



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У ЧАЧКУ

Зоран Вуковић дипл. инж. ел.

**УТИЦАЈ ТОПЛОТНОГ ДЕЈСТВА И ФРЕКВЕНЦИЈЕ
ПРИМЕЊЕНОГ МАГНЕТНОГ ПОЉА НА
ФУНКЦИОНАЛНА СВОЈСТВА ФЕРОМАГНЕТНОГ
НАНОСТРУКТУРНОГ ПРАХА $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$**

докторска дисертација

Чачак, 2015. године

<i>I Аутор</i>	
Име и презиме:	Зоран Вуковић
Датум и место рођења:	10.08.1968. године у Требињу
Садашње запослење:	Водећи инжењер за план, анализу и унапређење производње у Мјешовитом Холдингу „Електропривреда Републике Српске“, Требиње
<i>II Докторска дисертација</i>	
Наслов:	Утицај топлотног дејства и фреквенције примењеног магнетног поља на функционална својства феромагнетног наноструктурног праха $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$.
Број страница:	116
Број слика:	59
Број библиографских података:	111
Установа и место где је рад израђен:	Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу
Научна област (УДК):	621.318.13 (043.3)
Ментор:	Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу
<i>III Оцена и одбрана</i>	
Датум пријаве теме:	28.05.2015. године
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације:	IV-04-484/14 од 09.09.2015. године
Комисија за оцену подобности теме и кандидата:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Физика; 2. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научне области: Физика, Физика и технологија материјала; 3. Др Јерослав Живанић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Теоријска и општа електротехника; 4. Др Драгица Минић, редовни професор у пензији, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, научна област: Физичка хемија; 5. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Електроника.
Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Физика; 2. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научне области: Физика, Физика и технологија материјала; 3. Др Јерослав Живанић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Теоријска и општа електротехника; 4. Др Драгица Минић, редовни професор у пензији, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, научна област: Физичка хемија; 5. Др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, научна област: Електроника.
Датум одбране дисертације:	

Предговор

У оквиру докторске дисертације дефинисани су оптимални параметри електрохемијске синтезе, као и утицај топлотног дејства и фреквенције примењеног магнетног поља, на функционална својства феромагнетног наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$. Докторска дисертација под називом “Утицај топлотног дејства и фреквенције примењеног магнетног поља на функционална својства феромагнетног наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ “, осмишљена је и највећим делом урађена на Факултету техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу. Мултидисциплинарност истраживања захтевала је коришћење различитих метода за синтезу и карактеризацију материјала па је истраживање реализовано у више лабораторија и уз помоћ великог броја колега.

У трагању за новим научним сазнањима, припала ми је велика част да будем у тиму проф. др Алексе Маричића, професора емеритуса, под чијим менторством је и урађена ова дисертација. Проф. др Алекса Маричић ме први упознао са научном проблематиком нанокристалних магнетних легура и изражавам му огромну захвалност на усмеравању и изради ове докторске дисертације као и на великом разумевању и подршци без које би овај рад био незамислив.

Велику захвалност изражавам проф. др Небојши Митровићу на свим сугестијама и примедбама, корисним дискусијама и саветима током мог истраживачког рада. Проф. др Јерославу Живанићу и проф. др Слободану Ђукићу такође захваљујем на подршци и сугестијама током израде ове дисертације. Захвалност изражавам проф. др Мирославу Спасојевићу на великој помоћи око синтезе испитиваног праха. Огромну захвалност дугујем др Милану Плазинићу и др Милану Добричићу на исцрпним дискусијама око израде дисертације као и на другим видовима подршке, коју сам од њих имао у сваком тренутку.

Посебну захвалност изражавам својој породици на стрпљењу и разумевању приликом рада на овој дисертацији. Мојој кћерки Марији посвећујем ову дисертацију за све сате које нисмо били заједно.

Садржај:

1. УВОД	3
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	8
2.1 Основе магнетизма и подела магнетика.....	8
2.1.1 Магнетни момент електрона.....	8
2.1.2 Врсте магнетних материјала.....	11
2.1.2.1 Феромагнетици.....	19
2.2 Начини организовања наночестица.....	25
2.3 Магнетна енергија наночестица.....	26
2.3.1 Енергија размене.....	26
2.3.2 Енергија магнетне анизотропије.....	28
2.3.2.1 Магнетокристална анизотропија.....	29
2.3.2.2 Анизотропија облика.....	32
2.3.2.3 Разменска анизотропија.....	38
2.3.2.4 Анизотропија механичких напрезања.....	39
2.3.3 Магнетоеластична енергија.....	40
2.3.4 Енергија диполне интеракције.....	40
2.4 Доменска структура магнетних честица.....	41
2.5 Магнетни хистерезис.....	45
2.6 Губици у магнетном материјалу.....	50
2.7 Једнодоменске честице.....	52
2.7.1 Енергетске баријере једнодоменских честица.....	54
2.7.2 Суперпарамагнетизам.....	56
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	60
3.1 Електронска микроскопија.....	60
3.1.1 Конструкција и начин рада СЕМ-а.....	61
3.2 Рендгенска дифрактометрија праха.....	64
3.2.1 Дифрактометар за поликристалне узорке.....	65
3.3 Мерење специфичног отпора методом четири тачке.....	68

3.3.1	Опис апаратуре и поступак при мерењу	68
3.4	Мерење термоелектромоторне силе	70
3.5	Мерење магнетне сусцептибилности по модификованој Фарадејевој методи... ..	74
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	77
4.1	Електрохемијска синтеза феромагнетног наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$	77
4.2	Карактеризација прахова добијених при густинама струје од 50, 150, 300 и 450 mA/cm ²	78
4.2.1	XRD анализа прахова добијених при густинама струје од 50, 150, 300 и 450 mA/cm ²	78
4.2.2	Резултати термомагнетних мерења пресованих прахова легуре добијених при различитим густинама струје депоновања.....	80
4.2.3	SEM –анализа.....	83
4.3	Утицај топлотног дејства на промене и функционална својства праха добијеног при густини струје депоновања од 450 mA/cm ²	86
4.3.1	Резултати мерења специфичне електричне отпорности	86
4.3.2	Корелација електричне отпорности и промене густина стања електрона у близини <i>Fermi</i> -јевог нивоа пресованог нанокристалног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ током загревања.	90
4.3.3	Резултати термомагнетних мерења Фарадејевом методом	96
4.3.4	Резултати мерења добијени помоћу хистерезиса	99
5.	ЗАКЉУЧАК	105
	Литература.....	110

1. УВОД

Развој нових материјала и технологија, као и њихова примена, су објективно потребе техничког и социјалног развоја друштва. Без нових материјала, тј. материјала XXI века, данас је немогуће замислити достигнућа у било којој области науке и технологије. Дефинитивно највећа улога у савременом развоју нових материјала припада наноматеријалима. Они се већ користе у свим развијеним земљама света у најважнијим областима људског деловања (индустрији, енергетици, електроници, информатици, саобраћаја, медицини, биотехнологији, одбрани итд.). Анализа раста инвестиција, број публикација на ову тему као и темпо спровођења фундаменталног и истраживачког развоја, доводи до закључка да ће у наредних 20 година употреба нанотехнологије и наноматеријала бити један од одлучујућих фактора научног, економског и војног развоја држава.

У савременој физици кондензоване материје, под појмом наноматеријали подразумевају се материјали са димензијама честица које се крећу у опсегу од 1 nm до 100 nm [1-3]. Уопштено говорећи, таква ограничења димензије честице су прилично произвољна. Главне карактеристике наноматеријала, због малих димензија честице, су испољавање специфичних особина. У многим случајевима, ове специфичне особине могу се манифестовати и када величина наночестице прелази условно дефинисану границу до 100 nm.

Наночестични материјали значајно се разликују по физичким особинама од одговарајућих масивних (*bulk*) материјала истог хемијског састава и структуре. Физичке особине наночестичних материјала (магнетне, електричне, механичке, оптичке и хемијске) условљене су специфичним карактеристикама самих честица, тј. њиховом величином, микроструктуром, површинским дефектима, интеракцијом међу честицама као и морфологијом честица [4]. Разлике

физичких параметара наночестичних материјала, у поређењу са масивним материјалима, у неким случајевима износе и неколико редова величине. Као примери могу се навести: нижа температура топљења наноматеријала; промена параметара елементарне ћелије; промена проводности материјала; промена магнетизације засићења и коерцитивне силе; побољшана каталитичка способност; померај у оптичкој апсорпцији; промена флуоросцентних особина, итд. [4-7]. Такође треба напоменути да се ови физички параметри код наноматеријала могу мењати у широком опсегу вредности.

Постоје разни начини добијања наночестичних материјала, али, сигурно, једно од водећих места у развоју нових материјала заузима технологија синтеровања наноструктурних прахова [8-12].

За синтезу нанопрахова данас се користи велики број метода као што су: кондензација из гасне фазе, синтеза у вакуму, високоенергетско млевење, таложeње из раствора (сол-гел, хидротермална синтеза, електрохемијска синтеза), интерна оксидација и др. [13-17].

У овом раду за добијање наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ коришћена је електродепозиција [18-24].

Погодним избором технолошких параметара, који детерминишу процесе електродепозиције, могу се добити прахови различитог хемијског састава и различитих физичких својстава. Доминантну улогу у дефинисању својстава праха одређеног хемијског састава има густина струје депоновања. При малим густинама струје депоновања настају глатке превлаке док аморфни и нанокристални прахови настају при великим густинама струје. Кристални прахови настају у областима граничне дифузионе струје [24-29].

Електролизом могу да се добију легуре које имају различиту микроструктуру, а тиме и различита електрична, магнетна и механичка својства и различиту термичку и корозиону стабилност од металуршких добијених легура истог хемијског састава [30-36]. Својства електрохемијски добијених легура зависе од кинетичких и оперативних параметара електролизе [11,30-39].

Електрохемијски добијене наноструктурне легуре налазе се у метастабилном стању. Одгревање на вишим температурама узрокује промену у њиховој структури. На нижим температурама одвија се структурна релаксација, а на вишим кристализација.

Посебно место у групи наноструктурних прахова заузимају феромагнетни прахови. Због своје метастабилне структуре ови прахови су посебно интересантни са становишта фундаменталних истраживања применом термомагнетних метода [40-43]. Сваки свеже добијени наноструктурни прах садржи значајан проценат слободне запремине, структурних дефеката и микронапрезања. Овакав прах нема добра магнетна својства због термичке нестабилности структуре и отежаног усмеравања магнетних домена у примењеном магнетном пољу. Загревањем овог праха до температуре која је за око 50-100 К нижа од температуре кристализације, под утицајем топлотног дејства, одиграва се процес структурне релаксације. С једне стране смањује се проценат слободне запремине што узрокује смањење дифузног протока масе, а са друге стране долази до анихилације дефеката и микронапрезања, тј. долази до делимичног уређења структуре легуре чиме се повећава готовост за кристализацију [44].

Тако релаксирани прах задржава нанокристалну структуру са одређеним процентом аморфне фазе и има знатно боља магнетна својства.

Даљим загревањем праха, под утицајем топлотног дејства, настаје процес кристализације праха при чему се формира уређена атомска структура и долази до значајних промена физичко-хемијских својстава легуре.

Наноструктурне превлаке и прахови легуре никла, гвожђа и волфрама могу се добити електролизом из еколошких амонијачно цитратних раствора [11,33,34,38,39,40]. Одликују се добрим, електричним, магнетним и механичким особинама, високом топлотном и корозивном стабилношћу, као и високим каталитичким активности неких електрохемијских реакција. Имају широку примену у индустрији, углавном као материјали за микроелектронику и микроелектромеханичке системе, а користи се и као катода за електрохемијско добијање водоника. Металургија добијања ових наноструктурних легура је скупа због високе тачке топљења волфрама. Зато су у последње време развијени други поступци добијања ових легура [8,11,12,25,26,29,37,41-48].

Међутим, овај прах не може да се електродепонује из амонијачно цитратног купатила са великим искоришћењем струје. Кодепозицијом малих количина бакра са FeNiW може се добити прах легуре FeNiWCu са великим искоришћењем струје и жељеном величином нанокристала.

Предмет ове докторске дисертације је дефинисање оптималних параметара електрохемијске синтезе и утицај топлотног дејства и фреквенције примењеног магнетног поља на функционална својства феромагнетног наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$.

Циљ је био да се дефинишу оптимални параметри електрохемијске синтезе наноструктурног праха легуре Ni-Fe-W-Cu који поседује феромагнетна својства. На основу резултата термоелектричних мерења дефинисана је област термичке стабилности праха као и температурна област процеса структурне релаксације и кристализације испитиване легуре. Дефинисане су структурне промене праха под утицајем топлотног дејства у неизотермским и изотермским условима. Испитала су се функционална својства електрохемијски добијеног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ као феромагнетика. Анализом резултата мерења термоелектромоторне силе (ТЕМС) термопара, начињеног од наноструктурног пресованог праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ - Cu проводник, дефинисана је промена густине електронског стања у близини *Fermi*-јевог нивоа $N(E_f)$ од температуре загревања и изотермског одгревања. Карактеризација структуре и микроструктуре полазног праха и термички третираних прахова је спроведена применом XRD и SEM анализе. Термоелектричним и термомагнетним мерењима, тј. анализом добијених резултата, утврђена је корелација између насталих структурних промена и функционалних својстава феромагнетног наноструктурног пресованог праха. Дефинисана је зависност енергетских губитака магнетног језгра торусног облика, направљеног од праха легуре NiFeWCu, од температуре одгревања и фреквенције примењеног магнетног поља.

У даљем тексту приказана је организација дисертације по поглављима.

После увода (поглавље један), у поглављу два је дата општа теорија магнетизма, као и преглед основних врста магнетног уређења. Дефинисана је магнетна енергија наночестица у склопу које је објашњен појам магнетне анизотропије и утицај магнетне енергије у формирању магнетних домена. Приказан је утицај примењеног поља на магнетне домene, циклус магнећења вишedomенске честице феромагнетика и зависност магнетних карактеристика узорка од промене димензије честице. На крају овога поглавља су представљене

једнодоменске честице као и појава суперпарамагнетизма, а такође и неки параметри који се користе у наномагнетизму (време релаксације и температура блокирања).

Треће поглавље је посвећено приказу теоријских основа експерименталних метода које су коришћене за карактеризацију наночестичних узорака.

Експериментална истраживања на узорцима обухватају: рендгенску дифракцију, скенирајућу електронску микроскопију, мерење специфичног отпора методом четири тачке и мерење термоелектромоторне силе. За мерење магнетне пермеабилности и сусцептибилности узорака приказана је Фарадејева метода.

Четврто поглавље је посвећено методи синтезе и експерименталним резултатима рада са дискусијом. Приказани су сви резултати експерименталних истраживања из трећег поглавља, као и резултати мерења магнетних особина помоћу магнетометра за наномагнетни прах $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$.

Пето поглавље је усмерено на закључке до којих смо дошли на основу анализе експерименталних резултата истраживања, док су у шестом поглављу набројане референце које су коришћене при анализи проблематике и интерпретацији резултата.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Основе магнетизма и подела магнетика

2.1.1 Магнетни момент електрона

Макроскопска магнетна својства материје се објашњавају постојањем магнетних момената у атомима и молекулама. Магнетни моменти, који условљавају магнетна својства неке супстанце, су *орбитални и спински магнетни моменти електрона* [49]. Поред ових тзв. перманентних магнетних момената под дејством спољњег магнетног поља, у свим материјама се јављају и индуковани магнетни моменти који су главни узрок дијамагнетног ефекта.

Према Боровом моделу из 1913. године, атом се састоји из позитивно наелектрисаног језгра, око кога круже електрони по орбитама одређених полупречника, при чему се електрони третирају као микрочестице одређене масе (m) и наелектрисања (e). Крећући се по орбитама електрони, као наелектрисане честице, стварају магнетна микропоља, па им се може приписати одређени магнетни момент. Тај магнетни момент, који потиче од кретања електрона по орбити, назива се орбитални магнетски момент. С друге стране, посматран као микрочестица масе m , електрон поседује и момент количине кретања, тзв. орбитални момент количине кретања.

Кретање електрона око језгра атома еквивалентно је електричној струји дуж кружне контуре, чија је јачина:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.1)$$

где је e - наелектрисање електрона, $T = 2\pi r/v$ - период кружног кретања, v - брзина кретања по кружној трајекторији, r - полупречник те трајекторије (Сл.2.1).

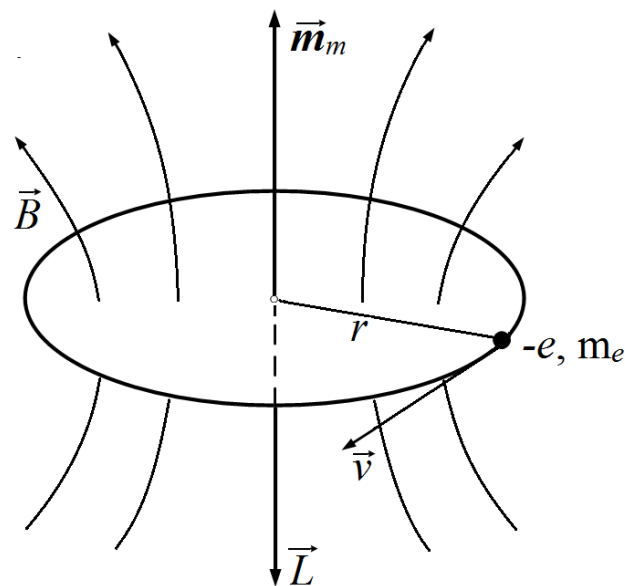
Кружна струја, коју чини електрон у атому, најчешће се назива елементарна кружна струја, односно елементарна струјна контура [49-51]. Оваква кружна струја ствара магнетно поље, окарактерисано магнетним моментом, чији интензитет износи:

$$\mathbf{m}_m = IS = \frac{ev}{2\pi r} r^2 \pi = \frac{1}{2} evr \quad (2.2)$$

Множењем и дељењем ове једначине са m_e - масом електрона, добијамо:

$$\mathbf{m}_m = \frac{1}{2m_e} em_e vr = \frac{1}{2m_e} epr \quad (2.3)$$

где је са $p = m_e v$ означена количина кретања електрона.



Слика 2.1. Орбитални момент количине кретања \vec{L} и магнетни момент електрона \vec{m}_m , који се креће по Боровој орбити.

Како у релацији (2.3) фигуришу две векторске величине \vec{p} и \vec{r} , које леже у равни орбите, а пошто је магнетни момент, такође, векторска величина нормална на ту раван, последњи израз може се написати у векторском облику на следећи начин:

$$\vec{m}_m = -\frac{e}{2m_e}(\vec{r} \times \vec{p}) \quad (2.4)$$

Знак (-) испред израза је због негативног наелектривања електрона. Како је

$$\vec{r} \times \vec{p} = \vec{L} \quad (2.5)$$

где је \vec{L} – момент количине кретања електрона, који се често назива и орбитални момент количине кретања електрона, добија се:

$$\vec{m}_m = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} = -\gamma_e\vec{L} \quad (2.6)$$

Дакле, орбитални магнетни момент електрона пропорционалан је његовом моменту количине кретања. Негативан предзнак значи да су вектори орбиталног магнетног момент и момента количине кретања супротно оријентисани. Константа пропорционалности, која представља однос интензитета орбиталног магнетног момента и момента количине кретања, зове се жиромагнетни фактор [52,75-77]:

$$\frac{|m_m|}{|L|} = \frac{e}{2m_e} \quad (2.7)$$

Иако је релација (2.7) изведена на примеру атома са једним електроном, очигледно је, без доказивања, да она важи и за резултантне магнетне моменте атома са више електрона.

Поред постојања кружења електрона око језгра, електрони ротирају и око своје осе. Због тога поседују и спински магнетни момент као и спински момент количине кретања. По аналогији са орбиталним магнетним моментом и орбиталним моментом количине кретања електрона постоји веза између спинског магнетног момента и спинског момента количине кретања и дата релацијом :

$$\vec{m}_s = -\frac{e}{m_e}\vec{L}_s \quad (2.8)$$

Као што су експерименти показали, зависност ових величина из једначина (2.6) и (2.8) није иста.

Такође, и само језгро атома поседује спин и са њим повезан магнетни момент. Међутим, како је магнетни момент језгра много мањи од магнетног момента електрона, он се може занемарити.

Према томе, укупан магнетни момент атома једнак је векторском збиру орбиталних и спинских магнетних момената свих електрона у атому [49].

2.1.2 Врсте магнетних материјала

Магнетни момент атома зависи од његове структуре. Када су попуњени енергијски поднивои атома због спаривања супротно оријентисаних спинова, збир магнетних момената електрона у таквом атому је једнак нули. Тада се остварује потпуна узејамна компензација како спинских тако и орбиталних магнетних момената. Ако не дође до потпуне компензације, онда ће атом поседовати стални магнетни момент. Магнетне моменте различите од нуле имају само атоми са непопуњеним енергијским поднивоима.

У зависности од тога да ли је магнетни момент некога атома једнак нули или је различит од нуле, односно у овом случају каква је уређеност тих магнетних момената, магнетна својства супстанцијалних средина се разликују. Супстанце које не поседују резултујући магнетни момент атома називају се дијамагнетици. Супстанце које поседују стални магнетни момент атома могу бити: парамагнетици, феромагнетици, антиферомагнетици и феримагнетици.

У зависности од интеракције магнетних момената атома, магнетни материјали се могу поделити у две групе: слаби магнетици и јаки магнетици.

Слаби магнетици имају занемариву интеракцију магнетних момената атома и тој групи припадају дијамагнетици, парамагнетици и антиферомагнетици. Код јаких магнетика постоји јака итеракција магнетних момената која доводи до спонтаног уређивања магнетних момената. У ову групу спадају феромагнетици и феримагнетици [49-61,80].

За описивање магнећења материјала користе следеће величине: M (A/m) - *јачина магнећења*, H (A/m) - *јачина магнетног поља*, B (T) - *магнетна индукција*, χ - *магнетна сусцептибилност*, μ - *магнетна пермеабилност (пропустљивост)*, Φ (Vb) - *магнетни флуks*.

Уношењем супстанци у магнетно поље у њима долази до настајања магнетног момента, који се најчешће изражава по јединици запремине дате супстанце и назива магнетизацијом (M). Магнетна сусцептибилност (χ) представља се односом магнетизације M и јачине спољашњег магнетног поља H . и дефинише се следећом релацијом:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2.9)$$

Проучавајући зависност магнетизације од спољашњег магнетног поља - $M(H)$, као и зависност магнетизације од температуре - $M(T)$, може се одредити којој наведеној групи магнетних материјала припада испитивани материјал.

Слабе магнетике одликује изузетно мала вредност сусцептибилности ($|\chi| \ll 1$), а јаке магнетике значајна сусцептибилност ($|\chi| \gg 1$). У слабе магнетике спадају дијамагнетици ($\chi < 0$) и парамагнетици ($\chi > 0$), док су феромагнетици ($\chi \gg 0$) јаки магнетни материјали.

Резултујућа магнетна индукција (B) у материјалу је једнака векторском збиру индукције која потиче од спољашњег магнетног поља (B_0) и сопственог магнетног поља (B_u) [53], тј. индукције која потиче од извора који се налазе у самом магнетику:

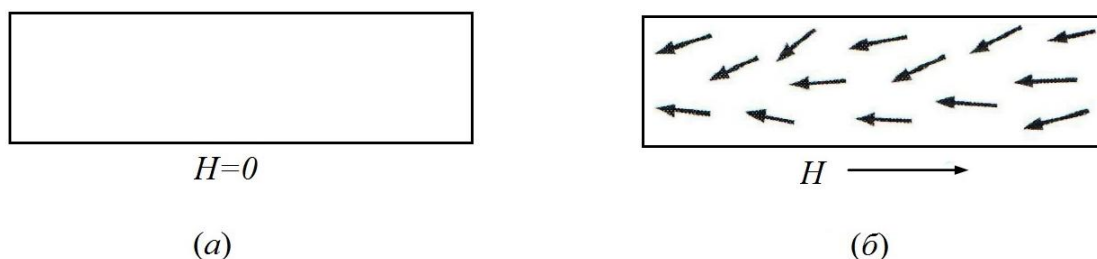
$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_u = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.10)$$

где је $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ (Н/м) - магнетна пермеабилност (пропустљивост) слободног простора. Из предходне две једначине се добија:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (2.11)$$

где је $\mu_r = 1 + \chi$ - *релативна магнетна пермеабилност*, а $\mu = \mu_0 \mu_r$ - апсолутна магнетна пермеабилност.

У дијамагнетним материјалима магнетни моменти атома без присуства спољашњег магнетног поља су једнаки нули *Сл.2.2(а)*. Када се дијамагнетик изложи утицају спољашњег магнетног поља, због дејства поља на брзину кретања електрона у атому, долази до индуковања магнетног момента атома супротно усмереног од смера поља *Сл.2.2(б)*.



Слика 2.2. Понашања магнетних момената дијамагнетика изван (а) и у спољашњем магнетном пољу (б).

Да би лакше објаснили дијамагнетни ефекат, посматраћемо два електрона који круже око језгра у супротним смеровима истом брзином. Њихови магнетни моменти ће бити једнаки по интензитету, али супротних смерова, тако да се поништавају. Ако се ови електрони изложе спољашњем магнетном пољу, осим електростатичких сила, на њих ће деловати и допунска електромагнетна сила $e \vec{v} \times \vec{B}$. Ова електромагнетна сила ће изазвати промене угаоне брзине електрона и то тако да ће прираштај угаоне брзине бити позитиван када је смер магнетног момента електрона супротан смеру примењеног поља (угаона брзина има супротан смер магнетном моменту електрона) [49]. У супротном прираштај угаоне брзине ће бити негативан код електрона којем је магнетни момент у правцу примењеног поља. Прираштај магнетног момента електрона, коришћењем израза (2.6), је директно пропорционалан промени угаоне брзине и дат је изразом:

$$\Delta \vec{m} = -\frac{e}{2m} J_i \Delta \vec{\omega} \quad (2.12)$$

а зове се индуковани магнетни момент, где је J_i - момент инерције.

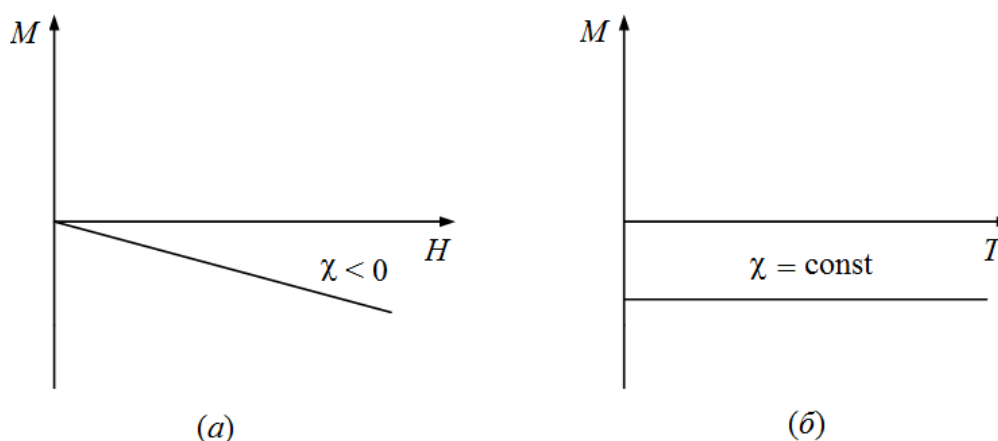
Као што се види из израза, индуковани магнетни момент је супротан по знаку прираштају угаоне брзине. То значи да ће примењено магнетно поље повећати магнетни момент електрона, који је супротан пољу за прираштај $\Delta \vec{m}$, а такође ће за исту вредност смањити момент електрона, који је у правцу поља.

Магнетни моменти електрона више се не поништавају, а узорак има укупни магнетни момент који је супротан примењеном пољу.

Индуковани магнетни момент, по Ленцовом правилу, поставља се супротно од спољашњег магнетног поља, тако да дијамагнетне материјале карактерише негативна сусцептибилност, која не зависи од јачине примењеног спољашњег поља, нити од температуре (Сл.2.3). *Langevin*-ова теорија дијамагнетизма даје зависност сусцептибилности од редног броја [74,75]:

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.13)$$

где је: N - број атома у јединици запремине, Z - број електрона у атому, $\langle r^2 \rangle$ - средњи квадрат растојања електрона од језгра атома и $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$ - магнетна пермеабилност вакуума.

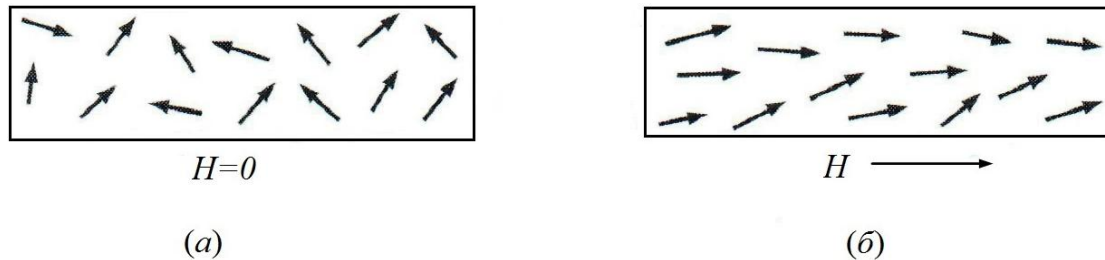


Слика 2.3. Карактеристике дијамагнетних материјала: (а) - зависност магнетизације од јачине спољашњег магнетног поља; (б) - зависност магнетне сусцептибилности од температуре.

Индуковани магнетни момент јавља се код свих супстанци, приликом изложености супстанце спољашњем магнетном пољу, тако да је појава дијамагнетизма општа особина свих супстанци. Међутим, код многих супстанци дијамагнетни ефекат не долази до изражаја јер је занемарљив у односу на друге јаче магнетне ефекте (феромагнетизам, феримагнетизам, антиферомагнетизам и парамагнетизам).

Услов за парамагнетизам неке супстанце је непаран број електрона у спољашњој орбитали или делимично попуњена d -, f - орбитала (прелазни

елементи и ретке земље). Материјали су грађени од атома којима је једна орбитала непопуњена, тј. од атома који имају стални магнетни диполни момент.



Слика 2.4. Понашања магнетних момената парамагнетика изван (а) и у спољашњем магнетном пољу (б).

Када парамагнетна супстанца није изложена спољашњем магнетног пољу, због топлотног кретања атома, магнетни моменти су хаотично усмерени и укупна магнетизација је једнака нули. *Сл.2.4(а)*.

При уношењу парамагнетика у спољашње магнетно поље, магнетни моменти ће се претежно оријентисати у правцу и смеру датог поља *Сл. 2.4 (б)*, и магнетна суцептибилност је тада позитивна *Сл.2.5(а)*.

Магнетна суцептибилност парамагнетика по *Langevin*-овој теорији је дефинисана изразом:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 N m_a^2}{3 k_B T} \quad (2.14)$$

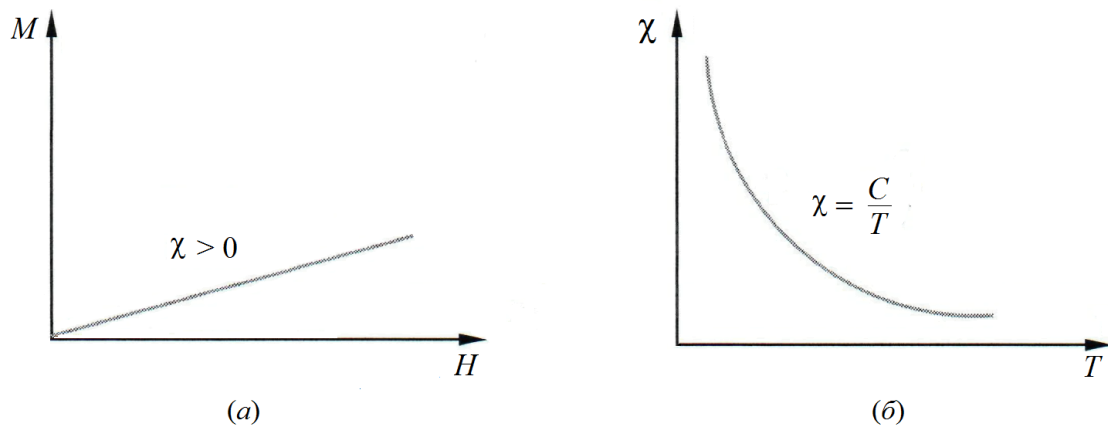
где је: m_a - магнетни момент атома; k_B - *Boltzman*-ова константа; T - температура узорка.

За разлику од дијамагнетика, магнетна суцептибилност парамагнетика је позитивна и није константна јер зависи од температуре.

Израз (2.14) је у складу са експериментално установљеним *Curie*-јевим законом [56,65], према коме је магнетна суцептибилност парамагнетика обрнуто сразмерна температури.

$$\chi = \frac{C}{T}; \quad C = \frac{\mu_0 N m_a^2}{3 k_B} \quad (2.15)$$

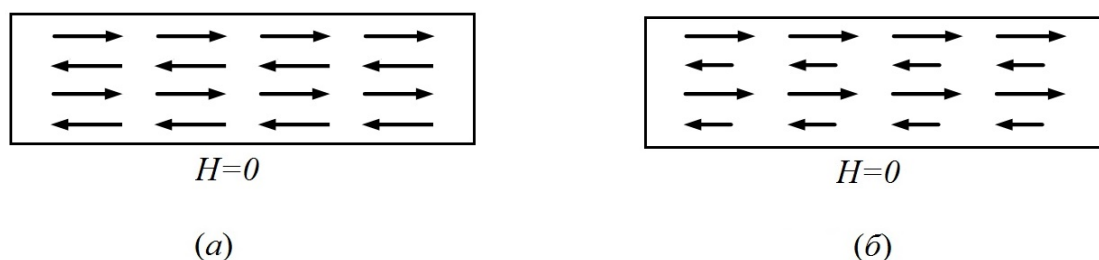
где је C - *Curie*-јева константа *Сл.2.5(б)*.



Слика 2.5. Карактеристике парамагнетних материјала: (а) - зависност магнетизације од јачине спољашњег магнетног поља; (б) - зависност магнетне суспензибилности од температуре.

