dijametra  $d$  nepopunjene  $3d$  ljuske prelaznih metala iz grupe gvožđa

Dodatne pretpostavke bile su lokalizovanost interagujućih elektrona u čvorovima rešetke i izotropnost izmenske interakcije. Pokazalo se međutim da kod mnogih jakih magnetika bar jedan od navedenih uslova nije ispunjen - na primer,  $3d$  - elektroni u metalima iz grupe gvožđa delimično su delokalizovani, a kod retkih zemalja i ferita direktno prekrivanje  $4f$ , odnosno  $3d$ , orbitala je zanemarljivo [8,10,17,18].

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

magnetnih atoma posredstvom nemagnetnog atoma koji ih razdvaja.

Pomenute izmenske interakcije ne treba shvatiti kao međusobno nezavisne mehanizme izmene. Na slici 2.15. ovo je ilustrovano uzajamnim preklapanjem osnovnih vrsta izmenschkih mehanizama (kružnice punih linija) ili njihovih različitih modifikacija (kružnice isprekidanih linija).

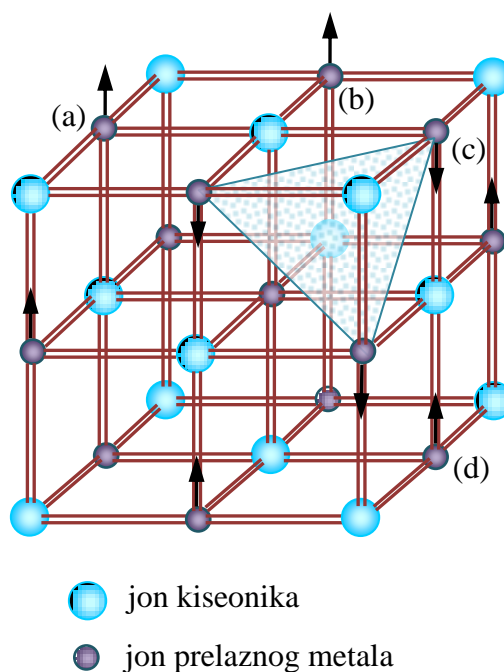


**Slika 2.15.** Osnovne vrste izmenschkih interakcija

Na primer, u slučaju magnetnih poluprovodnika, ustanovljeno je da pored dominantne superizmenske interakcije moguć udeo i indirektna i direktna izmena sa nekoliko procenata. Kako se ovaj rad bavi proučavanjem hematita, koji pripada gvožđe-oksidima, kod kojih dominira superizmena, to će ovaj mehanizam izmene biti detaljnije razmotren.

### 2.3.1. Superizmena

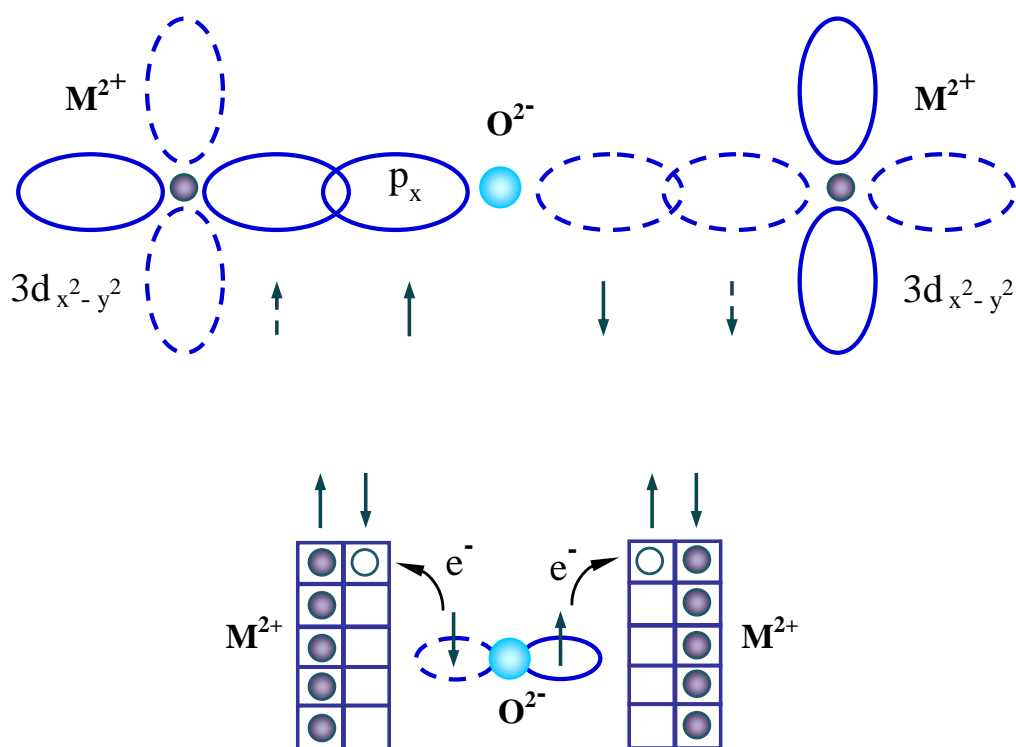
Mehanizam superizmene predložili su *Kramers* (1934) i *Anderson* (1950). Ova vrsta izmenskog mehanizma je predložena jer nije bilo moguće objasniti magnetno sprezanje u mnogim magnetnim oksidima pomoću direktne izmene, pošto su joni koji su nosioci magnetnog momenta međusobno jako udaljeni. Na primer, u slučaju 3d halkogenida srednje katjon - katjon rastojanje je reda veličine  $4 \cdot 10^{-10}$  m što je nekoliko puta veće u odnosu na radijus 3d - jona koji je reda veličine  $1 \cdot 10^{-10}$  m. Takođe, analiza kristalne strukture takvih materijala pokazala je da su magnetni joni razdvojeni nemagnetnim anjonima, kao što je kiseonik (slika 2.16.).



**Slika 2.16.** Antiferomagnetna struktura MnO

Jednostavan model mehanizma superizmene prikazan je na slici 2.17. Prikazan je sistem od dva magnetna jona  $M^{2+}$ , koji su povezani preko jona  $O^{2-}$  sa dva  $p$  - elektrona. Kiseonikova  $p$  - orbitala usmerena je duž linije koja spaja sva tri jona. Spinovi dva  $p$  - elektrona kiseonika su antiparalelni jer pripadaju istoj orbitali. Prikazano je osnovno stanje ovakvog sistema u kome nema korelacije između spinova magnetnih katjona. Do korelacije dolazi pri obrazovanju pobuđenog stanja ovog sistema. Naime, zbog prekrivanja

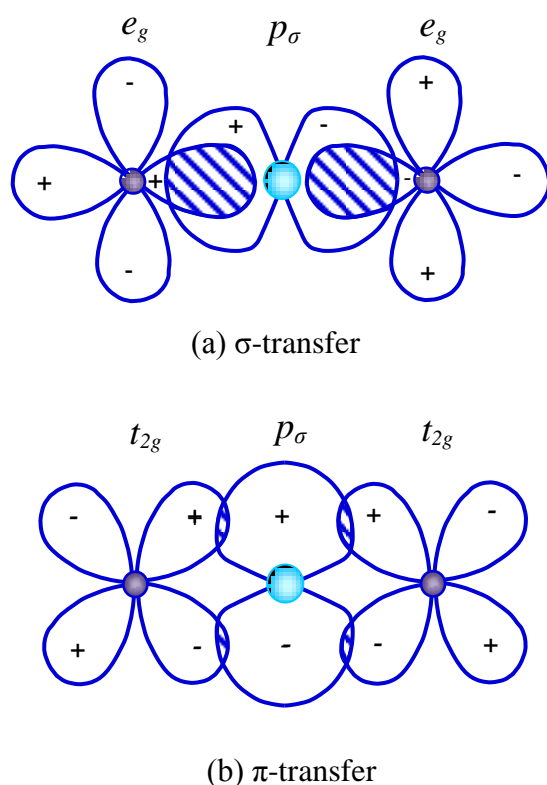
$p$  - i  $d$  - orbitala postoji konačna verovatnoća prelaska jednog od  $p$  - elektrona jona  $O^{2-}$  na neku od nepopunjenih  $d$  - orbitala (na slici je prikazana  $d_{x^2-y^2}$  orbitala katjona), pri čemu su zadovoljena *Hund*-ova pravila. U pobuđenom stanju jedan od  $p$  - elektrona sa anjona prelazi na neku od praznih  $d$  - orbitala magnetnog jona, ostavljajući iza sebe drugi  $p$  - elektron suprotno orijentisanog spina koji, takođe, može da pređe na neku od  $d$  - orbitala drugog magnetnog jona i da interaguje sa  $d$  - elektronom.



**Slika 2.17.** *Mehanizam superizmene predstavljen pomoću dva magnetna jona  $M^{2+}$  sa elektronima u nepopunjenoj  $d$  orbitali. Magnetni joni su povezani preko kiseonikovog jona sa dva elektrona u  $p$ -stanju*

U osnovnom stanju  $p$  - elektroni su jako korelisani usled *Pauli*-jevog principa, a svoju korelisanost zadržavaju i po prelasku na neku od  $d$  - orbitala. Zbog toga, spinovi magnetnih katjona postaju spregnutni indirektno preko anjona, tj. preko elektrona u  $p$  - stanju [8].

Ovo je uopšten prikaz mehanizma superizmene. Detaljnija analiza mehanizma superizmene uključuje u razmatranje pitanje simetrije prekrivanja, tj. međusobni položaj i predznak orbitala u odnosu na liniju povezivanja atoma i ravni u kojoj se atomi nalaze. Prema simetriji prekrivanja, veze koje se ostvaruju između  $2p$  - elektrona jona kiseonika i  $d$  - orbitala katjona mogu biti  $\sigma$  - veze ili  $\pi$  - veze. Petostruko degenerisane  $d$  - orbitale katjona su po svojoj simetriji podeljene u trostruko degenerisana  $t_{2g}$  stanja, i dvostruko



**Slika 2.18.** *Mehanizam superizmene. Raspodela gustine elektrona oko interagujućih katjona i anjona: (a)  $\sigma$ -transfer; (b)  $\pi$ -transfer*

superizmenske interakcije ( $\sigma$ - i / ili  $\pi$ -transfera). Na osnovu ovoga može se zaključiti da je superizmena jača za kraća katjon - anjon rastojanja i za vrednosti ugla katjon - anjon - katjon bliže  $180^\circ$ .

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

Bez obzira na svu složenost navedenih mehanizama, *Kanamori* [19] i *Goodenough* [20] su formulisali jednostavna poluempirijska pravila za određivanje tipa superizmenske interakcije:

(i) kada se  $p$ -orbitale anjona preklapaju sa do pola (ili više od pola) popunjenim

degenerisana  $e_g$  stanja. Koje od ova dva stanja ima nižu energiju i koje je od njih pretežno zastupljeno zavisi od nekoliko faktora, uključujući i kristalografsko okruženje katjona. Kao posledica toga, postoje dve vrste superizmenske interakcije (slika 2.18.). Naime, moguć je transfer elektrona samo između  $p_\sigma$  orbitala anjona i  $e_g$  orbitala katjona (tzv.  $\sigma$ -transfer), ili između  $p_\sigma$  orbitala anjona i  $t_{2g}$  orbitala katjona (tzv.  $\pi$ -transfer). Za dato međuatomsko rastojanje, preklapanje orbitala uključenih u  $\sigma$ -transfer je veće nego kod  $\pi$ -transfera (prikazano na slici 2.18.), pa je  $\sigma$ -transfer zato jači. U zavisnosti od kristalne strukture moguće je prisustvo jedne ili obe vrste

$d$  - orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;

(ii) kada se  $p$  - orbitale preklapaju sa manje od pola popunjenim  $d$  - orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;

(iii) kada se jedno „vreteno“  $p$  - orbitale anjona preklapa sa polupopunjenom, a drugo „vreteno“ sa nepopunjenom  $d$  - orbitalom, veza je feromagnetna.

## 2.4. Néel-ova teorija antiferomagnetizma

*Weiss*-ova fenomenološka teorija molekuskog polja ne daje nikakve informacije o poreklu molekuskog polja. Prvobitno se smatralo da molekulsko polje nastaje kao rezultat interakcije magnetnih dipola, ali je zaključeno da je ova interakcija isuviše slaba da bi dala odgovarajući red veličine molekuskog polja [7,8]. Problem je rešila kvantna mehanika.

Kvantnomehaničko razmatranje ukazuje da izmenska interakcija u određenim uslovima može biti znatno jača od pomenute dipolne interakcije i da može dovesti do magnetnog uređenja. Iako u okviru kvantnomehaničke teorije postoje određene teškoće, ona uspeva da objasni pojavu uređenog magnetizma, uvodeći jedan fenomenološki parametar - integral izmene. Ovaj parametar se ne može egzaktno teorijski izračunati, određuje se eksperimentalno i omogućava povezivanje kvantnomehaničkih i klasičnih teorija [7-10,17].

U razmatranju ovog problema polazi se od *Heisenberg*-ovog modela, o kome je već bilo reči u odeljku 2.3. Osnovna karakteristika *Heisenberg*-ovog modela je pretpostavka o parnoj izmenskoj interakciji dva magnetna atoma, pri čemu se energija ove interakcije opisuje izrazom (2.22). Sumiranjem ovog izraza po svim čvorovima kristalne rešetke, u kojima se nalaze magnetni atomi dobija se *Heisenberg*-ov hamiltonijan koji opisuje izmenske interakcije u kristalu. Ovaj hamiltonijan je oblika [10]:

$$H = -2 \sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j \quad (2.23)$$

gde se suma odnosi na spinove u svim čvorovima rešetke.

U opštem slučaju ne mogu se naći egzaktne svojstvene vrednosti hamiltonijana (2.23), pa se uvodi aproksimacija molekuskog polja. Definiše se srednja vrednost spina



$\langle S_j \rangle$  i pretpostavlja se da je ukupna energija izmenske interakcije uslovljena interakcijom  $i$  - tog atoma sa ostalima atomima [10]:

$$E_{izm,i} = -g\mu_B S_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{2J_{ij}}{g^2 \mu_B^2} g\mu_B \langle S_j \rangle \quad (2.24)$$

Izraz (2.24) se može predstaviti i u obliku:

$$E_{izm,i} = -\mu_i B_{mol,i} \quad ; \quad B_{mol,i} = \sum_{j(j \neq i)} \frac{2I_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \langle \mu_j \rangle \quad (2.25)$$

gde su  $\mu_i$  i  $\mu_j$  - magnetni momenti  $i$  - tog i  $j$  - tog atoma, a  $B_{mol}$  predstavlja molekulska polje dato izrazom (2.10). S obzirom da  $\langle \mu_j \rangle$  predstavlja srednju vrednost magnetnog momenta koja je proporcionalna magnetizaciji dobija se izraz za koeficijent molekuskog polja  $\lambda$ :

$$\lambda = \sum_{i \neq j} \frac{2J_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \quad (2.26)$$

Pošto je integral izmene magnetnih atoma brzoopadajuća funkcija rastojanja, u prvoj aproksimaciji se suma u izrazu (2.18) odnosi samo na prve susede, pa se izraz za koeficijent molekuskog polja svodi na:

$$\lambda = \frac{2zJ}{g^2 \mu_B^2} \quad (2.27)$$

gde je  $z$  - broj prvih suseda, a  $J$  - integral izmene između prvih suseda. Na ovaj način je Weiss-ov klasični koeficijent  $\lambda$  molekuskog polja povezan sa integralom izmene  $J$  kao fenomenološkim parametrom kvantne teorije.

*Néel* zasniva svoju teoriju antiferomagnetizma na Weiss-ovoj teoriji molekuskog polja i pretpostavci o antiparalelnoj orijentaciji dve ekvivalentne magnetne podrešetke (A i B). Na magnetne atome podrešetke A deluje molekulska polje  $B_A$  koje potiče od polja  $B_{AA}$ -uslovljeno interakcijom sa magnetnim atomima podrešetke A i polja  $B_{AB}$ -uslovljeno interakcijom sa magnetnim atomima podrešetke B. Analogno važi i za podrešetku B. Ako

se ovim molekulskim poljima doda spoljašnje magnetno polje  $B_0$ , dobija se sledeći sistem jednačina [7-10,17]:

$$B_A = B_0 - \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B \quad (2.28)$$

$$B_B = B_0 - \lambda_{BA}M_A - \lambda_{BB}M_B \quad (2.29)$$

Znak minus u ovom sistemu jednačina ukazuje da su molekulska polja antiparalelna spoljašnjem polju. Pošto su u ovom slučaju dve podrešetke ekvivalentne važi:  $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \lambda_1$  ( prvi magnetni susedi ) i  $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda_2$  ( drugi magnetni susedi ), gde su  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  pozitivne veličine. Da bi izračunali ukupnu magnetizaciju sistema, potrebno je naći magnetizaciju obe podrešetke [10]:

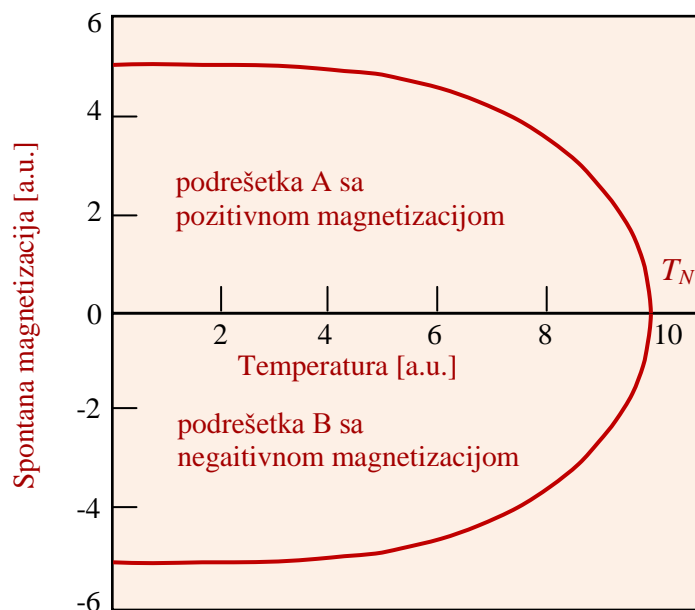
$$M_A = \frac{1}{2}NJg\mu_B B_J(x_A), \quad x_A = \frac{Jg\mu_B B_A}{k_B T} \quad (2.30)$$

$$M_B = \frac{1}{2}NJg\mu_B B_J(x_B), \quad x_B = \frac{Jg\mu_B B_B}{k_B T} \quad (2.31)$$

Ukupna magnetizacija antiferomagnetnog materijala predstavlja zbir magnetizacija podrešetki  $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$  i jednaka je nuli, s obzirom da su magnetizacije dve podrešetke uvek jednake i suprotnog smera ( $\vec{M}_A = -\vec{M}_B$ ). Na slici 2.19. predstavljena je magnetizacija podrešetki u funkciji temperature.

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

$$T_N = \frac{1}{2}C(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.32)$$



**Slika 2.19.** Spontana magnetizacija podrešetki u slučaju antiferomagnetika

Na Néel-ovoj temperaturi -  $T_N$  spontana magnetizacija svake podrešetke postaje jednaka nuli i antiferomagnetik prelazi u paramagnetno stanje. Znači, na temperaturama iznad  $T_N$  sistem je paramagnetan i susceptibilnost se opisuje zakonom analognim Curie - Weiss-ovim zakonom [10]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad , \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad , \quad \theta = -\frac{1}{2}C(\lambda_2 + \lambda_1) \quad (2.33)$$

Na temperaturama ispod  $T_N$  sistem je magnetno uređen. Pri izračunavanju susceptibilnost  $\chi$  važno je uzeti u obzir pravac primenjenog polja u odnosu na pravac spinova. Postoje razlike u zavisnosti od toga da li je primenjeno polje normalno ili usmereno duž ose spinova. Susceptibilnost računata za polja normalna na osu spinova data je izrazom [7-10,17]:

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\lambda_1} \quad (2.34)$$

i nezavisna je od temperature i  $\lambda_2$ , dok je susceptibilnost računata za polja paralelna osi spinova data izrazom [7-10,17]:

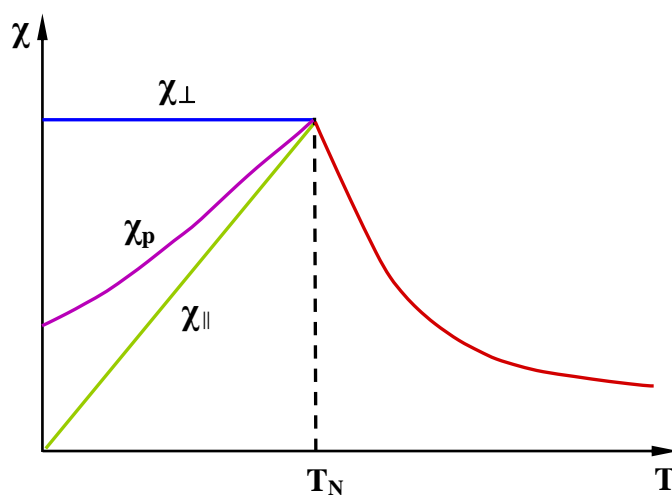
$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J^2 B'_J(x_0)}{k_B T + \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)Ng^2\mu_B^2 J^2 B'_J(x_0)}, \quad x_0 = \frac{g\mu_B J}{k_B T}(\lambda_1 - \lambda_2)M_0 \quad (2.35)$$

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

Za praškaste antiferomagnetne uzorke, susceptibilnost ispod Néel-ove temperature  $T_N$  predstavlja usrednjenu vrednost od  $\chi_{\parallel}$  i  $\chi_{\perp}$ , pri čemu je  $\chi_{\perp}$  sastavljena od komponenta duž x i y ose, te se susceptibilnost može računati korišćenjem sledećeg izraza [10]:

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \quad (2.36)$$

Ponašanje paralelne susceptibilnosti ( $\chi_{\parallel}$ ) i normalne susceptibilnosti ( $\chi_{\perp}$ ) kao i susceptibilnosti za praškaste uzorke  $\chi_p$  ilustrovano je na slici 2.20.



**Slika 2.20.** Temperaturna zavisnost susceptibilnosti kod antiferomagnetika merena paralelno ( $\chi_{\parallel}$ ) i normalno ( $\chi_{\perp}$ ) na pravac magnetnog uređenja, ( $\chi_p$  - ukupna susceptibilnost praškastog uzorka)

Tipični antiferomagnetici su neki prelazni metali sa nepopunjenom 3d - orbitalom

( $\alpha$ -Mn i Cr, čije su Néel-ove temperature 100 K i 475 K, respektivno), zatim halkogenidi metala Mn, Fe, Co i Ni, kao i mnoga jedinjenja retkih zemalja sa P, As ili Sb. Interesantno je zapažanje vezano za magnetna svojstva metala iz grupe lantanida - nekoliko lakših (od Ce do Eu) egzistiraju kao antiferomagnetici na veoma niskim temperaturama ( $T_N$  je između 10 i 87 K), Gd je feromagnetik, dok teži (od Tb do Tm) ispoljavaju kompleksno ponašanje - feromagnetni su na visokim temperaturama, a postaju antiferomagnetni na niskim temperaturama [7-10].

## 2.5. Magnetne osobine nanočestičnih materijala

Magnetne karakteristike nanomaterijala su postale predmet intenzivnog proučavanja jer predstavljaju ogroman potencijal za razvoj novih materijala koji mogu naći primenu u raznim oblastima [13,21]. Povećanje obima istraživanja nanomagnetizma pokazuje da su magnetne karakteristike među najznačajnijim u oblasti nanomaterijala.

Energija povezana sa magnetnom strukturom materijala uključuje energiju izmene, magnetostatičku energiju, energiju anizotropije i Zeeman-ovu energiju. Domenska struktura materijala predstavlja jedan od načina da se trošenjem energije na stvaranje granica između domena postigne stanje sa minimalnom energijom. Formiranje domena je proces određen balansom magnetostatičke energije  $\sim M_S^2 D^3$  ( $M_S$  - saturaciona magnetizacija,  $D$  - dijametar čestice) i energije potrebne za formiranje granica između domena  $\sim \gamma D^2$  ( $\gamma$  - energija domenskog zida po jedinici površine). Magnetostatička energija raste proporcionalno zapremini domena, dok energija potrebna za formiranje domenskih granica raste proporcionalno površini domena. Smanjenjem veličine uzorka smanjuju se obe energije. Intuitivno se može zaključiti da postoji kritična veličina čestice i da daljim smanjivanjem zapremine smanjenje magnetostatičke energije nije dovoljno za formiranje granica između domena. Minimalna (kritična) veličina  $D_C$  ispod koje čestica neće formirati domene može se izračunati izjednačavanjem ove dve energije, odnosno,  $\gamma D_C^2 \approx M_S^2 D_C^3$ , a odavde sledi [13]:

$$D_C \approx \frac{\gamma}{M_S^2} \quad (2.37)$$

Ova procena daje prilično tačna predviđanja za veličinu čestica. Tipične vrednosti  $D_C$  su 10 - 100 nm, te se može zaključiti da su magnetni nanočestični materijali jednodomenski [13].

### 2.5.1. Anizotropija magnetnih materijala

Magnetne osobine nanočestica opisane su *Néel-Brown*-ovim modelom [22,23], prema kome je magnetna anizotropija ključna za magnetno ponašanje čestica. Energija koja je potrebna za promenu pravca magnetizacije u nanočesticama naziva se energija anizotropije. Ona zavisi od osobina materijala i od veličine nanočestica. Smanjujući veličinu nanočestica, smanjuje se energiju anizotropije. Termin magnetna anizotropija se koristi da opiše zavisnost unutrašnje energije od pravca spontane magnetizacije, stvarajući lake i teške pravce magnetizacije. Ukupna magnetizacija sistema će težiti da leži duž ose lake magnetizacije.

Postoji nekoliko vrsta magnetne anizotropije:

- magnetokristalna anizotropija,
- anizotropija oblika,
- anizotropija naprezanja,
- površinska anizotropija.

U bulk materijalima, magnetokristalna i anizotropija naprezanja su glavni izvori anizotropije, a u nanočesticama i tankim filmovima anizotropija oblika i površinska anizotropija su dodatno značajne [24].

#### 2.5.1.1. Magnetokristalna anizotropija

Kod jednodomenskih fero/ferimagnetnih čestica, na temperaturama ispod *Curie*-jeve, postoji magnetno uređenje unutar čestice tzv. spontana magnetizacija. Rezultujući magnetni moment čestice usmeren je duž određenog pravca u odnosu na kristalografske ose koji se naziva pravac ose lake magnetizacije i često se poklapa sa pravcem kristalografskih osa. Orijentacijom magnetnih momenata čestica u pravcu ose lake magnetizacije postiže se minimum potencijalne energije, drugim rečima magnetokristalna anizotropija predstavlja energijsku barijeru koja onemogućava promenu

pravca magnetizacije. U zavisnosti od kristalne strukture postoje različiti fenomenološki izrazi za energiju anizotropije. Za slučaj jednoosne simetrije kubnih kristala energija magnetokristalne anizotropije u pravcu koji zaklapa ugao  $\phi$  sa pravcem ose lake magnetizacije data je izrazom [25,26]:

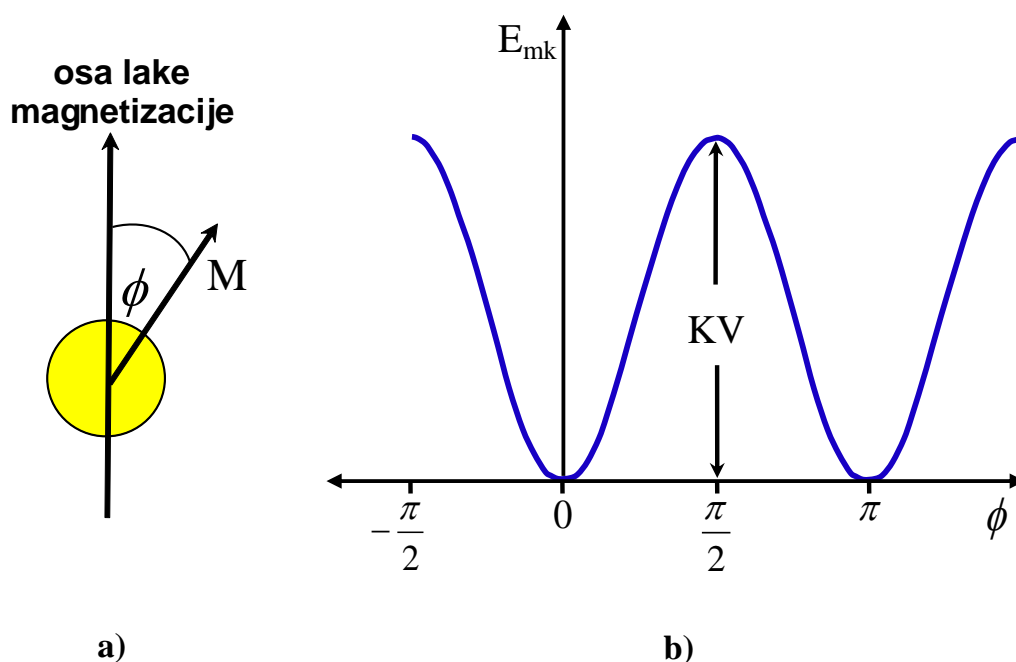
$$E_{mk} = K_1 V \sin^2 \phi + K_2 V \sin^4 \phi + \dots \quad (2.38)$$

gde su  $K_1, K_2, \dots$  konstante magnetnokristalne anizotropije  $n$ -tog reda (dimenziono predstavljaju energiju po jedinici zapremine), a  $V$  zapremina nanočestice. Konstante magnetokristalne anizotropije zavise od temperature, ali se na temperaturama značajno nižim od *Curie*-jeve ova zavisnost može zanemariti. Kod svih poznatih feromagnetnih materijala konstante magnetokristalne anizotropije drugog i višeg reda zanemarljivo su male u odnosu na  $K_1$ . Za slučaj jednodomenske čestice sa jednoosnom simetrijom energija magnetokristalne anizotropije data je sa [25,26]:

$$E_{mk} = K_1 V \sin^2 \phi, \quad (2.39)$$

gde je  $K_1$  konstanta magnetokristalne anizotropije prvog reda, a  $\phi$  ugao koji magnetni moment čestice zaklapa sa pravcem ose lake magnetizacije što je prikazano na slici 2.21.a. Kada veličina čestica postane manja od određene vrednosti, energija magnetokristalne anizotropije postaje uporediva sa termalnom energijom ( $k_B T$ ,  $k_B$  - Boltzman-ova konstanta, a  $T$  - apsolutna temperatura). Energija magnetokristalne anizotropije favorizuje orijentaciju magnetnih momenata u određenom pravcu u odnosu na kristalografske ose.

Na slici 2.21.b je dat šematski prikaz energije magnetokristalne anizotropije jednodomenske čestice u funkciji pravca magnetizacije.  $KV$  je energijska barijera koja sprečava slobodnu rotaciju magnetizacije  $M$ , a  $\phi$  je ugao između magnetizacije  $M$  i ose lake magnetizacije.



**Slika 2.21.** a) Jednodomenska čestica sa jednom osom  
b) Zavisnost energije magnetokristalne anizotropije od ugla  $\phi$

### 2.5.1.2. Anizotropija oblika

Drugi izvor magnetne anizotropije potiče od oblika uzorka. Uniformno namagnetisana jednodomenska sferna čestica nema anizotropiju oblika, zato što su faktori demagnetizacije izotropni. Kod jednodomenskih čestica sfernog oblika pravac magnetizacije, u nultom polju, paralelan je sa pravcem ose lake magnetizacije magnetokristalne anizotropije. Međutim, kod čestica koje nisu sferosimetrične pravac magnetizacije zavisi od njihovog oblika. Kod čestica sa jednom dimenzijom značajno većom u odnosu na ostale dve, pravac magnetizacije poklapa se sa pravcem izduženja. Nesferni uzorak lakše je namagnetisati duž duže ose, nego duž kraće ose. To je zbog polja demagnetizacije, koje je manje u dužem pravcu, zato što su indukovani polovi na površini uzorka dalje odmaknuti. Za čestice elipsoidnog oblika energija anizotropije je data izrazom [25,26]:

$$E_o = -\frac{1}{2}\mu_0 VM_s^2(N_x - N_z)\sin^2 \theta, \quad (2.40)$$



gde je  $\theta$  ugao između pravca magnetizacije i polarne  $z$  - ose,  $N_z$  faktor demagnetizacije u pravcu  $z$  - ose, a  $N_x = N_y$  faktori demagnetizacije u pravcu ekvatorijalnih osa. Prethodni izraz često se piše u obliku [25,26]:

$$E_o = K_o V \sin^2 \theta, \quad (2.41)$$

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

### 2.5.1.3. Anizotropija naprezanja

Anizotropija naprezanja u suštini predstavlja efekat magnetostrikcije. Zbog magnetostrikcije, naprezanje je u pravcu magnetizacije. Ova vrsta anizotropije se često opisuje članom magnetostatičke energije [27]:

$$E_n = -\frac{3}{2} \lambda \sigma S \cos^2 \gamma, \quad (2.42)$$

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

### 2.5.1.4. Efektivna anizotropija

Efektivna anizotropija predstavlja zbirni efekat svih prethodno pomenutih anizotropija. U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja orijentacija rezultujućeg magnetnog momenta nanočestice određena je oblikom čestice i kristalnom strukturom [13,27]. U specijalnom slučaju čestica elipsoidnog oblika sa malim naprezanjem kristalne rešetke ( $E_n \approx 0$ ), kada je pravac ose lake magnetizacije paralelan sa pravcem  $z$  - ose elipsoida ( $\phi = \theta$ ), magnetokristalna anizotropija i anizotropija oblika preferiraju isti pravac, te je

ukupna energija anizotropije data sa [13,27]:

$$E_A = E_{mk} + E_o = \left( K_1 - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_x - N_z) \right) V \sin^2 \phi = KV \sin^2 \phi, \quad (2.43)$$

gde je  $K$  konstanta efektivne (ukupne) anizotropije. Kod čestica nanometarskih dimenzija magnetokristalna anizotropija je dominantna u odnosu na anizotropiju oblika [13,27].

### 2.5.1.5. Površinska anizotropija

Kod nanočestičnih materijala energija anizotropije površine je posledica narušavanja simetrije okruženja atoma na površini. Energija površinske anizotropije je kao pojam uvedena i objašnjena za feromagnetne materijale u okviru Néel-ove teorije [28]. Prema Néel-u, ova energija zavisi od orijentacije magnetnih momenata u nultom magnetnom polju u odnosu na površinu, kao i od orijentacije površine u odnosu na kristalografske ose. Veza između konstanti površinske anizotropije  $K_s$  i efektivne anizotropije  $K$  data je izrazom [29]:

$$K = K_1 + K_s \frac{6}{d}, \quad (2.44)$$

gde je  $d$  dijametar čestice.

## 2.6. Uticaj površine na magnetne osobine nanočestičnih materijala

Efekat površine ima značajnu ulogu pri proučavanju magnetnih osobina nanočestičnih materijala. Što je čestica manja veći je odnos broja atoma površine i zapremine, te su efekti površine izraženiji. Za opisivanje nanočestičnih materijala koristi se model jezgro - omotač prema kome se čestica sastoji od magnetno uređenog jezgra i neuređenog omotača. Zbog manjeg broja suseda magnetni joni u omotaču, tankom sloju površine, slabije interaguju međusobno, usled čega dolazi do nepotpune orijentacije njihovih magnetnih momenata u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja, odnosno do pojave ukošavanja spinova, koja za posledicu ima odsustvo saturacije u jakim magnetnim poljima.

Pretpostavlja se da površinski manje uređeni sloj zahvata nekoliko slojeva atoma, pa se debljina ovog sloja računa prema izrazu [30]:

$$t = \frac{D}{2} \left( 1 - \left( \frac{M_s}{M_{s0}} \right)^{\frac{1}{3}} \right), \quad (2.45)$$

gde  $D$  predstavlja veličinu kristalita,  $M_s$  saturacionu magnetizaciju za nančestični materijal, a  $M_{s0}$  saturacionu magnetizaciju za *bulk* materijal. Dobijene debljine sloja iznose za  $MnFe_2O_4$  iznosi 0,91 nm [31], dok za čestice maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oko 0,3 - 0,8 nm [32], a odgovarajuće veličine zrna su 9 nm i 3 - 10 nm, respektivno. Činjenica je da eksperimentalni rezultati, kao što je asimetrija histerezisne petlje snimane u FC režimu detektovana u nizu slučajeva [33], dobijaju zadovoljavajuće objašnjenje pomoću modela jezgro - omotač. Odsustvo saturacione magnetizacije, čak i u veoma jakim magnetnim poljima, takođe je objašnjeno pomoću ovog modela [30,33].

## 2.7. Literatura

- [1] B. W. Fuller, *Micromagnetics*, Interscience, New York (1963)
- [2] L. P. Levi, *Magnetism and Superconductivity*, Springer, Berlin (2000)
- [3] C. B. Вонсовский, *Магнетизм микрочастиц*, Наука, Москва (1979)
- [4] G. I. Epifanov, *Solid State Physics*, Mir Publisher, Moscow (1979)
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley and Sons, New York (1986)
- [6] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York (1963)
- [7] Г. С. Криничик, *Физика магнитных явлений*, Москва Университет (1976)
- [8] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, J. Wiley and Sons, New York (2000)
- [9] D. E. G. Williams, *The Magnetic Properties of Matter*, Longmans, London (1966)
- [10] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, Edward Arnold Publishers, London (1977)
- [11] D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [12] M. Yoshimura, *Why and How about Advanced Inorganic Materials*, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 32 (1995) I-IV
- [13] C. M. Sorensen, u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001)

- 
- [14] J. Dojčilović, Fizika čvrstog stanja, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2007)
- [15] C. Caizer, I. Hrianca, *Eur. Phys. J. B*, 31 (2003) 391
- [16] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 1 (2004) 16
- [17] D. J. Craik, Magnetic Oxides, Part 1, J. Wiley and Sons, New York (1975)
- [18] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29
- [19] J. Kanamory, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 87
- [20] P. W. Anderson, Exchange in Insulators, in Magnetism, Vol. I. ed. E. T. Rado, New York (1963)
- [21] J. L. Dormann and D. Fiorani (ed) (1992) Magnetic Properties of Fine Particles (Amsterdam: North-Holland)
- [22] L. Néel, *Ann. Geophys* 5 (1949) 99
- [23] W. Brown, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 130
- [24] S. Bedanta, W. Kleemann, Supermagnetism, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 013001
- [25] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism (Oxford University Press, New York, 1999)
- [26] P.M. Kulal, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2567
- [27] M. Solzi, M. Ghidini and G. Asti: Magnetic Nanostructures, ed. by Hari Singh Nalwa (American Scientific Publishers, North Lewis Way, 2002)
- [28] L. Néel, *J. Physique Rad.* 15 (1954) 225
- [29] F. Bødker, S. Mørup, S Linderøth, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 282
- [30] M. Muroi, P.G. McCormick and R. Street, *Rev Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 76
- [31] M. Muroi, R. Street and P.G. McCormick, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184414
- [32] E Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, J. L. Dorman, J. M. Greneche, *Hyperfine Interactions* 112 (1998) 97
- [33] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *Phys. Rep.* 65 (2005) 422

### 3. Sinteza i eksperimentalne metode

U ovoj glavi predstavljene su metode kojima su sintetisani ispitivani uzorci i eksperimentalne metode kojima je izvršena karakterizacija. Metode koje se najčešće koriste u sintezi nanočestičnih materijala su: hidrotermalna, sol - gel, metoda sagorevanja rastvora, mikroemulzija, sprej piroliza, glicin - nitratna, termalna dekompozicija i mehanohemijska [1-11]. Uzorci hematita koji su predmet istraživanja u ovom radu dobijeni su: hidrotermalnom sintezom, metodom sagorevanja rastvora (*self - combustion* metoda) i termalnom dekompozicijom.

Karakterizacija uzoraka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  započeta je faznom identifikacijom, uz korišćenje difrakcije X - zraka i difrakcije elektrona. Zatim je vršeno snimanje uzoraka pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Magnetizacija je merena na SQUID magnetometru (Superconducting QUantum Interference Device).

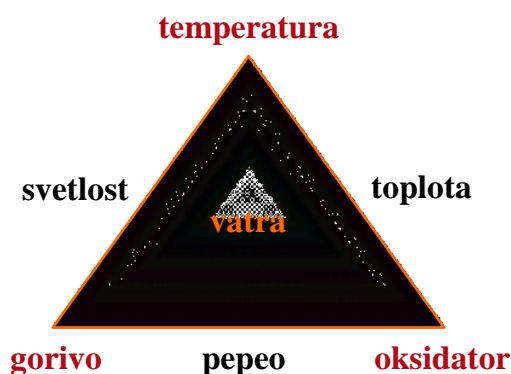
#### 3.1. Sinteza nanočestičnih materijala

Razvoj metoda za sintezu nanočestičnih materijala je jedan od osnovnih i najbitnijih zadataka za dalja istraživanja nanomaterijala. U poslednjih desetak godina postignut je veliki napredak u sintezi nanočestičnih materijala, tako da se danas većina materijala može dobiti i u nanočestičnoj formi. Mogućnosti dobijanja nanočestičnih materijala u raznim formama, koji su zbog svojih osobina našli ili mogu naći primenu u različitim oblastima (medicina, tehnika, a posebno računarska tehnika, tehnologija, itd) predstavlja veliki podsticaj novim istraživanjima u toj oblasti. Veliki broj različitih metoda koje se koriste za sintezu nanočestica daju velike mogućnosti za njihovu primenu. Sinteza nanočestičnog materijala pomoću više metoda daje mogućnost upoređivanja metoda i određivanja metoda koje su najbolje za sintezu ispitivanog materijala, što utiče na poboljšanje kvaliteta. Cilj sinteze nanočestica je, pre svega, dobijanje uzoraka sa boljim fizičkim osobinama. Kod sinteze nanočestica pojavljuje se poseban problem: čestice

nanometarskih dimenzija imaju vrlo veliku površinsku energiju, pa teže aglomeraciji. Neke metode sinteze mogu smanjiti ili potpuno onemogućiti aglomeraciju nanočestica stavljanjem čestica u neku matricu ili oblaganjem čestica polimerima [7,9].

