

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Виолета Н. Николић

**МАГНЕТНЕ ОСОБИНЕ НАНОЧЕСТИЦА ОКСИДА
ГВОЖЂА ПОВРШИНСКИ МОДИФИКОВАНИХ
СИЛИЦИЈУМ ДИОКСИДОМ И ОЛЕИНСКОМ
КИСЕЛИНОМ**

докторска дисертација

Београд, 2017.

Ментори:

1. **др Марин Тадић**, виши научни сарадник
Институт за нуклеарне науке "Винча", Београд

2. **др Никола Цвјетићанин**, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Београд

Чланови комисије:

1. **др Војислав Спасојевић**, научни саветник
Институт за нуклеарне науке "Винча", Београд

2. **др Љиљана Дамјановић-Василић**, ванредни професор
Факултет за физичку хемију, Београд

Датум одбране:

Захвалница

Задовољство ми је да се званично захвалим многим људима који су допринели реализацији ове докторске дисертације на различите начине. Комплексност проблематике која представља предмет изучавања ове дисертације је захтевала ангажовање већег броја еминентних стручњака и сарадника.

Израдом ове тезе руководио је Др Марин Тадић, виши научни сарадник института за нуклеарне науке (ИНН "Винча"). Пре свега, морам изразити најдубљу захвалност др Марину Тадићу на несебичној и свесрдној подршци током израде докторске дисертације, као и на свим научним дискусијама које смо водили, што ме обавезује на изузетну захвалност и поштовање. Његов допринос мом научном развоју је од изразитог значаја.

Др Николи Цвјетићанину бих се желела захвалити на томе што је прихватио да буде ментор ове докторске дисертације, као и на сугестијама које су омогућиле успешну реализацију ове тезе. Желим да се захвалим и др Љиљани Дамјановић-Василић, ванредном професору Факултета за физичку хемију, на свим корисним саветима и подршци.

Посебну захвалност морам да упутим руководиоцу пројекта и директору Лабораторије за физику кондензоване материје, др Војиславу Спасојевићу, на његовом изразитом познавању проблематике која је била предмет истраживања ове тезе, и који је корисним сугестијама утицао на мој научни пут.

Др Мирјани Милић и др Слађани Новаковић бих се желела захвалити на многим корисним дискусијама које смо водиле током свих делова израде овог рада. Ткђ. се захваљујем др Александри Шапоњић и др Маји Кокушеноски на подршци и саветима који су унапредили израду ове тезе.

Др Лазару Копањи се захваљујем на изузетној помоћи и стручним саветима у вези интерпретације резултата добијених трансмисионом електронском микроскопијом.

Захваљујем се свим запосленима у Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје, свим колегама из института нуклеарних наука "Винча", као и породици и пријатељима који су ми пружали подршку током израде докторске дисертације.

Експериментални део истраживања је, највећим делом, реализован у просторијама Лабораторије за теоријску физику и физику кондензоване материје ИИН "Винча". Солвотермална синтеза је извршена у Лабораторији за физику ИИН "Винча". ТЕМ мерења су урађена у институту Јожеф Штефан (енгл. Jozef Stefan), Љубљана, Словенија, док је ТА анализа реализована на Факултету за физичку хемију, Београд, Србија. Истраживање спроведено у овој докторској дисертацији је урађено у оквиру пројекта ИИИ 45015 ("Магнетни и радионуклидима обележени наноструктурни материјали за примене у медицини") Министарства за науку и технолошки развој.

Посвета

Овај докторат посвећујем мајци Неги, без чије подршке реализација ове докторске дисертације не би била могућа.

"Magnus magnes ipse est globus terrestris."

William Gilbert, De Magnete, 1600.

Магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином

Апстракт

У оквиру ове дисертације су представљени резултати проучавања магнетних особина наночестичних оксида гвожђа површински модификованих силицијум диоксидом (SiO_2) и олеинском киселином (ОК). Узорци су синтетисани применом три различита поступка: комбинацијом микроемулзије и сол-гел методе, сол-гел поступком, и солвотермалном синтезом. У зависности од циља испитивања, структурна и магнетна карактеризација узорака је извршена применом рендгенске дифракције, трансмисионе електронске микроскопије, термијске анализе, инфрацрвене спектроскопије са Fourier-овом трансформацијом, као и применом магнетних мерења. Посебна пажња је посвећена испитивању магнетног понашања синтетисаних материјала.

Проучавање термичке стабилности $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе је урађено на узорцима синтетисаним комбинацијом метода микроемулзије и сол-гел синтезе, одгреваним на температури од $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Синтетисани узорци су изложени поступку накнадног одгревања на температурама од $200\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Магнетна мерења су омогућила праћење зависности вредности коерцитивног поља од температуре и времена одгревања. Опажене оштре промене коерцитивности се јављају као последица фазних трансформација $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полиморфа. Трансформације су узроковане варирањем температуре, као и променама SiO_2 матрице. Пораст температуре одгревања иницира пораст величине Fe_2O_3 наночестица, што доводи до фазних трансформација: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поступак накнадног одгревања узорака на $1000\text{ }^\circ\text{C}$ је резултирао оштрим скоком вредности коерцитивног поља ($\sim 15\text{ kOe}$). Скок коерцитивности је објашњен ре-формирањем $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Ово је први пут да је у литератури експериментално опажена ре-кристализација $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица. Опажена појава може бити значајна за потенцијалну примену $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ материјала у комерцијалне производе.

Како одређивање оптималних услова синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе данас представља предмет бројних истраживања, сол-гел синтеза ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ наночестица је примењена у циљу утврђивања утицаја температуре и времена одгревања на формирање и трансформацију ϵ -Fe₂O₃ фазе. Одређени су оптимални услови синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе: температура одгревања 1050 °C и време одгревања 3 часа. Брзо нестајање ϵ -Fe₂O₃ фазе је уочено већ након одгревања на температури 1060 °C током 3 часа, као и после одгревања на температури 1050 °C од 25 часова, што указује на изражену термичку нестабилности овог метастабилног Fe₂O₃ полиморфа.

Материјал Fe₃O₄/OK синтетисан је солвотермалном методом. Синтетисане наночестице су униформне, сферног облика и пречника 5nm. Циљ испитивања Fe₃O₄/OK материјала је био проучавање магнетних својстава и Verwey-евог прелаза код наночестица мањих од 10 nm. Магнетна својства узорка су проучавана мерењем M(H) кривих на различитим температурама и снимањем M(T) кривих уз примену магнетних поља различите јачине. На основу магнетних мерења, запажено је да честице испољавају присуство изменских интеракција на граници различито магнетно уређених структура, као и стање суперспинског стакла. Присуство Verwey-евог прелаза је испитивано истраживањем феномена реоријентације спинова (SR), обзиром да су подаци из литературе потврдили постојање везе између SR феномена и Verwey-евог прелаза. Примена M(T) мерења је омогућила детектовање феномена реоријентације спинова, иницираног променом електронске структуре магнетита. Ово је први пут да је феномен реоријентације спинова наночестичног магнетита успешно опажен применом DC магнетних мерења.

Кључне речи: наночестични оксиди гвожђа: ϵ -Fe₂O₃ фаза и Fe₃O₄; коерцитивност; SR феномен

Magnetic properties of the iron oxide nanoparticles surface-modified with silica and oleic acid

Abstract

The aim of this thesis was to investigate magnetic properties of the iron oxide nanoparticles, surface-modified with silica and oleic acid. Samples were prepared by using three different synthetic approaches: acid catalysed sol-gel synthesis, combination of the microemulsion and sol-gel method, and solvothermal synthesis. Structural and magnetic investigation of the synthesized materials was performed by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), thermal analysis (TA), Fourier transform IR-spectroscopy (FTIR), and SQUID measurement techniques. Special focus was directed to investigation of the magnetic behavior of the examined materials.

Investigation of the ϵ -Fe₂O₃ thermal stability considered preparation of the sample by combination of the microemulsion and sol-gel method, since this method allowed preparation of the purest ϵ -Fe₂O₃ phase. The obtained material underwent the post-annealing treatment. Magnetometric measurements enable investigation of temperature dependence of the coercivity field, as well as annealing time dependence of the coercive field. Abrupt change of the coercivity appeared as a consequence of the ϵ -Fe₂O₃ polymorph phase transformations. Transformations are caused by the temperature dynamic and alteration of the SiO₂ matrix. Temperature dynamic initiated nanoparticles growth, resulting in the phase transformations: γ -Fe₂O₃ → ϵ -Fe₂O₃ and ϵ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃. Post-annealing at 1000 °C resulted in the sharp jump of the coercivity field value (~15 kOe), and it is explained by the presence of the ϵ -Fe₂O₃ phase re-formation at 1000 °C. This is first time in the literature that re-crystallization of the ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles is observed. Observed feature can be of importance due to the possibility of the implementation of the material into the commercial products.

Since the determination of the optimal synthesis conditions of the ϵ -Fe₂O₃ phase is subject of intensive scientific research, sol-gel synthesis of the ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles was performed in order to investigate influence of the annealing temperature and time, onto the formation and phase transformation of the ϵ -Fe₂O₃ phase. Optimal synthesis conditions were

annealing temperature of 1050 °C and annealing time of 3h. Fast vanishing of the ϵ -Fe₂O₃ phase is observed after annealing at 1060 °C for 3h, as well as after annealing at 1050 °C during 25h, depicting to the pronounced thermal instability of this metastable polymorph.

Fe₃O₄/OK material is synthesized by solvothermal method. Prepared nanoparticles were uniform, spherical in shape and 5 nm in diameter. Fe₃O₄/OK material was synthesized in order to probe magnetic properties and presence of the Verwey transition in the spherical nanoparticles smaller than 10 nm. Magnetic behavior of the sample was probed by the recording M(H) and M(T) curves at different temperatures and magnetic fields. Magnetic measurements shown exchange bias (EB) effect, as well as strong interparticle interactions. Verwey transition was probed by the investigation of the spin reorientation (SR) phenomenon, since the literature data confirmed relation between SR phenomenon and Verwey transition. M(T) measurements enable detection of the spin reorientation (SR) phenomenon, initiated by the alteration of the magnetite electronic structure. This is the first time that the SR phenomenon, initiated by the changes in electronic structure of the magnetite, was observed by M(T) magnetic measurements.

Key words: nanoparticle iron oxide: ϵ -Fe₂O₃ phase and Fe₃O₄; coercivity; SR phenomenon

САДРЖАЈ

I	Увод.....	1
II	Општи део.....	14
	II 1. Синтезе ϵ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ и Fe ₃ O ₄ /OK материјала.....	15
	II 1.2 Сол-гел синтеза.....	20
	II 1.3 Солвотермална синтеза.....	26
	II 2. Магнетизам компактних магнетних материјала.....	28
	II 2.1 Интеракције вишечестичних система.....	28
	II 2.2 Основна својства компактних магнетних материјала.....	32
	II 3. Магнетизам наночестичних система.....	38
	II 3.1 Магнетна анизотропија.....	41
	II 3.2 Суперпармагнетизам.....	44
	II 3.3 Суперспинска стакла.....	49
	II 4. SQUID магнетометрија.....	52
III	Циљ рада.....	55
IV	Експериментални део.....	57
	IV 1. Синтезе узорака.....	57
	IV 1.1 Синтеза ϵ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ материјала.....	57
	IV 1.2 Солвотермална синтеза Fe ₃ O ₄ /OK материјала.....	59
	IV 1.3 Номенклатура испитиваних материјала.....	60
	IV 2. Карактеризација синтетисаних материјала.....	63
	IV 2.1 Дифрактометријска мерења.....	63
	IV 2.2 Термијска анализа.....	63
	IV 2.3 Трансмисиона електронска микроскопија.....	64
	IV 2.4 Инфрацрвена спектроскопија са Fourier-овом трансформацијом.....	64
	IV 2.5 Магнетна мерења.....	64

V	Резултати и дискусија.....	66
	V 1. Наночестични ϵ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ материјал синтетисан применом методе микроемулзије и сол-гел синтезе.....	66
	V 1.1 Дифракциона мерења.....	66
	V 1.2 ТЕМ мерења.....	72
	V 1.3 Магнетна мерења.....	79
	V 2. Наночестични ϵ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ материјал синтетисан сол-гел методом.....	88
	V 2.1 Термијска анализа.....	89
	V 2.2 Дифракциона мерења.....	90
	V 2.3 Магнетна мерења.....	91
	V 3. Наночестични Fe ₃ O ₄ /OK материјал синтетисан солвотермалном синтезом.....	98
	V 3.1 Дифракциона мерења.....	98
	V 3.2 ТЕМ мерења.....	99
	V 3.3 FTIC мерења.....	100
	V 3.4 Магнетна мерења.....	102
VI	Закључак.....	113
VII	Литература.....	116
VIII	Биографија.....	124
IX	Изјава о ауторству.....	125
X	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије.....	126
XI	Изјава о коришћењу.....	127

I УВОД

Предмет рада ове докторске дисертације односи се на примену, карактеризацију и изучавање магнетних својстава наночестичних оксида гвожђа (α - Fe_2O_3 , ϵ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3) површински модификованих силицијум диоксидом (SiO_2) или олеинском киселином (ОК).

Наночестични оксиди гвожђа данас представљају предмет интензивног проучавања [1], због својих специфичних својстава, као и значајно побољшаних магнетних својстава у односу на компактне материјале, што омогућује њихову широку примену. У појединим областима, попут информатике (Fe_3O_4 и ϵ - Fe_2O_3 показују обећавајућа магнетна својства за примену у области спинтронике [2-4]) или биомедицине (наночестични оксиди гвожђа се могу користити као контрасни агенси за NMR, дистрибуцију лекова, или као агенси за хипертермијску анти-тумор терапију [5-7]), очекује се да ће употреба наночестичних материјала довести до праве револуције.

У контексту данашње науке, "нано свет" заузима место између физике кондензоване материје која проучава објекте веће од 100 nm, и квантне физике чији предмет проучавања представљају објекти мањи од 1 nm. У складу са тим, физика наноматеријала обухвата испитивање објеката чија је величина између 1 и 100 nm. Ова област науке о материјалима још увек није довољно испитана, а карактеристично је да у поменутој области не важе у потпуности ни закони класичне физике ни закони квантне механике. Услед редукованих димензија, наноматеријали испољавају промене у кристалној структури, зонској структури, броју дефеката, величини активне површине, исл. зависно од величине честица [8]. Разумевање нових, експериментално откривених феномена са којима се сусрећу истраживачи у области наноматеријала представља изазов за даља научна истраживања.

Магнетна својства наночестичних материјала су одређена величином и морфологијом наночестица, као и присутним међучестичним интеракцијама. Синтеза магнетних наночестица омогућује добијање наночестица различите морфологије: наночестице, наносфере, наножице, наноштапићи, нанотубе, наноцветови, танки филмови [9]. Пажљивим варирањем параметара синтезе могуће је подешавати величину и облик наночестица, а самим тим, и њихова магнетна својства, што представља велику предност наночестичних материјала у односу на компактне материјале.

Са друге стране, наномагнетни материјали показују нове феномене: велику коерцитивну силу, присуство изменске интеракције на граници фаза што се манифестује померањем хистерезисне петље након хлађења у магнетном пољу, снижење температуре магнетних прелаза (Curie-еве, Neel-ове, Morin-ове, или Verwey-еве температуре), и појава нових магнетних стања наночестичних система као што је суперпарамагнетизам (енгл. *superparamagnetism* (SPM)), или стање суперспинског стакла (енгл. *superspin glass* (SSG)) [10, 11]. Поменути феномени се јављају као последица површинских ефеката. Са смањењем димензија материјала, долази до промене односа површинских и запреминских атома честице. Другим речима, површински атоми почињу да представљају значајан удео у укупном броју атома честице, и самим тим, имају пресудан утицај на својства наночестица. Као последица утицаја површинских ефеката, долази до модификованог магнетног понашања наночестичних материјала у односу на компактне материјале [10].

Наночестице димензија мањих од 10 nm су посебно занимљиве за проучавање, зато што представљају нанообјекте чије се особине налазе на граници између наноструктура окарактерисаних кристалним уређењем и атомских кластера. Овакве наноструктуре поседују изражене површинске ефекте који значајно утичу на њихово магнетно понашање и магнетоструктурне особине. Управо површински ефекти су одговорни за различито магнетно уређивање површинског слоја наночестица, што доводи до језгро-омотач (енгл. *core-shell*) уређења наночестице [12]. Уређење

структуре наночестице по моделу језгро-омотач подразумева да се структура наночестице састоји од магнетно уређеног језгра и магнетно неуређеног омотача. Чак и када наночестица поседују кристалну структуру без дефеката, различита локална окружења атома на површини и унутар честице резултују у неуниформној магнетној структури. Израчунавања показују да на одређеној температури вредност магнетизације опада дуж правца од центра наночестице ка површини [13].

На макроскопска магнетна својства наночестице (сатурациона и реманентна магнетизација, вредност коерцитивног поља, сусцептибилност) највише утичу вредности енергије анизотропије, Zeeman-ове енергије, и термалне енергије [14]. Односи ових енергија утичу на појаву нових стања магнетних наночестица, попут SPM или SSG стања. Главна одлика SPM система јесте одсуство коерцитивности на собној температури, што омогућује примену ових наночестичних система у биомедицини [5-7]. Важно је напоменути да се SPM стање јавља код неинтерагујућих наночестичних система, као и код система где су присутне слабе интеракције, када се дефинише као модификовани суперпарамагнетизам. Насупрот томе, SSG стање наночестичног система се обично јавља код наночестичних система са јаким међучестичним интеракција [11]. Овакви наночестични системи се користе као модели за проучавање ефекта неравнотежне динамике, као и у биомедицини, за моделирање неуронских мрежа [15].

Наночестични оксиди гвожђа могу показивати одлике SPM, као и SSG стања, и данас се испитују због својих магнетних својстава која им омогућују примене у различитим областима науке о материјалима [2-7]. У зависности од магнетних својстава која карактеришу различите фазе оксида гвожђа, ови наночестични материјали су нашли примену у пречишћавању вода, катализи, апсорпцији гасова из ваздуха, биомедицини или информатици [1, 3, 6]. У наставку ће бити дат кратак преглед основних физичких карактеристика појединачних оксида гвожђа, испитиваних у оквиру ове тезе.

Хематит је минерал који се најчешће среће у природи. Кристалише у ромбодарској кристалној структури типа корунда, просторна група R-3c, са параметрима решетке $a=5,427 \text{ \AA}$ и $c=13,749 \text{ \AA}$. Магнетизам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе карактеришу вредности две значајне температуре на којима долази до промене магнетног уређења: Морин-ова температура, $T_M \sim 260 \text{ K}$ [16], и Неел-ова температура, $T_N \sim 950 \text{ K}$ [17]. На температурама испод Морин-ове, хематит показује антиферомагнетно уређење спинова оријентисаних дуж c осе. На температури T_M долази до промене оријентације спинова, услед чега они престају да буду у потпуности антипаралелни. На овај начин се дешава реорганизовање спинова из савршеног антиферомагнетног уређења, што резултује појавом слабог феромагнетног уређења. Другим речима, између T_M и T_N , хематит показује слабо феромагнетно уређење. Изнад T_N , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ се понаша као класичан парамагнетик и губи магнетно уређење [18-20]. Испод T_M , хематит се понаша као једноосни антиферомагнетик. Наночестични хематит показује понашање слично компактном хематиту. Нано $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ има доменску структуру све док величина честице не опадне испод вредности критичног дијаметра, када долази до појаве једнодоменских $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица. Једнодоменске наночестице хематита показују присуство температуре блокирања, T_b , изнад које наночестични хематит испољава суперпарамагнетно понашање.

Битно је истаћи да је $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза најстабилнија фаза оксида гвожђа, услед чега се већина фазних трансформација осталих наночестичних оксида гвожђа (попут $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) завршава формирањем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе на повишеним температурама. У Табели 1 дат је преглед основних структурних и магнетних својстава $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе.

Табела 1. Преглед структурних и магнетних својстава $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе.

Особине	Хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Референце
Густина, ρ [g/cm^3]	5,26	[21]

Тачка топљења [°C]	1538	[22]
Стандардна слободна енергија формирања, ΔG_f [kJ/mol]	-825,5	[23]
Тип кристалографског система на собној температури	Ромбоедарски	[21]
Просторна група	R-3c	[11]
Параметар решетке	a=5,427; c=13,749	[11]
Тип магнетног уређења на собној температури	Кантовани антиферомагнетик	[11]
Сатурациона магнетизације на 300 К [emu/g]	0,3	[24]
Коерцитивно поље на 300 К [Oe]	53	[25]
Curie-ева температура, T_c [K]	675	[26]

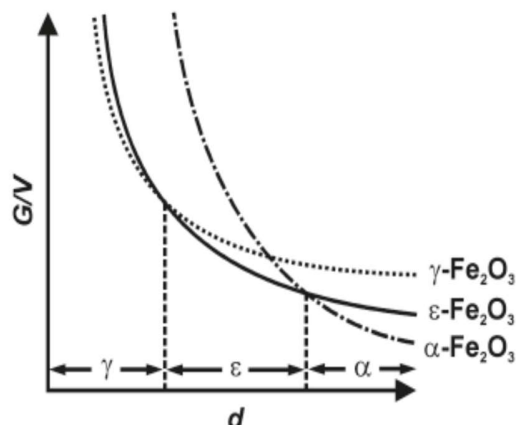
Узимајући у обзир да је већи део експерименталног рада у оквиру ове тезе посвећен проучавању особина ϵ -Fe₂O₃ фазе оксида гвожђа, у наставку текста ће бити детаљније описане одлике овог Fe₂O₃ полиморфа. ϵ -Fe₂O₃ фаза представља најмање истражену фазу оксида гвожђа, са изузетно занимљивим физичким особинама, које би могле имати бројне практичне примене [2, 3]. До скоро је сматрано да је ϵ -Fe₂O₃ фазу могуће синтетисати једино у наночестичном облику, мада су Lopez-Sanchez и сарадници 2016. године успешно реализовали синтезу микрометарских ϵ -Fe₂O₃ честица [27].

Док су наночестице α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ или γ -Fe₂O₃ до данас синтетисане применом свих познатих метода наночестичних синтеза, успешна припрема ϵ -Fe₂O₃ фазе захтева реализацију два контрадикторна услова: постојање Fe₂O₃ наночестица мањих од 10 nm,

и истовремено, примену температура одгревања узорка од ~ 1000 °C, зависно од услова синтезе [8]. Како температуратурски третман на 1000 °C резултира израженим растом наночестица, немогуће је синтетисати наночестице величине 10 nm без присуства матрице која ограничава раст наночестица. Из овог разлога, ϵ -Fe₂O₃ наночестице се увек добијају путем синтеза које подразумевају присуство матрице. Употреба порозне SiO₂ матрице одговарајуће величине пора омогућује контролу раста ϵ -Fe₂O₃ наночестица унутар пора, као и синергију наведених, међусобно супротстављених услова.

Један од непревазиђених проблема који се тичу примене ϵ -Fe₂O₃ наночестица јесте немогућност синтезе чисте ϵ -Fe₂O₃ фазе. Другим речима, као продукт синтезе формира се Fe₂O₃/SiO₂ наноконпозит који поред ϵ -Fe₂O₃ фазе увек садржи и нечистоће (најчешће α -Fe₂O₃ и/или γ -Fe₂O₃). Ова појава се јавља као последица изражене термичке нестабилности ϵ -Fe₂O₃ фазе [28].

Изражена термичка нестабилност, као и фазне трансформације ϵ -Fe₂O₃ фазе, су узроковани самим механизмом формирања ϵ -Fe₂O₃ фазе, који подразумева γ -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃ фазну трансформацију, током које се ϵ -Fe₂O₃ фаза јавља као метастабилни продукт. Са термодинамичког аспекта, параметри који утичу на формирање сваке фазе оксида гвожђа су слободна енергија по запремини честице (G/V) и енергетска баријера коју систем треба да савлада да би подлегао фазној трансформацији. Слободна енергија система се може изразити као функција хемијског потенцијала (η) и површинске енергије (σ). Експериментално је утврђено да механизам формирања ϵ -Fe₂O₃ фазе зависи од величине дијаметра наночестица присутних у систему. Израчунавања су показала да се ϵ -Fe₂O₃ фаза формира када величина дијаметра честице задовољава следеће услове: 1) $\eta_\alpha < \eta_\epsilon < \eta_\gamma$, 2) $\sigma_\alpha > \sigma_\epsilon > \sigma_\gamma$, и 3) $(\sigma_\epsilon - \sigma_\gamma) / (\eta_\epsilon - \eta_\gamma) > (\sigma_\epsilon - \sigma_\alpha) / (\eta_\epsilon - \eta_\alpha)$, слици 1. [28].



Слика 1. Приказ стабилности појединачних оксида гвожђа, израчунат на основу зависности слободне енергије од величине честице [28].

Варирање параметра синтезе–температуре, резултира фазним трансформацијама Fe_2O_3 полиморфа. Пораст температуре доводи до раста честица магхемита, и фазне трансформације γ - $Fe_2O_3 \rightarrow \varepsilon$ - Fe_2O_3 . Када величина честица превазиђе одређену критичну вредност, α - Fe_2O_3 фаза постаје доминантна фаза, услед ε - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 фазне трансформације.

Иако у литератури постоје подаци да је ε - Fe_2O_3 фаза коришћена за израду керамике у старој Кини [29], и премда је ε - Fe_2O_3 фаза први пут поменута у литератури још 1934. године од стране Forestier-а и Guiot-Guillain-а, Tronc и сарадници су први пут тачно структурно описали фазу 1998. године [30]. ε - Fe_2O_3 фаза има орторомбичну структуру, просторне групе $R\bar{3}m2_1$. Параметри јединичне ћелије су: $a=0,5095 \text{ \AA}$; $b=0,8789 \text{ \AA}$; $c= 0,9437 \text{ \AA}$. Структура ε - Fe_2O_3 претпоставља постојање три нееквивалентне позиције анјона, три тетраедарске интерстиције у којима се налазе Fe^{3+} катјони, као и једне октаедарске интерстиције. Обзиром да се ε - Fe_2O_3 фаза формира као интермедијерна фаза током фазне трансформације γ - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 фазе, ова фаза поседује структурне сличности и са γ - Fe_2O_3 фазом, као и са α - Fe_2O_3 фазом [28].

ε - Fe_2O_3 фаза показује знатно комплексније магнетно понашање у односу на остале наночестичне оксиде гвожђа. На вишим температурама од Curie-еве ($T_c^\varepsilon \sim 470 \text{ K}$), ε - Fe_2O_3 испољава парамагнетно уређење. Са опадањем температуре, долази до

прелаза у уређено магнетно стање. У опсегу температура од 150 К до 110 К, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза трпи бројне структурне промене, које резултирају драстичним опадањем вредности коерцитивног поља на температурама испод 110 К [28]. Магнетно уређивање $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе још увек није у потпуности објашњено. Постоје бројна неслагања око интерпретације магнетних феномена које ова фаза испољава. У ревијалном раду, Тусек и сарадници [31] дају детаљнији преглед међусобно супротстављених тумачења магнетног понашања $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, која се тренутно могу наћи у литератури. По њима, магнетно уређење $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксида на собној температури би више одговарало уређењу колонеарног феримагнетика [32-35], него антиферомагнетика са непотпуном компензацијом спинова [36, 37]. Са друге стране, ако би магнетно уређење $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе на собној температури одговарало колонеарном феримагнету, тада би се могло претпоставити да на температурама испод 110 К не долази до прелаза у метамагнетно уређење, него се дешава магнетни прелаз у магнетно уређење које још увек није објашњено [38].

Оно око чега се све групе које проучавају $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазу слажу, јесте да $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ испољава значајну вредност коерцитивног поља на собној температури (~ 20 kOe), што је знатно виша вредност у поређењу са осталим оксидима гвожђа ($H_c^\gamma \sim 0$ Oe, $H_c^\alpha \sim 53$ Oe), као и високу T_c (~ 47 K) [39, 40]. За потенцијалну примену је од великог значаја и знатно већа вредност константе анизотропије $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе ($K_a^\epsilon \sim 2 \cdot 10^6 \text{erg/cm}^2$) у поређењу са осталим наночестичним Fe_2O_3 полиморфима ($K_a^\gamma \sim 10^4 \text{erg/cm}^2$, $K_a^\alpha \sim 10^5 \text{erg/cm}^2$).

Карактеристика $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе која је најатрактивнија за потенцијалну примену јесте огромна коерцитивност коју ова фаза поседује. Према металне легуре ретких земаља поседују веће коерцитивно поље [40], постоје бројни разлози због којих би замена ових легура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазом била од великог значаја за производњу намењену тржишту: велика распрострањеност $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксида, мали трошкови, и најважније, велика отпорност, која је много ефективнија за губитке вртложне струје [32]. Табела 2 представља преглед основних физичких својстава $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе.

Табела 2. Преглед структурних и магнетних својстава ϵ -Fe₂O₃ фазе.