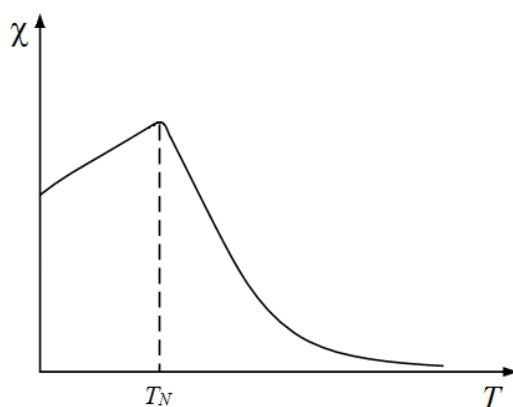
Атоми и молекули парамагнетних материјала поседују сталне магнетне моменте. Услед сталног термичког кретања између ових момената постоји слаба интеракција, тако да су у одсуству спољашњег поља њихови правци подједнако вероватни. Када се парамагнетни материјал изложи дејству спољашњег магнетног поља, магнетни моменти атома (или јона) теже да се усмере у правцу поља. Овај процес се одвија истовремено са термичким кретањем атома које тежи хаотичној расподели магнетних момената. *Curie* је експериментално показао да је, под одређеним условима, магнетизација (односно густина магнетног момента) парамагнетног материјала пропорционална примењеном магнетном пољу и обрнуто пропорционална апсолутној температури. За $H = 0$ густина магнетних момената једнака је нули ($M = 0$), што одговара произвољној оријентацији магнетних момената. Како однос H/T постаје већи, M достиже своју вредност засићења, што одговара потпуној усмерености магнетних момената и *Curie*-јев закон више није примењив. Како се оријентација магнетних момената атома код парамагнетних материјала одржава присуством спољашњег магнетног поља, по престанку овог поља уређеност магнетних момената престаје и поново постаје хаотична.

У антиферомагнетним и феримагнетним материјалима магнетни моменти су антипаралелни *Сл.2.6.*



Слика 2.6. Понашања магнетних момената без примењеног поља: (а) антиферомагнетици ; (б) феримагнетици.

Антиферомагнетни материјали се од феромагнетног материјала разликују по карактеристичној микроскопској структури. Наиме, структура антиферомагнетног материјала је таква да су код њих магнетни моменти антипаралелни и истог интензитета *Сл.2.6(a)*.



Слика 2.7. Зависност магнетне суцептибилности од температуре код антиферомагнетика.

Антиферомагнетни материјали се састоје се од две подрешетке од којих свака садржи магнетне моменте, који су паралелни и истог правца и смера. Магнетни моменти ових подрешетки, једне према другој, су супротног смера док су им праваци и интензитети исти. Тако да се ови магнетни моменти узајамно поништавају и укупна резултујућа магнетизација узорка је једнака нули.

Оваква магнетна уређеност је коначна и постоји у тачно одређеном температурном интервалу, тј. од апсолутне нуле до *Néel*-ове температуре (T_N) [66,74]. При $T = 0$ половина магнетних момената атома антиферомагнетика оријентисана је у једном смеру, а друга половина у супротном. Изнад *Néel*-ове

температуре (T_N) магнетна сусцептибилност антиферомагнетног материјала се понаша по парамагнетном закону (Сл.2.7) и дата је релацијом [56] :

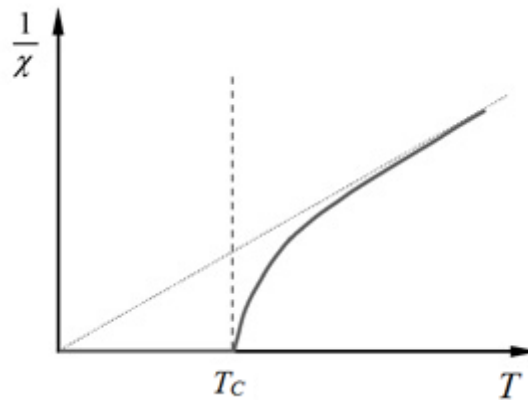
$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (2.16)$$

Експериментални резултати при $T > T_N$ се могу представити формулом:

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad (2.17)$$

где је θ експериментално добијена константа нешто већа од T_N . Износ односа θ/T_N може се добити узимањем у обзир интеракције атома са другим атомима, а не само са суседним, и посматрањем општих распореда подрешетки.

За разлику од антиферомагнетика, магнетни моменти код феримагнетика се не компензују у потпуности јер су им интензитети различити Сл.2.6(б). Због тога овакве супстанце располажу резултантном магнетизацијом, слично феромагнетницима. Под дејством спољашњег магнетног поља феримагнетици се понашају слично феромагнетницима (хистерезисна петља). Спонтана уређеност магнетних момената се нарушава изнад одређене температуре која се назива *Curie*-јева, као и код феромагнетика. Зависност реципрочне вредности сусцептибилности од температуре приказана је на Сл.2.8.



Слика 2.8. Зависност реципрочне величине магнетне сусцептибилности и температуре код феримагнетика.

Феримагнетни материјали, према вредности специфичне електричне отпорности и начину провођења, спадају међу полупроводне материјале. То условљава и знатно мање губитке услед вихорних струја код феримагнетних материјала у

односу на феромагнетне. Поред тога, феримагнетни материјали имају и нижу магнетизацију засићења него феромагнетици.

2.1.2.1 Феромагнетици

За разлику од дијамагнетика и парамагнетика, феромагнетици имају јако изражена магнетна својства, што се манифестује: високим вредностима релативне магнетне пермеабилности; реманентним магнетизмом (испољавање макроскопских магнетних ефеката и у одсуству страног магнетног поља); карактеристичном нелинеарности и вишезначности карактеристике магнећења (петље хистерезе); и најзад, губитаком феромагнетних особина на температурама вишим од критичне *Curie*-јеве температуре.

Данас се поуздано зна да су све ове карактеристичне особине последица постојања микроскопски малих области спонтане намагнећености, тзв. домена. Ове области представљају групације већег броја атома, чији су магнетни моменти, захваљујући посебним и веома јаким силама међусобног дејства, доведени до паралелне оријентације. Наравно, моменти електрона ће се спонтано оријентисати у истом правцу и смеру само онда када се постиже ниже енергијско стање. Промена потенцијалне енергије, као последица оријентације спинова електрона у истом правцу и смеру, позната је као разменска енергија и дефинише се помоћу разменског интеграла, тј. квантном теоријом.

Изучавање жиромагнетних појава код феромагнетика јасно указује да је феромагнетизам највише условљен некомпензованим магнетним моментима спина електрона, док су орбитални магнетни моменти од секундарног значаја. Са друге стране, чињеница да феромагнетни елементи (гвожђе, кобалт, никл и гадолинијум) припадају групи прелазних елемената указује да главну улогу у феромагнетним појавама играју некомпензовани магнетни моменти спина електрона у непопуњеним унутрашњим љускама атома. Спољњи, валентни елементи не могу бити носиоци јаких магнетних момената атома чак и у случају када им спинови у изолованим атомима нису компензовани. Ово је последица слабе везе валентних електрона са језгром и њихове подложности да ступају у садејства са електронима суседних атома у процесу образовања молекула и

кристала. При овим међусобним дејствима хемијског карактера слободни магнетни моменти валентних електрона се компензују.

Према томе, потребан, мада не и довољан, услов за појаву феромагнетизма је постојање некомпензованих магнетних момената у непопуњеним унутрашњим љускама.

Посматрајући *Табелу 1*, приметимо да од осам прелазних елемената, који имају некомпензоване спинове у непопуњеној $3d$ - подљусци, само три поседују феромагнетне особине, и то: гвожђе, кобалт и никл (четврти феромагнетни елемент, гадолинијум не припада овој групи прелазних елемената) [49]. Пример мангана, који у $3d$ - подљусци има пет некомпензованих спинова, показује да постојање некомпензованих спинова у непопуњеним љускама није и довољан услов за појаву феромагнетизма. Да би дошло до ове појаве, неопходно је да између некомпензованих спинова суседних атома дејствују довољно јаке специфичне силе, које су у стању да ове спинове у одређеној области поставе у паралелан положај и тако образују већ поменуте домене.

Табела 1.

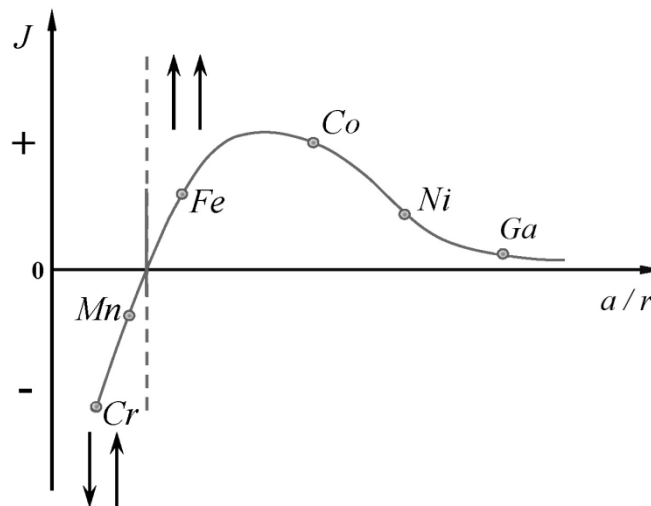
Атомски број	Назив елемента	Број електрона на $3d$ -	Резултантни спин	Оријентација спинова
20	Калцијум	0	0	
21	Скандијум	1	1	↑
22	Титан	2	2	↑ ↑
23	Ванадијум	3	3	↑ ↑ ↑
24	Хром	4	4	↑ ↑ ↑ ↑
25	Манган	5	5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑
26	Гвожђе	6	4	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓
27	Кобалт	7	3	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓
28	Никл	8	2	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓
29	Бакар	10	0	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

За појаву феромагнетизма треба да буде испуњен још један услов, а то је да радијус непопуњене орбитале треба да буде мали у односу на растојање између центара атома у кристалној решетки.

Експерименталним путем је установљено да радијус (r) непопуњене орбитале треба да буде бар три пута мањи од константе кристалне решетке (a растојање између центара суседних атома) јер тада на електроне те орбитале, у којој су спинови паралелни, слабије утичу електрони других атома.

Примера ради, за три феромагнетна елемента: гвожђе, кобалт и никал, однос a/r износи 3,26, 3,64 и 6,2 респективно. Код мангана овај однос износи 2,94 па због тога овај елемент не показује феромагнетна својства.

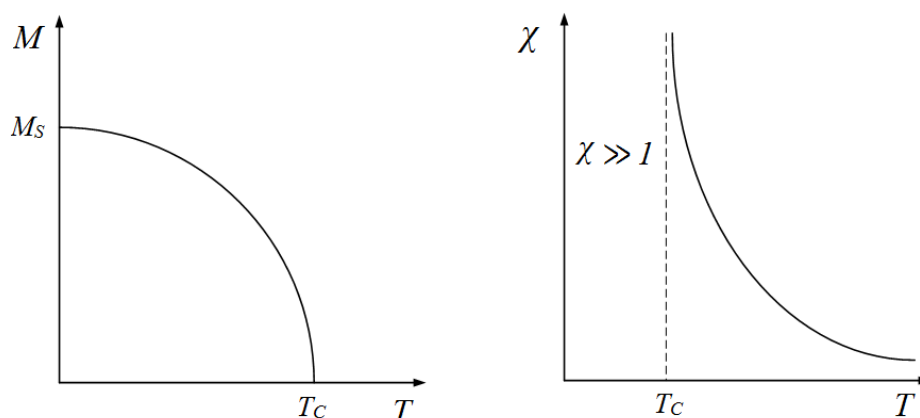
На Сл.2.9 се види да са повећањем a/r слабе међуатомске силе, тако да је феромагнетно понашање повезано за коначном величином размака између атома, што је у вези са одређеном кристалном структуром [53].



Слика 2.9. Зависност разменског интеграла од количника a/r за феромагнетике.

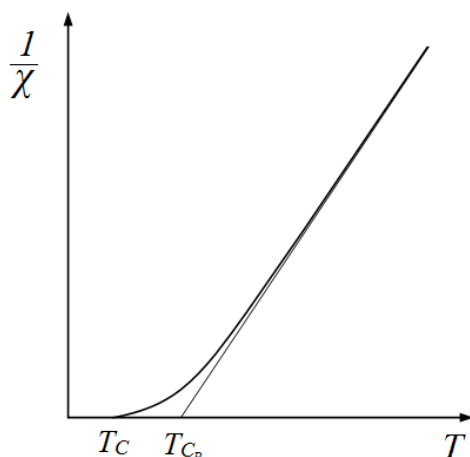
Закључујемо да неки феромагнетик у растопљеном или гасовитом стању више то није, јер постаје парамагнетичан. Такође се може очекивати да легирањем неферомагнетних метала можемо добити феромагнетне легуре уколико падају у подручје феромагнетизма. У пракси је то остварено добијањем тзв. *Heusler*-ових легура (Cu_2MnSn и Cu_2MnAl), које су феромагнетне иако се састоје од неферомагнетних компоненти. Обрнуто, феромагнетни материјал се легирањем може учинити парамагнетним. На пример, ако гвожђе легирамо са 12% масених мангана, постаје парамагнетно на собној температури. Такође, на Сл. 2.9 видимо да је гадолинијум (Ga) феромагнетичан, али он има слаб интензитет спонтаног магнетнења, јер му је *Curie*-јева температура испод собне.

Процес магнетисања феромагнетног материјала под утицајем примењеног магнетног поља ($T < T_C$) је релативно сложен и одвија се у више фаза. Представља се хистерезисном петљом која показује нелинеарну и вишезначну зависност B , M од H , а која је различита за поједине материјале и битно зависи од температуре (Објашњене хистерезисне петље је дато у наслову 2.5 *Магнетни хистерезис*). Пошто феромагнетне супстанце имају утолико изразитије карактеристике уколико је температура нижа, тако ће се при промени температуре мењати и форма хистерезисне петље. Са повећањем температуре смањује се површина хистерезисне петље, а такође се смањује и магнетизација. У околини *Curie*-јеве тачке петља се трансформише у праву линију, а магнетизација пада на нулу. Кад температура феромагнетика достигне *Curie*-јеву температуру, материјал губи своју преосталу магнетизацију и постаје парамагнетик *Сл.2.10* [56].



Слика 2.10. Зависност магнетизације M и магнетне суцептибилности χ од температуре код феромагнетика T .

С обзиром да се изнад *Curie*-јеве температуре феромагнетни материјали понашају скоро исто као парамагнетни материјали [52,59], реципрочна вредност магнетне суцептибилности непосредно изнад *Curie*-јеве температуре не мења се линеарно са температуром *Сл.2.11*. На слици се уочава да линеарна зависност између реципрочне вредности магнетне суцептибилности и апсолутне температуре наступа при нешто већим температурама у односу на *Curie*-јеву температуру.



Слика 2.11. Карактеристика зависност реципрочне вредности магнетне суцептибилности од температуре код феромагнетних материјала.

Тачка T_{Cp} се назива *Curie*-јевом парамагнетном температуром и одређена је пресеком екстраполисаног линеарног дела реципрочне магнетне суцептибилности са температурном осом. Изнад ње магнетна суцептибилност феромагнетних материјала се мења, зависно од апсолутне температуре, у складу са изразом [49]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{Cp}} \quad (2.18)$$

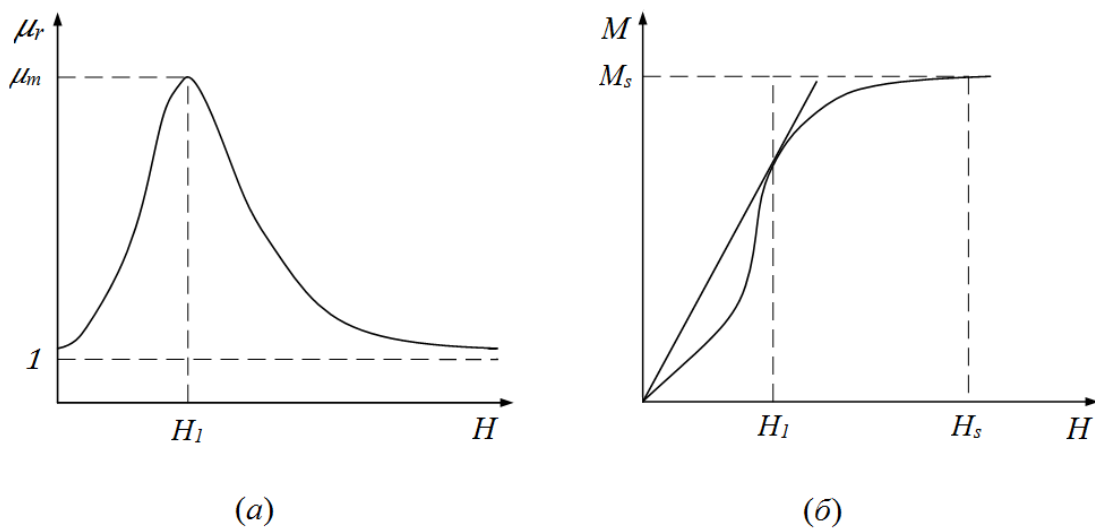
где је C – *Curie*-јева константа.

Напоменимо и то, да је разлика између *Curie*-јеве парамагнетне температуре и *Curie*-јеве феромагнетне температуре, у случају основних феромагнетних материјала, реда 50 K (Табела 2).

Табела 2. Киријева феромагнетна и парамагнетна температура основних феромагнетних материјала.

Материјал	Киријева феромагнетна температура T_C (K)	Киријева парамагнетна температура T_{Cp} (K)
Гвожђе	1043	1093
Кобалт	1393	1428
Никл	631	650

Дијаграм зависности магнетне пермеабилности од примењеног магнетног поља код феромагнетика је приказана на *Сл.2.12(а)*. При малим вредностима јачине примењеног магнетног поља магнетна пермеабилност скоро је независна од јачине примењеног магнетног поља, што је последица чињенице да је при тим вредностима јачине магнетног поља зависност између магнетизације и јачине магнетног поља скоро линеарна [55]. Такође, примећујемо да је максимум магнетне пермеабилности при вредности поља H_1 . Тачка H_1 представља вредност јачине магнетног поља у којој тангента основне криве магнетизовања пролази кроз координатни почетак *Сл.2.12(б)*. Проласком кроз овај максимум магнетна пермеабилност опада, да би, на крају, асимптотски тежила својој минималној вредности, која одговара парамагнетицима и која се фактички достиже намагнетисавањем посматраног феромагнетика до засићења.



Слика 2.12. Зависност релативне магнетне пермеабилности μ_r и магнетизације M од примењеног поља H .

2.2 Начини организовања наночестица

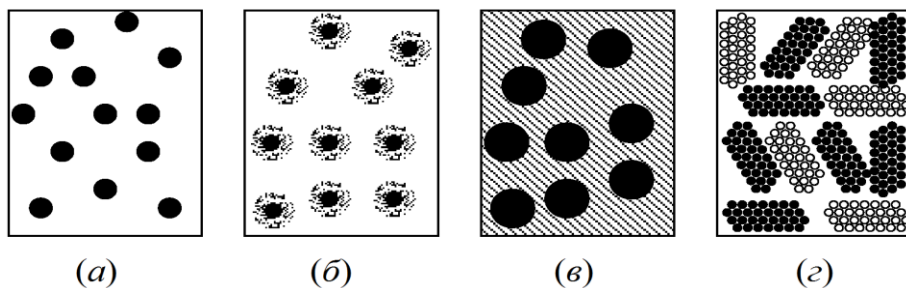
Тренутно, велико интересовање у савременој науци представља проучавање магнетних микрочестица (феромагнетних, феримагнетних и антиферомагнетних) јер се њихове особине значајно мењају са променом величине магнетне честице.

Због очите везе магнетних особина, не само са наноструктуром и карактером интеракције између честица, него и карактером интеракције између честица и матрице, појавила се потреба за извесном морфолошком класификацијом материјала.

У дискусији о узајамној вези између типова микрочестица и манифестацији њихових магнетних особина погодно је користити шему (Сл.2.13) на којој су шематски приказани различити типови микросистема у зависности од начина њихове организације [70].

Први тип Сл.2.13(а) су изоловане, тј. практично неинтерагујуће магнетне честице, са особинама које су поред унутрашње међуатомске интеракције одређене њиховом величином и обликом. Један од примера таквог система су "Магнетни флуиди", које карактерише ниска концентрација магнетних фаза.

Други тип Сл.2.13(б) су двослојне магнетне честице, које се састоје од "магнетног језгра" и магнетног или немагнетног омотача. Магнетне особине ових система углавном одређују специфичности интеракције језгра и омотача, што доводи до тзв. разменске анизотропије магнетних честица. Овакви системи су, на пример, нанопрахови метала прекривени слојем одговарајућег оксида или системи ферримагнетних оксида у композицијама, где могу постојати две фазе.



Слика 2.13. Основни типови организације микрочестица

Трећи тип *Сл.2.13(в)* су магнетне честице у магнетоактивној или инертној матрици. Ово је најопштији случај, јер особине таквих система ће бити одређене како одговарајућом величином и обликом магнетних честица, тако и карактером њихове интеракције са матрицом и међусобно.

Четврти тип *Сл.2.13(г)* су системи са високом концентрацијом магнетних честица (самоорганизовани наносистеми) специфичних особина, које су одређене у основним међучестичним интеракцијама, а улога матрице се своди на формирање дефеката и подлогу за расподелу фаза.

2.3 Магнетна енергија наночестица

Општи израз за магнетну енергију (E_M) честице, која узима у обзир све компоненте од којих зависи њено магнетно стање је:

$$E_M = E_{raz} + E_{anz} + E_{mgs} + E_{int} \quad (2.19)$$

где је: E_{raz} - енергија размене; E_{anz} - енергија магнетне анизотропије; E_{mgs} - енергија магнетострикције; E_{int} - енергија интеракције међу честицама (енергија диполне интеракције). Напоменимо, да у неким случајевима израз (2.19) треба да садржи и сабирак који узима у обзир интеракцију магнетних момената честица са спољашним пољима.

2.3.1 Енергија размене

Енергија размене (E_{raz}) узима у обзир магнетне интеракције између атома (јона), у саставу честице. Такве интеракције, које могу бити описане једино у оквиру квантномеханичких теорија, остварене су како директно због преклапања орбитала магнетоактивних атома (директна интеракције), тако и при преклапању орбитала магнетоактивних атома преко орбитале немагнетних атома (индиректне интеракције).

Магнетно уређење у суштини је последица електростатичког деловања између два електрона. Принцип по којем долази до спонтаног усмеравања електронских спинова може се показати на примеру система од два електрона. Укупан спин оваквог система може бити $S = 0$ (синглетно стање у којем су спинови електрона антипаралелни) и $S = 1$ (триплетно стање у којем су спинови електрона паралелни). Синглетно и триплетно стање имају различите енергије, а разлика енергија једнака је интегралу размене J :

$$E_t - E_s = 2J \quad (2.20)$$

Разменски интеграл заправо је матрични елемент између два стања која се разликују само по замени координата два електрона, а укључује само електростатичко међуделовање два електрона. Иако међуделовање два електрона не зависи од спина, већ је електростатичке природе, разменска енергија двоелектронског система може се написати помоћу производа спинова два електрона [56,67,72]:

$$E_{r2} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.21)$$

где су \vec{S}_1 и \vec{S}_2 спинови првог, односно другог електрона.

Могуће је направити општи израз за тродимензионални систем са N електрона, па општу *Heisenberg-Dirac* - ову једначину пишемо у облику:

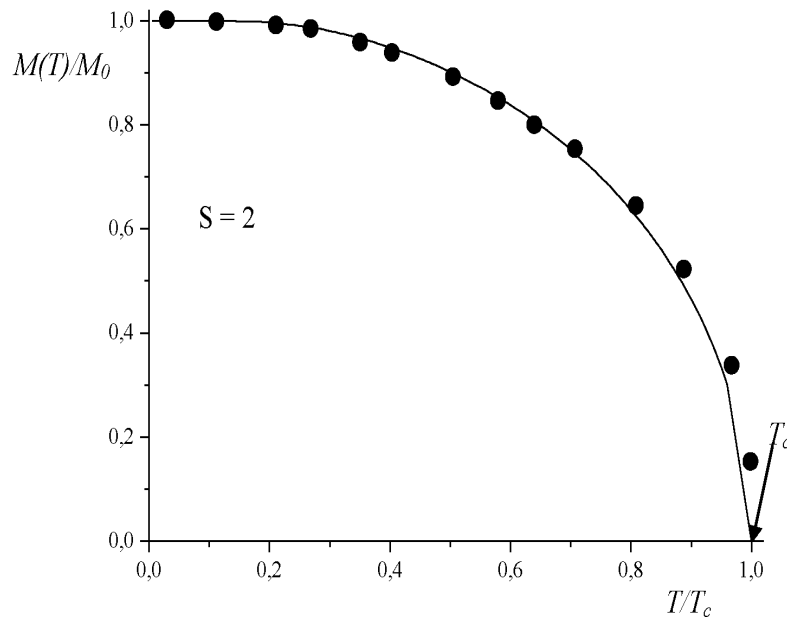
$$E_{raz} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \cos \varphi \quad (2.22)$$

где се сума обично проводи само по суседним електронима и где је φ -угао између суседних магнетних момената.

Знак интеграла размене зависи од електронске структуре атома и може бити позитиван или негативан. Када је позитиван ($J > 0$), тада ће суседни електрони тежити да оријентишу своје спинове у истом смеру (стање најниже енергије са паралелним спиновима) и ради се о феромагнетику, а ако је мањи од нуле ($J < 0$) онда је антиферомагнетник.

Енергија разменске интеракције може се одредити користећи утицај топлотног дејства на магнетно уређење датог једињења. При загревавању магнетних материјала, због хаотично топлотног кретања атома, нарушава се колинеарна

оријентација спинова магнетних момената атома, и како следи, спонтана магнетизација материјала се смањује у складу са *Brillouin*-овом функцијом (Сл.2.14) [75]. При достизању *Curie* температуре (T_c - у случају феромагнетика) спонтана магнетизација нестаје, то јест енергија хаотичног топлотног кретања атома постаје једнака енергији размене.



Слика 2.14. Зависност релативне магнетизације засићења гвожђа ($M(T)/M_0$) од температурног односа (T/T_c), где је M_0 – магнетизација засићење на $T = 0$ K; T_c – *Curie* температура.

2.3.2 Енергија магнетне анизотропије

Приликом разматрања магнетних особина материјала у нанокристалном стању важну улогу игра енергија магнетне анизотропије, повезана са различитим магнетним особинама система у различитим правцима.

Последица магнетне анизотропије је постојање једне или више оса дуж којих се кристал најлакше може намагнетисати. Због тога ове осе зовемо осама лаке магнетизације. Аналогно томе, осе дуж којих је најтеже намагнетисати кристал називају се осе тешке магнетизације. Разлика енергија, које је потребно утрошити за магнетизацију дуж тешке, односно лаке осе магнетизације, назива се енергија анизотропије.

Укупна енергија анизотропије система се састоји од четири компоненте: магнетокристалне анизотропија (анизотропија кристалне решетке); анизотропија облика (морфолошка анизотропија) повезана са геометриским обликом честице; анизотропија механичких напрезања која је резултат унутрашњих или спољашњих напрезања (нпр. због брзог хлађења или загревања узорка у спољашњем магнетном пољу) и разменска анизотропија која настаје код феромагнетне фазе са феромагнетним или антиферомагнетним омотачем. За наночестице највећу вредност имају енергија магнетокристалне анизотропије и анизотропије облика.

2.3.2.1 Магнетокристална анизотропија

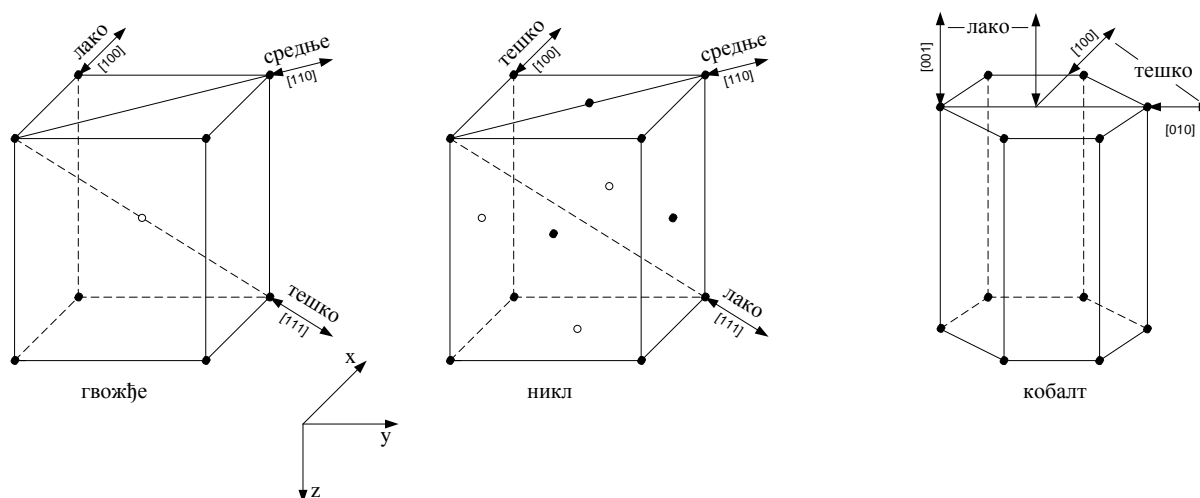
Магнетокристална анизотропија настаје због спин-орбиталних интеракција и доводи до пожељне ротације вектора магнетизације дуж појединих кристалографских праваца (лакких оса магнећења). Спин-орбитална интеракција је сопствена унутрашња интеракција која повезује спин електрона са орбиталним кретањем електрона, на коју такође имају утицаја суседни атоми и симетрија њиховог распореда у кристалу.

Магнетокристална анизотропија зависи само од природе материјала и не зависи од облика честица.

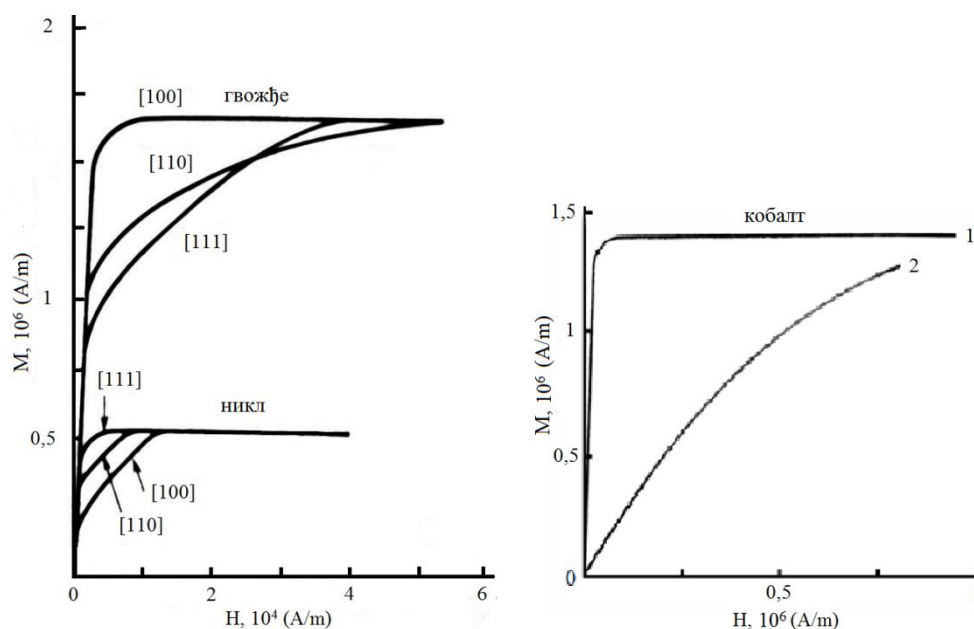
На пример, за кобалт, који има шестоугаону кристалну решетку, оса лаког магнећења је паралелна са осом „z“. У кубним системима (нпр. Fe и Ni), због симетрије, постоји неколико оса лаког магнећења. У овом случају, симетрија магнетокристалне анизотропије увек задржава симетрију кристалне структуре. Тако, у запремински центрираној кубној решетки α -Fe (BCC), оса лаког магнећења је паралелна са правцем [100] (ивице коцке) кристалне решетке, а у површински центрираној кубној решетки Ni (FCC), оса лаког магнећења је паралелна са правцем [111] дијагонале коцке (Сл.2.15).

На Сл.2.16 представљене су шематски криве магнећења феромагнетних кристала применом магнетног поља дуж оса лаког и тешког магнећења [56]. Примећујемо да се при великим пољима, у свим случајевима, постиже иста магнетизација засићења. Међутим, да би се постигла магнетизација засићења

дуж тешке осе магнећења, захтева се примена значајно већег спољашњег поља него при магнећењу узорка дуж осе лаког магнећења.



Слика 2.15. Смерови лаког, средњег и тешког магнећења у елементарној ћелији гвожђа (BCC), никла (FCC) и кобалта.



Слика 2.16. Криве магнећења феромагнетика дуж лаке и тешке осе магнећења.

Величина магнетне анизотропије се дефинише као рад који је потребан да ротира вектор магнетизације, од позиције паралелне са осом лаког магнећења до

правца спољашњег поља. Енергија магнетокристале анизотропије материјала је пропорционална подручју између кривих лаког и тешког магнећења (Сл. 2.16).

Тако енергија магнетне анизотропије, јединичне запремине E_a , постојеће кубне структуре α -Fe, се може изразити у смислу косинуса угла α_i између вектора магнетизације и кристалографских оса, изразом [56,74,79]:

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.23)$$

где се K_1 и K_2 називају првом и другом константом анизотропије. Константе анизотропије гвожђа при собној температури износе: $K_1=4,2 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^3$ и $K_2=-1 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^3$, а за никл су: $K_1=-4,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^3$ и $K_2=-2,3 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^3$.

Уочавамо да се енергија E_a појављује као парна функција косинуса правца, јер, и супротно по знаку, кристалографски правци су физички еквивалентни.

Горњи израз важи за све кубне кристале, а други део овога израза у већини случајева се може занемарити.

Затим, за сваки кубни кристал при $K_1 > 0$ енергија магнетне анизотропије је минимална у правцу [100], а при $K_1 < 0$ оси лаког магнећења одговара вектор кристалне решетке [111]. Износ допунске енергије, коју треба применити за магнетизацију узорка до засићења, имеђу праваца [111] и [100] кубне решетке је $\Delta K_{[111]-[100]} = K_1/3$, а за правце [110] и [100] је $\Delta K_{[110]-[100]} = K_1/4$.

Енергија анизотропије кобалта Co, јединичне запремине, који има хексагоналну структуру, је функција угла између вектора магнетизације и осе "z", тако да се може изразити као збир [74]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.24)$$

Вредност константе анизотропије кобалта при собној температури износи $K_1=0,41 \text{ J/cm}^3$ и $K_2=0,1 \text{ J/cm}^3$. Аналогно кристалој кубној симетрији, други део суме се обично занемарује и у случају хексагоналне решетке. При $K_1 > 0$ енергија магнетне анизотропије је минимална у правцу [001], а при $K_1 < 0$ оса лаког магнећења лежи у равни нормалној тим правцима.

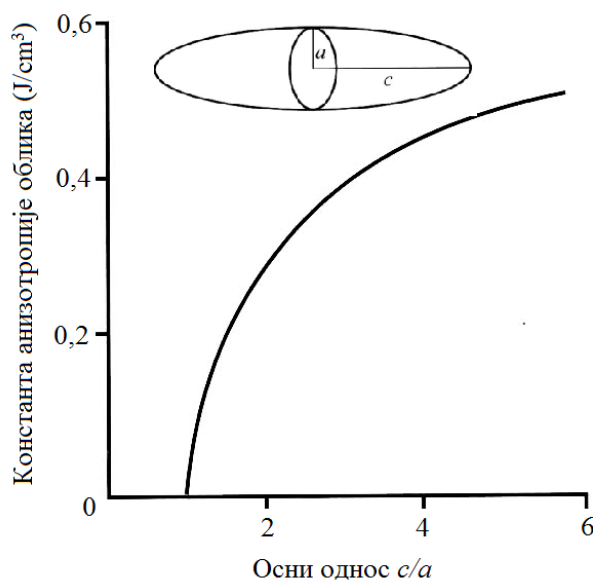
Напоменимо да у свим материјалима магнетокристална анизотропија опада са порастом температуре, и у близини T_c није доминанта у оријентацији магнетних домена.