### 3.1.1 Sinteza sagorevanja rastvora

Sinteza sagorevanja rastvora (*self-combustion* sinteza, SC) je egzotermna redoks hemijska reakcija, gde se oksidacija i redukcija odvijaju istovremeno, između oksidatora i goriva. Kada je oslobođena toplota veća od toplote potrebne za odvijanje reakcije sistem postaje samoodržavajući. Takođe, egzotermičnost takvih reakcija dovodi sistem do visoke temperature. Da bi se generisala vatra, pored oksidatora i goriva, potrebna je i dovoljno visoka temperatura. Sva tri elementa čine vatreni trougao. Gorivo, oksidator i temperatura paljenja su osnovne komponente vatre, dok su toplota, svetlost i pepeo važni produkti koji nastaju. Vatra može biti opisana kao sagorevanje, koje proizvodi toplotu, svetlost i pepeo (slika 3.1.). Izrazito egzotermne redoks hemijske reakcije između oksidatora i goriva čine ovaj proces korisnim. Ovu metodu je prvi primenio 1967. godine A.G. Merzhanov (reakcija između Ti i B u kojoj nastaje titanijum-borid) [12].

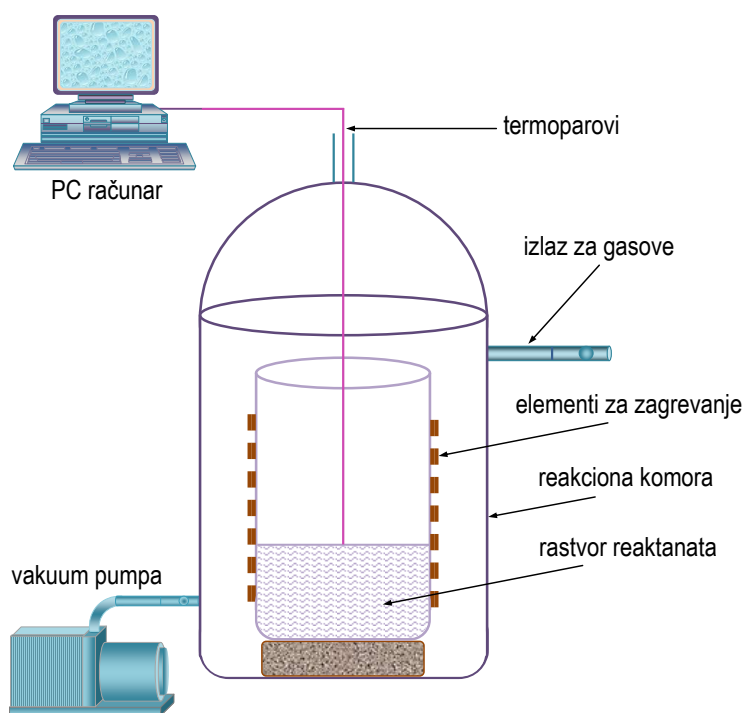


Slika 3.1. Vatreni trougao

Sinteza sagorevanja rastvora je veoma korišćena tehnika za sintezu različitih oksida uključujući ferite, manganite i okside gvožđa. Jedino oksidatori nitrati metala i acetati metala, stupaju u egzotermnu reakciju sa gorivom, npr. glicinom, hidrazinom, ureom ili limunskom kiselinom. Oksidatori i goriva koji se koriste su rastvorljivi u vodi. Metal nitrat - urea, metal nitrat - glicin i metal nitrat - karbohidrazid se najčešće koriste kao prekursori. Prekursor je supstanca koja u hemijskoj reakciji prouzrokuje nastanak nove, važnije supstance.

Prvo se reaktanti rastvore u vodi i dobijeni rastvor temeljno izmeša, da se postigne molekularni nivo homogenizacije reakcionog medijuma. Pošto se zagreje do temperature ključanja vode i njenog isparavanja, rastvor može biti upaljen ili samoupaljen, a temperatura tada brzo raste do vrednosti oko 1500 °C. Istovremeno, ova samoodržavajuća reakcija pretvara početnu smešu obično do finih dobro kristalizovanih prahova željenog sastava. Na slici 3.2. dat je šematski prikaz eksperimentalne postavke.

Dva bitna događaja koji se dešavaju tokom sagorevanja su: generisanje toplote sagorevanja i evolucija gasovitih produkata. Toplota sagorevanja pomaže u kristalizaciji i formiranju željene faze. Međutim, vrlo visoka temperatura tokom reakcije nepovoljno utiče na karakteristike praha, kao što je povećanje veličine kristalita, formiranje tvrdih aglomerata, odnosno smanjenja površine čestica i njihovog sinterovanja. Oslobođanje gasovitih produkata tokom sagorevanja dovodi do disipacije toplote sagorevanja i ograničava rast temperature, smanjujući mogućnost prevremenog lokalnog delimičnog sinterovanja među primarnim česticama. Karakteristike praha se određuju toplotom sagorevanja i evolucijom gasova. Priroda gasova koji nastaju zavisi od tipa goriva i odnosa goriva i oksidatora. Trajanje reakcije zavisi od sadržaja goriva. Postoje tri važne temperature u svim reakcijama sagorevanja. Prva je temperatura paljenja  $T_0$ , koja



**Slika 3.2.** Šematski prikaz eksperimentalne postavke sa Pyrex staklenim sudom

reprezentuje tačku gde je reakcija dinamički aktivirana bez spoljašnjih uticaja. Druga, stvarna temperatura plamena  $T_c$  je maksimalna temperatura koja je postignuta tokom reakcije. Stvarna temperatura plamena može biti merena optičkim pirometrom. Treća, adijabatska temperatura plamena  $T_f$ , je maksimalna teorijska temperatura plamena postignuta pod adijabatskim uslovima. Ova temperatura plamena može biti procenjena za reakciju sagorevanja korišćenjem *Hess*-ovog zakona:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{c_p} \quad (3.1)$$

gde je  $\Delta H_r$  - entalpija reaktanata,  $\Delta H_p$  - entalpija produkata reakcije,  $c_p$  - specifična toplota pri konstantnom pritisku,  $T_0 = 273$  K [13].

Sinteza metalnih oksida se postiže brzim zagrevanjem vodenog rastvora koji sadrži stehiometrijske količine početnih supstanci. Stehiometrijski proračun je vrlo kritičan i važan za sintezu sagorevanja rastvora. Ovaj proračun se sastoji od uravnotežavanja elementarnih oksidacionih i redukcionih valenci komponenata upotrebljenih u sagorevanju.

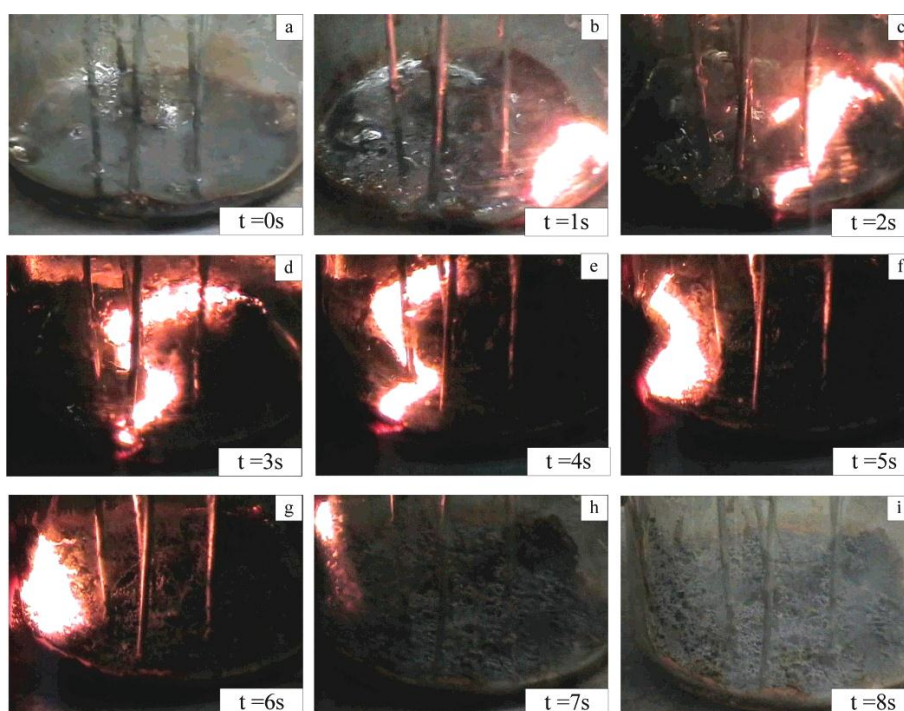
Sve samoodržavajuće ili samopropagirajuće (samošireće, samoprostriruće) visokotemperaturske reakcije sinteze su redoks reakcije; međutim sve redoks reakcije ne moraju biti SC reakcije. Da bi reakcija bila samoodržavajuća razvijena toplota bi trebalo da bude veća od toplote potrebne za iniciranje sagorevanja. Redoks reakcija uključuje istovremene procese oksidacije i redukcije. Klasična definicija oksidacije je dodavanje kiseonika ili bilo kog drugog elektronegativnog elementa (nemetala), dok je redukcija dodavanje vodonika ili bilo kog drugog elektropozitivnog elementa (metala). Termin sagorevanje obuhvata rasplamsavanje (gasovita faza), tinjanje (čvrsto - gasovita faza) kao i eksplozivne reakcije (tabela 3.1).

**Tabela 3.1.** Tipovi i uslovi sagorevanja

tip sagorevanja	uslovi sagorevanja	brzina sagorevanja
rasplamsavanje (gasovita faza)	$t > 1000$ °C	-
tinjanje (čvrsto - gasovita faza)	$t < 1000$ °C	~ cm/s
eksplozivna reakcija	visoka temperatura i pritisak	4000 - 8000 m/s



Sagorevanje može biti linearno (samopropagirajuće) i zapreminsko (toplotna eksplozija). Linearno sagorevanje se dešava kada se jedan kraj uzorka pali i toplotni talas prolazi sa jednog na drugi kraj uzorka (slika 3.3.) tj. površina gorenja se pomera u paralelnim slojevima od jednog do drugog kraja [14]. Kod zapreminskog sagorevanja celokupna reakciona smeša se pali da bi gorela plamenom tj. ravnomerno se zagreva dok se reakcija, odnosno eksplozija, istovremeno ne desi svuda po uzorku. Oba tipa su energijski efikasni načini za dobijanje nanočestičnih materijala.



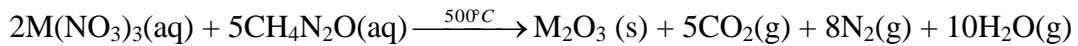
**Slika 3.3.** Prostiranje fronta reakcije tokom sinteze sagorevanja rastvora glicin - gvožđe nitratnog sistema

Najviša temperatura gasovitih produkata sagorevanja  $T_C$  se dobija kada je odnos smeše oksidatora i goriva ( $\Phi_e = \frac{\text{oksidator}}{\text{gorivo}}$ ) jednak jedinici. Ovaj odnos se izražava članovima elementarnih stehiometrijskih koeficijenata:

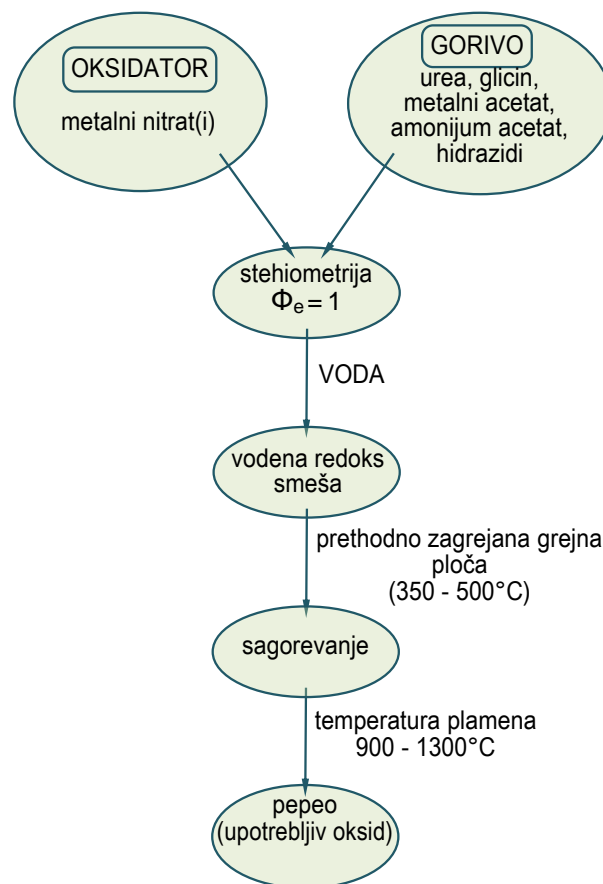
$$\Phi_e = \frac{\sum(\text{broj atoma elemenata oksidatora u specifičnoj formuli}) \times (\text{valenca})}{(-1) \sum(\text{broj atoma redukujućih elemenata u specifičnoj formuli}) \times (\text{valenca})} \quad (3.2)$$

Za smešu se kaže da je stehiometrijska kada je  $\Phi_e = 1$ , siromašna gorivom (posna) kada je  $\Phi_e > 1$  i bogata gorivom (mrsna) kada je  $\Phi_e < 1$ . Stehiometrijske smeše proizvode najveću energiju.

Stehiometrijska jednačina za reakciju između nitrata metala (M je Fe ili Al) i uree može biti napisana:



Kada se reakcija metalnih nitrata i uree izvodi u odgovarajućem molarnom odnosu 1:2,5 oslobođena energija je maksimalna i sagorevanje je kompletno, bez ugljeničnog ostatka. Ovaj tip stehiometrijske ravnoteže redoks smeše za reakciju sagorevanja je fundamentalan za sintezu oksidnog materijala metodom sagorevanja rastvora. Na slici 3.4. dat je šematski prikaz sinteze oksidnih materijala metodom sagorevanja rastvora. Na Pyrex staklenom sudu u kome se izvodi reakcija ne dolazi do oštećenja, zbog termoizolacione prirode metalnih oksida i kratkog vremena sagorevanja. Oslobođanje velike količine gasova kao što su  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$  rezultuje u formiranju finih čestica metalnih oksida. Ovi produkti razlaganja metalnih nitrata i uree se identifikuju metodama TG-DTA (termogravimetrijsko - diferencijalna termalna analiza) i EGA-MS (analiza razvijenih gasova - masena spektrometrija) [14].



**Slika 3.4.** Šematski prikaz dobijanja oksidnih materijala metodom sagorevanja rastvora

Prednosti sinteze sagorevanja u dobijanju oksida su sledeće:

- proces je veoma brz, reda veličine od nekoliko sekundi do minuta u poređenju sa tradicionalnim sol - gel sintezama, gde sinteza traje reda veličine od nekoliko časova do nekoliko dana.
- samopropagirajući karakter sinteze praha (zahtevi za spoljnom energijom su minimalni).
- dostignute visoke temperature sa velikom količinom oslobođenih gasova za kratko vreme obezbeđuju neophodnu hemijsku homogenizaciju i poroznu mikrostrukturu za oksidne materijale.
- velike brzine hlađenja obezbeđuju dobar kvalitet površine i bolju reaktivnost praha.

Ostale prednosti sinteze sagorevanja su: korišćenje relativno jednostavne opreme, formiranje produkata visoke čistoće, bilo koje veličine i oblika [15,16].

### **3.1.2. Hidrotermalna sinteza**

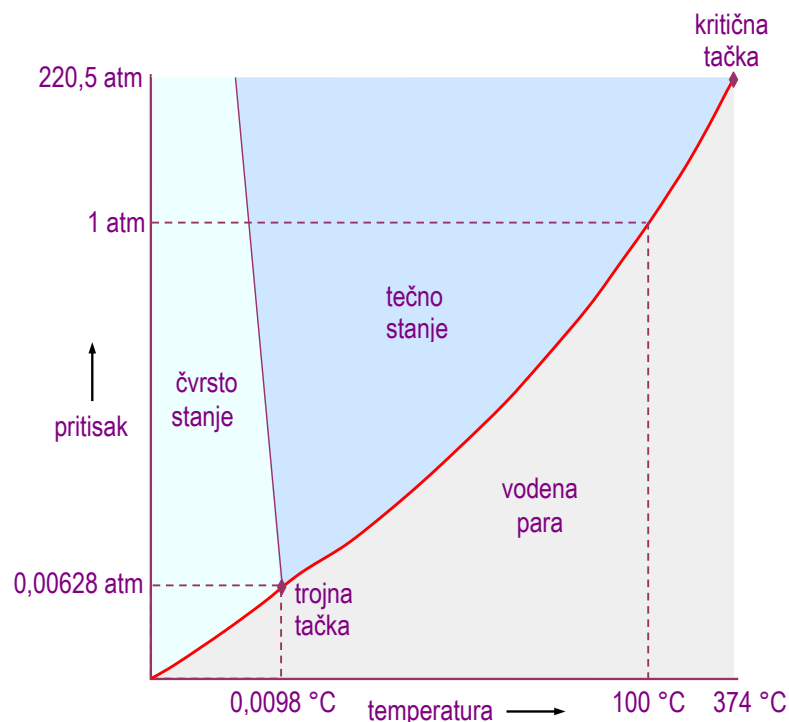
Termin "hidrotermalni" obično se odnosi na bilo koju hemijsku reakciju u prisustvu vode kao rastvarača koja se odvija u uslovima visokog pritiska i visoke temperature, radi rastvaranja i kristalizacije supstanci koje su relativno nerastvorne pod običnim uslovima [17]. Bazirana je na rastvorljivosti skoro svih neorganskih supstanci u vodi pri uslovima povišene temperature i pritiska, (iznad temperature i pritiska okoline, tj.  $> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $> 100\text{ kPa}$ ), nakon čega sledi kristalizacija rastvorenih supstanci u vodi.

Hidrotermalna tehnika se dugo proučava i koristi u sintezi neorganskih materijala. Razlikuju se dva načina hidrotermalnog procesiranja. Prvi način je u opsegu ravnotežnog pritiska, koji je posledica ravnoteže parne i tečne faze, gde je pritisak zatvorenog sistema određen temperaturom iz ravnotežne linije tečnost - gas u faznom dijagramu vode (slika 3.5.). Na istom dijagramu se može uočiti kritična temperatura ( $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) iznad koje se gasna i tečna faza ne mogu dalje razlikovati. Drugi način hidrotermalnog procesiranja je kada ravnotežni pritisak na datoj temperaturi nije dovoljan da ispuni zahteve hidrotermalne sinteze i kada se prelazi u oblast visokih pritisaka.

Fizičke osobine vode jako zavise od temperature i pritiska. Gustina i dielektrična konstanta tečne vode se smanjuju sa povećanjem temperature, a povećavaju se sa povećanjem pritiska [18]. Koeficijent samodifuzije  $D$  povećava se sa temperaturom  $T$

suprotno viskoznosti  $\eta$  koja se smanjuje od  $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$  na  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $\eta = 3,0 \cdot 10^{-4}$  na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $\eta = 3,14 \cdot 10^{-5}$  na  $374 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sve ove varijacije su mnogo veće nego varijacije gustine fluida (vode) koja se smanjuje od  $1 \text{ g/cm}^3$  do  $0,322 \text{ g/cm}^3$  ( $T = 374 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Mobilnost i reaktivnost vode se pojačavaju na visokoj temperaturi i difuzija rastvorenih supstanci je brža. Na  $T > 374 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p > 220,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  i  $\rho > 0,322 \text{ g/cm}^3$  superkritična voda rastvara supstance koje se pri normalnim uslovima ne rastvaraju u vodi.

Temperatura, pritisak i vreme trajanja reakcije su tri glavna fizička parametra u hidrotermalnim procesima [19]. Pored ovih parametara u hidrotermalnoj sintezi, veoma je značajan i uticaj pH vrednosti na veličinu i morfolgiju čestica, kao i na čistoću sintetisanih materijala. [20,21].



**Slika 3.5.** Fazni dijagram vode

Za hidrotermalnu sintezu potreban je uređaj za visoku temperaturu i pritisak za koji se u literaturi koriste nazivi: autoklav, reaktor, sud pod pritiskom ili "bomba" pod visokim pritiskom. Danas postoji mnogo vrsta autoklava za pokrivanje različitih opsega pritiska, temperature i zapremine. Hidrotermalni autoklavi se mogu koristiti za različite primene kao što je sinteza materijala, kristalizacija materijala, rast kristala, proučavanje ravnoteže faza, hidrotermalnu izmenu, redukciju, stabilizaciju strukture, pripremu tankih filmova i nanočestica, itd [22].

Sintetisanje materijala hidrotermalnom metodom zahteva sud pod pritiskom koji je otporan na visoko korozivne rastvarače na visokim temperaturama i pritiscima. Idealni autoklav treba da ima sledeće karakteristike: inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacionim agensima; lako sastavljanje i rastavljanje uređaja; dovoljnu dužinu da bi se postigao željeni temperaturni gradijent; dobro zatvaranje i hermetizaciju, bez bilo kakvog curenja u željenom opsegu temperature i pritiska; dovoljno snažan da podnese visoke pritiske i temperature u eksperimentima na duže periode bez oštećenja tako da nije potreban dodatni tretman ili obrada nakon svakog eksperimenta. Imajući u vidu navedene zahteve, autoklavi se izrađuju kao cilindri debelih zidova od stakla, kvarca ili legura visoke čistoće, kao što je nerđajući austenitni čelik, gvožđe, nikl, legure na bazi kobalta, kao i titanijum i njegove legure. Osnovni parametri koji se moraju razmotriti pri izboru pogodnog reaktora su eksperimentalna temperatura i pritisak, kao i otpor koroziji u opsegu pritisaka i temperatura za određeni rastvarač ili hidrotermalni fluid. U hidrotermalnom procesiranju nanomaterijala najčešće korišćeni reaktori su: autoklavi opšte namene, *Morey*-ev tip - zatvaranje sa ravnom pločom, reaktori sa mešanjem, sa konusnim zaptivanjem tipa *Tuttle-Roy*, šaržni reaktori, protočni reaktori, mikrotalasni hidrotermalni reaktori, mehanohemijski, sonohemijski i drugi hidrotermalni reaktori specijalnih konstrukcija [23].

U hidrotermalnoj sintezi veoma su bitni bezbednost i održavanje. Hidrotermalni reaktor od 100 cm<sup>3</sup> pod pritiskom od 20000 psi (oko 138 MPa) sadrži energiju od oko 20 kJ. Zato sudovi treba da imaju sigurnosne diskove koji su tako dimenzionisani da dođe do njihovog loma ukoliko pritisak poraste iznad dozvoljenog. Ovakvi diskovi su komercijalno dostupni za različite pritiske razaranja. Najbitnije je da u slučajevima prskanja diska prostorija bude provetravana tako da se isparenja izbacuju napolje. Takođe je bitan i pogodan štiti da bi se zaštitile osobe koje rade u blizini, od isparenja.



**Slika 3.6.** Parr-ov reaktor sa mešanjem model iz serije 4543

Postoji nekoliko novih konstrukcija reaktora koji su komercijalno dostupni, poznati kao reaktori sa mešanjem. To su reaktori sa spregnutim magnetnim uređajem za mešanje kod kojih je moguće izvlačenje fluida tokom rada, upumpavanje željenog gasa u autoklav, hlađenje autoklava proticanjem rashladne vode kroz namotaje unutar autoklava. Ovi reaktori imaju specijalne mogućnosti kao što je izvlačenje sadržaja iz reaktora koji se kontinualno meša različitim brzinama, fluid može biti izvučen dok se odvija hidrotermalni eksperiment i takođe se može uvesti željeni gas u reaktor. Sa ovakvim mogućnostima lako se može izvlačiti fluid s vremena na vreme u cilju ispitivanja različitim analitičkim tehnikama tako da se mogu odrediti intermedijarne faze, čime se može omogućiti razumevanje mehanizma hidrotermalnih reakcija prilikom pripreme određenih materijala.

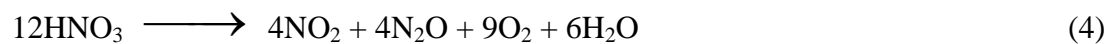
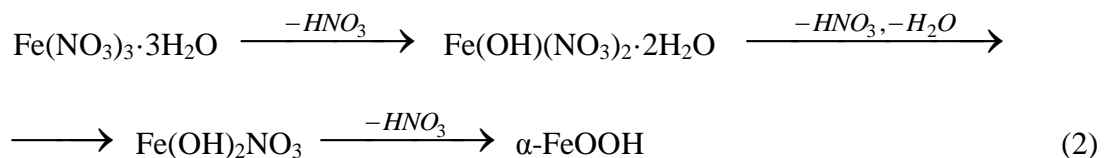
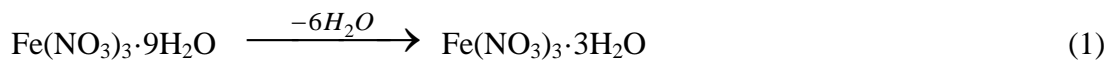
Uzorak u ovom radu je sintetisan u *Parr*-ovom hidrotermalnom reaktoru, zapremine dva litra (slika 3.6.). Cilindar i glava reaktora su izrađeni od nerđajućeg čelika. Reaktor ima mogućnost upumpavanja željenog gasa, kao i uzorkovanja materijala u toku procesa. Zagrevanje se postiže pomoću spoljnih grejača. Unutar reaktora je namotaj za rashladnu vodu i propelerska mešalica. Zaptivanje suda je izvedeno pomoću teflonskog zaptivnog prstena. Glava i cilindar reaktora se spajaju obručem od čelika koji se sastoji od dva dela, a zatvaranje je ostvareno sa šest vijaka. Ovako zatvoren sud može bezbedno da radi pod pritiskom do 138 MPa i na temperaturama do 350 °C. Pored elektronske blokade zagrevanja, zaštita suda od razaranja je obezbeđena diskom koji je dimenzionisan da prsne na pritiscima većim od 138 MPa. Regulacija temperature je ostvarena pomoću CAL 9500 temperaturskog kontrolera koji elektromagnetnim ventilom pušta ili zatvara vodu preko grejača. Kontroler je preko serijskog porta vezan na PC i ima mogućnost programiranja. Termoparovi mere temperaturu u sudu i na spoljašnjem zidu suda, tako da je moguća preciznija kontrola temperature u zavisnosti od mesta merenja temperature. Pored ova dva termopara, od kojih jedan očitava temperaturu za kontroler, a drugi je vezan za sistem blokade grejanja, postoji još optički tahometar i merni pretvarač pritiska koji je takođe vezan za blokadu grejanja. Vrednosti temperature, pritiska i broja obrtaja se očitavaju na dodatnim displejima. Vrednosti maksimalnog pritiska i temperature se mogu podešavati na željene vrednosti i one su nezavisne od vrednosti maksimalne temperature koja se podešava na kontroleru.

Prednosti hidrotermalne sinteze su: kratka vremena hemijske reakcije, visoka homogenost i dobro kristalisani produkti [17].

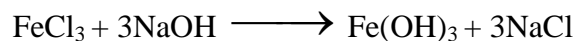
### 3.1.3. Termalna dekompozicija

Metod termalne dekompozicije (TD) se sastoji od zagrevanja soli metala u odgovarajućoj posudi. Ova tehnika ne zahteva sudove za visoki pritisak, potpuno je bezbedna i nije toksična za okolinu. U ovakvom procesu nema bezbednosnih rizika i nema štetnih isparenja, jer se ne koriste organski rastvarači. Bez organskih rastvarača i površinski aktivnih materija čistoća materijala značajno je poboljšana. Ostatak soli lako se ispira vodom, zbog svoje visoke rastvorljivosti. U većini slučajeva nije neophodan dodatni hemijski postupak, u poređenju sa drugim metodama [24].

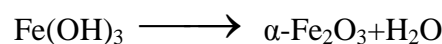
Jedan od načina dobijanja hematita termalnom dekompozicijom je iz gvožđe (III) nitrata. Hemijske reakcije celokupne termalne dekompozicije gvožđe (III) nitrata,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  odvijaju se na sledeći način::



Drugi način dobijanja hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je iz rastvora hidroksida i može se predstaviti hemijskim reakcijama:



Kontinuiranim zagrevanjem,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se dekomponuje formirajući postepeno  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :

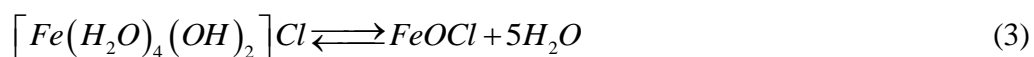
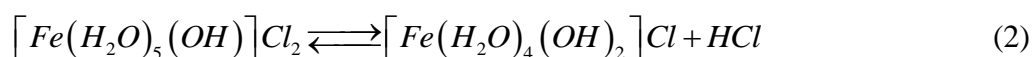
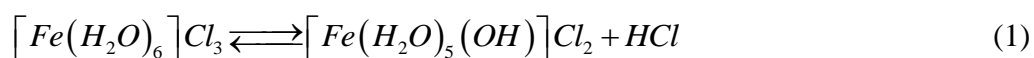


KOH reaguje sa  $\text{FeCl}_3$  na isti način kao i NaOH. U procesu rasta kristala, NaOH i KOH igraju ulogu reakcionog medijuma i mogu se potpuno odstraniti ispiranjem destilovanom vodom pa ih nema u krajnjem proizvodu. Ako je metal u prekursoru nulte valence, kao što

je u karbonilima, termalna dekompozicija početno vodi formiranju metala, ali za dobijanje nanočestica oksida koristi se dvostepeni proces [25].

Sinteza TD omogućava upravljanje strukturom, oblikom i pravcem rasta metal - oksidnih nanosistema [24]. Postupak sinteze, temperatura i vreme reakcije utiču na karakteristike materijala, na morfologiju i veličinu čestica [25].

Koristeći kalijum - fericijanid  $K_3[Fe(CN)_6]$  u rastvorima različite pH vrednosti dobijaju se nanočestice hematita različitih oblika (sličnih cvetu, dvodimenzionalnih dendrita sličnih snežnoj pahuljici, mikropločica, sličnih đuletu i vretenastih mikrostrukture) [26]. Oksidacijom  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  sa  $NaClO_3$  u rastvoru na 160 - 180 °C u sintezi bez supstrata dobijaju se oblici  $\alpha-Fe_2O_3$  slični morskom ježu [26]. Osim toga pomoću etanola i postepenom kalcinacijom sintetišu se i porozne nanostrukture  $\alpha-Fe_2O_3$  slične cvetu. Dobijanje kompleksnih 3D nanostrukture  $Fe_2O_3$  većinom je zavisno od površinski aktivnih materija organometalnih prekursora ili multihemijskih agenasa [26]. Reakcije sinteze superstrukture, gde se reakcije hidrolizovanja i dekompozicije odvijaju zajedno, mogu se prikazati [27]:



Ovaj proces razvoja određen je sa četiri koraka. Na početku reakcije postoji kompleksni molekul  $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ , koji se sa povećanjem temperature hemijske reakcije hidrolizuje i  $FeOCl$  nanostrukture se formiraju na niskoj temperaturi procesa hidrolize.  $FeOCl$  nanostrukture se transformišu u  $Fe_2O_3$  nanostrukture zbog dalje hidrolize i dekompozicije.

Postoji još jedan način dobijanja gvožđe oksida termalnom dekompozicijom. Mehanizam termalne dekompozicije ferioksalata ( $FeC_2O_4$ ) opisan je sledećim jednačinama [28]:







## 3.2. Eksperimentalne metode

Eksperimentalne metode koje su korišćene u ovom radu su: rendgenska difrakcija, elektronska mikroskopija i magnetometrija. Eksperimentalne metode su omogućile određivanje kristalne strukture, mikrostrukture, morfologije i magnetnih karakteristika uzoraka.

### 3.2.1. Difrakcione metode za određivanje kristalne strukture

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

Rendgenska difrakcija je od izuzetne važnosti u postupku sinteze uzoraka, jer se pomoću nje vrši identifikacija kristalnih faza koje su prisutne u uzorcima. Rendgenski ili X - zraci su elektromagnetni talasi čija talasna dužina se nalazi u opsegu od 0,01 - 10 nm. Ove vrednosti talasnih dužina su uporedive sa rastojanjem između susednih atoma u kristalu, pa je zadovoljen uslov za difrakciju X - zraka na kristalnoj rešetki.

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

Elektroni se rasejavaju na elektrostatičkom polju atoma (jona). Elektroni takođe poseduju sopstveni magnetni moment, ali je magnetno rasejanje elektrona mnogo slabije od elektrostatičkog i praktično se ne oseća [29]. Neutroni se rasejavaju na jezgama atoma i na onim nesparenim elektronima koji grade magnetno polje oko atoma (neutron nosi sopstveni magnetni moment od  $1,9135 \mu_B$ ). Jedna od važnih primena ovog tipa difrakcije je mogućnost određivanja raspodela nesparenih elektrona, kao i pravca magnetnih momenata u odnosu na ose kristala, tj. magnetne strukture uređenih sistema.

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

Rendgenografske metode se mogu svrstati u dve grupe u zavisnosti od toga da li se X - zraci rasejavaju na monokristalima ili na polikristalnim ( praškastim ) uzorcima. Difraktometrija na monokristalima je metoda kojom se mogu odrediti potpuno nepoznate kristalne struktura. Međutim, obično je problem dobiti dovoljno veliki monokristal neophodan za difrakciju X - zraka, pa se pribegava metodama rasejanja na polikristalima. Sa druge strane, metode zasnovane na difrakciji sa praha daju manji broj individualnih ( izolovanih ) refleksija koji je obično nedovoljan za rešavanje složenih struktura, ali zato daleko veći intenzitet i dobra rezolucija merenja omogućavaju precizno određivanje parametara poznatih kristalnih struktura. Iz difraktograma praha najčešće se vrši identifikacija kristalne faze poređenjem difraktograma ispitivanog materijala sa difraktogramima poznatih monofaznih uzoraka [12,30].

Razvoj metoda za analizu kristalne strukture pomoću difrakcije X - zraka datira još sa početka dvadesetog veka i do sada je realizovano na desetine različitih postavki i geometrijskih konfiguracija. Sama teorija rasejanja X - zraka dobro je poznata i detaljno opisana u literaturi [20,21,29-31]. Kristalna struktura uzoraka u ovom radu proverena je rendgenskom difrakcijom.

### 3.2.1.1. Rendgenska difraktometrija praha

Pojava difrakcionih maksimuma uslovljena je geometrijom kristalne rešetke, tj. poznatim *Bragg*-ovim uslovom [20,21,29,30,32]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

gde je  $d$  - međuravansko rastojanje neke od familija kristalografskih ravni,  $\theta$  - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni,  $n$  - ceo broj, a  $\lambda$  - talasna dužina X - zraka. Ukoliko se koristi monohromatsko X - zračenje ( $\lambda = \text{const.}$ ), što je slučaj u difraktometriji praha, promenom upadnog ugla  $\theta$  pod kojim zraci padaju na kristal moguće je ostvariti uslove za difrakciju sa različitih nizova ravni.

Metoda difrakcije na prahu bazira se na tome da je pri jednom upadnom pravcu X - zraka *Bragg*-ov difrakcioni uslov ispunjen za sve međuravanske razmake svih familija kristalografskih ravni istovremeno, jer se praškasti uzorak odlikuje haotičnom raspodelom svih kristalografskih pravaca. U osnovi, difrakciona slika kristala je određena dvema osnovnim karakteristikama: položajem difrakcionih maksimuma i njihovim intenzitetom. Položaj maksimuma zavisi od uslova (3.3), dok njihov intenzitet zavisi od većeg broja različitih faktora vezanih za atomski sadržaj kristalografskih ravni i karakteristike samog uzorka (na primer, odsustvo slučajne orijentacije kristalita u korist nekog specifičnog kristalografskog pravca može značajno promeniti relativni odnos intenziteta refleksija). Veličina zrna (kristalita) u prahu takođe utiče na proces difrakcije; što su zrna sitnija, raspodela pravaca kristalita u prahu je homogenija, ali je šrina difrakcionih maksimuma veća i rezolucija (razdvajanje refleksija) lošija [30].

Rendgenski zraci imaju indeks prelamanja blizak jedinici za sve postojeće materijale, te za njih ne postoji mogućnost izrade klasičnih optičkih sistema (sočiva, ogledala). Zato je razvijen niz različitih fokusirajućih geometrijskih postavki koje omogućavaju kolimaciju rendgenskog snopa (upadnog i difraktovanog).

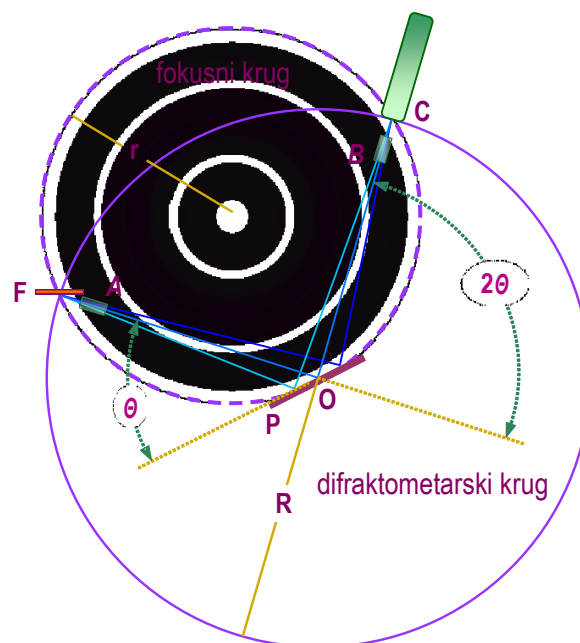
U ovom radu korišćen je difraktometar za prah refleksionog tipa, sa *Bragg - Brentano*-vom fokusnom geometrijom [21] čiji je izgled dat na slici 3.7, a princip rada predstavljen na slici 3.8.



**Slika 3.7.** Izgled difraktometra Philips PW 1050

(B) i detektoru (C) [21]. Ova metoda se oslanja na činjenicu da se divergentni snop X - zraka pri refleksiji od ravnog uzorka fokusira u tačku ako je rastojanje od fokusa cevi F do uzorka P jednako rastojanju od uzorka do te tačke. Pri tome osvetljeni deo uzorka mora biti dovoljno mali kako bi se mogao smatrati delom tzv. fokusnog kruga (isprekidana linija na slici).

Izvor X - zraka je rendgenska cev (F) (slika 3.8), najčešće sa bakarnom anodom. Rendgenski zraci iz izvora se upućuju ka uzorku prethodno prolazeći kroz sistem Soller-ovih proreza (A) čija je uloga da ograniče bočno rasipanje snopa. Zraci padaju pod uglom  $\theta$  na površinu sprášenog uzorka smeštenog u nosač. Reflektovani snop upućuje se ka prorezima za fokusiranje snopa



**Slika 3.8.** Bragg-Brentano-va fokusirajuća geometrija na difraktometru refleksionog tipa

Izvor zračenja i detektor se nalaze na jednakoj udaljenosti od površine uzorka i leže na tzv. difraktometarskom krugu, poluprečnika  $R$  (puna linija), kroz čiji centar prolazi ravan pločastog uzorka  $P$ . Detektor i reflektovani snop leže pod uglom  $2\theta$  u odnosu na upadni snop. Pri okretanju detektora  $C$  za ugao  $2\theta$  uzorak se sinhronizovano okreće za ugao  $\theta$  tako da njegova površina sve vreme tangira fokusni krug  $FC$  čiji se radijus menja po zakonu:

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad (3.4)$$

Detektor direktno meri odbroj difraktovanih fotona i u savremenim uređajima to je proporcionalni ili scintilacioni brojač impulsa [21]. Nosač uzorka rotira određenom brzinom oko ose  $O$  normalne na ravan crteža. Detektor rotira dva puta većom brzinom. Prikupljanje podataka se ne odvija kontinuirano, već u diskretnim koracima (samo na određenim vrednostima ugla  $2\theta$ ). Pre početka eksperimenta zadaju se uslovi prikupljanja podataka: korak i vreme ozračivanja uzorka na datom uglu, tzv. vreme ekspozicije.