Особине	Епсилон фаза (ϵ -Fe ₂ O ₃)	Референце
Тип кристалографског система на собној температури	Орторомбични	[41]
Просторна група	R $\bar{3}m$	[41]
Параметар решетке	a=0,5095; b=0,8789; c=0,9437	[41]
Тип магнетног уређења на собној температури	Нелинеарни феримагнетик или кантовани антиферомагнетик	[28], [42]
Сатурациона магнетизације на 300 К [emu/g]	22,2	[43]
Коерцитивно поље на 300 К [Oe]	19 800	[43]
Curie-ева температура, T _c [K]	510	[28]

У наставку текста ће бити укратко описане спинелне фазе оксида гвожђа, магнетит и магхемит. Магнетит поседује највећу магнетизацију на планети Земљи [44]. Спада у групу инверзних спинела, сличне структуре магхемиту. Спинелна структура је комплексна структура, која садржи 56 јона по јединичној ћелији [45]. Ова структура подразумева постојање тетраедарских и октаедарских интерстиција у које се смештају катјони гвожђа, док магхемит у својој структури садржи и дефиците атома у положају катјона. Важно својство магнетита је висока Curie-ева температура, као и велика спинска поларизација на Fermi-евом нивоу (100%), која није карактеристична за друге

оксиде гвожђа. Према својим физичким својствима, може се сврстати у групу фероелектрика, тзв. спински-уређујућих изолатора (енгл. *charge-ordered insulator*) [46]. Узрок фероелектричности се може наћи у присуству фрустрација магнетних момената, које се јављају као последица структурног уређења Fe_3O_4 .

Магнетит поседује структуру инверзног спинела, стехиометријске формуле: $[\text{Fe}^{3+}]^A[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^B\text{O}_4$. Јони гвожђа су смештени у тетраедарске интерстиције, на које се односи ознака А из стехиометријске формуле магнетита, и октаедарске интерстиције, означене као В у стехиометријској формули. Код инверзних спинела, катјони Fe^{2+} су смештени у позицији А, док су Fe^{3+} катјони размештени у позиције А и В. Магнетни моменти у позицијама А и В су антипаралелно уређени, премда су решетке померене за одређени угао што резултује макроскопским феримагнетним уређењем магнетита [47].

Експериментално је опажено да структура магнетита трпи трансформацију на температури од 121 К (тзв. Verwey-ева температура, T_v). Структурни прелаз је инициран променом електронске структуре, и праћен је оштром променом отпорности, топлотног капацитета, магнетизације и коерцитивности. Verwey и Нааутман су 1939. године предложили посебну теорију која објашњава механизам транспорта наелектрисања у температурском интервалу испод и изнад Verwey-еве температуре [48]. Предложени механизам се може описати на следећи начин: изнад T_v , јони гвожђа у позицији В су хаотично оријентисани. Истовремено, то значи да су електрони значајно делокализовани, што резултује умереном проводношћу на собној температури. На температурама испод T_v , долази до уређивања јона гвожђа у позицији В: јони Fe^{2+} се уређују дуж $[110]$, а јони Fe^{3+} дуж $[1\bar{1}0]$ правца. Последишно, отпорност расте за два реда величине у ниско температурској фази Fe_3O_4 . Присутна је и истовремена промена магнетних особина, услед тога што се на температури T_v мења оса лаке магнетизације од правца $\langle 111 \rangle$ (изнад T_v) до правца $\langle 100 \rangle$ (испод T_v). Као резултат описаних појава, долази до промене магнетног момента, што се експериментално манифестује појавом колена у ZFC криви [49, 50].

Наномагнетит, као и наномагхемит, на собној температури испољава одсуство хистерезисне петље. Индивидуални узорци наночестичног магнетита показују различита магнетна својства, у зависности од примењене методе синтезе, која одређује величину и морфологију честице. Нано Fe_3O_4 фаза се одликује већом термичком стабилношћу од $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Обзиром да на ваздуху веома брзо оксидише и пресвлади се танким слојем пасивизираниог $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксида, синтезе наночестичног магнетита које нису рађене у инертној атмосфери често садрже одређен проценат $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица. За практичну примену наночестичних оксида гвожђа, овакви узорци нису неодговарајући, због тога што ове две фазе испољавају слична магнетна својства. На велику сличност у особинама Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица указује податак да је у литератури прихваћен заједнички назив који описује магнетно понашање дискутованих оксида гвожђа: SPION (енгл. *SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*).

Са друге стране, испитивање фундаменталних одлика Fe_3O_4 фазе захтева високу чистоћу и припрему једнофазног Fe_3O_4 узорка. Један од начина синтезе узорка који садржи магнетит као једину фазу оксида гвожђа подразумева облагање површине наночестице одговарајућим сурфактантом, што додатно спречава оксидацију површине честице. У том циљу, у оквиру ове тезе, урађена је синтеза облагања Fe_3O_4 наночестица олеинском киселином ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$).

Основне одлике спинелних фаза оксида гвожђа, магнетита и магхемита, су приказане у Табели 3.

Табела 3. Преглед структурних и магнетних својстава спинелних оксида гвожђа [44].

Особине	Магнетит (Fe_3O_4)	Магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Густина, ρ [g/cm^3]	5,18	4,87
Тачка топљења [$^\circ\text{C}$]	1583-1597	-

Стандардна слободна енергија формирања, ΔG_f° [kJ/mol]	-1012,6	-711,1
Тип кристалографског система на собној температури	Кубни	Кубни или Тетраедарски
Тип структуре	Инверзни спинел	Нормални спинел
Просторна група	Fd3m	P4 ₃ 2(кубни); P4 ₁ 2 ₁ 2 (тетрагонални)
Параметар решетке	a=0,8396	a=0,8347 (кубни); a=0,8347(тетрагонални); c=2,501(тетрагонални)
Тип магнетног уређења на собној температури	Феримагнетик	Феримагнетик
Сатурациона магнетизације на 300 K [emu/g]	92-100	60-80
Currie-ева температура, T _c [K]	850	820-986

Магхемит са магнетитом гради континуалне, метастабилне растворе [51]. Поседује структуру нормалног спинела, за коју је карактеристично да су Fe³⁺ катјони распоређени у тетраедарске и октаедарске интерстиције, док су у октаедарске интерстиције смештени и дефицити атома у положају катјона. Услед тога се стехиометријска формула магхемита може написати као: [Fe³⁺₈]^A[Fe³⁺_{□40/3}]^BO₃₂.

γ -Fe₂O₃ фаза се одликује сличним физичким својствима као и Fe₃O₄, премда је одређивање појединих физичких својстава магхемита отежано због његове изражене термичке нестабилности. Магхемит показује снижену вредност сатурационе

магнетизације у односу на магнетит (табела 3), иако и у наночестичном облику испољава понашање слично магнетиту. Са смањењем величине домена, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза почиње да испољава феномене карактеристичне за наночестичне материјале. У зависности од јачине међучестичних интеракција, ансамбл наночестица магхемита показује одлике суперпарамагнетизма или стања суперспинског стакла. На собној температури испољава снижену коерцитивност, као и снижену вредност сатурационе магнетизације у односу на компактан магхемит. До опадања вредности сатурационе магнетизације долази услед присуства ефеката разуређености структуре површине наночестица [11].

Упркос интензивном проучавању наноматеријала, потпуно разумевање понашања магнетних наночестица ни данас није постигнуто, што омета њихову примену у комерцијалним производима. У циљу бољег разумевања магнетног понашања наночестичних оксида гвожђа, тежиште истраживања ове тезе стављено је на испитивање њихових магнетних својстава, што доприноси олакшаној примени испитиваних материјала за индустријске потребе.

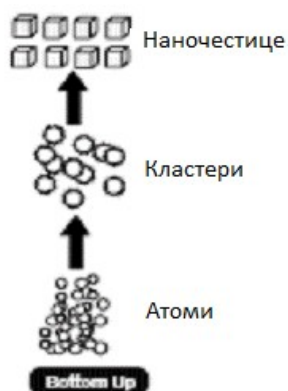
2. ОПШТИ ДЕО

2.1. СИНТЕЗЕ ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ И Fe₃O₄/OK МАТЕРИЈАЛА

У оквиру ове тезе, испитивани узорци су припремљени применом методе нуклеације (енгл. *bottom-up*) (слика 2).

Синтезе овог типа најчешће подразумевају растварање прекурсора у маси растварача, што резултира формирањем солватисаног комплекса. Као последица нестабилности комплекса, долази до његовог разлагања и последичног формирања нуклеуса. Нуклеуси се таложе када се достигне zasiћење раствора. Другим речима, процеси нуклеације и раста честица заправо представљају одвојене фазе контролисаног таложења, а дешавају се у раствору све док се не достигне равнотежна концентрација прекурсора и мономера (2).

Највећа техничка потешкоћа са којом се сусрећу синтезе базиране на формирању наночестичних нуклеуса јесте контрола величине раста честица и последично спречавање агломерације новоформираних честица [52]. Потпуно разумевање ових процеса и кључних параметара који контролишу таложење би омогућило синтезу наночестица жељених величина и облика, као и дизајнирање раста нанокристала.



Слика 2. Илустративни приказ методе нуклеације [53].

II 1.1 Нуклеација и раст наночестица

У наставку текста ће бити више речи о процесима нуклеације и раста честица. Процес нуклеације подразумева формирање нуклеуса, као посебних јединица материје, које имају кристално уређење. У том контексту, нуклеација представља фазну трансформацију мономера из раствора у кристал, и одвија се одређеном коначном брзном која је одређена Arrhenius-овом једначином [54]:

$$\frac{dN}{dt} = Ae^{[-\Delta G/kT]} \quad (\text{II 1.1.1})$$

где су N , A , k , и T – број нуклеуса, предекспоненцијални фактор, Boltzmann-ова константа, и температура, редом. ΔG је укупна слободна енергија нуклеације.

Формирање нуклеуса по класичној теорији нуклеације (енгл. *CNT*) се одвија према моделу који је предложио LaMer [55, 56]. Према LaMer-у, одвијање реакције у раствору резултира порастом концентрације молекулских врста. Процес се наставља док се у раствору не достигне презасићење, што резултира појавом нуклеације. Растворене честице спонтано коалесцирају и формирају мање кластере (димере, тримере). Кластери се распадају уколико је величина кластера мања од критичне величине, дефинисане једначином:

$$r^* = 2 \Omega \gamma / k_B T \ln \beta, \quad (\text{II 1.1.2})$$

при чему је Ω – средња атомска запремина честице, γ – специфична енергија међуповршине између раствора и границе сталожене честице, k_B је Boltzmann-ова константа, и β је дефинисано као $\beta = C/C_s$, где је C – концентрација кластера, C_s – концентрација презасићења. Критична величина кластера је одређена најстабилнијом геометријском конфигурацијом кластера.

Другим речима, формирање кластера је условљено постојањем критичне величине кластера (једн. II 1.1.2). У случају да је величина кластера мања од критичне величине, кластери се распадају, и молекули се поново растварају у маси растварача. Формирање кластера је представљено изразом:

$$\Delta G = [-(V/\Omega)k_B T \ln \beta] + S\gamma \quad (\text{II 1.1.3})$$

где је ΔG – укупна слободна енергија нуклеације, V/Ω – број молекула у нуклеусу, Ω – средња атомска запремина честице, S – површина кластера, γ – специфична енергија међуповршине између раствора и границе преципитиране честице, $\beta = C/C_s$, C – концентрација, C_s – концентрација презасићења. Критична енергија, неопходна за почетак нуклеације, дата је једначином:

$$\Delta G^* = 16\pi \Omega^2 \gamma^3 / 3(k_B T \ln \beta)^2 \quad (\text{II 1.1.4})$$

Веза између критичног радијуса и укупне слободне енергије нуклеације се добија комбиновањем последње две једначине и представљена је изразом:

$$\Delta G^* = (1/3) \cdot (4\pi r^{*2} \gamma) \quad (\text{II 1.1.5})$$

Ова једначина указује на значај површинских ефеката: енергија активације потребна за нуклеацију стабилног кластера износи једну трећину енергије потребне за формирање његове површине. Са порастом температуре, као и са порастом концентрације након достизања презасићења, енергија активације потребна за нуклеацију опада. Из тог разлога, пораст температуре или концентрације условљава бржу нуклеацију.

За раст кристала је, као и за нуклеацију, потребно да у раствору постоји презасићење. Раст кристалних честица у раствору се састоји из више ступњева који подразумевају дифузију атома и молекула ка површини, као и дифузионе и адсорпционе процесе на површини кристала. Два главна процеса који омогућују раст кристала су: транспорт мономера из масе раствора до површине кристала, и реакције мономера на површини кристала [57].

Раст кристала је први описао Gibbs [58], који је показао да је услов за раст кристала минимум укупне површине кристала (S_i) и специфичне слободне енергије (σ_i), при чему се индекс i односи на i -ту раван кристала.

$$\sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (\text{II 1.1.6.})$$

Laue је указао да површина кристалне равни опада са порастом површинске енергије [59]. Након више модификација, дошло се до званичног става модерне теорије кристала која тврди да је за процес раста честица најважније она енергија која се ослобађа када се молекула адсорбује на површину растућег кристала. Пораст енергије потребне за везивање молекула за површину честица доводи до истовременог опадања енергије везе. Услед тога, брзина попуњавања равни кристала новим кристалитима такође расте, што резултира убрзаним растом кристала [60].

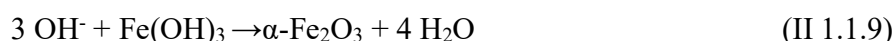
Након нуклеације и раста честица, модификовање величине честица се може остварити процесом старења честица, током ког укупна количина чврсте фазе остаје константна. За процену старења, користи се механизам који је предложио Ostwald, тзв. Ostwald-ово зрење.

Ostwald-ово зрење је температурски зависан процес. Код синтезе наночестица из раствора, након иницијалне нуклеације и накнадног раста честица, повишење температуре повећава растворљивост чврсте фазе у растварачу, што подстиче појаву Ostwald-овог зрења. Као последица ове појаве, концентрација кристалита у раствору пада испод растворљивости мањих честица, и мање наночестице се растварају у растварачу. Наставак растварања резултира даљим смањењем величине малих честица, што је праћено порастом њихове растворљивости. Процес се наставља док се кристалиту потпуности не раствори. Крај процеса се дешава када концентрација кристалита у раствору достигне равнотежну растворљивост већих наночестица. Укупна брзина раста кристала је одређена најспоријим ступњем. Равни које расту спорије, опстају, док се брзо растуће равни елиминишу процесом Ostwald-овог зрења [57].

Стране врсте адсорбоване на површини растућег кристала могу утицати на промену брзине раста различитих равни, и тако изазвати промену особина кристала, што је чест феномен у системима оксида гвожђа [44]. Ако се посматра упоредни раст кристала различите величине у раствору, уочено је да се процес Ostwald-овог зрења дешава дуж концентрационог градијента, и може бити праћен појавом метастабилних

фаза. Постоје два разлога због којих се код система оксида гвожђа често јављају метастабилне фазе током процеса Ostwald-овог зрења.

Први разлог је што се прелаз од нестабилних ка стабилним стањима одвија у неколико корака, при чему је први продукт који се формира увек термодинамички нестабилан. Како температура раствора расте, структура растварача и растворљивост кристала се мењају, што резултује формирањем термодинамички стабилнијег продукта. На пример, оксиди гвожђа се често добијају конвертовањем врста на вишим температурама [44]:



Пратећи Ostwald-ова правила зрења, хидроксид представља кинетички продукт, док је формиран оксид – термодинамички продукт [44].

Други разлог је допринос међуповршинске слободне енергије укупној енергији система. Услови блиски равнотежним фаворизују процес Ostwald-овог зрења, када долази до раста већих кристала на рачун растварања мањих кристала. Обзиром да код поликристалних супстанци већи кристалити углавном имају мању површинску слободну енергију, долази до распадања мањих кристалита исте фазе, што узрокује раст већих кристала [61].

Како Ostwald-ово зрење утиче на ширење/сужавање расподеле величина честица материјала (до ширења расподеле величине честица путем Ostwald-овог зрења долази када је ниво презасићења раствора низак), овај процес може имати позитиван, али и негативан ефекат на величину честица, у зависности од жељене примене синтетисаног материјала. Када се материјал синтетише методом синтеровања, Ostwald-ово зрење је непожељно, зато што узрокује превелики раст зрна и ширење дистрибуције величине наночестица [62].

Са друге стране, ако се ради синтеза наночестичних материјала која подразумева широку расподелу величина на самом почетку, Ostwald-ово зрење представља веома користан процес, због тога што доводи до сужавања расподеле величина, путем елиминисања мањих честица. Раст великог броја великих честица на рачун нешто мањег броја мањих, резултира елиминисањем мањих честица, и смањењем расподеле величина наночестица.

У поступку синтезе наночестица испитиваних у овој тези, контрола величине наночестица је остварена раздвајањем процеса нуклеације и раста честица. Ширина дистрибуције величина наночестица синтетисаних узорака зависи од степена раздвојености поменутих процеса.

Сол-гел синтеза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наночестица подразумева нуклеацију Fe_2O_3 и SiO_2 наночестица током реакције хидролизе тетра-етил-орто-силиката (TEOS-а). Реакције кондензације и поликондензације TEOS-а се дешавају током мешања раствора. Поменуте реакције резултирају растом наночестица путем Ostwald-овог зрења. У сол-гел синтези је веома тешко извршити раздвајање процеса нуклеације и раста честица, услед чега ће коначна расподела величина наночестица, припремљених овом методом синтезе, бити широка [44]. Током процеса одгревања, као последица израженог Ostwald-овог зрења, долази до фазне трансформације синтетисаних Fe_2O_3 наночестица, као и SiO_2 матрице. Као крајњи резултат, формирају се $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наночестице [44].

Са друге стране, солвотермална синтеза $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица подразумева солволизу прекурсора јона гвожђа, што представља поступак који омогућује нуклеацију наночестица гвожђе хидроксида обложених олеинском киселином. Раст наночестица се одвија путем Ostwald-овог зрења, применом поступка мешања раствора. Загревање раствора у аутоклаву фаворизује даљи раст наночестица, и доводи до формирања $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица. Битно је истаћи да је временско трајање мешања раствора, током ког се процеси нуклеације и раста одвијају истовремено, у случају солвотермалне синтезе знатно краће (15 минута), у односу на сол-гел синтезу (5h минимално) [44]. Као последица бољег раздвајања процеса нуклеације и раста

наночестица, материјал синтетисан солвотермалном синтезом поседује уску дистрибуцију величина наночестица.

II 1.2 Сол-гел синтеза

Сол-гел метода је широко заступљена и примењује се за синтезу SiO_2 наночестица у матрици, која може бити различите структуре и порозности, као и за синтезу наночестичних метала и њихових оксида у SiO_2 матрици [63 - 69]. Присуство немагнетне матрице омогућује минимизирање међучестичних интеракција као и контролу величине наночестица [70].

Сол-гел поступак синтезе је први пут описана 1968. године у раду Stober-a [71]. Stober-ов поступак синтезе представља физичко-хемијски процес који омогућује формирање монодисперзних SiO_2 честица. Принцип сол-гел методе се заснива на синтези честица колоида нанометарских димензија. Дијаметар SiO_2 наночестица добијен Stober-овим поступком се контролише процесима нукелације и раста честица [72, 73]. У свом оригиналном раду, Stober је реактанте растворио у алкохолу врло ниске концентрације. Додатком базног катализатора, почиње хидролиза алкоксида, која преко реакције кондензације резултује формирањем SiO_2 мреже [71].

Осим контроле дебљине SiO_2 слоја, Stober-ов метод омогућује и контролу величине пора матрице [74]. Ово је изузетно значајно за формирање различитих фаза оксида гвожђа; контрола величине пора матрице заправо представља фактор који омогућује синтезу $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица. Величина поре условљава жељену величину наночестица које се налазе у пори, што представља разлог због кога се $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полиморф може синтетисати једино овом методом синтезе.

Механизам сол-гел синтезе подразумева одвијање два значајна процеса:

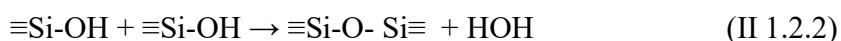
- 1) формирање сола (суспензије чврстих колоидних честица у течности)

2) прелазак сола у гел (гел представља повезану мрежу полимерних ланаца која садржи поре; структура гела може варирати од добро уређене ламеларне структуре до потпуно неуређене полимерне мреже [75]).

Процеси формирања сола и гела се реализују применом неколико корака: хидролиза и кондензација алкоксида, као и последично старење и сушење оформљених гелова.

Синтеза почиње реакцијама хидролизе и кондензације SiO₂ прекурсора, углавном SiO₂ алкоксида. Најчешће коришћени алкоксиди су тетра-метил-орто-силиката (SiC₄H₁₂O₄, TMOS) и тетра-етил-орто-силиката (SiC₈H₂₀O₄, TEOS). Осим алкоксида (који представља прекурсор јона силицијума), сол-гел синтеза подразумева и употребу једињења мешљивог и са водом и са алкоксидом, који су узајамно немешљиви. Уобичајени растварач за оба једињења је алкохол, који се додаје да би олакшао мешање свих реактаната који учествују у синтези. Растварачи који се користе за случај да у синтези учествују TMOS или TEOS су метанол и етанол, редом.

Реакције хидролизе и кондензације се одвијају на собној температури, због чега је за правилно одвијање реакције потребно присуство катализатора. Реакција хидролизе [76] подразумева замену алкоксидних група (-OR) са хидроксилним групама (-OH), и ослобађање ROH алкохолног молекула (R = -C₂H₅). Ова реакција је праћена реакцијом кондензације [76], која подразумева раскидање Si-OH група, и стварање Si-O-Si веза. Обзиром да се обе реакције одвијају на собној температури, неопходно је присуство катализатора који омогућује убрзавање реакције и модификовање механизма, иницирајући промене у структури и особинама резултујућег материјала.



Сол-гел процес започиње хидролизом течног алкоксидног прекурсора (у овој тези је коришћен TEOS), када настају хидратисани SiO₂ тетраедри који интерагују

међусобно у реакцији кондензације, градећи Si-O-Si везе. Надовезивање следећег SiO₂ тетраедра започиње реакцију поликондензације која, кроз низ процеса, резултује формирањем SiO₂ мреже. Како честице сола расту и коалесцирају, дешава се кондензација и формирају се макрочестице. Сол прелази у гел када добије способност подношења стреса еластично, што резултује у нагом скоку вискозности [74].

Старење гела представља трансформацију структуре гела, праћену последичним сушењем гела. Током овог процес течност се уклања из пора мреже. Завршетак фазе сушења означава крај процеса формирања SiO₂ матрице.

Сам процес старења гела подразумева стајање гела током одређеног временског периода. Гел који у порама садржи течност процесом старења континуално мења структуру и особине дуго времена након почетка гелирања, што може подразумевати и временски период од неколико месеци, зависно од услова синтезе. Структура гела се формира током периода гелирања, када може доћи до појаве четири процеса: поликондензације, спонтаног издвајања вишка течности, настајања крупнијих зрна, и фазне трансформације. Реакција поликондензације се дешава све док су силицијум диоксидне групе довољно близу да би реаговале. За време реакције поликондензације долази до раста честица путем Ostwald-овог зрења, што све заједно резултује формирањем пора одговарајуће величине.

Постоји неколико фактора који утичу на сваки корак сол-гел синтезе и на структуру гела, и то су: време, температура, однос реактаната, и рН.

Утицај рН се огледа у дефинисању величине пора. Кисело катализована сол-гел синтеза фаворизује брзу реакције хидролизе, што резултује формирањем великог броја малих SiO₂ нуклеуса, који путем реакције кондензације формирају порозни гел. Коначни гел се састоји од малих SiO₂ честица и малих пора величине мање од 2 nm [74].

Насупрот томе, базни услови синтезе условљавају брзу кондензацију и спору хидролизу алкоксида. У овом случају се формира неколико нуклеуса који израстају у

велике честице, путем реакције кондензације. Коначни гел садржи велике честице и велике поре, тј. формира се мезопорозни гел ($2 \text{ nm} < \text{величина поре} < 50 \text{ nm}$ [74]).

На основу изложеног, може се закључити да је структура гела дефинисана брзином хидролизе и кондензације, и да процес старења омогућује трансформацију структуре гела. Брза хидролиза и спора кондензација фаворизују формирање линеарних полимера, док спора хидролиза и брза кондензација резултују формирањем дужих, разгранатих полимера. Брзина кондензације је обрнуто пропорционална времену гелирања ($t_{\text{gel}} \sim 1/V_{\text{kond}}$) [74].

Последња етапа сол-гел процеса је сушење гела, током ког се течност уклања из пора мреже. Завршетак фазе сушења означава крај процеса формирања SiO_2 матрице. Даље модификовање матрице се врши одгревањем осушеног узорка на високим температурама, што условљава коалесцирање пора матрице, и тиме утиче на густину пора и структура саме матрице [76]. Шематски приказ механизма сол-гел синтезе је дат на слици 3.

Неке од предности сол-гел синтезе у односу на друге методе су: ниска цена хемикалија, собни услови гелирања, могућност синтезе веома малих честица (до 1 nm), спречавање агломерације наночестица, као и контролисање интеракција између честица. Изостанак агломерације и интеракција се постиже захваљујући SiO_2 матрици. Недостатак методе је тешка контрола превеликог броја параметара који симултано утичу на крајњи продукт синтезе, као и мала репродуцибилност методе. Овом методом се увек добијају наночестице у матрици, што у неким случајевима може представљати недостатак.



Слика 3. Шематски приказ механизма сол-гел синтезе.

Обзиром да је у оквиру ове дисертације испитивани $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал синетисан применом две различите методе синтезе, у наставку текста ће бити приказан механизам синтезапримењених у циљу припреме овог материјала.

Први метод синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала је подразумевао примену комбинације методе микроемулзије и сол-гел синтезе, која омогућује припрему најчистије $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе [32]. Синтеза је патентирана од стране Ohkoshi-ја и сарадника [77].

Под методом микроемулзије се подразумева термодинамички стабилна изотропна дисперзија две немешљиве течности, стабилизоване филмом површински активних молекула [78]. Систем на бази вода-у-уљу микроемулзија подразумева дисперговање водене фазе (окожене молекулима сурфактаната) у уљаној фази [79], што резултира појаве микрокапи. Насупрот томе, систем уље-у-води представља реверсну микроемулзију. Поступак спајања идентичних садржаја две микроемулзије доводи до формирања микрокапи, које ће се, током процеса мешања, константно сударати, коалесцирати и затим поново распадати [80]. Резултат мешања две микроемулзије, као и поменутих процеса, јесте реакција таложења наночестица у микроемулзији. Раст честица се јавља као последица прогреса измене између капи, и агрегације нуклеуса [81, 82]. Талог се, путем испирања наночестица одговарајућим растварачима, одваја од сурфактаната. Највећа предност ове методе је могућност

контроле величине честица, контролисањем величине воденог језгра [83], док се као главни недостатак ове методе често наводи велика потрошња скупих хемикалија потребних за добијање микроемулзије, као и мали принос реакције.

Припрема $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала применом комбинације методе микроемулзије и сол-гел синтезе подразумева припрему две идентичне реверсне микроемулзије, које садрже воду, цетил-триметил-амонијум-бромид (СТАВ), бутанол ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), и n-октан (C_8H_{18}) у одговарајућем молском односу [84].

СТАВ је агенс који доводи до формирања пора матрице жељене величине [84]. Октан представља реактант који омогућује мешање реактанта и додаје се у вишку у својству растварача. Алкохол мало дужег ланца ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) обезбеђује скраћење времена кондензације. У једну микроемулзију се додаје со гвожђа (у својству прекурсора јона гвожђа) и јон Па групе ПСЕ (Ba, Sr или Ca). У другу микроемулзију се додаје базни катализатор-амонијак (NH_3), који ће имати значајну улогу у дефинисању величине пора SiO_2 матрице. Након спајања микроемулзија, рН раствора би требало да буде ~ 9 . Мешање садржаја направљених микроемулзија је праћено додатком TEOS-а у тачно одређеном стехиометријском односу. Peng и сарадници [85] су установили да је идеалан однос запремина реактанта TEOS-а и воде, који резултује скраћењем времена гелирања:

$$V(\text{TEOS}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2, \quad (\text{II } 1.2.3)$$

док се исти ефекат убрзавања реакције хидролизе постиже истовременим мешањем TEOS-а и амонијака у стехиометријском односу:

$$V(\text{TEOS}) : V(\text{NH}_3) = 2 : 5. \quad (\text{II } 1.2.4)$$

Спајање микроемулзија резултује формирањем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наночестица унутар мицела. Додатак TEOS-а иницира формирање матрице и таложење $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наночестица у порама SiO_2 матрице. Након веома кратког времена гелирања (24h), талог се испира смешом растварача (метанол (CH_3OH) и хлороформ (CHCl_3)), што омогућује елиминацију органских група закачених за површину наночестице.

Наставак синтезе подразумева примену сличних поступака, представљених на слици 3. Након поступка сушења, прах се излаже температурском третману на високим температурама изнад 1000 °C.

Важно је истаћи да је корак који омогућује добијање ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ морфологије наноштапића додаток јона Па групе ПСЕ у микроемулзију која садржи јоне гвожђа, обзиром да овај поступак омогућује преферентну адсорпцију истих јона на одговарајућим кристалним равнима (010) и (001), паралелним најдужој оси ϵ -Fe₂O₃ фазе, што резултира растом наночестица дуж дате осе и омогућује формирање наноштапића [84].

II 1.3 Солвотермална синтеза

Други испитивани материјал у оквиру ове дисертације, Fe₃O₄/OK, је синтетисан применом солвотермалне методе.

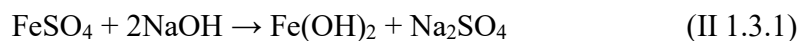
Појам солвотермалне синтезе подразумева хемијску реакцију у затвореном систему, при чему се као растварачи користе органске супстанце [86]. Солвотермална синтеза представља варијетет хидротермалне синтезе. Дефиниција овог типа синтезе подразумева синтезу током које се формирање и раст кристала одвијају путем промене растворљивости реактаната на повишеним температурама и притисцима, у затвореном систему, аутоклаву [87]. Употреба аутоклава омогућује контролисано варирање температуре, као и остваривање веома високих притисака. Пораст температуре, уз истовремено испаравање једињења који учествују у реакцији у аутоклаву, утиче на достизање притиска, потребног за коначно формирање наночестица.