На поликристалном узорку, који нема жељену оријентацију зрна, магнетокристална анизотропија ће бити веома слаба или чак потпуно одсутна због усредњавања вектора магнетизације у свим правцима. Истовремено, узорак који се састоји од несферичних зрна може имати и морфолошку анизотропију.

2.3.2.2 Анизотропија облика

На *Сл.2.17* је представљена зависност константе анизотропије облика од осног односа $t = c/a$ (фактора геометријске анизотропије) честице Co у облику издуженога елипсоида. Уочавамо да се константа анизотропије облика повећава са повећањем осног односа, док је за $c/a = 1$ (случај сферне честице), константа анизотропије облика "нула". Константа анизотропије облика је истог реда величине ($0,1 \text{ J/cm}^3$) као константа магнетокристалне анизотропије.

Промена анизотропије облика наночестица је један од главних инструмената усмерених ка промени коерцитивне силе материјала.

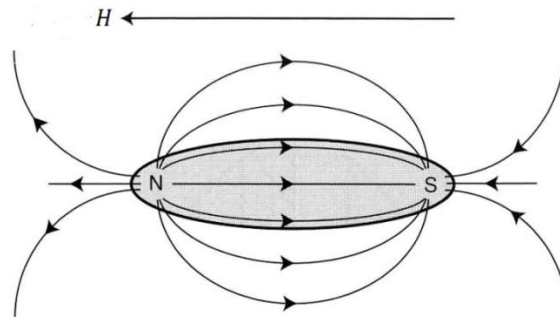


Слика 2.17. Зависност константе анизотропије облика од осног односа $t = c/a$ честице Co у облику издуженога елипсоида.

Мала одступања од сферног облика наночестица доводе до наглог повећања коерцитивне силе. Ефекат анизотропије облика је много јачи од ефекта

магнетокристалне анизотропије. Такво повећање фактора геометријске анизотропије гвожђа ($m = c/a$) до 1,1 одговара повећању магнетокристалне анизотропије за $0,28 \text{ J/cm}^3$. Даље увећање фактора геометријске анизотропије честица гвожђа од 1,1-1,5 доводи до повећања коерцитивне силе четири пута, а увећање фактора геометријске анизотропије до 5, додатно је дуплирање коерцитивне силе [1].

За разумевање ефекта анизотропије облика неопходно је размотрити концепцију демагнетишућег поља. Магнетисањем честице у спољашњем магнетном пољу H , доводи до појаве северног пола на једном крају и јужног пола на другом крају честице (Сл.2.18).



Слика 2. 18. Поље око честице.

При томе, поље унутар честице је усмерено насупрот вектора спољашњег магнетног поља, тј. унутрашње поље тежи да размагнетише супстанцу и због тога га зовемо демагнетишуће поље H_D . Демагнетишуће поље услед магнетизације узорка је директно пропорционално магнетизацији:

$$H_D = N_D M \quad (2.25)$$

где је N_D фактор демагнетизације који зависи само од облика узорка и правца магнетног поља. Резултати прорачуна фактора демагнетизације N_D за различите облике показују, да издужени узорци имају минимално N_D у правцу дуже осе честице, а максимално дуж краће осе честице. Тако да је ефективно поље H_{ef} , које делује у оквиру материјала, мање од примењеног поља за износ једнак демагнетишућем пољу, тј.:

$$H_{ef} = H - H_D \quad (2.26)$$

Када је H_D мало, величина ефективног поља H_{ef} дуж осе се изражава као:

$$H_{ef} = H - N_{D_{\parallel}} M = H \quad (2.27)$$

и већи део примењенога поља иде на магнетизацију узорка. Насупрот томе, дуж краће осе поље H_D је велико, зато је:

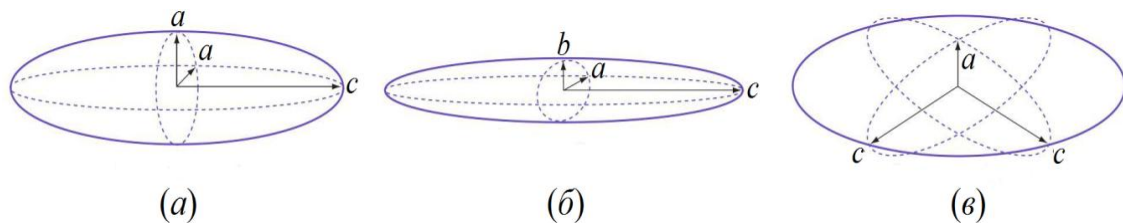
$$H_{ef} = H - N_{D_{\perp}} M \ll H \quad (2.28)$$

и већи део примењенога поља троши се на поништавање демагнетишућег поља. Сходно томе, узорак се лакше магнетише дуж дуж осе. Та особина анизотропије по облику доводи до широке примене у уређајима магнетног записа информација.

Магнетостатичка енергија (потенцијална енергија магнетизације) анизотропне честице у одређеном правцу одређује се формулом

$$E_D = 1/2 N_D M_s^2 \quad (2.29)$$

где је M_s магнетизација засићења материјала, N_D демагнетишући фактор у правцу магнетизације. Највеће интересовање за практичну употребу ефекта анизотропије облика у магнетним материјалима представља једнодимензионална и дводимензионална наноструктура, јер се њихови демагнетишући фактори могу израчунати теоретски. У наставку ћемо дати изразе за демагнетишуће факторе једноставне врсте анизотропних геометријских облика искривљених сфера (Сл.2.19).



Слика 2.19. Једноставне врсте анизотропних геометријских облика искривљених сфера: (а) Издужени сфероид; (а) Спљоштен елипсоид; (б) Спљоштен сфероид.

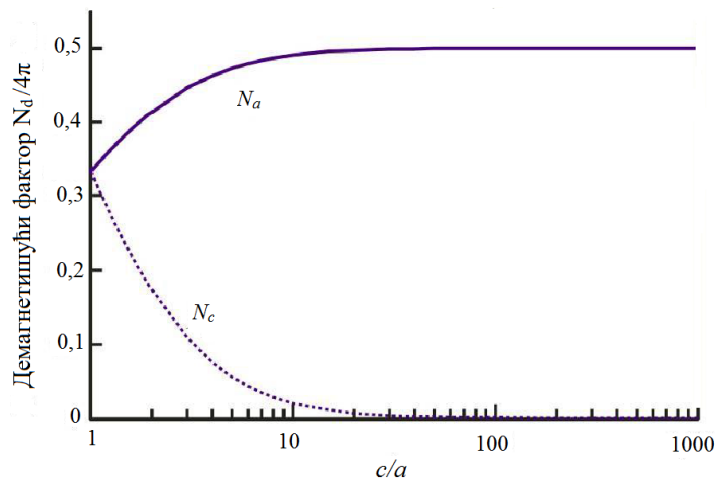
Треба напоменути да је таква рачуница могућа само у случају униформне магнетизације. Уопштено, за елипсоид са дужинама полуоса $c \geq b \geq a$, збир демагнетишућих фактора N_a, N_b, N_c , износи: $N_a + N_b + N_c = 4\pi$

Модел *издуженог сфероида* ($a = b \ll c$) на *Сл.2.19(а)* се може користити за прорачун демагнетишућег фактора нанонити и наношипки кружног попречног пресека. У том случају, такве наночестице имају једнаке демагнетишуће факторе без обзира на величину. Ако се однос дугих и кратких полуоса елипсоида односи као $m = c/a$, то ће демагнетишући фактори дуж полуоса бити:

$$N_a = N_b = 4\pi \frac{m}{2\sqrt{(m^2 - 1)}} \left[m - \frac{m}{2\sqrt{(m^2 - 1)}} \ln \left(\frac{m + \sqrt{(m^2 - 1)}}{m - \sqrt{(m^2 - 1)}} \right) \right] \quad (2.30)$$

$$N_c = 4\pi \frac{1}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{2\sqrt{(m^2 - 1)}} \ln \left(\frac{m + \sqrt{(m^2 - 1)}}{m - \sqrt{(m^2 - 1)}} \right) - 1 \right] \quad (2.31)$$

Зависност демагнетишућег фактора ($N_d/4\pi$) од фактора геометријске анизотропије честица ($m = c/a$) за издужени сфероид приказана је на *Сл. 2.20*.



Слика 2.20. Зависност демагнетишућег фактора од фактора геометријске анизотропије честица за издужени сфероид.

Спљоштени елипсоид ($a < b \ll c$) на *Сл.2.19(б)* служи за приближан прорачун магнетних својстава једнодоменских наноструктура са ромбоидним или

правоуглим попречним пресеком (нпр. нано-траке). У том случају демагнетишући фактори дуж праваца полуоса су:

$$N_a = 4\pi \frac{b}{a+b} - \frac{1}{2} \frac{ab}{c^2} \ln \left(\frac{4c}{a+b} \right) + \frac{ab(3a+b)}{4c^2(a+b)} \quad (2.32)$$

$$N_b = 4\pi \frac{a}{a+b} - \frac{1}{2} \frac{ab}{c^2} \ln \left(\frac{4c}{a+b} \right) + \frac{ab(a+3b)}{4c^2(a+b)} \quad (2.33)$$

$$N_c = 4\pi \frac{ab}{c^2} \left[\ln \left(\frac{4c}{a+b} \right) - 1 \right] \quad (2.34)$$

Спљоштени сфероид ($a \ll b = c$) на *Сл.2.19 (в)* је апроксимација приближног израчунавања демагнетишућих фактора дводимензионалних наноструктура (наноструктуре облика диска, наноплоче, слојевите наноструктуре итд.). Као и у случају издуженога сфероида, демагнетишући фактор спљоштеног сфероида не зависи директно од величине честице и дефинисан је искључиво односом полуоса елипсоида. Демагнетишући фактор израчунавамо по формули:

$$N_a = 4\pi \frac{m^2}{m^2-1} \left[1 - \frac{m}{\sqrt{(m^2-1)}} \arcsin \frac{\sqrt{(m^2-1)}}{m} \right] \quad (2.35)$$

$$N_b = N_c = 4\pi \frac{1}{2(m^2-1)} \left[\frac{m^2}{\sqrt{(m^2-1)}} \arcsin \frac{\sqrt{(m^2-1)}}{m} - 1 \right] \quad (2.36)$$

Треба напоменути да се демагнетишући фактори код цилиндра приметно мењају само при мањим односима његових полуоса, док се честице са односом $c/a > 10$ посматрају као нити бесконачне дужине. При томе демагнетишући фактор у правцу дуже осе елипсоида (оса лаког магнећења) је раван нули, а нормалној на њу (оса тешкога магнећења) је 2π . Енергија анизотропије облика за нанонити је :

$$K_u = \Delta E_D = E_{Da} - E_{Dc} = \pi M_s^2 \quad (2.37)$$

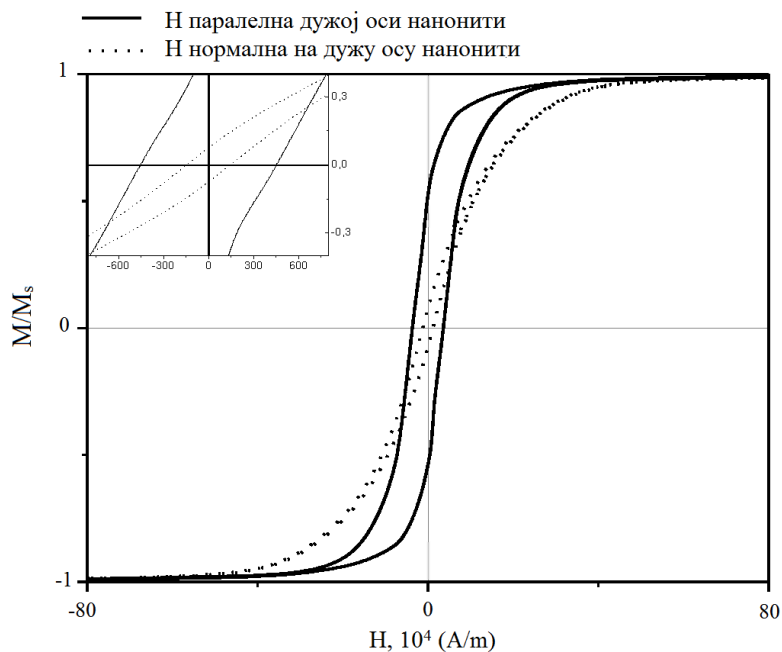
Максимална енергија анизотропије облика постиже се на нанонитима, који се састоје од уских сегмената феромагнетика облика диска, раздвојених слојевима дијамагнетног или антиферомагнетног материјала. У том случају

демагнетишући фактор $N_a = 4\pi$ дуж осе тешкога магнетисања (паралелан осе нанонити), а нормалан на њу $N_c = 0$ (оса лаког магнећења).

Одговарајућа енергија анизотропије система је: $\Delta E_D = E_{Da} - E_{Dc} = -2\pi M_s^2$

Очигледно је да величина спољашњег поља, коју је потребно применити да би се савладала енергија анизотропије и поставили магнетни моменти честица по правцу поља, зависи од фактора облика наночестица. Тако при магнећењу нанонити ($N_a = 2\pi$ и $N_c = 0$) дуж дуже осе, магнетизација засићење се постиже при малим пољима (~ 0), а за магнетизацију нанонити нормално на осу честице, неопходно је применити поље веће од $2\pi M_s$.

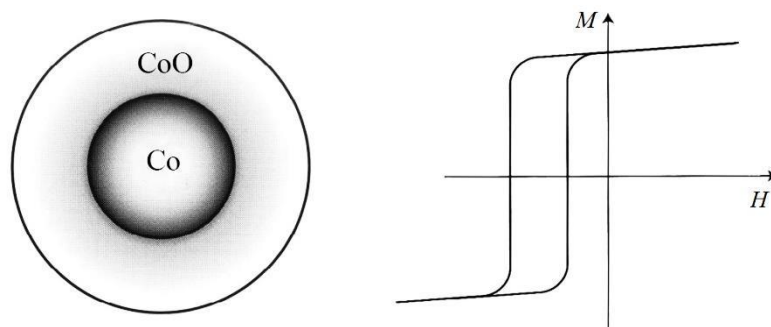
Експериментална истраживања магнетисања нанонити никла пречника 50 nm показују, да при паралелној оријентацији осе честице и примењеног магнетног поља, петља магнетног хистерезиса је готово правоугаона, а при нормалној оријентацији приметно је растегнута (Сл.2.21). Благи нагиб петље хистерезиса у првом случају очигледно је условљен магнето-диполном интеракцијом и присуством структурних дефеката. У другом случају магнетизација засићења је при много већим спољашњим пољима [$24\text{-}32 (10^4 \text{ A/m})$], што је добро усаглашено са теоријским израчунатом вредности $2\pi M_s = 24,2 (10^4 \text{ A/m})$.



Слика 2.21. Експерименталне криве магнећења нанонити никла дужине $\sim 5 \mu\text{m}$ и пречника $\sim 50 \text{ nm}$ у зависности од јачине спољашњег поља.

2.3.2.3 Разменска анизотропија

Разменска анизотропија настаје при директном контакту феромагнетне фазе са другим феромагнетиком, феримагнетиком или антиферомагнетиком.



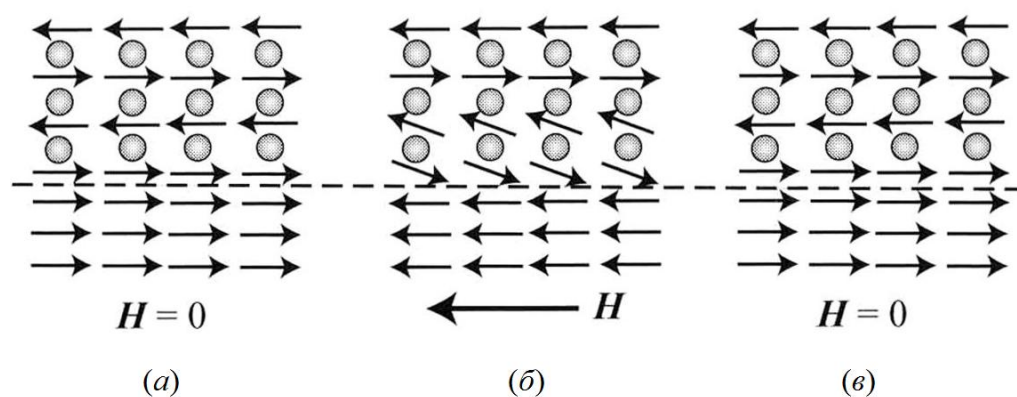
Слика 2.22. Честица “језгро у омотачу” са феромагнитним језгром Co и облогом антиферомагнетнога CoO и типични пример петље хистерезиса система са разменском анизотропијом.

Разменска интеракција на граници два материјала обично доводи до појаве пожељних праваца вектора магнетизације феромагнетне фазе. Таква анизотропија се обично дешава у наноматеријалима типа “језгро у омотачу”, где се, захваљујући оксидацији површине наночестице, формира спој две врсте магнета. Разменска анизотропија је била откривена пре 40 година у једнодоменским феромагнетним честицама кобалта обложених антиферомагнетиком CoO (Сл.2.22).

Узорци Co/CoO , охлађени без присуства спољашњег поља (режим *ZFC-zero field cooled*), су имали нормално хистерезисно понашање. За то време, при хлађењу, у пољу (*FC*) примећују се промене на хистерезисној петљи. Коерцитивна сила узорка охлађеног у пољу је већа у односу на коерцитивну силу узорка охлађеног без присуства поља, а величина зависи од јачине примењеног поља. Приметне промене на петљи хистерезиса, при хлађењу узорка у режиму *FC*, су последица чињенице да магнетни моменти јона Co у првом слоју CoO реагују са магнетним моментима метала Co и усмеравају се паралелно, при чему се поредак задржава чак и при престанку поља. При хлађењу без поља, магнетни моменти се распоређују случајно, што доводи до нормалног понашања система.

На *Сл.2.23(a)* приказано је паралелно уређивање спинова јона кобалта у слоју феромагнетног кобалта (црне стрелице) са првим редом спинова оксид кобалтног слоја CoO (наизменични редови стрелица и кружића). Након примене супротно усмереног поља, спинови метала Co се ротирају, док ротацију спинова оксида кобалта (CoO) спречава висока магнетокристална анизотропија (*Сл.2.23(b)*). Тако да за промену правца магнетизације у супротном смеру треба веће спољашње поље.

После престанка спољашњег поља, Co на површини CoO утиче на спинове метала Co и враћа их у претходни положај.



Слика 2.23. Понашање антиферромагнетика у системима с разменским интеракцијама.

У савременим уређајима феромагнетни материјал обложен слојем антиферромагнетика се користи ради стабилизације вектора магнетизације.

2.3.2.4 Анизотропија механичких напрезања

Анизотропија механичких напрезања, или индукована магнетна анизотропија настаје у правцу механичких утицаја на супстанцу. Овај тип анизотропије се одређује присуством унутрашњег или спољњег напрезања и може настати као последица брзог хлађења; дејства спољашњег притиска; грејања узорака у магнетном пољу; пластичним деформацијама или излагањем радијацији. Употребом таквих ефеката ствара се огроман потенцијал у магнетном инжењерингу. Од избора услова и начина обраде материјала могуће су

варијације, како величине саме анизотропије, тако и правца осе лаког магнећења.

2.3.3 Магнетоеластична енергија

Магнетоеластична енергија (E_{mgs}) је узрокована чињеницом да при магнетизацији кристала долази до његове спонтане деформације и резултат тога је нарушавање симетрије кристала. Овај феномен познат је у литератури као магнетострикција због чињенице да се укупна енергија кристала (E_M) смањује због деформацијом изазваних промена енергија E_{raz} и E_{anz} . Појава деформације истовремено доводи до повећања еластичне енергије, тако да резултујуће стање одговара равнотежи између тежње за смањењем енергије магнетног стања и повећањем енергије на рачун дејства еластичних сила.

2.3.4 Енергија диполне интеракције

Енергија интеракције (E_{int}) између феромагнетитних или ферримагнетних честица, карактерише не-нулти укупни магнетног момент (\mathbf{m}_i), због тзв дипол-диполног дејства:

$$E_{int} = \sum_{i < j} \frac{r_{ij}^2 (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{m}_i \cdot H_i, \quad (2.38)$$

гдје је: r_{ij} – радијус вектор између i –тог дипола и j –тог дипола, а H_i – диполно магнетно поље, створено диполима на месту локације i –тог дипола.

Пошто величина диполне интеракције полако опада са растојањем, у овом изразу мора се узети у обзир утицај свих дипола у посматраном систему. За антиферомагнетне честице имамо практично потпуно компензован магнетни момент ($\mathbf{m}_i \approx 0$), па је главни допринос у E_{int} узрокован интеракцијом атома на површинама честица.

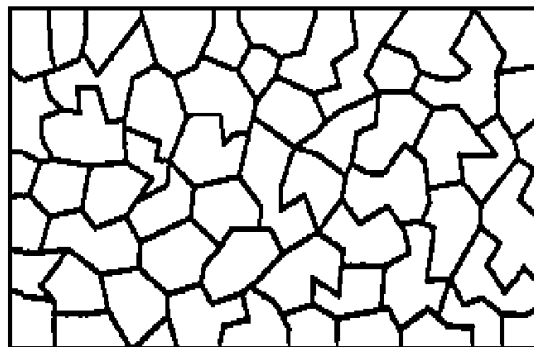
Овакав вид интеракције представља значајну улогу у објашњењу феномена феромагнетизма и суперферомагнетизма феромагнетних микрочестица.

2.4 Доменска структура магнетних честица

Ако израз (2.19) за магнетну енергије E_M узима у обзир само допринос од енергије размене E_{raz} , то би се енергијски више погодним показало стање са униформном спонтаном магнетизацијом, имајући исти правац у свим тачкама магнетне честице.

Међутим, ако узмемо и остала разматрања више фактора у E_M , то магнетни равнотежни систем мора задовољити услов минималне укупне слободне енергије. Због тога се испоставило да у свим случајевима, осим ултра малих феромагнетних честица или веома танких филмова, енергетски је повољније формирање доменске структуре.

Егзистенција доменске структуре се може лако експериментално доказати. Метод прашкастих фигура, који је развио Битер, се састоји у томе да се на фино изглачану површину феромагнетика нанесе колоидална суспензија финог феромагнетског праха (нпр. магнетита), чија зрнца имају пречнике мање од $1 \mu m$ [56]. Због постојања јаким локалних магнетних поља на границама домена, око граница домена се скупљају честице праха и образују фигуре које одговарају облику домена и могу се запазити микроскопом (Сл.2.24).



Слика 2.24. Изглед доменске структуре код феромагнетика.

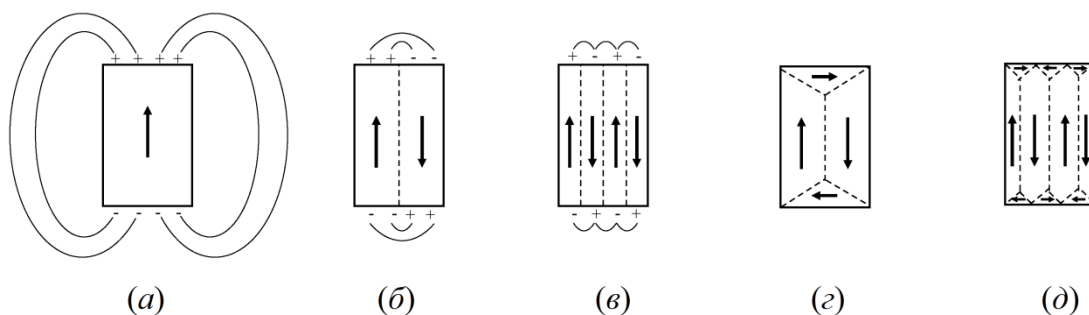
Магнетни домен је област супстанце у којој су магнетни моменти свих атома оријентисани у једном правцу. Унутар домена вектор магнетизације је

оријентисан дуж правца осе лакога магнећења, који је одређен условом минимума енергије E_{anz} и E_{mgs} . У већини случајева преовладава магнетокристална анизотропија, при чему у кубним кристалима постоји много правца лакога магнећења, док у једноосних један, када је $K_1 > 0$.

При формирању домена основну улогу игра енергија демагнетизације, која је повезана са постојањем магнетних полова на површини честица. Посматрајмо квадратни једнодоменски узорак на *Сл.2.25(a)*. На крајевима тог једнодоменског узорка се формирају магнетни полови, док у простору око њега се јавља магнетно поље. Пошто се поље око узорка јавља као последица магнетизације узорка, то поље зовемо демагнетишуће поље. Последица тог поља је велика вредност магнетне енергије ове конфигурације:

$$E_M = \left(\frac{1}{8\pi}\right) \int H^2 dV \quad (2.39)$$

Ако се узорак подели на два домена са антипаралелним магнетизацијама *Сл.2.25(б)*, магнетна енергија демагнетишућег поља се смањује за половину. При формирању N домена, енергија демагнетизације се смањује N пута у односу на оригиналну вредност. За расподелу домена као што су на *Сл.2.25(г)* и *2.25(д)*, магнетна енергија је једнака нули. У тим случајевима границе троугаоних призматичних домена у близини спољашњих површина кристала заклапају једнаке углове (45°) са магнетизацијом у правоугаоним доменима. Компонента магнетизације нормална на границу мења се континуално кроз границу па не постоји магнетно поље повезано са магнетизацијом. Коло флукса се затвара у унутрашњости кристала па одатле потиче израз *затварајући домени* [56].

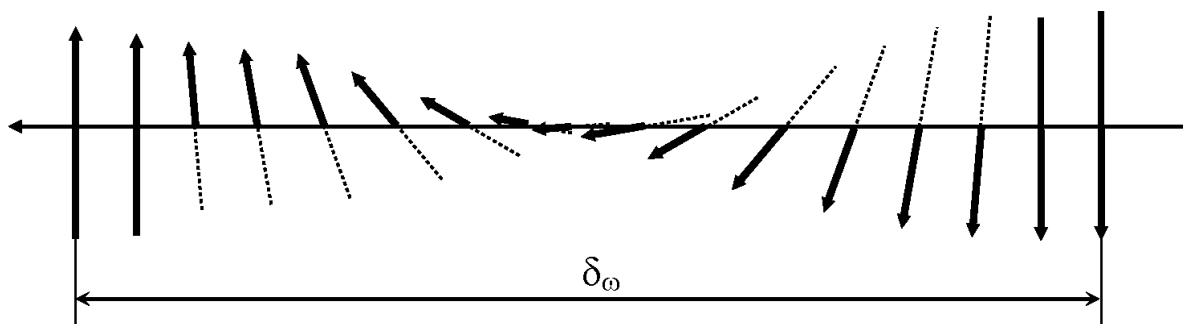


Слика 2.25. Порекло домена.

Промена правца магнетизације при прелазу из једне области у другу не долази нагло, него се готово непрекидно распоређује на великом броју атомских равни [57]. Као резултат тога, између суседних феромагнетних области постоји одређени прелазни слој, који се зове доменски зид (Блохова граница), а има карактеристичну дебљину и енергију формирања. У овом слоју вектор магнетизације постепено ротира од правца лаке магнетизације првог домена до правца лаке магнетизације другог домена (Сл.2.26).

Пошто су у доменском зиду спинови суседних атома закрнути, један у односу на други, и вектор магнетизације одступа од правца лаке магнетизације, следи пораст како енергије размене (E_{raz}) тако и енергије магнетне анизотропије (E_{anz}).

За то време, док силе размене настоје да смање угао између суседних спинова и самим тим повећају дебљину границе, анизотропија настоји да смањи дебљину и смањи број спинова, који су одступили од лаког правца магнетизације. Тако је дебљина доменског зида одређена компромисом између две узајамно супротне тенденције [56,68,69].



Слика 2.26. Промена оријентације атомских магнетних момената унутар доменског зида (δ_{ω} - дебљина доменског зида.)

За квантитативни опис процеса, који настаје на граници између два домена, користимо израз (2.22). Ако ову релацију схватимо класично, тј. као скаларни производ вектора спина, тада ће енергија међусобно закрнутих спинова за угао φ бити $E_{raz} = -2J S^2 \cos \varphi$. Пошто је угао у доменском зиду између суседних спинова мали, можемо заменити тригонометриску функцију „ $\cos \varphi$ ” са „ $1 - 1/2 \varphi^2$ “. Ако узмемо за „нулти ниво“ енергију основног стања $E_{raz} = -2J S^2$ (паралелан распоред спинова, $\varphi = 0$), тада енергија размене пара спинова, који

се налазе под неким малим углом један према другом, се може написати као $E_{raz} = J S^2 \varphi^2$.

Пошто при преласку из једног домена на други правац спина се мења супротно, тј. укупна промена смера спина је једнака π радијана и састоји се из N узастопних малих ротација под истим углом (N -број атомских равни које сачињавају доменски зид), тада је угао суседних спинова у доменском зиду π/N , а енергија размене од пара суседних спинова је једнака $E_{raz} = J S^2 (\pi/N)^2$. Укупна енергија низа од $(N + 1)$ атома је N пута већа:

$$NE_{raz} = J S^2 \pi^2 / N \quad (2.40)$$

Из овога задњег израза закључујемо да се енергија размене смањује што је дебљи доменски зид.

Као што је већ поменуто, доменски зид би бесконачно повећавао дебљину да га у томе не спречава магнетокристална анизотропија, што ограничава дебљину прелазног слоја. Ако су магнетизације суседних домена у смеру оса лаке магнетизације, тада ће унутар зида неки спинови гледати у смеру оса тешке магнетизације, па што је зид дебљи, њих је више и енергија анизотропије расте. Може се претпоставити да је удео енергије E_{anz} , повезане са доменским зидом, приближно пропорционалан његовој дебљини.

Посматрајмо зид паралелан страни коцке просте кубне решетке, који раздваја домене магнетизоване у супротним смеровима. Желимо да одредимо број N атомских равни које садржи зид.

Енергија по јединици површине зида је једнака збиру доприноса од енергије размене и енергије анизотропије:

$$E_M^{(зида)} = NE_{raz} + E_{anz} \quad (2.41)$$

За сваки линијски низ атома нормалан на раван зида енергија размене је приближно дата са изразом (2.41). По јединици површине постоји $1/a^2$ таквих низова, где је a константа решетке [56]. Енергију анизотропије дефинишимо производом константе анизотропије помножене дебљином зида $N \cdot a$ или дато изразом $E_{anz} = K N a$. У том случају магнетна енергија $E_M^{(зида)}$ по јединици површине доменског зида, из релације (2.41), можемо приближно написати:

$$E_M^{(зида)} \approx \frac{J S^2 \pi^2}{N a^2} + K N a \quad (2.42)$$

Овај израз је минималан када је:

$$dE_M^{(\text{зида})}/dN = 0 = - (J S^2 \pi^2 / Na^2) + Ka \quad (2.43)$$

Из релације (2.43) можемо писати да је број атомских равни унутар зида:

$$N = \sqrt{\frac{J S^2 \pi^2}{Ka^3}} \quad (2.44)$$

У том случају, укупна енергија доменског зида јединичне површине је једнака:

$$E_M^{(\text{зида})} = 2\pi \sqrt{\frac{K J S^2}{a}} \quad (2.45)$$

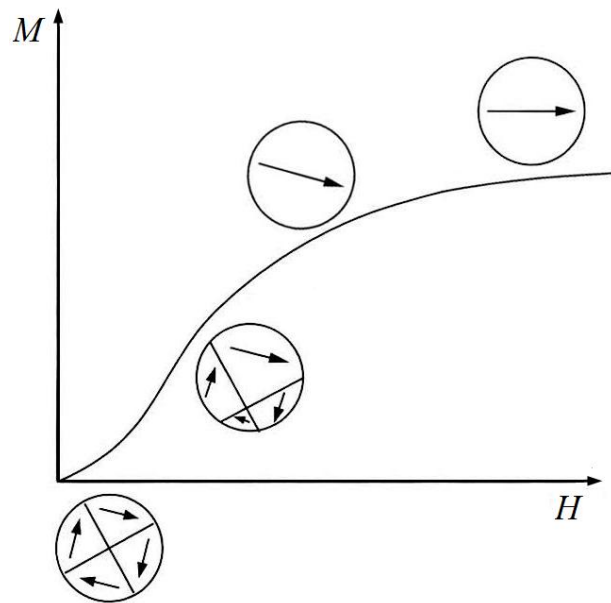
На пример, за гвожђе α -Fe, при чему је површина домена зида паралелна кристалографској равни (100), процењени ред величине је $N \approx 300$ и $E_M \approx 1 \cdot 10^{-7} (J/cm^2)$

2.5 Магнетни хистерезис

Пре уношења узорка у магнетно поље, магнетни моменти у појединим доменима су оријентисани у правцу осе лаког магнећења, али је због хаотичне оријентације кристалних оса, макроскопска намагнећеност узорка једнака нула. Када се феромагнетик изложи дејству спољашњег магнетног поља, чији се интензитет постепено повећава, долази до промене величине и оријентације магнетних домена. Механизам магнећења макроскопски ненамагнетисаног материјала постављеног у променљиво спољашње магнетно поље (на температури испод Киријеве тачке) је релативно сложен и одвија се у више фаза.

Првобитна крива магнећења феромагнетика са шематским приказом промене доменске структуре при сваком кораку магнетизације приказана је на *Сл.2.27*.

На *Сл.2.27* примећујемо да су у демагнетизованом стању домени распоређени насумично па је средња магнетизација једнака нули. При примени магнетног поља, домен, чији је вектор магнетизације усмерен у правцу спољашњег магнетног поља, почиње да расте на рачун других домена захваљујући померању доменских зидова. Будући да је код првог корака магнетизације померање зидова реверзибилно, то при уклањању поља, магнетизација пролази исти пут и материјал се враћа у демагнетишуће стање.



Слика 2.27. Промена доменске структуре у процесу магнећења феромагнетних материјала.

Постепеним повећавањем спољашњег (примењеног) поља долази се до потпуне елиминације доменских зидова у узорку и образовања једнога домена, код кога ће магнетизација бити усмерена дуж осе лакога магнећења. Даљи раст магнетизације настаје само путем ротације вектора магнетног момента од правца осе лаког магнећења у правцу примењеног поља. Када се смер вектор магнетног момента поклопи са правцем примењеног поља, тада долази до магнетизације засићења M_s . Код кристала са високом магнетокристалном анизотропијом за постизање магнетизације засићења потребна су велика поља.