Određen broj zrna praškastog uzorka imaće kristalne ravni tako orijentisane da je za upadni ugao  $\theta$  zadovoljen *Bragg-ov* uslov refleksije. Ukoliko je postignuta slučajna orijentacija čestica praha u svim pravcima, rasejani zraci će obrazovati konus oko pravca primarnog snopa sa uglom pri vrhu konusa od  $2\theta$ . Detektor registruje reflektovane zrake prispele samo na mali deo osnove konusa. Veoma je važno da se  $X$  - zraci reflektuju sa ravne površine uzorka, a za to je potrebno da uzorci budu dobro sprášeni. Takođe se mora voditi računa da površina uzorka što je moguće manje odstupa od tangente na zamišljenu kružnicu (fokusni krug) koja povezuje izvor zračenja, površinu uzorka (duž sredine nosača uzorka) i detektor [21]. Odstupanje površine uzorka od tangente na fokusnu kružnicu prouzrokuje grešku u položaju pika (uglu  $2\theta$ ) na difraktogramu.

Rendgenska difraktometrija praha zahteva upotrebu monohromatskog zračenja. Izvor rendgenskih zraka sa  $Cu$  - anodom emituje ne samo  $K\alpha_{1,2}$  liniju, već i  $K\beta$  liniju i belo zračenje. Jedan od načina da se smanji uticaj nepoželjnog  $K\beta$  i belog zračenja je upotreba filtra. Za bakarnu anodu filter je načinjen od nikla jer njegova apsorpciona linija leži u oblasti između talasnih dužina  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\beta$  linija [31]. U savremenijim difraktometrima umesto filtra koriste se monohromatori. To su monokristali koji difraktuju rendgenske zrake određene talasne dužine pod odgovarajućim uglom  $2\theta$ . Monohromatori se postavljaju

u primarni, ili, što je češći slučaj, u difraktovani snop rendgenskih zraka. Postavljanjem monohromatora u difraktovani snop eliminiše se i nepoželjno zračenje sa uzorka (fluorescencija i nekoherentno zračenje).

Identifikacija pojedinih faza kao i određivanje njihove zastupljenosti, moguće je iz položaja i intenziteta pikova, ako su faze kristalne, tj. ako trodimenzionalna periodičnost u uzorku nije bitno narušena. Ako je periodičnost narušena i ako čvrsta faza ima vrlo nizak stepen kristaliniteta, za nju se kaže da je staklasta. Nanočestični materijali će se na difraktogramu lako prepoznati po karakterističnim širokim difrakcionim maksimumima. Što je veličina kristaliniteta manja, pikovi na dijagramu praha će biti širi. Zbog toga se širine pikova mogu koristiti za određivanje veličine kristalita u kojima struktura nije bitno narušena. Širina difrakcione linije se meri na polovini visine pika i naziva se širina na poluvisini. Difrakcione linije kod kojih je širina na poluvisini 0,1 ( $2\theta$ ) i manje su oštre, uzorci sa takvim difrakcionim linijama su dobro iskristalisali, tj. visokog su stepena kristaliniteta. Kod uzoraka koji se sastoje od dovoljno velikih kristalita (iznad 10000 Å) pikovi su oštri. U slučaju malih kristalita (ispod 200 Å) pikovi su široki, a kod veoma malih kristalita (ispod 50 Å) mogu da postanu toliko široki da se praktično ne vide na difraktogramu. Veličina kristalita se može odrediti iz širine pikova na difraktogramu pomoću *Scherrer-ove* formule [21,33]:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

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

### 3.2.2. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija je veoma važna tehnika za dobijanje niza informacija o ispitivanom materijalu. Ovom tehnikom se dobijaju informacije o veličini, obliku i stepenu aglomeracije čestica, a takođe i o mikrostrukturi i defektima u materijalu.

Elektronski mikroskop služi za formiranje uvećanog lika objekta difrakcijom

visokoenergijskih elektrona. Za formiranje uvećanog lika objekta elektronskim mikroskopom koriste se visokoenergijski elektroni. Pošto se povećanjem energije elektrona njihove De Brojjeve talasne dužine mogu učiniti znatno manjim od talasnih dužina vidljive svetlosti, elektronskim mikroskopom se mogu posmatrati objekti čija je veličina daleko ispod granice vidljivosti optičkim mikroskopom. Red veličine uvećanja optičkog mikroskopa je  $10^3$ , a elektronskog  $10^8$ .

Elektronska mikroskopija je metoda ispitivanja topografije površina čvrstih, neisparljivih materijala, direktnim posmatranjem ili proučavanjem fotografskih snimaka objekata [34]. Mogu se ispitivati rezultati mehaničke ili neke druge metode obrade površina, raspored kristala i interkristalnih pukotina metala, legura i kompozitnih materijala, defekti kristalne strukture, dejstvo korozije, kvalitet tankih filmova, nanočestični materijali i slično. Dobro je poznata upotreba elektronske mikroskopije u fizici materijala, pri čemu su razrađene tehnike pripreme uzoraka s obzirom na njihovu specifičnost.

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

Elektronski mikroskopi su zahtevni u pogledu tehničke podrške jer zahtevaju ekstremno stabilan napon i struju, ultra - vakuumski sistem i stalno hlađenje detektorskog sistema. Zbog velike osetljivosti na vibracije i spoljna magnetna polja moraju se držati u posebnim prostorijama.

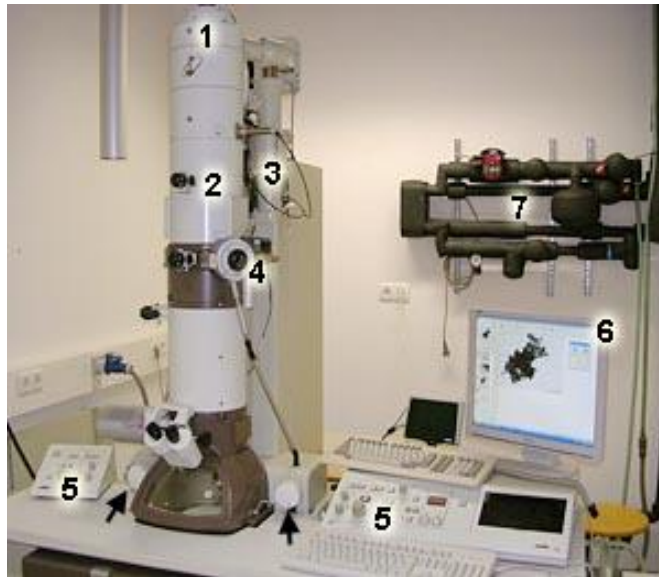
Mikroskopi koji sliku objekta formiraju analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat zovu se transmisioni elektronski mikroskopi (TEM) koji su i korišćeni u ovom radu. Ako postoji mogućnost programiranog pozicioniranja (pomeranja) elektronskog snopa u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skenirajućem transmisionom elektronskom mikroskopu - STEM. SEM predstavlja skenirajući elektronski mikroskop koji formira lik objekta na bazi sekundarnog snopa elektrona. Mikroskopi sa elektronskim snopovima visokih energija, odnosno maksimalnom moći razlaganja označavaju se sa HVEM (HV=*high voltage*) ili HRTEM (HR=*high resolution*).

Za fundamentalni rad u elektronskoj optici i za konstrukciju prvog elektronskog mikroskopa, nemački elektro inženjer *Ernst Ruska* je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1986. godine.

### 3.2.2.1. Transmisioni elektronski mikroskop (TEM)

Transmisioni elektronski mikroskop razvili su *Max Knoll* i *Ernst Ruska* u Nemačkoj 1931. god. Prvi praktični TEM su napravili *Albert Prebus* i *James Hillier* 1938. godine na Univerzitetu u Torontu.

Osnovni delovi TEM-a (slika 3.9.) su: elektronski top, kondenzorsko sočivo,



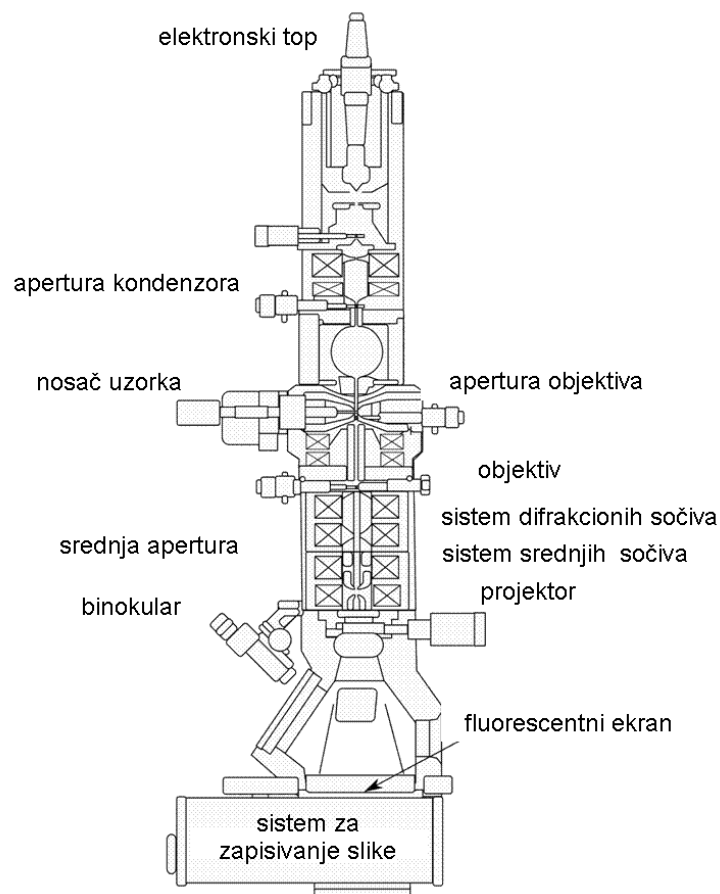
Slika 3.9. Spoljni izgled TEM-a sa osnovnim delovima

1. Elektronski top
2. Elektromagnetna sočiva za usmeravanje i fokusiranje elektronskog snopa unutar stuba
3. Sistem vakuum pumpi
4. Otvor za unošenje mrežice sa uzorcima u visokovakuumsku komoru za posmatranje
5. Upravljačka tabla (levo za podešavanje, desno za uvećavanje i fokusiranje, a strelice pokazuju kontrole pozicioniranja objekta unutar komore)
6. Ekran za prikazivanje menija i lika
7. Izvor vode za hlađenje instrumenta

sočivo za fokusiranje lika objekta i fluorescentni ekran, odnosno, fotografski film ili CCD kamera. Elektronski top emituje elektrone i ubrzava ih do zadate energije. Najčešće korišćeni napon za ubrzavanje elektrona je od 100 - 400 kV. Elektronski top i kondenzorsko sočivo (jedno ili sistem od više magnetnih sočiva) predstavljaju sistem za osvetljavanje. Kondenzorsko sočivo fokusira elektronski snop na uzorak. Elektronski snop prolazi kroz niz apertura (mikronskih otvora u metalnom filmu) pri čemu se utiče na



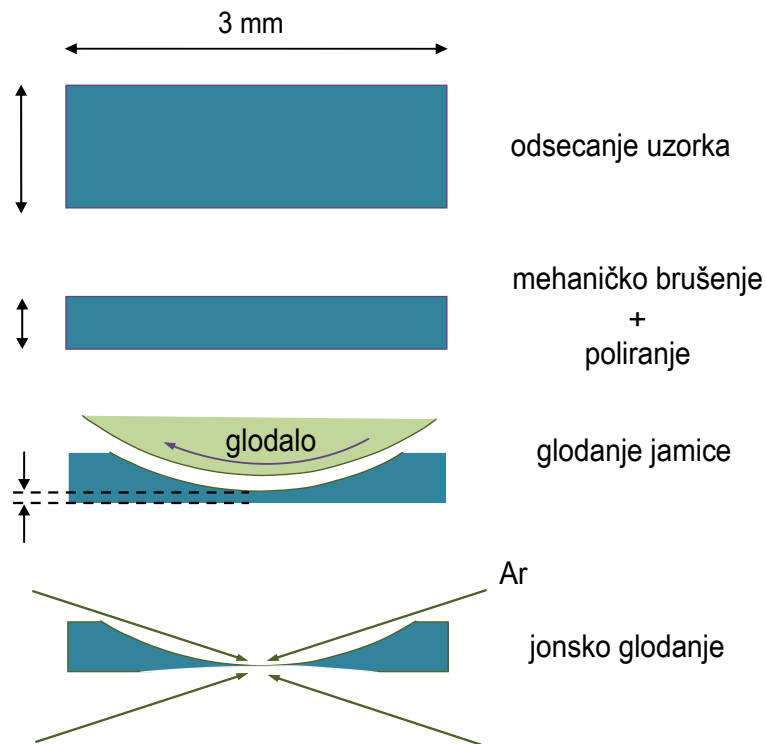
karakteristike snopa. Nosač uzorka pozicionira uzorak u odnosu na snop ( upravlja se položajem i orijentacijom uzorka ). Oblast interakcije snop - uzorak generiše nekoliko tipova signala koji mogu biti detektovani i procesirani radi dobijanja lika, difrakcionih pruga ili spektra. Uzorak se montira obično na neku tanku foliju transparentnu za elektrone. Elektroni koji prođu kroz uzorak se koriste za dobijanje slike na fluorescentnom ekranu (slika 3.10.).



**Slika 3.10.** Šematski prikaz TEM-a

Uzorak koji se posmatra transmisionim elektronskim mikroskopom mora biti, ne samo neisparljiv, već i dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni prolaskom ne gube primetan deo energije (pogodna debljina uzorka je par stotina nanometara i zavisi od materijala) [35]. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i atomskog broja atoma uzorka. Ako se koristi elektronski snop energije od 100 keV pogodna debljina Fe (atomski broj 26) je 250 nm, a za Al (atomski broj 13) je 1500 nm. Međutim, ako se koristi elektronski snop energije od 1 MeV pogodna debljina Fe je 1500 nm, a za Al je 8000 nm [35].

U nekim sličajevima su uzorci sami po sebi dovoljno tanki, na primer filmovi koji se dobijaju vakuumskim neparavanjem. Međutim, kada se polazi od masivnih uzoraka, mora se primeniti neka od tehnika tanjenja (slika 3.11.). Obično se počinje mehaničkim tanjenjem, tj. rezanjem i brušenjem, a dovršava se nekom finijom metodom: hemijskim ili elektrohemijskim nagrizanjem ili jonskim bombardovanjem u vakuumu. Kod hemijskog



**Slika 3.11.** Priprema uzorka mehaničkim tanjenjem

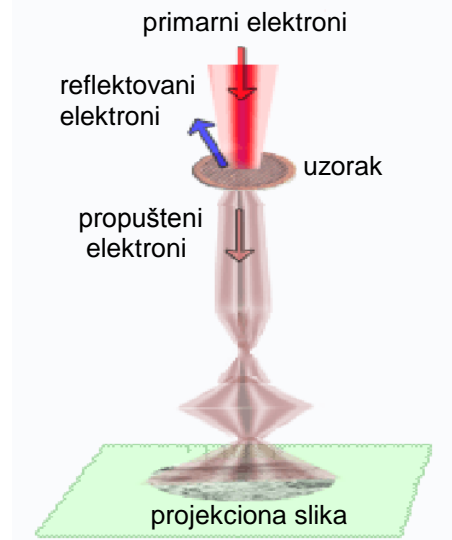
ili elektrohemijskog nagrizanja, kod kojih se pazi da se uzorak ravnomerno troši po čitavoj površini, ide se do progrizanja uzorka. Na ivicama progriženog otvora nađe se dovoljno transparentnih mesta pogodnih za transmisionu mikroskopiju.

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

Elektroni mogu manje ili više prolaziti kroz različite regione uzorka, zavisno od lokalne gustine materijala, ali će regioni zaposednuti teškim metalima totalno reflektovati elektrone (slika 3.12.). Baziran na gustini propuštanih elektrona, projekcioni lik uzorka se

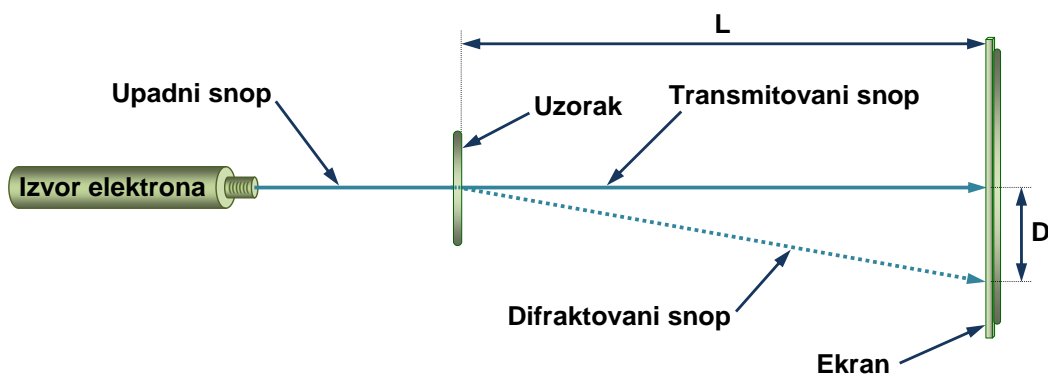
pobuđuje na srednjem fluorescentnom ekranu, a digitalni foto - aparat proizvodi lik u sivim nijansama. TEM se uglavnom koristi da pokaže strukture unutar objekta. Međutim, ponekad se TEM upotrebljava za vizuelizaciju netaknute konture, ili ekstremno malih elektronski prozračnih objekata kao što su virusi i makromolekularni agregati.

**Slika 3.12.** Šematski prikaz interakcije elektronski snop - uzorak kod TEM-a



### 3.2.2.2. Difrakcija elektrona

Elektroni ubrzani naponom reda 1 kV imaju De Brojjeve talasne dužine koje odgovaraju talasnim dužinama X - zraka. Zbog toga se očekuje difrakcija elektrona na kristalnoj rešetki, kao u slučaju X - zraka. *G.P.Tomson* (1928. godine) je propuštao uzan snop monoenergijskih elektrona (ubrzanih naponom 10 - 60 kV) kroz veoma tanke slojeve polikristalne supstance i na taj način dobio difrakcionu sliku elektrona sličnu kao u slučaju difrakcije X - zraka (slika 3.13.).



**Slika 3.13.** Šematski prikaz elektronske difrakcije

Ako se zna rastojanje između uzorka i ekrana  $L$ , talasna dužina elektrona  $\lambda$  i prečnik difrakcionih prstenova  $D$ , mogu se izračunati međuravanska rastojanja  $d$  pomoću sledeće formule:

$$d = \frac{2L}{D} \lambda \quad (3.6)$$

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

### **3.2.2.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)**

Pronalazačem SEM-a smatra se nemački fizičar *Manfred von Ardenne* (1938. godina). Skenirajući elektronski mikroskop koristi se za precizno određivanje površinske strukture i morfologije uzoraka (slika 3.14.).

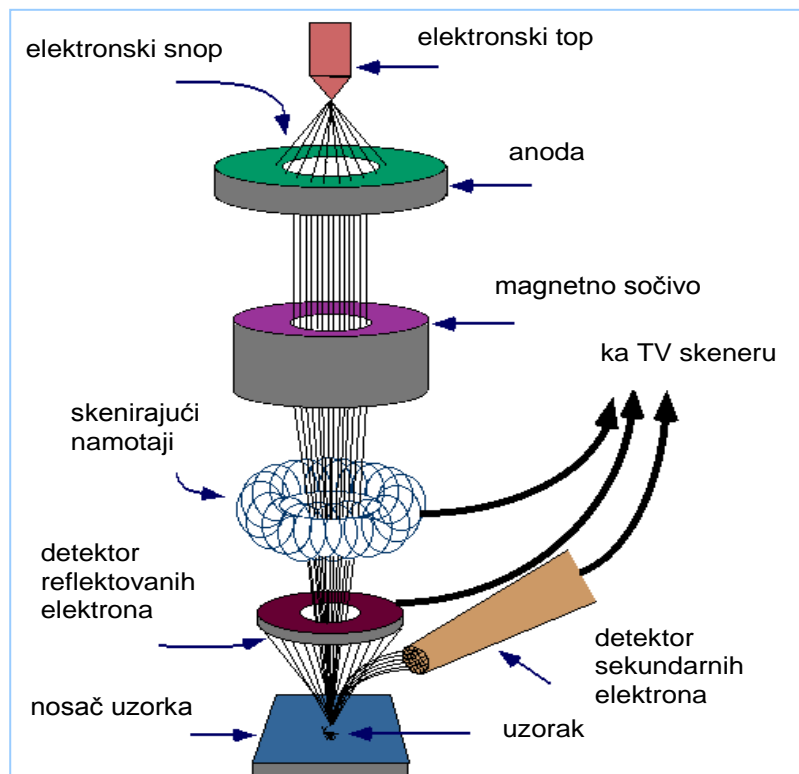


**Slika 3.14.** Izgled SEM-a sa osnovnim delovima

1. Elektronski top
2. Elektromagnetna sočiva za usmeravanje i fokusiranje elektronskog snopa unutar stuba
3. Sistem vakuum pumpi
4. Otvor za unošenje objekta u visokovakuumsku komoru za posmatranje u konvencionalnom SEM modu
5. Upravljačka tabla sa alatkama za fokusiranje, uvećanje i pozicioniranje uzorka
6. Ekran za prikazivanje lika i menija
7. Krio jedinica za pripremanje (kidanje, oblaganje i sublimisanje) zamrznutog materijala pre unošenja u komoru za posmatranje u Krio-SEM modu
8. Elektronika smeštena u ormariću ispod radne ploče

Pri interakciji upadnih tj. primarnih elektrona sa atomima ispitivanih uzoraka dolazi do njihovog rasejanja ili do jonizacije atoma uzoraka. Produkt jonizacije su sekundarni elektroni, koji su uvek praćeni karakterističnim X - zracima koji nastaju u rekombinacionim procesima u samom atomu. Sekundarni elektroni se koriste za dobijanje slike uzorka (morfologije i topografije). Energija sekundarnih elektrona je mala, reda veličine 50 eV, što ograničava njihovo detektovanje samo sa dubine do 10 nm [36]. Broj sekundarnih elektrona zavisi od ugla između upadnog snopa i površine uzorka, što omogućava dobijanje informacija o obliku površine uzorka. Rasejani elektroni imaju veću energiju, što omogućava dobijanje informacija sa dubine do 300 nm. Na osnovu činjenice da atomi različitih hemijskih elemenata različito rasejavaju elektrone dobijamo kontrastnu sliku na kojoj su dobro raspoznatljivi segmenti sačinjeni od različitih atoma. Reflektovani elektroni mogu da potiču iz dubine 1 do 2  $\mu\text{m}$  tako da slika dobijena od njih predstavlja dubinu uzorka. Karakteristični X - zraci se koriste za dobijanje slike zastupljenosti i raspodele elemenata po površini uzorka.

Elektronski snop se formira pomoću elektronskog topa (izvor elektrona). Snop elektrona se ubrzava do konstantne energije u intervalu od 1 - 50 keV. Pomoću sistema

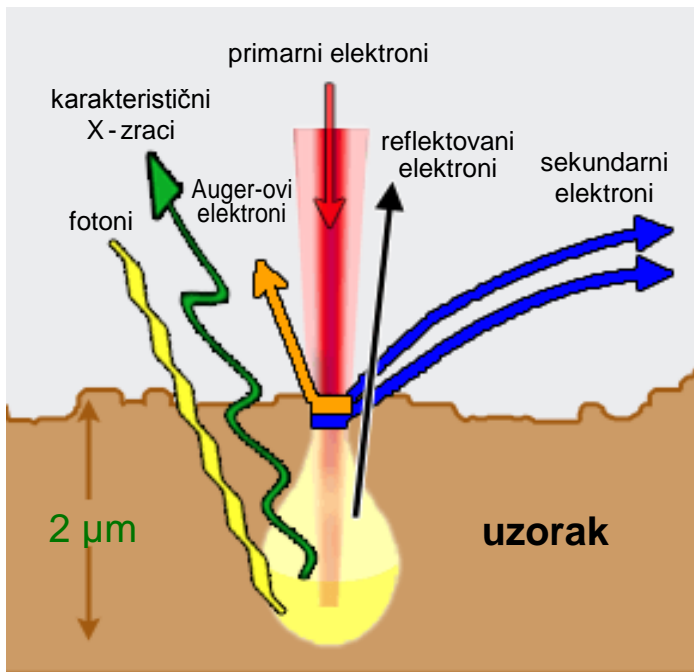


Slika 3.15. Šematski prikaz rada SEM-a

magnetnih sočiva snop elektrona se fokusira na tačku prečnika 0,4 - 0,5 nm, na površini uzorka. Tako fokusiran snop se u elektronskom stubu, preko magnetnih namotaja tj. projektorskog sočiva pomera po površini uzorka (skenira površinu) (slika 3.15). Skeniranje se vrši na rasterski način preko pravougaone oblasti površine uzorka. Uzorak bombardovan primarnim snopom elektrona emituje nisko - enerzijske sekundarne elektrone koji se vode na scintilacioni detektor. Svetlosni signal sa detektora pomoću fotomultiplikatora, ponovo se prevodi u električni signal, koji se koristi za kontrolu osvetljenosti ekrana katodne cevi, dajući lik ispitivane površine uzorka. Rastersko skeniranje na CRT (katodna cev ekrana) je sinhronizovano sa rasterskim skeniranjem površine uzorka elektronskim snopom. U savremenim uređajima vrši se digitalni zapis i prikazivanje na monitoru računara ili memorisanje na računarskom hard disku.

Da bi se promenilo uvećanje SEM-a potrebno je da se promeni rasterska oblast na uzorku. Veličina raster šare na monitoru je konstantna. Uvećanje će se povećati ako se smanji skenirana oblast na uzorku, tj. uvećanje = skenirana oblast na monitoru / skenirana oblast na uzorku.

Uzorci za SEM moraju biti neisparljivi da bi se unutar mikroskopa mogao održati visoki vakuum. SEM-om se obično snimaju provodni uzorci dok je za neprovodne uzorke potrebna posebna priprema. Uobičajena tehnika pripreme neprovodnih uzoraka je



**Slika 3.16.** Šematski prikaz interakcije elektronski snop - uzorak kod SEM-a

nanošenje, takođe nanometarskih dimenzija, sloja provodnog materijala (kao što su zlato i srebro) na uzorak ili njihovim raspršivanjem po uzorku.

U SEM-u lik se formira od sekundarnih elektrona koji su dislocirani na površinu skeniranog uzorka bombardovanjem primarnim elektronima iz elektronskog topa. Ti izbačeni elektroni se zahvataju detektorom, a informacija se konvertuje u električni signal, pojačan i digitalizovan. Rezultat je

topografski lik površine objekta. Osim sekundarnih elektrona i zračenja (posebno X - zraka i katodoluminescencije u tipičnim uzorcima) kao i povratnog rasejanja u interakciji atoma u površinskom sloju uzorka, sa primarnim elektronskim snopom, proizvode se i tzv. *Auger*-ovi elektroni sa sopstvenim energijskim nivoom (slika 3.16.). Ovi emisioni signali, koji, između ostalog, sadrže informacije i o hemijskom sastavu elemenata gornjeg sloja, mogu biti zahvaćeni izabranim detektorima, kao što je slučaj kod EDAX mikroskopa npr. i kombinovani sa topografskim likom.

EDX - rendgenska energodisperzivna spektroskopija (Energy Dispersive Analysis of X - rays - EDAX) je tehnika za identifikovanje hemijskih elemenata u sastavu uzorka. Sistem može raditi samo kao integrisan u sistem SEM-a. Tokom EDX analize uzorak se bombarduje snopom primarnih elektrona unutar skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Primarni elektroni se sudaraju sa elektronima atoma uzorka, izbijajući neke od njih. Upraznjeno mesto elektrona izbačenog iz unutrašnje ljuske eventualno zauzima elektron više energije iz spoljne ljuske. Da bi bio sposoban da to uradi, taj spoljnji elektron mora predati nešto od svoje energije emitovanjem X - zraka. Izlaz EDX analize je EDX spektar. EDX spektar pokazuje sa kolikom učestanošću (frekvencijom) se X - zrak apsorbuje od svakog energijskog nivoa. EDX spektar pokazuje pikove koji odgovaraju energijskim nivoima na kojima je apsorbovano najviše X - zraka. Svaki od ovih pikova je jedinstven za atom i zato odgovara jednom hemijskom elementu. Što je pik u spektru viši, veća je koncentracija hemijskog elementa u uzorku.

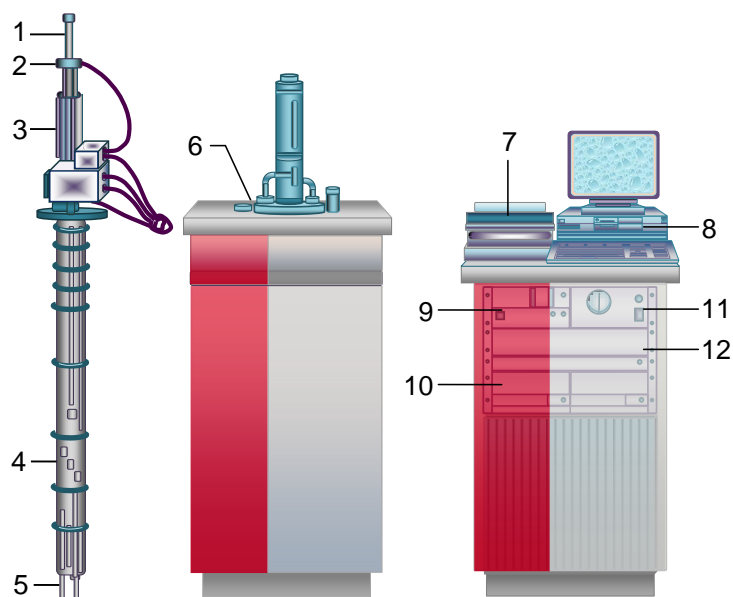
### 3.2.3. SQUID magnetometar

Superprovodni kvantni interferometar SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) našao je svoju primenu kao uređaj za vrlo precizno merenje magnetnih veličina. Uređaj kojim su mereni magnetni dipolni momenti uzoraka komercijalnog je imena MPMS-5 i proizvela ga je firma Quantum Design (slika 3.17.). MPMS-5 magnetometar je složen sistem namenjen preciznim istraživanjima magnetizma u opsegu temperatura od 2 K do 400 K i magnetnim poljima do 50 kOe. Superprovodnom tehnologijom omogućeno je stvaranje velikih i stabilnih polja i precizno merenje promena u polju. Područje merenja magnetnog dipolnog momenta je  $\pm 2$  emu ( $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  Am<sup>2</sup>), dok je osetljivost ovog instrumenta  $10^{-8}$  emu ( $10^{-11}$  Am<sup>2</sup>).



Slika 3.17. Izgled SQUID magnetometra, model MPMS-5

Glavni delovi MPMS-5 magnetometra prikazani su na slici 3.18.



Slika 3.18. Delovi SQUID magnetometra MPMS-5

- 1 - nosač uzorka
- 2 - sistem za obrtanje uzorka
- 3 - sistem za pomeranje uzorka
- 4 - superprovodni magnet
- 5 - SQUID
- 6 - Dewar-ov sud

- 7 - štampač
- 8 - računar
- 9 - izvor napajanja magneta
- 10 - jedinica za kontrolu temperature
- 11 - jedinica za kontrolu pritiska
- 12 - jedinica za primanje i obradu signala



### 3.2.3.1. Superprovodnost i Josephson-ov efekat

Superprovodnost je pojava naglog opadanja specifične električne otpornosti na nulu pri hlađenju materijala ispod odgovarajuće kritične temperature ( $T_c$ ). Pojavu superprovodnosti eksperimentalno je uočio holandski fizičar *H. K. Onnes* 1911. godine ispitivanjem ponašanja žive. Materijali koji poseduju ovu osobinu nazvani su superprovodnici [37].

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

Superprovodnost je makroskopski kvantnomehanički efekat, što se veoma dobro uočava u slučaju tzv. slabe superprovodnosti ili *Josephson-ovih* efekata (1962) [38]. Pod slabom superprovodnošću podrazumeva se takva situacija kada su dva superprovodnika spojena posredstvom neke slabe veze, kao što je na primer tunelski prelaz ili tanko slojno suženje i slično (tzv. *Josephson-ovi* spojevi). Postoji nekoliko tipova ovih spojeva: tunelni spojevi (dva superprovodna sloja razdvojena su tankim slojem oksida ili drugim izolatorskim materijalom), poluprovodni spojevi (dva superprovodna sloja razdvojena su tankim slojem poluprovodnika ili slojem metala), i tzv. *Dayem-most* spojevi (superprovodna žica sa suženjem čija je površina reda  $\sim 10^{-12} \text{ m}^2$ ) [39]. Kroz ovakav spoj, tj. barijeru koja je debljine nekoliko nanometara, tuneluju *Cooper-ovi* parovi koji predstavljaju fazno uređene sisteme. Slaba veza formira faznu razliku ( $\delta$ ) talasne funkcije, koja i određuje intenzitet superprovodne struje kroz spoj (tj. slabu vezu) [40]:

$$J_s = J_c \sin \delta \quad (3.7)$$

gde  $J_c$  predstavlja kritičnu struju kroz spoj.

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

$$\hbar \frac{d\delta}{dt} = 2eU(t) \quad (3.8)$$

gde je  $e$  - naelektrisanje elektrona, dok je  $\hbar$  - redukovana *Planck*-ova konstanta. Rešavanjem prethodne jednačine dobija se sledeći izraz:

$$\delta = \delta_0 + \frac{2e}{\hbar} U \quad (3.9)$$

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

U slučaju stacionarnog efekta kroz slabu vezu propušta se veoma slaba jednosmerna struja koja protiče bez otpornosti, čak iako je sama slaba veza načinjena od nesuperprovodnog materijala (na primer izolatora u slučaju tunelskog prelaza). S obzirom da je napon na spoju u slučaju stacionarnog *Josephson*-ovog efekta jednak nuli, iz izraza (3.7) i (3.8) sledi izraz za superprovodnu struju kroz slabu vezu [40]:

$$J_s = J_c \sin \delta_0 \quad (3.10)$$

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

Na bazi niskotemperaturskih *Josephson*-ovih spojeva konstruisani su superprovodni kvantni interferometri tzv. SQUID-uređaji, koji se komercijalno koriste u mernoj tehnici ultravisoke rezolucije [40]. Naime, oni mogu meriti sve veličine koje se mogu svesti na merenje magnetnog fluksa čiji je kvant (tzv. flukson)  $\Phi_0 = h/2e \sim 10^{-15}$  Wb, tako da se ovim uređajem mogu meriti i magnetne indukcije reda veličine  $B \sim 10^{-14}$  T, kao i naponi  $U \sim 10^{-14}$  V, što je oko milion puta veća preciznost od klasičnih uređaja do sada korišćenih u mernoj tehnici. Ovo je značajno pri merenju malih signala (biofizičkih u okolini mozga, geoloških u blizini nalazišta nafte, itd.).

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

### 3.2.3.2. Princip rada SQUID magnetometra

Osnovni element SQUID magnetometra predstavlja DC-SQUID, tj. superprovodni prsten sa dva *Josephson*-ova spoja (kvantni interferometar), kao što je prikazano na slici 3.19. Struja se u tački A superprovodnog prstena deli na dva identična dela u dve grane kružne konture, da bi se u tački B ponovo superponirale. Ukoliko se u blizini jednog od *Josephson*-ovih spojeva stavi uzorak koji se ispituje dolazi do promene magnetnog fluksa -  $\Phi$  koji narušava faznu koherentnost superstruja u dve grane konture, pa će se u tački B superponirati fazno pomerene komponente.

Ukupna struja je zbir struja kroz svaki spoj posebno  $J = J_a + J_b$  (otuda i potiče naziv interferometar) i data je izrazom [41]:

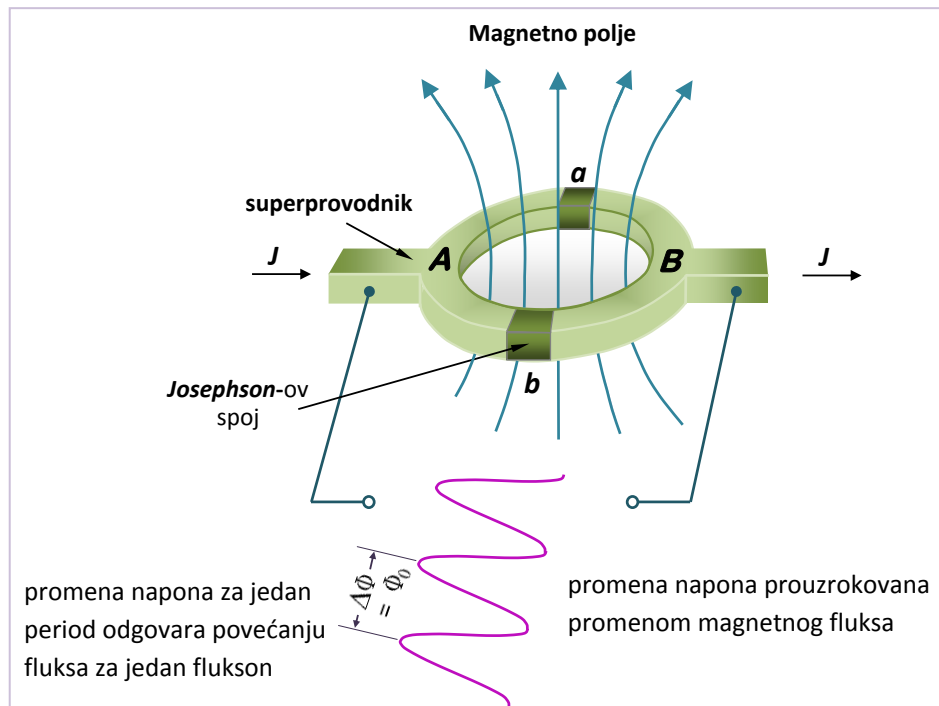
$$J = 2J_c \cos \frac{2\pi e\Phi}{h} \sin \delta_0 = J_{max} \sin \delta_0 \quad (3.11)$$

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

$$\frac{2\pi e}{h} \Phi = n\pi \quad \text{tj.} \quad \Phi = \frac{h}{2e} n = \Phi_0 n \quad (3.12)$$

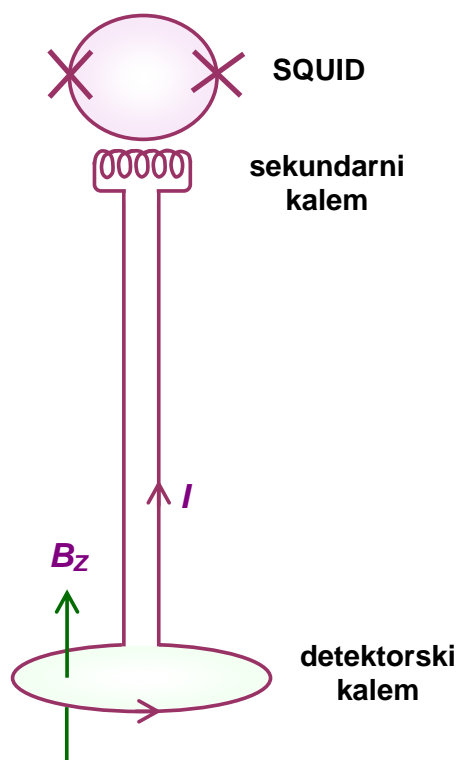
gde je  $n$  ceo broj, dok je sa  $\Phi_0$  označen kvant magnetnog fluksa tj. flukson.

Kao izlaznu veličinu SQUID-a dobijamo sinusoidni signal (slika 3.19.). Pomoću broja oscilacija napona ( $N$ ) na izlazu SQUID-a moguće je odrediti promenu magnetnog fluksa. Promena napona za jedan period odgovara povećanju fluksa za jedan flukson  $\Phi_0$ . Ukupna promena fluksa onda je data kao  $\Phi = N\Phi_0$ .



**Slika 3.19.** Princip rada DC SQUID-a

Minimalna promena fluksa odgovara jednoj izmerenoj oscilaciji tj. jednom fluksonu  $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ , pa je za tipičnu površinu superprovodnog prstena od  $1 \text{ cm}^2$ , minimalna promena magnetnog polja  $2 \cdot 10^{-11} \text{ T}$ . Međutim, promene magnetnih polja koja potiču recimo od biostruja su reda  $10^{-14} \text{ T}$ , što je ispod minimalne detektovane vrednosti promene magnetnog polja, pa se zbog toga koristi pojačavač fluksa. To je uređaj koji se sastoji od dva kalema, detektorskog i sekundarnog, čiji su namotaji od superprovodnog materijala (slika 3.20.). Detektorski kalem ima veći prečnik, a samim tim i veću obuhvaćenu površinu u odnosu na superprovodni prsten SQUID-a, pa lakše registruje



**Slika 3.20.** Princip rada SQUID magnetometra

promene magnetnog polja. S obzirom da sekundarni kalem ima veći broj namotaja nego detektorski kalem, bilo kakva promena magnetnog polja odnosno magnetskog fluksa koju registruje detektorski kalem preko sekundarnog kalema se pojačava i prenosi do superprovodnog prstena SQUID-a [39]. Na ovaj način, promena fluksa izazvana prisustvom uzorka se može veoma precizno izmeriti, što ovu metodu čini danas najosetljivijom za merenje jačine polja, magnetizacije i susceptibilnosti. Njeni nedostaci su potreba da se senzor održava na niskoj i konstantnoj temperaturi, i kao kod svih visokoosetljivih metoda, ozbiljan problem zaštite od spoljašnjih smetnji.