Једна од подела солвотермалних синтеза које се изводе у циљу добијања неорганских структура је на: синтезе потпомогнуте адитивима и сурфактантима, синтезе у органској матрици, и раст наноструктура на супстрату [88].

Већина наночестичних оксида се добија једноставном реакцијом таложења која се одвија између јона метала и OH⁻ групе. Крајњи резултат ове реакције је формирање хидроксида, који процесом солвотермалне дехидратације прелази у оксид.

Постоје два главна пута за формирање ферита применом солвотермалне синтезе: солволиза и оксидација хидроксида, или неутрализација мешовитих металних хидроксида. Оба приступа су слична, са том разликом да први метод синтезе подразумева употребу феро соли: $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 [88].

На примеру солвотермалне синтезе феритних наночестица путем солволизе и оксидације хидроксида, може се представити механизам солвотермалне синтезе. Механизам синтезе подразумева припрему воденог раствора феро соли, FeSO_4 , и последичну реакцију таложења, иницирану мешањем раствора који је садржао јоне гвожђа и воденог раствора јаке базе, NaOH :



Мешање раствора се врши у присуству етанола и олеинске киселине, при чему је функција олеинске киселине ограничавање раста наночестица. Раствор се ставља у аутоклав, где се дешава коначна трансформација хидроксида до гвожђе оксида. Стајање раствора у аутоклаву на повишеној температури, током одређеног временског интервала, резултира растом формираних наночестица до жељене величине. Након вађења раствора из аутоклава, раствор се третира комбинацијом органских растварача, хексана и етанола, у запреминском односу 1:2. Испирање се понавља најмање три пута. Крајњи резултат ове синтезе омогућује формирање Fe_3O_4 наночестица обложених олеинском киселином. Поступак облагања Fe_3O_4 наночестица олеинском киселином спречава оксидацију површине честица магнетита, а такође и омогућује униформну расподелу величина наночестица, као и њихову површинску модификацију [44].

II 2. МАГНЕТИЗАМ КОМПАКТНИХ МАГНЕТНИХ МАТЕРИЈАЛА

Магнетни феномени су одувек привлачили пажњу људи. Историја магнетизма датира још из античких времена. Најранији подаци о магнетизму потичу са простора Мале Азије, подручје по имену Магнезија (данас та територија припада Турској), по којој је реч "магнет" и добила назив [89]. Практична примена магнета је нашла своје место у прављењу компаса за навигацију. Први компас је израђен у Кини, 450. године п.н.е. [90]. Још од тог времена је препознат значај који би магнетни материјали могли имати за човечанство, због чега се, од тада па до данашњег времена, константно ради на изучавању феномена које испољавају магнетни материјали, и проналажења њихове одговарајуће примене.

II 2.1 Интеракције вишечестичних система

Спрезање два или више атома је први пут уочено од стране Heitler-a и London-a 1927. године, а примењено на модел феромагнетизма 1928. године од стране Heisenberg-a [9]. Појава спрезања атома је омогућила истицање важне улоге енергије интеракције у дефинисању уређивања магнетних момената вишечестичних система. Последица уређивања магнетних момената јесте појава макроскопске магнетизације (M), као и магнетне суцептибилности (χ) [14]. Вредност магнетизације зависи од броја и величине магнетних момената, и од распореда дипола унутар материјала, док суцептибилност представља магнетизацију која се јавља услед дејства примењеног магнетног поља на испитивани објекат. Суцептибилност материјала је одређена међучестичним интеракцијама.

Присуство различитих интеракција у вишечестичним системима резултује појавом различитих типова магнетног уређења [14]. Најважнија интеракција која узрокује магнетно уређење јесте интеракција измене. Она може бити директна, индиректна (суперизмена и РККУ интеракција), двострука и анизотропна. Посебан облик интеракције је електростатичка диполарна интеракција која нема значајну улогу у магнетном уређивању компактних магнетних материјала. Како је уређење

наночестичних система условљено истим интеракцијама које се јављају и код компактних магнетних материјала, у наставку ће бити дат преглед основних интеракција одговорних за магнетно уређивање компактних материјала [14].

Интеракције измене су краткодејне, електростатичке интеракције квантомеханичког порекла које су одговорне за феномен дугодејног магнетног уређења. На основу квантног прорачуна добија се израз за интеграл измене [14]:

$$J_{ab} = (E_s - E_t) / 2 = \int \Psi_a^*(r_1) \Psi_b^*(r_2) \hat{H} \Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II 2.1.1})$$

где је J_{ab} – интеграл измене, E_s – енергија синглетног стања, E_t – енергија триплетног стања, Ψ – таласна функција која описује стање сваког од два електрона, r – просторне координате електрона.

Укупни Hamiltonian вишечестичног система се може написати као:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (\text{II 2.1.2})$$

при чему је H дефинисан као Hamiltonian вишечестичног система, J_{ij} – интеграл измене између i -ог и j -ог атома. Ако се узме у обзир да се интеракције измене занемарују за све суседе, осим за два изабрана атома, онда ће ознака $S_{i,j}$ представљати спинове два суседна атома.

Интеракције измене подразумевају позитивну вредност интеграла измене, што обезбеђује минимизирање Coulomb-овог одбијања између два суседна електрона (прво Hund-ово правило). Последица ове појаве је да се одбијени електрони налазе на великим растојањима. Да би сила измене омогућила смањење потенцијалне енергије, неопходно је да се електрони оријентишу паралелно. Опадање потенцијалне енергије електрона, распоређених на основном енергетском нивоу атома, узрокује истовремени прелаз појединих електрона на више енергетске нивое (Pauli-ев принцип искључења), што се истовремено одражава као пораст њихове кинетичке енергије. До спонтаног паралелног уређивања система долази онда када је смањење потенцијалне енергије веће од пораста кинетичке енергије [14].

Директна интеракција изменесе појављује када се реакција измене дешава између електрона који су позиционирани на суседним магнетним атомима. Описује стање система окарактерисаног негативном вредношћу интеграла измене, тј. описује случај формирања молекулских орбитала. Директна измена нема великог утицаја на магнетне особине због недовољног преклапања суседних магнетних орбитала, а интеракције за које се сматра да су одговорне за магнетно уређење појединих (најчешће антиферомагнетних) система јесу интеракције индиректне измене, које се код метала дешавају преко проводних електрона [14].

Суперизмена је интеракција индиректне измене која се јавља у јонским једињењима (оксидима и флуоридима) и често је одговорна за аниферомагнетно уређење [14]. Може се објаснити на примеру једињења које садржи два јона прелазног метала раздвојена јоном кисеоника, при чему јон прелазног метала садржи неспарене електроне у d-орбитали, док кисеоник поседује два електрона у p орбитали. Суперизменска интеракција се манифестује кроз мешање таласних функција магнетних јона са таласним функцијама немагнетних јона, што омогућује магнетним катјонима да се спречу индиректно (преко немагнетног ањона). Због преклапања таласних функција, p-електрон кисеоника ће прећи на један од металних катјона. Преостали неспарени електрон кисеоника тада ступа у директну изменску интеракцију са другим катјоном [14].

Двострука интеракција измене представља феромагнетну интеракцију суперизмене у продуженом систему, због тога што се јавља у оксидима који садрже магнетни јон мешовите валенце, где јон постоји у више оксидационих стања. Ово је случај у појединим оксидима, као што је магнетит или оксиди мангана [14].

Двострука интеракција измене се може објаснити на примеру магнетита, Fe_3O_4 , код кога јон гвожђа постоји у оксидационом стању Fe^{2+} и Fe^{3+} . Магнетно уређење Fe_3O_4 је последица двоструке интеракције измене, која у суштини представља феромагнетну суперизмену у продуженом систему. Како се у магнетиту део јона гвожђа налази у Fe^{3+} оксидационом стању, електрони који се налази у d-орбитали јона

гвожђа осећају снажан утицај кристалног поља. Ако се апроксимира да је кристално поље јаче од Coulomb-ове интеракције, она се занемарује и сваки електрон може да се посматра одвојено. Ефекат кристалног поља на петоструко дегенерисано d-стање појединачних електрона је такав, да долази до цепања d-стања у троструко дегенерисано стање које се означава као t_{2g} и двоструко дегенерисано стање e_g [14]. Електрон са нивоа e_g прелази на суседни атом само ако тамо постоји шупљина исте оријентације као што је спин датог електрона. Двострука интеракција измене се објашњава тиме што између e_g електрона и три електрона на t_{2g} нивоу постоји снажна интеракција измене која омогућује њихово уређење. Енергетски није повољно да e_g електрон пређе на суседни јон код кога су спинови електрона на t_{2g} нивоу оријентисани у супротном смеру од смера e_g електрона. Како феромагнетно уређење тежи томе да суседни јони буду оријентисани у истом смеру, способност електрона да прелази са једног на други јон омогућује смањење укупне енергије система; систем се феромагнетно уређује да би сачувао енергију. Штавише, феромагнетно уређење омогућује e_g електрону да се "помера" кроз кристал и материјал поприма особине метала.

Анизотропна интеракција измене је интеракција које је слична интеракцији суперизмене, с тим што побуђено стање није везано за кисеоник, него се интеракција остварује преко спин-орбиталне интеракције једног од магнетних јона. Тада долази до интеракције измене између побуђеног стања једног јона и основног стања другог јона [14]. Овај ефекат се огледа у благом искошењу спинова и њиховом ротирању за мали угао. Најчешће се јавља у антиферомагнетцима и тада резултује у малој феромагнетној компоненти момената, која је оријентисана нормално на раван спинске осе антиферомагнетика. Дати ефекат је познат као слаби феромагнетизам, и јавља се у неким једињењима попут $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 , CoCO_3 [14].

Индиректна интеракција измене у металима (RKKY) представља интеракцију измене која се дешава у металима, преко проводних електрона. Локални магнетни моменти спински поларишу проводне електроне и та поларизација омогућује њихово спрезање са суседним магнетним моментима који се налазе на међусобном растојању

г. РККУ интеракција је индиректна, дугодометна и показује осцилаторну зависност (таласне дужине: π / k_F) од растојања између магнетних момената. Тако ова интеракција може бити феромагнетна или антиферомагнетна [14].

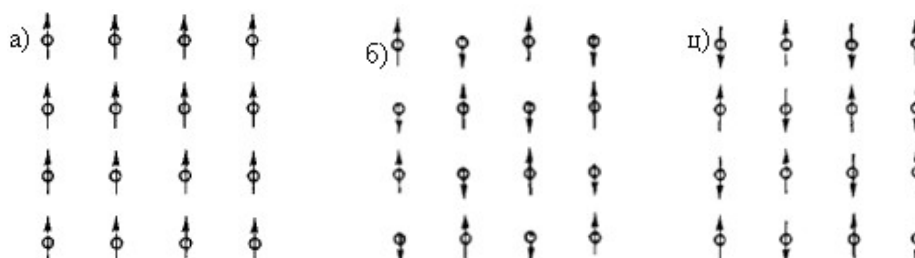
Магнетна диполна интеракција је дугодометна интеракција између два магнетна дипола μ_1 и μ_2 који се налазе на растојању r . Енергија интеракције је дата као[14]:

$$E = (\mu_0 / 4\pi r^3) * [\mu_1 * \mu_2 - (3/r^2)(\mu_1 * r)(\mu_2 * r)] \quad (\text{II 2.1.3})$$

Ова интеракција зависи од удаљености момената и степена њихове међусобне оријентације. Лако се може одредити да јачина интеракције износи око 10^{-23}J на температури од 1К. Како се већина материјала уређују на много вишим температурама, диполна интеракција је сувише слаба да би утицала на магнетно уређење компактних материјала [14].

II 2.2 Основна својства компактних магнетних материјала

Као резултат дејства магнетних интеракција долази до појаве различитих магнетних уређења. Када се у свакодневном животу каже "магнетни материјал", обично се под тим термином подразумева чврсто тело са сопственим магнетним пољем. Три основна стања магнетног уређења су: феромагнетно, антиферомагнетно и феримагнетно уређење. За магнетно уређење феромагнетних материјала је одговорна интеракција измене, услед чега су магнетни моменти оријентисани паралелно један другом (слика 4.)).



Слика 4. а) Феромагнетно уређење; б) Феримагнетно уређење; ц) Антиферомагнетно уређење. [91]

Феромагненти материјали имају макроскопску структуру материјала са некомпензованим магнетним моментима. Одликује их највећа вредност сатурационе магнетизације (M_s), као и највиша Curie-ева температура (T_c). Понашање температурске зависности магнетизације се може описати Curie-Weiss-овим законом [91]:

$$\chi = C / (T - T_c) \quad (\text{II 2.1.4})$$

где је χ – магнетна суцептибилност, C – константа, специфична за сваки материјал, T_c – Curie-ва температура. Феримагнетни материјали (сл.4б)) поседују слабу укупну магнетизацију, услед тога што су њихови магнетни моменти оријентисани у две паралелне подрешетке које нису кристалографски еквивалентне. По својим магнетним особинама су слични феромагнетним материјалима, уз разлику да укупна спонтана магнетизација показује компликовану зависност од температуре, услед чега Curie-Weiss-ов закон, који описује температурску зависност феромагнетне магнетизације, не важи за ове материјале. Ове материјале карактерише знатно снижена вредност магнетизације, у односу на феромагнетне материјале.

Насупрот њима, код антиферомагнетних материјала, магнетни моменти се путем суперизменске интеракције уређују тако да формирају две подрешетке антипаралелно оријентисане (Слика 4.ц)), услед чега је укупна макроскопска магнетизација једнака нули. До оваквог уређивања магнетних момената долази због тога што су интеракције суперизмене окарактерисане негативном вредношћу интеграла измене, и систем минимизира своју енергију оријентишући магнетне моменте антипаралелно један другом. Карактерише их присуство Neel-ове температуре, T_N , изнад које је систем парамагнетан [14].

Сви магнетни материјали су окарактерисани доменском структуром, и нелинеарном зависношћу магнетизације од поља. Како су истакнути феномени од великог значаја и за разумевање магнетизма наночестичних узорака испитиваних у оквиру ове дисертације, у наставку текста ће ова два феномена бити детаљније дискутована.

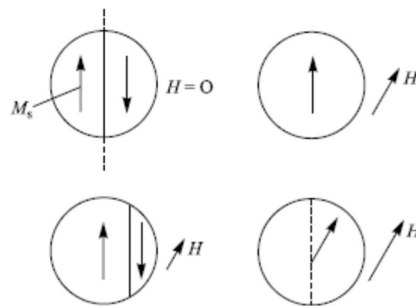
Најизразитији представник феромагнетних материјала је гвожђе ($T_c > 1000$ K), које интерагује са спољашњим пољем знатно јаче од парамагнетника, и може се намагнетисати ако му се приближи сталан магнет. Магнетна својства гвожђа су узоркована његовом доменском структуром, која се јавља као резултат надметања диполне и изменске интеракције.

Диполна магнетна интеракција је око 104 пута слабија од изменске (електростатичке) интеракције. Међутим, изменска интеракција је веома кратког домета (опада експоненцијално са повећењем растојања међу моментима, $E \sim \gamma d^2$) за разлику од диполне интеракције (која опада обрнуто пропорционално трећем степену растојања, $E \sim M_s^2 d^3$) [14]. Као резултат, магнетна конфигурација макроскопског узорка може бити прилично сложена, услед тога што се макроскопски узорак састоји од огромног броја магнетних момената, што узрокује знатно јачање диполне енергије у односу на енергију изменске интеракције. Да би се квалитативно разумео однос поменутих енергија, и увело класично објашњење понашања феромагнетних материјала, Weiss је увео појам домена, претпостављајући да се сваки феромагнетни материјал на $T < T_c$ састоји од малих области-домена [91]. Са порастом температуре, услед топлотног кретања, магнетни моменти атома се хаотично оријентишу и намагнетисаност домена слаби; на $T > T_c$, намагнетисаност домена је тако слаба да се може сматрати да су домени разорени.

Узрок доменског уређења магнетних материјала се може пронаћи у балансу између диполне (магнетостатичке) енергије, и изменске (електростатичке) енергије, која уједно представља и енергију потребну за формирање доменских зидова. Подела узорка на намагнетисане, макроскопске домене доводи до повећања изменске енергије, али смањења диполне енергије. На овај начин, сваком магнетном моменту се снижава дипол-дипол енергија, док ће пораст изменске енергије осећати само моменти близу границе домена, што фаворизује формирање доменске структуре.

Намагнетисавање комада ненамагнетисаног гвожђа под дејством примењеног спољашњег поља је процес при ком се мењају форма и оријентација домена.

Феромагнетни узорци обично имају поликристалну структуру, састављену од густо распоређених монокристалних зрна произвољне међусобне кристалографске оријентације. Свако кристално зрно се састоји од неколико домена који су оријентисани до сатурације у правцу осе лаког намагнетисања и без присуства спољашњег поља. Излагањем слабом спољашњем пољу, домени оријентисани у смеру поља задовољаваће минимум енергије, услед чега ће расти на рачун енергетски мање фаворизованих, супротно оријентисаних домена, путем непрекидног померања доменских зидова (слика 5.).

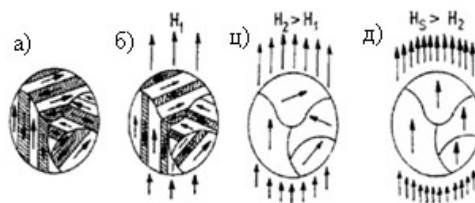


Слика 5. Шематски приказ узорка који се магнетизује растућим пољем усмереним у правцу осе лако магнетизације [91].

Поступак излагања магнетног материјала спољашњем магнетном пољу, при чему се јачина поља варира од нулте до задате вредности, омогућује праћење понашања домена у зависности од јачине поља.

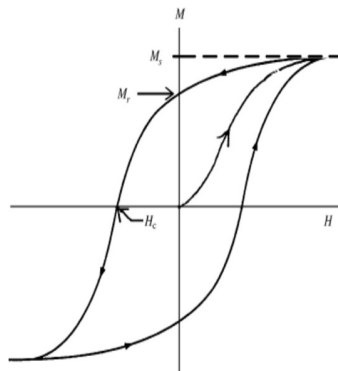
У почетку је намагнетисаност појединих домена феромагнетног материјала различита од нуле, док је макроскопска намагнетисаност материјала једнака нули. При малом порасту јачине спољашњег поља долази до померања граница домена, домен који је оријентисан у правцу спољашњег поља расте на рачун смањења домена оријентисаних у супротном правцу. При овим јачинама поља, материјал почиње макроскопски да се магнетизује. Требало би овде напоменути да је померање домена при slabим пољима реверзибилан процес. Достижање сатурационе вредности магнетизације резултира нестанком граница између домена, и магнетни моменти свих атома бивају оријентисани у правцу поља. Ако се након овог процеса започне

смањивање јачине поља, може се приметити да је померање граница домена иреверзибилан процес, због тога што се границе домена се не враћају у првобитне положаје. На слици 6. дат је приказ доменске структуре, односно приказан је домен у: а) одсуству магнетног поља; б) у присуству слабог магнетног поља H_1 које доводи до реверзибилних промена; ц) у присуству јачег магнетног поља H_2 које доводи до иреверзибилних промена; д) у присуству веома јаког поља засићења H_s које доводи до потпуне оријентације свих домена.



Слика 6. Приказ доменске структуре: а) у одсуству спољашњег магнетног поља; б) у присуству слабог магнетног поља, H_1 ; ц) у присуству јачег магнетног, H_2 ; д) у присуству веома јаког поља засићења H_s [62].

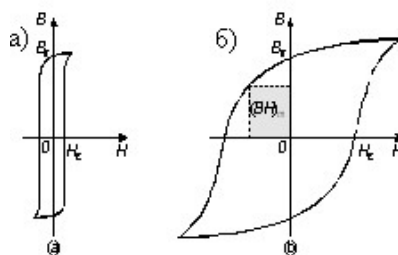
Следећа важна карактеристика феромагнетних материјала која се надовезује на описивани феномен, јесте хистерезисна зависност магнетизације (M) од јачине магнетног поља (H). Хистерезисне зависности између поменутих величина су последица постојања иреверзибилних процеса при магнетизовању феромагнетног материјала. Графичка зависност магнетизације у некој тачки од јачине магнетног поља у истој тачки датог феромагнетног материјала представља хистерезисну петљу (слика 7.).



Слика 7. Зависност магнетизације од јачине магнетног поља [91].

Ако се при магнетизовању феромагнетног узорка најпре достигне максимална јачина магнетног поља, а затим се поље смањи до нуле, онда ће приликом смањивања магнетног поља долазити и до смањивања вредности магнетизације. Када поље достигне нулту вредност, узорак ће и даље поседовати одређену магнетизацију, која представља реланентну магнетизацију, M_r . Са друге стране, поље при ком долази до нестанка магнетизације ($M=0$), представља коерцитивно поље, H_c (слика 7.).

У погледу облика хистерезисног циклуса, као и величина које га карактеришу, феромагнетни материјали се деле на меке и тврде [91]. Основне одлике меких феромагнетних материјала су: узан хистерезисни циклус (мало коерцитивно поље, $H_c < 800 \text{ A/m}$), мали губици услед хистерезиса, и велика максимална пермеабилност. Сви магнетни оксиди гвожђа компактне величине, по својим магнетним карактеристикама, спадају у меке магнетике. Тврде феромагнетне материјале одликује положенија хистерезисна петља велике површине. Одликују се великим коерцитивним пољем, ($H_c > 800 \text{ A/m}$), малом реланентном индукцијом, малом релативном магнетном пропустљивошћу и великим енергетским производом (слика 8.). Важна карактеристика сталних магнета је максимална вредност производа $(B|H)_{\text{max}}$. Од два тврда магнетика са истим $(B|H)_{\text{max}}$, бољи је онај који има веће H_c а мању B_r , због тога што је магнет који је направљен од материјала са великим H_c стабилнији, мада му је поље између полова слабије.

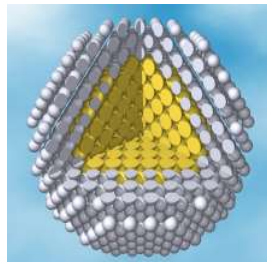


Слика 8. Хистерезисне петље: а) меких и б) тврдох феромагнетних материјала [44].

II 3. МАГНЕТИЗАМ НАНОЧЕСТИЧНИХ СИСТЕМА

Магнетно уређивање наночестичног система је условљено, као и код компактних магнетних материјала, присуством међучестичних интеракција. Разумевање и контрола утицаја међучестичних интеракција на магнетно понашање наночестица је од великог значаја за њихову примену. Из тог разлога ће у наставку текста више пажње бити посвећено интеракцијама магнетних наночестица.

Опис и разумевање понашања магнетних наночестица захтева увођење одговарајућих теоријских модела. Један од теоријских модела који омогућује разумевање магнетног понашања наночестица јесте модел језгро-омотач (енгл. *core-shell*), слика 9.



Слика 9. Приказ наночестице по моделу језгро-омотач [12].

Према овом моделу, наночестица се састоји од магнетно уређеног језгра и неуређеног омотача. Магнетна уређеност језгра је последица присуства интеракција измене, чије дејство резултира појавом суперспина. Око језгра се налази омотач у коме се магнетна уређеност момената губи услед структурних дефеката, тако да је омотач наночестице обично магнетно неуређен.

Постоји више разлога разуређености магнетне структуре, од којих је најдоминантнији утицај површинских ефеката, које посебно долази до изражаја у случају наночестица мањих од 10 nm. Као последица површинских дефеката, атоми на површини могу формирати феримагнетне или антиферомагнетне оксиде [63]. У случају да наночестице нису склоне оксидацији, ефекат површине се огледа у

постојању магнетно "мртвог" слоја на површини честице. Присуство овог слоја условљава разуређење магнетне структуре због тога што атоми у "мртвом" слоју немају довољно суседа у првој и другој координационој сфери да би подржавали феромагнетизам дугог домета.

Насупрот томе, наночестични магнетни оксиди су подложни феномену релаксације површине. Магнетизам наночестичних оксида је узрокован постојањем двострукеизмене или суперизменске интеракције. Површинска релаксација може имати за последицу и промену магнетних интеракција, што резултира променом уређења материјала из феромагнетног у антиферомагнетно или у уређење налик спинском стаклу [92].

Магнетно уређење наночестичних материјала је условљено присуством истих интеракција које утичу на уређивање компактних магнетних материјала. Међутим, услед смањења димензионалности, доминантну улогу у уређивању магнетних момената наночестица има дипол-дипол интеракција, која је у случају компактних материјала занемарљива. Код наночестичних материјала, овај тип интеракције је увек присутан, и, у већини случајева, најрелевантнији [93]. Остале међучестичне интеракцијесу знатно мање заступљене, и сусрећу се код наночестичних система само у појединим случајевима. Осим дипол-дипол интеракције, могући типови међучестичних интеракција у наночестичним системимасу:

- директна изменска интеракција (присутна када су честице смештене у непосредној близини, и у контакту) [94]
- РККУ интеракција (присутна код наночестичних материјала који се састоје од диспергованих металних наночестица у матрици)
- суперизменска интеракција (присутна код наночестичних материјала чија матрица је изолатор) [95].

Посебан значај дипол-дипол интеракције произилази из чињенице да је ова интеракција директно пропорционална јачини спрегнутих момената, при чему је

магнетни момент наночестице знатно већи од атомског момента компактних материјала ($\mu_{MNP} \propto 10^3 \mu_B$). Утицај диполних интеракција на магнетне особине наночестица је веома комплексан, због тога што су оне дугодометне ($\sim 1/d^3$), анизотропног карактера, и доводе до редуковања симетрије. Присуство дипол-дипол интеракција резултује одступањем оријентисања магнетних момената од правца осе лаке магнетизације, што омогућује формирање коначне конфигурације основног стања ансамбла магнетних наночестица.

Треба истаћи да промена односа јачине интеракција магнетних момената наночестичних система и компактних материјала резултира променом доменског уређења и појавом једнодоменских наночестица.

Како смањење димензија наночестица иницира промену односа диполне и изменске интеракције, доменска структура неће бити фаворизована испод одређеног критичног дијаметра честице.

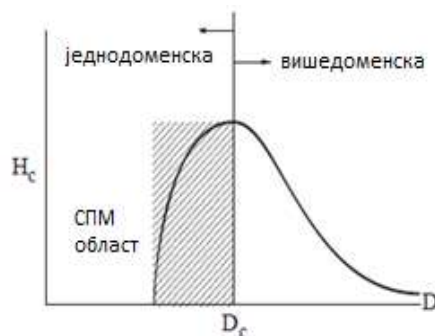
Изједначавање магнетостатичке енергије и енергије потребне за формирање доменских зидова омогућује добијање израза за израчунавање радијуса једнодоменске честице:

$$r_c \approx 9 \cdot [(J_{ab} \cdot K_a)^{1/2} / \mu_0 \cdot M_s^2] \quad (\text{II } 2.2.1)$$

где је J_{ab} – интеграл измене, K_a – константа анизотропије, M_s – сатурациона магнетизација [96]. Прву грубу процену критичног дијаметра једнодоменских честица је извршио Kittel, одредивши да дијаметар сферне једнодоменске феромагнетне наночестице износи од 10 - 1000 nm [97].

Значајна особина наночестичних материјала која долази до изражаја при прелазу од вишedomенске до једнодоменске структуре јесте пораст коерцитивне силе феромагнета, што је важно за њихову примену. Величина која карактерише овај прелаз јесте критични дијаметар честице. Опадање величине честице резултира опадањемброја домена, и улога међудоменских зидова за преоријентацију магнетизације постаје мање важна. Тако, изнад неке критичне величине честице, d_{cr} ,

H_c расте са смањењем d . Даље опадање величине честица и прелаз у једнодоменску честицу доводи до пораста важности улоге термалних флукуација; то објашњава опадање H_c при $d < d_{cr}$ (слика 10.).



Слика 10. Квалитативни приказ коерцитивности у наночестичним системима са променом величине честице [96].

Промена коерцитивности са смањењем величине честица се објашњава на бази Stoner-Wohlfarth-овог модела који подразумева да спинови атома који формирају наночестице ротирају кохерентно, усаглашено. Познато је из експеримената да је коерцитивна сила у стварним магнетним и наномагнетним материјалима много нижа од граничне вредности коју предвиђа теорија чак и на врло ниским температурама. Један од разлога је што, под дејством спољашњег поља, спинови атома који формирају наночестице могу ротирати, не само кохерентно, него и на много других различитих начина (енгл. *swirls, fans*) [91]. Присуство некохерентних модова кретања спинова је олакшано ако наночестица формира агломерате; заправо, кохерентна ротација представља идеализован случај који се дешава само у униформним наночестицама окарактерисаним нултом површинском анизотропијом.

II 3.1 Магнетна анизотропија

Осим магнетних интеракција, уређење наночестичних система ће значајно зависити и од физичке величине, магнетне анизотропије. Енергија анизотропије је величина која одређује стабилност (постојаност) магнетизације. Наиме, анизотропија одређује оријентисање вектора магнетизације дуж осе лаке магнетизације, у случају да наночестица није изложена дејству спољашњег магнетног поља. Има велики значај за

примену магнетних наночестица, због тога што представља енергетску баријеру која се супротставља реоријентацији магнетних момената. Променом састава, величине и облика наночестица, могуће је подешавати вредност енергије анизотропије [70].