При смањењу спољашњег магнетног поља, вектор магнетног момента честице враћа се у положај дуж осе лаког магнећења и магнетни момент, у правцу паралелном примењеном пољу, се смањује. Обзиром да ротација магнетног момента у овом кораку није повезана са померањем доменских зидова, то је овај процес потпуно реверзибилан. Даљим смањивањем примењеног поља, демагнетишуће поље у узорку иницира повећање првобитног броја магнетних домена, узрокујући делимичну демагнетизацију узорка.

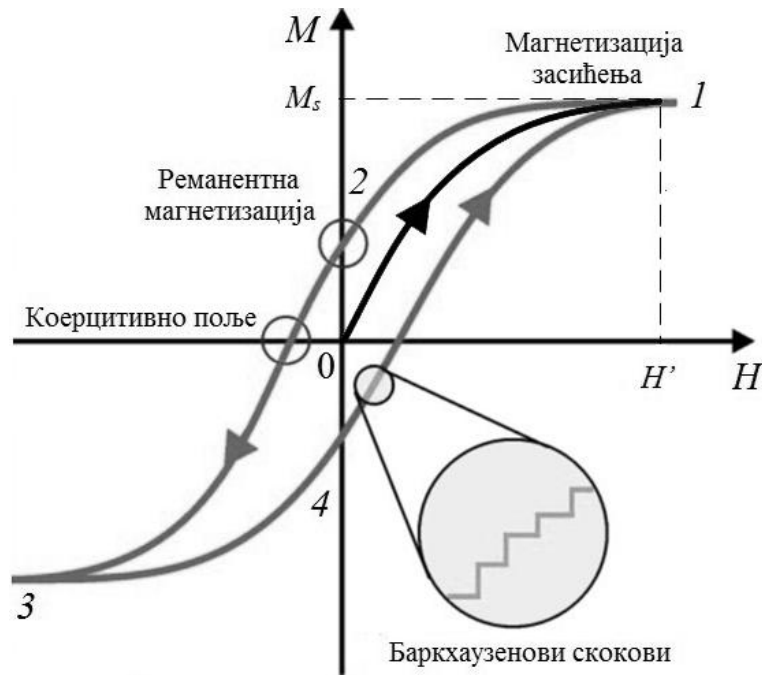
Међутим, због расејања енергије на дефекте решетке, доменски зидови не враћају се у првобитну позицију, при чему крива магнећења испољава

хистерезисно понашање, а узорак остаје намагнетен и даље при потпуном уклањању спољашњег поља. Та заостала магнетизација при потпуном уклањању спољашњег магнетног поља назива се реманентна магнетизација M_r (Сл.2.28). Да би реманентну магнетизацију довели на нулу, потребно је применити додатно поље у супротном смеру, које се дефинише као коерцитивна поље или коерцитивна сила H_c . Даљим повећавањем примењеног поља магнетизација постаје негативна, а код довољно великог поља у супротном смеру честица улази у засићење. Како би се циклус завршио, поље морамо смањити до нуле и тада ћемо имати негативну реманентну магнетизацију $-M_r$. Променом смера поља у првобитни смер, негативна реманентна магнетизација ће нестати при вредности поља H_c . Даљим повећавањем поља опет ће честица доћи до магнетизације засићења. Такав циклус можемо понављати бесконачно пута, с тим што хистерезисна петља више никада неће проћи кроз координатни почетак. Значи првобитна крива магнетизације креће се по правцу 0-1 а хистерезисна крива ће се затварати по правцима 1-2-3-4-1, Сл.2.28 [71].

Нереверзибилан процес померања граница домена на централном стрмом делу карактеристике магнетизације не тече континуално, већ се одиграва дисконтинуално у малим скоковима. Ово има за последицу микроскопски скоковите промене магнетизације, познате под именом Баркхаузенев ефекат.

Закључујемо да слободно кретање доменских зидова спречавају дефекти решетке или дислокације, а интегрисана магнетостатичка енергија, којом управљају несавршености кристала, узрокују хистерезис магнетних особина и одређују коерцитивну силу материјала.

На Сл.2.28. приказана је петља хистерезиса феромагнетика при промени спољашњег поља од H_{\square} до $-H_{\square}$, тј. крива зависности $M = f(H)$. Карактеристика ове криве је да графички показује заостајање процеса демагнетисања од смањења спољашњег поља. То заостајање показује, да се енергија, коју је стекао феромагнетик при магнетизацији, не губи у потпуности при демагнетисању, него само један њен део. Величина магнетне енергије изгубљене у току пуног циклуса је пропорционална површини коју обухвата петља хистерезиса.

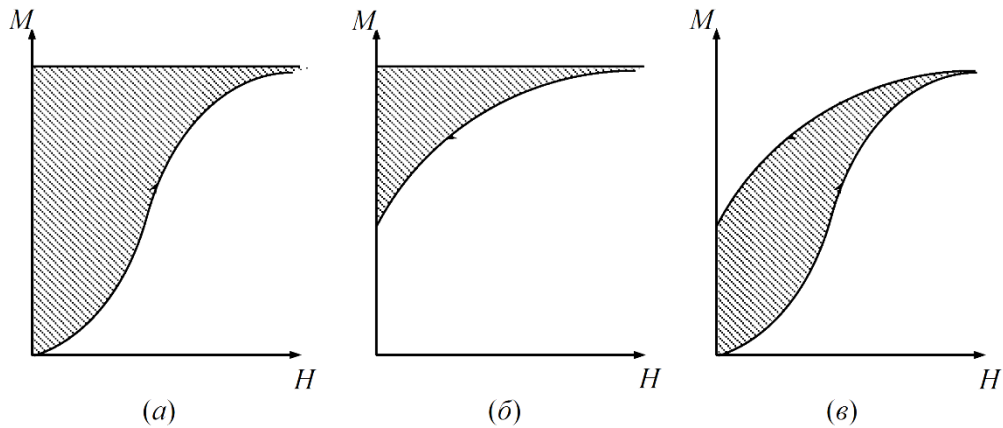


Слика 2.28. Хистерезисна петља феромагнетика.

Претпоставимо да се узорак феромагнетика магнетише од стања $H = 0$ и $M = 0$. Магнетна енергија акумулирана у узорку при повећању поља $H = 0$ до $H = H_{\square}$ биће одређена следећим изразом:

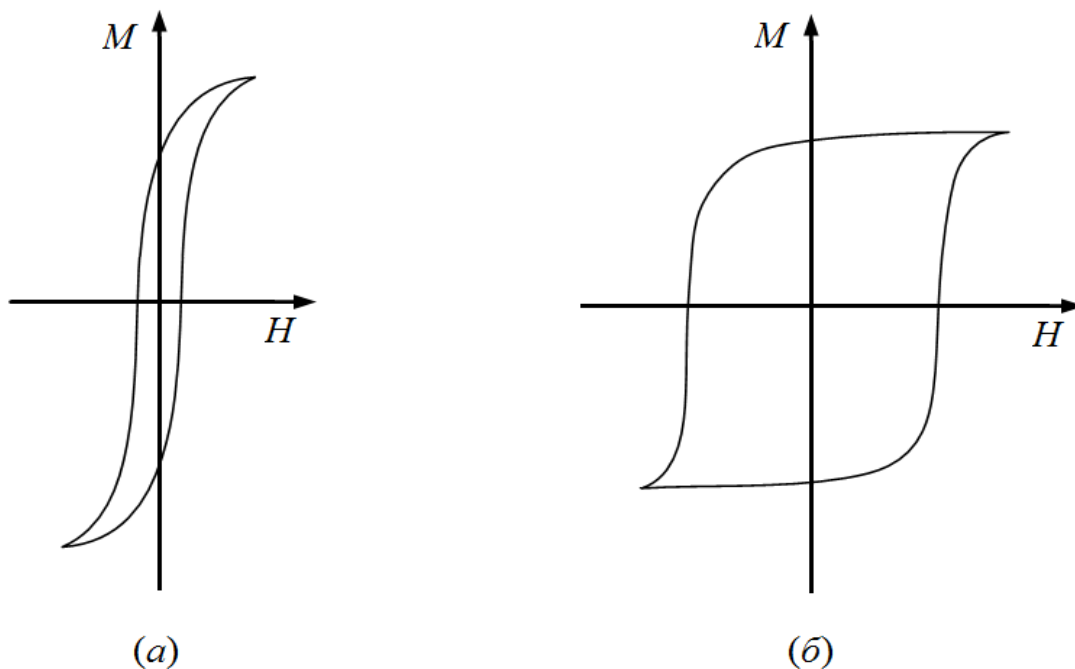
$$E = \int_0^{H_{\square}} \mu H(M) dM \quad (2.46)$$

Када H_{\square} достигне одговарајућу вредност при којој је долази до zasiћења, укупна акумулирана енергија је пропорционална површини осенченог дела на Сл.2.29(а). Када поље H опадне до нуле, крива која описује промену магнетизације је приказана на Сл.2.29(б), а потенцијална енергија, ослобођена при демагнетизацији, пропорционална је површини осенченој на том графику. Енергија, акумулирана у узорку као резултат тога процеса, пропорционална је разлици те две површине, тј. осенченој површини на Сл.2.29(в). Да би показали да је губитак енергије при пуном циклусу пропорционалан површини петље хистерезиса, потребан је сличан прорачун за преостале делове петље. Тако, крива хистерезиса је веома важна карактеристика магнетног материјала јер омогућава да се израчуна губитак енергије у уређајима у којима се користе ови материјали.



Слика 2.29. Осенчене области криве магнетисања, одговарају: (а) енергији магнећења; (б) део енергије која се враћа након демагнетизације узорка; в) губитаку енергије.

Ако магнетике које користимо за трансформаторе, електромоторе, итд., изложимо дејству променљивог магнетног поља високе фреквенције и промени магнетизације много пута у секунди, то ће довести до великог загревања раднога тела и великих губитака енергије на рачун њеног расејања на дефектима решетке [73].



Слика 2.30. Типичан изглед хистерезисне петље за: (а) меке магнетике и (б) тврде магнетике.

У вези са коришћењем магнетика у електромоторима неопходно је минимизовати површину петље хистерезиса и коерцитивну силу материјала. Такве магнетике називамо меки магнетни материјали. Са друге стране, за коришћење магнетика за сталне магнете, уређаје за складиштење података или делове система за велика поља, потребна је велика коерцитивна сила и магнетизација засићења. Такве магнетике зовемо тврдим магнетцима. Гранична вредност коерцитивне силе између тврних и меких магнетних материјала је 800A/m [54].

2.6 Губици у магнетном материјалу

Када се магнетни материјал нађе у променљивом магнетном пољу, долази до појаве губитака енергије који доводе до загревања узорка. Укупни активни губици у магнетном материјалу резултат су губитака услед вихорних струја и хистерезиса и уобичајно се приказују по јединици масе, $P_S(W/kg)$. Ови губици су двојачко штетни јер погоршавају степен искоришћења уређаја, а доводе и до штетног повећања температуре.

Губици услед хистерезиса су повезани са појавом магнетног хистерезиса и процесом неповратног померања граница домена. Ови губици су пропорционални површини хистерезисне петље и директно зависе од фреквенције променљивог поља.

Снага губитака услед хистерезиса по јединици масе (P_H), према емпиријској формули коју је предложио *Steinmetz*, износи:

$$P_H = \eta f B_s^n \quad (2.47)$$

где је: η - *Steinmetz*-ов фактор, који карактерише сваки магнетни материјал у погледу његовог хистерезисног циклуса; f - учестаност; B_s - максимална индукција. Зависно од вредности B_s , вредност коефицијента n се креће између 1,6 и 2 ($n = 1,6$ за $0,1 T < B_s < 1 T$; $n = 2$ за $B_s < 0,1 T$ и $B_s > 2 T$)[53].

Снага губитака услед вихорних струја по јединици масе (P_V) дата је изразом:

$$P_V = \sigma f^2 B_s^2 \quad (2.48)$$

где величина σ карактерише електричну проводност:

$$\sigma = k \frac{d^2}{\rho} \quad (2.49)$$

при чему су: k - константа карактеристична за сваки материјал; d - дебљина лима; ρ - специфични електрични отпор.

Укупна снага губитака (P_S) у магнетном материјалу (за $n = 2$) износи:

$$P_S = P_H + P_V = B_s^2(\eta f + \sigma f^2) \quad (2.50)$$

и најчешће се даје у ватима по килограму материјала (W/kg).

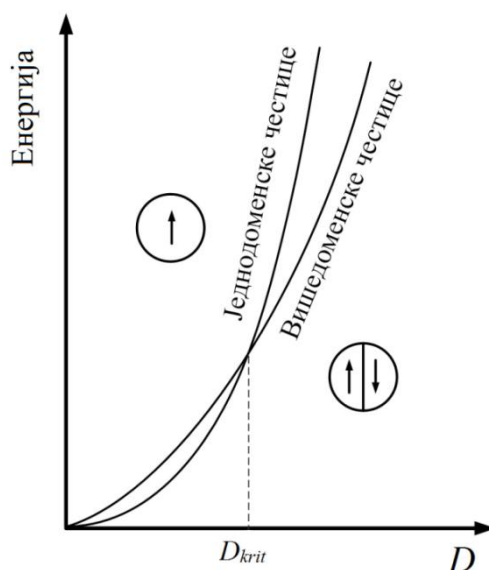
При раду у променљивим магнетним пољима, а у циљу смањења губитака услед хистерезиса, користе се материјали са врло уском хистерезисном петљом и малим коерцитивним пољем.

Губици услед вихорних струја се снижавају коришћењем материјала са већим специфичним електричним отпором и лимовима мале дебљине, који су међусобно изоловани. Код масивних материјала, нпр. челика, повећање специфичног отпора постиже се легирањем са силицијумом. Изоловање танких лимова се постиже њиховом оксидацијом или премазивањем електроизолационим лаком. Код прашкастих материјала повећање специфичног електричног отпора постиже се тако да се честице праха такође облажу електроизолационим средством. На пример, језгра телекомуникационих трансформатора се често праве пресовањем феромагнетног праха, чија су зрнца међусобно изолована помоћу везивне масе, па се тиме постиже висока специфична електрична отпорност. Феромагнетици за градњу телекомуникационих трансформатора морају да задовоље посебне услове јер преносна карактеристика ових трансформатора мора да буде линеарна. Петља хистерезиса мора да буде што ужа, а њене гране што правије.

За градњу перманентних магнета и делова магнетних кола једносмерних машина у којима се поље не мења, особине као што су линеарност и велика специфична отпорност практично немају никаквог значаја. Феромагнетици за перманентне магнете треба да имају што је могуће већу реманентну индукцију и веће коерцитивно поље јер производ ових величина представља меру квалитета за ову сврху. Очигледно да овај услов задовољавају само тврди магнетици.

2.7 Једнодоменске честице

Структура масивног феромагнетног материјала се састоји од магнетних домена који настају као резултат постизања стања минималне енергије [81]. Унутар једног домена сви диполни моменти су потпуно усмерени дуж једног правца. Формирање домена је процес условљен балансом магнетостатичке енергије (диполна или демагнетишућа) и енергије потребне за формирањем доменских зидова (граница између домена). Магнетостатичка енергија је директно пропорционална запремини домена, док је енергија потребна за формирање доменских зидова пропорционална површини домена. Смањењем димензије узорка смањују се и вредности обе енергије које условљавају промене структуре, броја и ширине доменских зидова. Димензије вишедоменске честице се могу смањити све дотле док се не дође до критичне вредности величине домена D_{krit} , када формирање доменских зидова више није енергетски повољно и честица постаје једнодоменска.

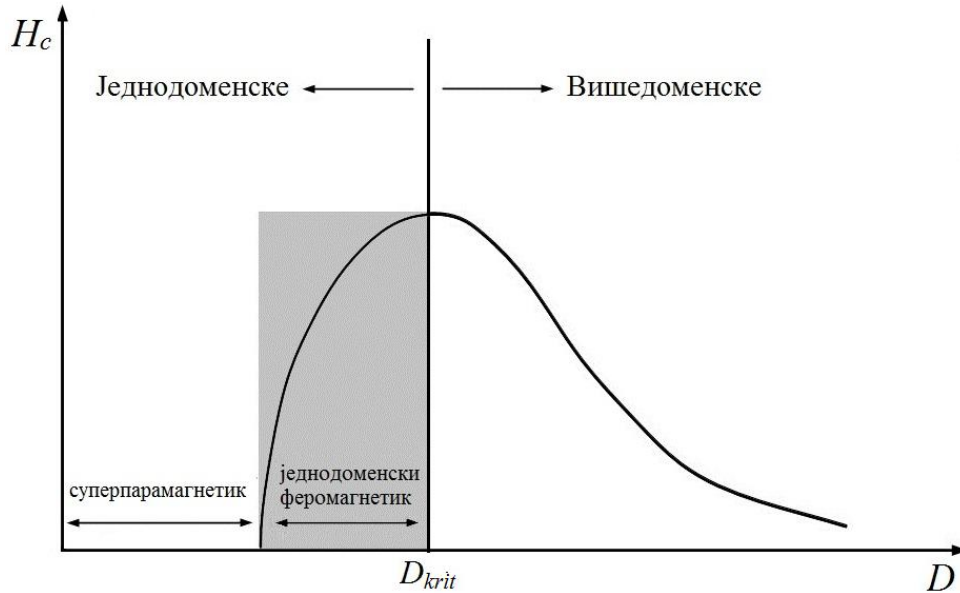


Слика 2.31. Релативна стабилност једнодоменских и вишедоменских честица.

Зависност коерцитивне силе од димензије честице приказана је на Сл.2.32.

При смањењу димензија вишедоменских честица, покретљивост доменских зидова се значајно смањује што резултира растом коерцитивне силе. Ово се наставља све дотле док честице не достигну једнодоменску димензију, што

одговара максималној коерцитивној сили $H_{c,max}$. Испод те критичне димензије D_{krit} , формирање доменских зидова је енергетски неповољно и промена магнетизације може доћи због кохерентне ротације свих спинова у честици или због формирања зидова у примењеном пољу [2,82,83].



Слика 2.32. Зависност коерцитивне силе од димензије честице.

Критична димензија честице D_{krit} , при којој се достиже $H_{c,max}$ приближно се исказује једначином:

$$D_{krit} \approx \frac{0,95}{M_S} \sqrt{\frac{10 \gamma B}{aN_d}} \quad (2.51)$$

где је: M_S - магнетизација засићења; $\gamma = 1/2$ - примитивна, $\gamma = 1$ - запремински центрирана и $\gamma = 2$ - површински центрирана решетка; $B = z^2 J$ - параметар енергије размене, z - број некомпензованих спинова атома; J - разменски интеграл; a - константа кристалне решетке; N_d - демагнетишући фактор једнодоменског елипсоида дуж краће осе.

Заменом бројних вредности у једначину добићемо максимални критични радијус једнодоменске честице. На пример, процена критичних димензија (D_{crit}) сферних честица за Fe, Co и Ni износи 14 nm, 70 nm, 50 nm, односно код једнодоменских Fe_3O_4 и $\gamma - Fe_2O_3$ - 128 nm, 166 nm [84].

2.7.1 Енергетске баријере једнодоменских честица

Познато је да материјали нису изотропни, тако да смер магнетизације честице није произвољан, него постоји једна или више оса дуж којих је потенцијална енергија магнетних момената најнижа *Сл.2.33*. Дуж неке од тих оса, без присуства примењеног магнетног поља, највероватније ће се усмерити вектор магнетног момента честице. Укупни магнетни момент узорка, у одсуству примењеног магнетног поља, биће приближно једнак нули јер су оба стања најниже енергије подједнако насељена *Сл.2.33(а)*.

Код једносне анизотропије [155,34], енергија честице се описује изразом:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (2.52)$$

где је: K - константа анизотропије (ефективна густина енергије анизотропије); V - запремина честице; θ - угао између вектора магнетизације и осе лаке магнетизације.

Зависност енергије честице од угла θ , без утицаја спољашњег поља, дата је на *Сл.1(а)*. Посматрајући формулу (2.52), закључујемо да постоје два стања минималне енергије и то када је $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Ова стања су одвојена енергетским баријерама, тј. стањима са највећом енергијом $\theta = -\pi/2$ и $\theta = \pi/2$.

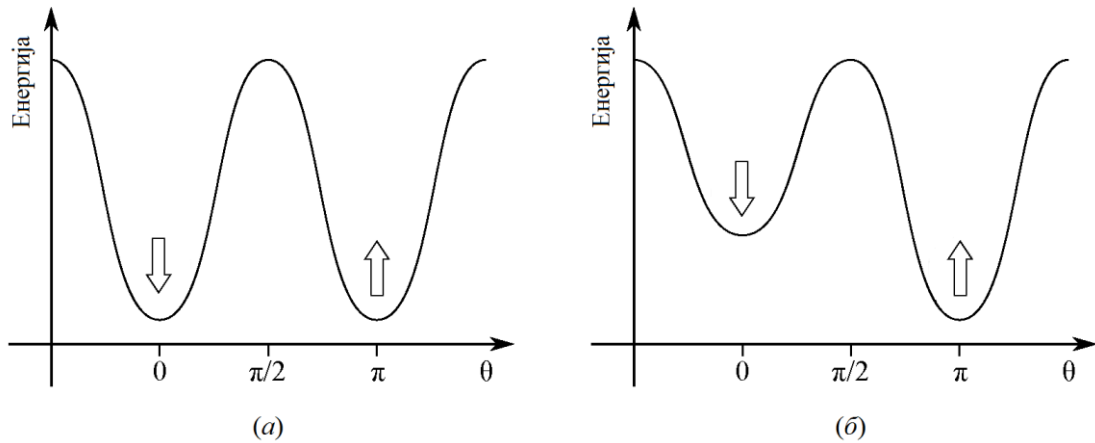
Разлика ових стања са максималном енергијом и минималном енергијом, тј. висина енергетске баријере (енергетског бедема) за једносну анизотропију честице, се може писати као $\Delta E = KV$.

Применом спољашњег магнетног поља једно усмерење постаје енергијски повољније од другога *Сл.2.33(б)*. Енергија стања, у којем је магнетни момент честице усмерен супротно пољу, постаје већа, док енергија стања, где је магнетни момент у правцу поља, постаје мања. При довољно јаким примењеним пољима, енергија стања, у којем је магнетни момент честице усмерен супротно пољу, може имати висину енергетског бедема [1,79].

Енергија честице при примени спољашњег магнетног поља је дата изразом

$$E = K V \sin^2 \theta - \mathbf{m} H \cos \theta \quad (2.53)$$

где је \mathbf{m} - сумарни магнетни момент честице; H - јачина примењеног поља.



Слика 2.33. Потенцијална енергија магнетног момента честице у зависности од угла између вектора магнетизације и осе лаке магнетизације: а) без примењеног поља; б) са примењеним пољем у смеру према горе.

Како је једнодоменска честица грађена од више атома, а сваки атом феромагнетика има свој магнетни момент, стање једнодоменске честице се описује помоћу резултантног вектора магнетног момента. Овај резултантни магнетни момент честице при температурама много нижим од *Curie*-јеве температуре се не мења и остаје сталан. Непосредно испод *Curie*-јеве температуре, топлотна енергија није довољна да мења усмерење магнетизације вишедоменске честице, али може у једнодоменској честици [85]. Под утицајем примењеног поља може доћи до промене, како величине тако и смера резултантног магнетног момента, а све је то последица кохерентне ротације спинова или формирања зидова у честици.

Пошто је енергија магнетокристалне анизотропије из једначине (2.52) пропорционална запремини честице V и густоћи енергије анизотропије датога материјала K , видимо да се смањењем запремине честице смањује и висина енергетског бедема $K V$. Смањењем тога бедема до неких критичних вредности, а због топлотних флукуација, прескок спинова из једног смера у други постаје чешћи. Такво понашање се назива суперпарамагнетизам по аналогији са парамагнетцима. Суперпарамагнетне честице имају врло велики магнетни момент у поређењу са парамагнетним јер је резултантни момент честице усмерен у једном смеру, док су код парамагнетика моменти појединих атома хаотично усмерени [86].

2.7.2 Суперпарамагнетизам

Једнодоменске честице при смањењу димензија и даље задржавају спонтану магнетизацију (ако је температура нижа од *Curie*-јеве температуре), тако што разменске силе одржавају атомске моменте у паралелном распореду [87]. Долази до пада коерцитивне силе на нулу, и кретање спинова честица је све више подређено утицају топлотних флукуација. Тако мале честице у узорку почињу да се понашају као парамагнетне супстанце са великим магнетним моментом. У том случају говоримо да материјал прелази у суперпарамагнетно стање, при чему је такав прелаз, магнетни фазни прелаз другог реда. У суперпарамагнетницима укупна магнетизација, које је настала при примењеном магнетном пољу H довољном за засићење, после престанка тога поља смањује се по закону[88]:

$$M = M_S \exp(-t/\tau_S) \quad (2.54)$$

где је: t -време; τ_S - време суперпарамагнетне релаксације у секундама (s).

Карактеристично време τ релаксације вектора магнетизације изоловане суперпарамагнетне честице може се израчунати формулом [79,93]:

$$\tau_S = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.55)$$

где се параметар τ_0 одређује се у опсегу од 10^{-9} - 10^{-10} (s); ΔE - енергетска баријера; k_B - *Boltzman*-ова константа.

Како енергија $E = KV$ зависи од константе анизотропије и запремине честице, сагласно формули (2.52), τ_S зависи од V и T .

Под претпоставком да је $\tau_0 = 10^{-9}$ (s), лако одређујемо критичне димензије суперпарамагнетизма за различите метале. Тако је за честице *Fe* пречника 30nm при $T = 300 K$, време релаксације једнако $\tau_S = 4 \cdot 10^6$ (s). Ако смањимо запремине два пута ($D = 23,8$ nm), онда је $\tau_S = 6 \cdot 10^{-2}$ (s). Исти ефекат ће резултирати ако повећамо температуру два пута, тј. до 600 K. Честице пречника 23,8 nm или мање при собној температури ће достићи термичку равнотежу за стотинку секунде и самим тим показати суперпарамагнетно понашање. У исто

време, честице гвожђа од 30 nm на собној температура ће бити изузетно стабилне и понашаће се као једнодоменски феромагнетици.

Да би честица била суперпарамагнетна, потребно је да однос карактеристичног времена мерења изабраног физичког метода τ_m према периоду суперпарамагнетне релаксације τ_S задовољава услов $\tau_m/\tau_S > 1$. Ако је карактеристично време τ_m мање него период суперпарамагнетне релаксације τ_S , то се честица може понашати као обична једнодоменска честица са укупним магнетним моментом, који није предмет термичких флукуационих оријентација у кристалу. На пример, ако узмемо $\tau_m = 100$ s (карактеристично време магнетних мерења које се предлаже за статичка мерења) и $\tau_0 = 10^{-9}$, онда је у честици са осном анизотропијом $KV = \ln(\tau_m/\tau_0) k_B T = 25 k_B T$. При карактеристичном времену мерења $\tau_m < 100$ s магнетизација честице са $\Delta E > 25 k_B T$ не релаксира се у току времена τ_S .

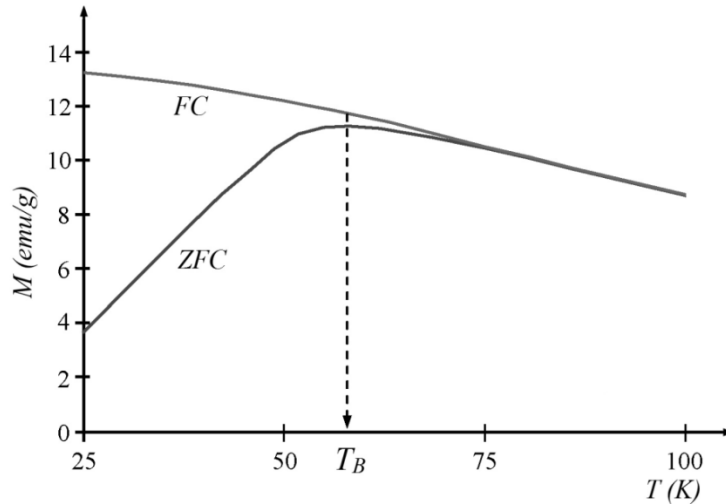
Важно је нагласити да испољавање суперпарамагнетизма је могуће само у одређеном распону температура $T_B < T < T_{N(C)}$ (где је $T_{N(C)}$ - температура магнетног уређења датог једињења). Температура изнад које посматрамо суперпарамагнетизам називамо температура блокирања T_B . При магнетним мерењима ($\tau_m \approx 100$ s) температурне зависности магнетне суцептибилности χ или магнетизације M , температура блокирања се може израчунати помоћу израза [81]:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \approx \frac{\Delta E}{25 k_B} \quad (2.56)$$

У области температура $T > T_B$, магнетизација система расте са смањењивањем температуре према *Curie*-јевом закону пропорционално $1/T$. При достизању T_B и даљем снижењу температуре $T < T_B$ долази до прекида топлотних флукуација магнетних момената и спинско стање система се "замрзава", што се експериментално манифестује у виду наглог пада зависности $\chi(T)$ и $M(T)$.

Као пример горе описаног магнетног понашања суперпарамагнетика на обе стране од температуре блокирања T_B , на *Сл.2.34* је приказана температурна зависност магнетизације M суперпарамагнетних кластера кобалта у пиридину (C_5H_5N) [90]. Експеримент је изведен на два начина и то хлађењем: без магнетног поља (*ZFC*) и са магнетним пољем (*FC*). При хлађењу нанокластера

испод T_B у нултом пољу постоји пад магнетизације (максимална магнетизација при $T \approx T_B$), изазван формирањем спинског стакла са поремећеним уређењем магнетских момената кластера. При хлађењу наносистема у примењеном пољу, чак и за $T < T_B$ остаје феромагнетно уређење кластера *Сл.12*.



Слика 2.34. Температурна зависност магнетизације одлађенога суперарамгнетика раствора нанокластера кобалта и пиридине.

У спољашњем магнетном пољу честице добијају додатну енергију, која мења енергетске баријере, а самим тим и време релаксације. Коерцитивна сила односно супротно поље, које је потребна да би топлотне флукуације разоријенисале вектор M честице запремине V за време 100 s, је дата изразом [86]:

$$H_c = \frac{2K}{M_S} \left(1 - 7 \sqrt{\frac{k_B T}{KD^3}} \right) \quad (2.57)$$

Ова формула за $T = 0$ (К) има вредност $H_c = 2K/M_S$, док у случају када је $T = KV/(25 k_B)$ њена вредност износи $H_c = 0$.

Међутим, треба имати у виду да константа анизотропија, такође, зависи од димензије честице [91]. Постоји теорије језгро у омотачу [92], у којој при рачунању константе анизотропије K треба узети у обзир и анизотропију површинских атома. Очигледно је да се овај допринос повећава са порастом односа броја површинских атома на укупан број атома у честици. На пример, честице гвожђа величине 3 nm имају 50%, док честице величине 10 nm имају

20% атома на површини наночестица и они ће имати главни утицај на магнетне особине [83]. Постоји претпоставка да код система, који се састоје из ултрадисперзних честица, енергија E зависи само од површине честице, а не зависи од запремине.

Када се ефекти анизотропије занемаре $k_B T \gg KV$, оријентација вектора магнетизације појединачних честица насумично се мења под дејством топлотних флукуација и тада се елиминишу знаци феромагнетизма. Хистерезисна петља се дегенерише у „сигмоидну криву“ тј. коерцитивна сила постаје нула, као и реманентна магнетизација. У том случају зависност магнетизације од поља се описује формулом *Langevin*-а:

$$M = M_S \left(\operatorname{cth} \frac{\mathbf{m}H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mathbf{m}H} \right) \quad (2.58)$$

Ако разложимо хиперболички котангенс у ред, за $\mathbf{m}H \gg k_B T$ добијамо:

$$M = M_S \left(1 - \frac{k_B T}{\mathbf{m}H} \right) \quad (2.59)$$

а за $\mathbf{m}H \ll k_B T$:

$$M = M_S \frac{\mathbf{m}H}{3k_B T} \quad (2.60)$$

У случају расподеле честица по величини, имамо функцију $f(V)dV$, а укупна магнетизација узорка запремине V_0 приказује се једначином:

$$M = M_S V_0 \int_0^{\infty} \left(\operatorname{cth} \frac{M_S V H}{k_B T} - \frac{k_B T}{M_S V H} \right) f(V) dV \quad (2.61)$$

Формула (2.61) у принципу омогућава добијање зависности магнетизације од примењеног поља при расподели честица по величини.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Електронска микроскопија

Микроструктурне особине појединачних кристалита и честица могу се одредити методом електронске микроскопије. Стога ова метода има велику примену при утврђивању везе између синтезе, структуре, микроструктуре и физичких особина наноматеријала.

Електронски микроскоп служи за формирање увећане слике објекта дифракцијом високоенергетских електрона. Пошто се повећањем енергије електрона могу добити таласне дужине које су знатно мање од таласних дужина видљиве светлости, електронским микроскопом се могу посматрати узорци чија је величина знатно испод границе видљивости оптичким микроскопом. Ред увећања оптичког микроскопа је 10^3 а електронског микроскопа 10^8 пута [94-97].

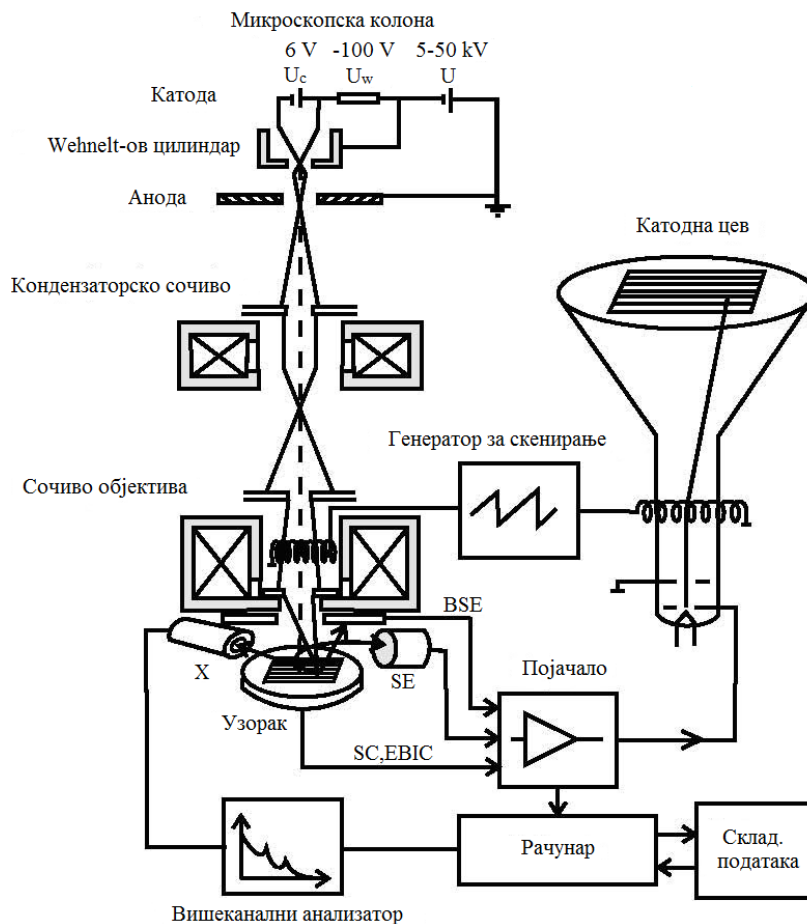
При контакту електронског снопа и узорака долази до интеракције електрона са атомима узорка (атомским језгром и електронским омотачем) односно до еластичних и нееластичних судара и при томе долази до луминесценције, проласка електрона кроз узорак, емисије секундарних, уназад расејаних и Аугерових електрона, као и емисије карактеристичног X-зрачења.