### 3.2.3.3. Merenje magnetizacije i susceptibilnosti

Merenje magnetizacije i susceptibilnosti se vrši u zavisnosti od temperature i spoljašnjeg magnetnog polja. Spoljašnje magnetno polje može biti konstantno ( $H_{DC}$ ), ili promenljivo sa vremenom ( $H_{AC}$ ), od čega će zavisiti odziv ispitivanog uzorka. U konstantnom spoljašnjem magnetnom polju  $H_{DC}$ , odziv magnetnog sistema zavisice od

orijentacije magnetnih momenata u odnosu na zadato spoljašnje magnetno polje i temperature na kojoj se sistem nalazi. U promenljivom (AC) magnetnom polju prati se dinamika magnetnog sistema, odnosno merenje magnetne susceptibilnosti u funkciji temperature u promenljivom spoljašnjem magnetnom polju. Savremeni instrumenti su bazirani na induktivnim merenjima promene magnetnog fluksa. U konstantnom spoljašnjem magnetnom polju promenu magnetnog fluksa može izazvati kretanje uzorka u odnosu na detektujuće kalemове (uzorak osciluje). U AC režimu rada uređaja, na konstantno magnetno polje superponira se promenljivo AC magnetno polje koje u materijalu indukuje vremenski promenljiv magnetni moment.

Kada polje osciluje niskom frekvencijom  $\omega$  ( $\sim 1\text{Hz}$ ), merenja su kao u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju. Na višim frekvencijama ( $\sim 1000\text{ Hz}$ ), kao posledica dinamičkih efekata u uzorku javlja se odstupanje od zavisnosti  $M(H)$ , tj. kašnjenje (pomak u fazi) između spoljašnjeg magnetnog polja i indukovanoг magnetnog momenta. AC susceptibilnost se u slučaju visokih frekvencija prikazuje kao kompleksna veličina  $\chi = \chi' + i\chi''$ , tako da je [42]:

$$\chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \quad \text{i} \quad \varphi = \arctg\left(\frac{\chi'}{\chi''}\right) \quad (3.13)$$

Komponenta susceptibilnosti  $\chi'$ , koja je u fazi sa poljem  $H_{AC}$ , u graničnom slučaju kada  $\omega \rightarrow 0$ , predstavlja nagib krive magnetizacije,  $M(H)$ . Imaginarna komponenta  $\chi''$ , je povezana sa energijskim gubicima u uzorku (energijom koja prelazi u toplotu za vreme jednog perioda promenljivog magnetnog polja) [42]. U provodnicima su gubici energije prouzrokovani vrtložnim strujama; u feromagnetima ireverzibilnim pomeranjem domenskih zidova; a kod superparamagnetnih materijala i u fazi spinskog stakla relaksacionim i ireverzibilnim procesima. Merenja AC susceptibilnosti su od posebnog značaja kod superparamagnetnih materijala, gde na osnovu ovih merenja možemo proučavati interakcije između čestica.

### 3.3. Literatura

- [1] C. M. Sorensen, u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001)
- [2] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969

- [3] W. Jian-Ping, L. He-Lie, *J. Magn. Magn. Mater.* 131 (1994) 54
- [4] D. Marković, V. Kusigerski, M. Tadić, J. Blanuša, M. V. Antisari, V. Spasojević, *Scripta Mater.* 59 (2008) 35
- [5] Y. Yong-Yie, W. Ting-Yian, T. Hengyong, W. Da-Qian, Y. Jianhua, *Sol. State Ionic* 135 (2000) 475
- [6] V. Spasojević, M. Dramićanin, V. Jokanović, Ž. Andrić, J. Blanuša, V. Kusigerski, M. Mitrić, M. Tadić, A. Kapičić, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (2006) 413
- [7] M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Remškar, J. Pirnat, Z. Jagličić, *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (2007) 291
- [8] V. Kusigerski, M. Tadić, V. Spasojević, B. Antić, D. Marković, S. Bošković, B. Matović, *Scripta Mater.* 56 (2007) 883
- [9] M. Tadić, Vojislav Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković, M. Remškar, *Scripta Materialia* 58 (2008) 703
- [10] C. Caizer, I. Hrianca, *Eur. Phys. J. B*, 31 (2003) 391
- [11] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 1 (2004) 16
- [12] K.C. Patil, M.S. Hegde, Tanu Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*, ( World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008, Singapore)
- [13] M. V. Collins, D. A. Hirschfeld, L. E. Shea, *Combustion Synthesis and Effects of Processing Parameters on Physical Properties of  $\alpha$ -Alumina*, (2000) SAND2000-00225
- [14] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, *Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties*, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4896
- [15] Merzhanov AG, *Combustion: New manifestation of an ancient process*, in Rao CNR (ed.), *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific, Oxford (1993) 19
- [16] Merzhanov AG (ed.), *SHS Research and Development; Handbook*, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, 1999
- [17] Z. Zheng, *Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Queensland University of Technology, (2009)
- [18] D. A. Palmer, R. Fernandez-Prini and A. H. Harvey (Eds.), *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, 717-744, Elsevier Ltd, (2004)
- [19] Ph. Knauth, J. Schoonman (eds.), *Nanostructured materials: Selected synthesis methods, properties and applications*, Kluwer Academic Publisher, (2004)
- [20] H. P. Klug, L. E. Aleksander, *X-ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, J. Wiley and Sons, New York (1974)
- [21] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1996)
- [22] M. Yoshimura, *Why and How about Advanced Inorganic Materials*, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 32 (1995) I-IV
- [23] K. Byrappa, T. Adschiri, *Hidrotermal Technology for Nanotechnology, Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials* 53 (2007) 117
- [24] J.A. Rodriguez, M. F. Garcia, *Shynthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, Wiley Interscience (2007)

- 
- [25] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222.
- [26] G. Tong, J. Guan, Z. Xiao, X. Huang, Y. Guan, *J. Nanopart. Res.*, 12 (2010) 3025
- [27] J. Hua, Y. Heqing, *Materials Science and Engineering B* 156 (2009) 68
- [28] El-H.M. Diefallah, M.A. Mousa, A.A. El-Bellihi, E.-H. El-Mossalamy, G.A. El-Sayed, M.A. Gabal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 (2002) 205
- [29] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, (1992)
- [30] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, Wiley, New York, (1989)
- [31] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 3, (Kynoch Press, Birmingham, 1962)
- [32] C. Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja* (Savremena administracija, Beograd, 1970).
- [33] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies* (Dover, New York, 1994)
- [34] F. Thon, *Electron Microscopy in Material Science*, Academic Press, New York (1971)
- [35] P. W. Hawkes, *Electron Optics and Electron Microscopy* (Butterworth, London, 1972)
- [36] JOEL. *A Guide to Scanning Microscope Observation*, 2000
- [37] D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [38] D. Raković, *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*, Elektrotehnički fakultet u Beogradu. Beograd (1995)
- [39] R. P. Gifford, J. C. Gallop, B. W. Petley, *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 4, Part 4, Pergamon Press (1976)
- [40] C. Gallop, *SQUID, Josephson Effect and Superconducting Electronics*, Adam Hilger, Bristol (1991)
- [41] L. P. Levi, *Magnetism and Superconductivity*, Springer, Berlin (2000)
- [42] B. W. Fuller, *Micromagnetics*, Interscience, New York (1963)



## 4. Rezultati i diskusija

U ovoj glavi su predstavljeni rezultati dobijeni ispitivanjem tri uzorka hematita i na osnovu njih je data diskusija. Rezultati su predstavljeni u tri poglavlja. U prvom poglavlju dati su eksperimentalni rezultati i diskusija vezana za nanočestični hematit u amorfnom aluminijum oksidu, dobijen metodom sagorevanja rastvora, u daljem tekstu ovaj uzorak će biti označen sa  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  [1]. Drugo poglavlje je posvećeno nanočestičnom hematitu dobijenom hidrotermalnom sintezom, koji će biti obeležavan kasnije kao uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  [2]. Treće poglavlje posvećeno je nanočestičnom hematitu dobijenom termalnom dekompozicijom gvožđe (III) nitrata i on će u daljem tekstu biti obeležavan kao uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  [3]. U datim poglavljima prvo je opisana procedura kojom su sintetisani ispitivani uzorci, a zatim je dat pregled eksperimentalnih rezultata dobijenih difrakcijom X - zraka i elektrona, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, transmissionom elektronskom mikroskopijom, kao i magnetna merenja na SQUID magnetometru.

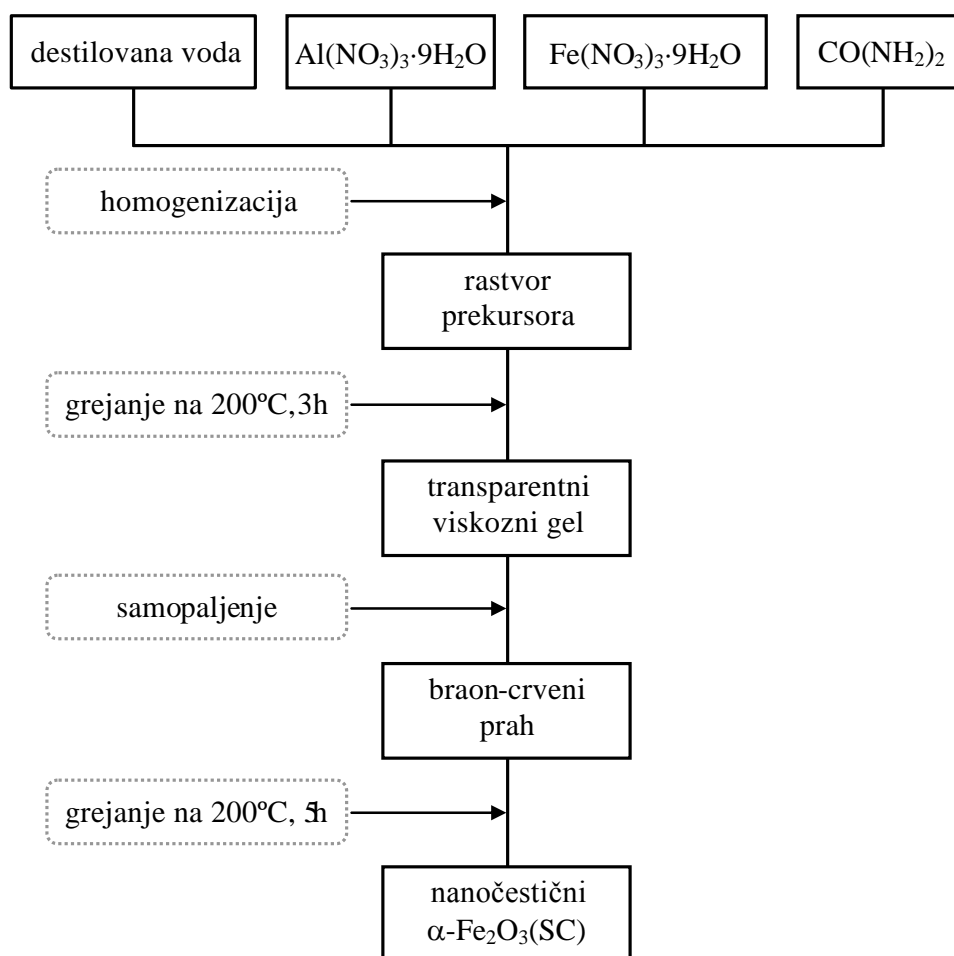
### 4.1. Nanočestični hematit dobijen metodom sagorevanja rastvora $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

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

U ovom odeljku opisana je sinteza, predstavljeni eksperimentalni rezultati i data diskusija za nanočestični hematit u amorfnoj matrici aluminijum oksida.

Nanočestični uzorak hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sintetisan je metodom vodenog sagorevanja, koja spada u grupu tzv. *self - combustion* metoda. Polazna tačka za formiranje ispitivanog nanokompozita je rastvor pripremljen mešanjem aluminijum nitrata ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98%), destilovane vode, uree ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , Aldrich 98 %) kao goriva i vodenog rastvora gvožđe nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98 %) u takvoj proporciji da se dobije 45 % maseni udeo hematita u krajnjem uzorku. Za dobijanje jednofaznih hematitnih nanočestica u amorfnoj matrici aluminijum oksida pronađen je

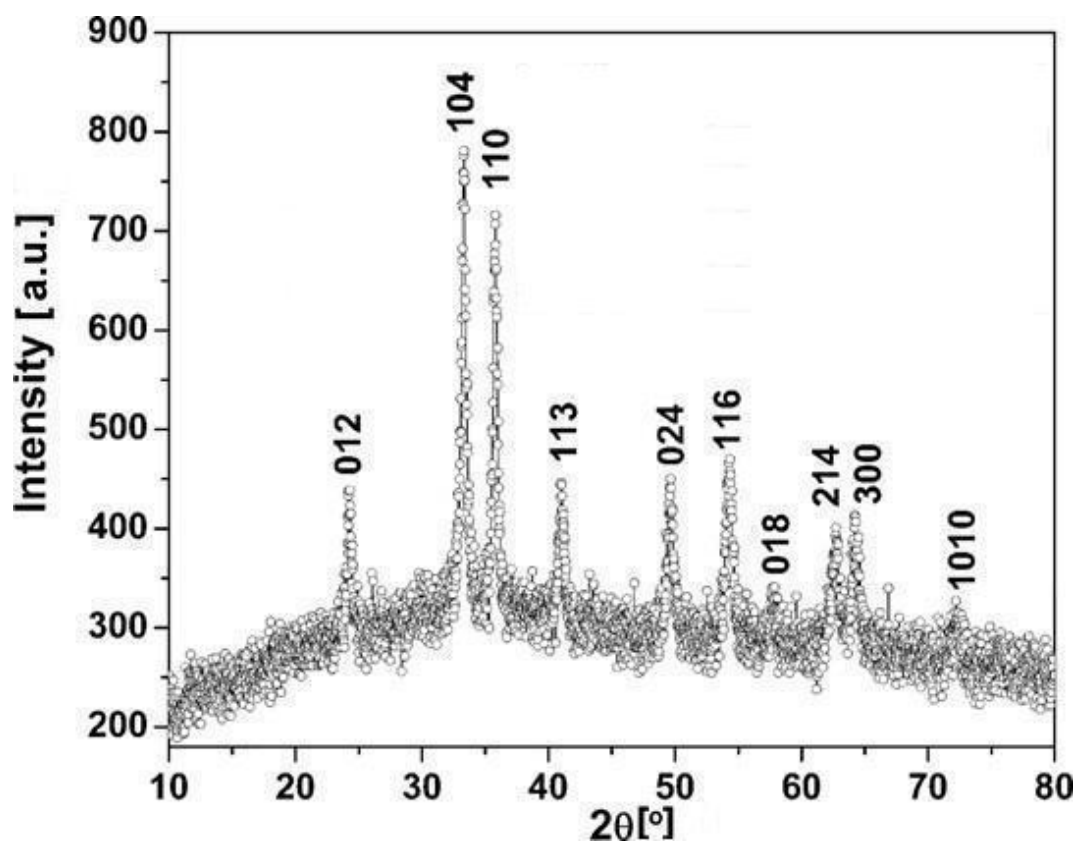
odgovarajući molarni odnos od 0,85 između uree i nitrata. Rastvor je mešan dok nije postao homogen i providan. Zatim je bio podvrgnut zagrevanju nekoliko sati u staklenoj laboratorijskoj posudi na vreloj plotni ( $t \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Posle toga, rastvor je postao transparentni viskozni gel koji se samostalno zapalio. Veoma burna reakcija („eksplozija“) trajala je tridesetak sekundi. Posle sagorevanja formiran je željeni materijal, braon - crveni porozni prah. Završni tretman uzorka toplotom odvijao se tokom 5 h na  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na ovaj način je dobijen veoma fini prah čestica nanometarskih dimenzija. Šematski prikaz postupka sinteze prikazan je na slici 4.1.1.



**Slika 4.1.1.** Šema dobijanja nanočestičnog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

Karakterizacija nanočestičnog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  započeta je rendgenskim merenjem. Snimanje difraktograma izvršeno je na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah (XRPD) *Phillips PW 1710*, na osnovu čega je određena faza datog uzorka. Kao izvor X - zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode  $K\alpha_{1/2}$ , talasnih dužina  $\lambda_1 = 1,5405\text{ \AA}$  i  $\lambda_2 = 1,5443\text{ \AA}$ . Snimanje je izvršeno sa korakom  $0,02^{\circ}$  u intervalu  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$  i

ekspozicijom 15 sekundi po koraku. Difrakciona slika ispitivanog uzorka prikazana je na slici 4.1.2.



**Slika 4.1.2.** Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  u amorfnoj matrici aluminijum oksida dobijen rasejanjem X - zraka, sa prikazanim Miller-ovim indeksima (hkl)

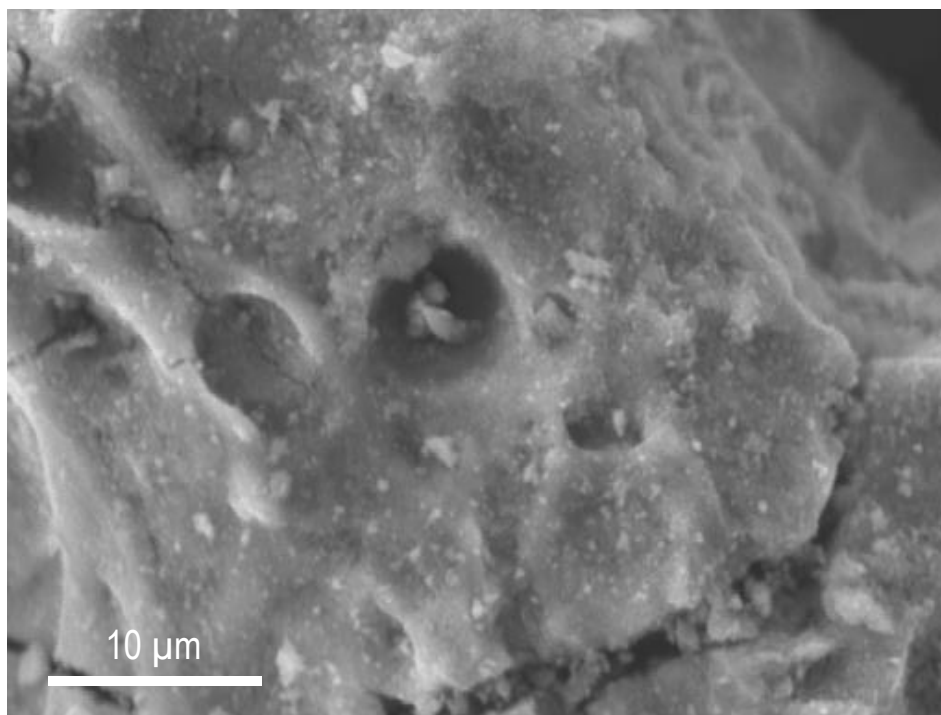
Analizom difraktograma za ispitivani uzorak i poređenjem sa bazom podataka (JCPDS card 33-0664) potvrđena je faza nanočestičnog hematita, bez prisustva neke druge faze. Svi pikovi na difraktogramu su indeksirani u skladu sa fazom hematita. Na difrakcionoj slici može se uočiti i visoka bazna linija (*background*) koja ukazuje na postojanje amornog materijala u ovom uzorku (amorfni aluminijum oksid). Srednja veličina kristalita određena je pomoću *Scherrer*-ove jednačine,  $d_{\text{sr}} \approx 0,9 \lambda / \beta \cos\theta$  (3.5) i (104) refleksije, gde je  $d_{\text{sr}}$  - srednji prečnik kristalita,  $\lambda$  - talasna dužina upadnog X - zraka,  $\theta$  je difrakcioni ugao i  $\beta$  je puna širina na polovini maksimuma i dobijena je vrednost<sup>2</sup>:

$$d_{\text{sr}} = 23 \text{ nm}$$

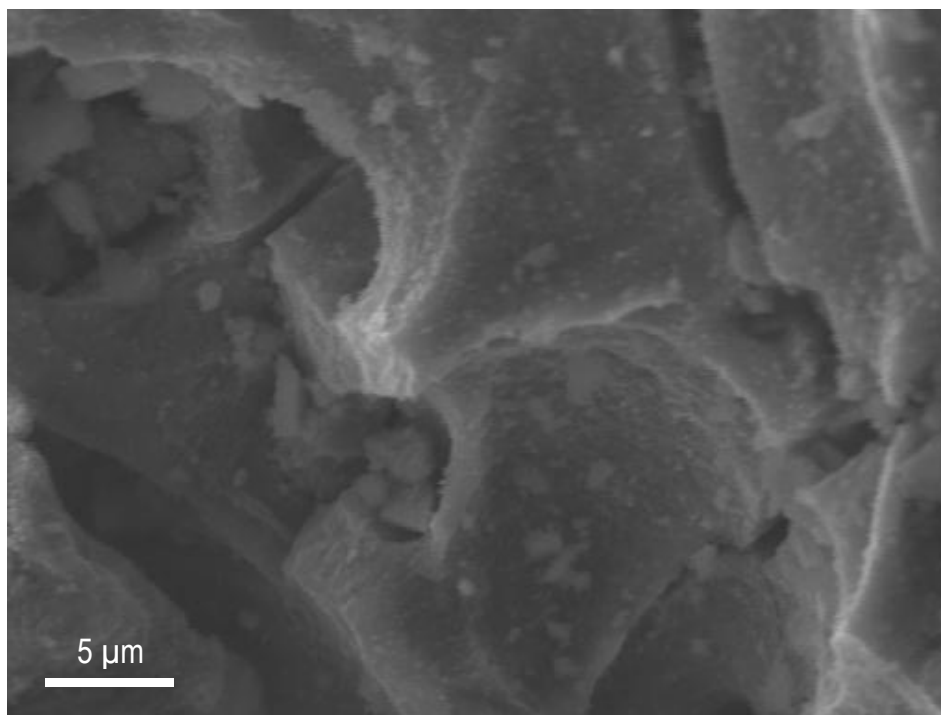
<sup>2</sup> Eksperimentalni rezultati će biti boldovani i posebno istaknuti.

Slike (4.1.3.(a) i (b)) skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) malog uvećanja, pokazuju da se uzorak sastoji od submikronskih zrna.

a)

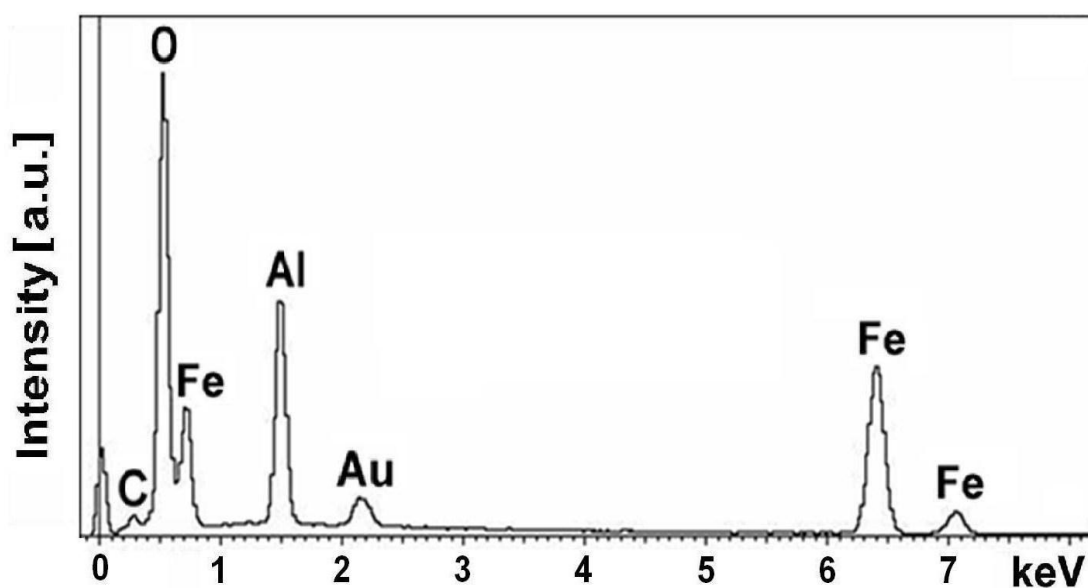


b)



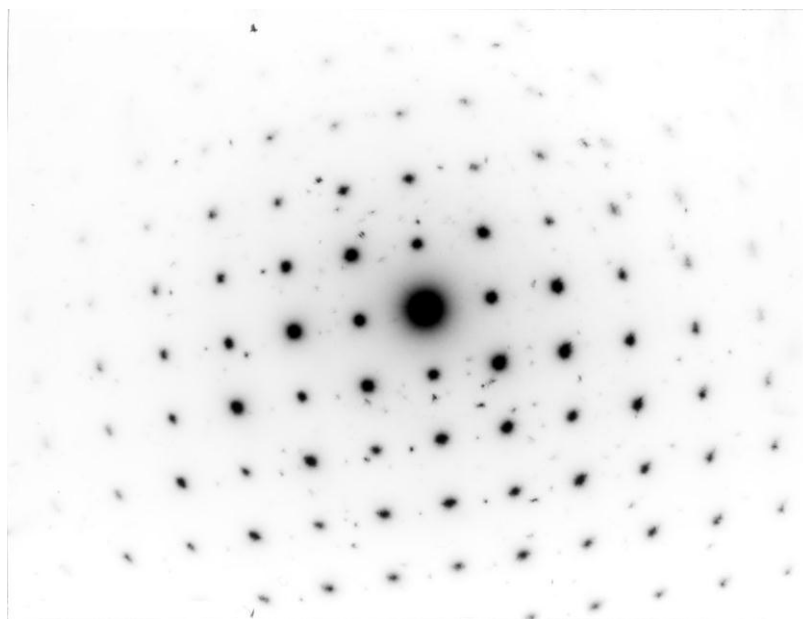
**Slika 4.1.3.** Fotografije a) i b) dobijene pomoću SEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

Identifikovanje hemijskog sastava uzorka izvršeno je pomoću sistema rendgenske energodisperzivne spektroskopije (EDX) koji radi integrisan u sistem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Na slici 4.1.4. prikazan je EDX spektar tj. rendgenska mapa raspodele elemenata,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminijum nanokompozita, gde su gvožđe, kiseonik i aluminijum glavne komponente. Njihovi atomski odnosi su u dobroj saglasnosti sa odnosom očekivanim od uslova sinteze. Dodatni pikovi u EDX spektru se javljaju zbog načina pripreme uzorka za EDX analizu.



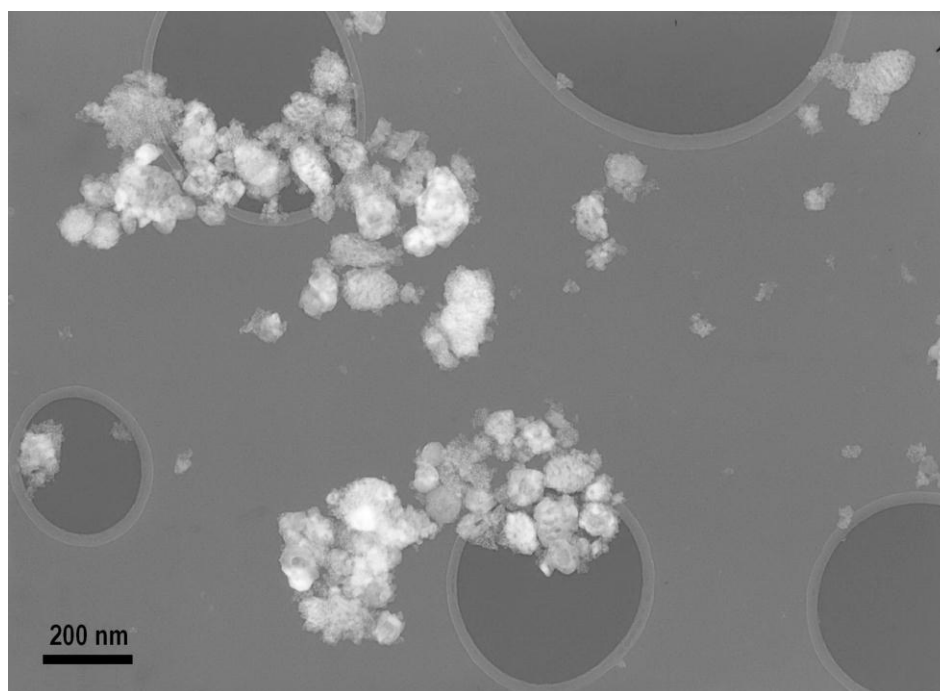
Slika 4.1.4. EDX spektar za uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC)

Pik od Au - potiče od neparavanja uzorka, a pik od C - potiče od provodne paste (electroconductives - Dotite XC-12) kojom se uzorak lepi na nosač. Drugi hemijski elementi nisu identifikovani. Morfologija i veličina nanočestica određena je pomoću transmissionog elektronskog mikroskopa (TEM) kao i visoko rezolucionog transmissionog elektronskog mikroskopa (HRTEM). Slika 4.1.5. dobijena je elektronskom difrakcijom na uzorku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC), pomoću TEM-a. Elektronska difrakcija je potvrdila da se radi o fazi hematita.

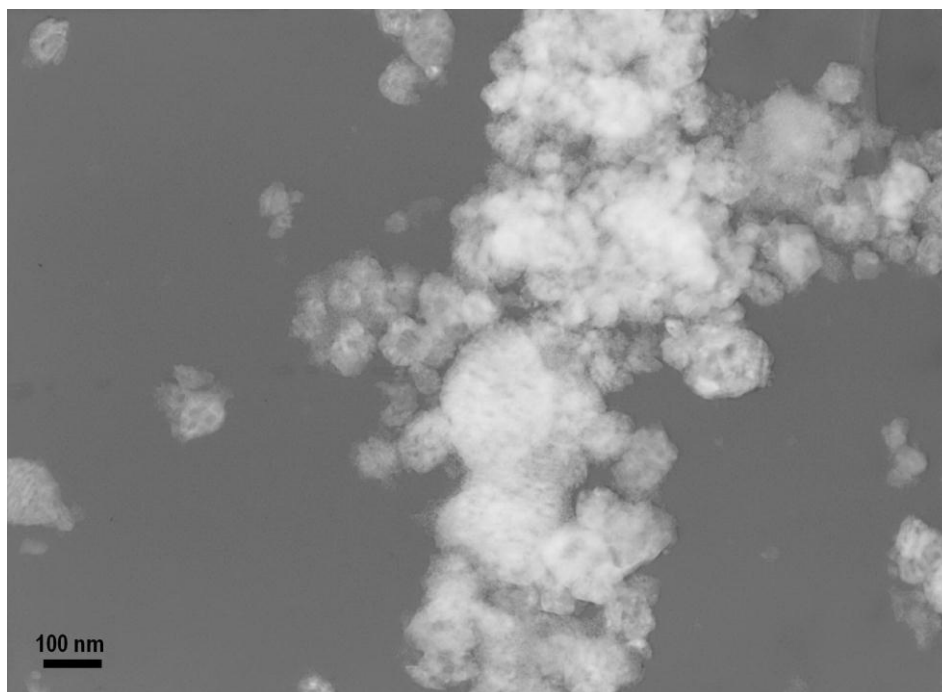


**Slika 4.1.5.** *Elektronska difrakcija za uzorak hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$*

Na TEM slikama 4.1.6. - 4.1.9.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$ , uočava se elipsoidni oblik zrna veličine oko 100 nm. Na slikama 4.1.6. i 4.1.7. mogu se primetiti delovi uzorka u kojima je došlo do aglomeracije zrna, kao i delovi u kojima su ona razdvojena.

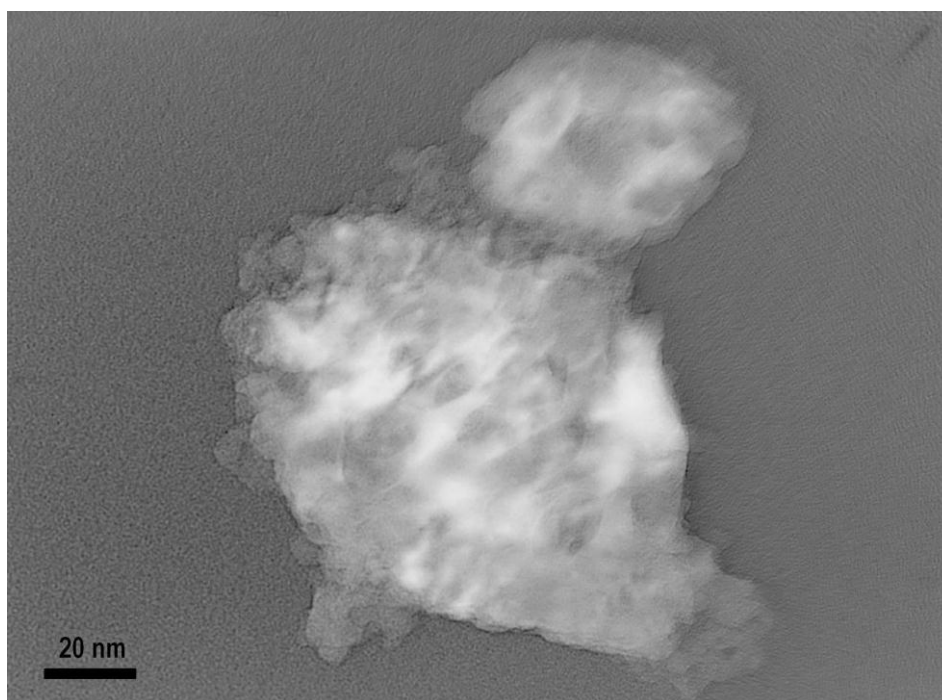


**Slika 4.1.6.** *Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$*

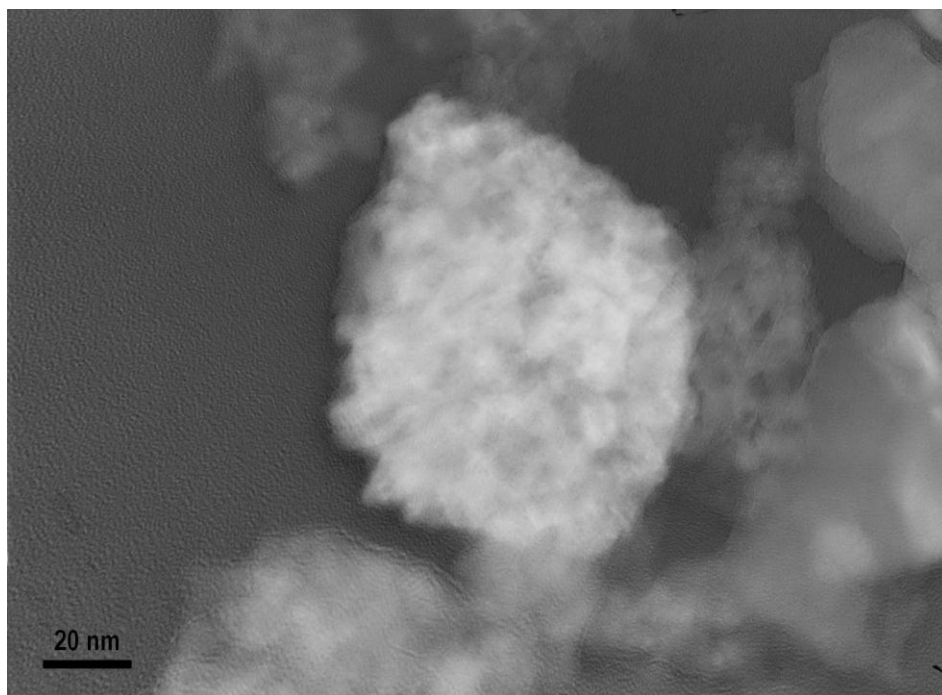


**Slika 4.1.7.** Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  gde se uočava distribucija čestica po veličini

Na slikama 4.1.8. i 4.1.9. prikazano je jedno zrno amornog aluminijum oksida.

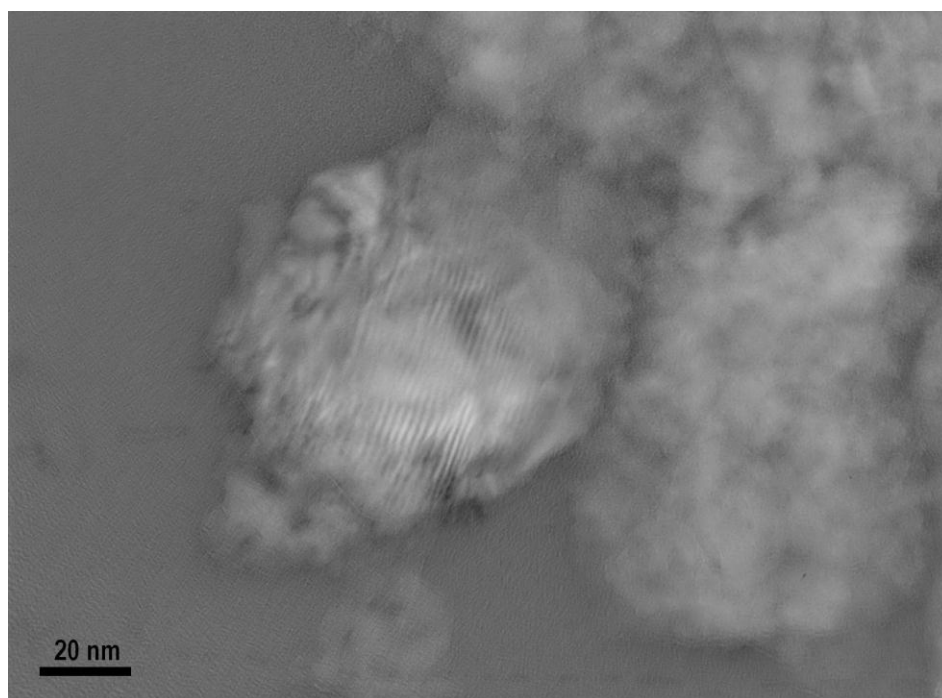


**Slika 4.1.8.** Fotografija dva zrna  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  dobijena pomoću TEM-a gde se vidi izražena porozna struktura



**Slika 4.1.9.** Fotografija jednog zrna uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  dobijena pomoću TEM-a

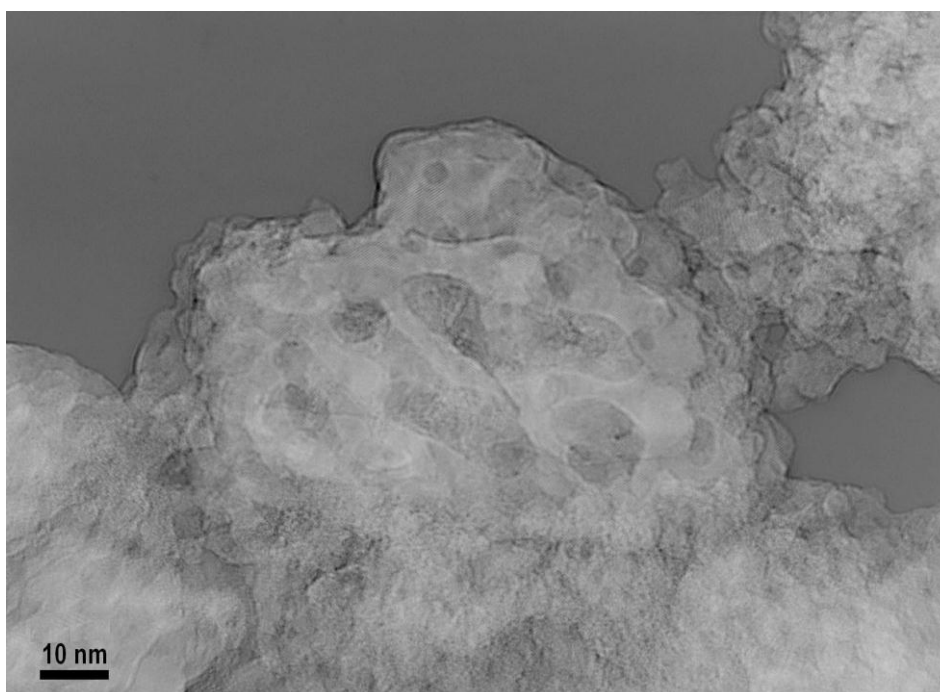
Fotografije hematitnih nanočestica u amorfnoj matrici aluminijum oksida dobijene elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM) prikazane su na slikama 4.1.10. - 4.1.16.