Постоји више врста магнетне анизотропије, при чему су за наночестице од највећег интереса магнетокристална анизотропија, анизотропија облика и површинска анизотропија. Магнетокристална анизотропија карактерише сваку наночестицу, без обзира на величину, морфологију или хемијски састав. Јавља се као резултат спин-орбитне интеракције [98], и условљава оријентацију осе лаке магнетизације у правцу симетрије кристала. Сферне наночестице су окарактерисане магнетокристалном анизотропијом која се може представити једначином:

$$E_a = K_a V \cdot \sin^2 \theta, \quad (\text{II } 3.1.1)$$

где је θ угао између вектора магнетизације и осе лаке магнетизације.

У случају да наночестица није сферног облика, укупна магнетна анизотропија ће садржати, поред магнетокристалне, и допринос анизотропије облика. Оваврста анизотропије се јавља као последица дипол-дипол интеракције, што резултира усмеравањем вектора магнетизације у правцу најдуже осе кристала.

До појаве површинске анизотропије долази због нарушавања симетрије локалног окружења и промене кристалног поља које делује на магнетне јоне лоциране на површини. Код наночестица величине неколико нанометара, велики део магнетних момената се налази на површини честице. Због прекинутих веза и нарушене симетрије, такве наночестице ће имати нелинеарну конфигурацију у односу на језгро. Односно, јачи је утицај магнетно уређеног језгра честица у односу на магнетно неуређен омотач, што за последицу има пораст укупног магнетног момента једнодоменске честице [96]. Пораст вредности магнетног момента условљава већу енергију анизотропије. У складу са свим наведеним, пораст вредности магнетног момента иницира пораст температуре, на којој ће укупна енергија честице бити довољна да савлада енергетску баријеру магнетне анизотропије. У присуству спољашњег магнетног поља, ротирање магнетних

момената честице до положаја који одговара енергетском минимуму захтева превазилажење енергетске баријере која потиче од енергије анизотропије. Из приложеног се може закључити да анизотропија знатно утиче на појаву хистерезиса магнетних наночестица.

Са друге стране, појава магнетне анизотропије отежава теоријско изучавање феномена магнетног хистерезиса. Ефекат анизотропије на присуство или одсуство хистерезисне петље се огледа у томе што је феномен хистерезиса узрокован постојањем енергетског минимума, који је директно зависан од магнетне анизотропије. Случај додатно компликује зависност магнетне анизотропије од спољашњег магнетног поља.

Веза између анизотропије и хистерезиса, као и дејства термалне енергије на појаву хистерезиса, је установљена дефинисањем израз који описује карактеристично време термалних флукуација магнетних момената једнодоменске честице. Време релаксације магнетних момената, τ , опада са температуром, и описано је једначином:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (\text{II } 3.1.2)$$

У овом изразу, ΔE представља магнетну анизотропију, док је kT термална енергија. Вредност енергетске баријере наночестица са једноосном симетријом се изражава производом константе анизотропије, и запремине честице:

$$E_a = K_a V. \quad (\text{II } 3.1.3)$$

Параметар τ_0 представља карактеристично време потребно за реоријентацију вектора магнетизације, и зависи од неколико параметара, попут: јачине примењеног поља, запремине саме честице, вредности константе анизотропије, и висине енергетске баријере [92]. Познавање тачне вредности овог параметра није неопходно, због тога што је време релаксације условљено, пре свега, експоненцијалним чланом. Ова релација одређује карактеристично време потребно за достизање термалне равнотеже у систему неинтерагујућих једнодоменских магнетних честица. Изједначавање енергије анизотропије и термалне енергије, узроковано термалним флукуацијама,

резултира реоријентацијом магнетних момената, што узрокује суперпарамагнетно уређење.

II 3.2 Суперпарамагнетизам

Под суперпарамагнетним стањем наночестичног система се подразумева ансамбл неинтерагујућих наночестица које испољавају парамагнетно понашање [96]. Парамагнетно понашање се приписује присуству веома слабих интеракција између суперспинова, или великим растојањима између наночестица, услед чега се међучестичне интеракције могу занемарити.

У циљу разумевања магнетних особина неинтерагујућих једнодоменских наночестица било је неопходно поставити одређене теоријске моделе који би описивали њихово понашање. До данас је постављено више теоријских модела помоћу којих је суперпарамагнетизам проучаван.

Први модел примењен за рачунање енергије система неинтерагујућих честица јесте модел енергетских баријера, постулиран на основу теоријских студија Stoner-а и Wohlfarth-а [11]. Stoner-Wohlfarth-ов модел разматра ансамбл неинтерагујућих једнодоменских наночестица, оријентисаних дуж лаке осе магнетокристалне анизотропије. Енергија система се описује једначином:

$$E_{sw} = KV \sin^2 \Phi - \mu_0 H M_s V \cos(\theta - \Phi) \quad (\text{II 3.2.1})$$

где је θ угао између примењеног поља и осе анизотропије, а Φ угао између магнетног момента и осе анизотропије. На основу датог израза може се одредити преферентна оријентација магнетизације, обзиром да је магнетни момент честице дефинисан изразом: $\mu \sim M_s V$.

Ако претпоставимо да је вредност спољашњег примењеног магнетног поља једнака нули, $H_{app} = 0$, уз услов да је честица усмерена у правцу осе лаке магнетизације ($\Phi = 0$), решавање поменутог израза резултира постојањем два еквивалентна енергетска минимума, који задовољавају релације $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Истовремено треба узети у обзир да

су минимуми раздвојени енергетским максимумом. Физичка интерпретација дате слике подразумева да минимуми представљају потенцијалне равнотежне правце магнетизације наночестице, раздвојене максимумом, који има смисао енергетске баријере. У реалном систему, енергетска баријера је представљена енергијом анизотропије. Да би променио оријентацију, магнетни момент мора савладати енергетску баријеру. Када $H_{\text{app}} \neq 0$, физичка слика се мења. Наиме, укључивање спољашњег поља резултира усмеравањем магнетизације дуж енергетски повољнијег минимума, услед тога што ће један минимум поседовати нижу енергију у односу на други. Главни закључак овог модела јесте да брзина обртања магнетизације зависи од висине енергетске баријере, тј. вредности анизотропије.

Надоградњу Stoner-Wohlfarth-овог модела представља Neel-ов модел, који омогућује израчунавање времена потребног за реоријентацију супермомента, уз исти услов, да су моменти оријентисани дуж осе лаке магнетизације. По Neel-овом моделу, магнетни моменти неинтерагујућих честица су оријентисани паралелно или антипаралелно осе лаке магнетизације, и важе закључци Stoner-Wohlfarth-овог модела. Међутим, ако су честице малих димензија, односно ако је енергетска баријера анизотропије мала, може се десити да ће магнетизација мењати оријентацију само под дејством термалних флукуација присутних у систему, без дејства спољашњег поља. Тада се могу разликовати два случаја:

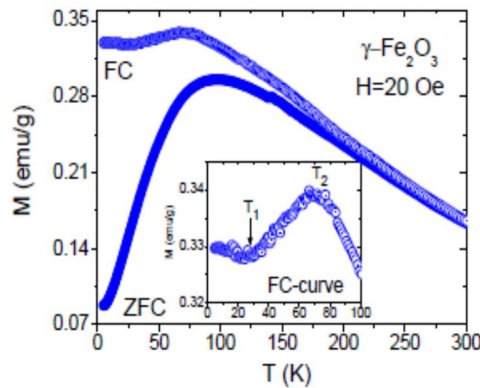
1) $k_B T \gg KV$ - када термална енергија надјача енергију анизотропије, вероватноћа да магнетни момент "прескочи" баријеру је пропорционална Boltzmann-овом фактору, $e^{-KV/kT}$. Време релаксације магнетизације суперпарамагнетних честица се описује Arrhenius-овим законом: $M_T(t) = M_s \exp(-t/\tau)$, и наночестични систем се налази у суперпарамагнетној области. У овој области, магнетни моменти слободно ротирају и усмеравају се дуж правца спољашњег магнетног поља, H . На собној температури, суперпарамагнетне наночестице се понашају као класични парамагнетици у пољу H . Другим речима, као последица слободне ротације долази до изостанка хистерезисне петље ($H_c = 0$, $M_r = 0$). Одговор суперпарамагнета на примењено поље се приказује Langevin-овом функцијом:

$$M = M_s(\coth(\mu H/k_B T) - k_B T/\mu H) \quad (\text{II } 3.2.2)$$

Разлика између парамагнетика и суперпарамагнетика на собној температури, огледа се у томе што суперпарамагнетници испољавају знатно већу суцептибилност по атому. Из тог разлога су суперпарамагнетници идеални за примену, где је потребна веома висока суцептибилност и изостанак реманентне магнетизације, најчешће у медицини и биомедицини. Још једна значајна карактеристика суперпарамагнетика је да се $M(H)$ вредности налазе на истој кривој M versus H/T .

2) $k_B T \ll KV$ - задовољење овог услова претпоставља нискотемпературски регион блокирања. У случају да је енергија анизотропије знатно јача од термалне енергије, магнетни моменти се налазе у једном од енергетских минимума. Како се узорак хлади, флукуације се успоравају, τ расте, и на температури на којој је релаксационо време много дуже од времена мерења ($\tau \gg t$), систем постаје статичан. Температура испод које је магнетна нано честица блокирана у једном од енергетских минимума представља температуру блокирања, T_b .

Важно је напоменути да температура блокирања није права критична температура, за разлику од Curie-ве. T_b се често одређује помоћу мерења ZFC и FC магнетизације у функцији температуре. Испитивање зависности магнетизације од температуре реализује се применом експерименталне процедуре која подразумева различите режиме хлађења: ZFC (хлађење без примене магнетног поља) и FC (хлађење у магнетном пољу). У првом кораку узорак се са довољно високе температуре на којој је присутно суперпарамагнетно стање, хлади до T_{min} (без укључивања поља). Потом се примењује слабо поље, и узорак се загрева до T_{max} , где се мери $M(T)$. На тај начин се снима ZFC крива. У случају мерења FC магнетизације, систем се хлади до T_{min} у магнетном пољу до T_{min} . После тога се магнетизација мери током загревања у истом пољу. Како температура расте, блокирани магнетни моменти се поравнавају дуж правца поља што доводи до почетног пораста магнетизације. Обзиром да термалне флукуације омогућују моменту да прескочи енергетску баријеру, термална хаотичност момената изазива и опадање $M(T)$ криве, слика 11.



Слика 11. ZFC и FC магнетизационе криве узорка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [99].

Температура блокирања наночестичног система зависи од времена мерења експерименталне технике. У различитим експериментима, температура блокирања се не налази увек на истој температури, него зависи од временског "прозора" експерименталне технике која се примењује. У зависности од предмета истраживања, користе се различите технике. Тако је за dc SQUID мерења $\tau_{meas} \approx 10^2 s$, када се користи Messbauer-ова спектроскопија, $\tau_{meas} \approx 10^{-9} s$, док је у мерењима помоћу неутронског расејања $\tau_{meas} \approx 10^{-12} - 10^{-7} s$ [100, 101]. У случају да је $\tau_{meas} = \tau$, температура блокирања се описује једначином: $T_b = k_a V / 25 k_B$. Пораст јачине поља условљава опадање температуре блокирања по закону: $T_b(H) = T_b(0)(1 - H/H_c)^k$, где је k константа која зависи од јачине поља, и варира од слабијих поља-2, до вредности за јача поља- $k = 2/3$.

Постоји још неколико модела који се базирају на модификовању Neel-овог модела. Квантитативни опис релаксиционог времена суперпарамагнетних момената, уз тачније прорачуне, омогућује Neel-Brown-ов модел [101]: $\tau = \tau_0 \exp(K_a V / k_B T)$, и то је израз који се користи у примени класичног суперпарамагнетног модела. Са друге стране, присуство међучестичних интеракција у наночестичном систему је резултирало даљом модификацијом Neel-овог модела, формирањем тзв. Neel-Arrhenius-овог модела [102], који узима у обзир да диполне интеракције модификују енергетску баријеру, мењајући њену висину. Стање оваквог система се наводи као

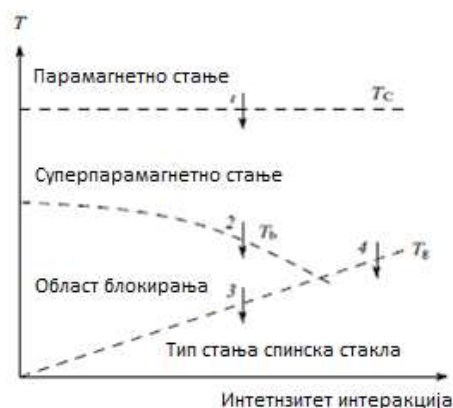
посебан облик уређења наночестичних система-модификовани суперпарамагнетизам, и представљено је једначином:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E^* / k_B T) \quad (\text{II } 3.2.3)$$

где је τ – време релаксације магнетизације, τ_0 – времени интервал током ког магнетни момент покушава да прескочи баријеру, ΔE^* – енергетска баријера модификована утицајем слабих међучестичних интеракција, и $k_B T$ – термална енергија.

У зависности од јачине интеракција наночестични ансамбл испољава различито магнетно понашање. Величина која се користи за карактерисање магнетног стања система је релаксационо време, на основу ког се може извршити класификација магнетних стања наночестичних система на: суперпарамагнетно стање, модификовани суперпарамагнетизам, и стање суперспинског стакла. Суперпарамагнетизам подразумева неинтерагујући наночестични систем, док модификовани суперпарамагнетизам узима у обзир присуство слабих диполних интеракција. Стање суперспинског стакла представља јако интерагујући наночестични систем.

Важно је напоменути да проучавање интерагујућих наночестичних система приказује квалитативну слику понашања система магнетних наночестица која доказује да опадање температуре може довести до компликованијих прелаза, од простог прелаза у област блокирања (слика 12.).



Слика 12. Шема могућих прелаза у системима магнетних наночестица.

II 3.3 Суперспинска стакла

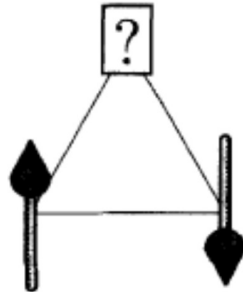
Како је у оквиру експерименталног дела ове тезе испитиван узорак који показује присуство снажних интеракција, у наставку ће бити више речи о суперспинским стаклима, обзиром да је стање суперспинског стакла у наночестичним системима врло слично стању спинског стакла у компактним материјалима. Из тог разлога се за њихово описивање користе исти модели као и за описивање спинског стакла. Због тога ће у наставку текста бити прво наведене најважније одлике спинског стакла, што уједно представља и увод у наночестичне системе спинском стаклу налик.

Стање спинског стакла се може описати као насумично измешан систем интерагујућих спинова, у коме су интеракције између магнетних момената супротстављене, услед чега не постоји уобичајено дугодометно уређење, присутно у конвенционалним магнетима [14]. Испод одређене температуре, T_f (температура замрзавања) правци магнетних момената су замрзнути у случајној просторној оријентацији. Датој енергији система одговара велики број различитих просторних конфигурација магнетних момената, па је основно стање дегенерисано и метастабилно [103]. Услед тога ће се, сваки пут након загревања и хлађења система испод T_f , систем замрзавати са другачијом конфигурацијом магнетних момената. За постојање фазе спинског стакла неопходна су два услова [14]:

- 1) случајна дистрибуција, било положаја магнетних момената унутар кристалне структуре, било знака интеграла измене између суседних магнетних момената;
- 2) присуство фрустрација, проузрокованих надметањем магнетних интеракција различитог типа, што доводи до тога да поједини моменти нису у стању да се оријентишу.

За илустрацију овог феномена може се користити Ising-ов дводимензиони модел са троугаоном симетријом решетке и најближим суседима који интерагују антиферромагнетно. Док два јона антиферромагнетно интерагују, трећи јон није у стању да одговори на овакву интеракцију са оба суседа истовремено (слика 13.). Важно је

напоменути да фрустриране магнетне системе карактерише специфична динамика релаксационих процеса (ефекат старења и меморијски ефекат).



Слика 13. Илустрација фрустрације антиферромагнетне интеракције [14].

Једине сличности суперспинског стакла са стањем спинског стакла јесу хаотична оријентација и фрустрације магнетних момената наночестица, услед чега је и у овим системима присутна карактеристична динамика релаксационих процеса.

Као модел за испитивање наночестичног система, користи се замрзнути ферофлуид (колоидна течност која се састоји од суперпарамагнетних наночестица и органског растварача или воде), који представља ансамбл наночестица са хаотичном оријентацијом оса анизотропије [103]. Стање наночестичног система на високим температурама је одређено термалним флукуацијама, тј. сви спинови су виртуално независни (суперпарамагнетно стање). Када се дати систем хлади до нижих температура, међучестичне интеракције у систему постају доминантне и спинови колективно успоравају; формирају се локално повезане јединице које се зову кластери, капи или домени. Како се систем даље хлади према температури прелаза у стање спинског стакла, T_f , и кластери расту. Тако у овом стању, сваки спин почиње да осећа диполно поље суседног спина у прогресивно растућој области око себе. Као последица тога, на T_f се очекује да се систем замрзне у хаотичном, иако добро дефинисаном стакластом стању. На веома ниским температурама могуће је пратити ефекте неравнотежне динамике.

Треба напоменути да неравнотежна динамика не пружа довољно информација о томе да ли се у систему догодио фазни прелаз. Да би се установило да ли је у систему

дошло до фазног прелаза, потребно је дефинисати критеријум за одређивање T_f (ако се врше АС мерења, $\chi' = f(T)$), може се сматрати да је то температура при којој реални део сусцептибилности достиже одређени проценат своје максималне вредности, нпр. 15%). Ако систем наночестица има врло широку расподелу енергетских баријера, долазиће до прелаза у неко стање налик стању суперспинског стакла, али се неће уочавати фазни прелаз [103].

Време релаксације момената у системима супер спинског стакла се може одредити на бази критичног успоравања релаксација при приближавању температури замрзавања, и дефинисано је изразом [99]:

$$\tau = \tau_0^* \left((T - T_f) / T_f \right)^{-z\nu} \quad (\text{II 3.3.1})$$

где је τ – време релаксације магнетизације, τ_0^* – временски интервал током ког магнетни момент покушава да прескочи баријеру (узимају се у обзир међучестичне итнеракције), T_f – температура замрзавања магнетних момената, z – динамички експонент, ν – експонент критичне корелационе дужине.

II 4. SQUID МАГНЕТОМЕТРИЈА

Како је предмет ове тезе представљало испитивање магнетних особина наночестичних оксида гвожђа, у овом поглављу ће бити више речи о техници која је употребљена у циљу магнетне карактеризације испитиваних узорака.

SQUID (енгл. *Superconducting Quantum Interference Device*) магнетометрија је осетљива техника која омогућује мерење магнетних особина испитиваних узорака, у функцији јачине магнетног поља и температуре. Техника се заснива на употреби магнетометра за добијање и детектовање јаких и слабих магнетних поља (-5/+5 Т). Огромна осетљивост уређаја омогућује детектовање веома слабих сигнала, и остварује се применом суперпроводне технологије.

Главна компонента овог уређаја је суперпроводни квантни интерферометар, SQUID. SQUID интерферометар се састоји од затворене суперпроводне петље, тзв. затворене кружне контуре, која може садржати један или два Josephson-ова споја.

Принцип рада овог уређаја заснива се на феномену Josephson-овог споја и последичном квантовању магнетног флукса [103]. Josephson-ов спој представља спој два суперпроводника, раздвојена танком изолаторском баријером. Функционише на принципу Cooper-ових парова, који представљају фазно уређен систем, и услед тога омогућују суперпроводност. Cooper-ови парови поседују способност да, као појединачни електрони, протунелују кроз изолаторску баријеру, која дели два суперпроводна слоја. Осим тога, они представљају носиоце суперпроводне струје што омогућује примену суперпроводне технологије.

Ако струја није сувише велика, могућ је проток суперпроводне струје кроз спој без отпора. Критична вредност суперструје је много мања од вредности струје која би протицала кроз спој, да не постоји баријера, тако да изолаторска баријера представља "слабу везу" између суперпроводника [104]. Ако кружна контура није изложена дејству магнетног поља, кроз њу не тече никаква струја. Када се укључи поље, у суперпроводној петљи се индукује суперструја. Проток суперструја кроз контуру

омогућује одређивање фазне разлике између две тачке које се налазе на затвореној контури. Мерење укупне фазне разлике омогућује мерење магнетног флуksа, услед постојања зависности фазне разлике од густине струје и магнетне индукције. Пораст јачине спољашњег поља доводи до пораста струје унутар петље, све док се не достигне вредност критичне струје. Наилазак Cooper-ових парова на Josephson-ов спој се манифестује померајем у фази, и повезан је са критичном струјом једначином:

$$J = J_c \sin \delta, \quad (\text{II } 4.1)$$

где је J – јачина суперструје, J_c – критична струја, а $\sin \delta$ – померај у фази. Појава критичне суперструје резултује преласком "слабе везе" из суперпроводног у нормално стање, и вредност магнетног флуksа се повећава за енергетски износ једног кванта, тј. 1 квант магнетног флуksа "улази" у петљу. Као последица тога, разлика између спољашњег и унутрашњег флуksа бива умањена за 1 квант, услед чега струја у петљи опада испод критичне вредности. Даљи пораст јачине спољашњег поља резултира последичним порастом струје унутар петље. Петља остаје суперпроводна све док се не повећа за још један квант, када се процес понавља. Бројање, колико пута "слаба веза" мења стање (из суперпроводног у нормално), се реализује бројањем осцилација напона, и омогућује мерења промена спољашњег флуksа [103]. Укупна струја кроз кружну контуру се добија из израза:

$$J = 2J_c \cos 2\pi e \Phi / h \sin \delta = J_{\max} \sin \delta, \quad (\text{II } 4.2)$$

где је J_{\max} – резултујућа суперструја чија амплитуда зависи од магнетног флуksа мереног узорка, а Φ – магнетни флуks који се јавља као последица магнетизације узорка. На основу овог израза може се установити да је величина магнетног флуksа дата као: $\Phi = h/2e * n = \Phi_0 * n$, при чему је Φ_0 квант магнетног флуksа, а n -цео број. Како се на основу изложеног може закључити да квант једног магнетног флуksа износи: $\Phi_0 = h/2e \sim 10^{-15} \text{ Wb}$, разумљиво је да је прецизност мерења еквивалентна једном кванту флуksа, што заправо омогућује изузетну осетљивост овог уређаја [97].

Мерење се изводи провлачењем узорка кроз детекторску завојницу, смештену унутар суперпроводног магнета. Померање узорка резултује променом његовог магнетног момента, што за последицу има индуковање струје у детекторским завојницама, повезаним са улазним кругом SQUID-а. SQUID функционише као струјно-напонски претварач, тако да се свака промена струје у детекторским завојницама одражава као одговарајућа промена излазног напона. Софтвер конвертује зависност излазног напона од положаја узорка у излазну величину-магнетни диполни момент, изражен у етм-има [103].

Један од актуелних проблема везаних за употребу овог уређаја јесте одржавање сензора на константно ниској температури, што условљава потребу за хлађењем система течним хелијумом. Следећи значајан проблем јесте проблем шума, који се јавља услед флукуација јаког магнетног поља суперпроводног магнета. Да би се смањио шум, потребно је користити посебну конфигурацију детекторских завојница [104]. На слици 14. је приказан изглед типичног комерцијалног MPMS-5 SQUID магнетометра.



Слика 14. MPMS-5 SQUID магнетометар [104].

III ЦИЉ РАДА

Циљ ове докторске дисертације је био проучавање магнетних својстава наночестичних оксида гвожђа површински модификованих олеинском киселином (ОК) и силицијум диоксидом (SiO_2). Испитивање магнетних својстава синтетисаних материјала ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОК}$) је вршено у циљу унапређивања контроле њиховог магнетног понашања, што представља неопходан услов за примену материјала у комерцијалној производњи. Да би се постигло контролисано варирање магнетних својстава испитиваних материјала, потребно је да узорак поседује једнофазни састав, као и униформност облика и величина наночестица.

У случају $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала, ни један од наведених захтева, неопходних за његову практичну примену, још увек није остварен. Разлог за то је изражена термичка нестабилност $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, која се јавља као последица одсуства униформности величине $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица унутар пора SiO_2 матрице. Поменути проблем је истовремено узрок немогућности синтезе чисте $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе.

Синтеза која је у литератури препозната као метода која омогућује припрему најчистије $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, уз минималну количину нечистоћа, јесте комбинације методе микроемулзије и сол-гел методе, услед чега је први испитивани $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал синтетисан управо овом методом. Циљ испитивања је било проучавање термичке стабилности $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Примењен је поступак накнадног одгревања $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала. Узорци су накнадно одгревани током истог временског интервала (3h) на температурама од 200 °C до 1100 °C. Промена величине наночестица $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, узрокована одгревањем материјала на различитим температурама, је праћена применом методе дифракције X-зрака, и потврђена мерењима трансмисионе електронске микроскопије. Магнетна мерења су примењена у циљу праћења $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазних трансформација, и то је омогућило испитивање термичке стабилности $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Магнетометрија је употребљена и у циљу корелисања вредности коерцитивног поља испитиваних узорака са температуром одгревања.

Друга примењена метода синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала је била сол-гел метода. Овај поступак синтезе је изабран због тога што представља најчешћи начин синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Па ипак, преглед литературе показује да још увек није постигнута потпуна усаглашеност око оптималних услова сол-гел синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе [107-111]. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал је синтетисан у циљу проучавања утицаја параметара синтезе, температуре и времена одгревања, на стабилност $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Припремљена је серија узорка чија магнетна карактеризација је омогућила утврђивање присуства $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Узорци су одгревани на високим температурама у опсегу од 900 °C до 1060 °C. Применом термијске анализе одређен је температурски интервал током ког долази до формирања $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе.

Следећи испитивани материјал у оквиру ове дисертације, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$, је синтетисан применом солвотермалне синтезе. Примена ове методе синтезе је омогућила припрему једнофазног материјала, наночестица сферне морфологије и униформне величине. Материјал је припремљен у циљу проучавања магнетних својстава наночестичног магнетита, величине честица мањих од 10 nm. Трансмисиона електронска микроскопија је примењена у циљу испитивања структурних и морфолошких одлика синтетисаних наночестица. Инфрацрвена спектроскопија је омогућила испитивање присуства различитих молекулских група закачених на површину наночестице. Магнетна карактеризација узорка је подразумевала снимање хистерезисне зависности магнетизације од јачине спољашњег поља. Мерење температурске зависности магнетизације, уз примену магнетних поља различите јачине, вршено је у циљу проучавања феномена Verwey-евог прелаза.

IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

IV 1. СИНТЕЗЕ УЗОРАКА

У оквиру ове докторске дисертације, примењене су три различите методе синтезе у циљу припреме испитиваних наночестичних оксида гвожђа. Материјал ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ је синтетисан применом две различите методе: комбинацијом микроемулзије и сол-гел методе, као и применом кисело катализоване сол-гел синтезе. Прва метода омогућује припрему најчистије ϵ - Fe_2O_3 фазе, док друга примењена метода представља најчешћи начин синтезе ϵ - Fe_2O_3 полиморфа. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ материјал је синтетисан применом солвотермалне методе, која је омогућила синтезу наночестица магнетита униформног облика и величине.

IV 1.1 Синтеза ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала

Узорци су синтетисани модификовањем методе базиране на комбинацији микроемулзије и сол-гел синтезе [105]. Две инверзне микроемулзије су припремљене мешањем СТАВ-а, изооктана, бутанола и воде у молском односу 0,03: 0,33: 0,12: 1, редом. Прекурсор јона гвожђа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ је добијен растварањем 0,1239 g елементарног гвожђа у 5 ml раствора, добијеног мешањем 1,67 ml конц. HNO_3 и 3,33 ml H_2O . $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ је добијен растварањем 0,033 g SrCO_3 у концентрацијој HNO_3 . Прекурсори су додати у једну микроемулзију, док је у другу убачено 0,09 mol NH_3 . Након тога, две микроемулзије су спојене, и њихов раствор је мешан магнетном мешалицом. 0,02 mol TEOS-а је споро укапано у раствор две микроемулзије. Раствор је мешан 24h на собној температури. Добијени талог је сакупљен центрифугирањем, а испиран комбинацијом растварача - метанол и хлороформ, у запреминском односу 1: 1. Процес испирања је поновљен 5 пута. Да би се формирала ϵ - Fe_2O_3 фаза, добијени талог је одгреван на 1050 °C током 4h. Припремљени узорци су садржали 15% Fe_2O_3 у $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наноструктури. У циљу добијања серије узорака, делови праха су подвргнути даљем термичком третману. Једнаке количине праха су накнадно одгреване на температурама од 200 °C,

500 °C, 750 °C, 1000 °C и 1100 °C, током 3h. Синтеза је модификована применом поступка додатног одгревања материјала на различитим температурама. У литератури је показано да додаток Sr^{2+} јона током синтезе условљава убрзање раста $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица дуж одређеног кристалографског правца, што доводи до формирања честица морфологије наноштапића [32]. Прах синтетисаног узорка је приказан на слици 15.



Слика 15. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ прах након одгревања на 1050 °C 4h.