Електронске микроскопе налазимо у два основна облика: скенирајући електронски микроскоп (СЕМ) и трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ).

3.1.1 Конструкција и начин рада СЕМ-а

Замислимо да се налазимо у непознатој, потпуно замраченој просторији, а да на располагању имамо само џепну светиљку. Да би добили слику о простору у којем се налазимо, џепном светиљком прелазимо систематски црту по црту простора, с једне стране на другу. На тај начин, корак по корак, у нашој меморији настаје слика објекта, тј. слика саме просторије [98,99].

Заменимо ли сноп светлости џепне светиљке снопом електрона, очи детектором електрона, а меморију флуоресцентним екраном и камером, добићемо опис основног начина рада електронског микроскопа (СЕМ). Шематски приказ основних компоненти СЕМ-а приказан је на *Сл.3.1.*



Слика 3.1. Основни начин рада електронског микроскопа (*BSE* – детектор уназад расејаних електрона; *SE* - детектор секундарних електрона; *SC* -струја узорка; *EBIC* - струја индукована примарним снопом; *X* – детектор рендгенског зрачења).

Сви СЕМ уређаји се састоје од електронске колоне која ствара сноп електрона, коморе за узорке где сноп електрона "пада" на узорак, детектора који посматрају промене сигнала који долазе од интеракције узорка и система за гледање који претвара сигнале у видљиву слику.

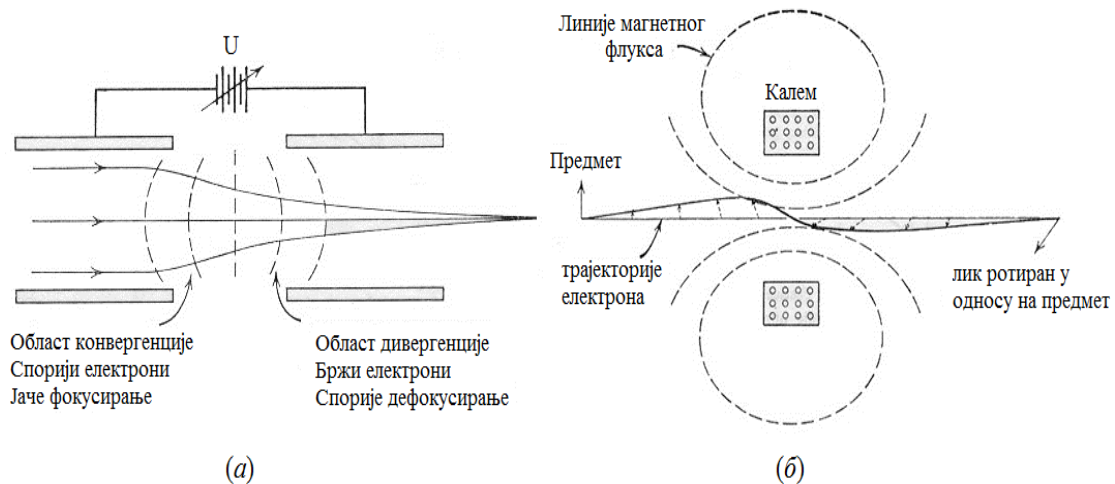
Електронско оптичка колона се налази у вакуму (од 10^{-2} до 10^{-8} Pa). Вакумски систем је изразито важан због тога што молекуле гаса могу "одбити" електроне и на тај начин деградирати сноп. Значи, главна улога му је да осигура слободан пут снопа електрона до узорка, као и да не дође до оксидације катоде.

Применом електричног и магнетног поља у овом микроскопу, који утичу на путању снопа електрона, добијају се електромагнетна сочива. У складу с тим, електронски топ и завојнице за скенирање су електромагнетна сочива. Електромагнетна сочива се деле на електростатичка и магнетна.

У данашњим изведбама СЕМ-а електростатичка сочива се користе само код електронског топа, док су кондензаторско сочиво и сочиво објектива - магнетна сочива.

Електронски топ ради на принципу термичке емисије (Сл.3.1) или емисије пољем. Састоји се од: катоде (нити), *Wehnel*-товог цилиндра и аноде. Проласком струје кроз катоду, катода се загревава. При довољно високој температури електрони добијају потребну енергију (излазни рад) и долази до емисије електрона. Најчешће се користи катода од волфрама. Њен недостатак је велика вредност излазног рада (потребна је температура од 2700 K, а предност јој је висока тачка топљења која осигурава дуги век трајања катоде. Катода и *Wehnel*-тов цилиндар се налазе на негативном потенцијалу док је анода уземљена. Ова разлика потенцијала назива се убрзавајући потенцијал и износи 5-50 kV. Анода привлачи електроне и даје им убрзање. Сврха *Wehnel*-товог цилиндара је формирање снопа електрона, те повећање јачине струје снопа електрона.

Магнетно поље производе цилиндричне завојнице (соленоиди). У СЕМ-у магнетна сочива су смештена унутар дебелог феромагнетног цилиндра. Јачина магнетног поља пропорционална је броју навоја N и струји I кроз завојницу. Мењањем јачине струје I кроз завојницу, мења се и јачина сочива [97].



Слика 3.2. Једноставно: (а) електростатичко; (б) магнетно сочиво.

При уласку у магнетно поље, на електрон делује хоризонтална компонента магнетног поља H , која узрокује ротацију електрона око вертикалне осе. Вертикална компонента магнетног поља H даје електрону импулс према осе. На крају, деловањем у супротном смеру, хоризонтална компонента магнетног поља H зауставља ротацију електрона. Код магнетних сочива мења се само смер брзине електрона, али не и интензитет брзине.

Помоћу система електромагнетних сочива примарни електрони се усмеравају према површини узорка, а резолуција и дубина продирања (од неколико nm до неколико μm) зависе од напона, материјала узорка и величине спота (пресек снопа на месту додир са узорком). Типични пречник фокусирајућег електронског снопа је $5 nm$ и струја снопа око $10-11 A$ [100]. У свакој тачки узорка у интеракцији електрона примарног снопа и молекула (атома) узорка долази до стварања "сигнала" који се детектује. Упадни електрони, који се враћају као примарно уназад расејани (*backscattered electrons*) или као секундарно расејани, највише се користе за истраживање површине. Секундарни електрони су ниских енергија (мању од $50 eV$), тако да само они који су створени неколико нанометара испод површине узорка могу изаћи и бити детектовани. Примарни електрони могу такође побудити карактеристично рендгенско зрачење којим се анализира хемијски састав узорка.

Како снап претражује површину, подаци се могу претворити у видљиву скенирајућу (растерску) слику и тиме направити било анализу рељефа

површине (топографију), било хемијски састав, што се модерним техникама јако једноставно уочава на екрану, ако се сваком елементу придружи друга боја.

За електронски микроскоп узорци се не могу посматрати у свом природном амбијенту, као код оптичког микроскопа. Узорци морају бити припремљени за електронску микроскопију: чисти, суви и електрично проводни.

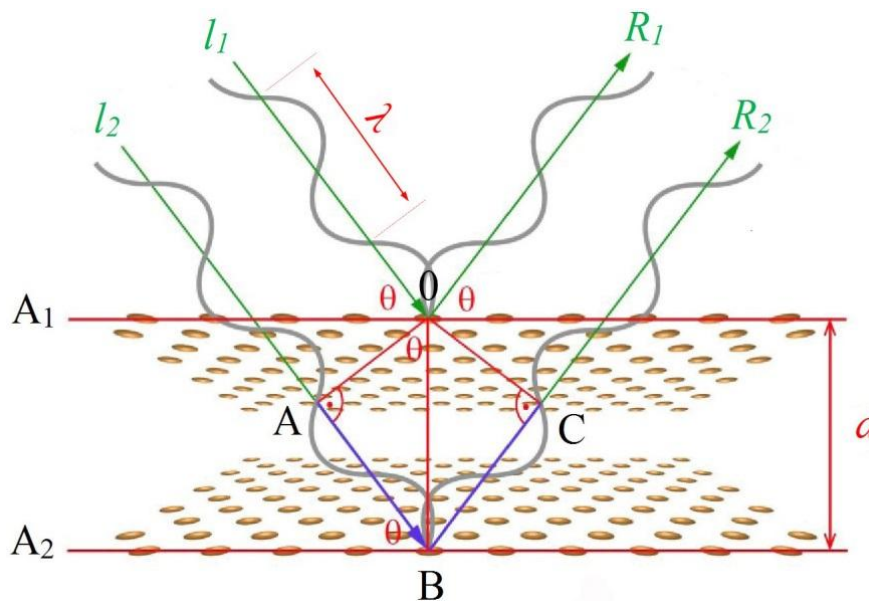
3.2 Рендгенска дифрактометрија праха

Рендгенска дифракциона анализа (XRD анализа) представља основну методу добијања информације о кристалној структури материјала. Овом анализом у поликристалном узорку можемо утврдити: микроструктуру, густину линијских дефеката, величину, облик и степен кристализације.

Метода користи дифракциону слику (дифрактограм) добијену расејавањем рендгенског зрачења (X - зрачења) на испитиваном кристалу.

Феномен дифракције рендгенског зрачења ћемо објаснити *Bragg*-овим законом [101,102].

Посматрајмо сада сноп X - зрака који пада под одређеним углом θ на један скуп кристалографских равни са међураванским растојањем d .



Слика 3.3. Приказ рефлексije X –зрака.

Према закону рефлексије, ови X - зраци се одбијају под углом θ , који је једнак упадном углу. Ради једноставности, посматраћемо два X - зрака који падају на прву и другу раван (Сл.3.3). Очигледно да други X - зрак прелази дужи пут. Та разлика у путу износи: $M = AB + BC$. Из питагориног троугла $\triangle BAO$ и троугла $\triangle BCO$ имамо да је $AB = d \sin \theta$ а такође и $BC = d \sin \theta$, тј. $M = AB + BC = 2 d \sin \theta$

Познато је да су сви X - зраци рефлектовани од једне равни у фази. Замислимо на растојању AB произвољан X - зрак, таласне дужине λ . Да би X - зраци рефлектовани са различитих равни A_1 и A_2 били у фази, тј. да би X - зрак R_1 и X - зрак R_2 били у фази, мора да се задовољи услов $M = AB + BC = n\lambda$.

Овај услов произилази из тога да се рефлектовани таласи који су у фази сабирају, док се они који нису у фази поништавају.

Изједначавањем једне и друге једначине за M , добијамо познату *Bragg*-ову једначину:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

где је: n – цео број; λ – таласна дужина рендгенског зрачења; d – растојање између кристалографских равни; θ - угао упадног и дифрактованог X - зрака.

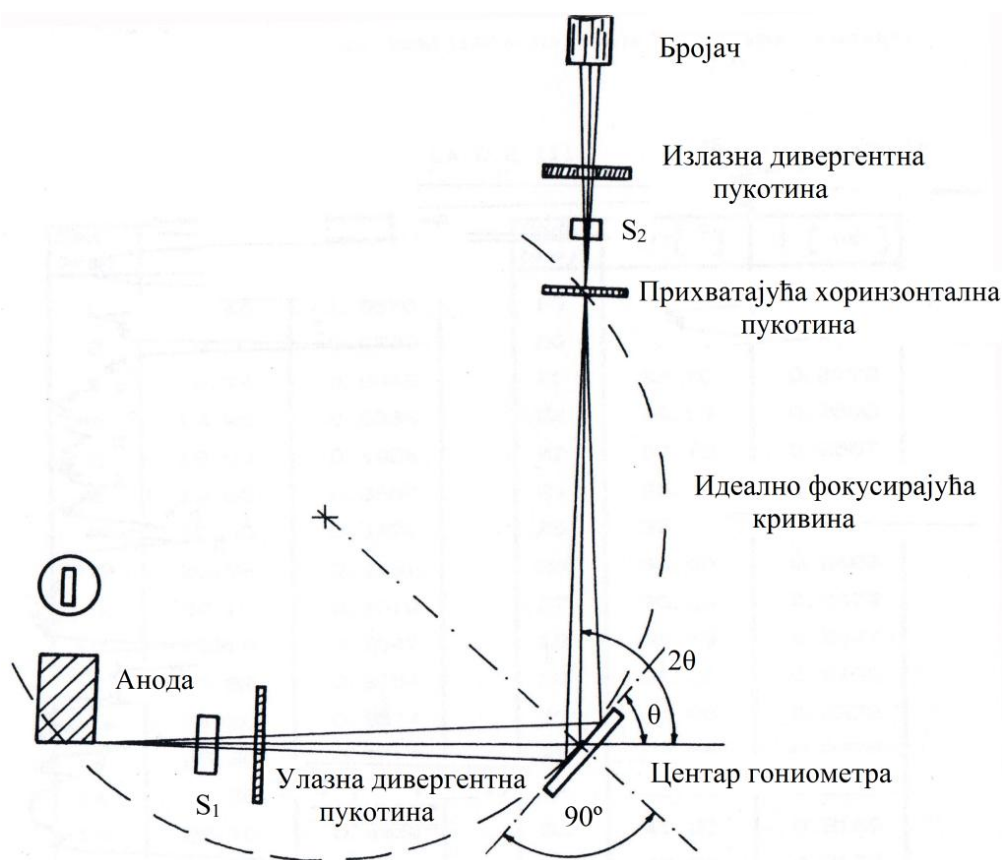
3.2.1 Дифрактометар за поликристалне узорке

Класична *Debye-Scherrer*-ова метода омогућава да се интензитети дифрактованог зрачења процењују на основу зацрњене осетљиве емулзије нанесене на филм или фото плочу. Међутим, далеко директнија и ефикаснија метода је она, која као детектор користи Гајгеров пропорционални или сцинтилациони бројач. Тако код дифрактомета за прах, преко јонизације коју изазивају фотони расејаног X зрачења, могуће је директно мерење (скенирање) релативних интензитета, до којих се из филмских метода долази на сложен и мање тачан начин.

Као извор монохроматског X зрачења се најчешће користи Cu или Co анода, која емитује $K_{\alpha 1,2}$ линију, као и K_{β} линију и бело зрачење. Непожељно K_{β} и бело

зрачење се одстрањује филтерима. За Cu аноду филтер је од Ni , чија апсорциона линија лежи у области између таласних дужина $K_{\alpha 1,2}$ и K_{β} линија. У исту сврху се користе уместо филтера и монохроматори, који се постављају у упадни или чешће у дифрактовани сноп рендгенских зрака. Постављањем монохроматора у дифрактовани сноп елиминише се и непожељно зрачење са узорка (флуоресценција и некохерентно зрачење).

На путу до узорка зраци пролазе кроз систем паралелних пукотина S_1 , које се називају пукотине *Soller*-а, чиме смањују дивергенцију зрачења, тј. ограђавају бочна расипања снопа.



Слика 3.4. Шематски приказ дифрактометра за поликристалне узорке

Зраци падају под одређеним углом θ на површину прашкастог узорка смештеног на носачу. Рефлектовани сноп пролази кроз прорезе за фокусирање S_2 и стиже до бројача. Пропорционални и сцинтилациони бројач региструје присуство и интензитет сваког рефлектованог зрака. Коришћење оваквог бројача омогућава да се резултати директно репрезентују електронским системима у дигиталној форми или да се преко писача аутоматски добије читав спектар у жељеном угловном интервалу.

Из основних поставки *Bragg*-овог модела дифракције, бројач и рефлектовани сноп леже под углом од 2θ у односу на упадни сноп. Зато је неопходно да се приликом скенирања обезбеди синхронизација при којој обртање узорка прати обртање бројача за двоструко већи угао.

Извор зрачења и бројач се налазе на дифрактометарском кругу, на једнакој удаљености од узорка, који се налази у центру тог круга.

Комплетан овакав систем приказан је шематски на *Сл.3.4* [103].

Прашкasti узорак формира се пресовањем или мешањем са погодним аморфним носачем да би се добила потребна механичка чврстоћа. Посебну пажњу треба обратити, поред обезбеђивања довољне величине узорка која мора омогућити да сноп X зрака у потпуности дифрактује на свим упадним угловима, да сама површина буде и довољно глатка. Такође је веома битно да се обезбеди хомогеност целе површине јер се са променом угла θ донекле шета и сноп X зрака по узорку.

Дифрактограм праха се састоји од низа пикова различитог положаја и интензитета [101]. Положај пика се дефинише углом 2θ и зависи од таласне дужине употребљеног рендгенског зрачења. Кад се примене веће таласне дужине X зрачења, растојања између пикова су већа, а када се смање, пикови ће бити ближи један другом без обзира што се ради о истом узорку. Вредности за међураванска растојања рачуната помоћу познате *Bragg*-ове једначине су једнака у свим случајевима јер зависе искључиво од структуре испитиваног кристалног материјала. Степен кристализације се, такође, лако одређује из дифрактограма посматрајући ширину пика, Што је пик шири, кристализација материјала је мања. Интензитети дифракције са сваке кристалографске равни линеарно су пропорционални површинама испод кривих које на дијаграму одговарају појединим пиковима. Тако се на основу вредности ових површина могу директно вршити нормирања и одређивати међусобни односи интензитета дифракције. Висока тачност одређивања интензитета пружа могућност за процену квантитативног учешћа појединих компоненти у саставу сложеног кристалног узорка. Наиме, са порастом концентрације неке компоненте расте и површина одговарајућих дифракционих пикова.

Код савремених дифрактометара за прах свим операцијама се управља помоћу рачунара, односно рачунарских програма. Директно преко микропроцесора или

индиректно, користећи неки од кристалографских програма, бира се начин прикупљања података. Сакупљени подаци приказују се графички на екрану рачунара што омогућава њихову анализу.

3.3 Мерење специфичног отпора методом четири тачке

Погодност примене методе мерења електричног отпора за испитивање температурно зависних својстава аморфних метала условљена је њеном експерименталном једноставношћу и високом осетљивошћу електричног отпора на структурне трансформације. Метод се веома ефикасно примењује:

- за испитивање структурних трансформација при релаксацији хладносинтерованих прахова;
- за испитивање процеса кристализације аморфних легура. При прелазу аморфног система у кристално стање, захваљујући различитим специфичним отпорностима, на кривој зависности $\rho(T)$ уочава се скоковито смањење електричне отпорности што омогућава поуздано регистровање температуре почетка кристализације аморфног система.

3.3.1 Опис апаратуре и поступак при мерењу

Принципијелна шема уређаја за мерење температурне зависности специфичне електричне отпорности, методом четири тачке, конструисана у Здруженој лабораторији за савремене материјале САНУ - Одсек за аморфне системе на Факултету техничких наука у Чачку, приказана је на *Сл.3.5* [62].

На контакте 1 и 4 доводи се константна једносмерна струја, а са контакта 2 и 3 се одводи напонски сигнал на писач. Овај напонски сигнал је директно пропорционалан специфичној електричној отпорности која се мења са променом температуре при константној једносмерној струји.

Величина специфичног електричног отпора одређује се из зависности:

$$\rho(T) = \frac{S}{l \cdot I} \cdot U(T) \quad (3.2)$$

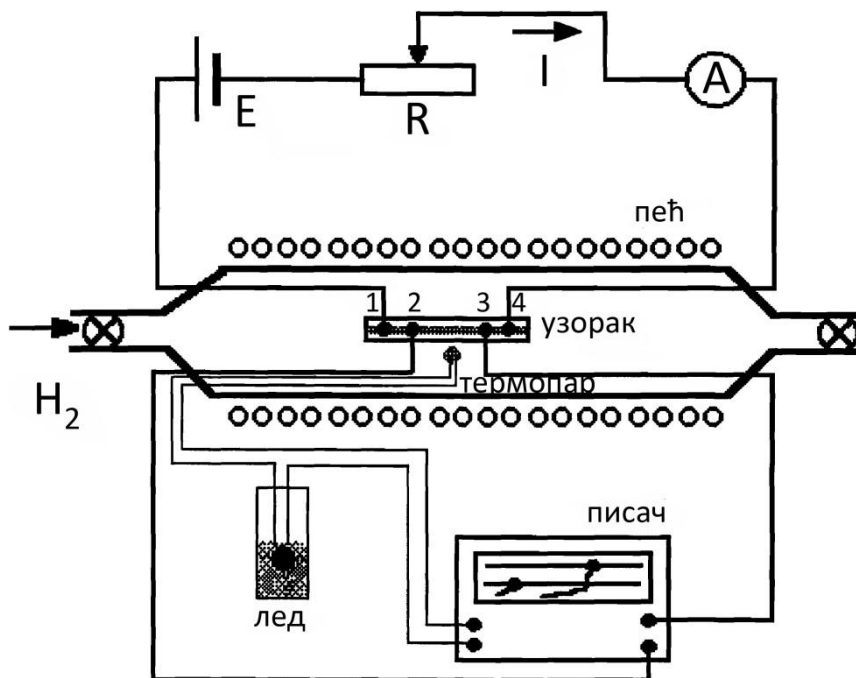
где је: $U(T)$ - напон на узорку чија се промена у току загревања континуално региструју писачем, I - јачина константне струје; S - површина попречног пресека, l - дужина узорка.

Релативна електрична отпорност се добија из релативног односа напона:

$$\frac{\rho(T)}{\rho(300\text{K})} = \frac{U(T)}{U(300\text{K})} \quad (3.3)$$

Тачност мерења зависи од грешке мерења, геометрије узорка, осетљивости прибора, и може бити сведена на 0,5-1%.

Зависност електричне отпорности пресованих металних прахова од температуре мерена је методом четири тачке у пећи са заштитном атмосфером аргона у температурном интервалу од 25°C - 600°C. Брзина загревања је била 20°C/мин.



Слика 3.5. Шематски приказ апаратуре за мерење температурне зависности специфичног електричног отпора методом четири тачке

Основни проблем при мерењу температурне промене електричне отпорности пресованих металних прахова је формирање поузданих контаката. У пракси се користи неколико начина формирања контаката :

- тачкасто заваривање;
- механички спој;

- примена проводне пасте.

Тачкасто заваривање није погодно јер се због високе температуре приликом израде контаката знатно мења структура узорка у околини контаката.

Механички спој за формирање контаката, такође, није погодан због кртости пресованих металних прахова.

Примена проводне пасте је најпогоднији начин за израду контаката на хладносинтерованим узорцима, док код аморфних трака остваривање контакта проводном пастом не долази у обзир. На температури кристализације аморфне траке спој постаје нестабилан.

Уређај за мерење температурне зависности специфичног електричног отпора пресованих металних прахова је приказан на *Сл.3.5*. Узорци се израђују у облику шипке димензија $40 \times 1,2 \times 0,5 \text{ mm}^3$, добијене пресовањем праха на притиску 500 МПа. Узорак се помоћу проводне сребрне пасте лепи за четири бакарна или сребрна контакта причвршћена на керамички носач. Тако припремљен узорак суши се на собној температури око 24 часа, како би сребрна паста довољно очврснула. Затим се узорак ставља у пећ са инертном атмосфером, чиме се обезбеђује да промене отпорности узорака при загревању буду последица само структурних трансформација. Мерење температуре врши се помоћу термопара постављеног непосредно поред узорака. Један крај термопара је потопљен у лед ради обезбеђивања нултог нивоа напона (тј. за температуру 0°C) у току мерења. Помоћу двоканалног писача (*Iskra TZ-4200*) региструје се промена напона и температура пећи. Услед различите отпорности узорака и обезбеђивања што веће осетљивости мереног напона, интензитет једносмерне струје подешаван је у распону од 50 до 100 mA.

3.4 Мерење термоелектромоторне силе

При додиру два метала између њих се јавља контактна разлика потенцијала. Објашњење ове појаве могуће је дати постредством *Lorentz*-ове електронске теорије [104]. Узмимо два материјала са различитим концентрацијама проводних електрона ($n_1 > n_2$). При њиховом додиру, на рачун хаотичног топлотног кретања електрона, долази до дифузије проводних електрона у оба

смера. Број проводних електрона који се пренесе из првог материјала у други је једнак $N_1 = n_1 S \bar{l} / 6$, а из другог у први $N_2 = n_2 S \bar{l} / 6$, при чему се претпоставља да је средња дужина слободног пута \bar{l} истог реда величине за оба материјала, а S је површина контакта два материјала. Пошто је $n_1 > n_2$ већи број проводних електрона прелази у други материјал, који услед тога постаје негативно наелектрисан. Први материјал постаје позитивно наелектрисан због некомпензованог просторног наелектривања позитивних јона у чворовима кристалне решетке. Електрично поље, које се том приликом формира, супротставља се дифузији проводних електрона. Када се ова два дејства уравнотеже престаје протицање електрона.

Контактна разлика потенцијала, која уравнотежује дифузиони процес се формира као резултат дифузије проводних електрона у контактном слоју дебљине $2\bar{l}$, при чему је интензитет електричне струје:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{e(N_1 - N_2)}{\tau} = \frac{e S \bar{v}_T}{6} (n_1 - n_2) \quad (3.4)$$

Претпостављено је да је средња брзина термалног кретања $\bar{v}_T = \bar{l} / \tau$ једнака за оба материјала, пошто су контакти на истој температури T . Отпорност оба слоја је:

$$R = \rho_1 \frac{\bar{l}}{S} + \rho_2 \frac{\bar{l}}{S} = \frac{m^* \bar{v}_T}{e^2 S} = \frac{e S \bar{v}_T}{S} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \quad (3.5)$$

где је: m^* - ефективна маса електрона.

Коначна разлика потенцијала је једнака производу интензитета електричне струје и отпорности контактеног слоја:

$$U = R I = \frac{m^* \bar{v}_T^2 (n_1 - n_2)}{6 e} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \quad (3.6)$$

За случај класичне електронске теорије, средња енергија термалног кретања електрона једнака је $\bar{\epsilon}_T = m^* \bar{v}_T^2 / 2 = 3 k_B T / 2$, што у изразу (3.6) даје контактну разлику потенцијала:

$$U = \frac{k_B T}{2 e} \left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (3.7)$$

Из ове релације се види да контактна разлика потенцијала зависи само од температуре и хемијског састава метала.

Ако формирамо затворено коло из два проводна материјала, при чему је у свакој тачки овога кола иста температура T , на основу I и II закона термодинамике, у овом колу неће протећи електрична струја јер је електромоторна сила у њему:

$$\varepsilon = U_{12} + U_{21} = \frac{k_B T}{2e} \left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} + \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right) = 0 \quad (3.8)$$

Међутим, ако проводнике у споју одржавамо на различитим температурама (довођењем енергије споља), на пример $T_2 > T_1$, појављује се термоелектрична струја, као последица електромоторне силе:

$$\varepsilon = U_{12} + U_{21} = \frac{k_B}{2e} \left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} \right) (T_2 - T_1) \quad (3.9)$$

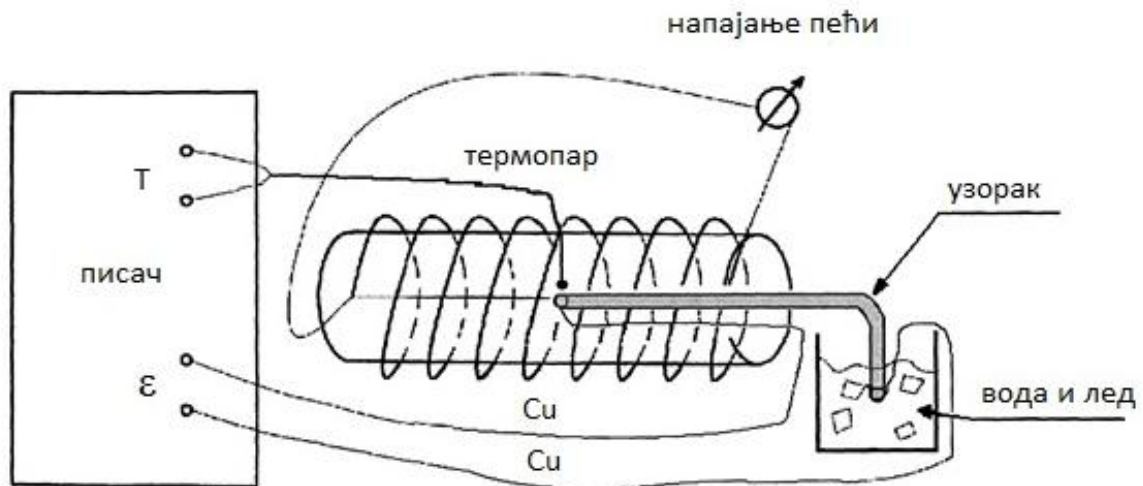
Ова појава се зове *Seebeck*-ов ефекат [105]. Ова релација се може писати у облику:

$$\varepsilon = \alpha \Delta T \quad (3.10)$$

где је: ΔT - разлика температура два споја, а α –коэффициент термоелектромоторне силе ε или *Seebeck*-ов коэффициент који износи :

$$\alpha = \frac{k_B}{2e} \left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (3.11)$$

На основу ове спознаје, испитиван је утицај структурне релаксације на промену густине стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу након вишеструких одгревања испитиване легуре. За мерење термоелектромоторне силе (ТЕМФ), у зависности од температуре, направљен је термопар настао спајањем испитиваног узорка ($\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$) и бакарне жице као на *Сл.3.6*. Један крај термопара налазио се у смеси леда и воде, а други је загреван брзином $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Мерење термоелектромоторне силе (ТЕМФ), која се јавља током процеса загревања, вршена су у атмосфери аргона, у температурном интервалу од собне температуре до 600°C , помоћу писача напонског сигнала осетљивости 10^{-5} V.



Слика 3.6. Шематски приказ апаратуре за мерење температурске зависности термоелектромоторне силе.

Овом методом су испитиване промене електронске структуре узорка и успостављена је корелација процеса кристализације и промене густине стања слободних електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа.

Претпостављено је да су Cu проводник и легура хомогеног састава, да би се искључила зависност TEMF-а од облика температурског поља између крајева термопара [106].

Приликом сваког загревања у узорку ($\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$) долази до промене густине стања слободних електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа, док је претпоставка да се густина стања електрона у бакру не мења током одгревања до 600°C , тј. да је константна [107]. Променом густине стања слободних електрона на *Fermi*-јевом нивоу у легури долази до промене *Seebeck*-овог коефицијента према релацији (3.11).

где је: e – наелектрисање електрона; k_B – *Boltzman*-ова константа; n_1 – густина стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу у легури ($\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$); n_2 – густина стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу у бакарној жици.

Из промене нагиба правих према релацији (3.10) одређена је релативна промена густине стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу у легури ($\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$) после сваког загревања $\Delta n_{1,T_i}/n_1$ (%) [108].

3.5 Мерење магнетне суцептибилности по модификованој Фарадејевој методи

За мерење магнетне суцептибилности коришћена је Фарадејева метода. То је статичка метода која се заснива на прецизном мерењу сила које делују на испитиване узорке унесене у магнетно поље помоћу осетљиве ваге.

Под утицајем магнетног поља јачине \vec{H} у елементу запремине материјала dV индукује се диполни момент $d\vec{m}$. Диполни момент у јединици запремине назива се магнетна поларизација \vec{P} , и дата је изразом:

$$\vec{P} = d\vec{m}/dV \quad (3.12)$$

Магнетна поларизација пропорционална је са јачином магнетног поља \vec{H} :

$$\vec{P} = \chi \cdot \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (3.13)$$

где је: χ - магнетни суцептибилност материјала, а μ_0 - апсолутна пермеабилност вакуума.

Магнетна индукција \vec{B} повезана је са јачином магнетног поља \vec{H} преко релације:

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (3.14)$$

где је: μ_r – релативна магнетна пермабилност материјала, чија је вредност за вакуум $\mu_r = 1$.

Веза између магнетне индукције \vec{B} , јачине магнетног поља \vec{H} и магнетне поларизације \vec{P} је дата изразом:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{P} \quad (3.15)$$

Уколико је попречни пресек узорка S под утицајем магнетног поља у елементу запремине $dV = S dz$, индукује се магнетни момент:

$$\mathbf{m} = P dV = P S dz \quad (3.16)$$

Коришћењем израза (3.13) добија се магнетни момент:

$$d\mathbf{m} = \chi \cdot \mu_0 \cdot H \cdot S \cdot dz \quad (3.17)$$

Сила dF , која делује на део испитиваног материјала запремине $S dz$, износи:

$$dF = d\mathbf{m} \cdot \frac{dH}{dz} \quad (3.18)$$

где је dH/dz градијент магнетног поља у правцу z .

Заменом (3.17) у (3.18) добија се израз за силу:

$$dF = \chi \cdot \mu_0 \cdot S \cdot H \cdot dH \quad (3.19)$$

Проширујући претходни израз са дужинским елементом dz добија се:

$$dF = \chi \cdot \mu_0 \cdot dV \cdot H \cdot \frac{dH}{dz} \quad (3.20)$$

Ако је запремина довољно мала и обезбеђивањем линеарности измене поља са висином, интеграција даје:

$$dF = \chi \cdot \mu_0 \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dz} \quad (3.21)$$

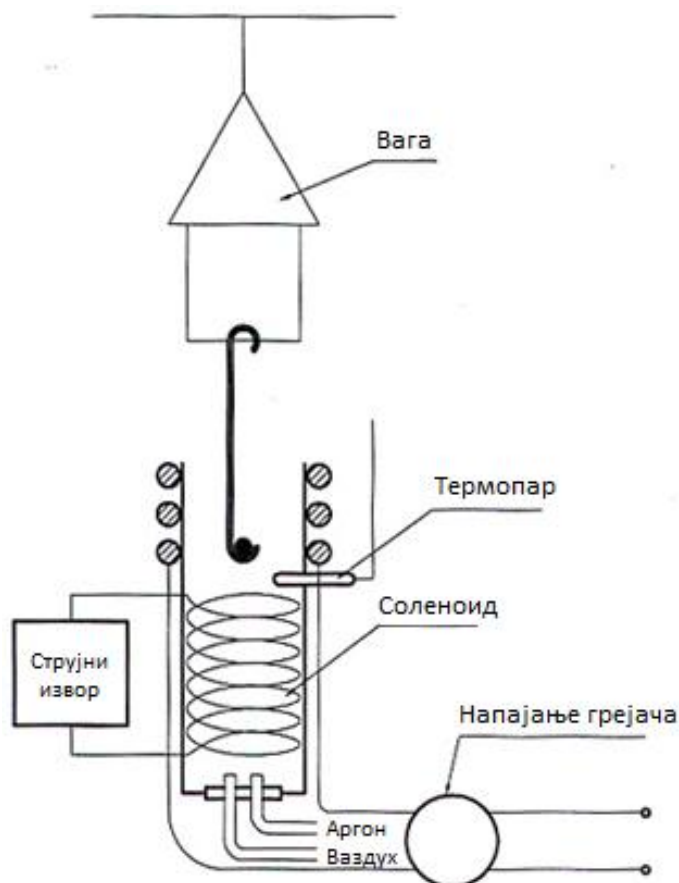
Односно, магнетна суцептибилност по јединици масе материјала се одређује по следећој формули [103]:

$$\chi_m = \frac{F}{m \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \frac{dH}{dz}} \quad (3.22)$$

где је: $F = \Delta m \cdot g$ - сила којом нехомогено поље делује на узорак унет у одређену тачку поља (Сл.3.7); μ_0 - магнетна константа (Vs/Am); m - маса узорка; H - јачина магнетног поља у одабраној тачки; dH/dz - градијент магнетног поља. Нехомогеност поља мора да буде таква да је производ поља и његове промене по вертикалној оси константан:

$$H \cdot \frac{dH}{dz} = const.$$

Овај услов се постиже посебном конструкцијом полова сталног магнета. Када је магнетно поље успостављено, поред силе земљине теже на узорак делује и додатна магнетна сила у смеру градијента поља. Привидна промена тежине узорка мери се вагом велике осетљивости.