**Slika 4.1.10.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  gde su vidljive kristakografske ravni



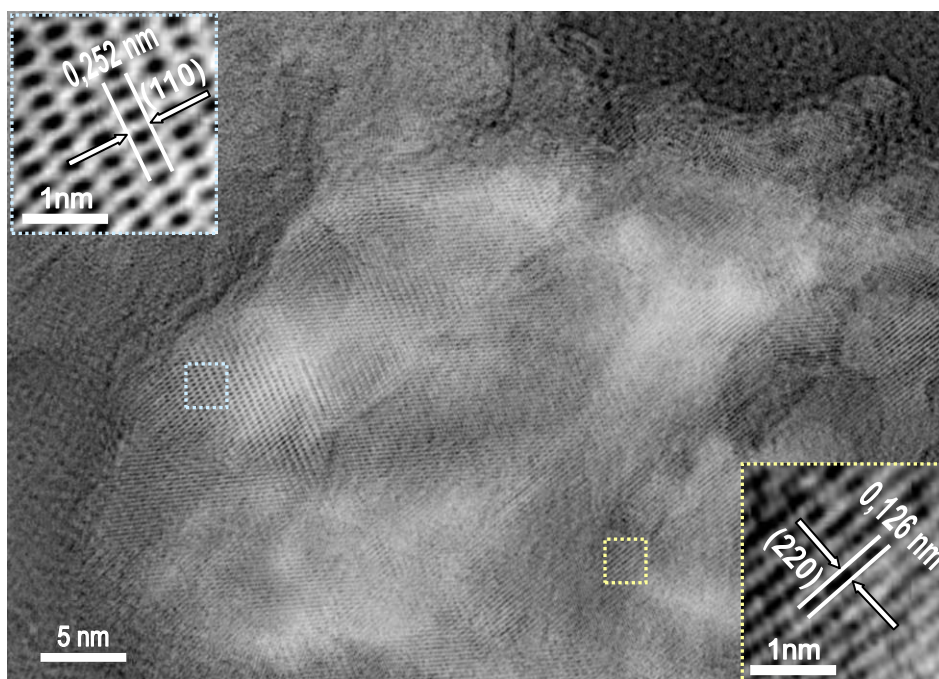
Veličina nanočestica na slikama dobijenim sa HRTEM-om je oko 25 nm, što se slaže sa vrednostima dobijenim difrakcijom X - zraka. Može se videti da uzorak ima neobičnu morfologiju i sunderast (porozan) izgled, kao što je prikazano na slici 4.1.11. Uzorak ima sunderastu strukturu sa velikim brojem pora i šupljina, što je karakteristično za uzorke koji su dobijeni metodama koje spadaju u grupu tzv. *self-combustion* metoda. Pored metode vodenog sagorevanja, koja koristi ureu kao gorivo, tu spada i glicin-nitratna metoda, koja koristi glicin kao gorivo [4,5]. Veličina pora je u opsegu od 2 nm do 10 nm. Sunderasta morfologija uzorka je rezultat procesa sinteze i nastala je zbog brzog oslobađanja gasovitih nusprodukata tokom reakcije sagorevanja.



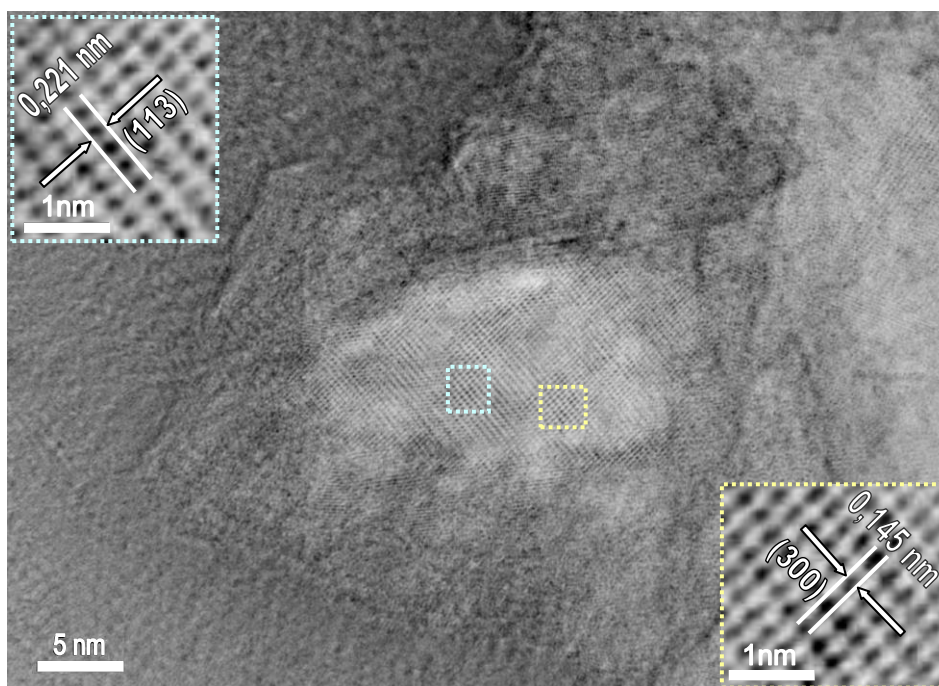
**Slika 4.1.11.** Fotografija uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sunderaste strukture dobijena pomoću HRTEM-a

Slike transmisione elektronske mikroskopije visoke rezolucije (4.1.12. - 4.1.16.) pokazuju jasno definisane kristalne ravni čestica. Na slici 4.1.12. uočavaju se ravni rešetke (110) i (220) sa rastojanjima 0,252 nm i 0,126 nm. Kristalografske ravni (113) i (300) sa rastojanjima 0,221 nm i 0,145 nm prikazane su na slici 4.1.13. Dobru kristaliničnost nanočestica potvrđuju i HRTEM slike 4.1.14.- 4.1.16. gde se uočavaju ravni rešetki sa

rastojanjima 0,17 nm, 0,13 nm, 0,126 nm, 0,252 nm i 0,148 nm koja odgovaraju ravnima hematita (116), (1010), (220), (110), (214), respektivno.

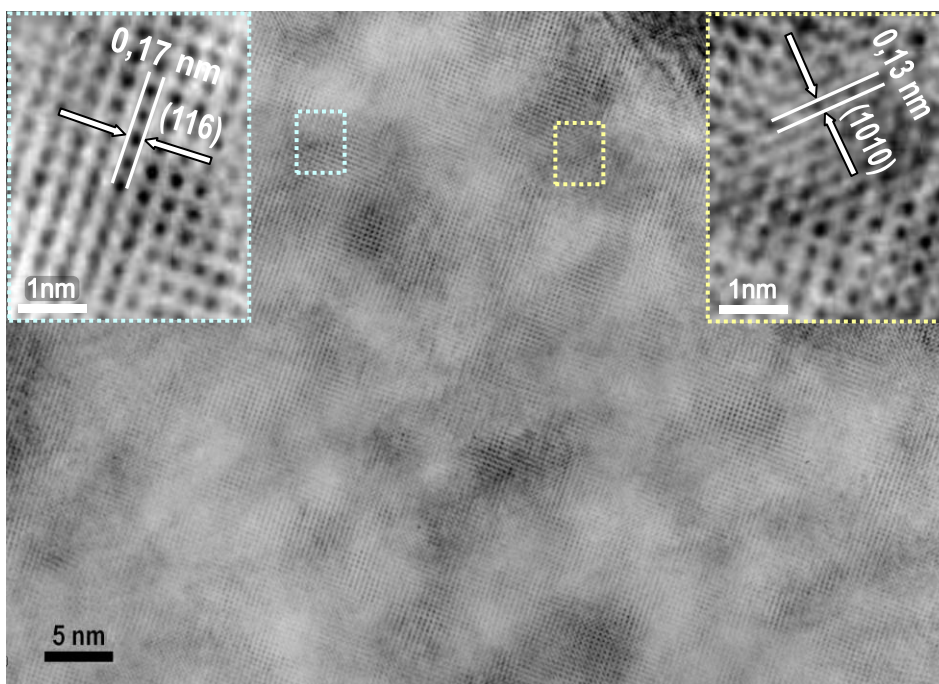


**Slika 4.1.12.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sa uvećanim delovima koji prikazuju kristalografske ravni (110) i (220)

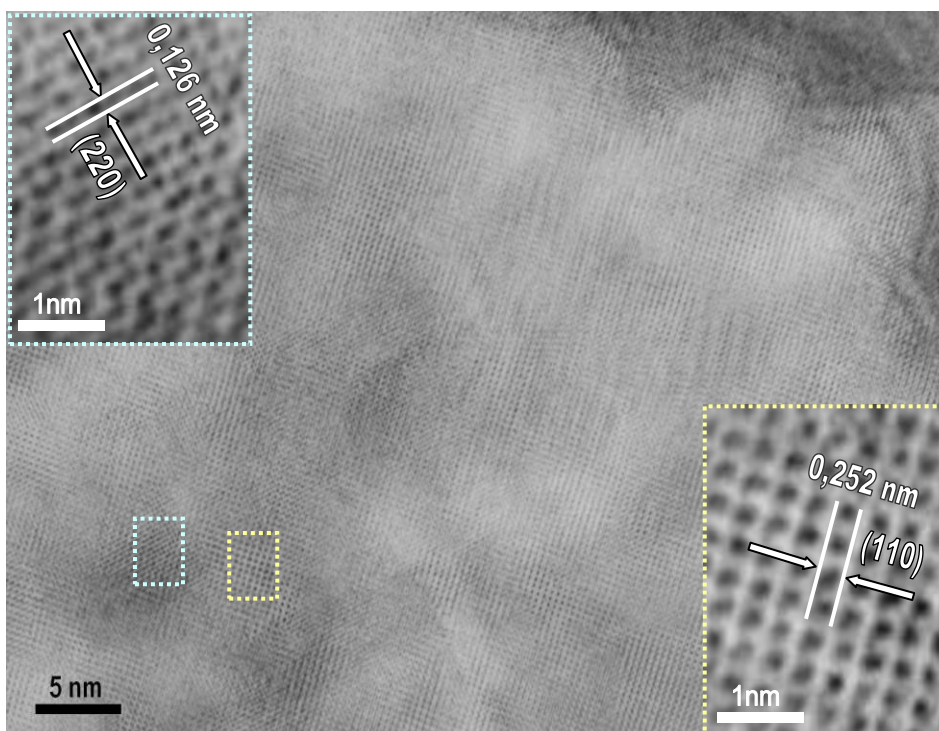


**Slika 4.1.13.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sa umetcima koji prikazuju kristalografske ravni (113) i (300)

Dobro kristalizovane nanočestice vide se i na slikama 4.1.14. i 4.1.15. Na njima se uočava uređenost preko cele površine zrna.

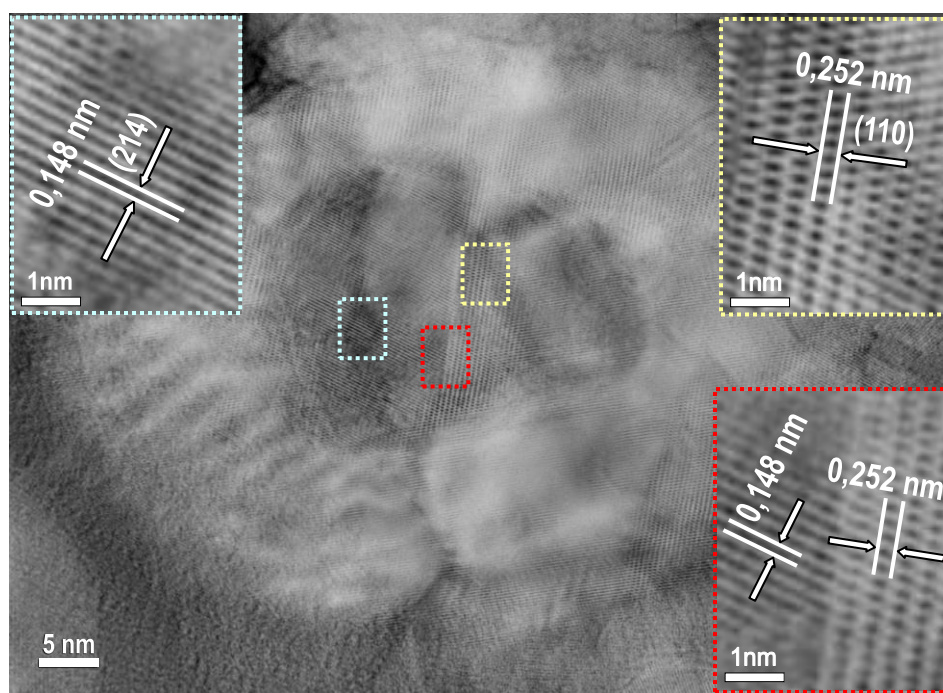


**Slika 4.1.14.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a sa umetnicima koji prikazuju kristalografske ravni (116) i (1010) za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$



**Slika 4.1.15.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sa uvećanim delovima koji prikazuju kristalografske ravni (220) i (110)

U uzorku postoji velika koncentracija čestica hematita (maseni udeo 45 %), što ima za posledicu aglomeraciju čestica. Na slici 4.1.16. prikazane su aglomerisane čestice. U desnom donjem umetku slike 4.1.16. vide se uvećane dve aglomerisane čestice i kristalografske ravni (214) i (110) sa rastojanjima 0,148 nm, 0,252 nm, respektivno.

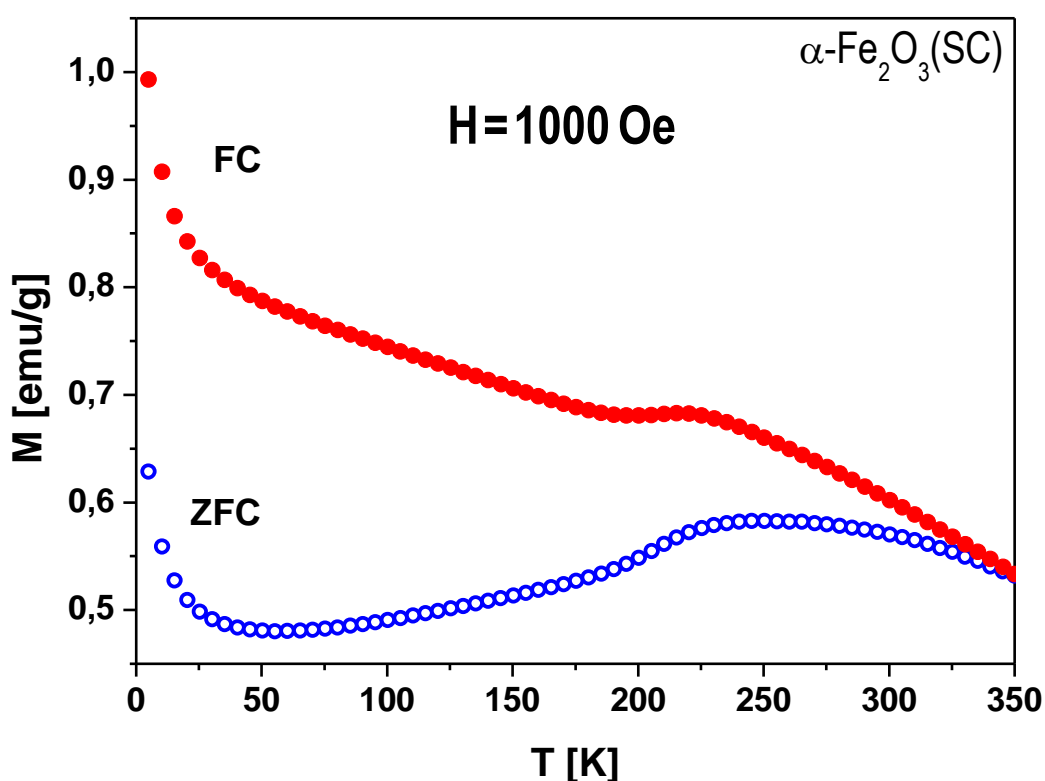


**Slika 4.1.16.** Fotografija uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  sa dve aglomerisane čestice, dobijena pomoću HRTEM-a

#### 4.1.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

Magnetna merenja su urađena pomoću SQUID magnetometra. Magnetne osobine nanočestičnog hematita najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Merena je zavisnost magnetizacije  $M$  uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  od temperature  $T$ , pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H = 1000$  Oe i u temperaturnom intervalu od 5 do 350 K. Posmatranje temperaturne zavisnosti magnetizacije je vršeno na dva načina. U prvom slučaju izvršeno je hlađenje uzorka bez polja, tzv. ZFC (*Zero Field Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na sobnoj temperaturi, prvo se ohladi do niske temperature (5 K) izvan magnetnog polja, pa se na toj temperaturi (pošto se temperatura

stabilizovala) primeni konstantno DC magnetno polje  $H = 1000$  Oe i meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. U drugom slučaju je tzv. FC (*Field Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na sobnoj temperaturi hladi se do niske temperature (5 K) u prisustvu istog magnetnog polja (1000 Oe) koje je primenjeno i pri ZFC merenju. Pošto se temperatura uravnotežila, ne menjajući magnetno polje, meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. Rezultati ovih merenja su prikazani na slici 4.1.17.

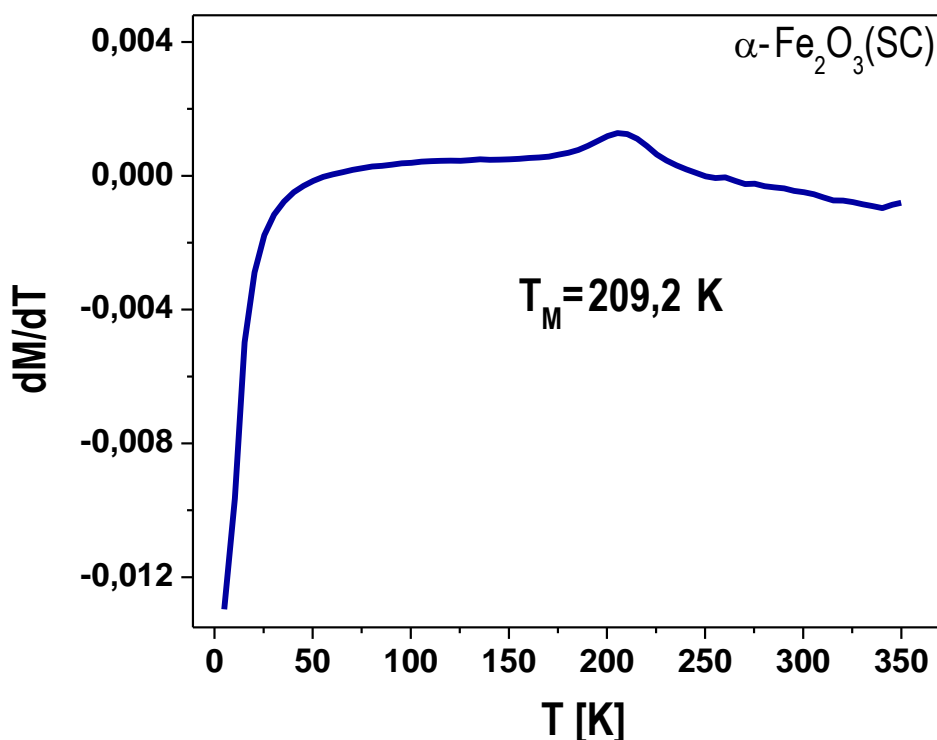


**Slika 4.1.17.** Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  nanočestičnog hematita (ZFC i FC merenja) u magnetnom polju jačine 1000 Oe

Razdvajanje ZFC i FC krivih magnetizacije je karakteristika nanočestičnih materijala i ne postoji u balku hematita [6-12]. Na temperaturi oko 210 K vidljivi su pikovi kod obe krive (ZFC i FC), pa se ta temperatura označava kao *Morin*-ova temperatura.

$$T_M \approx 210 \text{ K}$$

*Morin*-ova temperatura se određuje iz maksimuma krive  $dM/dT$ . Slika 4.1.18. pokazuje odgovarajući diferencijal ZFC krive i za  $T_M$  nađeno je da iznosi 209,2 K.



Slika 4.1.18. Zavisnost  $dM/dT$  od temperature za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

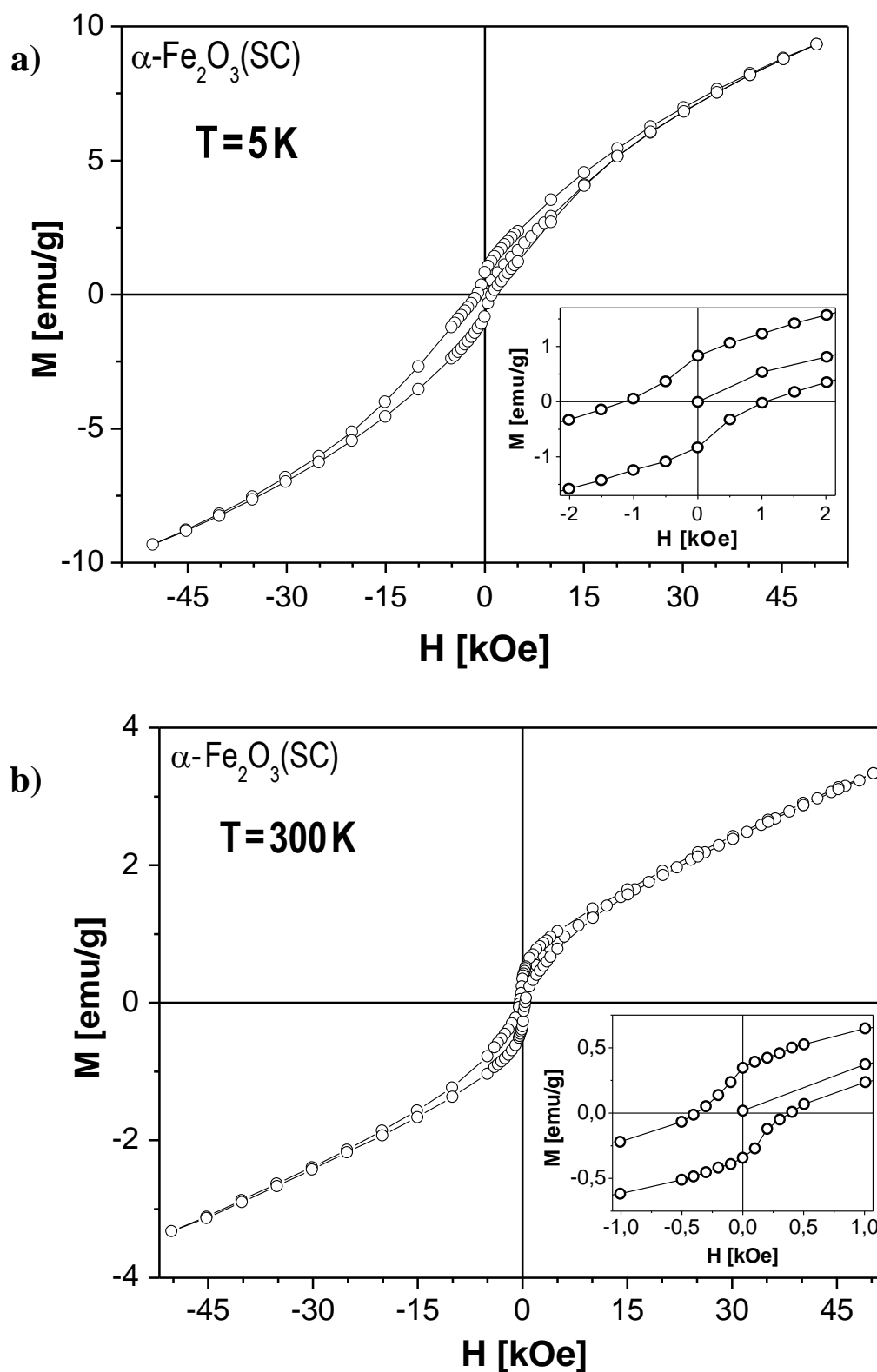
$$T_M = 209,2 \text{ K}$$

Uočava se još jedan prelaz na krivoj, i to na  $\approx 45 \text{ K}$ , koji je posledica naglog povećanja magnetizacije, odnosno uređenja neuređenog površinskog sloja nanočestica.

Kod FC krive posle pika, sa smanjenjem temperature, magnetizacija se kontinuirano povećava i naglo raste pri kraju temperaturnog intervala do 5 K. Kod ZFC krive magnetizacija se ispod  $T_M$  smanjuje sa smanjenjem temperature sve do 45 K a zatim počinje da raste naglo do 5 K (slika 4.1.17.). Promena nagiba i povećanje magnetizacije na niskim temperaturama kod ZFC i FC krivih magnetizacije hematita je uočena i može se objasniti pomoću uređenja spinova površinskog neuređenog sloja nanočestica [13,14]. Takvo ponašanje na niskoj temperaturi je takođe uočeno u antiferomagnetnim nanosistemima NiO i CuO [15,16].

Na konstantnim temperaturama (5 K i 300 K), ispod i iznad *Morin*-ove temperature, ispitivana je zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja gde je potvrđeno postojanje histerezisnih petlji. Postojanje histerezisne petlje ispod  $T_M$  je takođe specifičnost u odnosu na balk, jer je balk ispod  $T_M$  antiferomagnetik i ne pokazuje histerezisno

ponašanje [13]. Slika 4.1.19. pokazuje zavisnost magnetizacije na 5 K (a) i



Slika 4.1.19. Histerezisna petlja na temperaturi 5 K (a) i 300 K (b) za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  nanočestičnog hematita. Umetci pokazuju ponašanje magnetizacije u slabom magnetnom polju

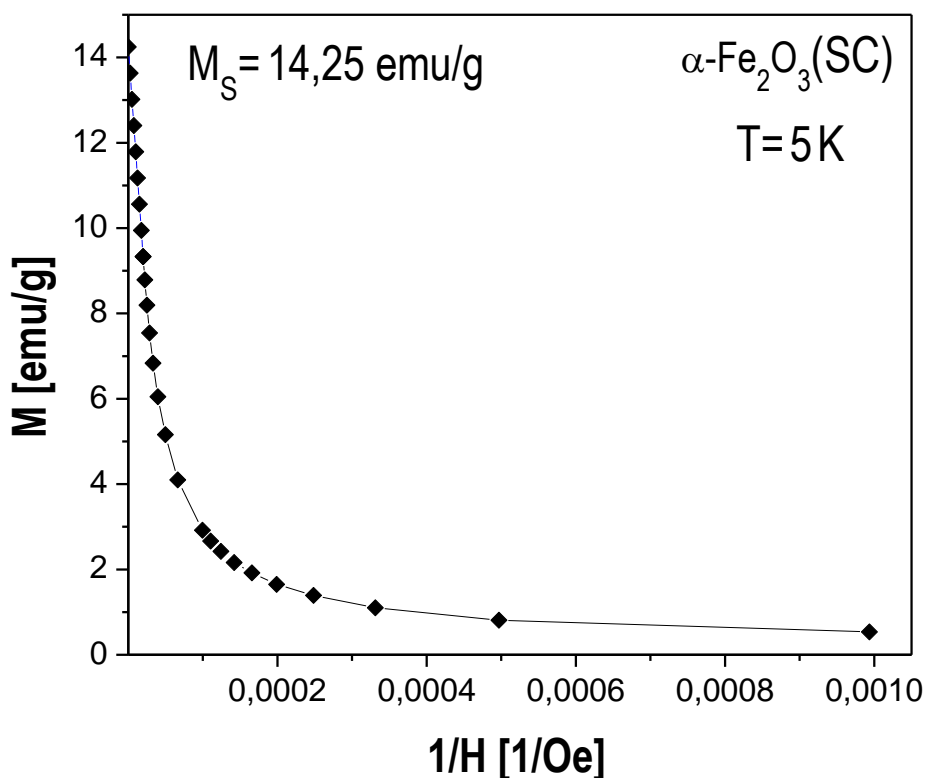
300 K (b) u opsegu polja od -50 kOe do 50 kOe. Pri velikim vrednostima magnetnog polja, zapaža se da magnetizacija ne pokazuje saturaciju (do 50 kOe), što je karakteristično za hematit [8,17]. Dobijene histerezisne petlje na 5 K i 300 K su simetrične oko inicijalne magnetizacije. Slika 4.1.19.a karakteristična je za nanočestične materijale dobijene *self-combustion* metodom [18-22]. Sa slike 4.1.19.a (umetak) može se uočiti deo histerezisne petlje na malim vrednostima magnetnog polja. Vrednosti jačine koercitivnog polja i remanentne magnetizacije na temperaturi od 5 K su:  $H_C = 1150$  Oe,  $M_r = 0,85$  emu/g, respektivno.

$$H_C = 1150 \text{ Oe}$$

$$M_r = 0,85 \text{ emu/g}$$

Vrednost saturacione magnetizacije  $M_S$  na temperaturi 5 K dobijena je ekstrapolacijom zavisnosti  $M(1/H)$  do preseka sa M osom ( $M = M_S$  za  $1/H = 0$ ) i iznosi  $M_S = 14,25$  emu/g (slika 4.1.20.).

$$M_S = 14,25 \text{ emu/g}$$



Slika 4.1.20. Zavisnost magnetizacije od  $1/H$  za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$



Izmerene vrednosti na temperaturi od 300 K (slika 4.1.19.b) za vrednosti jačine koercitivnog polja i remanentne magnetizacije su  $H_C = 400$  Oe i  $M_r = 0,35$  emu/g.

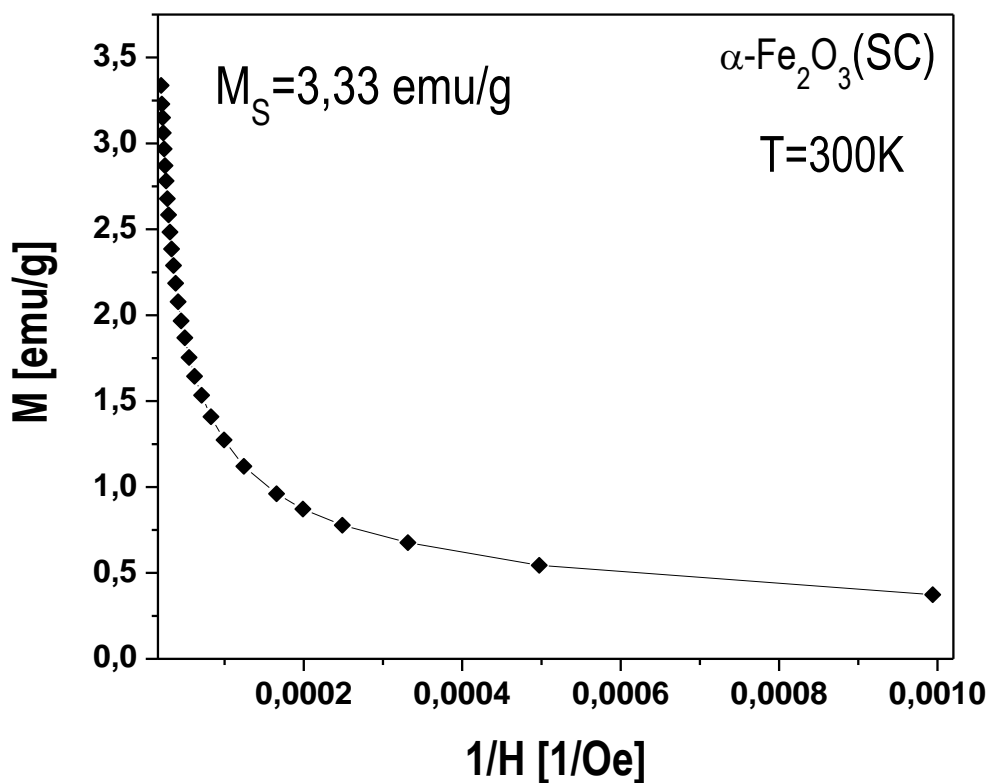
$$H_C = 400 \text{ Oe}$$

$$M_r = 0,35 \text{ emu/g}$$

Dobijena histerezisna petlja (slika 4.1.19.b) pokazuje slabo feromagnetno ponašanje nanočestičnog materija.

Na temperaturi 300 K određena je vrednost saturacione magnetizacije ekstrapolacijom magnetizacije  $M$  u zavisnosti od  $1/H$  i iznosi  $M_S = 3,33$  emu/g (slika 4.1.21.).

$$M_S = 3,33 \text{ emu/g}$$



Slika 4.1.21. Zavisnost magnetizacije od  $1/H$  za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$

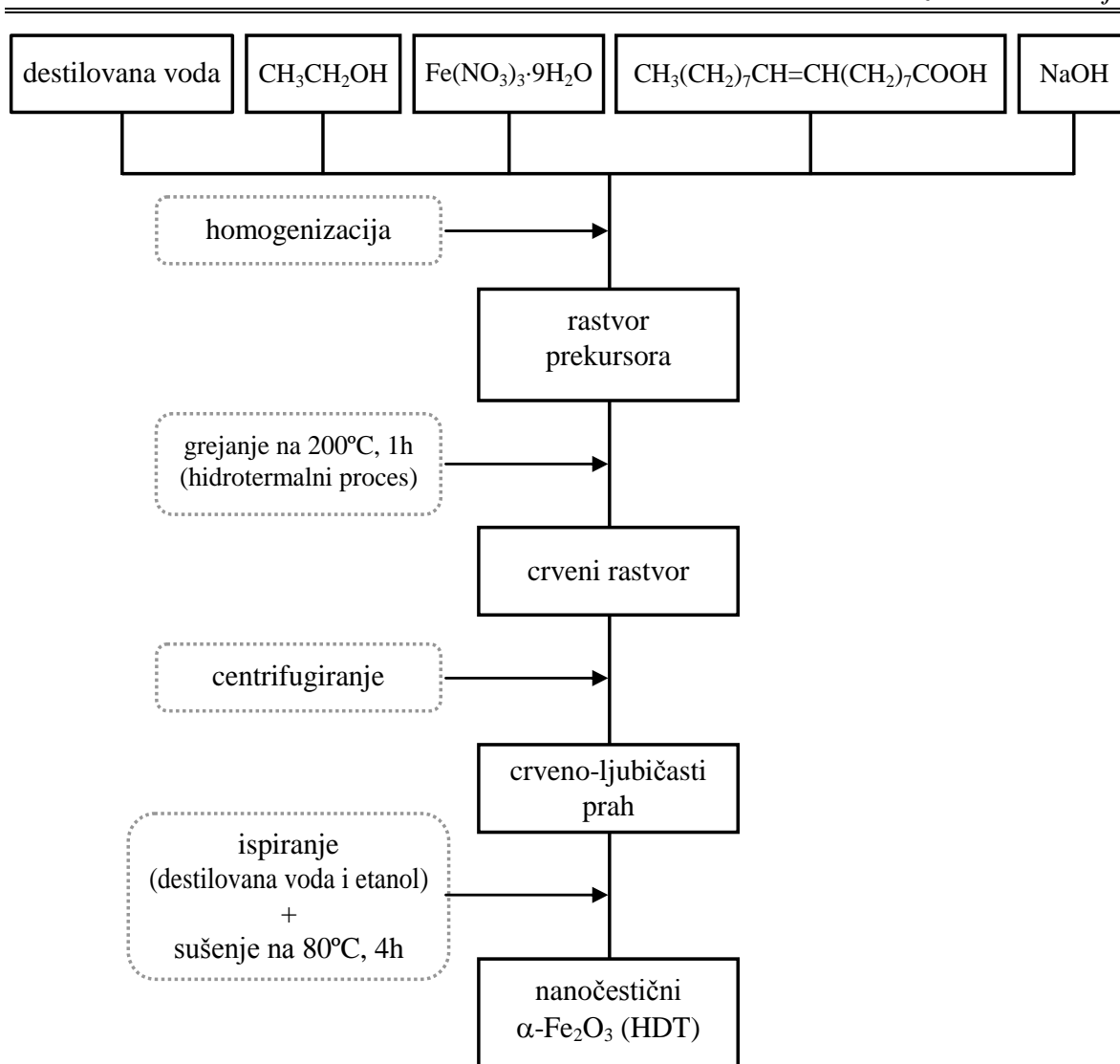
Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima dobijenim sa drugim matricama u kojima se nalazi nanočestični hematit [18-22].

Dobijanju nanočestičnog hematita metodom sagorevanja rastvora posvećen je mali broj radova. *Wang* i saradnici su metodom sagorevanja rastvora dobili hematitne nanosfere veličine 100 nm sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 155,76$  Oe, remanentnom magnetizacijom  $M_r = 1,798$  emu/g i saturacionom magnetizacijom  $M_S = 11,05$  emu/g na sobnoj temperaturi [23]. U poslednje vreme posebna pažnja posvećena je sintezi i merenju magnetnih osobina nanokompozitnih materijala koji se sastoje od nanohematita ugrađenog u matricu aluminijum oksida [24-26]. Tako su, na primer, *Xue* i saradnici ispitivali magnetne osobine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polikristalnih nanožica, dužine 7  $\mu$ m i prečnika 120 nm, ugrađenih u poroznu aluminu [24]. Ove nanožice sastoje se od kristalita veličine 10 do 20 nm. Magnetna merenja su pokazala *Morin*-ovu temperaturu  $T_M \approx 80$  K i *Néel*-ovu temperaturu  $T_N \approx 350$  K. *Suber* i saradnici su sintetisali hematitne nanocevi dužine 270 - 280 nm u nanoporoznim aluminijumskim membranama [25]. Magnetna merenja su pokazala *Morin*-ov prelaz pri  $T_M \approx 225$  K. *Zysler* i saradnici su ispitivali magnetne osobine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica u amorfnoj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrici, koje su bile sintetizovane međusobnim raspršenjem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26]. Prosečna veličina čestice je bila oko 3 nm, a temperatura blokiranja  $T_B \approx 145$  K i ireverzibilnosti  $T_{irr} \approx 180$  K.

## 4.2. Nanočestični hematit u obliku nanopločica dobijen hidrotermalnom sintezom $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT)

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

Ovaj odeljak posvećen je nanočestičnom hematitu koji je sintetisan hidrotermalnom metodom,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT). Šematski prikaz postupka sinteze prikazan je na slici 4.2.1. Početna tačka za formiranje uzorka bio je rastvor destilovane vode (H<sub>2</sub>O) i etanola (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) u odnosu 1:1 (jedan litar). Zatim su 0,2 mol gvožđe (III) nitrata (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Aldrich 98%), 0,01 mol oleinske kiseline (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH) i 0,5 mol NaOH dodati u početni rastvor voda/etanol. Rastvor je dobro izmešan i potom stavljen u *Parr*-ov hidrotermalni reaktor od nerđajućeg čelika zapremine 2 l, gde je zagrevan do temperature 200 °C i držan na toj temperaturi jedan sat. Zatim je temperatura u reaktoru smanjena do sobne temperature.

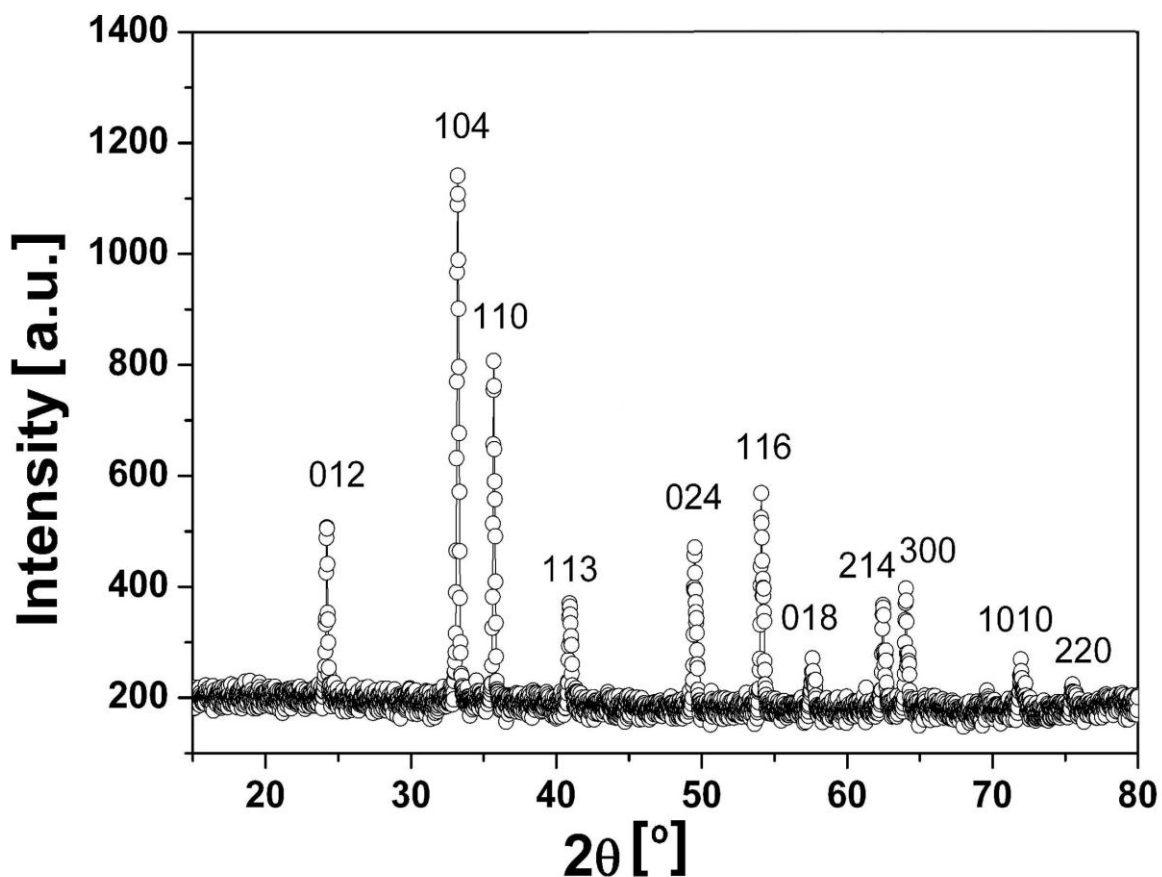


**Slika 4.2.1.** Šema dobijanja nanočestičnog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HDT)

Tokom hidrotermalnog procesa rastvor je konstantno mešan sa 800 obrtaja u minutu. Crveni prah je skupljen centrifugiranjem. Četiri puta je ispiran u destilovanoj vodi i etanolu, a zatim sušen na 80 °C tokom 4 h. Na ovako dobijenom uzorku su izvršena merenja.