Друга примењена метода синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала је подразумевала примену модификоване, кисело катализоване сол-гел синтезе. Понашање $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе је испитивано припремом серије узорака методом сол-гел синтезе [68]. Припремљени раствор је садржао водени раствор Fe^{3+} јона (моларни однос $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_2\text{O}$ је износио 0,013:1). Синтеза је аутокатализована азотном киселином, која се појављује у систему као резултат реакције хидролизе прекурсора гвожђе нитрата. Одвојено, припремљен је раствор алкоксида ($\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ су помешани у молском односу 1:12:12). Припремљени раствор је додат у раствор катализатора, и мешан на собној температури 5h. Гелирање алкогела је трајало 36 дана, у делимично поклопљеној чаши. Након тога, алкогел је сушен на 80 °C 19h. Различити делови алкогела су подвргнути термичком третману у ваздуха. Припремљени узорци су садржали 15% Fe_2O_3 у $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наноструктури.

Слика 16. приказује испитивани алкогел после температурског третмана на 1050 °C.



Слика16. Алкогел након одгревања на 1050 °C 3h.

IV 1.2 Солвотермална синтеза Fe₃O₄/ОК материјала

У циљу добијања Fe₃O₄/ОК материјала [106], примењена је солвотермална синтеза потпомогнута сурфактантом, олеинском киселином. 1 g NaOH је растворен у 10 ml H₂O. По 6ml етанола и олеинске киселине је додато у водени раствор NaOH. Раствор је мешан 30 минута. У одвојеном суду, 0,56 g FeSO₄·7H₂O је растворено у 14 ml H₂O. Раствор Fe²⁺ јона је додат у претходно припремљен раствор, и мешан је на магнетној мешалици 15 минута. Након тога, раствор је пребачен у аутоклав, где је стајао током 10h на температури 180 °C. Последњи корак синтезе је подразумевао испирање наночестица смешом органских растварача (хексан и етанол, у запреминском односу 1:2). Синетисани материјал је приказан на слици 17.



Слика 17. Прах α -Fe₂O₃/ОК наночестица.

IV 1.3 Номенклатура испитиваних материјала

У Табелама 4-6 приказана је номенклатура испитиваних узорака. Ознаке у табелама се односе на $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал. Ознаке узорака указују на параметар синтезе (температуру или време одгревања) који је вариран, у циљу припреме испитиваних узорака. Узорци су припремљени применом методе комбинације микроемулзије и сол-гел синтезе, као и сол-гел методом. Применом комбинације методе микроемулзије и сол-гел методе су синтетисани узорци (Табела 4), који су даље третирани поступком накнадног одгревања (Табела 5).

Табела 4. Приказ номенклатуре узорака синтетисаних комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел синтезе.

Температура одгревања/[°C]	Ознака узорка	Време одгревања/h
1000	S ₁₀₀₀	4
1050	S ₁₀₅₀	4

Табела 5. Приказ номенклатуре накнадно одгrevаних узорака синтетисаних комбинацијом методе микромулзије и сол-гел синтезе.

Температура накнадног одгревања/[°C]	Ознака накнадно одгrevаног узорка S ₁₀₀₀	Ознака накнадно одгrevаног узорка S ₁₀₅₀	Време одгревања/h
200	S ₁₀₀₀ 200	S ₁₀₅₀ 200	3
500	S ₁₀₀₀ 500	S ₁₀₅₀ 500	3
750	S ₁₀₀₀ 750	S ₁₀₅₀ 750	3
1000	S ₁₀₀₀ 1000	S ₁₀₅₀ 1000	3
1100	S ₁₀₀₀ 1100	S ₁₀₅₀ 1100	3

Табела 6 приказује номенклатуру узорака припремљених сол-гел методом. Узорци су одгrevани на различитим температурама током инстог временског третмана.

Табела 6. Приказ номенклатуре узорака синтетисаних применом сол-гел синтезе (различите температуре одгревања)

Температура одгревања/[°C]	Ознака узорка	Време одгревања/h
900	S900	3
950	S950	3
1000	S1000	3

Табела 7 се односи на узорак испитиван сол-гел синтезом, одгреван на истој температури током различитог времена одгревања.

Табела 7. Приказ номенклатуре одгrevаних узорaka синтетисаних применом сол-гел синтезе (различита времена одгревања).

Температура одгревања/[°C]	Ознака узорка	Време одгревања/h
1050	S7	7
1050	S18	18
1050	S25	25

Материјал синтетисан солвотермалном методом је означен као Fe₃O₄/OK.

IV 2. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА СИНТЕТИСАНИХ МАТЕРИЈАЛА

Карактеризација синтетисаних материјала је извршена, зависно од циља испитивања, применом технике рендгенске дифракције, термијске анализе, трансмисионе електронске микроскопије, инфрацрвене спектроскопије са Fourier-овом трансформацијом, као и применом магнетних мерења.

IV 2.1 Дифрактометријска мерења

Експерименти рендгенске дифракције на праху у циљу фазне анализе узорака су вршени на Rigaku RINT-TTRIII дифрактометру (Институт за нуклеарне науке Винча, Београд, Србија). Мерења су урађена коришћењем $\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$ (са Ni филтером за пригушивање Cu-K_{β}) зрачења ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), у интервалу 2θ од $10-70^\circ$ и временом задржавања од 5 секунди по кораку. Средња величина кристалита је одређена на основу Scherrer-ове једначине:

$$L = C\lambda/\beta\cos\Theta, \quad (\text{IV 2.1.1})$$

где је L – средња величина кристалита, C – константа димензионог фактора облика, износи око 0,9, λ – таласна дужина X зрака, β – ширина пика на полувисини, Θ – Bragg-ов угао дифракције [107, 108]. Scherrer-ова једначина је примењена за Bragg-ов угао дифракције најинтензивнијег дифракционог максимума који карактерише испитивану фазу ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4). За анализу дифрактограма коришћене су кристалографске базе података "FindIt" и кристалографска база JCPDS картица "Pcpdfwin".

IV 2.2 Термијска анализа

Термијска анализа (ТА) је примењена за карактеризацију $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наночестица у циљу одређивања оптималних услова синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. ТА анализа је подразумевала снимање TG и DTA кривих. Мерења су вршена на уређају TA-SDT

2090, у температурском опсегу: 25–1100 °C (Факултет за физичку хемију, Београд, Србија). Узорак за мерење је припремљен стандардном процедуром. Осушени узорак, који није био подвргнут термичком третману, је постављен у TG пећи загреван до 1100 °C брзином од 20 °C/min, у атмосфери ваздуха. Изотермална крива је снимана током временског трајања од 90 минута, загревањем осушеног узорка на 1050°C.

IV 2.3 Трансмисиона електронска микроскопија

Величина и морфологија ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ и Fe₃O₄/OK наночестичних материјала су испитивани применом трансмисионе електронске микроскопије. У ову сврху употребљен је JEOL JEM 2100 трансмисиони електронски микроскоп, при напону од 200 kV (Институт Јожеф Штефан, Љубљана, Словенија). Узорци су припремљени растварањем наночестичног праха у ацетону. Суспензија је нанета на угљенични филм, позициониран на носач бакарне мрежице. Снимање фотографија је изведено у режиму светлог поља [109, 110].

IV 2.4 Инфрацрвена спектроскопија са Fourier-овом трансформацијом

Испитивање праха Fe₃O₄/OK наночестица инфрацрвеном спектроскопијом са Fourier-овом трансформацијом је извршено у циљу потврде присуства различитих молекулских група на површини наночестица (Институт за нуклеарне науке Винча, Београд, Србија). Инфрацрвени спектар је измерен употребом Nicolet IS 50 FTIR спектрометра. Снимање је вршено применом ATR технике, која омогућује испитивање узорка без претходне припреме [111].

IV 2.5 Магнетна мерења

Магнетна карактеризација узорака је подразумевала употребу MPMS XL-5 SQUID магнетнометра (Институт за нуклеарне науке Винча, Београд, Србија). Криве

хистерезисне зависности магнетизације у функцији поља су мерене на 200 К, у опсегу магнетних поља јачине $-5 \text{ T} < H < +5 \text{ T}$. Криве температурске зависности магнетизације су снимане применом процедура које подразумевају различите режиме хлађења: ZFC (хлађење без примене магнетног поља) и FC (хлађење у магнетном пољу). Узорак је охлађен са температуре 300 К до 2 К, без укључивања поља. ZFC магнетизација је мерена током загревања узорка у истом температурском интервалу (300 К до 2 К), када је укључено магнетно поље јачине 100 Ое. FC протокол је подразумевао хлађење узорка у магнетном пољу јачине 100 Ое, и последично снимање магнетизације током загревања узорка у истом температурском опсегу, применом поља исте јачине. Проучавање магнетног понашања узорка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ је подразумевало снимање хистерезисних кривих на температури 300 К, 100 К и 5 К. На температури 5 К, хистерезис је сниман у ZFC режиму, као и FC режиму уз примену поља јачине 10 Ое. Мерења ZFC/FC магнетизације су извршена у пољима јачине: 10 Ое, 100 Ое, 200 Ое и 500 Ое. Мерења АС сусцептибилности су извршена у интервалу температура од 30 К до 70 К, уз примену фреквенција 1 Hz, 12 Hz, 120 Hz, 481 Hz и 957 Hz.

V РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

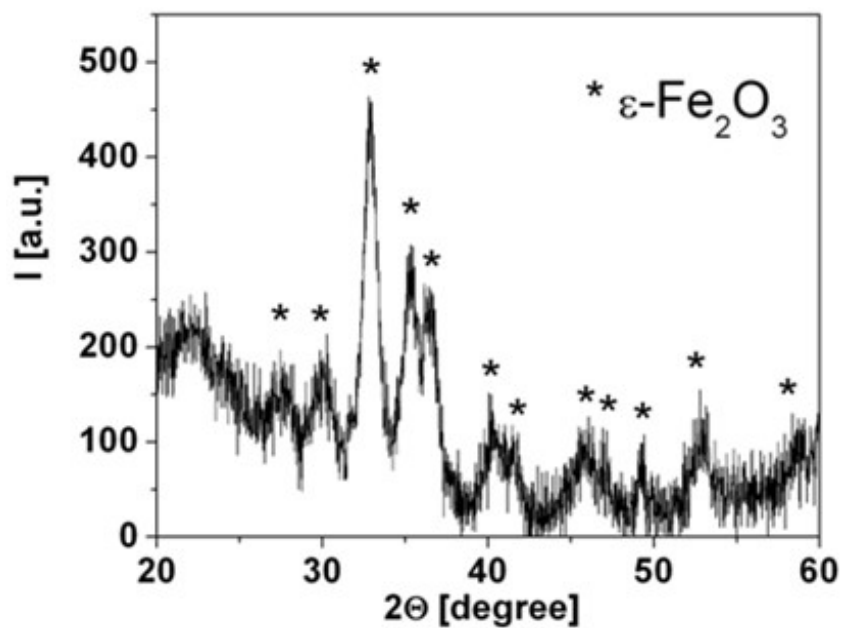
V 1. НАНОЧЕСТИЧНИ ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ МАТЕРИЈАЛ СИНТЕТИСАН

МЕТОДОМ МИКРОЕМУЛЗИЈЕ И СОЛ-ГЕЛ СИНТЕЗЕ

Испитивани материјал је синтетисан у циљу проучавања термичке стабилности магнетних својстава ϵ -Fe₂O₃ полиморфа. Одгревани узорци, као и накнадно одгревани узорци, су испитивани применом дифрактометрије X зрачења и SQUID магнетометрије. Морфологија узорака је проучавана путем електронске микроскопије, уз примену математичког модела елиптичности.

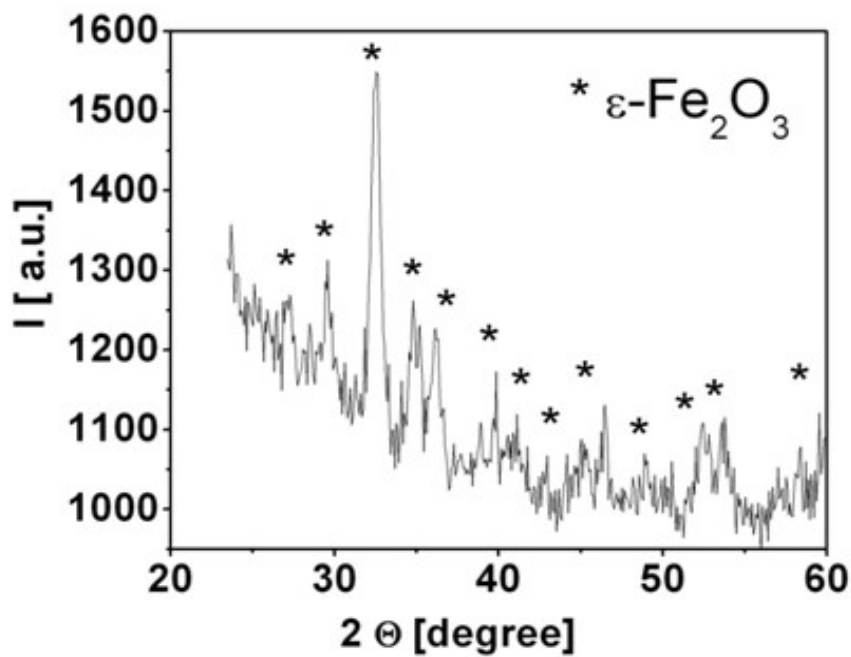
V 1.1 Дифракциона мерења

Узорак S₁₀₅₀ је припремљен комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел синтезе, а затим изложен третману накнадног одгревања на изабраним температурама (види поглавље IV 1.1) [112]. Да би испитали репродуцибилност магнетних својстава накнадно одгреваних узорака, прах је синтетисан идентичном методом као узорак S₁₀₅₀, са том разликом, да је финално одгревање алкогела вршено на 1000 °C током 4h (S₁₀₀₀). Након тога, исте количине узорка су подвргнуте поступку накнадног одгревања на 200 °C (узорак S₁₀₀₀200), 500 °C (узорак S₁₀₀₀500), 750 °C (узорак S₁₀₀₀750), 1000 °C (узорак S₁₀₀₀1000) и 1100 °C (узорак S₁₀₀₀1100) током 3h. Дифрактограм почетног узорака S₁₀₅₀ је приказан на слици 18.



Слика 18. Дифрактограм узорка S₁₀₅₀.

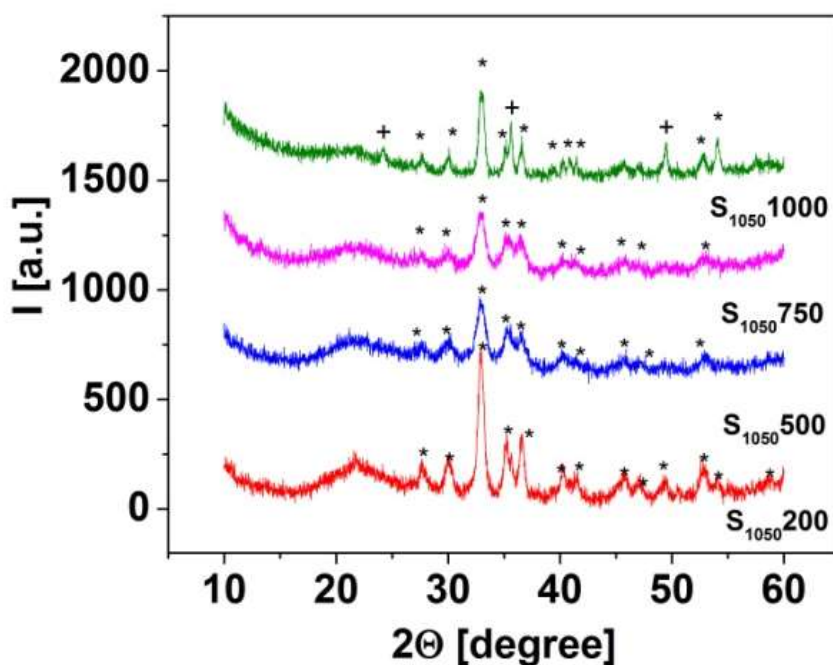
На слици 19. је приказан дифрактограм узорка S₁₀₀₀.



Слика 19. Дифрактограм узорка S₁₀₀₀.

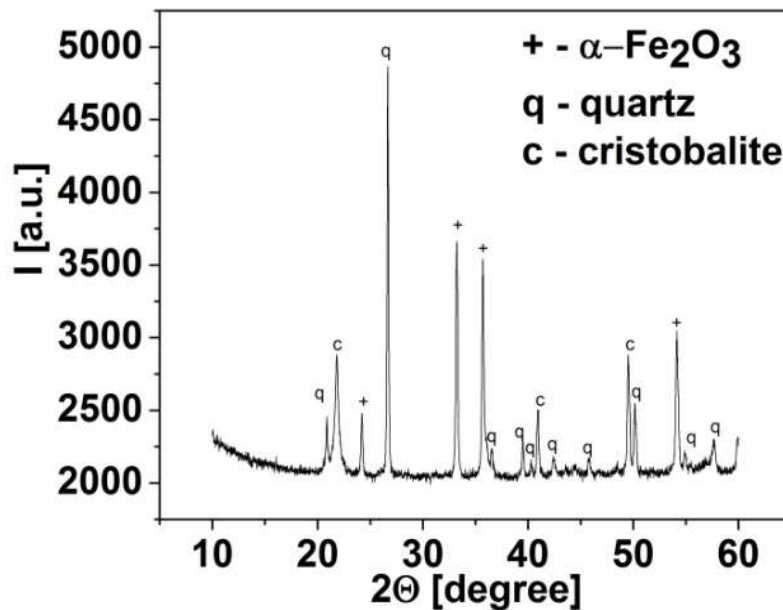
На основу дифрактограма се може закључити да је, у случају оба узорка, ϵ - Fe_2O_3 фаза (JCPDS PDF: 16-653, орторомбична структура, $R\bar{3}m$ просторне групе) једина уочена кристална фаза оксида гвожђа. Величина кристалита је израчуната на основу Scherer-ове једначине, примењене на положај пика $2\Theta = 36,67^\circ$. Одређена средња величина кристалита је износила 6,6 nm за узорак S_{1050} , и 8,8 nm за узорак S_{1000} .

Дифрактограми накнадно одгреваних узорка добијених од узорка S_{1050} су приказани на сликама 20. и 21., редом.



Слика 20. Дифрактограми накнадно одгреваних узорка $S_{1050}200$, $S_{1050}500$, $S_{1050}750$, и $S_{1050}1000$.

Дифрактограми узорка приказаних на слици 20. потврђују присуство ϵ - Fe_2O_3 фазе у свим испитиваним узорцима (JCPDS PDF: 16-653). На температури од 1000 °C, поред присутне ϵ - Fe_2O_3 фазе, долази и до формирања α - Fe_2O_3 фазе (JCPDS:72-469).



Слика 21. Дифрактограм накнадно одгrevаних узорка S₁₀₅₀₁₁₀₀.
Ознаке симбола: + - α -Fe₂O₃, q-кварц, c-кристобалит.

Слика 21. приказује дифрактограм накнадно одгrevаног узорка S₁₀₅₀₁₁₀₀. На основу дифрактограма приказаног на слици 20., уочено је присуство ϵ -Fe₂O₃ фазе као доминантне фазе. Промена величине кристалита, иницирана третманом накнадног одгревања, је одређена Scherer-овом једначином, на основу положаја пика $2\theta = 36,67^\circ$ (Табела 8). Са друге стране, слика 21. доказује завршетак фазне трансформације ϵ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃, због тога што овај узорак садржи једино α -Fe₂O₃ фазу.

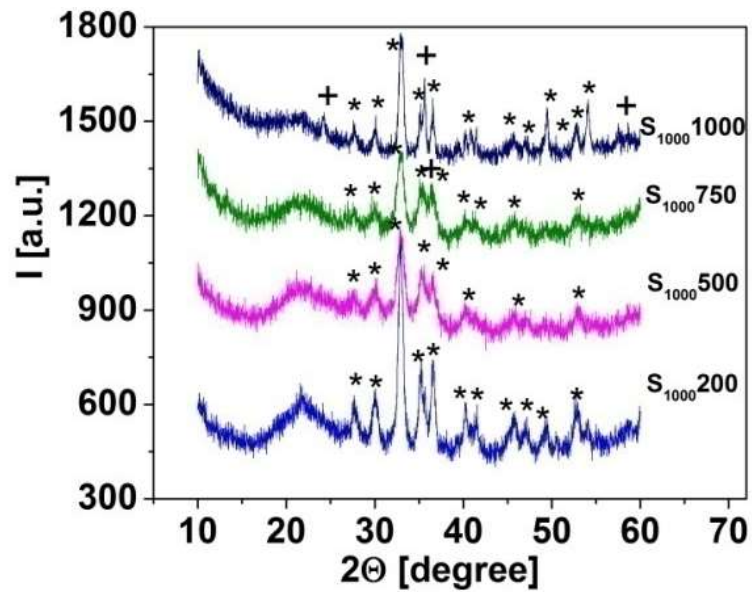
Табела 8. Величина кристалита ϵ -Fe₂O₃ фазе на различитим температурама накнадног одгревања.

Узорак	Величина кристалита [nm]
S ₁₀₅₀	6,6
S ₁₀₅₀₂₀₀	14,01
S ₁₀₅₀₅₀₀	10,5
S ₁₀₅₀₇₅₀	8
S ₁₀₅₀₁₀₀₀	21

На основу Табеле 8, може се закључити да третман накнадног одгревања на 200 °C иницира раст ϵ -Fe₂O₃ кристалита. Даљи термички третман на 500 °C и 750 °C резултира трансформацијом већих ϵ -Fe₂O₃ честица до α -Fe₂O₃ фазе, и средња величина кристалита опада. На 1000 °C, раст кристала доводи до формирања већих ϵ -Fe₂O₃ честица.

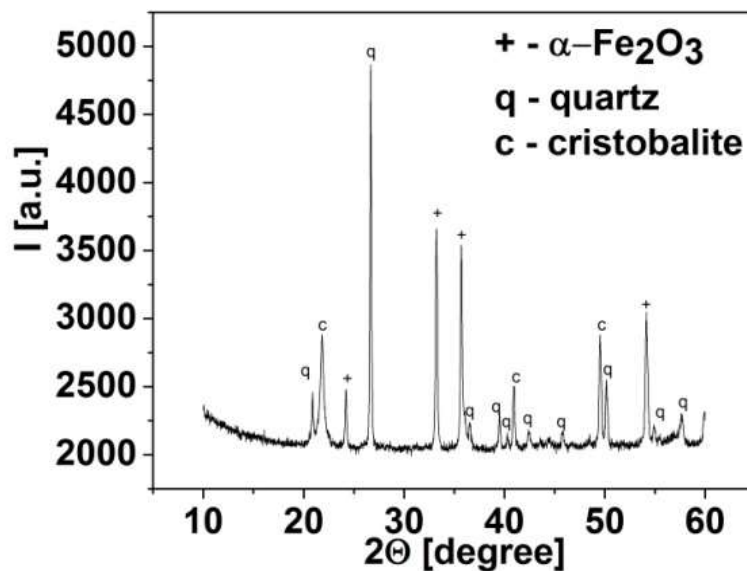
Као последица превазилажења ограничења критичне величине [113] која карактерише ϵ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃ фазну трансформацију, накнадно одгревање на 1000 °C резултира појавом дифракционих максимума на угловима 2Θ који потврђују присуство α -Fe₂O₃ фазе (ромбоедарске кристалне структуре, просторне групе R-3c, JCPDS:72-469) у узорку S₁₀₅₀₁₀₀₀. α -Fe₂O₃ фаза се јавља као резултат парцијалне ϵ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃ трансформације током γ -Fe₂O₃→ ϵ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃ фазне трансформације, инициране третманом накнадног одгревања. Наночестице γ -Fe₂O₃ фазе нису примећене, из разлога што техника рендгенске дифракције није довољно осетљива да би детектовала мале количине наночестичних кристала величине испод 5 nm [29, 114]. Слика 21. приказује дифрактограм узорка S₁₀₅₀₁₁₀₀, где је уочено присуство само једне фазе оксида гвожђа, α -Fe₂O₃ (JCPDS PDF: 72-469). Трансформација SiO₂ матрице доводи до присуства две фазе SiO₂ на температури 1100 °C: кристобалита (тетрагоналне структуре, просторне групе P4₁2₁2, JCPDS PDF: 39-1425) и кварца (тригоналне структуре, просторне групе P3221, JCPDS PDF: 46-1045).

Слика 22. приказује дифрактограме накнадно одграваних узорака, добијених применом поступка накнадног одгревања на узорак S₁₀₀₀.



Слика 22. Дифрактограми накнадно одгrevаних узорак: S_{1000} , $S_{1000200}$, $S_{1000500}$, $S_{1000750}$, $S_{10001000}$. Ознаке симбола: * - $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, + - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На слици 23. је представљен дифрактограм узорка $S_{10001100}$.



Слика 23. Дифрактограм накнадно одгrevаних узорка $S_{10001100}$. Ознаке симбола: + - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, q - кварц, c - кристобалит.

Примећује се да дифрактограми приказани на сликама 22. и 23. прате сличан тренд који је запажен на сликама 21. и 22. Сви узорци поседују ϵ -Fe₂O₃ фазу (JCPDS PDF: 16-653), као доминантну фазу. Први трагови α -Fe₂O₃ фазе (JCPDS PDF: 72-469) се јављају на 750 °C (слика 22.). Дијаметар честица ϵ -Fe₂O₃ фазе је одређен на бази Scherer-ове једначине (Табела 9).

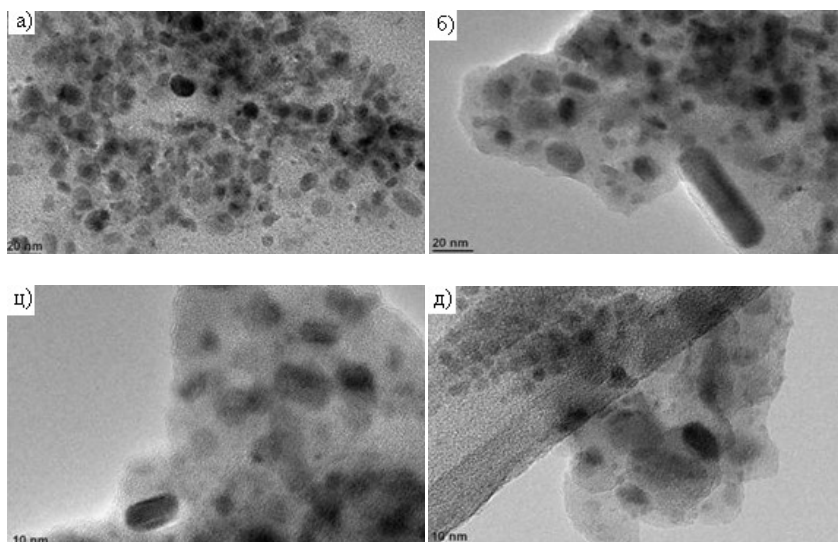
Табела 9. Величина кристалита ϵ -Fe₂O₃ фазе на различитим температурама накнадног одгревања.

Узорак	Величина кристалита [nm]
S ₁₀₀₀	8,8
S ₁₀₀₀₂₀₀	13,9
S ₁₀₀₀₅₀₀	8,1
S ₁₀₀₀₇₅₀	8,3
S ₁₀₀₀₁₀₀₀	11,5

Израчунате величине кристалита код накнадно одгrevаних узорака од узорка S₁₀₅₀ прате исти тренд, примећен код узорка добијених накнадним одгревањем S₁₀₅₀. На основу резултата мерења, може се закључити да третман накнадног одгревања иницира раст наночестица ϵ -Fe₂O₃ фазе истом динамиком (која је зависна од температуре одгревања), без обзира на количину ϵ -Fe₂O₃ фазе коју узорак садржи.

V 1.2 TEM мерења

Величина и морфологија наночестица оксида гвожђа је испитивана применом TEM мерења на узорак S₁₀₅₀, слика 24.



Слика 24. Фотографије добијене помоћу ТЕМ-а за узорак S₁₀₅₀.

Слика 24. показује да је дистрибуција наночестица по величинама широка. Величине наночестица варирају у интервалу од 4-50 nm. Истовремено, потврђено је присуство различитих морфологија испитиваних наночестица: сферних и елиптичних. Присуство Fe₂O₃ наночестица морфологије штапића у узорку S₁₀₅₀ је потврђено на основу слике 24.д). Уочено је да је величина ових честица већа од 100 nm, што је очекивано за овај тип синтезе.

Додатак Sr²⁺ јона убрзава раст честица дуж једног кристалографског правца, и омогућује присуство ε-Fe₂O₃ наночестица морфологије штапића [84]. У циљу квантитативног описа морфолошких особина синтетисаних наночестица, употребљен је модел елиптичности облика, који се често користи у литератури [115-120].

ОКВИР I – Квантификација морфологије наночестица применом дескриптора облика

Алгоритми за сегментацију слике и израчунавање дескриптора облика имплементирани су у програмском пакету MATLAB.

Сегментација слике је основни корак у анализи облика и добијању података из њих. Главна сврха овог поступка је добијање више информација у области интересовања које помажу означавању објекта. Сегментација има за циљ да подели слику на скуп визуелно различитих хомогених региона у погледу одређених својстава као што су боја, текстура, интензитет, нивои сиве боје и друге карактеристике. У случају наночестица, потребно је поделити слику у неколико дисјунктних делова, правећи групе пиксела тако да истој групи припадају одговарајуће испитиване честице.

Дескрипторима облика се сматрају математичке функције које се користе у циљу добијања одређених података о облицима. Примењена на слике, функција враћа одговарајућу нумеричку вредност, која представља меру којом се описује посматрани облик.