Слика 3.7. Шема уређаја за одређивање релативне промене магнетне сусцептибилности по модификованој Фарадејевој методи

За мерење магнетне силе на Факултету техничких наука у Чачку конструисана је апаратура модификоване Фарадејеве методе (Сл.3.7). Код ове апаратуре као извор нехомогеног магнетног поља искоришћен је соленоид дужине 370 mm, унутрашњег пречника 36 mm, на који је намотано 1020 навојака. Соленоид је прикључен на извор константне струје (у експерименту је јачина електричне струје износила 8 A). Јачина магнетног поља H на месту постављања узорка износила је 10 kA/m. Узорак је облика диска пречника 8 mm и дебљине 1 mm пресован под притиском од 500 MPa. Помоћу кварцног носача узорак је унесен у магнетно поље у нивоу горње базе вертикално постављеног соленоида, где је градијент магнетног поља dH/dz износио $4,7 \cdot 10^{-9}$ A/m/m. Брзина грејања узорка је износила $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Електронска вага (Саторијус-2462), којом се мери привидна промена масе узорка (Δm), тј. тежине ($F = \Delta m \cdot g$), има осетљивост 10^{-7} kg.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Електрохемијска синтеза феромагнетног наноструктурног праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$

Прах легуре никла, гвожђа, бакра и волфрама електродепонован је на титанској катода из раствора $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni SO}_4$, $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe SO}_4$, $0,004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$, $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu SO}_4$, $0,24 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6 \text{ H}_5\text{O}_7$, $0,8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ N H}_4 \text{ Cl}$, $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2 \text{ SO}_4$.

Температура раствора током електролизе била је $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$, а $\text{pH} = 9,2 \pm 0,5$.

Раствор је припремљен од хемикалија и три пута дестиловане воде. Током електролизе коришћена је стандардна електрохемијска стаклена ћелија запремине 2 dm^3 . Аноде су биле две платинске плоче површине 12 cm^2 . Између анода била је паралелно постављена титанска катода површине 4 cm^2 и дебљине $0,3 \text{ cm}$. Ћелија је била у термостату. Прахови су електродепоновани галваностатски на густинама струје $J = 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 . Након електролизе добијени прахови су опрани три пута дестилованом водом. После тога су, ради спречавања оксидације, опрани са раствором Бензојеве киселине (Benzoic acid) и осушени на 105°C .

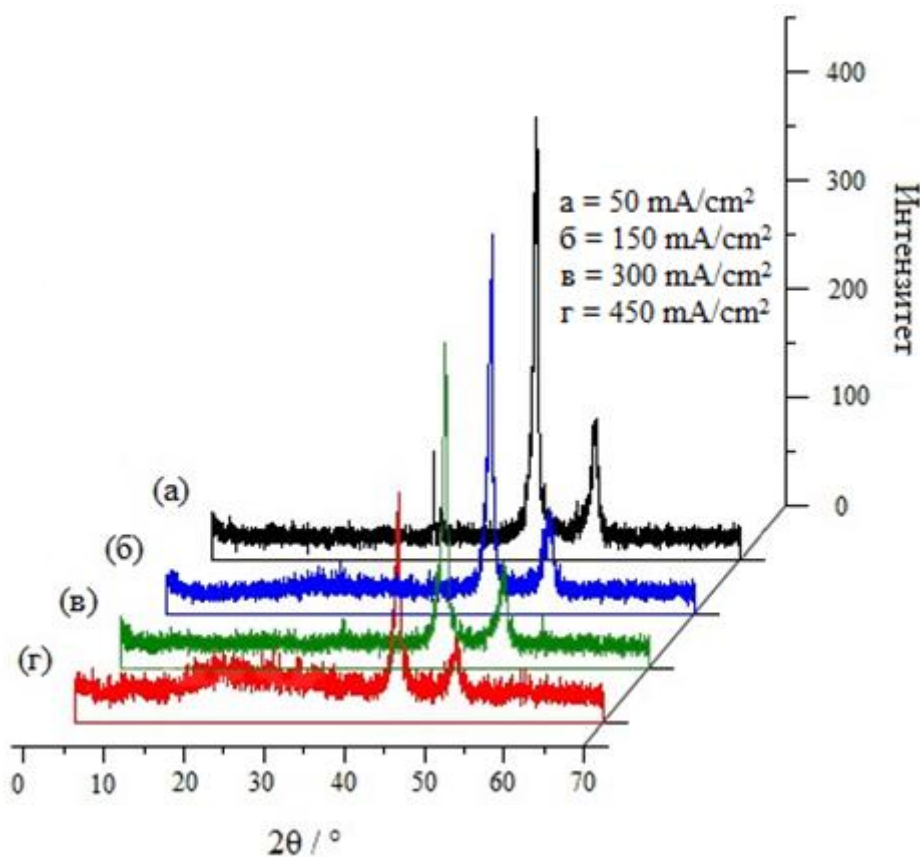
Атомски апсорбер Varian SpectrAA 200 је коришћен за одређивање хемијског састава произведеног праха.

4.2 Карактеризација прахова добијених при густинама струје од 50, 150, 300 и 450 mA/cm²

4.2.1 XRD анализа прахова добијених при густинама струје од 50, 150, 300 и 450 mA/cm²

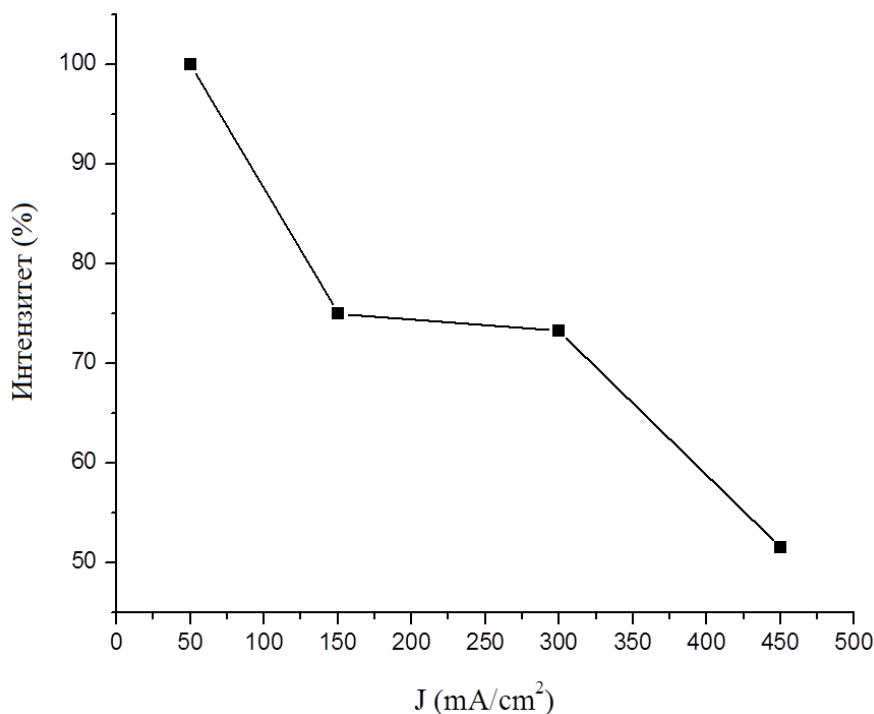
За испитивање XRD анализом одабрани су прахови електродепоновани галваностатски на густинама струје $J = 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 .

Ради поређења, дифрактограми испитиваних узорака су заједно приказани на Сл. 4.1.



Слика 4.1. Дифрактограми електрохемијски депонованих прахова легуре $\text{Ni}_{85.8}\text{Fe}_{10.6}\text{W}_{1.4}\text{Cu}_{2.2}$ при густинама струје: а- 50 mA/cm^2 ; б- 150 mA/cm^2 ; в- 300 mA/cm^2 и г- 450 mA/cm^2 .

Анализом дифрактограма, приказаних на *Сл.4.1*, показано је да, са порастом густине струје депоновања интензитети дифракционих максимума опадају, а ширина пикова се повећава.



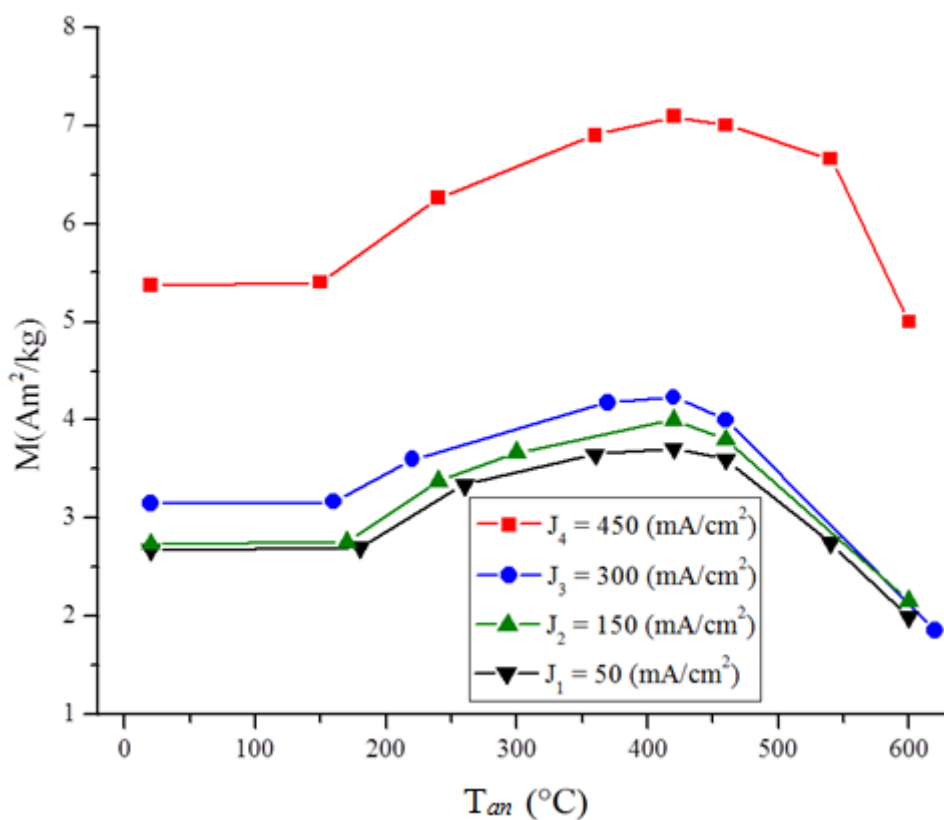
Слика 4.2. Приказ процентуалног поређења интензитета главних дифракционих максимума узорка депонованих при густинама струје од 150, 300 и 450 mA/cm^2 у односу на дифракциони максимум узорка депонованог при густини струје 50 mA/cm^2 .

Са *Сл.4.2* се види да су интензитети главних дифракционих максимума узорка депонованих при густинама струје од 150, 300 и 450 mA/cm^2 , у односу на интензитет дифракционог максимума узорка депонованог при густини струје 50 mA/cm^2 , мањи и то за: 25% при густини струје депоновања од 150 mA/cm^2 ; 27% при густини струје депоновања од 300 mA/cm^2 и 49% при густини струје депоновања од 450 mA/cm^2 .

Смањење интензитета дифракционих максимума узроковано је смањењем процента кристалне фазе у праху при порасту густине струје депоновања. Повећавање ширине дифракционих максимума, при порасту густине струје депоновања, узроковано је порастом густине дефеката у праху. То потврђује да са порастом густине струје депоновања расте присутност аморфне фазе у праху, тј. величина наночестица се смањује.

4.2.2 Резултати термомагнетних мерења пресованих прахова легуре добијених при различитим густинама струје депоновања

Свежи узорци праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, добијени при густинама струје $J = 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 , пресовани су под притиском од 500 MPa у узорке у облику диска пречника 8 mm и масе $m = 0,2 \text{ g}$. Испитивани узорак је вишеструко поступно одгреван на одређеним температурама у трајању од 10 min. , након чега је сваки пут хлађен до собне температуре. Брзина загревања је износила 20°C/min.



Слика 4.3. Зависност масене магнетизације (M) охлађених узорка од температуре одгревања (T_{an}) при датим густинама струје таложења (J).

На дијаграму на *Сл.4.3* приказани су резултати мерења зависности масене магнетизације од температуре одгревања. Резултати мерења показују да најбоља магнетна својства има прах добијен при густини струје депоновања од 450 mA/cm^2 .

Са *Сл.4.3* се види да је почетна масена магнетизација праха, добијеног при густини струје депоновања од 450 mA/cm^2 , већа за: 100% од почетне масене магнетизације праха, депонованог при густини струје од 50 mA/cm^2 ; 96% од почетне масене магнетизације праха, депонованог при густини струје од 150 mA/cm^2 и 70% од почетне масене магнетизације праха депонованог при густини струје од 300 mA/cm^2 .

Закључујемо да су ови резултати у складу са резултатима добијеним XRD анализом прахова добијених при густинама струје од 50, 150, 300 и 450 mA/cm^2 .

Са порастом густине струје депоновања расте присутност аморфне фазе у праху, док се величина нанокристалита смањује. Смањење нанокристаличних зрна узрокује и смањење магнетне енергије узорака, а применом спољашњег магнетног поља, при повећању струје депоновања, повећава се и магнетизација датих узорака.

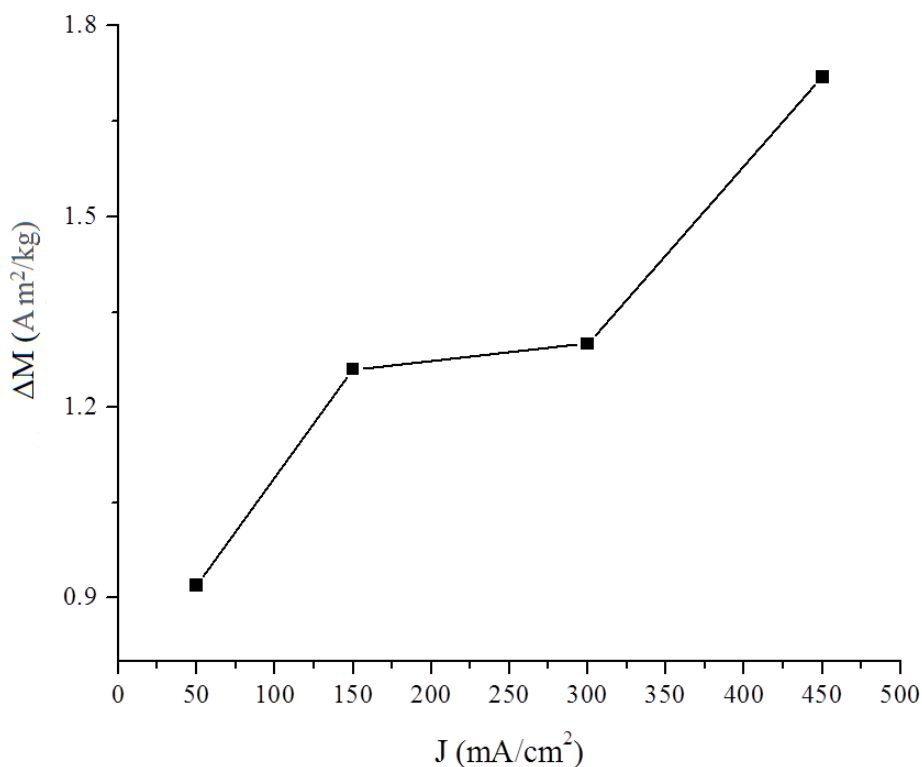
На *Сл.4.3* уочавамо да се приликом одгревања датих узорака масена магнетизација повећава и достиже свој максимум при одгревању до 420°C .

Познато је да сваки свеже добијени наноструктурни прах садржи значајан проценат слободне запремине, структурних дефеката и микронапрезања. Загревањем овог праха до температуре, која је за око 50-100 К нижа од температуре кристализације, под утицајем топлотног дејства, одиграва се процес структурне релаксације. Са једне стране смањује се слободна запремина, што узрокује смањење дифузног протока масе, а са друге стране долази до анихилације дефеката и микронапрезања, тј. долази до делимичног уређења структуре легуре чиме се повећава готовост за кристализацију.

Последица процеса структурне релаксације је повећање покретљивости зидова магнетних домена, а тиме и боља усмеравања магнетних домена када се узорак изложи утицају спољашњег магнетног поља, што узрокује пораст магнетизације узорка у односу на почетну вредност.

На дијаграму *Сл.4.4* приказана је зависност максималног повећања масене магнетизације $\Delta M = f(J)$ охлађеног узорка од густине струје депоновања, при температури одгревања од 420°C .

Са дијаграма на *Сл.4.4* се види да максимално повећање масене магнетизације ΔM охлађеног узорка, депонованог при следећим густинама струје, износи: 50 mA/cm²- 0,92 Am²/kg, 150 mA/cm²- 1,26 Am²/kg, 300 mA/cm²- 1,3 Am²/kg и 450 mA/cm²- 1,72 Am²/kg.



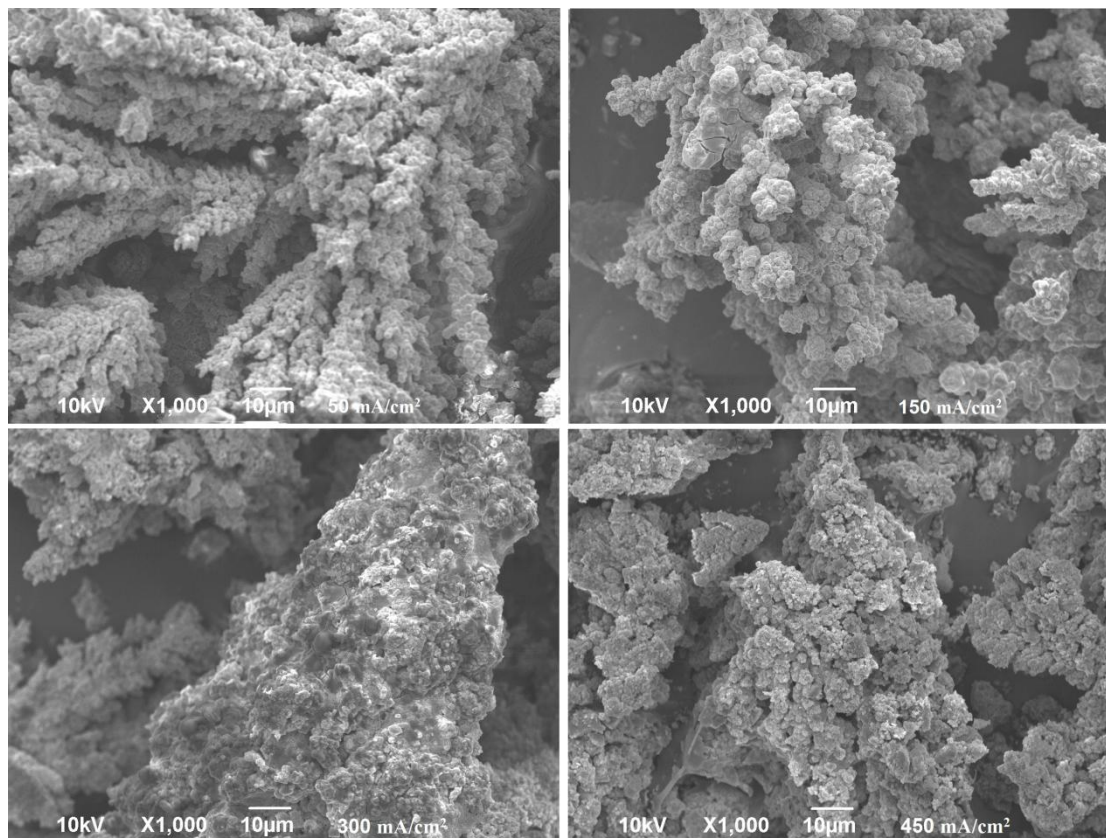
Слика 4.4. Зависност максималног повећања масене магнетизације (ΔM) охлађених узорка од густине струје депоновања (J); температура одгревања (T_{an}) 420 °C.

Дефинитивно најбоље магнетне особине има наноструктурни прах легуре Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2} добијен при густини струје од 450 mA/cm². Такође, треба напоменути да се, под утицајем температуре, магнетизација код овог феромагнетног праха може мењати у највећем опсегу вредности у односу на остале испитиване прахове.

4.2.3 SEM –анализа

Испитивање морфологије и микроструктурних својстава прахова $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, добијених при густинама струје депоновања од: 50, 150, 300 и 450 mA/cm^2 , урађено је методом скенирајуће електронске микроскопије.

Микроструктуре прахова су снимљене на уређају SEM, JSM-6390 LV JEOL.



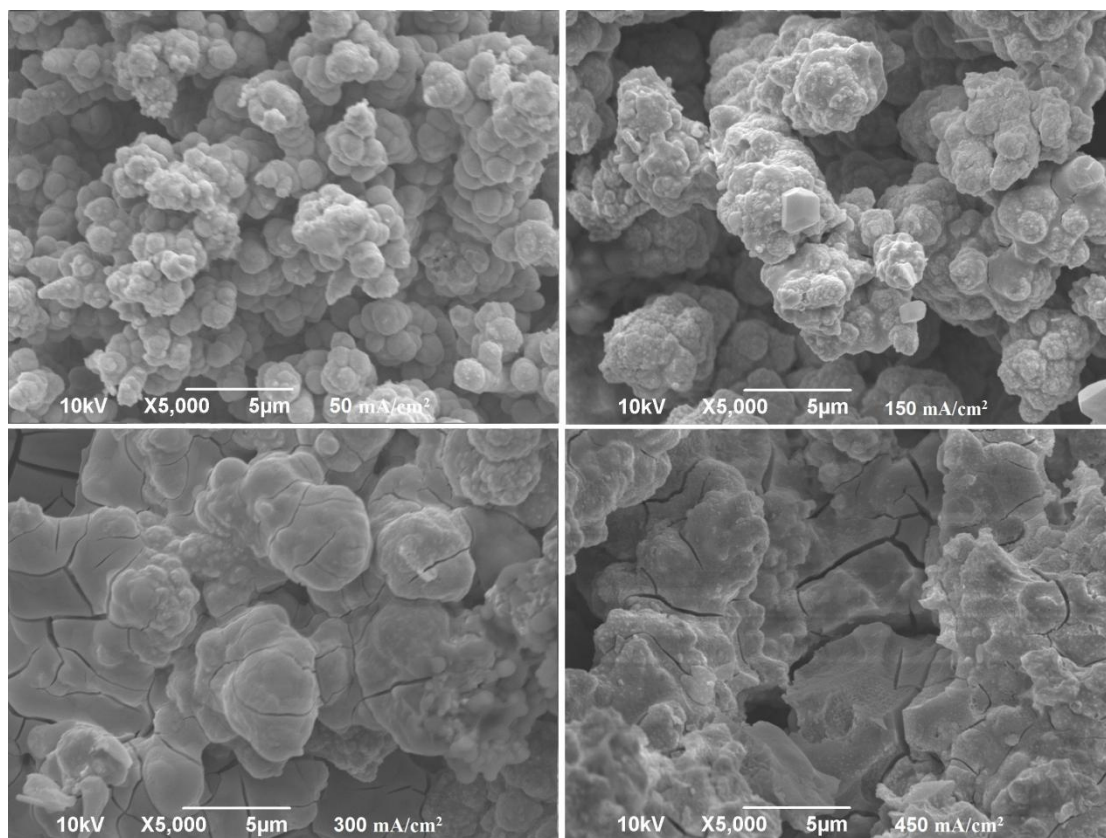
Слика 4.5. SEM микрографски приказ електрохемијски депонованих прахова легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ при густинама струје од: 50, 150, 300 и 450 mA/cm^2 ; $\times 1000$.

Анализом SEM микрографије на *Сл.4.5*, може се закључити да на морфологију праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ утиче густина струје депоновања. При мањим струјама депоновања, од 50 и 150 mA/cm^2 , дисперзна дендритна структура узорка је јако изражена, док се код већих струја депоновања од 300 и 450 mA/cm^2 уочава компактнија дендритна структура густо збијених грана.

Оваква зависност морфологије праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ од струје депоновања се може објаснити на следећи начин.

Када се прах легуре почне таложити, то се остварује тако што се на титанској катоди стварају почетна испупчења елипсоидног облика. У условима планарне дифузије та испупчења расту све док не достигну одређену висину, након чега се на њима образује сферни дифузни слој. У ствари, сферни дифузни слој око читаве површине испупчења ће се формирати само под условом да се испупчења налазе на довољно међусобном растојању.

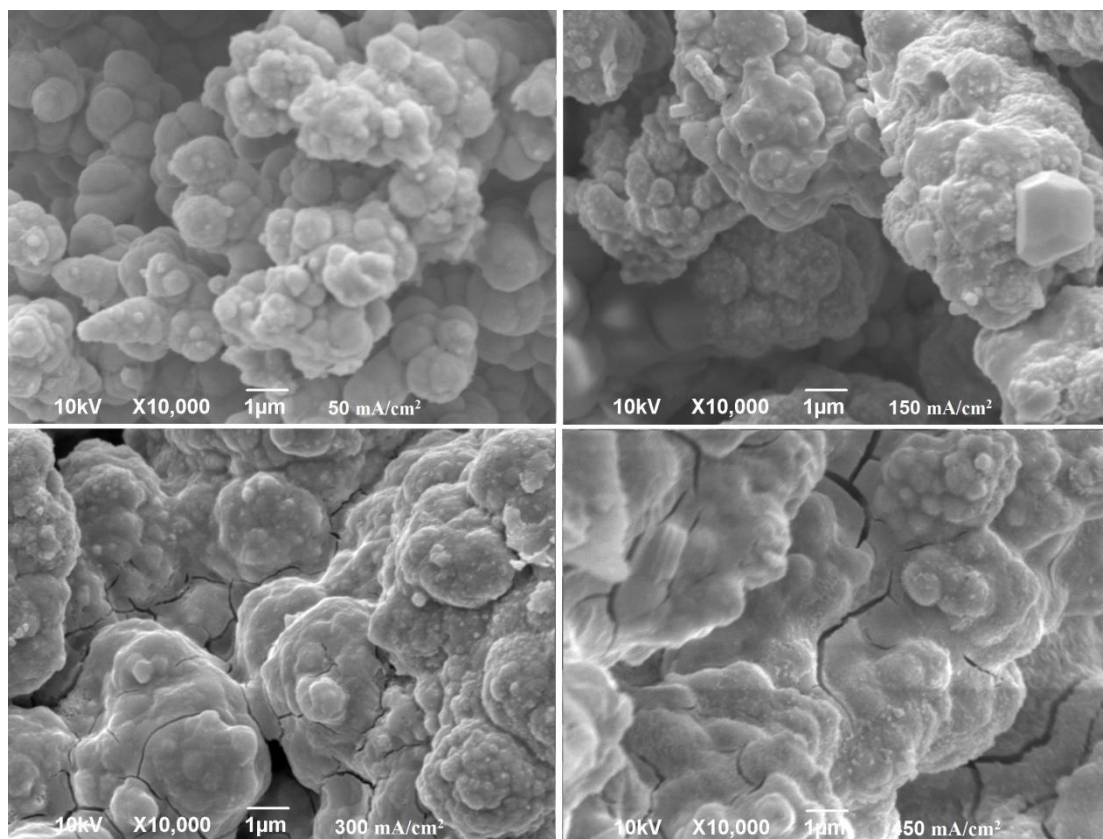
Растом ових сферних дифузних слојева долази до међусобног преклапања са суседним дифузним слојевима и успостављања планарне дифузије на површини катоде. Друга генерација испупчења расте унутар дифузног слоја прве генерације и може расти у свим правцима. Следеће генерације испупчења, и раст сферног дифузног слоја око њих, формирају дендритну структуру, а даље раст дендрита и њихово гранање у свим правцима.



Слика 4.6. SEM микрографски приказ електрохемијски депонованих прахова легуре $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$ при густинама струје од: 50, 150, 300 и 450 mA/cm^2 ; $\times 5000$.

Код повећања струје депоновања, повећава се и густина дендритних грана. Пошто се врхови густо израслих грана трансформишу у глатке сфере, које се

међусобно спајају, то након довољно дугог времена формирају компактнију површину агломерата као што се види на сликамана *Сл.4.6* и *Сл.4.7*, при густинама струје депоновања од 300 и 450 mA/cm².



Слика 4.7. SEM микрографски приказ електрохемијски депонованих прахова легуре $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$ при густинама струје од: 50, 150, 300 и 450 mA/cm²; x10000.

На *Сл.4.7* код агломерата праха $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$, са повећањем струје депоновања, јасно се види смањење дисперзне површине, тј. повећана је планарна дифузија на површини агломерата. Појава напрелина на агломерату види се при струјама депоновања од 300 и 450 mA/cm² и узрокована је великим унутрашњим напрезањима у узорку приликом таложења.

Ово смањење дисперзне површине узорка, тј. разруђености узорка са повећањем струје депоновања, је у складу са претходним разматрањем да је магнетизација овога узорка већа што је већа струја депоновања. Дефинитивно, разруђеност узорка јако утиче на његове магнетне особине, тако да нам се намеће закључак да прах $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$, због овакве разруђености, не може имати најбоље карактеристике меких магнетних материјала.

4.3 Утицај топлотног дејства на промене и функционална својства праха добијеног при густини струје депоновања од 450 mA/cm^2

Због најбољих магнетних особина и најмање величине нанокристалиста у аморфној матрици, феромагнетни прах легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, добијен електрохемијски при густини струје депоновања 450 mA/cm^2 , биће предмет нашег даљег истраживања.

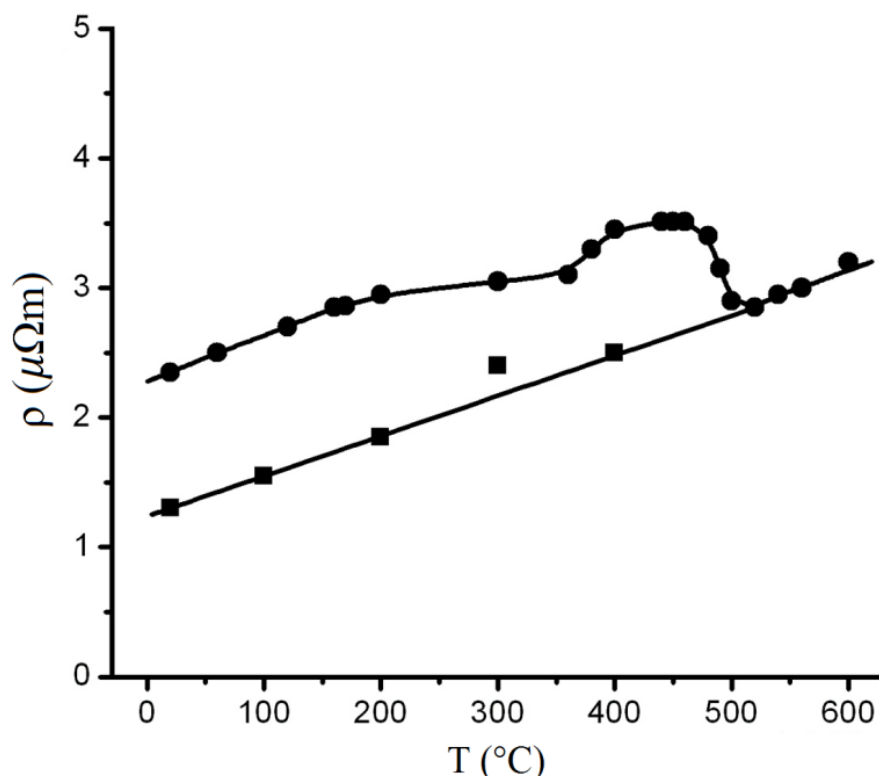
Овај прах легуре никла, гвожђа, бакра и волфрама исталожен је на титанској катоди из амонијачно цитратног купатила при густини струје од $J=450 \text{ mA/cm}^2$. Хемијски састав депозита одређен је атомским апсорбером. Анализирано је шест различитих узорака електродепонованих у истим условима. Добијени резултати разликовали су се за мање од 0,5 wt.%. Просечни састав легуре је био 85,8 wt.% Ni, 10,6 wt.% Fe, 1,4 wt.% W и 2,2 wt.% Cu ($\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$). Прах се састоји од нанокристала, просечне димензије 6 nm, FCC фазе чврстог раствора гвожђа, волфрама и бакра у никлу, углављених у аморфној матрици [12,37,48,109]. Анализом температурне зависности специфичне електричне отпорности, као и анализама промене густина стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа и магнетне пермеабилности, посматране су структурне промене у легури. Густина стања електрона је одређена на основу температурне зависности термоелектромоторне силе термопара бакар-наноструктурна легура.

4.3.1 Резултати мерења специфичне електричне отпорности

Сниман је ефекат структурних промена изазваних дејством топлотне енергије на специфичну електричну отпорност пресованог феромагнетног наноструктурног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$. Свежи узорак пресованог праха је прво загреван од 20°C до 600°C , брзином $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Након достизања максималне температуре (600°C), узорак праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ је хлађен на 20°C ,

а затим поново загреван до 600°C. Током загревања и хлађења праћена је промена специфичне отпорности.

На дијаграму на *Сл.4.8* приказана је експериментално добијена зависност специфичне електричне отпорности пресованог праха $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ од температуре.



Слика 4.8. Температурна зависност специфичне електричне отпорности пресованог праха легиране $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ од температуре одгревања: ●-прво загревање; ■- друго загревање. Брзина загревања и хлађења износила је $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Анализом резултата приказаних на *Сл.4.8* може се закључити да прах током загревања задржава релаксирана наноструктурна својства до температуре кристализације од 460 $^{\circ}\text{C}$.

У првом температурном интервалу од 20 $^{\circ}\text{C}$ до 150 $^{\circ}\text{C}$ специфична електрична отпорност линеарно расте са порастом температуре. Температурни коефицијент електричне отпорности (TCER) у овом интервалу износи $\alpha_1=4,36\cdot 10^{-8}\mu\Omega\text{m}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Охлађени узорак на собној температури, након одгревања до 150 $^{\circ}\text{C}$, има исту специфичну електричну отпорност као и полазни узорак. Приказани резултати

указују да се при загревању полазног узорка до 150°C у узорку не одвијају структурне промене, које узрокују неповратне промене електричне отпорности.

Други температурни интервал је од 150°C до 360°C.