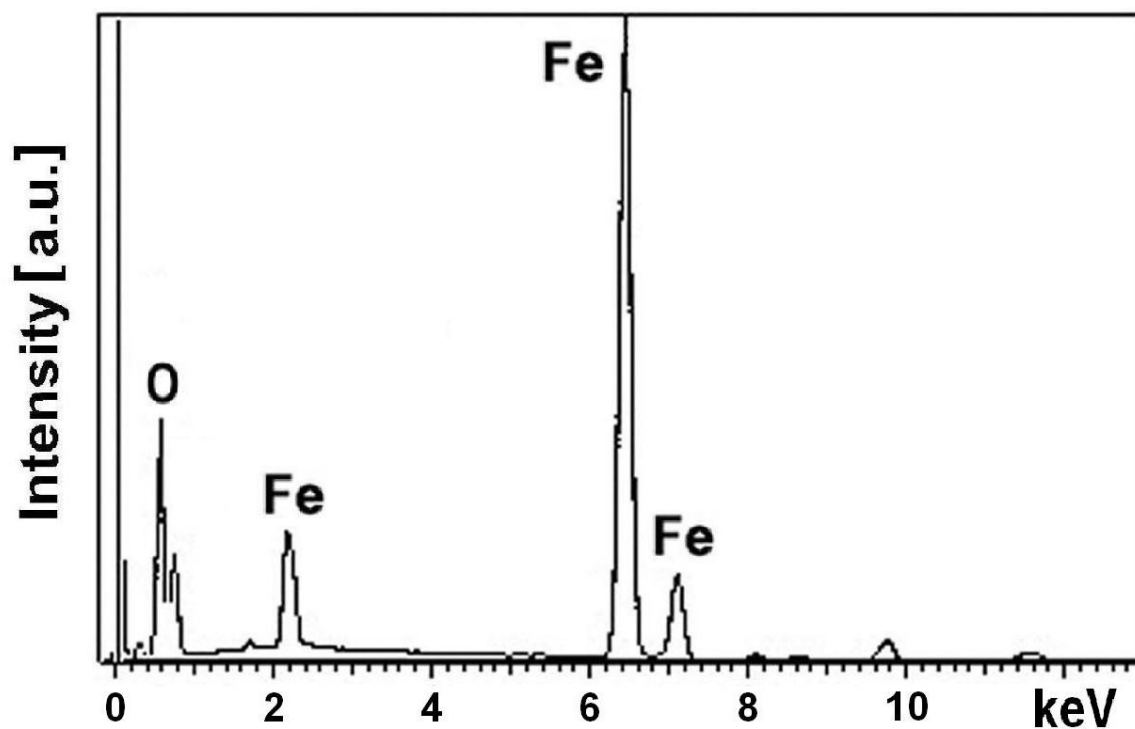
Srukturna i fazni sastav uzorka određeni su na difraktometru za prah (XRPD) *Phillips* PW-1710, koji koristi zračenje bakarne antikatode  $K\alpha_{1/2}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10 - 80^\circ$ ). Snimanje je izvršeno sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 15 s po koraku. Difraktogram ispitivanog uzorka je prikazan na slici 4.2.2. Položaji svih maksimuma se podudaraju sa karakterističnim pikovima faze hematita (JCPDS card 33-0664). Nisu

otkrivene difrakcione linije koje odgovaraju drugim fazama, što ukazuje na visoku čistoću uzorka.



**Slika 4.2.2.** Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  dobijen rasejanjem X-zraka, sa prikazanim Miller-ovim indeksima (hkl)

Sastavni elementi uzorka određeni su pomoću rendgenske energodisperzivne spektroskopije (EDX, Oxford Instruments, INCA PentaFETx3). EDX spektar (slika 4.2.3.) pokazuje da su gvožđe i kiseonik osnovne komponente uzorka. Atomski odnos Fe i O je  $\sim 39 : 61$  što je blisko stehiometrijskom sastavu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$ . Ostali pikovi (C, Au, Zn i Cu) u EDX spektru potiču od neparavanja uzorka, nosača i paste koji se koriste za pripremu uzorka za EDX analizu. Nikakve nečistoće nisu identifikovane, kao i kod prvog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$ .

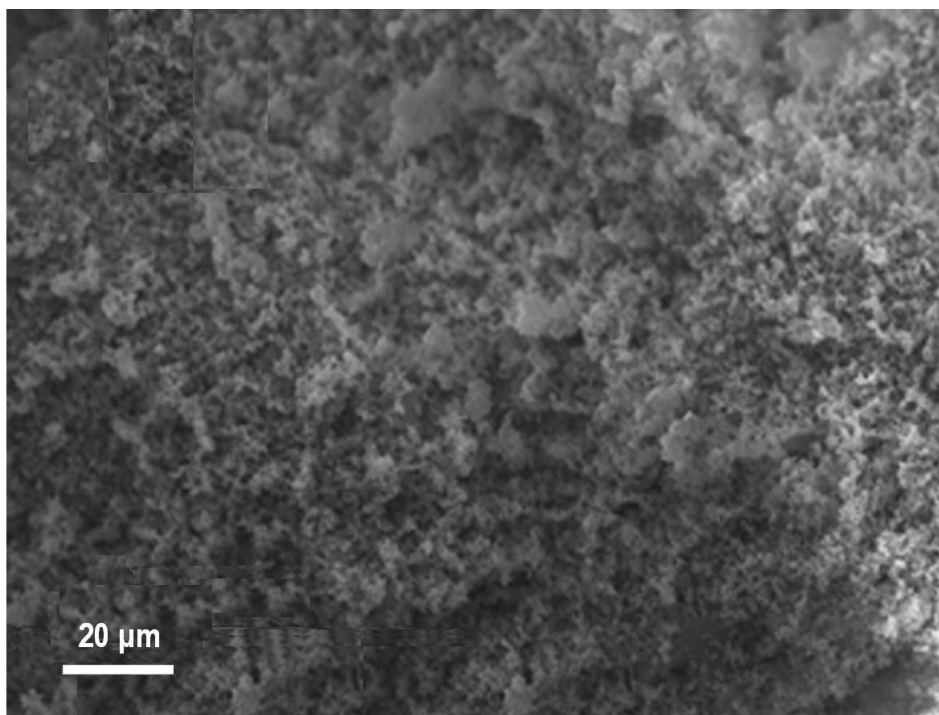


Slika 4.2.3. EDX spektar za uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT)

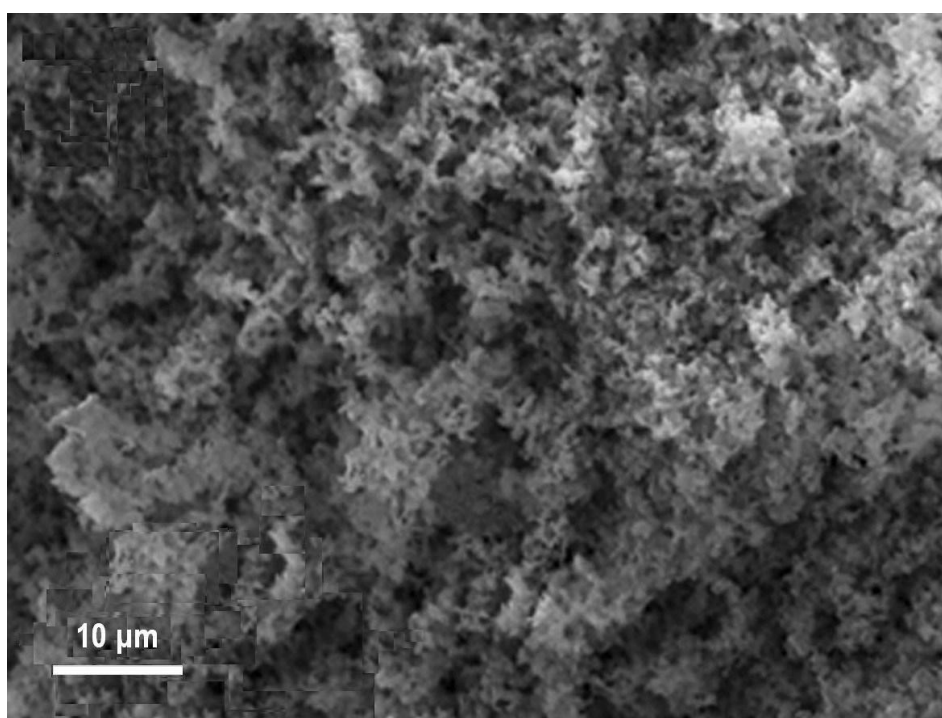
Veličina, morfologija i mikrostruktura uzorka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) određeni su pomoću SEM-a (skenirajući elektronski mikroskop, JEOL 840A), FE-SEM-a (skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja, Zeiss Supra 35VP) i TEM-a (transmisioni elektronski mikroskop, JEOL 2010F).

SEM slike (4.2.4.(a) i (b)) malog uvećanja pokazuju da se uzorak sastoji od submikronskih zrna. Nisu primećene veće čestice.

a)



b)



**Slika 4.2.4.** Fotografije a) i b) dobijene pomoću SEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$

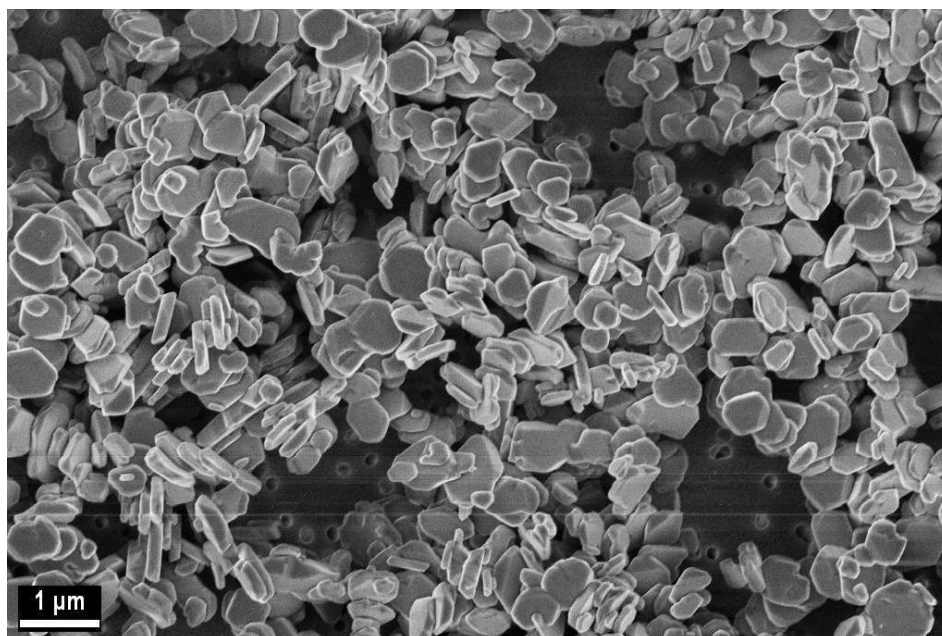
FE-SEM slike  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  nanokristala prikazane su na slikama 4.2.5. i 4.2.6. gde se vidi da se uzorak sastoji od pločastih nanokristala. Širina nanokristala je  $\sim 500$  nm, a debljina  $\sim 100$  nm. Izduženost tj. odnos širine i debljine je  $\sim 5$ .

$d \sim 500 \text{ nm}$

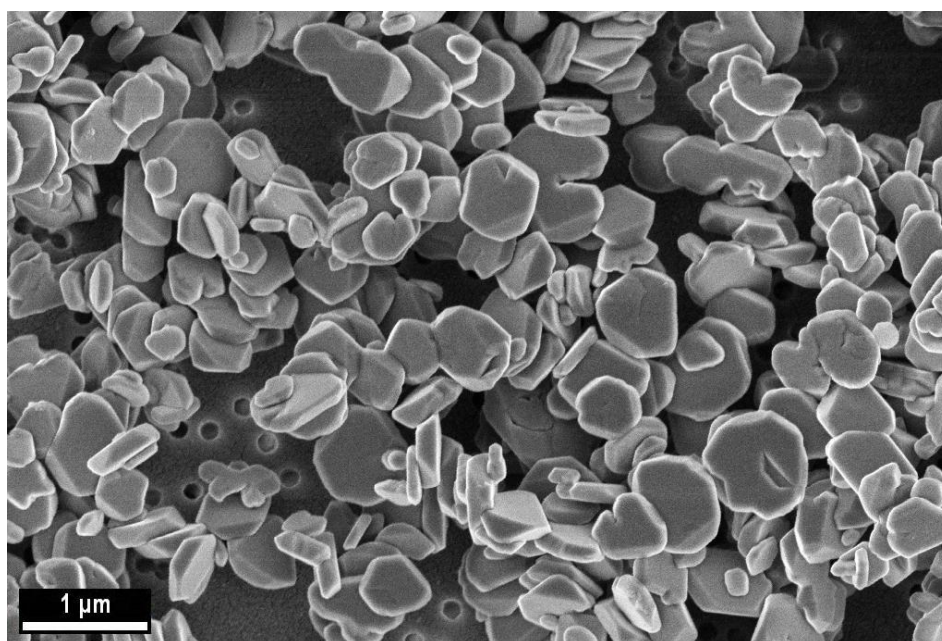
$t \sim 100 \text{ nm}$

Hematitne nanopločice imaju uglove zaobljene sa različitim poluprečnicima krivina. Površina nanočestica je glatka.

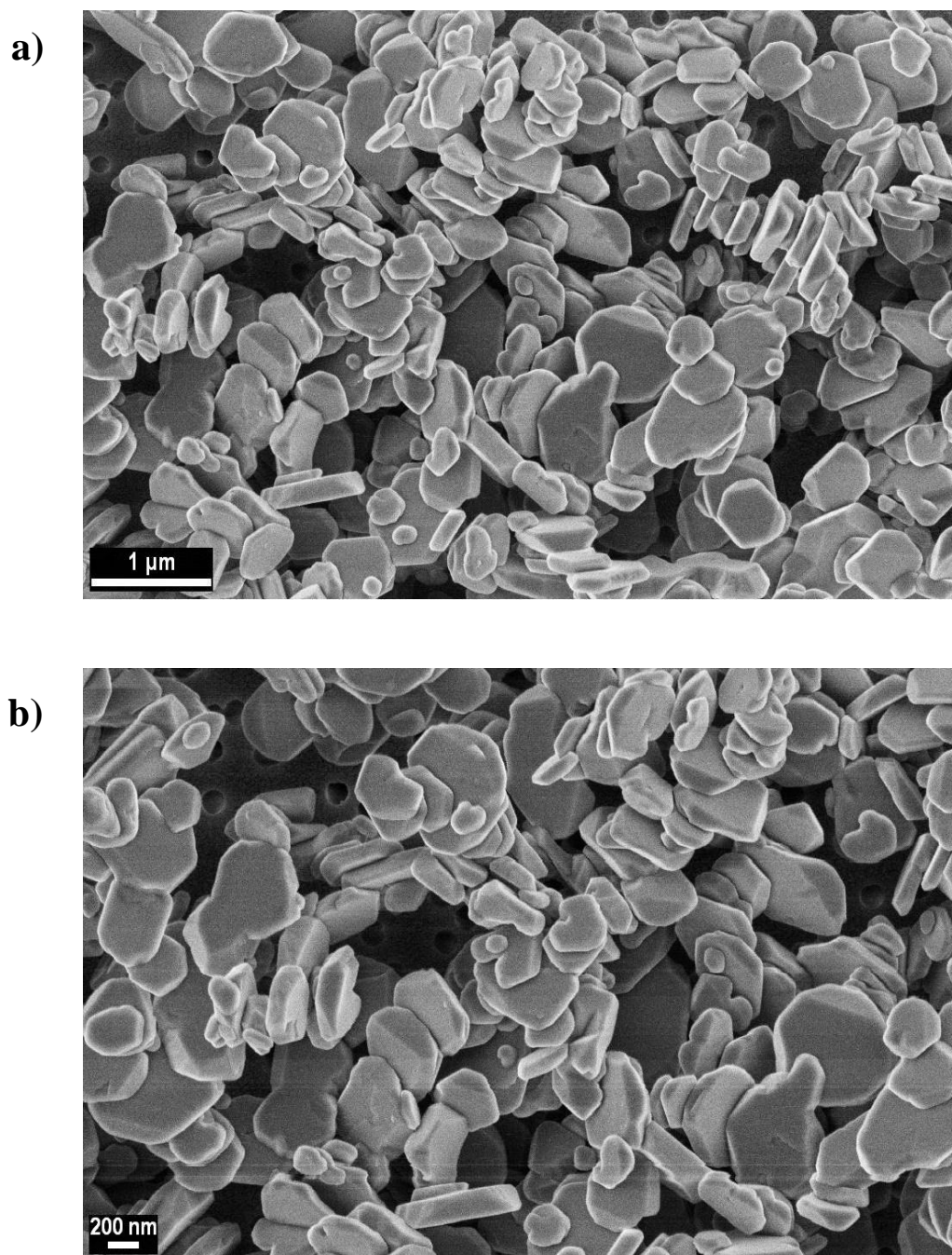
a)



b)



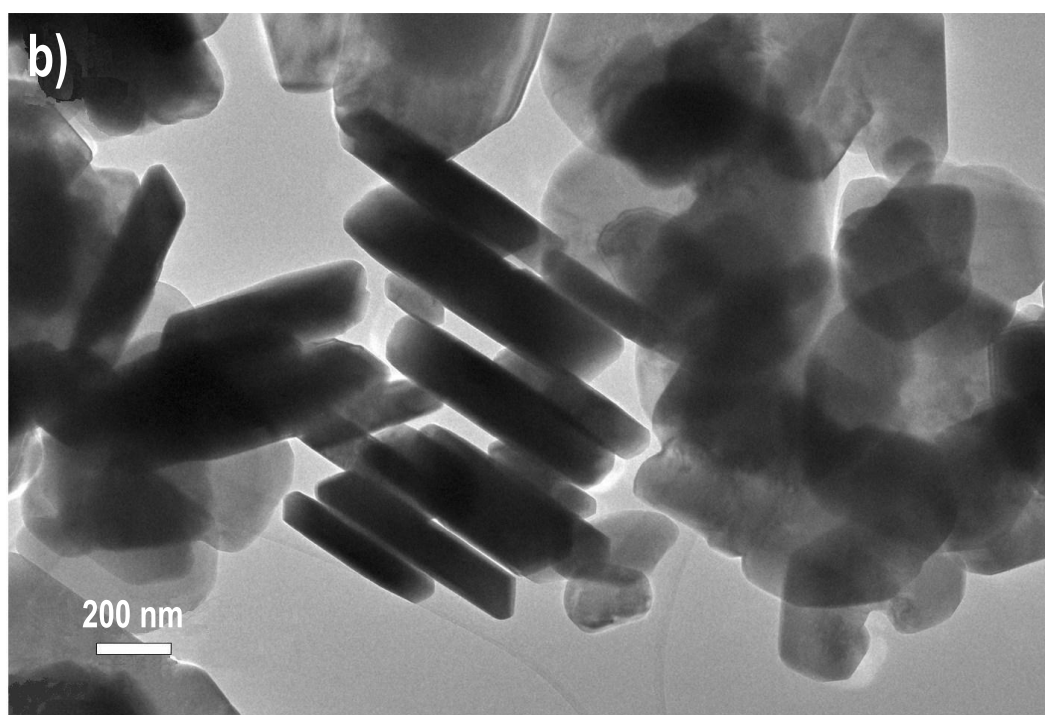
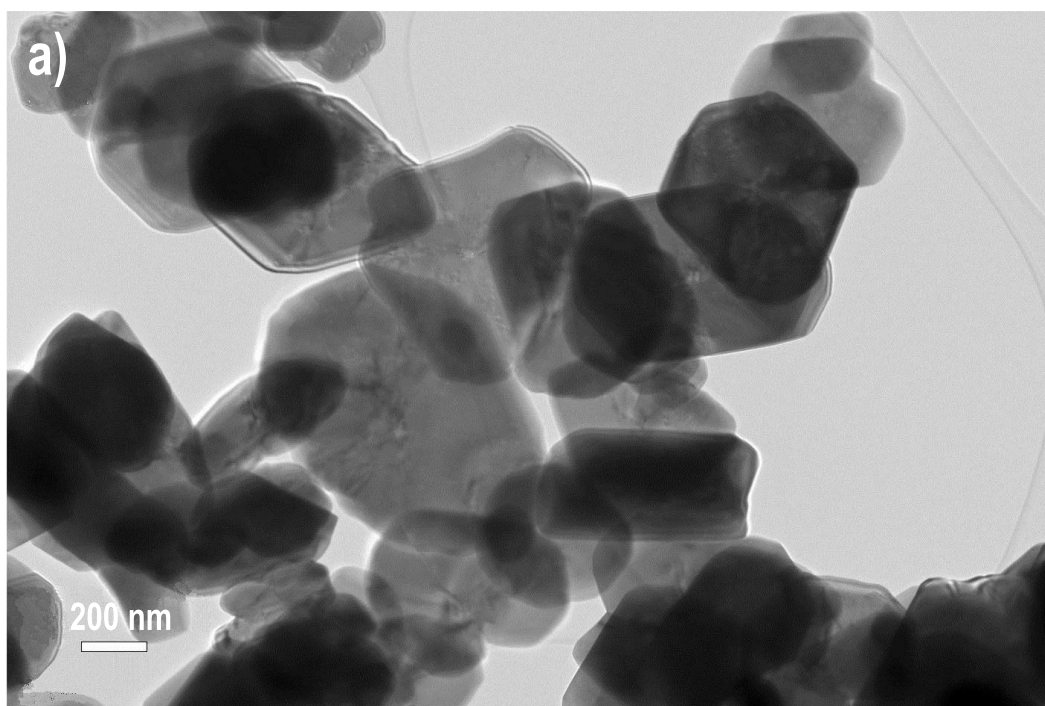
**Slika 4.2.5.** Fotografije uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  dobijene pomoću FE-SEM-a gde se vidi morfologija pločica



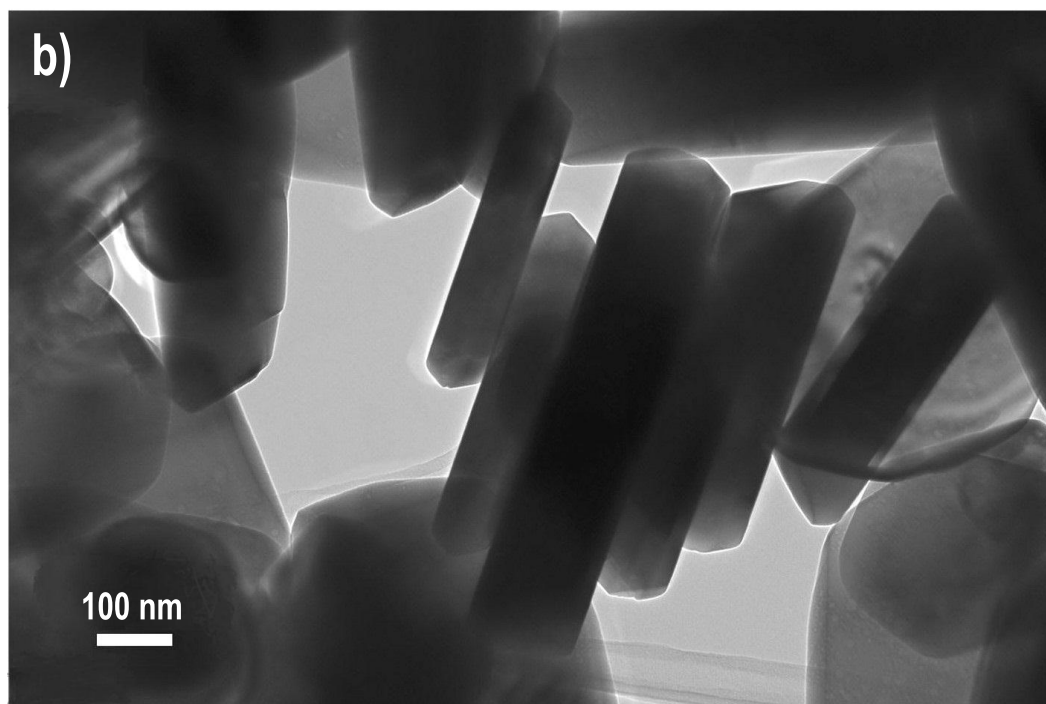
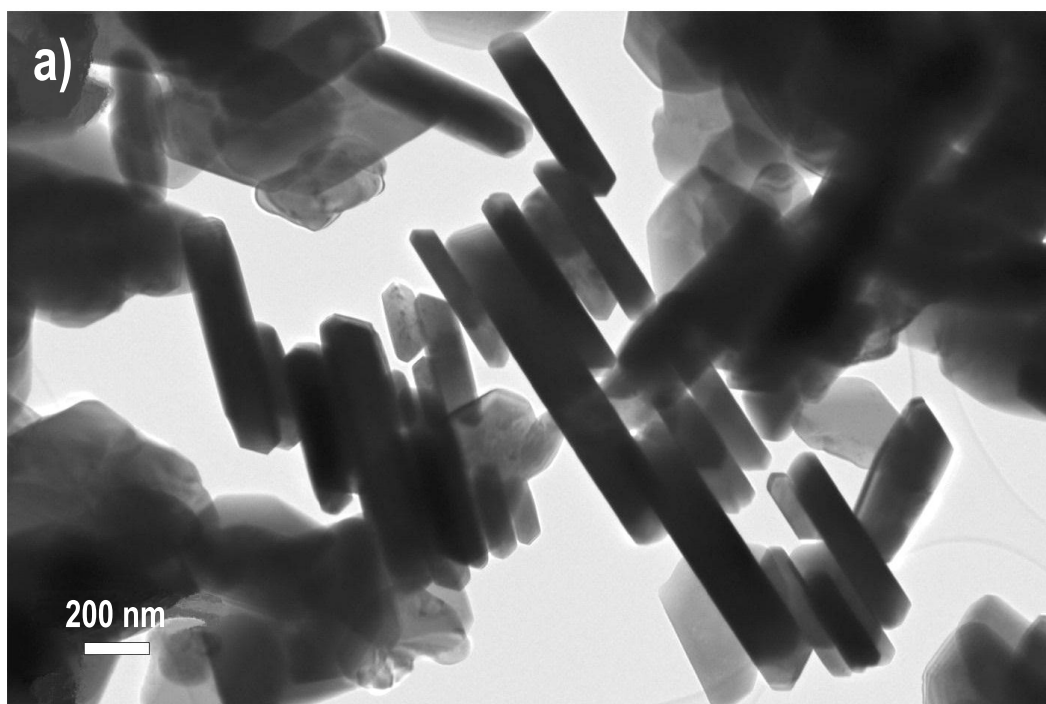
**Slika 4.2.6.** Fotografije  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  uzorka oblika pločica dobijene pomoću FE-SEM-a

TEM merenja daju bolji uvid u morfologiju i mikrostrukturu hematitnih nanokristala. Na TEM slikama 4.2.7. i 4.2.8. vidi se morfologija pojedinačnih  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  struktura oblika pločice. TEM slike pokazuju nanokristale u dve perspektive: perspektivi širine i perspektivi debljine.



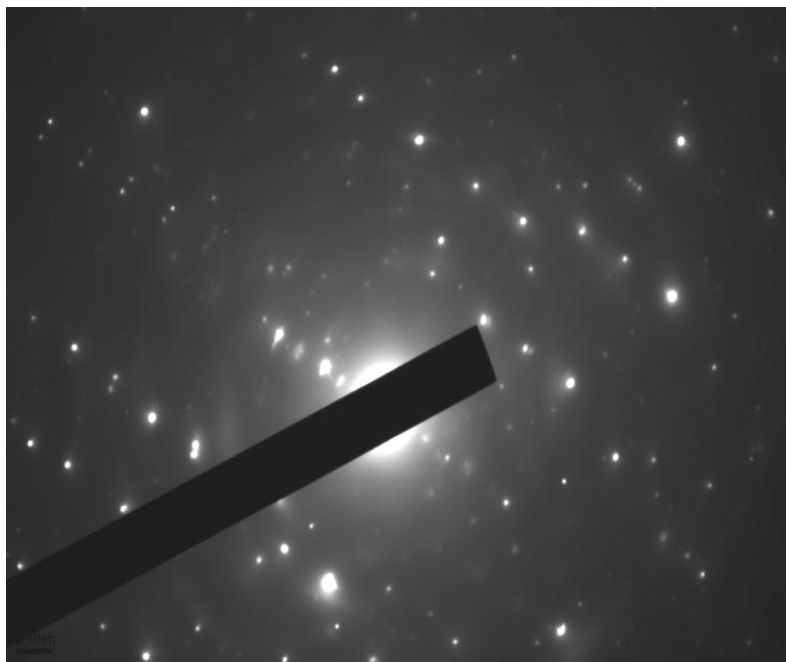


**Slika 4.2.7.** Fotografije uzorka morfologije pločica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  iz perspektive širine a) i perspektive debljine b) dobijene pomoću TEM-a



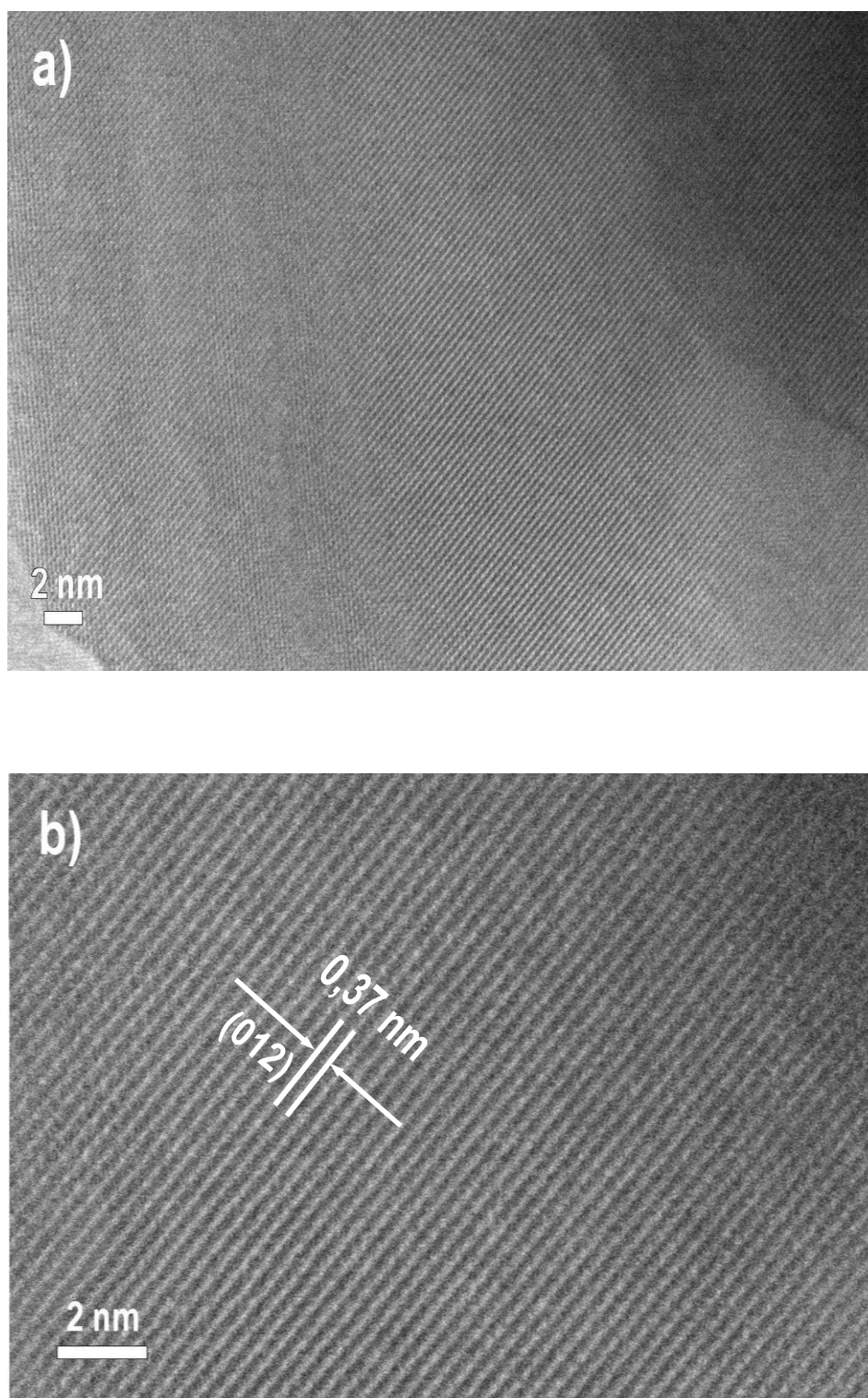
**Slika 4.2.8.** Fotografija dobijena pomoću TEM-a gde se vide pločice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  iz perspektive debljine

Elektronska difrakcija je pokazala da se radi o monokristalnom uzorku, fazi hematita, tj. difrakcione tačke su u skladu sa tom kristalnom strukturom (slika 4.2.9.).

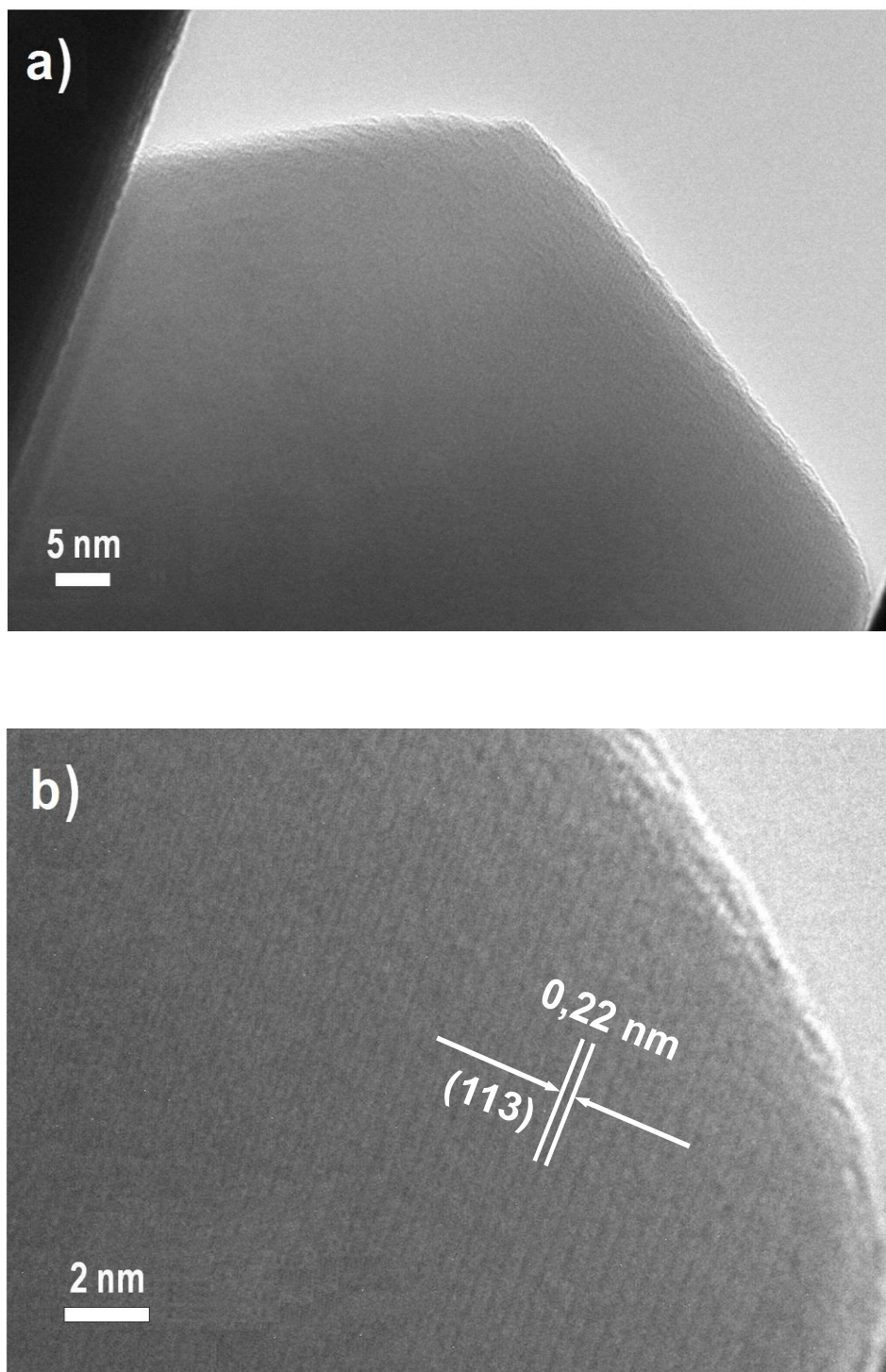


**Slika 4.2.9.** Fotografije dobijene elektronskom difrakcijom za nanočestični uzorak hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HDT)

Na slikama 4.2.10. i 4.2.11. dobijenim pomoću HRTEM-a vide se kristalografske ravni nanokristala  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HDT). HRTEM slike 4.2.10. (a) i (b) pokazuju savršene kristalografske ravni iz perspektive širine, što potvrđuje njihovu dobru kristalnu strukturu. Dobaru kristaliničnost, takođe potvrđuju HRTEM slike 4.2.11. (a) i (b) iz perspektive debljine. Posmatrane ravni rešetke sa rastojanjem 0,37 nm (perspektiva širine, prikazana na slici 4.2.10.b) i 0,22 nm (perspektiva debljine, prikazana na slici 4.2.11.b) su u skladu sa (012) i (113) ravnima hematita, respektivno. HRTEM analiza ukazuje da je kod nanopločica preferentni rast kristala duž pravca [012].



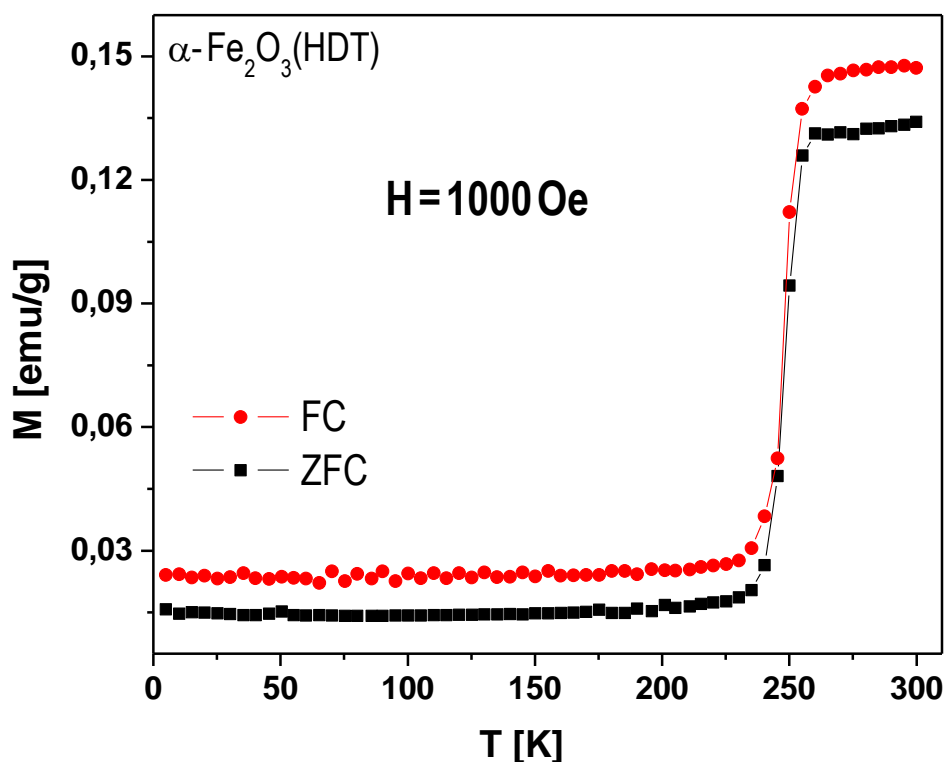
**Slika 4.2.10.** Fotografije uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  dobijene pomoću HRTEM-a sa uočenim kritalografskim ravnima (012)



**Slika 4.2.11.** Fotografije dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  gde se uočavaju kristalografske ravni (113)

#### 4.2.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita dobijenog hidrotermalnom sintezom $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$

Magnetne osobine nanočestičnog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  prvo su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Temperaturna zavisnost magnetizacije  $M(T)$  je merena u ZFC i FC režimu u magnetnom polju jačine  $H = 1000 \text{ Oe}$  i temperaturnom opsegu 5-300 K. Za nanokristale  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  na slici 4.2.12. pokazana je zavisnost magnetizacije od temperature, gde se uočava razdvajanje između ZFC i FC krive.