За квантификовање морфологије наночестица, у овом раду је примењен приступ који се заснива на површини облика. Изабрани приступ подразумева коришћење свих тачки облика. У циљу анализирања облика испитиваних честица, врши се пребројавање пиксела који припадају облику. Примена овог приступа захтева увођење мера циркуларности и елиптичности, које омогућују квантитативни опис облика наночестица. Предложене мере су засноване на рачунању површине, при чему вредности мера облика узимају нумеричку вредност из интервала $(0,1]$ [121].

Мерење елиптичности одређује колико се облик честице разликује од идеалне елипсе. Нумеричка вредност броја указује на одступање облика честице од идеалне елипсе; вредност 1 се приписује облику који представља савршену елипсу. Вредности ближе нули указују на то да се облик честице знатно разликује од савршене елипсе. Мерење елиптичности употребљено у овом раду се базира на одређивању облика површине [117, 118]. По дефиницији, мера елиптичности $\varepsilon^\alpha(S)$ за арбитран облик S , чије се тежиште поклапа са координатним почетком, се дефинише изразом:

$$\varepsilon^\alpha(S) = \frac{\alpha}{2\pi} \cdot \frac{Area(S)^2}{\min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + (\alpha y)^2) dx dy} \quad (V 1.2.1)$$

У овом изразу, ознака $\varepsilon^\alpha(S)$ се односи меру елиптичности, $S(\theta)$ подразумева облик S , заротиран за угао θ око (координатног) почетка, $Area(S)$ представља површину S , док α означава однос величине веће и мање осе разматране елипсе. Другим речима, може се рећи да вредност α представа издужење облика S .

У наставку је описана MATLAB функција и алгоритам који су коришћени у процесу сегментације, са циљем добијања слика наночестица које ће касније бити описане мерама циркуларности, елиптичности и издужености.

За рачунање интеграла $\iint_S (x^2 + (\alpha y)^2) dx dy$, примењеног за одређивање мере елиптичности $\varepsilon^\alpha(S)$, употребљен је следећи алгоритам у MATLAB-у:

```
function q=IntEllipticity(img,a)
```

```
q=0;
```

```
% finding the centroid of a shape img
```

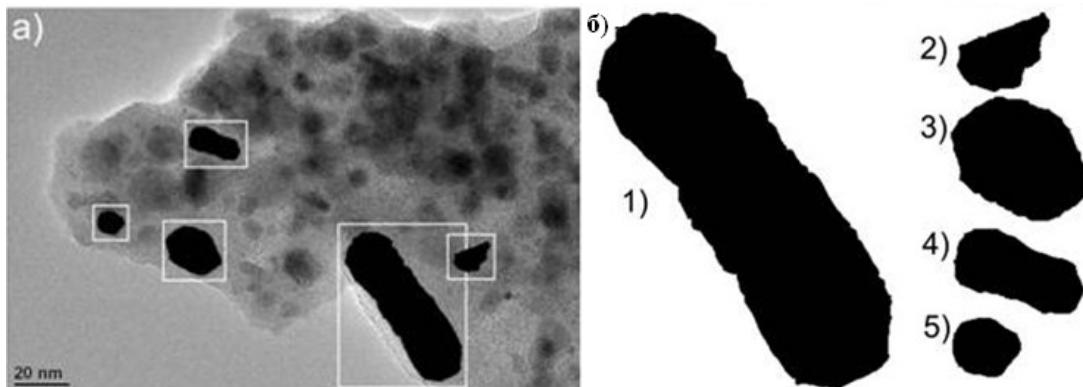
```

c=[(moment(img,1,0))/(moment(img,0,0)),
   (moment(img,0,1))/(moment(img,0,0))];
for x=1:size(img,1)
    for y=1:size(img,2)
        if img(x,y)
            q=q+(x-c(1))^2+ (a*(y-c(2)))^2;
        end
    end
end
end
end

```

Параметар `img` у функцији `IntEllipticity` представља облик (црна и бела слика: 1-односи се на облик, 0-односи се на позадину), док параметар `a` представља однос дуже и краће осе елипсе, и односи се на (a) . Функција `moment(img,i,j)` рачуна (i,j) геометријски момент црне и беле слике `img`, што је потребно за израчунавање облика тежишта [119, 120].

У циљу детаљније анализе морфологија честица, представљених на слици 24., извршено је поступак сегментације слике 24.б). Са слике 24.б) је издвојено пет наночестица различитог облика (приказаних на слици 25.а)), и њихова бинарна слика је представљена на слици 25.б).



Слика 25. а) Изоловане наночестице оксида гвожђа издвојене са слике. 24б); б) црно-бела (бинарна) слика честица.

Резултати мерења елиптичности изолованих наночестица са сл.24б) су приказани табеларно (Табела 10). Мерење је извршено употребом $\epsilon^\alpha(S)$ за $\alpha=1,2,3,4,5$.

Табела 10. Вредности елиптичности за наночестице приказане на слици 25.б)(1-5); вредности су одређене употребом $\epsilon^\alpha(S)$.

	$\alpha=1$	$\alpha=2$	$\alpha=3$	$\alpha=4$	$\alpha=5$
Сл.25б)(1)	0.5320	0.8522	0.9598	0.9488	0.8901
Сл.25б)(2)	0.8118	0.9297	0.8148	0.6867	0.5827
Сл.25б)(3)	0.9479	0.9258	0.7496	0.6078	0.5052
Сл.25б)(4)	0.7118	0.9573	0.9287	0.8285	0.7265
Сл.2б)(5)	0.9785	0.8651	0.6724	0.5353	0.4408

У случају када је $\alpha=1$, елиптичност постаје еквивалентна циркуларности. Другим речима, добија се мерење које показује колико се облик разликује од идеалног круга. У складу са очекивањима, Табела 9 показује да пета издвојена наночестица (слика 25.б)(5)) испољава највећу циркуларност ($\epsilon^{\alpha=1}(\text{слика 25.б})(5))=0.9785$). Табела 11 показује резултате највиших вредности елиптичности $\epsilon^{\alpha}(S)$ за испитиване наночестице са слике 25.б).

Табела 11. Највише вредности елиптичности $\epsilon^{\alpha}(S)$ за наночестице издвојене са слике 25.б).

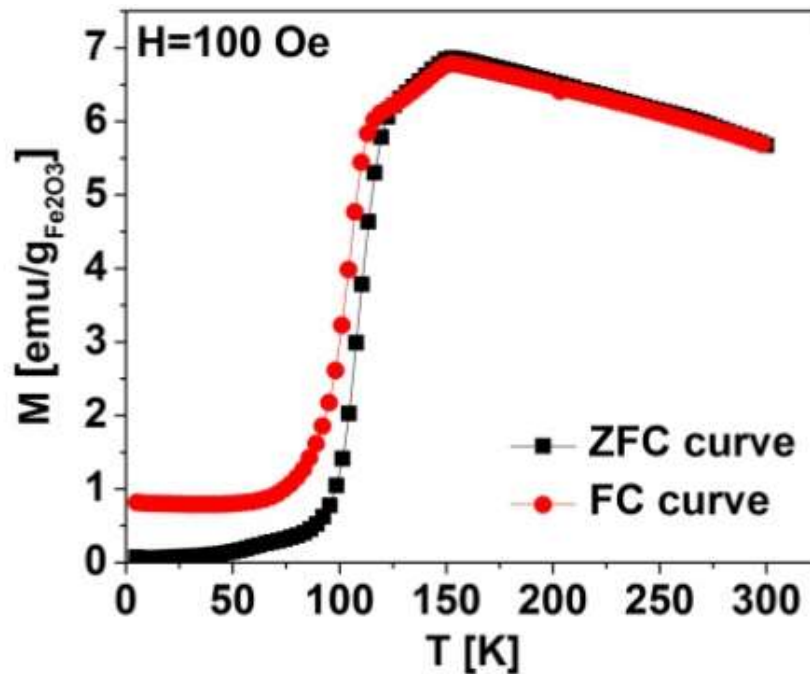
	Сл.25 б)(1)	Сл.25 б)(2)	Сл.25 б)(3)	Сл.25 б)(4)	Сл.25 б)(5)
A	3.33	1.74	1.37	2.27	1.17
$\epsilon^{\alpha}_{\max}(S)$	0.965	0.9388	0.994	0.965	0.9906

Визуелно се лако уочава да облик друге наночестице (сл. 25б)(2)) највише одступа од елиптичног облика, што је потврђено нумеричким резултатима ($\epsilon^{\alpha}_{\max}(\text{сл.25б})(2))=0.9388$). Резултати мерења елиптичности, представљени у табели 10, су показала да је прва испитивана наночестица најиздуженија ($\alpha_1=3.33$), док је пета наночестица (сл.25 б)(5)) најмање издужена ($\alpha_5=1.17$).

Представљени резултати анализе мерења трансмисионе електронске микроскопијесу потврдила интерпретацију резултата добијених применом дифракције X зрака.

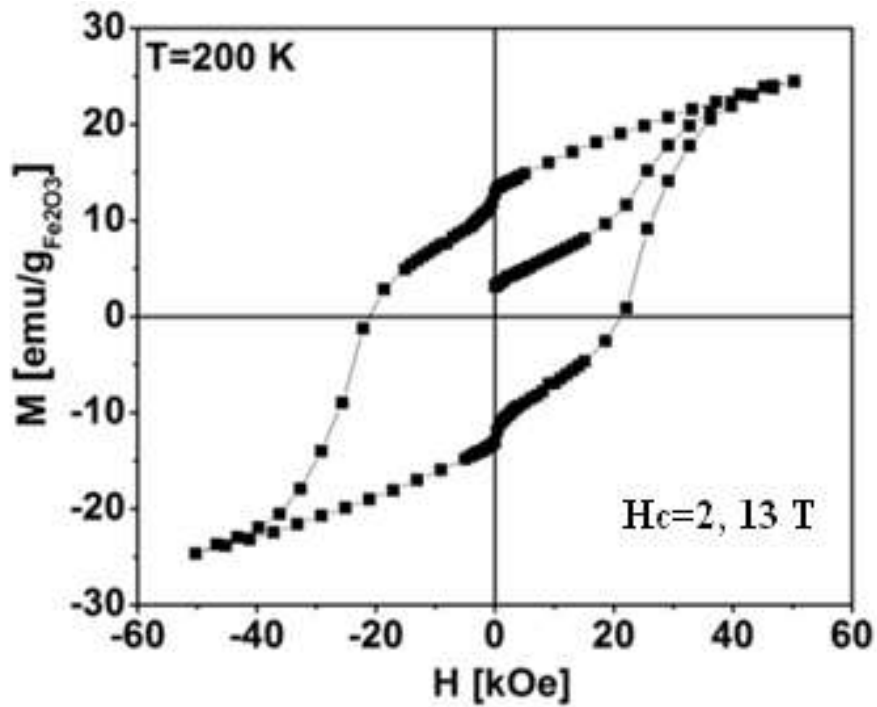
V 1.3 Магнетна мерења

Магнетна мерења узорка S_{1050} представљена на сликама 26. и 27. су потврдила присуство $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Магнетизационе криве (ZFC и FC) показују промену нагиба између 80-150 K, указујући тиме на промене структурног и магнетног уређења узорка. Испод 110 K магнетизација значајно опада, што потврђује присуство меке магнетне фазе [36, 122].



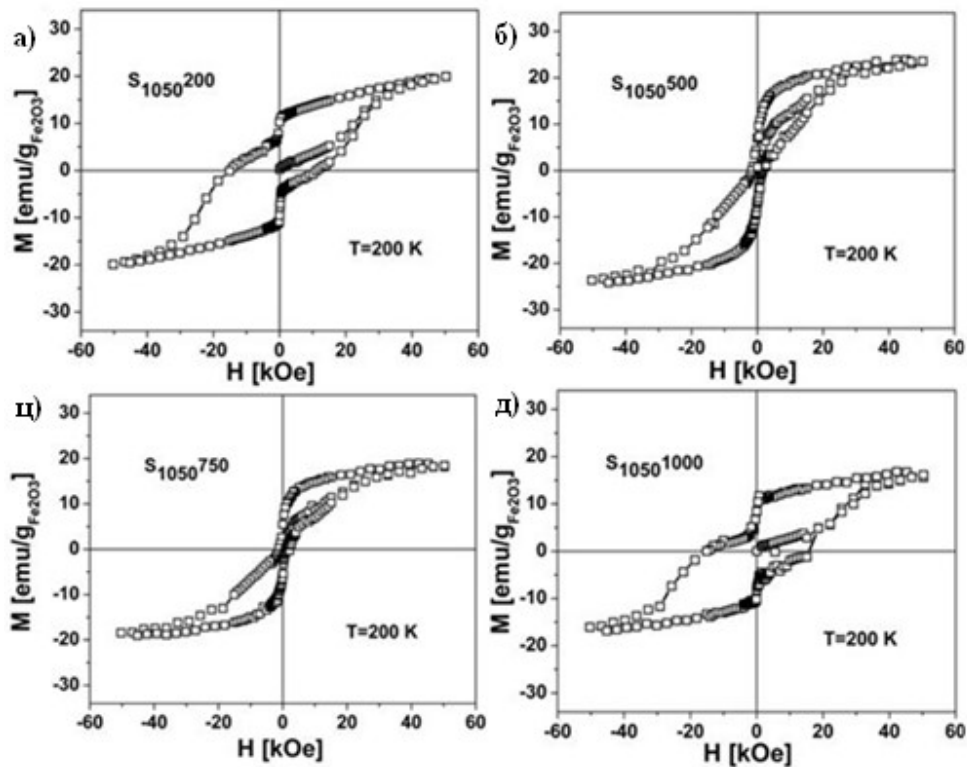
Слика 26 $M(T)$ криве узорка S_{1050} .

Слика 27. показује зависност магнетизације од магнетног поља, снимљене за исти узорак. Узорак испољава велику коерцитивност, $H_c=21,3$ kOe, што представља типично својство $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе [28].



Слика 27. $M(H)$ криве узорка S_{1050} .

Хистерезиси накнадно одгреваних узорака ($S_{1050200}$, $S_{1050500}$, $S_{1050750}$ и $S_{10501000}$) су приказани на сликама 28.а)-д). Узорак $S_{1050200}$ показује нешто снижену вредност H_c ($H_c = 15,0 \text{ kOe}$) у поређењу са почетним узорком ($H_c = 2,1,3 \text{ kOe}$) (Слика 27.).

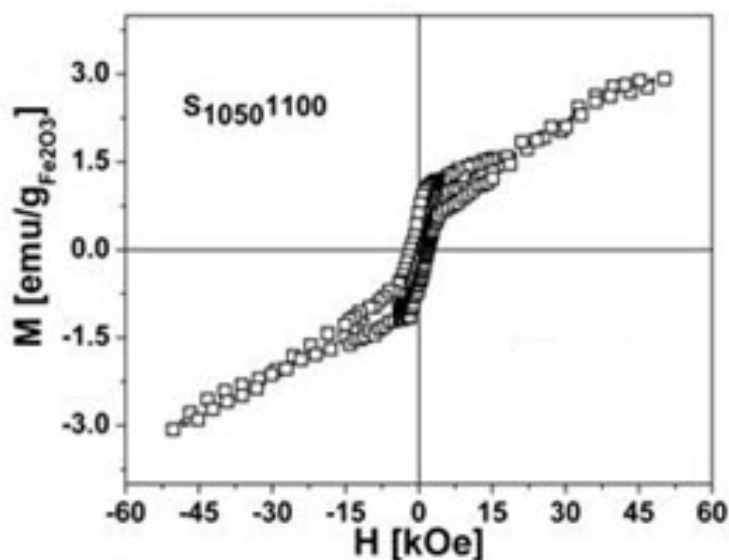


Слика 28. $M(H)$ криве узорка: а) $S_{1050200}$; б) $S_{1050500}$; ц) $S_{1050750}$; д) $S_{10501000}$, снимљене на температури 200 К.

Да би ово објаснили, подсетимо се чињенице да је раст величине честица инициран порастом температура [114]. ϵ - Fe_2O_3 наночесице расту током процеса накнадног одгревања, и на тај начин условљавају трансформацију одређене количине већих наночестица у α - Fe_2O_3 фазу. У складу са тим, снижена вредност H_c овог узорка приписана је парцијалној ϵ - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 фазној трансформацији. Узорци $S_{1050500}$ и $S_{1050750}$ показују одсуство огромне H_c , у поређењу са узорком S_{1050} (Слика 28.), због тога што је у тим узорцима доминантна фаза α - Fe_2O_3 .

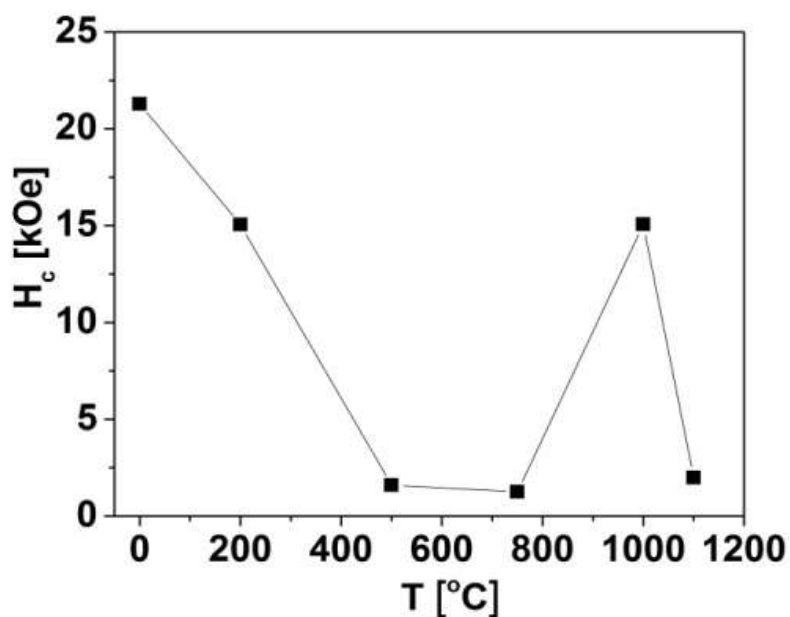
Узорци $S_{1050200}$, $S_{1050500}$ и $S_{1050750}$ (Слика 28.) показују вишу магнетизацију него почетни узорак, S_{1050} , што се дешава услед раста кристала и боље искристалисаности γ - Fe_2O_3 наночестица величине испод 10 nm [28]. Из прегледа литературе је познато да овако мале честице магхемита нису довољно искристалисале

и због зоба им је сатурациона магнетизација снижена, иако је још увек јачег интензитета од сатурације of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе [123]. Наставак поступка накнадног одгревања на $1000\text{ }^\circ\text{C}$ резултира изненађујућим скоком H_c на $15,0\text{ kOe}$. Примећени скок коерцитивности после третмана на овој температури је приписан поновном формирању $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, обзиром да је ово температура где је доминантна фазна трансформација $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Одгревање на вишим температурама ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) резултује оштрим падом вредности магнетизације и коерцитивности, што је очекивано за $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазу која је формирана након третмана на тој температури, слика 29.



Слика 29. $M(H)$ криве узорка $S_{10501100}$ снимљене на 200 K .

Ово је у складу са XRD мерењима, која потврђују завршетак $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазне трансформације на температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$, слика 21. Слика 30. представља приказ зависности коерцитивности накнадно одгреваних узорака од температуре одгревања. Јасно се уочавају промене H_c вредности са температуром. Сумиране вредности, H_c , M_s , и M_r испитиваних узорака су приказани у табели 11.



Слика 30. Зависност коерцитивног поља од температура накнадног одгревања.

Табела 12 приказује вредности параметара хистерезисне петље, карактеристичне за испитиване узорке.

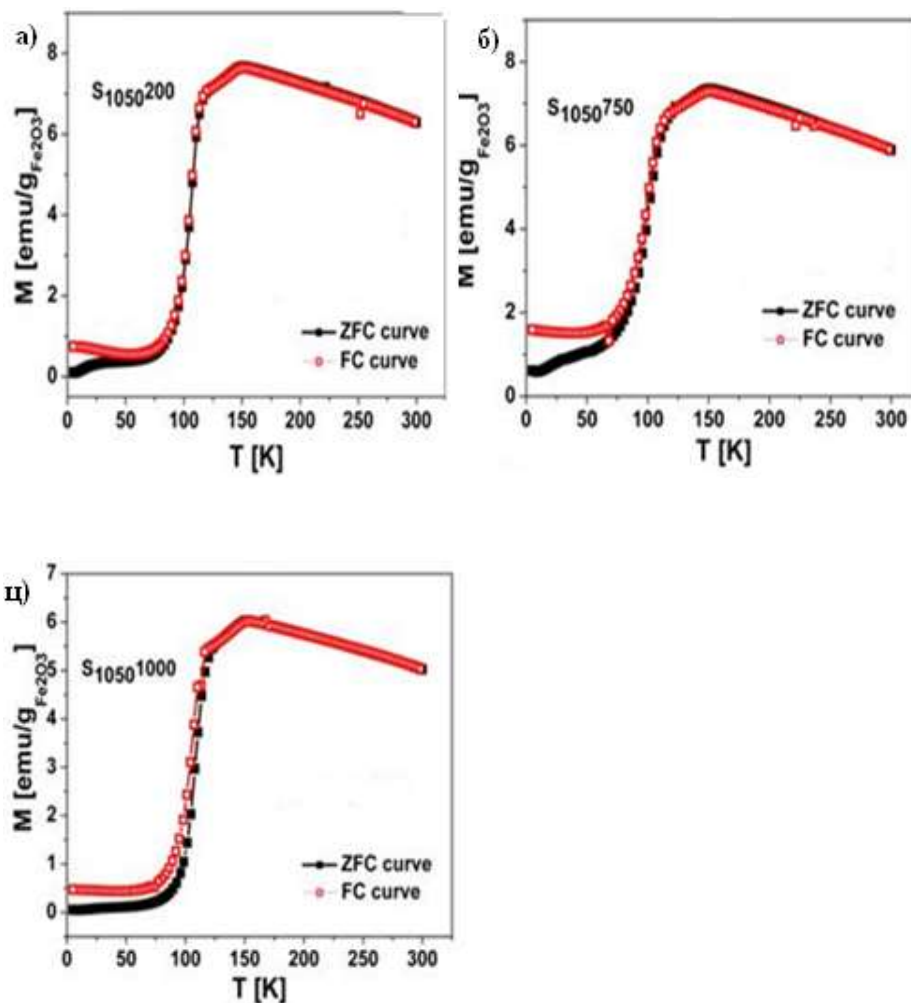
Табела 12. Вредности коерцитивности, сатурационе и реманентне магнетизације испитиваних узорака.

Узорак	H _c [Oe]	M _s [emu/g]	M _r [emu/g]
S ₁₀₅₀	21 291	24.6	12.9
S ₁₀₅₀₂₀₀	15 056	37.2	18.9
S ₁₀₅₀₅₀₀	1 595	43.6	12.9
S ₁₀₅₀₇₅₀	1 243	35.1	10.1
S ₁₀₅₀₁₀₀₀	15 065	31.1	15.6
S ₁₀₅₀₁₁₀₀	1 984	2.87	0.43

Са друге стране, на формирање и трансформацију ϵ -Fe₂O₃ фазе утичу и физичке особине SiO₂ матрице, као и дифузија различитих конверзионих гасова (SO₂, H₂O, NO₂,

CO₂) кроз матрицу [28]. Трансформација SiO₂ матрице снажно утиче на магнетно понашање накнадно анилираних узорака. У литератури је описан сличан случај, где је коментарисан утицај одгревања на структурне и магнетне особине NiO наночестица, у SiO₂ матрици [124]. Одгревање узрокује промену SiO₂ матрица и иницира раст и агломерацију NiO наночестица. Структурне промене SiO₂ матрице резултирају променом наночестичних особина испитиваних узорака. Тако, узорак S₁₀₅₀1000 показује неоубичајено не-монотно понашање током поступка накнадног одгревања. Механизам поновног формирања ε-Fe₂O₃ фазе је узрокован широком расподелом величина наночестица, и зависношћу стабилности Fe₂O₃ полиморфа од величине честица. Третман одгревања на 1000 °C иницира раст малих наночестица (испод 10 nm), и γ-Fe₂O₃→ε-Fe₂O₃ трансформацију. Како је идеална температура формирања ε-Fe₂O₃ фазе око 1000 °C [125], може се претпоставити да је изражена γ-Fe₂O₃→ε-Fe₂O₃ трансформација фаворизирана на овој температури. Поновно формирање нове количине ε-Fe₂O₃ фазе доводи до оштрог скока коерцитивности (H_c~15,0 kOe). У исто време, уочено је формирање α-Fe₂O₃ честица, услед ε-Fe₂O₃→α-Fe₂O₃ трансформације, која се може приписати трансформисању највећих честица у узорку. Сnižена коерцитивност, и нагли пад магнетизације, примећен на хистерезисним кривама узорка S₁₀₅₀1000 при слабијим магнетним пољима, се јавља због присуства α-Fe₂O₃ фазе, што је у складу са литературним подацима [126].

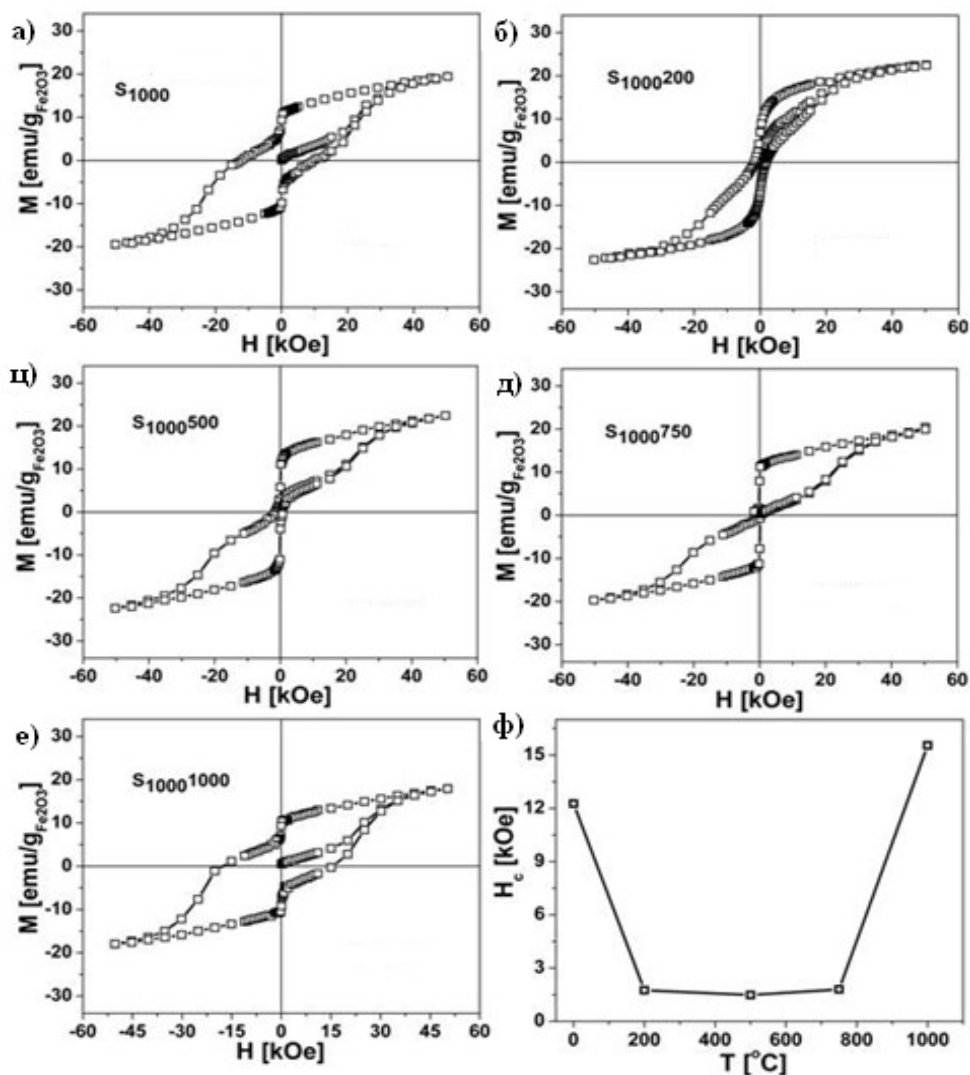
Слика 31.а), б) и ц), представља криве температурске зависности магнетизације узорака S₁₀₅₀200, S₁₀₅₀750 и S₁₀₅₀1000, редом. M(T) криве свих узорака показују карактеристичне промене нагиба у температурском опсегу 80-150 K потврђујући тако присуство ε-Fe₂O₃ фазе у свим узорцима.



Слика 31. $M(T)$ криве накнадно одгреваних узорка: а) $S_{1050200}$, б) $S_{1050500}$, и ц) $S_{1050750}$, снимљене применом поља $H=100$ Oe.

Да би потврдили опажено магнетно понашање ϵ - Fe_2O_3 фазе, урађена су мерења и на узорку, S_{1000} , синтетисаном истиом методом синтезе (поглавље IV 1.1) Серија узорка је добијена применом накнадног одгревања узорка S_{1000} на температурама: 200 °C, 500 °C, 750 °C и 1000 °C. Утицај накнадног одгревања на структурне и магнетне особине узорка S_{1000} је потврђен мерењем хистерезиса, и прати сличан тренд као у случају одгреваних S_{1050} узорка (слика 32.а-ф)). Након накнадног одгревања, коерцитивност драстично опада, и накнадно одгревани узорци $S_{1000200}$, $S_{1000500}$ и $S_{1000750}$ показују сужавање хистерезисне петље, указујући на магнетно омекшавање

наночестичног оксида гвожђа, које се јавља у испитиваним узорцима. Узорак накнадно одгреван на 1000 °C показује практично исти скок коерцитивности као у претходном случају, $H_c=15,5$ kOe (табела 13). Накнадно одгревање на 1100 °C доводи до комплетирања фазне трансформације $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Слика 32. $M(H)$ криве узорка: а) S_{1000} , б) $S_{1000200}$; в) $S_{1000500}$; г) $S_{1000750}$; е) $S_{10001000}$; ф) температурска зависност коерцитивног поља. Криве су снимљене на температури 200 К.