У овом интервалу специфична електрична отпорност, као и у првом интервалу, линеарно расте, али са мањим TCER ($\alpha_2=1,6\cdot 10^{-8} \mu\Omega\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$). Ови резултати указују да се у овом температурном интервалу у легури одиграва структурна релаксација. Током ове релаксације уређује се структура на кратко уз симултано смањење унутрашњих микро напрезања и густине хаотично распоређених дислокација. Поједини атоми са већом потенцијалном енергијом, захваљујући топлотној енергији, прелазе преко енергетске баријере и смештају се у нешто ниже енергетске нивое. У овим нижим нивоима њихове $3d$ и $4s$ орбитале се више преклапају са индентичним обрیتالема суседних атома, што узрокује повећање густине стања електрона у проводној зони у близини *Fermi*-јевог нивоа [18,21,110]. Настале структурне промене, током уређења структуре на кратко, узрокују и повећање средњег слободног пута проводних електрона [18,21,110]. Повећање густине стања слободних електрона и њиховог средњег слободног пута, повећава електричну проводљивост легуре и смањује TCER. Смањење унутрашњих микронапрезања и густине хаотично распоређених дислокација, повећава покретљивост зидова магнетних домена и омогућава атомима придошлим у ниже енергетске нивое, између зидова појединих домена, да се прикључе у суседне енергетски повољније домене. Такође омогућава и боље усмеравање домена у спољњем магнетном пољу.

У трећем температурном подинтервалу од 360°C до 460°C TCER има већу вредност, него у другом температурном интервалу (Сл.4.8). Показано је да се у овом интервалу не одвија кристализација наноструктурне легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ [33].

Ово указује да се и у овом температурном интервалу (од 360°C до 460°C) одвија структурна релаксација али у знатно мањем износу. У овом температурном интервалу, са порастом температуре, TCER постепено опада све до 400°C. На температурама од 400°C до 460°C TCER, са порастом температуре, знатно брже опада.

У температурном интервалу од 360°C до 460°C, дејством топлотне енергије, смањује се уређеност магнетних домена, прво постепено до 400°C, а потом

нагло до 460°C. Такође, са смањивањем уређености магнетних домене смањује се интеракција електрона у проводној зони са магнонима што проузрокује смањење TCER.

У четвртном температурном интервалу, од 460°C до 520°C, електрична отпорност легуре нагло опада, а TCER има негативну вредност. Нагли пад електричне отпорности у овом интервалу узрокован је кристализацијом аморфног дела легуре и растом кристала FCC фазе. Рендгенском анализом је потврђено да се у овом температурном интервалу одвија кристализација [33,37]. Кристализација и раст кристалних зрна узрокују пораст средњег слободног пута електрона у проводној зони и пораст густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа. Ова два ефекта узрокују нагли пад електричне отпорности легуре.

Одгревањем на вишим температурама настаје стабилнија структура са крупнијим кристалима зрнима, која обезбеђује већу термичку стабилност усмерених магнетних домена у спољашњем магнетном пољу.

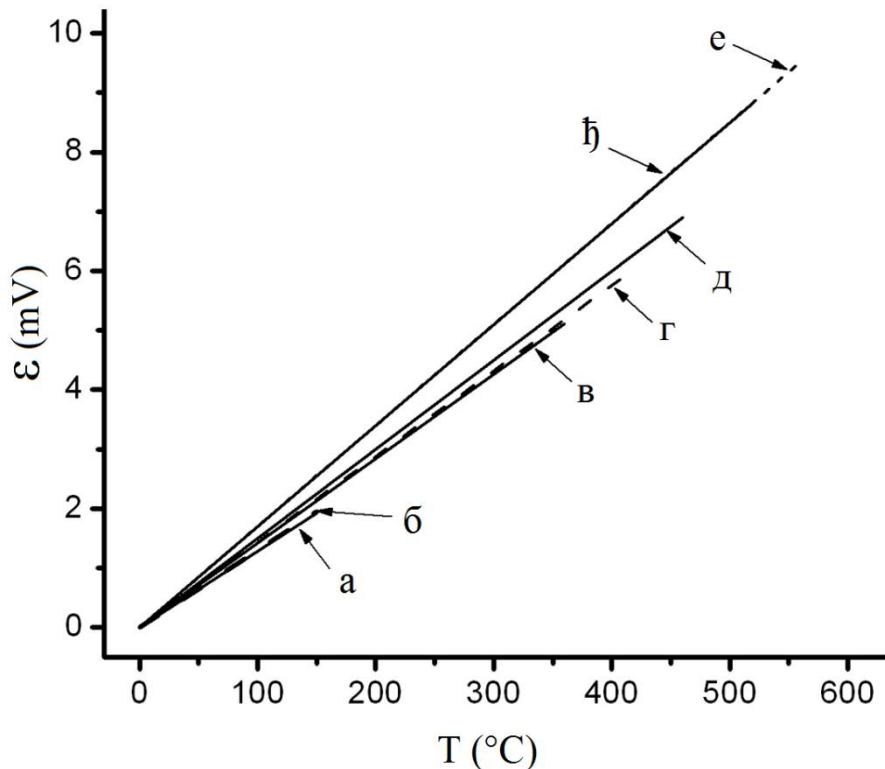
На температурама вишим од 520°C, са повећањем температуре, електрична отпорност линеарно расте.

Узорак након одгревања на температурама вишим од 520°C постепено је хлађен до собне температуре, а затим поново загреван до 600°C. Током поновног загревања мерена је електрична отпорност. Добијена је линеарна зависност специфичне електричне отпорности од температуре у температурном интервалу од 20°C до 600°C.

Експериментално је установљено да мали садржај бакра у легури $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ омогућава да се електродепозицијом из амонијачно цитратног купатила на титанској катоди, при великим густинама струје и великим искоришћењем струје, добије наноструктурни прах добрих магнетних својстава са вишом *Curie*-јевом температуром од наноструктурног праха легуре која не садржи бакар [33,37].

4.3.2 Корелација електричне отпорности и промене густина стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа пресованог нанокристалног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ током загревања.

На *Сл.4.9* су приказане температурне зависности *TEMF*-а термопара бакар-пресовани прах наноструктурне легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ одгреваног на различитим температурама.



Слика 4.9. Зависност *TEMF*-а термопара *Cu* - пресовани прах $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ од температуре: а)-прво загревање до 150°C претходно неодгреваног узорка; б) друго загревање до 150°C претходно одгреваног узорка; в) треће загревање до 360°C претходно одгреваног узорка 45 min на 360°C ; г) четврто загревање до 420°C претходно одгреваног узорка 45 min на 420°C ; д) пето загревање до 460°C претходно одгреваног узорка 45 min на 460°C ; ђ) шесто загревање до 520°C претходно одгреваног узорка 45 min на 520°C ; з) седмо загревање до 560°C претходно одгреваног узорка 45 min на 560°C .

Са *Сл.4.9* се види да се добијене вредности ТЕМФ-а током првог и другог загревања (*a* и *b*) до 150°C, незнатно разликују. Нагиби температурне зависности ТЕМФ-а имају приближно исте вредности ($\alpha_a=12,83 \mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_b=13 \mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$). Ово указује да се током одгревања у температурној области од 20°C-150°C значајније не одвијају структурне промене у легури.

Добијене вредности ТЕМФ-а током трећег загревања узорка до 360°C су веће од вредности добијених током првог и другог загревања (*Сл.4.9*). Температурни коефицијент ТЕМФ-а, је такође, био знатно већи.

Са *Сл.4.8*. се види да у температурном интервалу од 20°C-150°C специфична електрична отпорност линеарно расте са порастом температуре. Температурни коефицијент електричне отпорности (TCER) у овом интервалу је $\alpha_{R\ 20^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}} = 4,36 \cdot 10^{-8} \mu\Omega\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$. У температурном интервалу од 150°C до 360°C очигледно је да специфична електрична отпорност спорије расте, него у интервалу од 20°C - 150°C.

Добијене температурне зависности ТЕМФ-а и специфичне електричне отпорности указују да се у температурном интервалу од 150°C до 360°C одвија интензивна структурна релаксација. У току структурне релаксације уређује се структура на кратко уз симултано смањење унутрашњих микронапрезања и густине хаотично распоређених дислокација. Дејством топлотне енергије у температурном интервалу од 150°C до 360°C неки атоми, углавном атом никла и гвожђа са већом потенцијалном енергијом, прелазе преко енергијских баријера и доспевају у нижа енергијска стања. На овим нижим нивоима њихове *3d* и *4s* орбитале се боље преклапају са индетичним орбиталама сусједних атома, што узрокује повећање густине стања електрона у проводној зони у близини *Fermi*-јевог нивоа [18,109,110]. Истовремено ово уређење структуре на кратко резултује и у повећању средњег слободног пута електрона [18,109,110].

Релативне промене густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа током структурних промена у легури могу се одредити на основу температурне зависности ТЕМФ-а.

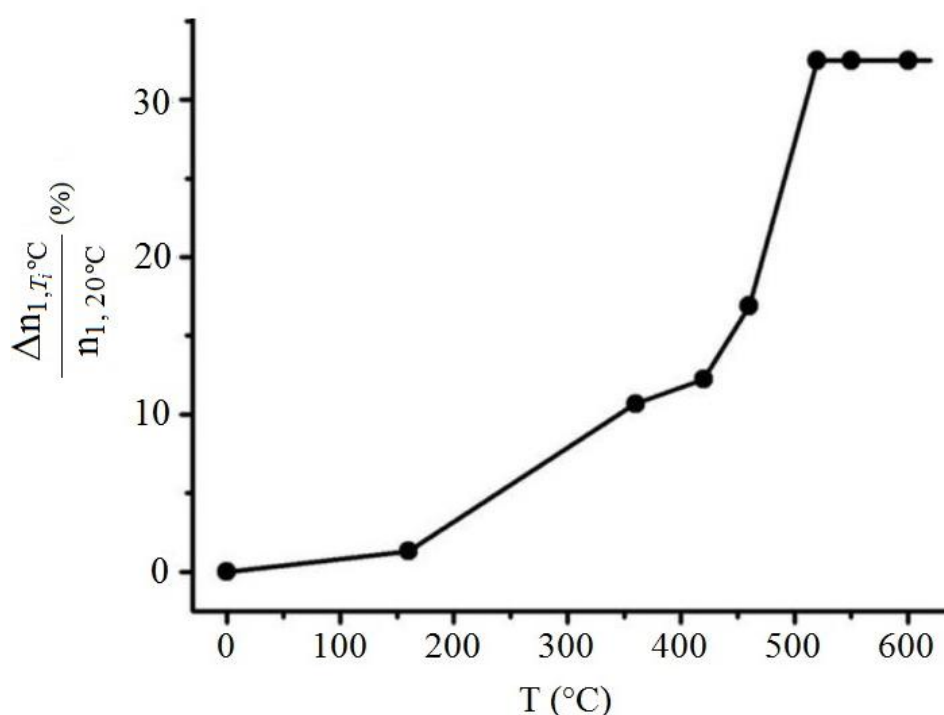
Температурни коефицијент ТЕМФ-а су функција густине стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу.

$$\alpha = \frac{k_B}{2e} \left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} \right)$$

где је: k_B – Boltzmann-ова константа; e – наелектрисање електрона; n_1 – густина стања електрона на Fermi-јевом нивоу у наноструктурној легури $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$; n_2 – густина стања електрона на Fermi-јевом нивоу у бакарној жици.

Густина стања електрона у баку се практично не мења током загревања до 700°C .

Користећи једначину, одређене су релативне промене густине стања електрона у легури током њеног одгревања на одређеним температурама. Добијене вредности су приказане на *Сл.4.10*.



Слика 4.10. Зависност релативне промене густине стања електрона у близини Фермијевог нивоа од температуре одгревања наноструктурне легуре $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$.

Са *Сл.4.10* се види да је релативна промена густине стања електрона одгрејане легуре на 150°C у односу на почетни узорак релативно мала.

$$\frac{\Delta n_{1,150^\circ\text{C}-20^\circ\text{C}}}{n_{1,20^\circ\text{C}}} = 1,31\%$$

Мала вредност ове промене указује да се одгревањем свежег узорка наноструктурне легуре $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}$ на 150°C у легури значајније не

одвијају структурне промене. У температурном интервалу од 20°C-150°C топлотна енергија је недовољна да атоми са виших енергијских нивоа пређу у ниже стабилније нивое. Одгревањем легуре на 360°C у легури се значајно мења густина стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа (Сл.4.10).

$$\frac{\Delta n_{1,360^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}}}{n_{1,20^{\circ}\text{C}}} = 10,68\%$$

Ова велика промена указује да се током одгревања на 360°C у легури одвија интензивна структурна релаксација. Након одгревања на 420°C, релативна промена густине стања електрона у легури у односу на легуру одгрејану на 360°C износила је само:

$$\frac{\Delta n_{1,420^{\circ}\text{C}-360^{\circ}\text{C}}}{n_{1,20^{\circ}\text{C}}} = 1,56\%$$

Ово указује да се у легури током загревања од 360°C до 420°C структурна релаксација одвија у занемарљивом обиму.

У температурном интервалу од 150°C-360°C специфична електрична отпорност спорије расте него у интервалу од 20°C -150°C. Зато, температурни коефицијент електричне отпорности у овом интервалу има мању вредност:

$$\alpha_{R150^{\circ}\text{C}-360^{\circ}\text{C}}=1,6 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{m}^{\circ}\text{C}^{-1} < \alpha_{R20^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}}=4,36 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{m}^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Мањи коефицијент електричне отпорности је последица интензивне структурне релаксације и повећања броја електрона у проводној зони.

У температурном интервалу од 360°C до 420°C специфична електрична отпорност брже расте са повећањем температуре. Ово је последица занемарљивог повећања густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа, насталог незнатно малом структурном релаксацијом у том температурном интервалу.

Вероватно да диполни момент \vec{P}_D постаје равномерније оријентисан за неке наночестице у појединим електронским областима.

Повећање густине стања електрона n_1 и слободног пута електрона \vec{l} , узрокује смањење електричне отпорности и повећање електричне проводљивости у температурном опсегу структурне релаксације према следећем изразу:

$$\vec{\sigma} = \frac{n_1 \cdot e^2 \cdot \vec{l}}{\bar{v}} \quad (4.1)$$

Где је \bar{v} просечна брзина електрона.

Диполни момент је дат изразом:

$$\vec{P}_D = \vec{l} \cdot e \quad (4.2)$$

Комбиновањем једначина (4.1) и (4.2) добија се следећи израз за електричну проводљивост :

$$\vec{\sigma} = \frac{n_1 \cdot e \cdot \vec{P}_D}{\bar{v}} \quad (4.3)$$

Диполни момент зависи од:

$$\vec{P}_D = \vec{P}_{el} + \vec{P}_{ph} \quad (4.4)$$

где је: \vec{P}_{el} - електронски диполни момент, који мање зависи од температуре; \vec{P}_{ph} - је фононски део, који је више осетљив на температуру, као што су бозони осетљиви на *anharmonic* електрон-фонон и електрон-магنون интеракције [21,111]. Зато, температурна карактеристика електричне проводљивости је, под утицајем фонон-електрон интеракције између нано ограничених области и фононског подсистема, у посебној *anharmonic* фонон–електрон интеракцији. Легура одгрејана на 460°C има већу релативну густину стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа од легуре одгрејане на 420°C, за:

$$\left(\frac{\Delta n_{1,460^\circ\text{C}-420^\circ\text{C}}}{n_{1,25^\circ\text{C}}} = 4,66\% \right)$$

Ово указује да се на овој вишој температури поново интензивира структурна релаксација. То потврђује и спорији раст специфичне електричне отпорности у интервалу од 420°C до 460°C него у интервалу од 360°C до 420 °C.

Вероватно, на температурама вишим од 420°C, већи и теже покретљиви атоми волфрама и бакра добијају довољно топлотне енергије да савладају енергијске баријере и пређу са виших, мање стабилних, у ниже стабилније енергијске нивое. Стабилизација стања ових атома омогућава стабилизацију неких, њима суседних, атома никла и гвожђа. На температурама вишим од 400°C, у

температурноме интервалу од 400°C до 460°C, дејством топлотне енергије губи се усмереност магнетних домена [109]. Те промене уређености магнетних домена смањују проводљивост у интеракцији електрона и магнона и изазивају смањење температурног коефицијента електричне отпорности.

Одгревањем легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ на 520°C знатно се повећава густина стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа.

$$\left(\frac{\Delta n_{1,520^{\circ}\text{C}-460^{\circ}\text{C}}}{n_{1,25^{\circ}\text{C}}} = 15,6\% \right)$$

Повећање температуре, у температурном интервалу од 460°C-520°C, узрокује опадање специфичне електричне отпорности (Сл.4.8). Велики пораст густине стања електрона и нагло опадање специфичне електричне отпорности у овом температурном интервалу је последица кристализације аморфне фазе и раста кристалних зрна *FCC* фазе чврстог раствора гвожђа, волфрама и бабра у никлу [12,48,109]. Кристализација у овом интервалу је потврђена *X-ray* дифракцијом.

Кристализација и раст кристалних зрна узрокују повећање средњег слободног пута електрона у проводној зони и повећање густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа, што има за последицу повећање електричне проводности легуре [12, 21,37,48,109].

Одгревање легуре на 560°C и 600°C не узрокује значајније промене густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа (Сл.4.10). Специфична електрична отпорност линеарно расте на температурама вишим од 520°C (Сл.4.8).

Након загревања до 600°C, узорак је хлађен на 20°C, а затим поново загреван до 600°C уз симултано праћење промена специфичне електричне отпорности. На Сл.4.8 се види да је приликом овог загревања специфична електрична отпорност линеарно зависна од температуре. Добијене вредности отпорности су идентичне онима регистрованим током хлађења.

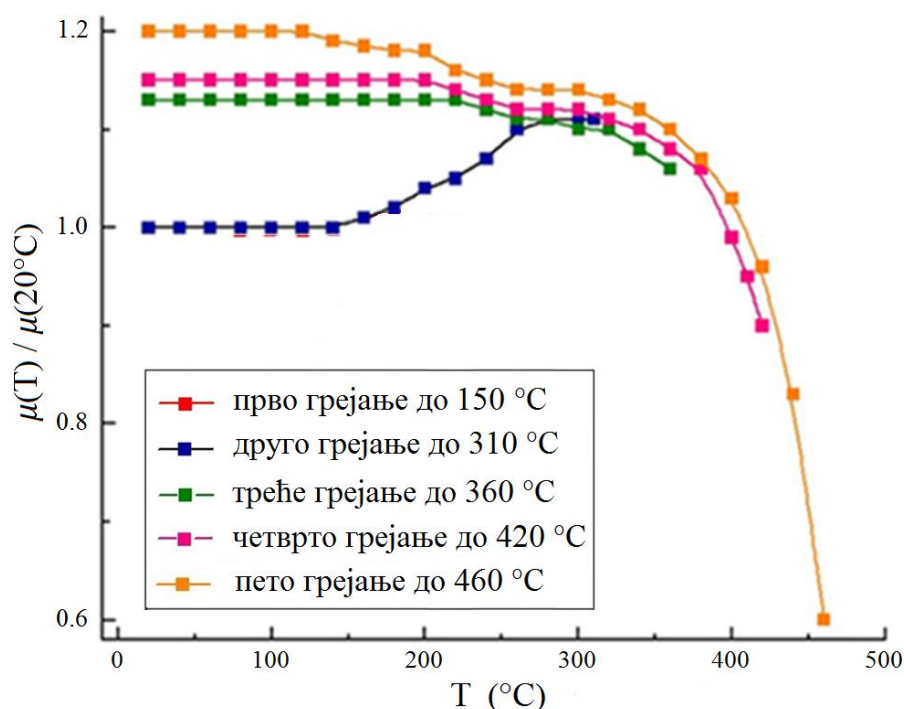
Приказане промене густине стања електрона и специфичне електричне отпорности указују да се у температурном интервалу од 520°C до 600°C значајније не одвијају структурне промене.

Експериментални резултати и њихова анализа указују на то да се на бази температурне зависности *TEMF*-а и специфичне електричне отпорности могу установити температурни интервали у којима се одвијају процеси структурне

релаксације и кристализације. Такође, установљено је да постоји изразита корелација између структурних промена, густине стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу и специфичне електричне отпорности.

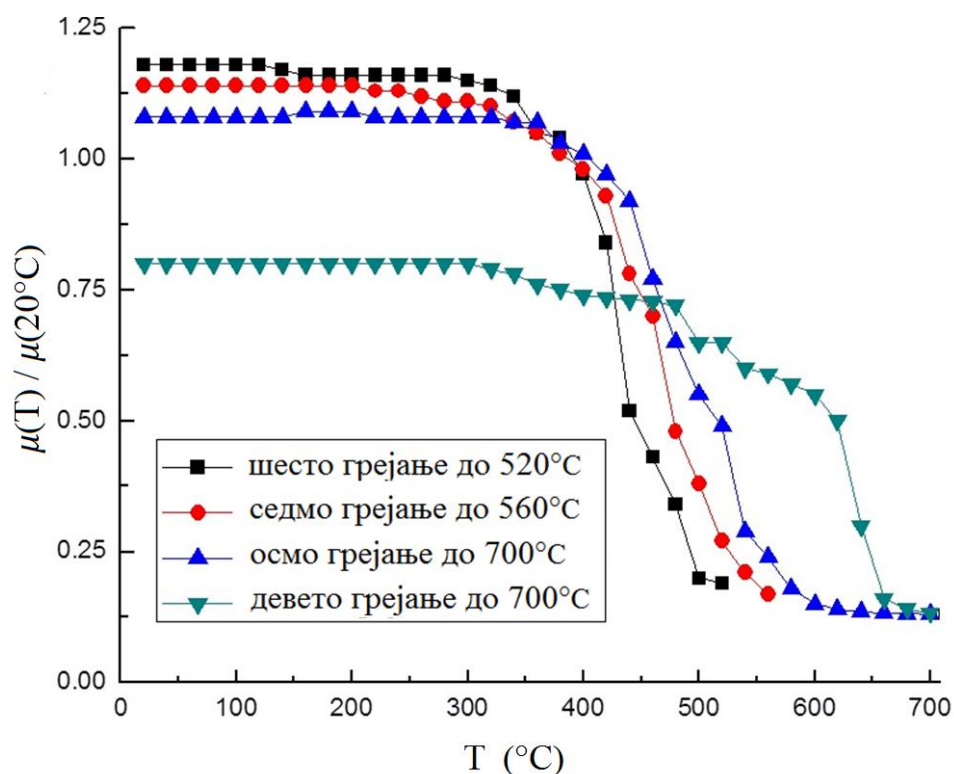
4.3.3 Резултати термомагнетних мерења Фарадејевом методом

На дијаграму *Сл.4.11* приказане су експериментално добијене зависности нормализоване промене магнетне пермеабилности од температуре за првих пет загревања истог узорка пресованог праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$.



Слика 4.11. Зависност нормализоване промене магнетне пермеабилности $\mu(T)/\mu(20^\circ\text{C})$ од температуре. Брзина грејања је $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Добијене зависности, нормализоване промене магнетне пермеабилности од температуре наредна четири загревања истог узорка, приказани су на *Сл.4.12*.



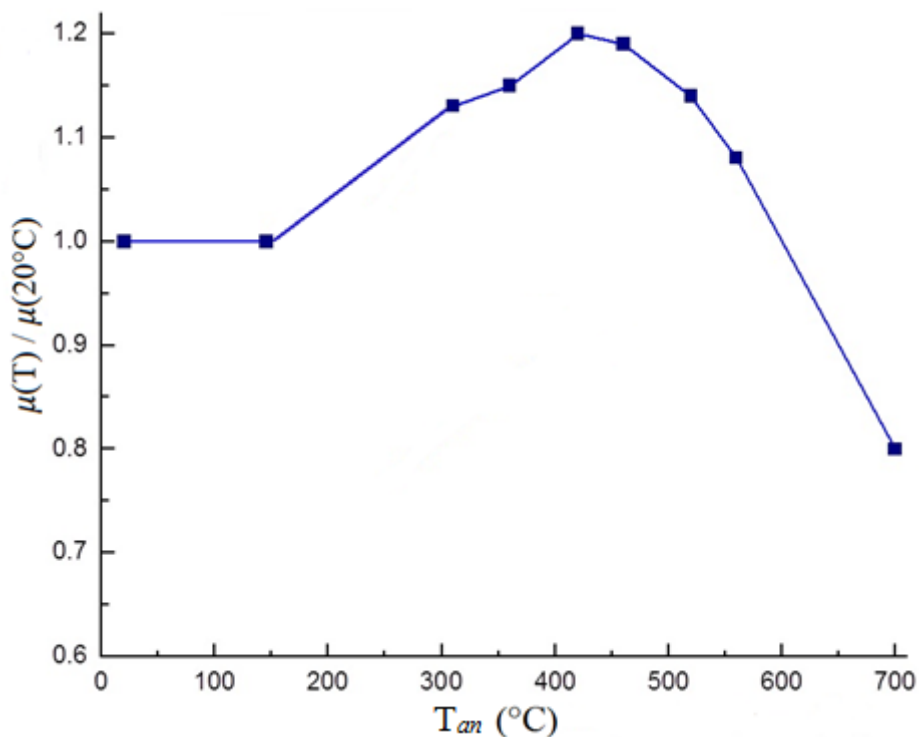
Слика 4.12. Зависност нормализоване промене магнетне пермеабилности $\mu(T)/\mu(20^\circ\text{C})$ од температуре. Брзина грејања је $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Резултати мерења приказани на *Сл.4.11* и *Сл.4.12* показују да нормализована промена магнетне пермеабилности охлађеног узорка зависи од температуре одгревања.

Експериментално добијене, по Фарадејевој методи, вредности нормализоване промене магнетне пермеабилности охлађеног узорка на собној температури у зависности од температуре одгревања, приказане су на *Сл.4.13*.

Резултати мерења приказани на *Сл.4.13* показују да се структурне промене, које узрокују пораст магнетне пермеабилности, најинтензивније одвијају у температурном интервалу од 150°C до 420°C . У овом температурном интервалу интензивно се одвија процес структурне релаксације. При томе, под утицајем топлотног дејства, систем прелази у енергијски стабилније (ниже) стање.

Истовремено долази до смањења механичких микронапрезања, смањења слободне запремине у материјалу и смањења густине дефеката. Све то омогућава бољу покретљивост зидова магнетних домена при чему се атоми између доменских зидова прикључују енергијски повољнијем домену.



Слика 4.13. Нормализована промена магнетне пермеабилности охлађеног узорка праха $Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Si_{2,2}$ на собној температури (20°C) у зависности од температуре одгревања T_{an} при брзини загревања од $20^\circ\text{C}/\text{мин.}$.

Према томе, релаксирана наноструктура узорка обезбеђује бољу усмереност магнетних домена у спољашњем магнетном пољу и пораст магнетне пермеабилности. У релаксираној наноструктури обезбеђено је боље преклапање $3d$ и $4s$ орбитала атома прелазних метала никла и гвожђа што, такође, обезбеђује пораст магнетне пермеабилности охлађеног узорка. Максимално повећање магнетне пермеабилности узорка на собној температури за око 20% настаје након одгревања до 420°C . При даљем повећању температуре одгревања до 460°C настаје благи пад магнетне пермеабилности охлађеног узорка за око 2%. У овом температурном интервалу највероватније се нису догодиле значајне структурне промене које утичу на промену магнетне пермеабилности. Поновним загревањем узорка до 520°C настаје даљи пад магнетне пермеабилности охлађеног узорка још за око 5% у односу на максималну магнетну пермеабилност.

Након одгревања узорка до 560°C , магнетна пермеабилност охлађеног узорка је за око 15% мања од максимално постигнуте пермеабилности након одгревања до 420°C . Пад магнетне пермеабилности охлађеног узорка након одгревања до

560°C узрокован је прелазом аморфне фазе праха у нанокристалну и растом нано зрна.

Након одгревања узорка до 700°C, магнетна пермеабилност узорка на собној температури је за око 20% нижа од пермеабилности полазног узорка. Овако значајан пад магнетне пермеабилности узрокован је преласком нанокристалне фазе у кристалну и значајним растом кристалних зрна. Према томе, после одгревања до 700°C, узорак карактерише енергијски стабилна кристална структура.

Стабилнија атомска структура након кристализације узорка и новонастале границе зрна отежавају померање зидова магнетних домена и њихово усмеравање у спољашњем магнетном пољу што узрокује пад магнетне пермеабилности.

4.3.4 Резултати мерења добијени помоћу хистерезиса

Узроци праха, припремљени у облику торуса за мерења хистерезиографом (Brockhaus Tester MPG 100D), одгревани су током мерења до приближно истих температура као и при мерењима Фарадејевом методом.

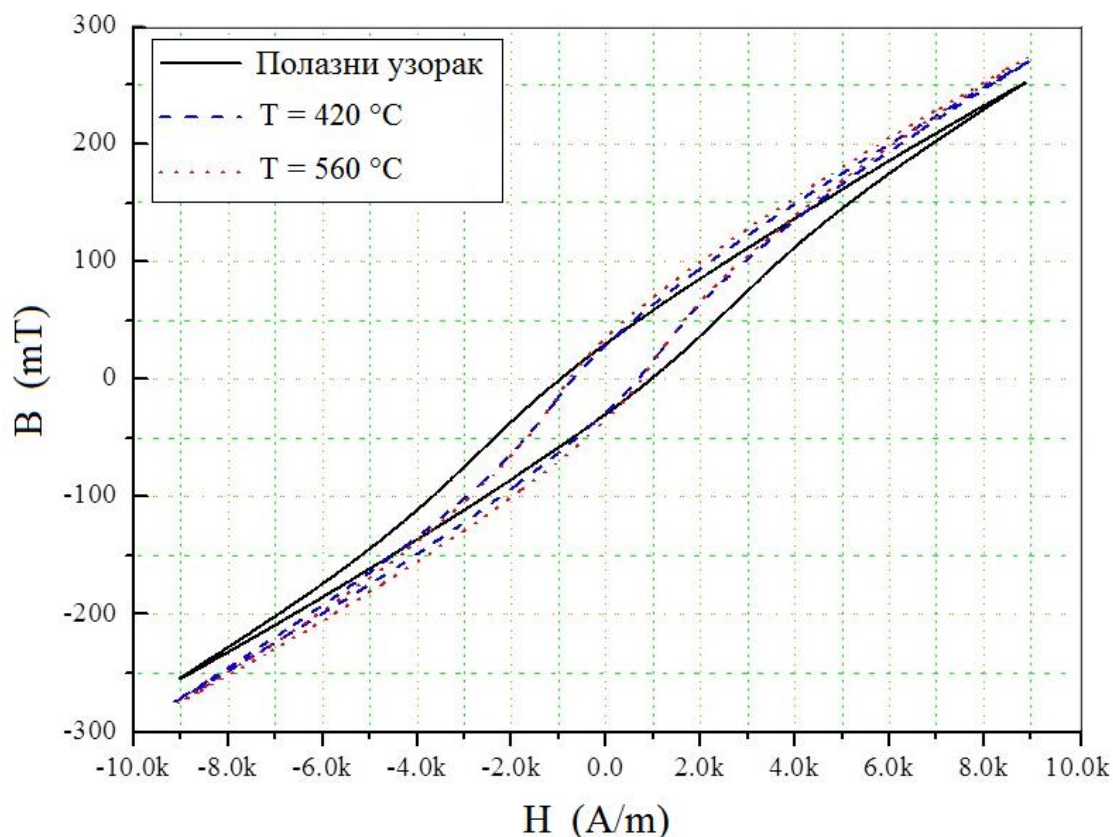
Хистерезисне криве полазног узорка и узорка охлађеног након одгревања до 420°C и 560°C, добијене помоћу хистерезиографа при фреквенцији од 50 Hz, приказане су на *Сл.4.14*.

Са *Сл.4.14* се види да након одгревања до 420°C и до 560°C долази до смањења коерцитивног поља (H_C) и повећања магнетизације у односу на полазни прах. Овај резултат је у потпуној сагласности са резултатима мерења добијеним Фарадејевом методом.

На дијаграму са *Сл.4.15* приказана је експериментално добијена зависност нормализоване промене коерцитивног поља (H_C) охлађеног узорка на собној температури од температуре одгревања при фреквенцијама примењеног магнетног поља од 50 Hz, 1000 Hz, 4000 Hz и 6000 Hz.

Резултати мерења приказани на *Сл.4.15* показују да коерцитивно поље охлађеног узорка опада при свим фреквенцијама спољашњег магнетног поља приликом одгревања до 420°C. Смањење коерцитивног поља охлађеног узорка након одгревања до 420°C у односу на полазни узорак, износи: око 28% при

фреквенцији примењеног магнетног поља од 50 Hz, 22% - 1000 Hz, 19% - 4000 Hz а 18% - 6000 Hz.

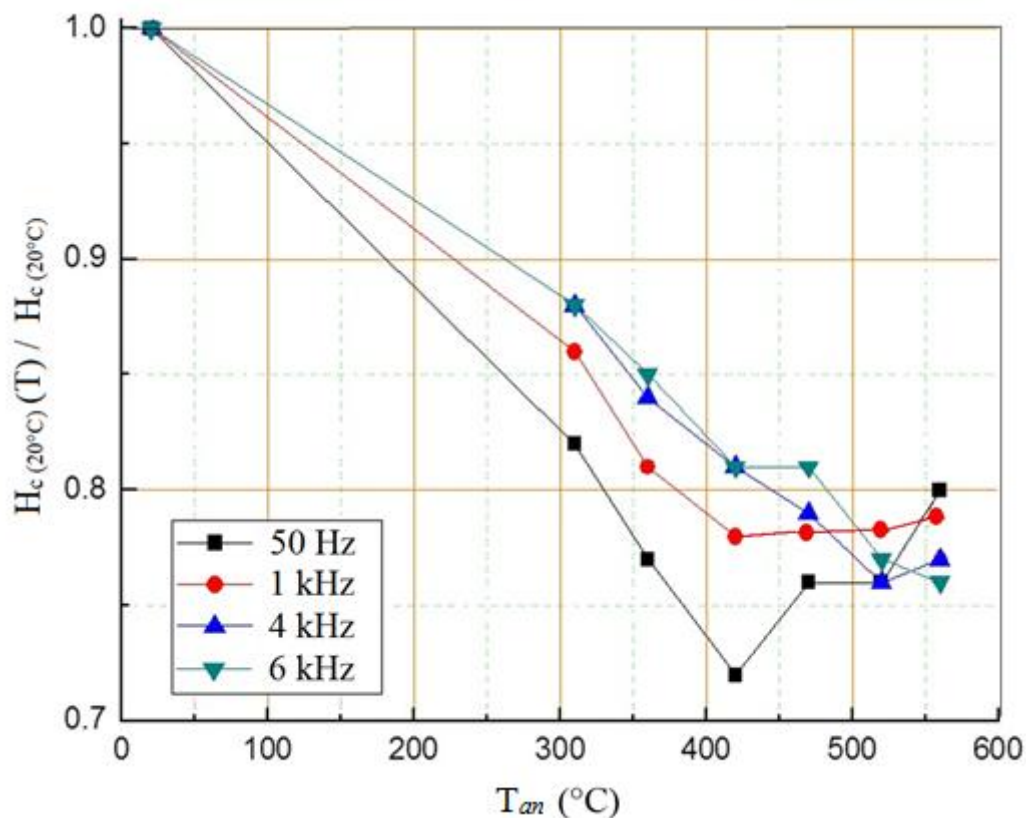


Слика 4.14. Хистерезисне криве пресованог праха FeNiWCo у облику торуса. Полазни узорак и узорак охлађен на собној температури након одгревања на температурама одгревања ($T_{\text{ан}}$) $420\text{ }^\circ\text{C}$ и $560\text{ }^\circ\text{C}$, при фреквенцији примењеног магнетног поља од 50 Hz .