Slika 4.2.12. Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$

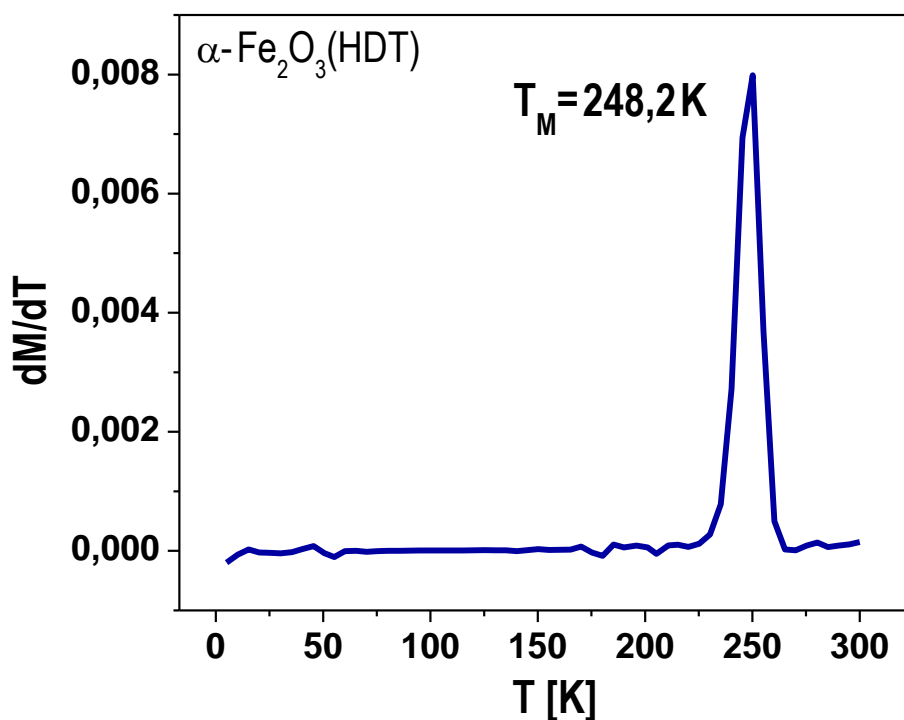
Takva divergencija između magnetizacija u ZFC i FC procesu je karakteristika samo kod čestica nanoveličine [27-30]. Naglo povećanje magnetizacije na temperaturi  $\approx 250 \text{ K}$  jasno se primećuje kod obe krive (ZFC i FC). Ovakav skok zavisnosti magnetizacije od temperature za hematit je poznat kao *Morin-ov* prelaz [31]. *Morin-ova* temperatura se određuje kao prevojna tačka na krivoj zavisnosti  $M$  od  $T$ , a takođe se može odrediti i iz maksimuma krive  $dM/dT$  i primećuje se da ne zavisi od ZFC i FC merenja. Ispod  $T_M$  magnetizacije ZFC i FC su skoro konstantne sve do 5 K. Kod nekih uzoraka

nanočestičnog hematita dobijenih različitim metodama sinteze *Morin*-ova temperatura zavisi, odnosno različita je kod ZFC i FC merenja [6]. Slika 4.2.13. prikazuje odgovarajući diferencijal ZFC krive i za  $T_M$  se nalazi da iznosi 248,2 K.

$$T_M = 248,2 \text{ K}$$

Ova vrednost *Morin*-ove temperature prelaza, dobijena za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  uzorak, niža je od vrednosti za balk hematit ( $T_M \approx 263 \text{ K}$ ) [32] i može biti objašnjena kao posledica njegove nanometarske veličine [27-30,33].

Za nanopločice različitih oblika i veličine, dobijene različitim metodama sinteze, uočen je *Morin*-ov prelaz u opsegu od 180 K do 250 K. *Zysler* i saradnici su hemijskom metodom sintetisali hematit oblika romboedra srednje veličine 38,8 nm *Morin*-ove temperature prelaza 177 K [34].



Slika 4.2.13. Zavisnost  $dM/dT$  od temperature za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$

*Xia* i saradnici su dobili hematit oblika šestougona ( $l \sim 3 \mu\text{m}$ ,  $d \sim 300 - 500 \text{ nm}$ ) kod koga je uočena *Morin*-ova temperatura  $T_M = 220 \text{ K}$  [35], a *Mitra* i saradnici su solvotermalnom metodom dobili romboedre  $\sim 275 \text{ nm}$  sa  $T_M = 220,08 \text{ K}$  [36]. *Meng* i saradnici hidrotermalnom metodom su dobili hematitne šestougone ( $d \sim 20 \text{ nm}$ )

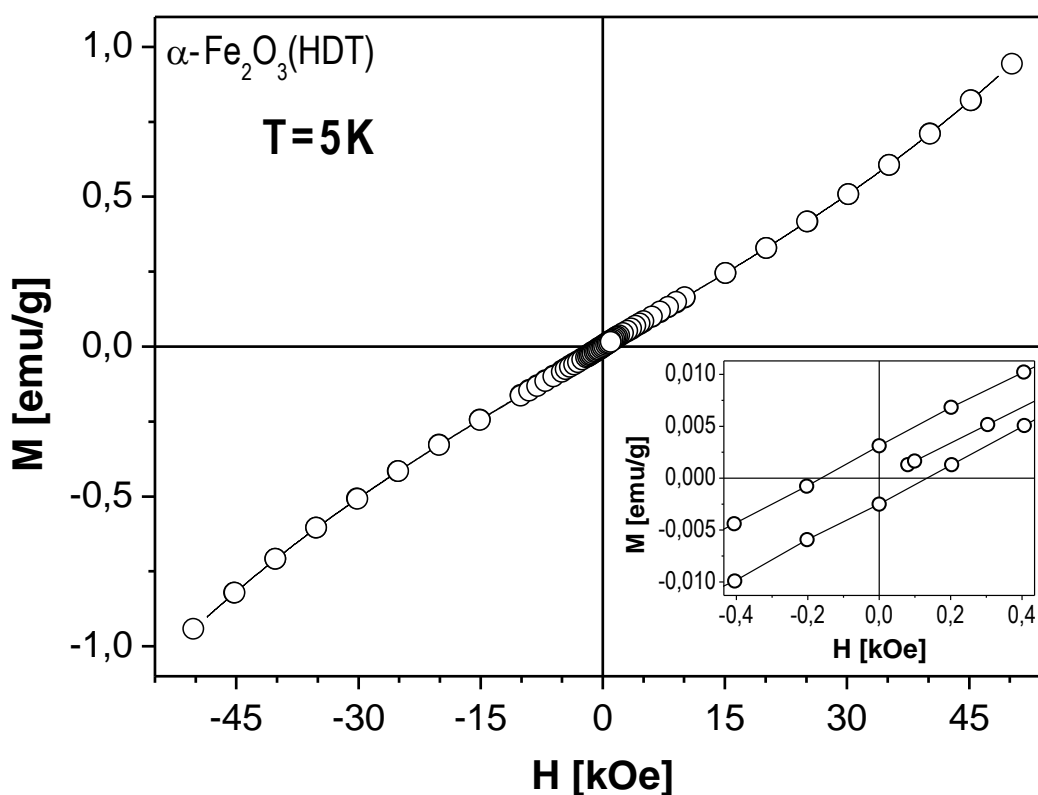
povezane u lance kod kojih je  $T_M = 237$  K [37]. *Mao* i saradnici su sintezom u rastopljenoj soli sintetisali hematitne romboedre  $\sim 220$  nm, sa  $T_M = 252$  K [38].

Slike 4.2.14. i 4.2.15. pokazuju zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja u oblasti od  $-50$  kOe do  $50$  kOe na temperaturama od  $5$  K i  $300$  K. Na slici 4.2.14. je pokazana zavisnost  $M(H)$  za uzorak na  $5$  K, koja pokazuje ponašanje antiferomagnetnog materijala. Međutim, primećena je mala histerezisna petlja (umetak na slici 4.2.14.) sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 150$  Oe i remanentnom magnetizacijom  $M_r = 0,0027$  emu/g.

$$H_C = 150 \text{ Oe}$$

$$M_r = 0,0027 \text{ emu/g}$$

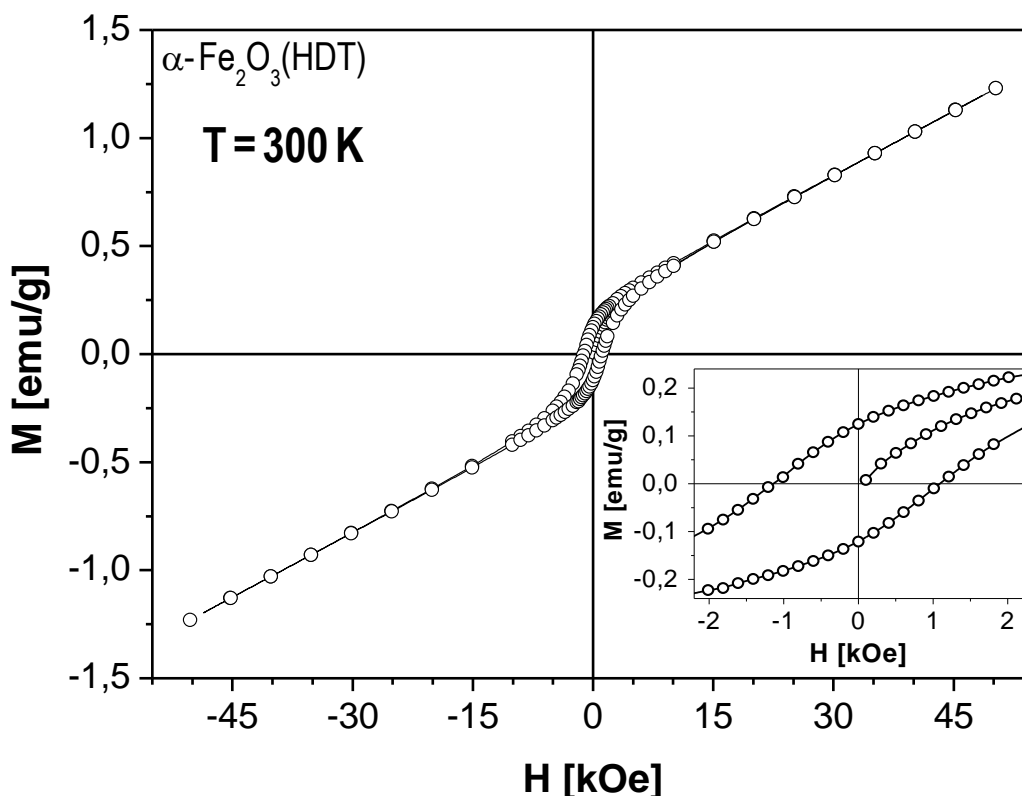
Postojanje histerezisne petlje ispod  $T_M$  (AF region) pokazuje da postoje nekompenzovani spinovi na površini nanokristala.



**Slika 4.2.14.** Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi  $T = 5$  K za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$



Ove vrednosti mnogo su manje od odgovarajućih vrednosti na sobnoj temperaturi. Zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja u intervalu od -50 kOe do 50 kOe pri konstantnoj sobnoj temperaturi (300 K), iznad *Morin*-ove temperature, pokazuje slabo feromagnetno ponašanje (WF region). Rezultati merenja prikazani su na slici 4.2.15. Kriva  $M(H)$  za višu vrednost polja pokazuje skoro linearnu zavisnost magnetizacije od primenjenog polja.



**Slika 4.2.15.** Histerezisna petlja na temperaturi  $T = 300\text{ K}$  za uzorak nanočestičnog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$

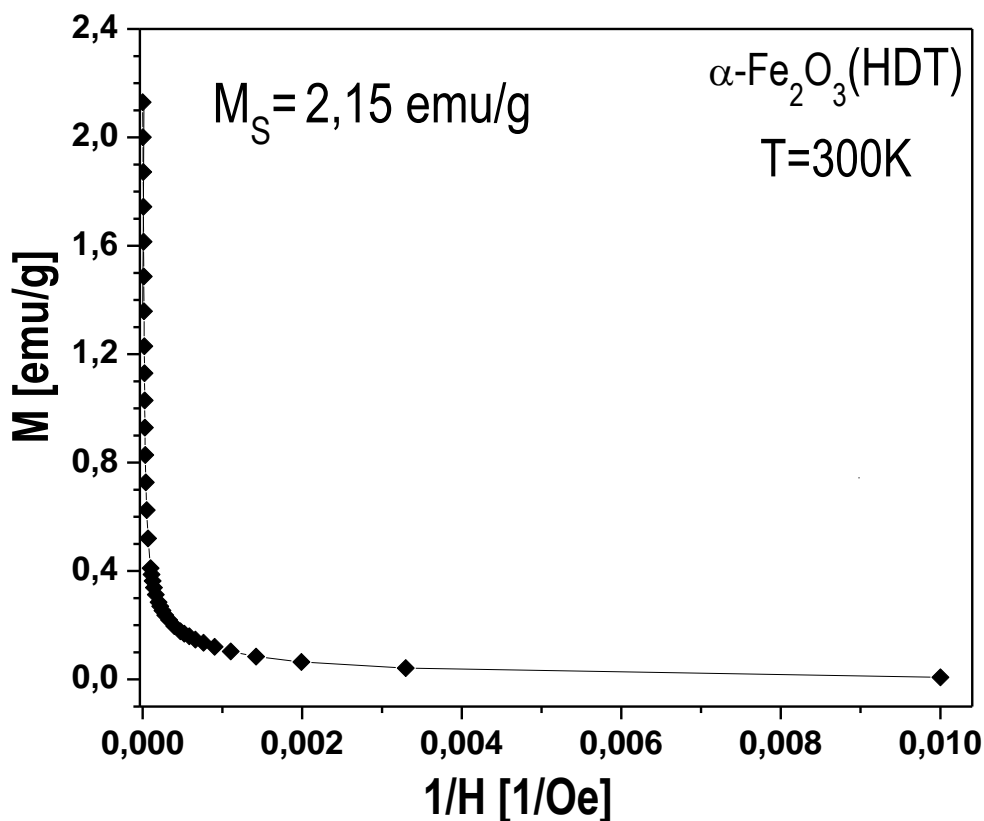
Vrednosti jačine koercitivnog polja, remanentne magnetizacije i saturacione magnetizacije su:  $H_C = 1140\text{ Oe}$ ,  $M_r = 0,125\text{ emu/g}$ , i  $M_S = 2,15\text{ emu/g}$ , respektivno.

$$H_C = 1140\text{ Oe}$$

$$M_r = 0,125\text{ emu/g}$$

$$M_S = 2,15\text{ emu/g}$$

Vrednost saturacione magnetizacije na sobnoj temperaturi određena je ekstrapolacijom magnetizacije  $M$  u zavisnosti od  $1/H$  (slika 4.2.16.).



Slika 4.2.16. Zavisnost magnetizacije od  $1/H$  za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HDT)

Jačina koercitivnog polja za ovaj uzorak na sobnoj temperaturi  $H_C = 1140$  Oe je viša nego kod drugih hematitnih nanosistema na sobnoj temperaturi dobijenih hidrotermalnom, mehanohemijskom, solvotermalnom sintezom i termalnom dekompozicijom [27-30,32,39- 44]. Kod nanokristala hematita različitih morfologija, dobijenih hidrotermalnom metodom, izmerena je jačina koercitivnog polja od 10 do 1080 Oe. Tako su *Lian* i saradnici dobili hidrotermalnom metodom hematitne mikrokočke od jednokristalnih čestica sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 1080$  Oe i sa remanentnom magnetizacijom  $M_r = 0,0847$  emu/g [18]. *L. Sun* i saradnici dobili su nanosfere sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 838,65$  Oe [22]. Takođe, hidrotermalnom metodom *Bharathi* i saradnici su dobili hematit oblika dendrita ( $H_C = 157$  Oe), jednoslojne snežne pahuljice ( $H_C = 239$  Oe,  $M_S = 1,379$  emu/g,  $M_r = 0,119$  emu/g) i dvoslojne snežne pahuljice

$H_C = 436$  Oe,  $M_S = 0,834$  emu/g,  $M_r = 0,236$  emu/g [20]. *Mitra* i saradnici dobili su nanovretna  $H_C = 390$  Oe [45]. Hematit oblika zvezde ( $H_C = 156,8$  Oe,  $M_r = 0,569$  emu/g) dobio je *Song* sa saradnicima [46], a *Gupta* i saradnici hematit oblika šipki sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 107$  Oe [47]. *Zhu* i saradnici takođe, hidrotermalnom metodom sintetisali su hematit oblika ježa ( $H_C = 92,235$  Oe,  $M_S = 0,45$  emu/g,  $M_r = 0,00467$  emu/g) [48], a *Hassan* i saradnici su dobili hematit oblika nanokocki sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 10$  Oe i nanoštapove jačine koercitivnog polja  $H_C = 31$  Oe [41].

Manji broj radova odnosi se na dobijanje  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopločastih struktura. Hematit oblika šestougaoih pločica  $d \sim 100$  nm dobili su *Hua* i saradnici saturacione magnetizacije  $M_S = 0,494$  emu/g, remanentne magnetizacije  $M_r = 0,077$  emu/g i jačine koercitivnog polja  $H_C = 185,25$  Oe [49]. *G. Wang* sa saradnicima sintetisao je hematit heksagonalnog oblika sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 185,28$  Oe [40]. *Peng* i saradnici su dobili hematitne pločice sa jačinom koercitivnog polja  $H_C = 430,57$  Oe [50], a *Q.-j. Sun* i saradnici nanopločice dimenzija  $l \sim 120$  nm,  $d \sim 50$  nm, saturacione magnetizacije  $M_S = 7,36$  emu/g, remanentne magnetizacije  $M_r = 1,72$  emu/g i jačinom koercitivnog polja  $H_C = 485$  Oe [21].

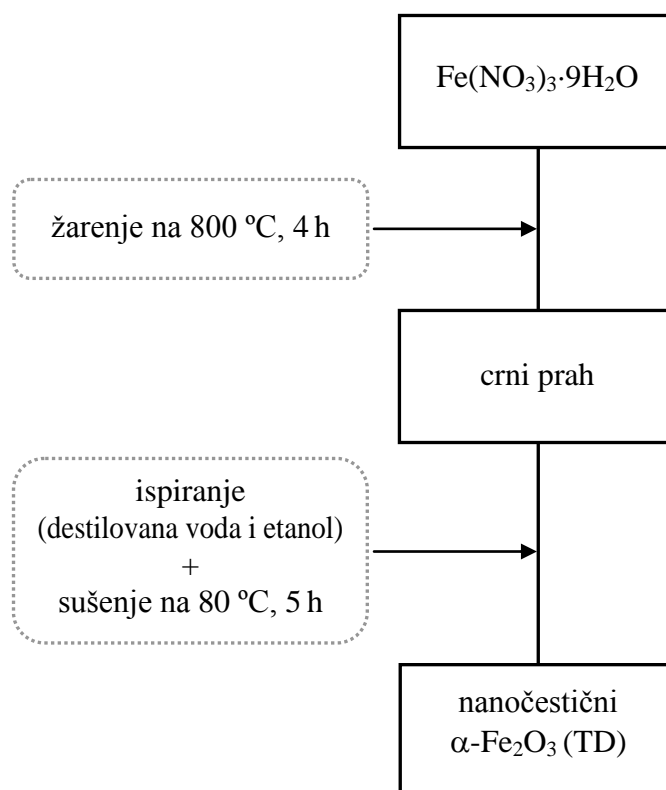
Na bazi gore navedenih rezultata može se zaključiti da sistem koji se razmatra  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) (izduženost  $\sim 5$ ) pokazuje uticaj anizotropije oblika na magnetne osobine tj. na povećanje jačine koercitivnog polja. Kod nanokristala čija je izduženost veća od 1, utvrđeno je da su magnetni spinovi prioritetno svrstani duž dugačkih osa i da njihovo preusmeravanje u drugi pravac zahteva veće energije u poređenju sa sfernim česticama, kao što je pokazao *Jiang* [29].

### 4.3. Nanočestični hematit dobijen termalnom dekompozicijom $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

#### 4.3.1. Sinteza, difrakcioni eksperimenti i elektronska mikroskopija

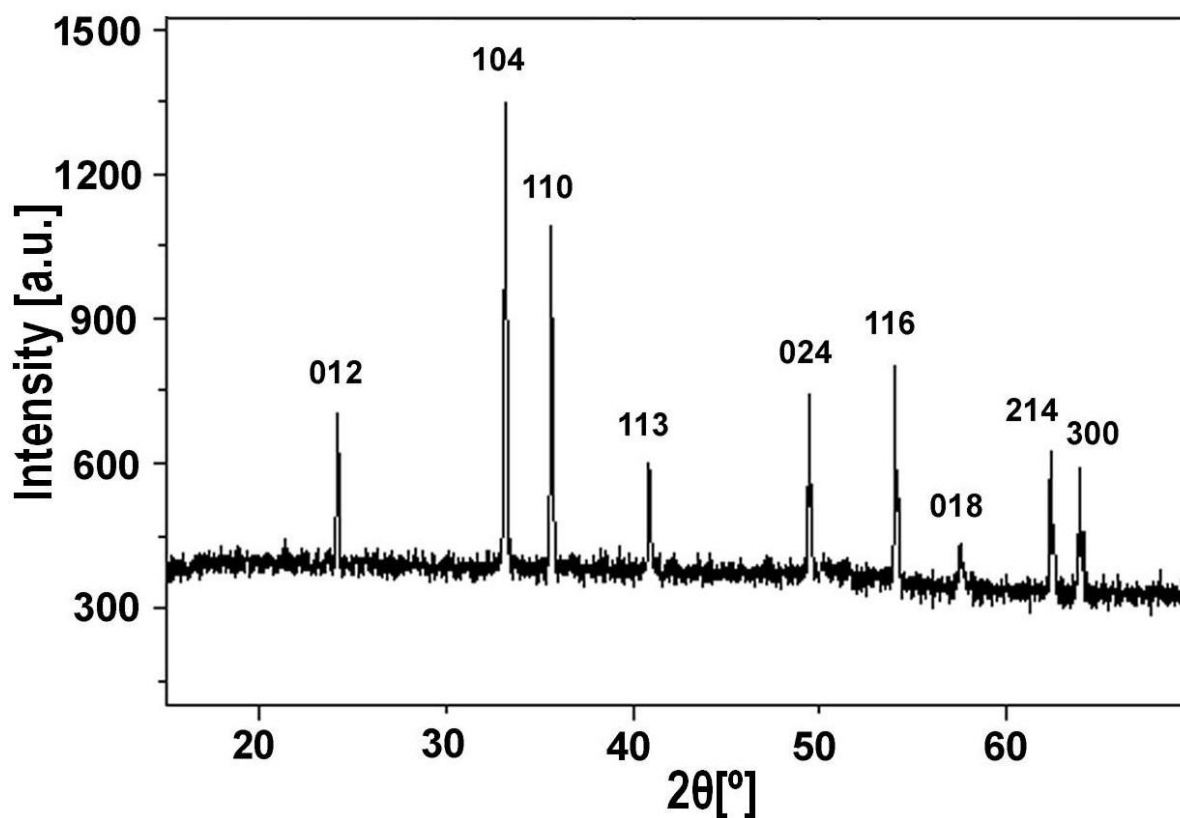
Ovaj odeljak posvećen je nanočestičnom hematitu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$ , koji je sintetisan termalnom dekompozicijom.

Nanočestični hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  dobijen je korišćenjem polazne supstance gvožđe (III) nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98%), koji je dobijen od komercijalnih dobavljača i korišćen je bez daljeg prečišćavanja. U keramičkoj posudi žareno je 5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u peći na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , tokom 4 h. Tako dobijeni prah je ohlađen na sobnoj temperaturi i zatim ispran četiri puta u destilovanoj vodi i etanolu. Dobijeni uzorak je sušen 5 h na  $80\text{ }^\circ\text{C}$  u sušnici. Šematski prikaz postupka sinteze prikazan je na slici 4.3.1. Na tako pripremljenom uzorku su potom izvršena merenja.



Slika 4.3.1. Šema dobijanja nanočestičnog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

Merenjem difrakcije X - zraka na difraktometru za prah (XRPD) *Phillips PW-1710* određena je kristalna struktura i fazni sastav uzorka. Snimanja difraktograma izvršeno je na sobnoj temperaturi u intervalu  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Snimanje je izvršeno sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 15 s. Kao izvor X - zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode  $K\alpha_{1/2}$ , talasne dužine  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Difrakcioni dijagram prikazan je na slici 4.3.2. gde se mogu primetiti intenzivni difrakcioni pikovi i bez prisustva neke druge faze. Položaji svih maksimuma se poklapaju sa karakterističnim pikovima hematitne faze (JCPDS karta 33-0664).



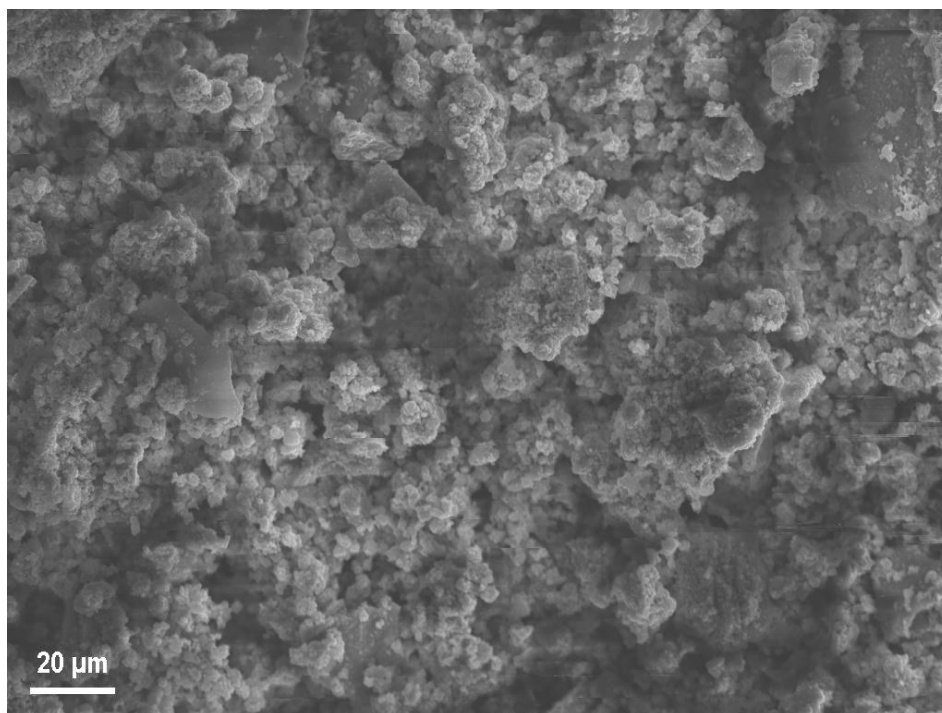
**Slika 4.3.2.** Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  dobijen rasejanjem X - zraka, sa prikazanim Miller-ovim indeksima (hkl)

Srednji prečnik kristalita određen je pomoću *Scherrer*-ove jednačine i (104) refleksije i dobijena je vrednost:

$$d_{sr} \approx 25 \text{ nm}$$

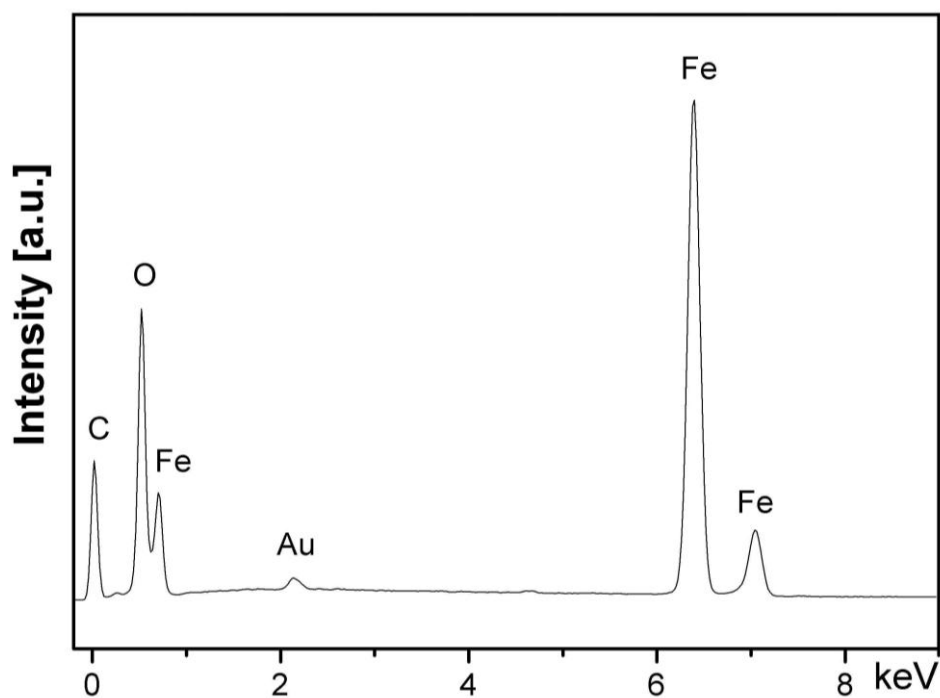
Veličine nanočestica, morfologija i mikrostruktura određene su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i visokorezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HRTEM). Fotografije dobijene pomoću SEM-a, EDX-a, TEM-a i HRTEM-a prikazane su na slikama 4.3.3.- 4.3.10.

SEM slika 4.3.3. malog uvećanja pokazuje da je uzorak sastavljen od čestica manjih od 1  $\mu\text{m}$ . Na slici se ne uočavaju veće čestice.



**Slika 4.3.3.** Fotografija dobijena pomoću SEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

Slika 4.3.4. pokazuje EDX spektar uzorka gde su gvožđe i kiseonik glavne komponente. Ostali pikovi ( Au i C ) potiču od neparavanja uzorka i paste koji su bili korišćeni za EDX posmatranje. Nikakve druge nečistoće nisu bile identifikovane.



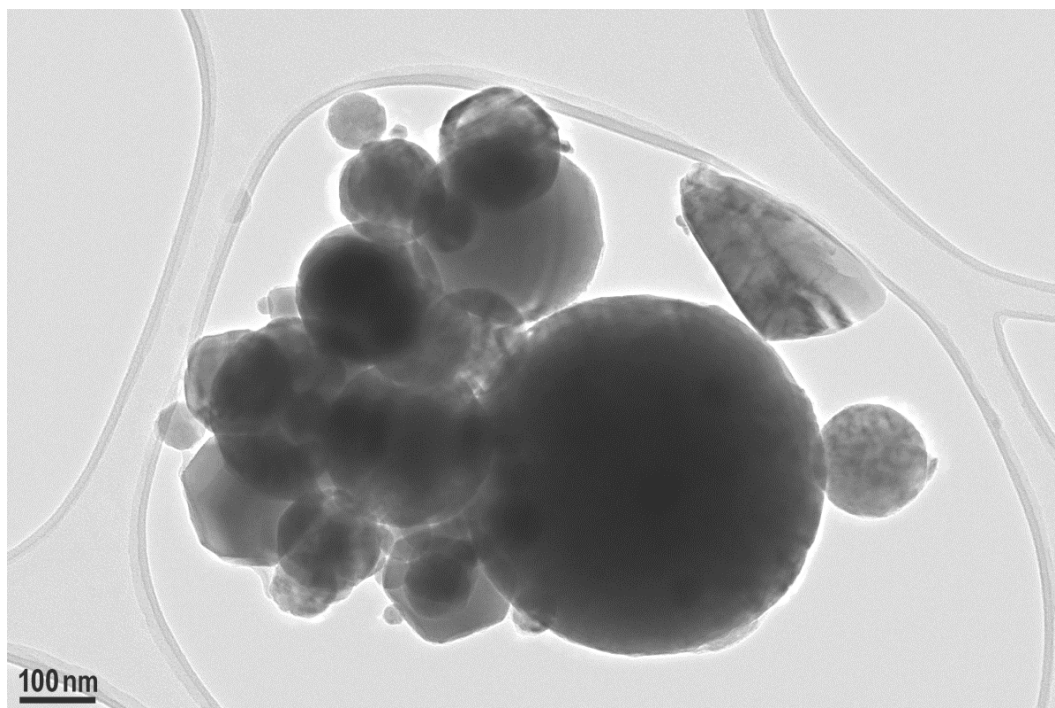
**Slika 4.3.4.** EDX spektar za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

TEM i HRTEM analize pokazuju morfologiju i mikrostrukturu čestica. Na TEM slikama (4.3.5. - 4.3.8.) primećena je sferna morfologija  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica, sa širokom distribucijom po veličini. Veličina čestica je oko 150 nm.

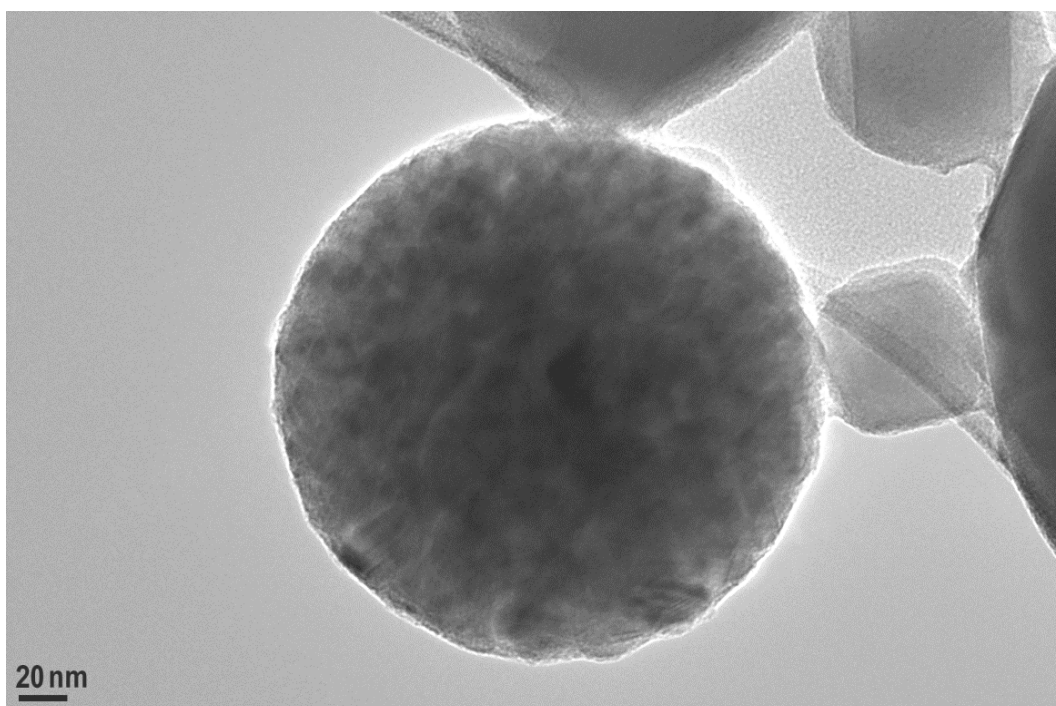
$$D \approx 150 \text{ nm}$$

TEM slika 4.3.7 i HRTEM slika 4.3.9. otkrivaju hematitnu superstrukturu koja liči na nar, pokazujući da su čestice sastavljene od pojedinačnih subjedinica, tj. ravnomerno raspoređenih nanočestica hematita, veličine oko 20 nm.

$$d \approx 20 \text{ nm}$$

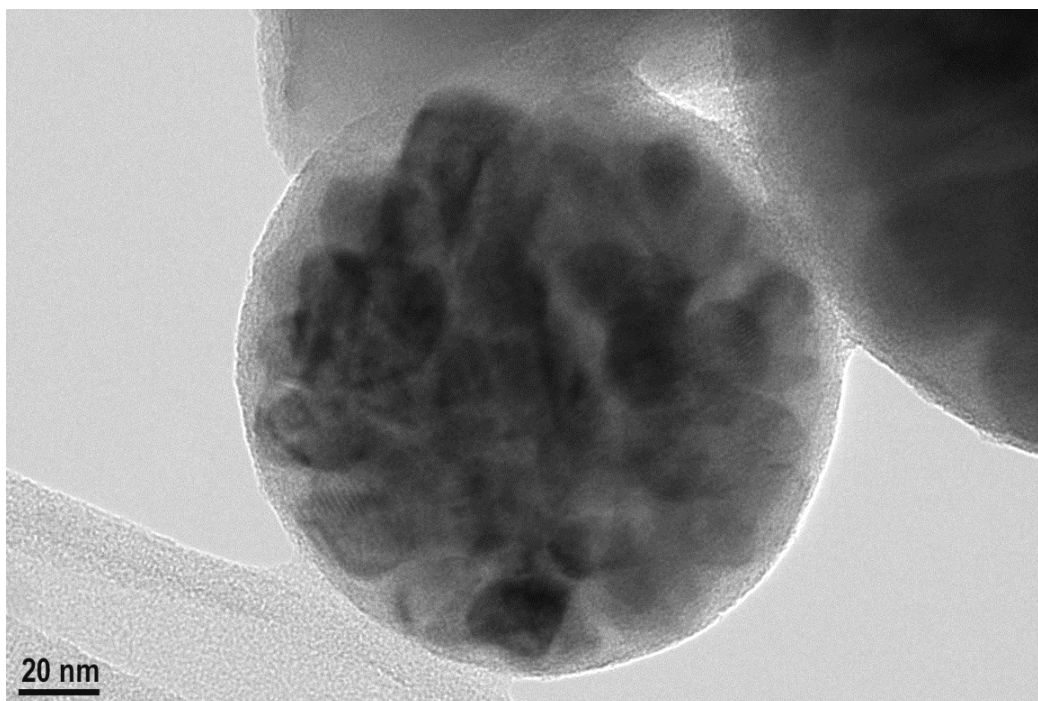


**Slika 4.3.5.** Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  gde se vidi distribucija čestica po veličini

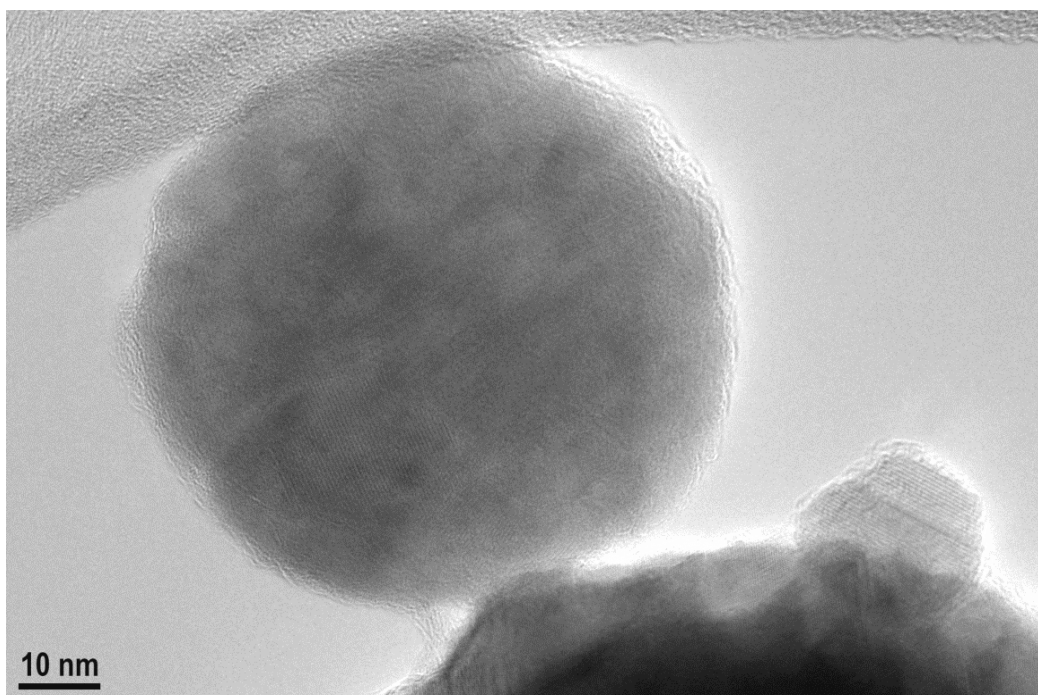


**Slika 4.3.6.** Fotografija čestice uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  dobijena pomoću TEM-a



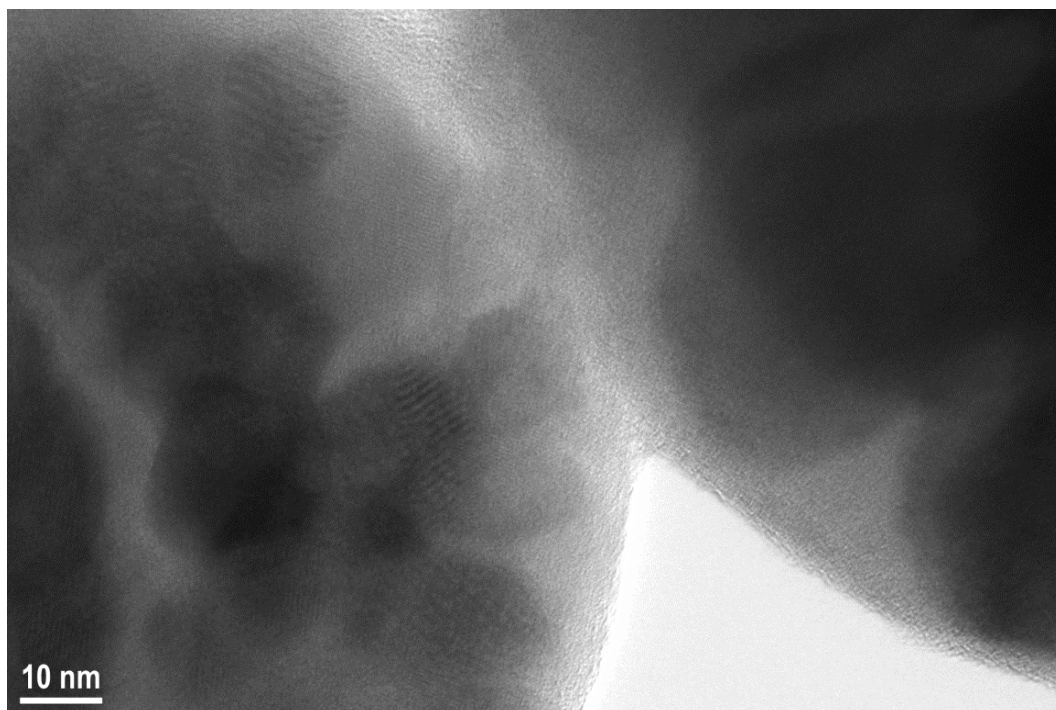


**Slika 4.3.7.** Fotografija čestice uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  dobijena pomoću TEM-a na kojoj se uočava superstruktura slična naru

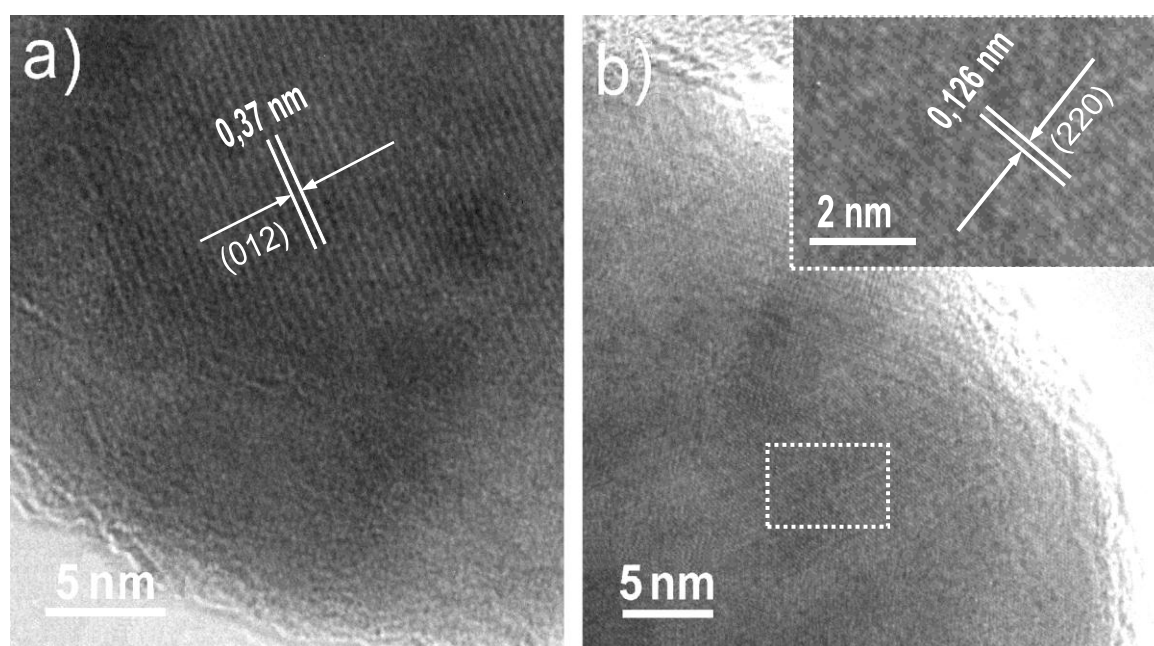


**Slika 4.3.8.** Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

TEM i HRTEM slike pokazuju dobru kristalizaciju tj. dobro definisane kristalografske ravni nanokristala. Osim toga, amorfna ljuska je primećena oko čestica i oko nanokristalnih subjedinica pokazujući core - shell nanostrukturu (slike 4.3.9. i 4.3.10.).



**Slika 4.3.9.** Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

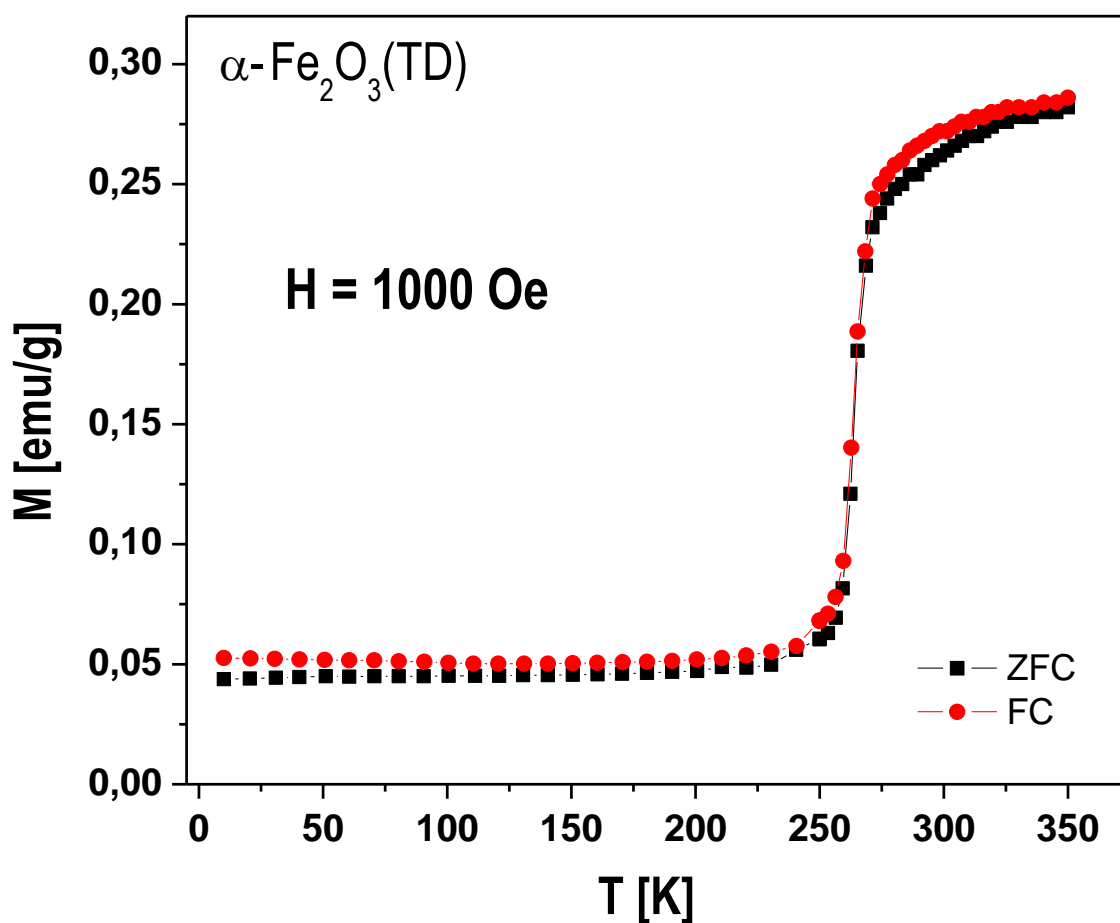


**Slika 4.3.10.** Fotografija uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  dobijena pomoću HRTEM-a gde su prikazane uočene kristalografske ravni

Na slici 4.3.10.a uočavaju se kristalografske ravni hematita (012) sa rastojanjem 0,37 nm, a na slici 4.3.10.b uočavaju se ravni rešetke (220) sa rastojanjima 0,126 nm.

#### 4.3.2. Magnetne osobine nanočestičnog hematita superstrukture slične naru (sferne core-shell nanostrukture)

Magnetne karakteristike uzorka hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  su ispitivane pomoću SQUID magnetometra. Temperaturna zavisnost magnetizacije u ZFC i FC režimu u magnetnom polju jačine  $H = 1000$  Oe i temperaturnom opsegu od 5 K do 350 K prikazana je na slici 4.3.11.



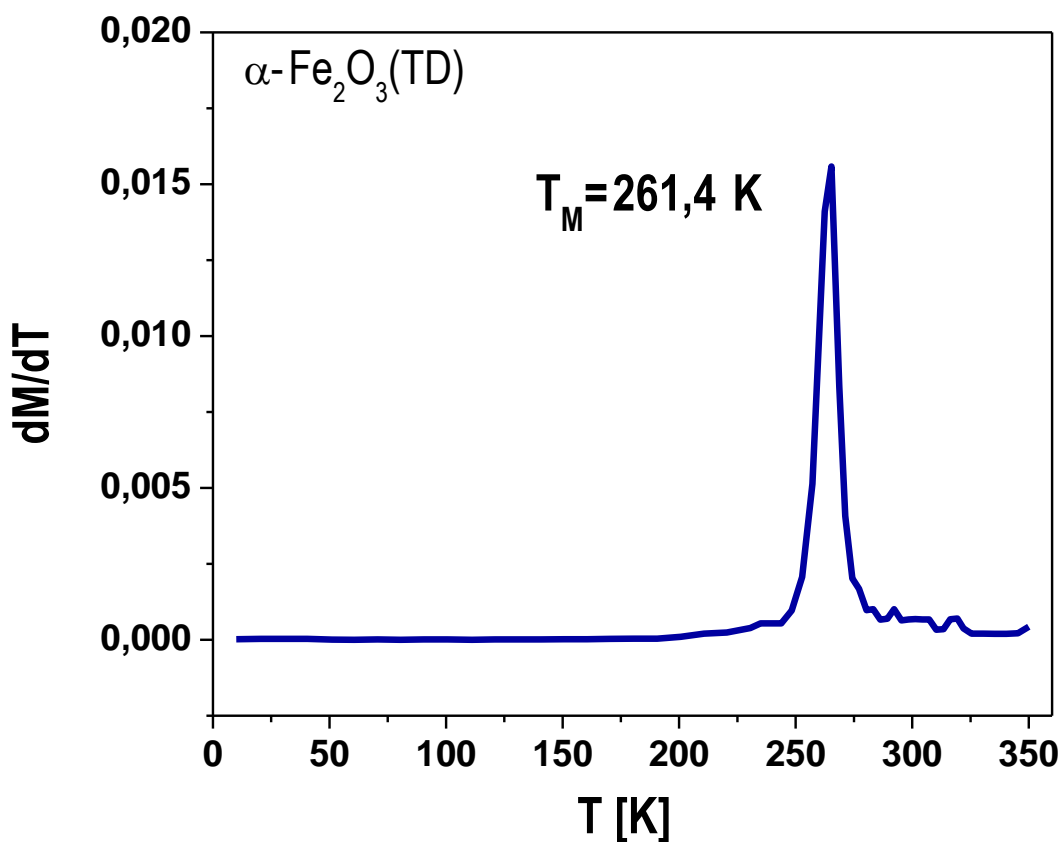
**Slika 4.3.11.** Zavisnost magnetizacije od temperature za nanočestični uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  (ZFC i FC merenja) u magnetnom polju jačine 1000 Oe

Sa povećanjem temperature magnetizacija je skoro konstantna sve do 261 K, a onda počinje naglo da raste. Oštro povećanje magnetizacije jasno je primećeno kod obe krive (ZFC i FC) na 261 K. Na krivim zavisnosti magnetizacije od temperature za hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  uočen je *Morin*-ov prelaz (prelaz iz antiferomagnetnog u slabo feromagnetno stanje) [31,51],

$$T_M \approx 261 \text{ K}$$

Ova vrednost je neznatno manja od vrednosti kod balk hematita. Na slici 4.3.12. prikazana je *Morin*-ova temperatura dobijena kao odgovarajući diferencijal ZFC krive.

$$T_M \approx 261,4 \text{ K}$$



Slika 4.3.12. Zavisnost  $dM/dT$  od temperature za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

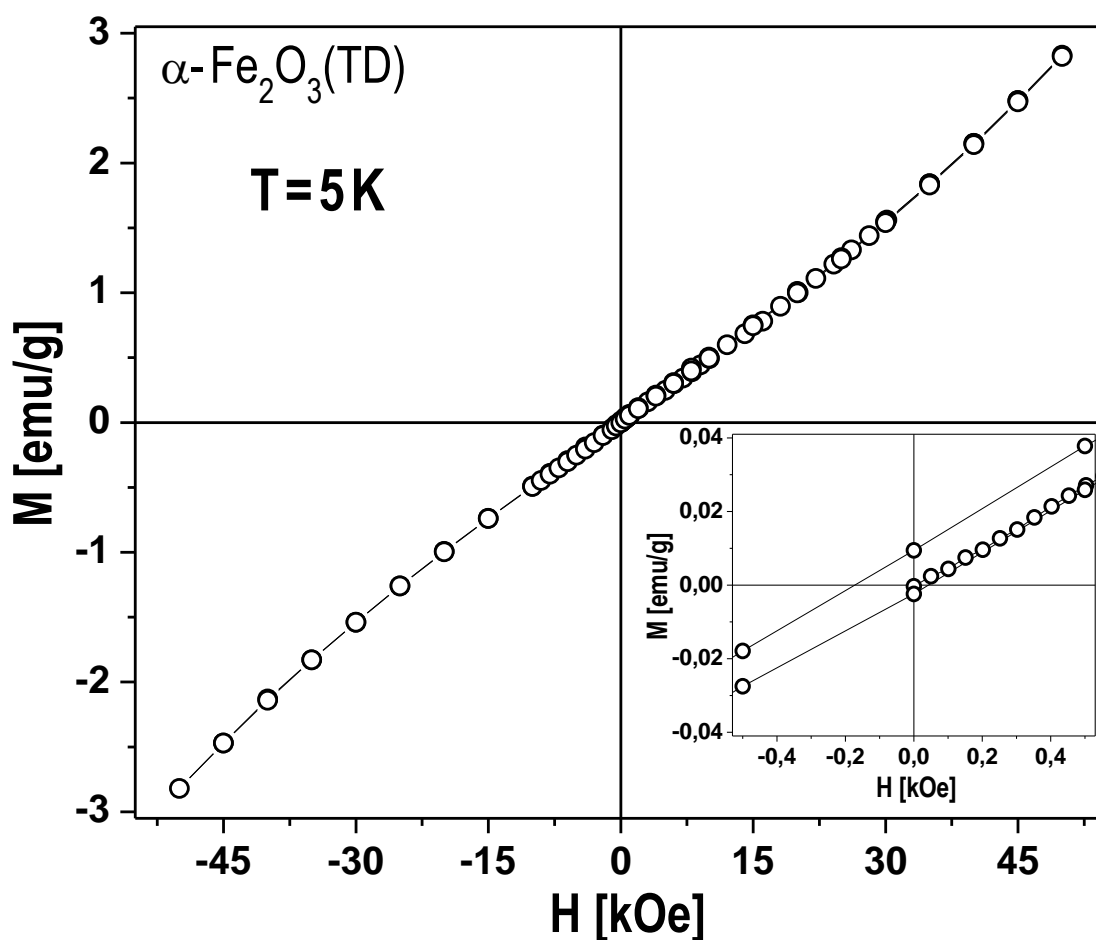
*Bengoa* i saradnici ustanovili su da jačina međukristalnih interakcija, blizina i direktni kontakt nanokristala imaju veliki uticaj na temperaturu *Morin*-ovog prelaza [52].

Na slici 4.3.13. prikazana je zavisnost  $M(H)$  za uzorak na 5K. Primećena je mala histerezisna petlja (slika 4.3.13. umetak) sa remanentnom magnetizacijom  $M_r = 0,0085 \text{ emu/g}$  i jačinom koercitvnog polja  $H_c = 160 \text{ Oe}$ .

$$M_r = 0,0085 \text{ emu/g}$$

$$H_C = 160 \text{ Oe}$$

Ove vrednosti su manje od odgovarajućih vrednosti na sobnoj temperaturi. Egzistencija histerezisne petlje ispod  $T_M$  pokazuje da na površini čestice postoje nekompenzovani spinovi, što je u saglasnosti sa TEM merenjima (slika 4.3.10.). Postojanje koercitivnog polja ispod *Morin*-ove temperature nije karakteristika balk hematita.



Slika 4.3.13. Zavisnost magnetnog momenta od magnetnog polja za uzorak hematita visokog kristaliniteta  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  na temperaturi  $T = 5 \text{ K}$

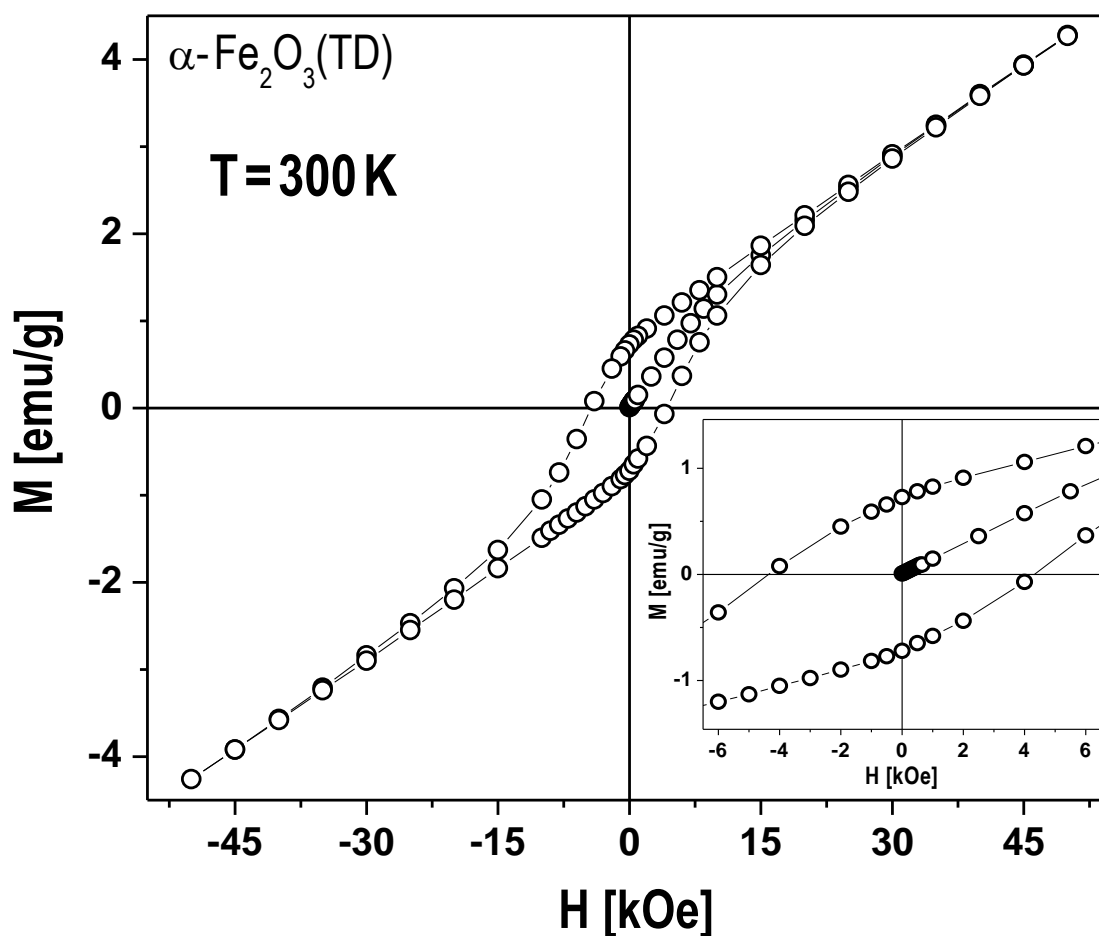
Na sobnoj temperaturi uzorak pokazuje histerezisnu petlju kao što je prikazano na slici 4.3.14. Pri visokim vrednostima magnetnog polja zavisnost magnetizacije od primenjenog magnetnog polja  $M(H)$  je skoro linearna, što predstavlja doprinos antiferomagnetnog jezgra

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD). Vrednosti za remanentnu magnetizaciju, saturacionu magnetizaciju i jačinu koercitivnog polja su  $M_r = 0,731$  emu/g,  $M_s = 6,83$  emu/g,  $H_C = 4350$  Oe, respektivno.

$$M_r = 0,731 \text{ emu/g}$$

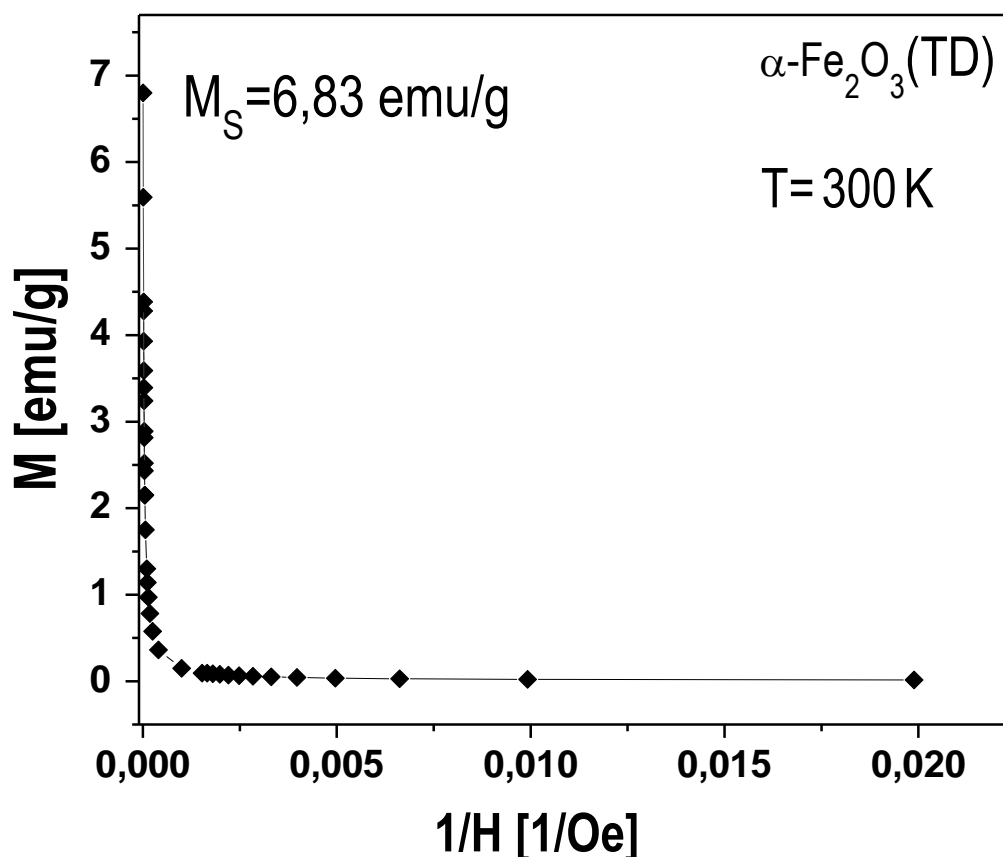
$$M_s = 6,83 \text{ emu/g}$$

$$H_C = 4350 \text{ Oe}$$



**Slika 4.3.14.** Histerezisna petlja na temperaturi  $T = 300$  K za uzorak nanočestičnog hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD)

Dobijena histerezisna petlja je simetrična oko inicijalne magnetizacije (slika 4.3.14. umetak). Histerezisno ponašanje pokazuje slabo feromagnetno stanje uzorka na sobnoj temperaturi. Vrednost za  $M_s$  je određena ekstrapolacijom krive zavisnosti  $M$  od  $1/H$  baziranoj na podacima za visoke vrednosti polja (slika 4.3.15.). Dobijena vrednost saturacione magnetizacije  $M_s = 6,83$  emu/g za uzorak je mnogo viša nego za balk hematit ( $M_s = 0,3$  emu/g) [16,53].



Slika 4.3.15. Zavisnost magnetizacije od  $1/H$  za uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$

Subčestice unutar čestica hematita mogu biti izvor velike jačine koercitivnog polja [33,54-61]. Za superstrukture hematita različitih morfologija, na sobnoj temperaturi, dobijene su velike vrednosti za jačinu koercitivnog polja. *Li* i saradnici su dobili superstrukturu oblika prstena jačine koercitivnog polja  $H_C = 1690$  Oe [39]. *L. P. Zhu* i saradnici su dobili hematitnu superstrukturu sličnu obliku rebraste dinje pomoću hidrotermalne sinteze. Magnetna merenja su pokazala veliku jačinu koercitivnog polja na sobnoj temperaturi ( $H_C \approx 2279$  Oe) [58]. *W. Zhu* i saradnici su takođe pomoću hidrotermalne sinteze dobili hematitnu superstrukturu sličnu čahuri svilene bube velike jačine koercitivnog polja ( $H_C = 3315,5$  Oe) [57]. *Z. An* i saradnici sintetisali su, koristeći solvotermalni metod, hematitne superstrukture slične kikirikiju jačine koercitivnog polja  $H_C = 3836,9$  Oe [56]. *Bercoff* i *Bertorello* su dobili hematitne čestice sa subčestičnom strukturom, procesom nukleacije i rasta čvstog stanja, sa jačinom koercitivnog polja  $H_C \approx 4000$  Oe [61]. *Sahu* i saradnici su proučavali uticaj unutrašnje nanostrukture subčestica na jačinu koercitivnog polja kod superstrukture monodisperznih hematitnih

čestica ( $H_C \approx 4000$  Oe) i potvrdili da subčestice unutar čestica mogu biti izvor velike vrednosti jačine koercitivnog polja [60].

Interakcije čestica mogu biti klasifikovane kao dipol - dipol interakcije i reakcije izmene. Obe interakcije menjaju magnetna svojstva magnetnih materijala [60]. Izolovane čestice obrću svoju magnetizaciju nezavisno, bez uticaja na susedne magnetne čestice, dok je za čestice u direktnom kontaktu uticaj izmene i dipolarnih interakcija evidentan i očekivan. Ove interakcije mogu dovesti do povećanja efektivne anizotropije nanokristala, težeg obrtanja magnetizacije i povećanja jačine koercitivnog polja. Velika jačina koercitivnog polja može biti posledica i površinskih efekata, a velika vrednost magnetizacije ( $M_r$  i  $M_s$ ) nastaje od nekompenzovanih površinskih spinova koji se usmeravaju i zamrzavaju u pravcu magnetnog polja.

#### 4.4 Literatura

- [1] M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, N. Čitaković, M. Remškar, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 486 (2009) 839
- [2] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, Z. Stojanović, D. Marković, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 509 (2011) 7639
- [3] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, B. Stanojevic, D. Marković, Đ. Jovanović, V. Spasojević, *J. Alloys. Compd.* 525 (2012) 28
- [4] D. Marković, V. Kusigerski, M. Tadić, J. Blanuša, M. V. Antisari, V. Spasojević, *Scripta Mater.* 59 (2008) 35
- [5] V. Kusigerski, D. Marković, V. Spasojević, M. Tadić, M. Zentkova, M. Mihalik, *J. Nanopart. Res.* 12(2010)1299
- [6] X. Gou, G. Wang, X. Kong, D. Wexler, J. Horvat, J. Yang, J. Park, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 5996
- [7] M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Remškar, J. Pirnat, Z. Jagličić, *J. Alloys. Compd.* 441 (2007) 291
- [8] R.D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, *Eur. Phys. J. B* 41 (2004) 171
- [9] C.L. Fang, K. Qian, J. Zhu, S. Wang, X. Lv, S.H. Yu, *Nanotechnology* 19 (2008) 125601
- [10] F. Jiao, A. Harrison, J.C. Jumas, A.V. Chadwick, W. Kockelmann, P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5468
- [11] D. Jagadeesan, U. Mansoori, P. Mandal, A. Sundaresan, M. Eswaramoorthy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7685
- [12] S. Mandal, A.H.E. Muller, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 438
- [13] A. H. Hill, F. Jiao, P. G. Bruce, A. Harrison, W. Kockelmann, C. Ritter, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4891



- [14] Y. Zhao, C.W. Dunnill, Y. Zhu, D.H. Gregory, W. Kockenberger, Y. Li, W. Hu, I.Ahmad, D.G. McCartney, *Chem. Mater.* 19 (2007) 916
- [15] S. Manna, A.K. Deb, J. Jagannath, S.K. De, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10659
- [16] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 174420
- [17] Y. Y. Xu, X. F. Rui, Y. Y. Fu, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 36
- [18] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *ACS Nano* 3(11) (2009) 3749
- [19] R. Amutha, M. Muruganandham, M. Sathish, S. Akilandeswari, R.P.S. Suri, E. Repo, M. Sillanp, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6367
- [20] S. Bharathi, D. Nataraj, M. Seetha, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, Y. Masuda, d K. Senthile, K. Yongf, *CrystEngComm*, 12 (2010) 373
- [21] Q.-j. Sun, X.-g. Lu, G.-y. Liang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2006
- [22] Sun, M. Cao, C. Hu, *Solid State Sci.* 12 (2010) 2020
- [23] X. Wang, L. Zhang, Y. Ni, J. Hong, X. Cao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7003
- [24] D.S.Xue, C.X.Gao, Q.F.Liu, L.Y.Zhang, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 1455
- [25] L. Suber, P. Imperatori, G. Ausanio, F. Fabbri, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7103
- [26] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 5
- [27] L.P. Zhu, G.H. Liao, N.C. Bing, X. Zhao, Y.Y. Gu, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1287
- [28] J Singh, M. Srivastava, J. Dutta, P.K. Dutta, *Int. J. Biol. Macromol.* 48 (2011) 170
- [29] F.Y. Jiang, C.M.Wang, Y. Fu, R.C. Liu, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) L31
- [30] T. Tsuzuki, F. Schaffel, M. Muroi, P.G. McCormick, *Powder Technol.* (2011), doi:10.1016/j.powtec.2011.03.012.
- [31] R.K. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2132
- [32] C. Su, H.Wang, X. Liu, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 209
- [33] M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, C. Hu, Z.L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4197
- [34] R. D. Zysler, M. Vasquez, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, C. Saragovi, *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 39
- [35] C.H. Xia, C. Hu, Y. Xiong, N.Wang, *J. Alloys. Compd.* 480 (2009) 970
- [36] S. Mitra, S.Das, S.Basu, P.Sahu, K.Mandal, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2925
- [37] L-r Meng, W. Chen, C. Chen, H. Zhou, Q. Peng, Y. Li, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 479
- [38] Y. Mao, T.J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S. Wong, *Small journal* 3 (2007) 1122
- [39] L.Li, Y. Chu, Y. Liu, *Nanotechnology* 18 (2007) 105603
- [40] G. Wang, T. Liu, Y. Luo, Y. Zhao, Z. Ren, J. Bai, H. Wang, *J. Alloys Compd.* (2011), doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.151.
- [41] M.F. Hassan, Z. Guo, Z. Chen, H. Liu, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 858
- [42] K.Bachari, A.Touileb, A.Saadi, D.Halliche, O.Cherifi, *J.Porous Mater.* 17(2010) 573
- [43] X.Guo, S.Zhong, J.Zhang, W.Wang, J.J.Mao, G.Xie, *J.Mater. Sci.* 45 (2010) 6467
- [44] H. Wang, W. Geng, Y. Wang, *Res. Chem. Intermed.* 37 (2011) 389

- 
- [45] S. Mitra, S. Das, K. Mandal, S. Chaudhuri, *Nanotechnology* 18 (2007) 275608
- [46] F. Song, J. Guan, X. Fan, G. Yan, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 753
- [47] R.K. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol, *Mater. Lett.* 65 (2011) 225
- [48] L.P. Zhu, H.M. Xiao, X.M. Liu, S.Y. Fu, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1794
- [49] J. Hua, J. Gengsheng, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2725
- [50] D. Peng, S. Beysen, Q. Li, Y. Sun, L. Yang, *Particuology* 8 (2010) 386
- [51] F.J. Morin, *Phys. Rev.* 78 (1950) 819
- [52] J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, A.E. Bianchi, G. Punte, R.E. Vandenberghe, R.C. Mercader, S.G. Marchetti, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 191
- [53] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Krakow, (1976)
- [54] N.K. Chaudhari, H.C. Kim, C.S. Kim, J. Park, J.S. Yu, *CrystEngComm.* 14 (2012) 2024
- [55] Y. Yang, J.B. Ji, X.L. Huang, J.M. Xue, J. Ding, *IEEE Transactions on Magnetics* 47 (2011) 3340
- [56] Z. An, J. Zhang, S. Pan, G. Song, *Powder. Technol.* 217 (2012) 274
- [57] W. Zhu, X. Cui, L. Wang, T. Liu, Q. Zhang, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1003
- [58] L.P. Zhu, H.M. Xiao, S.Y. Fu, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 177
- [59] H. Cao, G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 013110
- [60] K. Sahu, C. Rath, N.C. Mishra, S. Anand, R.P. Das, *J. Colloid Interface Sci.* 185 (1997) 402
- [61] P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *Appl. Phys. A* 100 (2010) 1019

## 5. Zaključak

U ovom radu istraživane su sinteze, morfologija, mikrostruktura i magnetne karakteristike nanočestičnih uzoraka hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sa ciljem da se dobiju uzorci sa velikom jačinom koercitivnog polja na sobnoj temperaturi.

Ispitivana su tri uzorka hematita koji su dobijeni: sintezom vodenog sagorevanja  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC), hidrotermalnom metodom  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) i termalnom dekompozicijom  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD). Nanokristalna priroda i faza uzoraka određeni su pomoću difrakcije X - zraka i elektrona. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je morfologija, mikrostruktura i veličina čestica koja za nanočestični hematit  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SC) iznosi oko 25 nm, za nanočestični  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HDT) oblika pločica, širina je ~500 nm i debljina ~100 nm, dok je za nanočestični hematit  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TD) veličina subčestica oko 20 nm, koje su aglomerisane u superstrukturu sličnu naru. Ispitivanja magnetnih osobina uzoraka su obuhvatila merenja magnetizacije u opsegu temperatura od 5 K do 350 K i magnetnih polja od -50 kOe do 50 kOe. Merenja su urađena na SQUID magnetometru.

Osim pronalazjenja najpovoljnije metode za dobijanje nanočestičnog hematita sa velikom jačinom koercitivnog polja na sobnoj temperaturi, cilj je bio da se utvrdi postojanje i uticaj međučestičnih interakcija na magnetne karakteristike i uporede magnetne karakteristike ispitivanih uzoraka. Pored ovoga, značajno je bilo pokazati širok opseg vrednosti magnetnih parametara i mogućnosti za primenu ispitivanih nanočestičnih uzoraka.

Kod nanočestičnog hematita, kao i kod drugih nanočestičnih materijala, magnetizacija uzoraka zavisi od njegove magnetne istorije, tj. temperaturna zavisnosti magnetizacije pri konstantnom magnetnom polju se razlikuje za uzorak ohlađen bez polja (ZFC merenja) i za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja). Merenja izvršena pomoću TEM-a potvrđuju da se radi o nanočestičnim uzorcima. Takođe, pokazano je postojanje histerezisnih petlji ispod i iznad *Morin*-ove temperature ( $T_M$ ). Na osnovu ovih

rezultata može se zaključiti da uzorci nanočestičnog hematita imaju karakteristike koje su posledica malih dimenzija čestica.

*Morin*-ova temperatura je primećena na  $T_M \approx 210$  K za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$ , za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  na  $T_M \approx 250$  K, a za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$  na  $T_M \approx 261$  K, što su niže temperature nego kod balk hematita (263 K) i još jedna potvrda efekta nanometarske veličine.

Vrednosti saturacione magnetizacije na sobnoj temperaturi su od 2,15 emu/g za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$ , 3,33 emu/g za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$  do 6,83 emu/g za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$ , dok se vrednosti jačine koercitivnog polja na sobnoj temperaturi kreću od 400 Oe za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SC})$ , 1140 Oe za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$ , pa do 4350 Oe za  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$ .

Metodom vodenog sagorevanja, sa ureom kao gorivom, dobijena je visoka koncentracija nanočestica hematita u amorfnoj matrici aluminijum oksida i neobična sunderasta morfologija. Ove čestice porozne strukture pogodne su za primenu u medicini, tj. kao prenosiooci lekova na određene lokalitete u organizmu, pri čemu se lekovi smeštaju u pore amorfne matrice aluminijum oksida.

Hidrotermalnom sintezom, jednom od najpouzdanijih i najefikasnijih metoda dobijanja nanočestičnih uzoraka, dobijen je hematit oblika pločica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$ . Mali broj objavljenih radova obuhvata formiranje hematitnih nanopločastih struktura. Nanokristali hematita u obliku pločica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  poseduju dobre magnetne karakteristike, pokazuju veću jačinu koercitivnog polja u poređenju sa mnogim drugim hematitnim strukturama (nanokockama, nanoštapovima, nanosferama, oblicima ježa, dendritima, oblicima zvezde i šestougona). Može se zaključiti da je veća jačina koercitivnog polja uzorka u vezi sa jedinstvenom morfologijom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanokristala i da anizotropija oblika značajno utiče na njegove magnetne osobine. Uopšteno, jačina koercitivnog polja se povećava sa povećanjem izduženosti, tj. sa povećanjem anizotropije oblika. Sistem koji se razmatra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{HDT})$  (izduženost  $\sim 5$ ) pokazuje efekat anizotropije oblika, što utiče na magnetne osobine, posebno na povećanje jačine koercitivnog polja. Utvrđeno je da su, kod nanokristala izduženosti veće od 1, magnetni spinovi prioritetno orijentisani duž dugačkih osa i da njihovo preusmeravanje u drugi pravac zahteva veće energije u poređenju sa sfernim česticama. Morfologija pločica može poboljšati magnetna svojstva nanomaterijala, što može imati veliki značaj u fundamentalnim istraživanjima i u tehnološkim primenama.

Nanočestični hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{TD})$ , superstrukture slične naru, ima izrazito veliku jačinu koercitivnog polja na sobnoj temperaturi, koja je među najvišim za nanočestični

hematit. Dobijena vrednost jačine koercitivnog polja za hematit na sobnoj temperaturi u ovom radu ( $H_C = 4350$  Oe) je oko 30 puta veća od jačine koercitivnog polja za sferne čestice. Sem toga, jačina koercitivnog polja je mnogo viša nego jačina koercitivnog polja za balk hematit ( $H_C = 1670$  Oe). Ova ogromna razlika i velika jačina koercitivnog polja trebalo bi da bude pripisana novoj, jedinstvenoj superstrukturi nanočestica sličnoj naru. Nove magnetne osobine ove hematitne superstrukture potiču od unutrašnje mikrostrukture i jakih međučestičnih interakcija između nanokristalnih subjedinica. Dobijena velika vrednost za jačinu koercitivnog polja je dobra osnova za dalja istraživanja nanočestičnih materijala. Ispitivanje novih svojstava hematitnih superstrukture, morfologije, mikrostrukture i magnetnih osobina biće predmet daljih istraživanja.

Na osnovu rezultata (transmisiona elektronske mikroskopije, difrakcije X - zraka i magnetnih merenja) zaključujemo da su dobijeni nanočestični uzorci dobrog kvaliteta i da su metode vodenog sagorevanja, hidrotermalna i termalna dekompozicija izuzetno pogodne za sintezu nanočestičnog hematita sa velikom jačinom koercitivnog polja na sobnoj temperaturi. Dobijene magnetne karakteristike hematitnih uzoraka na sobnoj temperaturi pružaju velike mogućnosti za njihovu primenu u raznim oblastima.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Nada M. Čitaković rođena je 13. maja 1968. godine u Vladimircima, R. Srbija. Osnovnu školu završila je u Vladimircima, a gimnaziju u Šapcu i nosilac je Vukovih diploma. Diplomirala je 1994. godine na Fizičkom fakultetu u Beogradu, smer opšta fizika, sa prosečnom ocenom 8,43 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Magistrirala je 2006. godine na Fizičkom fakultetu u Beogradu sa temom „Problem gama bljeska pri merenju efikasnih preseka promptnom gama spektroskopijom na snopu n\_TOF u CERN-u“.

U periodu od 2001. do 2006. godine bavila se naučno istraživačkim radom u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za nuklearnu i plazma fiziku. Od 2007. godine u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, bavi se istraživanjem nanočestičnih materijala, njihovom sintezom, karakterizacijom i magnetnim osobinama.

Od 1995. do 2001. godine radila je kao profesor fizike, elektronike i elektrotehnike u Vojnoj gimnaziji u Beogradu. Od 2001. godine radi kao asistent - pripravnik a od 2006. kao asistent na Vojnoj akademiji u Beogradu, na Katedri prirodno - matematičkih i tehničkih nauka, iz predmeta fizika. Izabrana je za najboljeg asistenta na Vojnoj akademiji 2009. godine. Od 2009. godine radi i kao spoljni saradnik na Medicinskom fakultetu VMA, za predmet biofizika.

Govori ruski i engleski jezik. Udata je i majka dvoje dece.

**Prilog 1.**

**Izjava o autorstvu**

Potpisani-a        Nada M. Čitaković

broj upisa         Č - 9

**Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom **„Sinteza, morfologija, mikrostruktura i magnetne osobine nanočestičnog hematita“**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 06. 12. 2012.

*Nada Čitaković*

Prilog 2.

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora      Nada M. Čitaković

Broj upisa                      Č - 9

Studijski program         doktorske studije fizike

Naslov rada                    **„Sinteza, morfologija, mikrostruktura i magnetne osobine nanočestičnog hematita“**

Mentor                         dr Marin Tadić, naučni saradnik

Potpisani                      Nada M. Čitaković

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 06. 12. 2012.

*Nada Čitaković*



### Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**„Sinteza, morfologija, mikrostruktura i magnetne osobine nanočestičnog hematita“**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 06. 12. 2012.

*Haga Čunjaković*