При даљем повећању температуре одгревања, коерцитивно поље охлађеног узорка при фреквенцијама примењеног магнетног поља од 50 Hz и 1000 Hz се повећава.

При фреквенцијама примењеног магнетног поља већим од 1000 Hz коерцитивно поље охлађеног узорка на собној температури, одгреваног при температурама вишим од $420\text{ }^\circ\text{C}$, се незнатно мења.

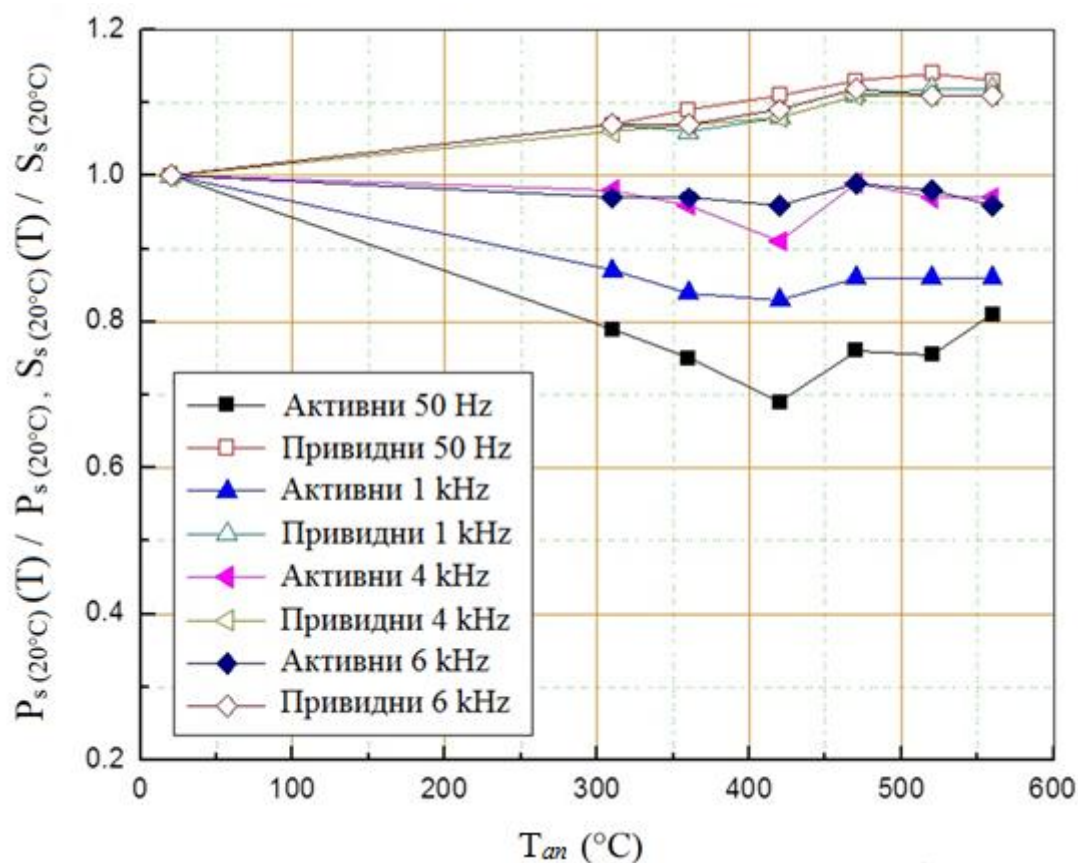
Дијаграм на *Сл.4.16* приказује зависност нормализоване промене губитака активне снаге (P_s) и привидне снаге (S_s) охлађеног узорка на собној температури, од температуре одгревања при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.



Слика 4.15. Зависност нормализоване промене коерцитивног поља на собној температури од температуре одгревања T_{an} при различитим фреквенцијама.

Анализа резултата приказаних на *Сл.4.16* показује да се након одгревања губици активне снаге охлађеног узорка на собној температури смањују, а привидни губици повећавају при свим вредностима фреквенције примењеног магнетног поља.

Максимално смањење губитака активне снаге охлађеног узорка на собној температури при свим фреквенцијама примењеног магнетног поља настаје након одгревања до 420°C. Резултати термомагнетних мерења по Фарадејевој методи показали су да се процес структурне релаксације свежег узорка одиграва током загревања у температурном интервалу од 150°C до 420°C. Према томе, процес структурне релаксације узрокује смањење губитака активне снаге. Даља одгревања изнад 470°C не узрокују значајније промене губитака, како активне тако и реактивне снаге, на собној температури при свим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

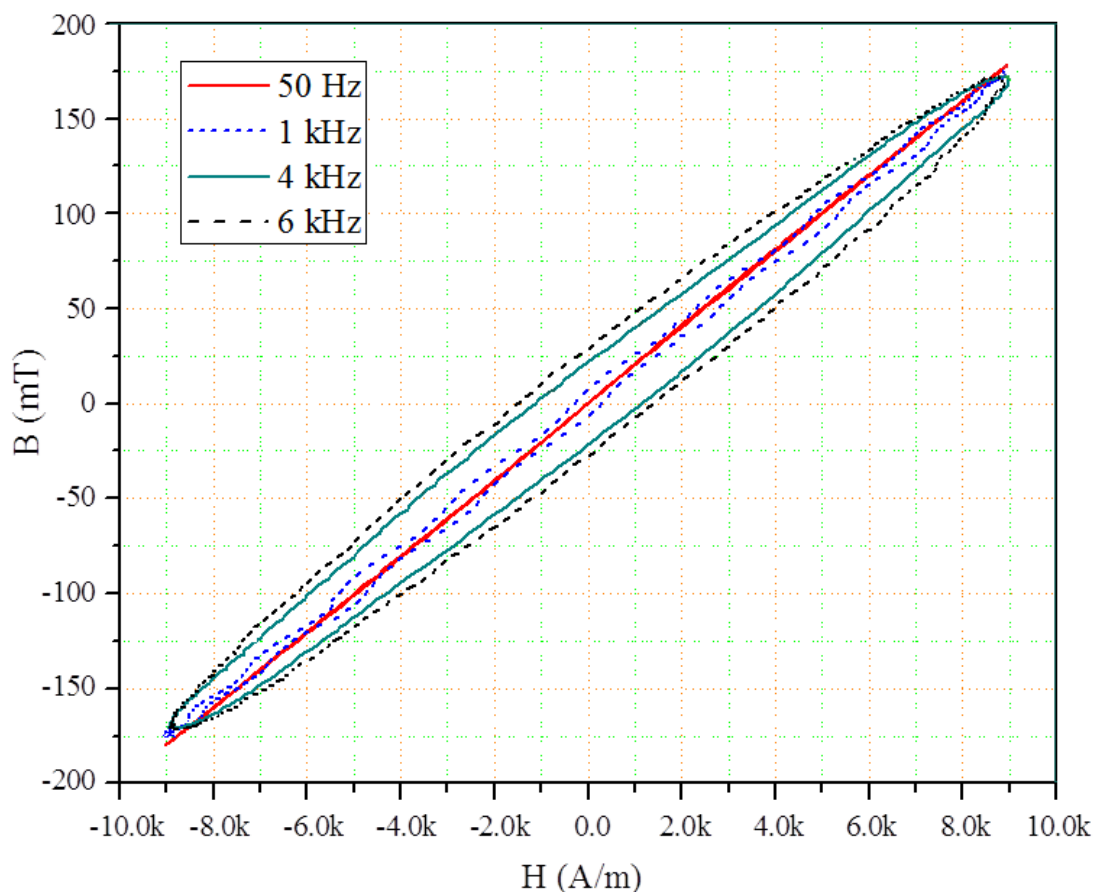


Слика 4.16. Зависност нормализоване промене губитака активне P_s и привидне S_s снаге охлађеног узорка на собној температури од температуре одгревања T_{an} при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

На дијаграму са *Сл.4.17* приказане су хистерезисне криве добијене на температури од 560°C при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

Експериментални резултати приказани на *Сл.4.17* показују да је при ниским фреквенцијама примењеног магнетног поља од 50 Hz, хистерезисна крива готово линеарна. Повећавањем фреквенције примењеног магнетног поља повећава се и површина хистерезисне петље. Овај резултат је логичан с обзиром да су губици услед хистерезиса директно пропорционални фреквенцији примењеног магнетног поља.

Поређењем хистерезисних кривих загрејаног узорка на 560°C и хистерезисних кривих охлађеног узорка на *Сл.4.14*, види се велико смањење магнетизације загрејаног узорка. Узрок је повећана енергија фонона која ремети уређеност магнетних домена.



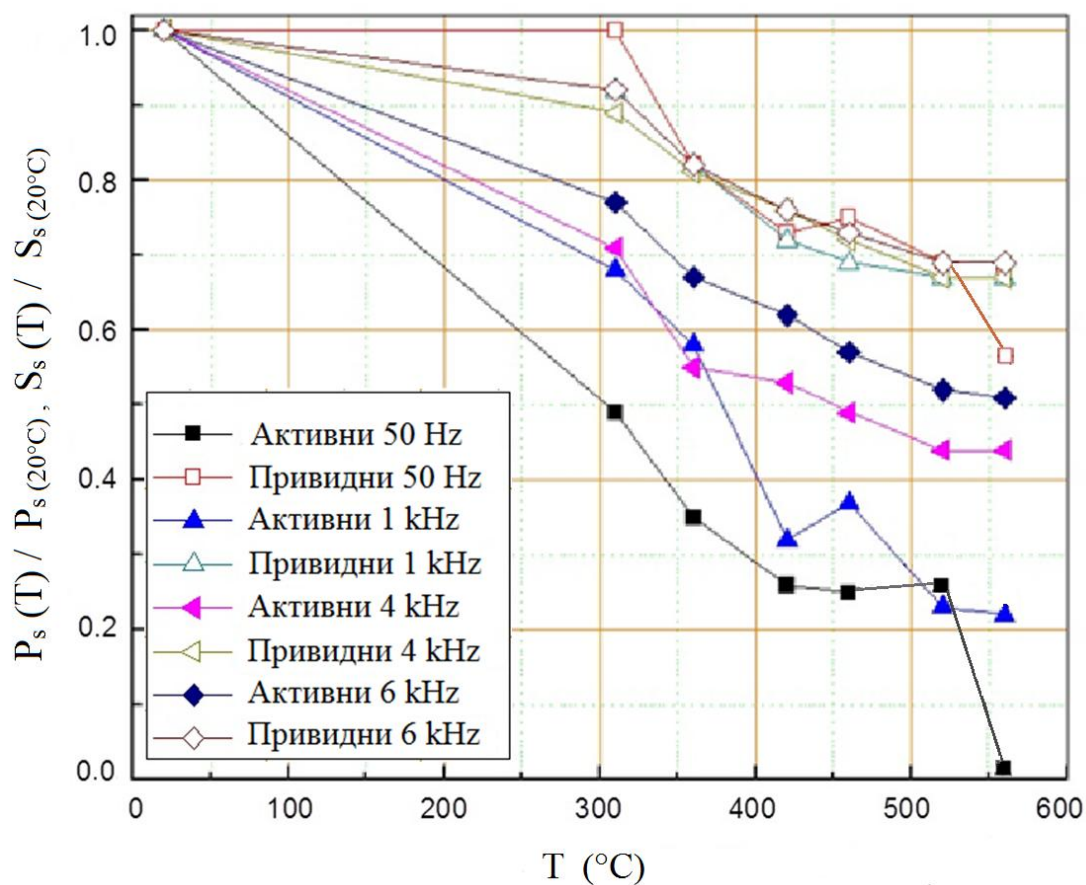
Слика 4.17. Хистерезисне криве узорка загрејаног на температури од 560°C при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

На дијаграму са *Сл.4.18* приказана је нормализована промена губитака активне и привидне снаге загрејаног узорка од температуре при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

Анализом експерименталних резултата приказаних на *Сл.4.18* може се закључити да губици активне снаге знатно брже опадају током загревање од губитака привидне снаге.

На дијаграму (*Сл.4.18*) уочава се нагли пад губитака активне снаге у температурном интервалу од 300°C до 360°C , што потврђује да се у том температурном интервалу најинтезивније одиграва процес структурне релаксације. Такође, на дијаграму (*Сл.4.18*), при температури одгревања 560°C и фреквенцији примењеног магнетног поља од 50 Hz, примећује се пад губитака активне снаге готово на нулу. Ово је у складу са претходним дијаграмом (*Сл.4.17*), јер при фреквенцији магнетног поља од 50 Hz и температури одгревања од 560°C хистерезисна крива је готово линеарна. При фреквенције

примењеног магнетног поља од 4000 Hz и 6000 Hz, губици активне снаге знатно спорије опадају са порастом температуре изнад 500°C.



Слика 4.18. Зависност нормализоване промене губитака активне P_s и привидне снаге S_s од температуре загрејаног узорка, при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

Смањење губитака привидне снаге са порастом температуре незнатно зависи од фреквенције примењеног магнетног поља.

5. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији испитиван је утицај топлотног дејства и примењеног магнетног поља на структурне промене и функционална својства наноструктурног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$.

Из амонијачно цитратног купатила, на густинама струје $J= 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 , на титанској катода, исталожени су наноструктурни прахови легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, саткани од аморфне матрице и кристала *FCC* чврстог раствора гвожђа, волфрама и бакра у никлу.

Применом XRD анализе на праховима електродепонованим галваностатски, на густинама струје $J= 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 , показано је да се са порастом густине струје депоновања интензитети дифракционих максимума смањују, а ширина пикова повећава. То указује да са порастом густине струје депоновања расте присутност аморфне фазе у праху, а величина нанокристалита се смањује.

Резултати термомагнетних мерења пресованих прахова легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, добијених при густинама струје депоновања $J= 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2 , показују да се са порастом густине струје депоновања побољшавају магнетна својства узорка. Масена магнетизација свежег узорка праха добијеног при густини струје депоновања од 450 mA/cm^2 је 100% већа од масене магнетизације свежег узорка праха депонованог при густини струје од 50 mA/cm^2 .

Приликом одгревања пресованих прахова легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$, добијених при различитим густинама струје депоновања, масене магнетизације охлађених узорка имају максимум при одгревању до 420°C , док су максималана повећања масене магнетизације (ΔM) већа што је већа густина струје депоновања.

СЕМ анализом прахова легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ (електродепонованих на густинама струје $J= 50, 150, 300$ и 450 mA/cm^2) може се закључити да на

морфологију праха утиче густина струје депоновања. При мањим струјама депоновања од 50 и 150 mA/cm² дисперзна дендритна структура узорка је јако изражена, док код већих струја депоновања од 300 и 450 mA/cm² уочава се компактнија дендритна структура густо збијених грана.

Степен дисперзности дендритне структуре, тј. разруђеност узорка, јако утиче на његове магнетне особине, што је узорак разруђенији магнетне особине су лошије. Електродепозијом добијен прах легуре Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}, због дендритне структуре, не може имати најбоље карактеристике меких магнетних материјала.

Анализом зависности магнетних и електричних својстава добијених прахова утврђено је да оптимална својства за практичну примену има прах добијен при густини струје депоновања од 450 mA/cm², па је због тога био предмет даљњег истраживања. Просечне димензије нанокристалита праха легуре Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2}, електродепонованог при густини струје од 450 mA/cm², износе око 6 nm.

Загревањем узорка праха, пресованог под притиском 500 МПа у температурном интервалу од 20°C до 600°C, у легури се одвијају структурне промене које узрокују промене специфичне електричне отпорности и термоелектромоторне силе термопара наноструктурне легура Ni_{85,8}Fe_{10,6}W_{1,4}Cu_{2,2} - бакар.

Током загревања свежег депозита до 150°C у легури се не одвијају структурне промене, које узрокују неповратне промене електричне отпорности и густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа.

У температурном интервалу од 150°C до 360°C долази до интензивне структурне релаксације у легури, уређује се структура на кратко уз симултано смањење унутрашњих микронапрезања и густине хаотично распоређених дислокација. То доводи до повећања средњег слободног пута електрона, као и веће густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа. Повећање густине стања електрона и слободног пута електрона који узрокује равномерније оријентисан диполни момент, доводи до повећање електричне проводљивости, тј. смањења TCER-а у односу на претходни интервал.

Структурна релаксација незнатног интензитета се одвија у температурном интервалу од 360°C до 420°C и нешто већа у температурном интервалу од 420°C до 460°C. Интензивнија структурна релаксација узрокује и већу релативну

промену густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа, док специфична електрична отпорност у овом интервалу спорије расте. Узрок је то, што на температурама већим од 420°C почиње стабилизација већих и теже покретљивих атома волфрама и атома бакра. Кристализација аморфне фазе и раст кристалних зрна *FCC* фазе чврстог раствора у температурном интервалу од 460°C до 520°C значајно повећавају електричну проводност.

Ова изразита корелација између структурних промена, густине стања електрона на *Fermi*-јевом нивоу и специфичне електричне отпорности, се посебно односи на појаве узроковане процесом кристализације аморфне фазе праха.

Методом мерења ТЕМФ-а утврђено је да процес кристализације аморфне фазе праха у температурном интервалу од 460-520°C узрокује повећање густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа за око 15,6 % у односу на густину стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа релаксирание аморфне структуре. У истом температурном интервалу процес кристализације аморфне фазе праха узрокује смањење електричне отпорности за око 22% у односу на електричну отпорност релаксирание аморфне структуре праха. Према томе, нагли пад електричне отпорности након процеса кристализације аморфне фазе праха узрокован је порастом средњег слободног пута електрона, повећањем густине стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа и бољим усмерењем диполних електричних момената у праху.

Са порастом температуре у интервалу од 520°C до 600°C значајније се не одвијају структурне промене, густина стања електрона у близини *Fermi*-јевог нивоа се значајно не мења, док специфична електрична отпорност линеарно расте.

После загревања до 600°C, узорак је охлађен и поново загреван до 600°C. Добијене вредности специфичне електричне отпорности су индентичне оним регистрованим вредностима током хлађења, што показује да се узорак кристализовао.

У раду је утврђена корелација између структурних промена и магнетних особина, током и након загревања наноструктурног праха легуре $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ електродепонованог при густини струје од 450 mA/cm², при различитим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

Резултати теромагнетних мерења, уз помоћ модификоване Фарадејеве методе, су показали да нормализована магнетна пермеабилност охлађеног узорка зависи од температуре одгревања.

У температурном интервалу од 150°C до 420°C најинтензивније се одвијају структурне промене које узрокују пораст магнетне пермеабилности. У овом температурном интервалу, због смањења механичких микронапрезања, смањења слободне запремине и смањења густине дефеката у материјалу, долази до боље покретљивости зидова магнетних домена, тј. боље усмерености магнетних домена, а тиме и пораста магнетне пермеабилности када се узорак изложи дејству спољашњег магнетног поља.

Максимално повећање магнетне пермеабилности охлађеног узорка, за око 20%, у односу на почетну вредност, настаје након одгревања до 420°C. Даљим повећавањем температуре одгревања долази до пада магнетне пермеабилности охлађеног узорка у односу на максималну вредност, и то: до 460°C - 2%, до 520°C - 5%, до 560°C - 15% и до 700°C - 40%. Стабилнија атомска структура након кристализације узорка и новонастале границе зрна, отежавају померање зидова магнетних домена и њихово усмеравање у спољашњем магнетном пољу, што узрокује пад магнетне пермеабилности.

Резултати мерења добијени помоћу хистерезиографа, такође, показују да се интензиван процес структурне релаксације праха одиграва у температурним интервалима од 150°C до 420°C.

Такође, резултати мерења показују да коерцитивно поље охлађеног узорка опада при свим фреквенцијама спољашњег магнетног поља приликом одгревања до 420°C. Овај резултат је у потпуној корелацији са одговарајућом променом магнетне пермеабилности, одређеној по Фарадејевој методи, након одгревања до 420°C.

Утврђено је да процес структурне релаксације узрокује смањење губитака активне снаге охлађеног узорка праха при свим фреквенцијама примењеног магнетног поља. Максимално смањење губитака активне снаге охлађеног узорка на собној температури при свим фреквенцијама примењеног магнетног поља настаје након одгревања до 420°C. При фреквенцији примењеног поља од 50Hz максимално смањење губитака активне снаге охлађеног узорка, након одгревања до 420°C, износи око 31%. Губици привидне снаге охлађеног узорка

се повећавају након одгревања при свим фреквенцијама примењеног магнетног поља.

Максимално повећање губитака привидне снаге у језгру охлађеног узорка, након свих одгревања, настаје при фреквенцији примењеног магнетног поља од 50Hz. Након структурне релаксације, тј. након одгревања до 420°C, губици привидне снаге се повећавају за око 10%, а након процеса кристализације узорка за око 15% у односу на полазни узорак.

Показано је да се губици, и активне и привидне снаге (загрејаног узорка), смањују са порастом температуре.

Експериментално је потврђено да се губици активне снаге при температурама одгревања најбрже смањују у температурној области од 150°C до 420°C, у којој је и процес структурне релаксације најинтезивнији.

Тиме је потврђено да процес структурне релаксације свежег праха има директан утицај на смањење губитака активне снаге у језгру.

Експериментално је установљено да се, електродепозицијом, са малим садржајем бакра у легури $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ добија наноструктурни прах добрих магнетних својстава са вишом *Curie*-јевом температуром од наноструктурног праха легуре која не садржи бакар.

Литература

- [1] А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Функциональные наноматериалы, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с.
- [2] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля, Наноструктурные материалы, Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. - М.: Академия, 2005. - 192 с.
- [3] В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный. колл, авторов, Новые материалы, М.: МИСИС. 2002, 736 с.
- [4] Industrial application of nanomaterials-chances and risk, ed. by Wolfgang Luther (Future Technologies 54, 2004).
- [5] A. Inoue, K. Hashimoto, Amorphous and nanocrystalline materials, preparation, properties and application (Springer, Germany, 2001).
- [6] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, Phys. Rev B 54 (1996) 9288.
- [7] 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.
- [8] M. Banerjee, A. Singh, A. K. Majumdar, A.K. Nigam, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 306004.
- [9] M. A. Meyers, A. Mishra, U. J. Benson, Prog. Mater. Sci. 51(2006) 427-556.
- [10] A. Maundai, A. Upadhyaya, D. Agawai, J. Alloys Comp. 509(2011) 301-310.
- [11] K. R. Sriraman, S. Gmesh Sundara Raman, S. K. Seshadri, Mater. Sci. Technol. 22 (2006) 14-20.
- [12] M. Spasojevic, L. Ribic-Zelenovic, A. Maricic, P. Spasojevic, Powder Technology, 254 (2014) 439-447.
- [13] K. R. Anderson, J. Groza, Mechanically alloyed dispersion strengthened copper alloys, Metal Powder Report, 47 (11) (1992) 53.

- [14] A.J. Ruys, Y-W. Mai, The nanoparticle-coating process: a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* 265 (1999) 202-207.
- [15] K. Byrappa, T. Adschirib, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 (2007) 117-166.
- [16] G-Q.Yuana, H-F. Jiang, C. Lina, S-J. Liaoa, Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, (2007) 400-406.
- [17] A. Afshar, A. Simchi, Abnormal grain growth in alumina dispersionstrengthened copper produced by an internal oxidation process, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 966-969.
- [18] L. Ribic-Zelenovic, M. Spasojevic, A. Maricic, M. M. Ristic, *Sci. Sinter.* 41(2) (2009) 175-184.
- [19] H. Wang, S. Yao, S.Matsumura, *Surf. Coat. Technol.* 157(2002) 166-170.
- [20] S-J. Mun, Minson, T-H. Yim, J-H. Lee, T. Kang, *J.Electrochem. Soc.* 157 (2010) D177-D180.
- [21] L. Ribic-Zelenovic, L. Rafailovic, M. Spasojevic, A. Maricic, *Phys. B* 403 (2008) 2148-2154.
- [22] L. D. Rafailovic, C. Gammer, C. Rentenberrger, P.Angerer, H. P. Karnthaler, *J. Alloys Compd.* 543 (2012) 167-171.
- [23] D. Landolt, E. J. Podlaha, N. Zech, *Z Phys. Chem* 208 (1999) 167-182.
- [24] A. Maricic, M. Spasojevic, L. Rafailovic, V. Milovanovic, L. Ribic-Zelenovic, *Mater. Sci Fonm* 453 (2004) 411-415.
- [25] M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim. Acta* 39 (2000) 3389-3396
- [26] P. Esther, C. Joseph Kennady, P. Saravanan, T. Venkatachalam, *J. Non-Oxide Glasses I* (2009) 301-309.
- [27] L. Ribic-Zelenovic, N. Cirovic, M. Spasojevic,, N. Mitrovic, A. Maricic, V. Pavlovic, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 212-219.
- [28] I. M. Chang , Z. T. Wang, S. Y. Shi, W. Liu, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1501-1504.
- [29] S. H. Hong,H. J. R, *Mater. Sci. Eng A* 334 (2003) 253-260.
- [30] A.R. Despic, K.I. Popov, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol 7, Plenum Press, New York (1972).

- [31] K.I. Popov and M.G. Pavlovic, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 24, B.E. Conway, J.O.'M. Bockris and R.E. White, Editors, P.299, Plenum, New York (1973).
- [32] L.Ribic-Zelenovic, M.Spasojevic and A.Maricic, *Mater.Chem.Phys.*, 115 (2009) 347.
- [33] M. Spasojevic, L.Ribic-Zelenovic and A.Maricic, *Sci. Sinter.*, 43 (2011) 313.
- [34] L. M. Chang , Z. T. Wang, S. Y. Shi, W. Liu, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1501-1504.
- [35] M.A. Oliver-Tolentino, E.M. Arce-Estrada, C.A. Cortés-Escobedo, A.M. Bolarín-Miro, F. Sánchez de Jesús, R.G.González-Huerta, A. Manzo-Robledo, *J. Alloys Comp.*, 536 (2012) 245.
- [36] L.X. Phua, N.N. Phuoc and C.K.Ong, *J. Alloy. Compd.*, 520 (2012) 132-139
- [37] M.Spasojevic, L.Ribic-Zelenovic, N. Cirovic, P. Spasojevic, A.Maricic, *Sci. Sinter.*, 44 (2012) 197.
- [38] J.S. Mun, M.S. Kim, T.H. Yim, J.H. Lee and T. Kong, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) D 177.
- [39] V. B. Singh, *Surf. Tech.*, 7 (1978) 443.
- [40] Z. He, J. H. Courtney, *Mater. Sci. Eng. A* 346 (2003) 141-148.
- [41] Z. W. Zhang, J. N. Zhou, S. Q. Xi, *Mater Sci. Eng A.* 379 (2004) 148- 151.
- [42] K. R. Shiraman, S. Raman, S. K. Seshadri, *Mater. Sci. Eng. A* 418 (2006) 303-311.
- [43] O. Younes, E. Gileadi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 543-545.
- [44] O. Younes, L.Zhu. Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamond, F. Gileadi, *Langmuir* 17 (2001) 8270-8275.
- [45] F. He, J. Yang, T. Lei and C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7591.
- [46] Z. W. Zhang, J. E. Zhou, S. Q. Xi, G. Ran, P. L. Li and W. X. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 301–310.
- [47] N. Atanassov, K. Gencheva, and M. Bratoeva, *Plat. Surf. Finish.*, 84 (1997) 67.
- [48] M. Spasojevic, N. Cirovic, L.Ribic-Zelenovic, P. Spasojevic, A. Maricic, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) D 463-469.
- [49] Jovan V. Surutka, *Elektromagnetika, Akademiska misao*, Beograd (2006).
- [50] Radojko Simeunović, *Fizički osnovi elektrotehnike 2*, Tehnički fakultet Čačak (2006).
- [51] Edward M Purcell, *Elektricitet i Magnetizam*, Tehnička knjiga, Zagreb(1988) s.281.

- [52] Dr Milena Napijalo “Fizika Materijala”, Univerzitet u Beogradu (1996).
- [53] Ljubomir Vulićević, Elektrotehnički materijali, Tehnički fakultet Čačak (1992),
- [54] D. M. Petrović, S. R. Lukić, Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000),
- [55] P. Osmokrović, Elektrotehnički materijali, Akademska misao, Beograd (2003),
- [56] Charles Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd (1970)
- [57] J. Dojčilović, Fizika čvrstog stanja, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2007)
- [58] J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Wiley, New York (1963) p. 394.
- [59] C. Caizer, I. Hrianca, Eur. Phys. J. B, 31 (2003) 391.
- [60] Г.С. Криничик, Физика магнитных явлений.- М.: МГУ (1976), с. 367.
- [61] D. E. G. Williams, The Magnetic Properties of Matter, Longmans, London (1966)
- [62] D.M.Minić, A.M.Maričić: “Amorfni materijali”, Tehnički fakultet Čačak (2001)
- [63] J. Crangle, The Magnetic Properties of Solids, Edward Arnold Publishers, London (1977).
- [64] R. C. O’Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, J. Wiley and Sons, New York (2000) p.727.
- [65] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press Inc., New York (2001) p. 256.
- [66] L. Néel, J. Physique Rad. 15 (1954) 225
- [67] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Holt, Rinehart and Winston, New York (1975) p. 285.
- [68] C. Kittel, Rev. Mod. Phys. 21 (1949) p.541.
- [69] J. Crangle, Solid State Magnetism, Van Nostrand Reinhold ,New York (1991) p.30.
- [70] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Chem. Mater. 8 (1996) 1770-1783.
- [71] А.В. Морев, И.И. Тимерзянова, Изучение гистерезиса ферромагнитных материалов, Архитектурно-Строительный университет, Тюмень (2013) с.13.
- [72] К.Н.Ж. Buschow, Handbook of Magnetic Materials, Volume 18, Elsevier, 2009, 464 p.

- [73] B. Cantor, *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, Series in Materials Science and Engineering, IOP Publishing Ltd., 2005. 320 p.
- [74] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* 2nd edition, Oxford University Press, 1997. 668 p.
- [75] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010, 614 p.
- [76] H. Eom *Primary Theory of Electromagnetics*, Springer Dordrecht Heidelberg New York-London, 2013, 205 p.
- [77] M. Fujimoto, *Physics of Classical Electromagnetism*, Springer Science+ Business Media, LLC., 2007. 326 p.
- [78] D. Gatteschi et al., *Molecular Nanomagnets*, OxfordUP., 2006, 408 p.
- [79] C. O'Handley Robert, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, JOHN WILEY & SONS, INC, 2000, p. 727.
- [80] D. Vollath *Nanoparticles - Nanocomposites – Nanomaterials, An Introduction for Beginners*, Wiley, 2013. 322 p.
- [81] П.А. Чернавский, Г.В.Панина, В.В.Луниц, *Магнитметрические методы исследования нанесенных катализаторов*, Химический Факультет - Ломоносов, Москва (2010) 72, 3089.
- [82] Кондорский Е.И. *Изв. АН СССР. Сер физ.*, 1952, т. 16.
- [83] C. M. Sorensen, K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001).
- [84] Leslie-Pelecky, D.L., Rieke, R. D., *Magnetic Properties of Nanostructured Materials. Chem. Mater.*, 8 (1996) 1770-178.
- [85] A. Tonejc, *Fizika nanomaterijala*, Fizički zavod Prirodoslovno matematičkog fakulteta, Zagreb (2010), 9-10.10.
- [86] C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, 30:120S (1959).
- [87] Ю.И. Петров, *Физика малых частиц*, М.: Наука (1982), с.359.
- [88] Г.И. Фролов, *Магнитные свойства нанокристаллических пленок 3d-металлов*, *Журнал технической физики*, 74 (2004) 7.
- [89] C. Petit, A. Taleb, *J. Phys. Chem. B*, 103 (11) (1999) 1805–1810.
- [90] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K. Klabunde, *J. Phys. Rev. B: Condens.Matter*, 51 (1995) 11527.
- [91] M.L. Billas, A. Chatelain, de Herr W.A. *Science*, 265 (1994) 1682.
- [92] Sohl H., Bertram H.N. *J. Appl. Phys*, 82 (1997) 6128.

- [93] А.И. Гусев, Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, М.: Физматлит (2005), с. 416 .
- [94] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming, C. E. Lyman, C. Fiori, E Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd Edition, Plenum Press, New York (1992) 819 p.
- [95] J. Goodhew, F. J. Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, Taylor & Francis, London - New York - Philadelphia (1988) 232 p.
- [96] Ludwig Reimer, Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1997).
- [97] H. Bethe, J. Heydenreich, Electron Microscopy in Solid State Physics, Mat. Science Monographs 40, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [98] G.Mršić, S. Žugalj, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa, Zagreb (2007).
- [99] J. Mitić, Elektronska mikroskopija, Power point prezentacija, Novi sad (2007).
- [100] P.R. Thornton, Scanning Electron Microscopy, Applications to Materials and Device Science, Chapman & Hall, (1968).
- [101] Mario Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. (2005) 378 p.
- [102] Frank Krumeich, Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy, Laboratory of Inorganic Chemistry, ETH Zurich (2001).
- [103] Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, Fizika čvrstog stanja: eksperimentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd (1990).
- [104] P.M.Nikolić, D.I.Raković, Elektrotehnički materijali, Naučna knjiga Beograd (1987).
- [105] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Springer (2010), p. 242. [58]
- [106] D.Stanković, Fizičko tehnička merenja, Univerzitet u Beogradu (1997).
- [107] D.M.Minic, D.G.Minic, A.Maricic, "Stability and crystallization of Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ amorphous alloy", J.Non-Crystal.Solids 355(50-51) (2009) 2503-2507.
- [108] A. Maricic, D. M. Minic, V.A. Blagojevic, A. Kalezic-Glisovic, Dragica M. Minic, "Effect of Structural Transformations Preceding Crystallization on Functional Properties of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B₇ Amorphous Alloy", Intermetallics 21(1) (2012), 45-49.

- [109] Z. Vuković, P. Spasojević, M. Plazinić, J. Živanić, M. Spasojević, The effect of annealing temperatures on magnetic and electric properties of electrodeposited $\text{Ni}_{85,8}\text{Fe}_{10,6}\text{W}_{1,4}\text{Cu}_{2,2}$ alloy, *Journ. Optoelect. Advan. Mater.* 16 (2014) 985-989.
- [110] L. Ribic-Zelenovic, L. Rafailovic, A. Maricic and M. Spasojevic, *Journ. Optoelect. Advan. Mater.* 9 (2007) 2681.
- [111] K. Nouneh, I.V. Kityk, R. Viennois, S. Benet, K.J. Plucinski, S. Charar, Z. Golacki and S. Paschen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 965.