Табела 13. Вредности коерцитивности, сатурације и реманентне магнетизације испитиваних узорака.

Узорак	H_c [Oe]	M_s [emu/g]	M_r [emu/g]
S ₁₀₀₀	12 262	19.4	9.4
S ₁₀₀₀ 200	1747	22.5	6.9
S ₁₀₀₀ 500	1479	25.5	5.8
S ₁₀₀₀ 750	1799	20.1	7.9
S ₁₀₀₀ 1000	15 542	17.9	9.3

На основу резултата магнетних мерења, може се закључити да широка дистрибуција величина Fe₂O₃ наночестица доводи до симултаног присуства γ -Fe₂O₃ и ϵ -Fe₂O₃ фаза унутар пора SiO₂ матрице. Температурска динамика условљава γ -Fe₂O₃→ ϵ -Fe₂O₃ фазну трансформацију (што се манифестује оштрим скоком коерцитивности), као и ϵ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃ фазну трансформацију, која резултује драстичним опадањем вредности коерцитивног поља. На пораст величине Fe₂O₃ наночестица значајно утичу промене саме SiO₂ матрице. Потребно је истаћи да је у овом раду први пут уочена појава ре-кристалисања ϵ -Fe₂O₃ фазе.

V 2. НАНОЧЕСТИЧНИ ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ МАТЕРИЈАЛ СИНТЕТИСАН

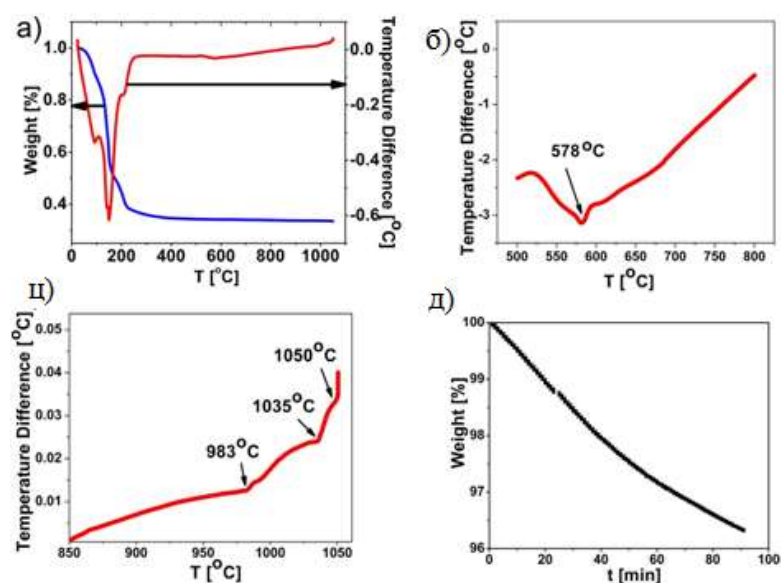
СОЛ-ГЕЛ МЕТОДОМ

ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ материјал је припремљен и другим поступком синтезе, сол-гел методом, у циљу проучавања оптималних услова синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе [127]. Сол-гел метода, уз примену термичког третмана, представља најчешћи начин синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе [31]. Оптимизовање услова синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе данас представља веома актуелну област науке о материјалима, због тога што преглед литературе показује неусаглашеност експерименталних резултата који се односе на ову тематику. Варирање температуре и времена одгревања иницира формирање ϵ -Fe₂O₃ фазе. Tronc и сарадници су припремили епсилон фазу применом сол-гел методе, при чему су услови одгревања подразумевали одгревање узорка на температурама између 1000 °C и 1400 °C током 30 минута [30]. Brazda и сарадници су путем сол-гел методе, уз употребу комплекса EDTA, синтетисали ϵ -Fe₂O₃ фазу одгревањем узорка на 1000 °C током 1 часа [128]. Lancok и сарадници су припремили ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ материјал одгревањем узорка на 1000 °C током 4 часа [129]. Yakushin и сарадници су припремили ϵ -Fe₂O₃ фазу методом импрегнирања Fe₂SO₄ раствора у поре SiO₂ гела [130]. Узорци су загревани на температурама од 400 °C – 900 °C, применом времена одгревања од 1-4 часа. Niznansky и сарадници су синтетисали ϵ -Fe₂O₃ фазу употребом Y₃Fe₅O₁₂ као почетног прекурсора, при чему је узорак изложен температурском третману на 1000 °C током 8 часова [131]. Kurmoо и сарадници су припремили епсилон фазу употребом једињења Fe(NO₃)₃·9H₂O и Y(NO₃)₃·6H₂O као прекурсора у синтези. ϵ -Fe₂O₃ фаза је добијена у поступку одгревања узорка на температурама између 800 °C и 1100 °C, премда је највећи удео ϵ -Fe₂O₃ фазе у ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ узорку остварен применом одгревања узорка на 1000 °C током 10 часова [36]. Popović и сарадници су публиковали синтезу ϵ -Fe₂O₃ фазе, добијену употребом Fe(NO₃)₃ једињења као прекурсора јона гвожђа, применом поступка одгревања узорка на температурама од 300 °C до 1100 °C, у трајању од 3 часа [68]. У овом раду је урађена модификације методе синтезе који су применили Popović и сарадници, у циљу одређивања

оптималних услова синтезе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наночестица. Својстава синтетисаних наночестица су испитивана применом термијске анализе, као и дифракционих и магнетних мерења.

V 2.1 Термијска анализа

Снимљене TG и DTA криве алкогела, који претходно није подвргнут термичком третману (поглавље IV 1.2) су приказане на слици 33.



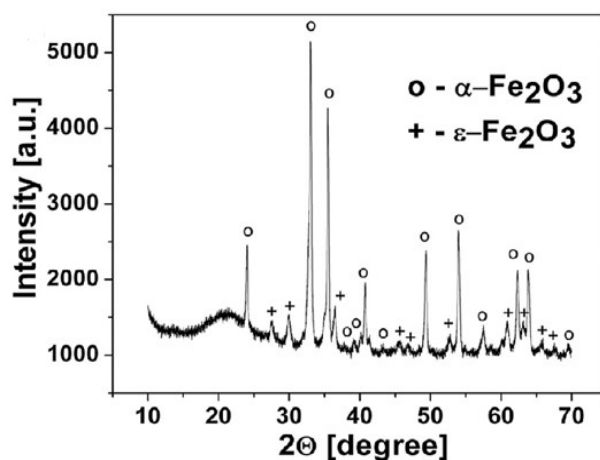
Слика 33. а) TG-DТА криве испитиваног алкогела; б) Увећани део DТА криве; ц) Увећани део DТА криве; д) Изотермна TG крива алкогела снимљена током 90 минута на 1050 °C.

Анализа DТА криве је показала оштар пад масе, од око 65%, при порасту температуре до 210 °C, слика 33.а). Уочени DТА минимуми на 93 °C и 150 °C су приписани елиминацији хемијски или физички адсорбоване H_2O и CO из SiO_2 матрице [132]. Следећи минимум на 210 °C се јавља као последица првог степена термалне декомпозиције соли нитрата до NO гасова [133]. Како се Curie-ева температура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе налази на око 230 °C [134], ендотермни процеси опажени на 578 °C (слика 33.б))

су идентификовани као Curie-ева температура γ -Fe₂O₃ или Fe₃O₄ честица [135]. Раст наночестица испитиваног алкогела је инициран применом загревања током термијске анализе, и резултује формирањем ε -Fe₂O₃ наночестица [28], слика 33.ц). На вишим температурама, загревање алкогела резултира појавом ендотермних процеса, примећених на температурама: 983 °С, 1035 °С и 1050 °С. Како преглед литературе потврђује да се епсилон фаза често формира у температурском интервалу од 900-1100 °С [136-141], уочени ендотермни процеси су приписани формирању ε -Fe₂O₃ фазе, и трансформацији SiO₂ матрице. У циљу испитивања последњег ендотермног процеса на 1050 °С, као и да би се установило да ли је процес праћен губицима масе, снимљена је TG изотермна крива која је приказана На слици 33.д) јасно се уочава пад масе од 3,68 %. Могуће објашњење губитка масе јесте утицај дифузије гасова кроз SiO₂ матрицу [119]. Током термичког третмана, процес кристализације аморфне матрице мења величину пора и растојање између наночестица, што узрокује промену стабилности ε -Fe₂O₃/SiO₂ наночестица, и њихове фазне трансформације.

V 2.2 Дифракциона мерења

Испитивање фазног састава узорка одгреваног на 1050 °С током 3h, S1050, је извршено применом рендгенске дифракције X-зрака. Дифрактограм указује на присуство две различите фазе оксида гвожђа (слика 34.).

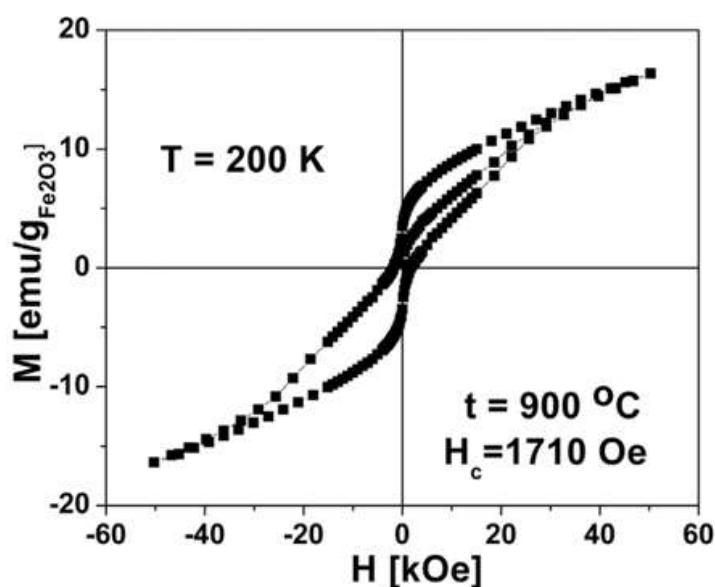


Слика 34. Дифрактограм X-зрака узорка S1050.

Индексирање дифракционих максимума потврђује присуство α -Fe₂O₃ фазе (ромбоедарске кристалне структуре, просторне групе R-3c, JCPDS PDF:72-469), и ϵ -Fe₂O₃ фазе (орторомбичне структуре, просторне групе Pna2₁, JCPDS PDF:16-653). Средња величина кристалита ϵ -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ наночестица је одређена применом Scherer-ове једначине, на основу пикова на положају $2\theta=36^\circ$, и $2\theta=33^\circ$, редом, и износи: $d^\epsilon=19$ nm и $d^\alpha=36$ nm.

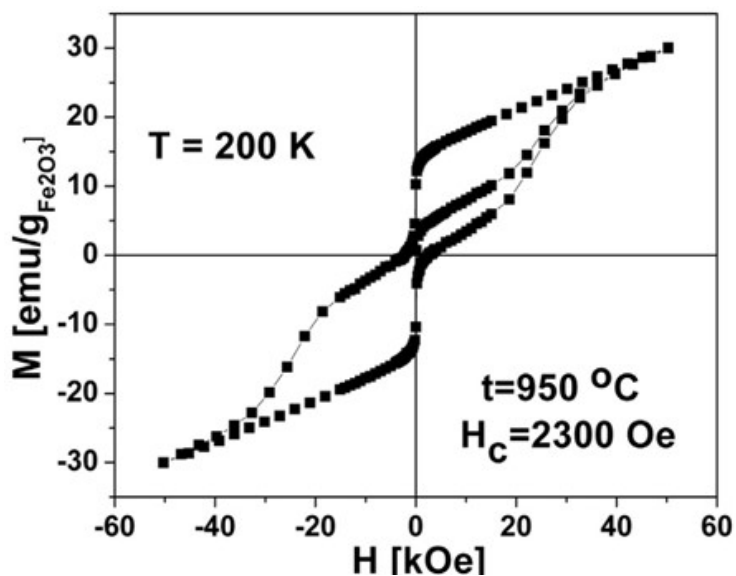
V 2.3 Магнетна мерења

Поступак одгревања алкогела на различитим температурама је примењен у циљу одређивања оптималних услова синтезе ϵ -Fe₂O₃ фазе. Одређивање оптималне температуре и времена одгревања је омогућено испитивањем магнетних својстава одгреваних узорка. Узорци су одгревани на различитим температурама: 900 °C, 950 °C и 1000 °C, током 3h (S900, S950 и S1000) (поглавље IV 1.1 и IV 1.3). Обзиром да се велика вредност коерцитивности (H_c) може интерпретирати као "отисак прста" ϵ -Fe₂O₃ фазе, вршена су мерења хистерезисних кривих сваког одгреваног узорка на 200K (слика 35.-30.7).



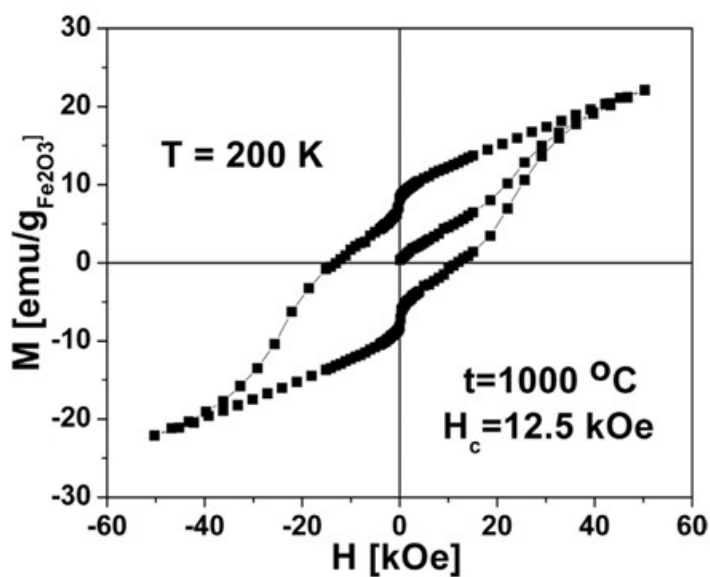
Слика 35. Хистерезис узорка S900.

Хистерезисне криве узорка S950 су приказане на слици 36.



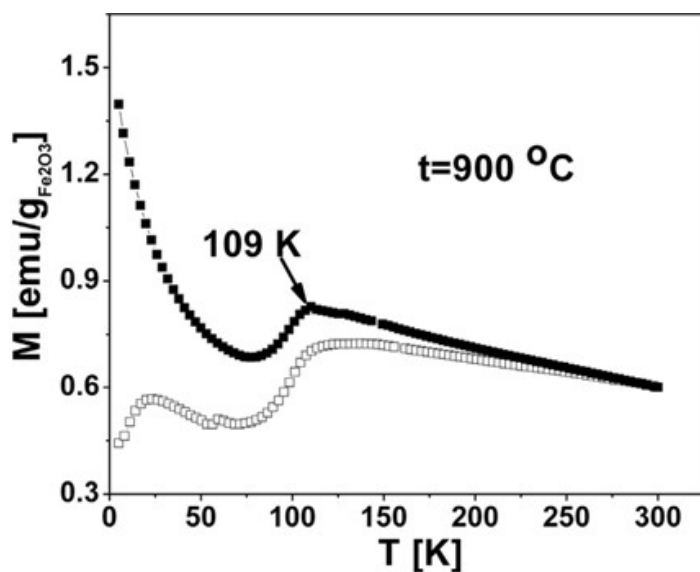
Слика 36. Хистерезис узорка S950.

Следећи испитивани узорак, одгреван на температури 1000 °C, је показао оштар скок коерцитивности, који потврђује присуство ϵ -Fe₂O₃ фазе. Добијени резултат је у сагласности са мерењима рендгенске дифракције (слика 34.).



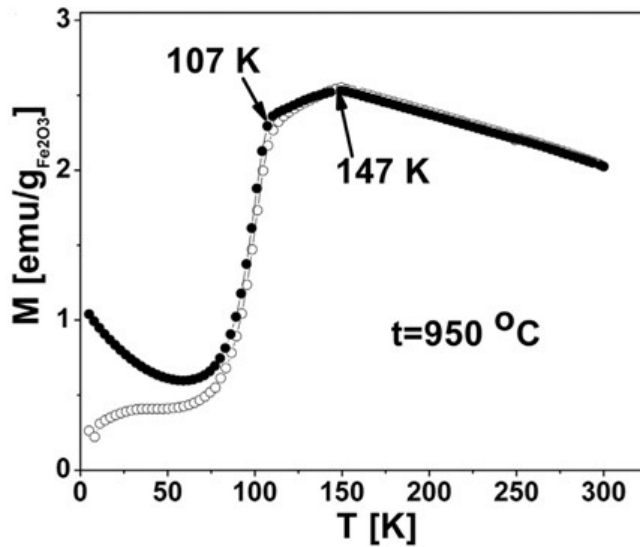
Слика 37. Хистерезис узорка S1000.

На основу мерене вредности H_c , утврђено је да узорак S1000 (слика 37.) испољава највећу коерцитивност ($H_c^{1000}=12,5$ кОе), док узорци S900 и S950 показују знатно нижу коерцитивност ($H_c^{900}=1710$ Ое, $H_c^{950}=2300$ Ое). Облик кривих (слика 35. и 36.) указује на миноран садржај ϵ - Fe_2O_3 полиморфа у узорцима S900 и S950. Овај закључак је додатно потврђен мерењем температурске зависности магнетизације (слике 38. и 39.).



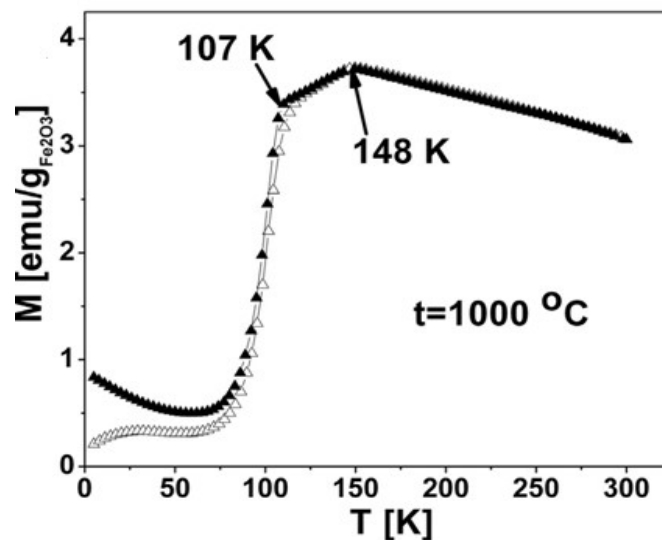
Слика 38. ZFC/FC криве узорка S900. Пуни симболи означају FC криву, док празни представљају ZFC криву.

Следећа слика (слика 39.) приказује $M(T)$ криве узорка S950.



Слика 39. ZFC/FC криве узорка S950. Пуни симболи ознавају FC криву, док празни представљају ZFC криву.

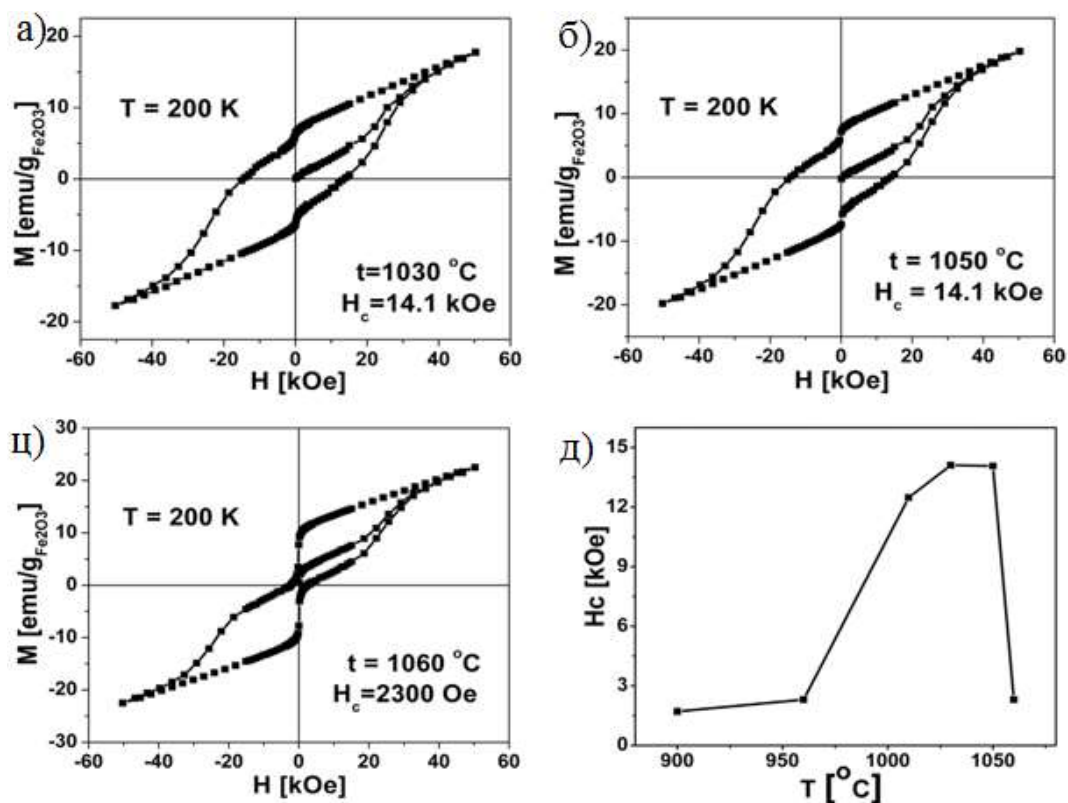
Слика 40. даје приказ $M(T)$ кривих узорка S1000. Занимљиво је приметити да се визуелно лако уочава сличност приказаних $M(T)$ кривих за узорке S950 и S1000 (слике 39. и 40.), иако $M(H)$ мерења одговарајућих узорака испољавају знатно различито магнетно понашање.



Слика 40. ZFC/FC криве узорка S1000. Пуни симболи ознавају FC криву, док празни представљају ZFC криву.

Уочено је да ZFC магнетизација узорка S1000 оштро расте на температури 110 K (слика 40.), достижући максималну вредност око 150 K, што представља типично понашање ϵ -Fe₂O₃ фазе (поглавље II). Сличне магнетне карактеристике, иако мање изражене, могу се приметити код узорака одгреваних на 900 °C и 950 °C (слике 38. и 39.). На основу магнетних мерења може се закључити да формирање ϵ -Fe₂O₃ фазе почиње на 900 °C, и да се наставља до 1000 °C. Ови резултати су у складу са ТА анализом, која указује на присуство фазне трансформације изнад 900 °C (слика 33.).

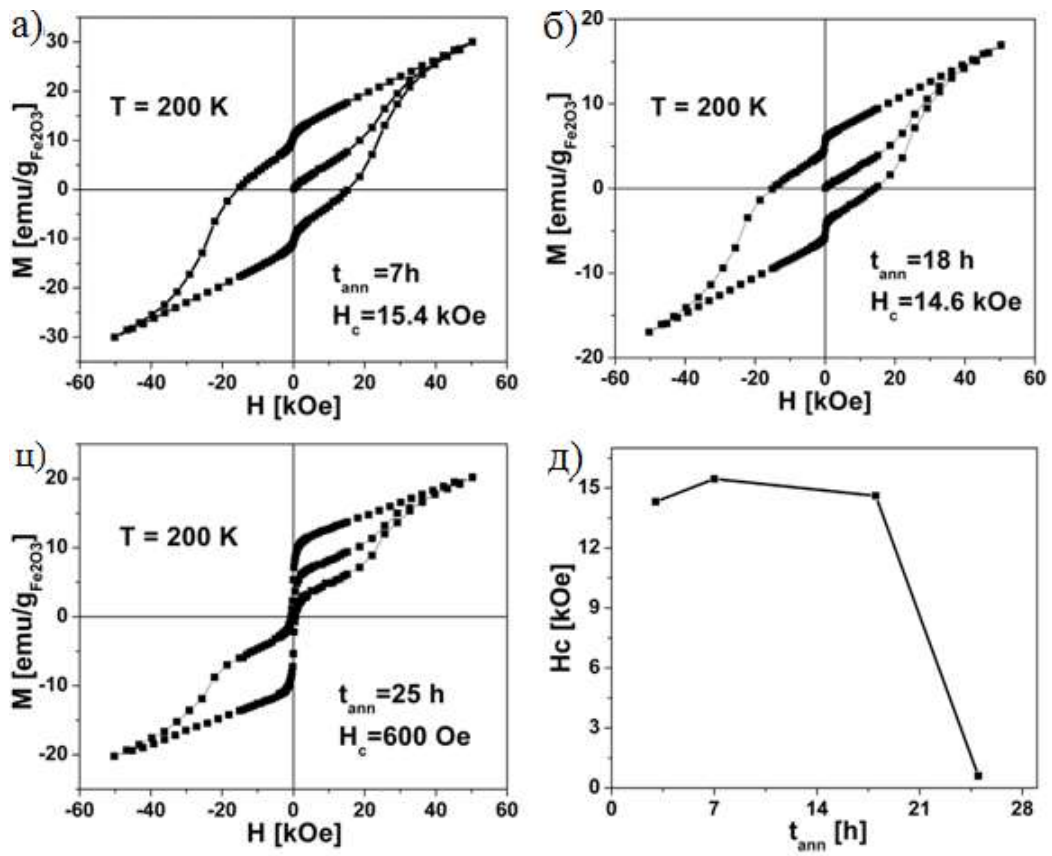
Даља истраживања су урађена на узорцима одгреваним на S1030, S1050 и S1060, и резултати зависности магнетизације од магнетног поља су приказани на слици 41.



Слика 41. Хистерезиси узорка: а) S1030, б) S1050, и ц) S1060.
 д) Зависност коерцитивног поља од температуре одгревања.

Облик хистерезисних кривих, као и вредности H_c , показују да је ϵ - Fe_2O_3 фаза присутна код свих одгrevаних узорака. Узорци S1030 и S1050 показују највећу коерцитивност ($H_c^{1030}=14\ 110$ Oe, и $H_c^{1050}=14\ 070$ Oe). Показано је да за узорке S1030 и S1050, коерцитивност има максималну и скоро константну вредност, док даљи пораст температуре одгrevања на $1060\ ^\circ C$ (узорак S1060) резултује знатно нижом вредношћу коерцитивности ($H_c=2300$ Oe). На основу приложеног, може се закључити да варирање температуре одгrevања у врло уском температурском интервалу резултира драстичним падом коерцитивности ($\Delta H_c=1,1,7$ kOe), што указује на веома узан интервал термичке стабилности ϵ - Fe_2O_3 фазе.

У циљу даљег испитивања фазне стабилности ϵ - Fe_2O_3 полиморфа, делови алкогела су одгrevани на температури $1050\ ^\circ C$ током 7h, 18h и 25h (означени као S7, S18 и S25). Након сваког термичког третмана, $M(H)$ криве одгrevаних узорака су мерене (слика 42.). Продужетак времена одгrevања на $1050\ ^\circ C$ доводи чак до повећања H_c и M_s (слика 41.б) и слика 42.а)), да би тек за $t=25h$ дошло до значајног пада коерцитивности испитиваног узорка. Најдужи термички третман од 25h је резултирао опадањем вредности коерцитивног поља до $H_c=600$ Oe, слика 42.ц). На основу експерименталних резултата може се закључити да се значајна фазна трансформација ϵ - Fe_2O_3 фазе дешава након одгrevања у временском трајању од 25h на температури од $1050\ ^\circ C$.



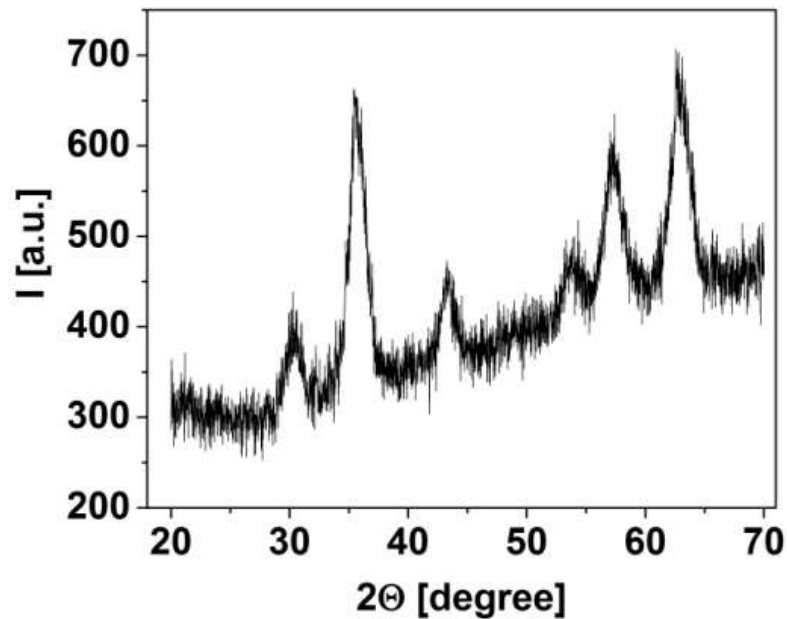
Слика 42. Хистерезиси узрака: а) S7, б) S18, и в) S25.
 д) Зависност коерцитивног поља од времена одгревања.

V 3. НАНОЧЕСТИЧНИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ МАТЕРИЈАЛ СИНТЕТИСАН СОЛВОТЕРМАЛНОМ МЕТОДОМ

Материјал синтетисан солвотермалном методом [142] је испитиван у циљу проучавања присуства Verwey-евог прелаза у наночестичним системима. Преглед литературе показује да, услед изражених површинских ефеката, код наночестица сферне морфологије мањих од 10 nm, није могуће опазити овај феномен снимањем стандардне ZFC криве. У циљу опажања Verwey-евог прелаза код оваквих наночестичних система, у овом раду је посебна пажња посвећена примени снимања ZFC кривих у пољима различите јачине. Карактеризација синтетисаних наночестица је подразумевала примену дифракције X зрака, ТЕМ фотографисање наночестица, FTIC мерења, као и проучавање магнетних својстава наночестица применом магнетометрије.

V 3.1 Дифракциона мерења

У циљу одређивања фазног састава испитиваног материјала, као и величине честица, примењена је метода дифракције рендгенског зрачења на праху. Дифрактограм узорка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ је приказан на слици 43.

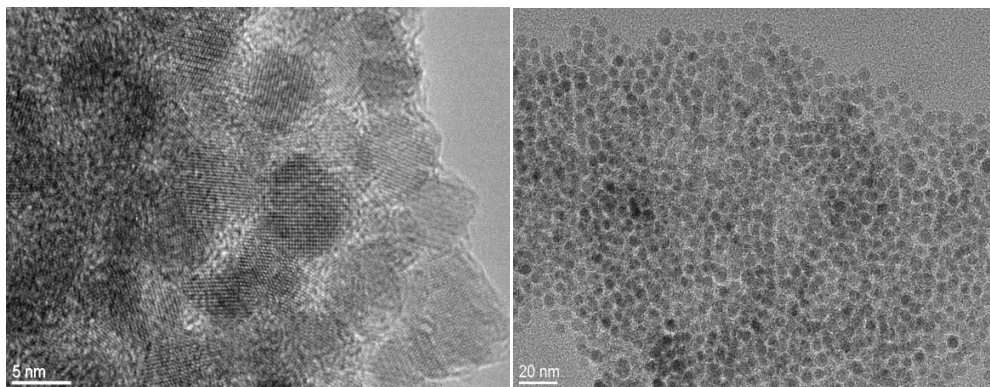


Слика 43. Дифрактограм узорка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$.

Положај дифракционих максимума потврђује спинелну структуру узорка (кубна структура, просторна група $Fd\bar{3}m$, JCPDS PDF: 19-0629). Величина дијаметра испитиваних честица је одређена на основу Scherer-ове једначине. Израчуната величина кристалита је износила 5 nm.

V 3.2 TEM мерења

Величина и морфологија наночестица у узорцима је испитивана помоћу TEM мерења. Слика 44.а) приказује HRTEM слику $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица.

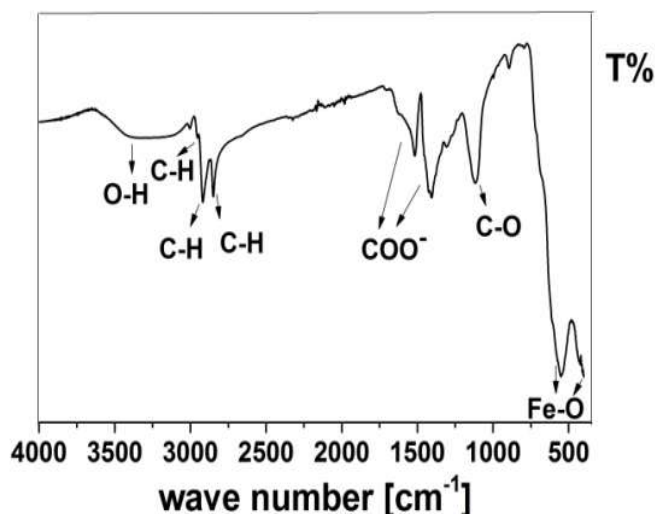


Слика 44. а) Фотографија наночестица $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ добијена помоћу HRTEM-а;
б) Фотографија наночестица $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ добијена помоћу TEM-а.

На основу слике 44.а) може се закључити да су честице сферног облика, и добро искристалисале. Одређено растојање између суседних равни кристалне решетке износи око $2,4 \text{ \AA}$, што одговара растојању између (311) кристалних равни магнетита. Слика 44.б) приказује фотографију наночестица $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ добијену помоћу TEM-а. На основу мерења дијаметара наночестица са TEM фотографије, одређена је величина испитиваних наночестица, која износи: $(5 \pm 2) \text{ nm}$, што представља веома добро слагање са резултатима анализе дифрактометрије X-зрака.

V 3.3 FTIC мерења

Имајући на уму да се FTIC техника користи за проучавање вибрација различитих молекулских група на површини наночестица, ова техника је употребљена у циљу потврде присуства Fe_3O_4 , тј. одсуства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. FTIC спектар узорка је приказан на слици 45.

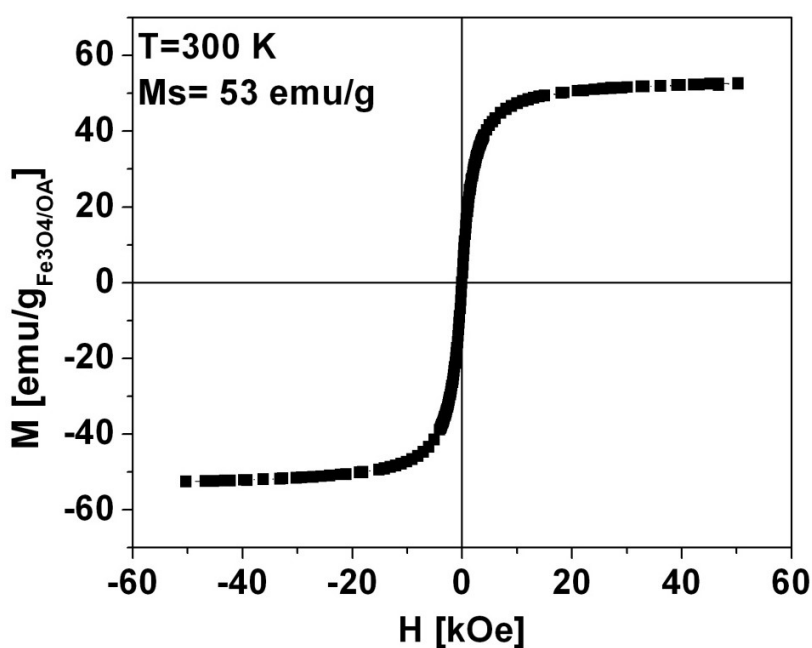


Слика 45. FTIC спектар $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица.

У области нижих вредности таласних бројева, која представља "отисак прста" вибрација оксида гвожђа, уочене су две вибрације на положају: 406 и 545 cm^{-1} [143]. Вибрације су приписане Fe-O вези, карактеристичној за инверзну спинелну структуру, коју поседује Fe_3O_4 . Одсуство "рамена" на 621 cm^{-1} [144], које би указивало на евентуално снижење симетрије, карактеристично за магхемит, потврђује присуство Fe_3O_4 фазе као једине фазе оксида гвожђа у испитиваном узорку. Поред вибрација карактеристичних за Fe-O везу, остале уочене вибрације су приписане различитим модовима C-O и O-H веза (920 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 3395 cm^{-1} , редом), које потичу од заосталог етанола, употребљеног током процедуре испирања наночестица [145, 146]. Широке везе, центриране око 1521 cm^{-1} и 1405 cm^{-1} [147] одговарају асиметричним и симетричним C-O вибрацијама олеинске киселине. Ово указује на то да су на Fe_3O_4 активним странама присутни адсорбовани молекули олеинске киселине. На основу бидентатног моста [148] ($\Delta=113 \text{ cm}^{-1}$), видимо да су групе $-\text{COO}^-$ ковалентно везане за површину металних атома, што значајно утиче на магнетоструктурне одлике Fe_3O_4 фазе, о чему ће бити више речи у интерпретацији магнетних мерења. Вибрације на 2849 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} и 2954 cm^{-1} потичу од симетричне CH_2 , асиметричне CH_2 и асиметричне CH_3 везе олеинске киселине, редом. Широка веза око 3300 cm^{-1} представља истежућу вибрацију O-H група, интермолекуларно везаних унутар чврсте фазе [147].

V 3.4 Магнетна мерења

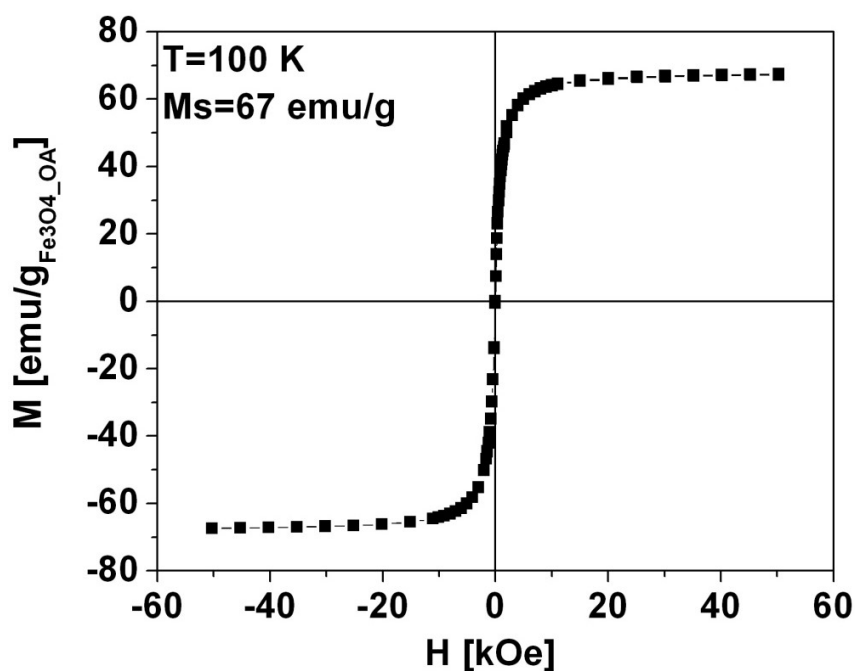
Магнетно понашање синтетисаних $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица је проучавано путем DC и AC мерења. Зависност магнетизације од магнетног поља при константној температури мерена је у магнетним пољима у интервалу од -5 Т до +5 Т, и константној температури. $M(H)$ криве снимане на температури од 300 К су приказане на слици 46.



Слика 46. Хистерезис $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица снимљен на 300 К.

На температури 300 К (слика 46.), магнетизациона крива показује оштар раст иницијалне магнетизације, као и одсуство реманентне магнетизације (M_r) и коерцитивности (H_c), што представља типична својства суперпармагнетног стања магнетних наночестица [149, 150]. Сатурациона магнетизација (M_s) износи 53 emu/g .

Слика 47. показује хистерезисну петљу снимљену на нижој температури, 100 К, где се примећује доста слично понашање хистерезисних кривих, уз пораст вредности магнетизације која износи: $M_s=67 \text{ emu/g}$.

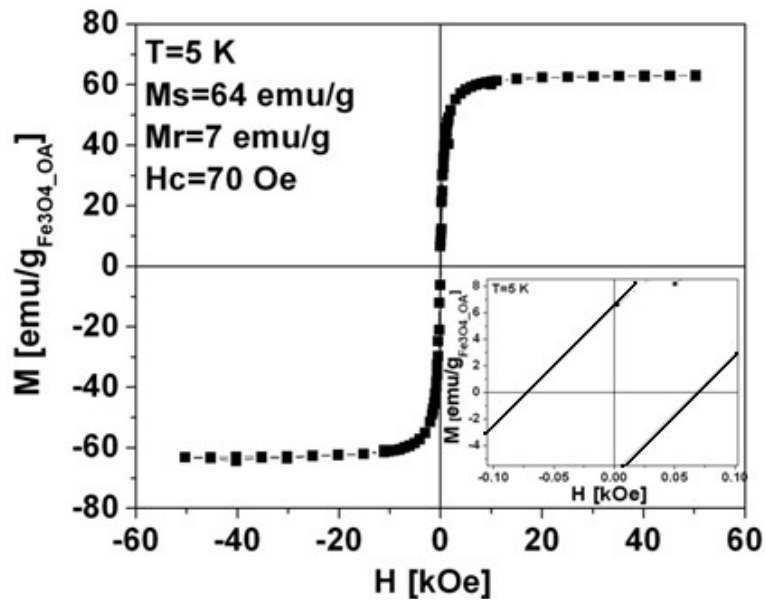


Слика 47. Хистерезис $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица снимљен на 100 К.

На основу зависности магнетизације од магнетног поља може се одредити вредност M_s , која износи око 67% вредности сатурационе магнетизације компактног магнетита. Снижење сатурационе магнетизације је условљено присуством облоге олеинске киселине око сваке наночестице. Са друге стране, смањење M_s се јавља у свим наночестичним системима као последица утицаја површинских ефеката, и неуређености спинских магнетних момената на површини наночестице [148].

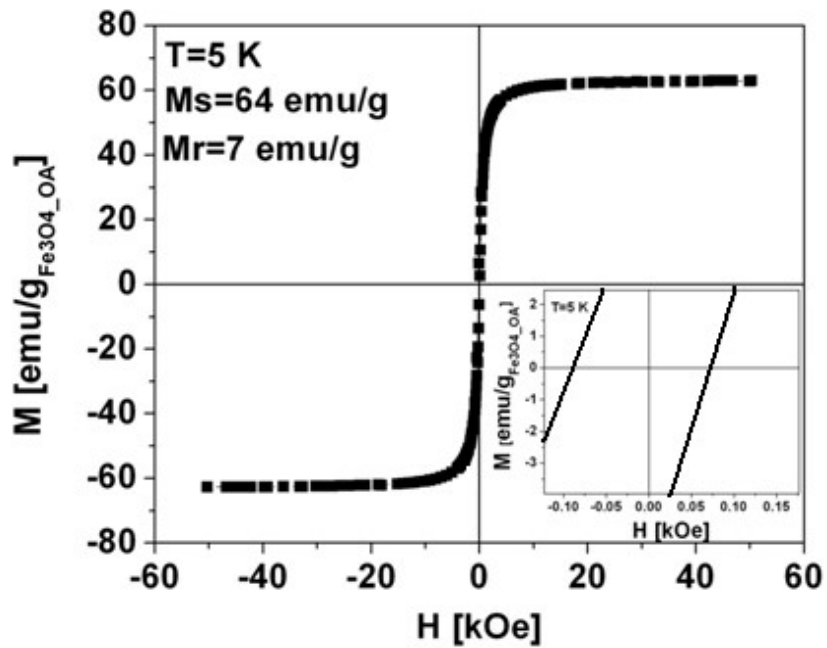
Треба приметити да код наночестичних материјала, може доћи до појаве ефекта транслирања хистерезисне петље у FC режиму мерења хистерезисне петље [9]. FC хистерезисна петља се мери после хлађења узорка са собне температуре у магнетном пољу од 5Т. На сликама 48 и 49 су приказане хистерезисне криве снимане у ZFC и FC режиму. Примећује се да хистерезисна петља снимана на 5 К у ZFC режиму показује

типично феримагнетно понашање, са вредношћу $M_s = 64 \text{ emu/g}$, $M_r = 7 \text{ emu/g}$ и $H_c = 70 \text{ Oe}$. Хистерезисне криве су симетричне у односу на координатни почетак.



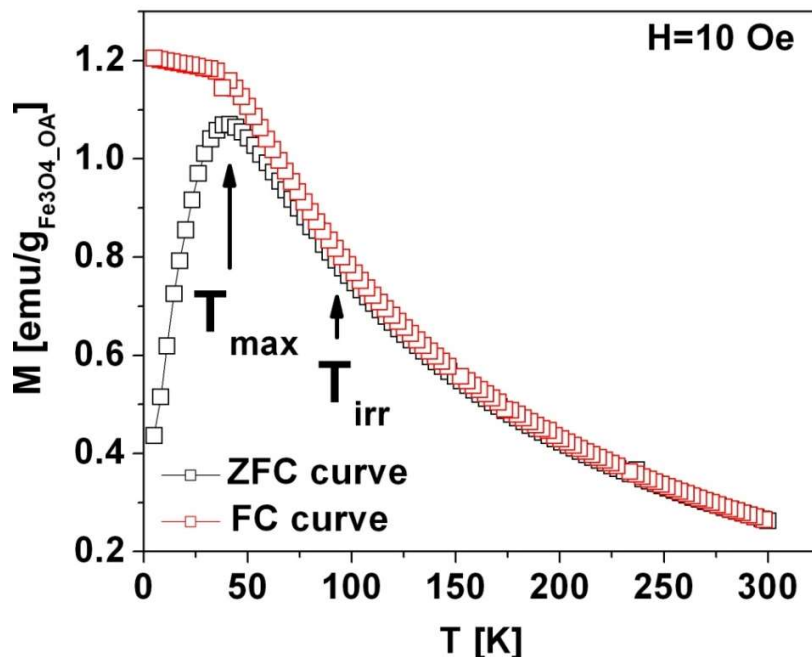
Слика 48. Хистерезис Fe₃O₄/ОК наночестица снимљен у ZFC режиму на 5 К.

FC хистерезисна петља показује вредности магнетизација: $M_s = 64 \text{ emu/g}$, $M_r = 7 \text{ emu/g}$. Међутим, уочено је померање FC хистерезисне петље, $H^{FC} = 8 \text{ Oe}$, што указује на присуство изменске интеракције на граници различито уређених магнетних структура наночестице (језгро-омотач) [9].



Слика 49. Хистерезис $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица снимљен у FC режиму на 5 K.

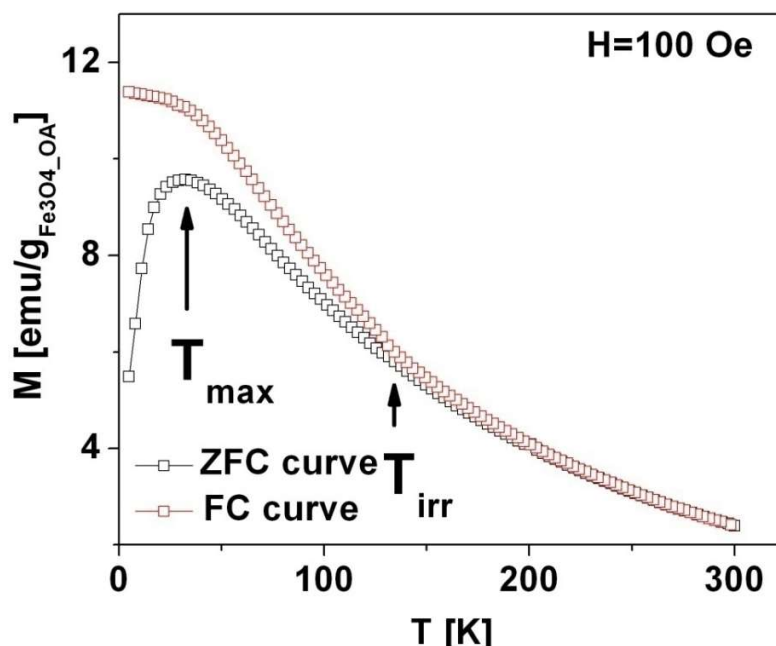
Даље испитивање магнетног понашања узорка је подразумевало мерење ZFC/FC кривих, у пољу јачине 10 Oe, слика 50. ZFC крива је добијена процедуром која подразумева хлађење узорка са собне температуре на 2 K, у нултом магнетном пољу. Температурска зависност магнетизације је снимана током загревања узорка. FC процедура подразумева хлађење узорка у пољу јачине 10 Oe. Магнетизација се мери након тога, током загревања у пољу јачине 10 Oe [126].



Слика 50. $M(T)$ криве $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ снимане у ZFC/FC режиму.

Раст температуре узрокује пораст вредности магнетизације ZFC криве, која достиже максимум на температури, $T_{\text{max}}=41$ К. Испод T_{max} ZFC криве, долази до оштрог раздвајања ZFC/FC магнетизационих кривих. Температура на којој почиње раздвајање $M(T)$ кривих представља температуру иреверзибилности, T_{irr} [151-153]. Температура иреверзибилности је одређена као температура на којој се ZFC и FC крива раздвајају више од 0,3%, и експериментално одређена T_{irr} износи: 92 К. Са друге стране, за неинтерагујући наночестични систем је карактеристично да магнетизација FC криве показује оштар раст на ниским температурама [2, 3]. У случају приказаном на сл.50 опажено је да магнетизација FC криве достиже плато, што упућује на присуство јаких интеракција у испитиваном наночестичном систему.

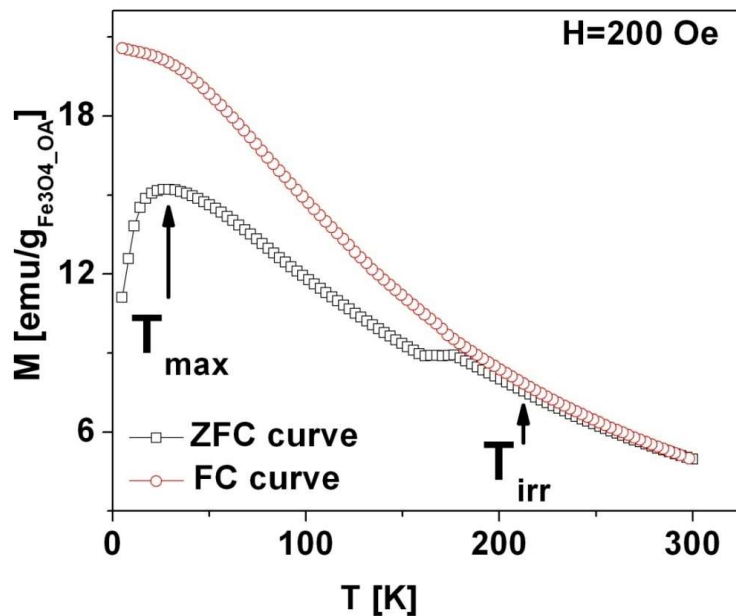
Мерење ZFC/FC магнетизације у магнетном пољу јачине 100 Ое, са $T_{\text{max}}=32$ К, и $T_{\text{irr}}=148$ К, показује понашање слично $M(T)$ кривама приказаним на слици 51. Опажено смањење T_{max} се код интерагујућих система јавља услед повећања јачине примењеног поља.



Слика 51. $M(T)$ криве $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОК}$ снимане у ZFC/FC режиму.

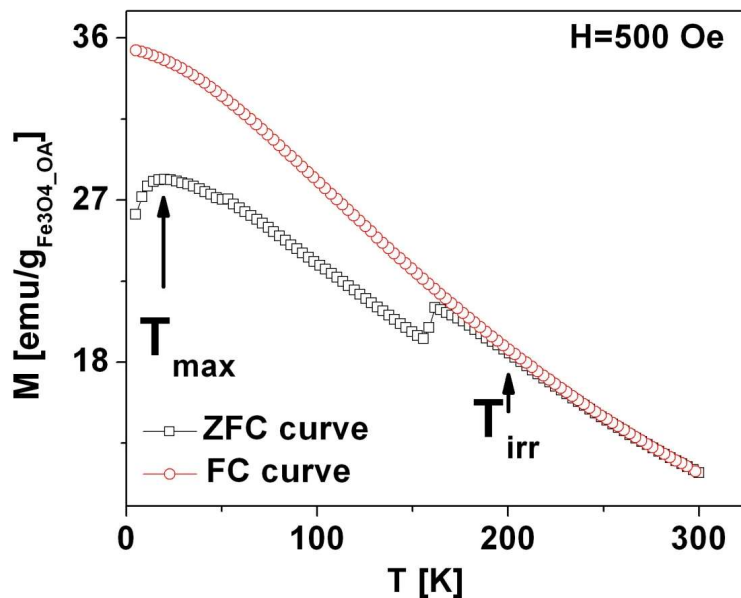
Занимљиво је приметити да пораст јачине примењеног магнетног поља резултира опадањем T_{max} ZFC криве, уз истовремени пораст температуре иреверзибилности. Треба истаћи да се T_{max} дефинише као средња величина температуре блокирања наночестица, док T_{irr} представља температуру блокирања највећих честица. Уколико је дистрибуција величине честица већа, већа је и разлика $T_{\text{irr}} - T_{\text{max}}$. У литератури је показано да присуство међучестичних интеракција резултира порастом разлике између T_{max} ZFC криве и T_{irr} [154].

Следеће мерење ZFC/FC магнетизације (слика 52.) је извршено при константном магнетном пољу јачине $H=200$ Oe. Примећује се да пораст јачине поља доводи до даљег померања T_{max} ZFC криве ка нижим температурама ($T_{\text{max}}=29$ K), уз истовремени померај T_{irr} ка вишим температурама, $T_{\text{irr}}=224$ K. Неочекивано понашање ZFC магнетизације је примећено на температури 158 K, када је забележен пораст вредности магнетизације.



Слика 52. $M(T)$ криве $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ снимане у ZFC/FC режиму.

Да би се опажена појава детаљније испитала и разумело понашање ZFC магнетизације, снимане су криве ZFC/FC магнетизације при магнетном пољу јачине $H=500$ Oe, слика 53.



Слика 53. $M(T)$ криве $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ снимане у ZFC/FC режиму.

T_{\max} ZFC криве прати померања ка нижим температурама, $T_{\max}=21$ К, док је вредност T_{irr} снижена у односу на T_{irr} вредност одређену снимањем $M(T)$ кривих у пољу 200 Ое, и износи: $T_{\text{irr}}=203$ К. Важни је истаћи да се на слици 53. јасно уочава пораст вредности магнетизације.

Вредности T_{\max} и T_{irr} ZFC криве су приказане у табели 14. Смањење T_{\max} са порастом јачине поља је условљено зависношћу висине енергетске баријере од јачине поља. Треба напоменути да процес померања температуре иреверзибилности ка вишим температурама уз примену јачих поља до сада није описан у литератури и захтева детаљније истраживање.

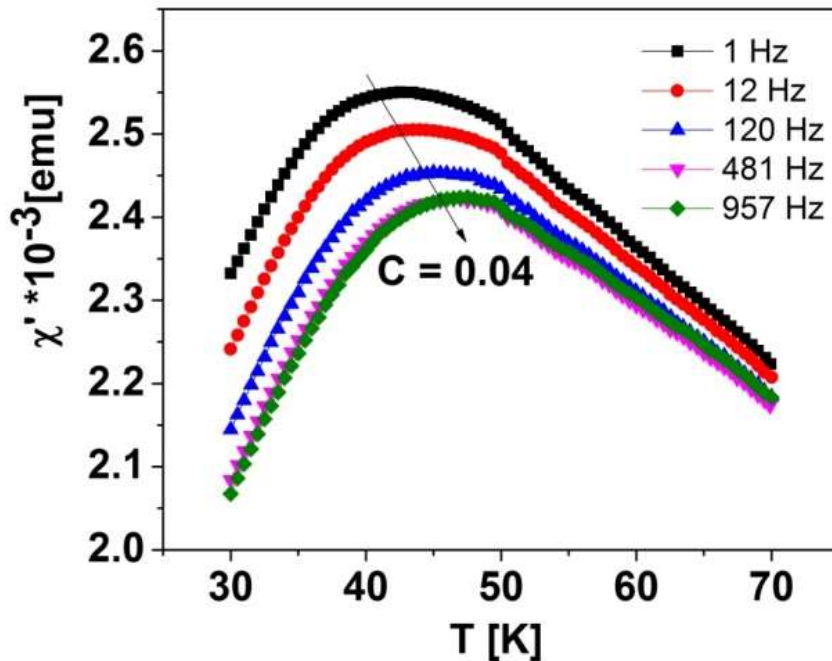
Табела 14. Приказ вредности температуре максимума ZFC криве, температура иреверзибилности, примењене јачине магнетног поља.

H [Oe]	T_{\max} [K]	T_{irr} [K]
10	41	92
100	32	148
200	29	224
500	21	203

У циљу разумевања неочекиваног скока вредности магнетизације ZFC криве, инициране применом магнетних поља јачина $H=200$ Ое и $H=500$ Ое, потребно је подсетити се чињенице да појава реоријентисавања спинова (енгл. *spin-reorientation phenomenon*) почиње да се дешава на собној температури, а завршава се на $T_{\text{SR}}=132$ К [155, 156]. Поменути ефекат претходи Verwey-евом прелазу ($T_v=121$ К). Како су температуре које карактеришу ова два прелаза веома блиске, код поликристалних супстанци је веома тешко раздвојити ова два ефекта путем снимања $M(T)$ кривих при малим магнетним пољима [156]. T_{SR} заправо представља температуру на којој

константа анизотропије мења знак, до чега долази услед промене електронске структуре магнетита. Електронска структура магнетита подразумева постојање јона гвожђа организованих у форму тримерона [156]. Тримерони су линеане јединице од три јона гвожђа, позициониране у октаедарским интерстицијама кристалне решетке магнетита. Изнад T_V се уочавају флукуације јона Fe у тримеронима. Опажене флукуације су инициране дистурбацијом локализованих електрона, позиционираних дуж јединица Fe јона у тримеронима, и резултују скраћењем Fe-Fe везе. Током Verwey-евог прелаза, тримерони постају покретни што резултује коначном променом кристалне структуре магнетита [156]. Промене електронске структуре почињу на вишим температурама од Verwey-еве, и завршавају се на 121 K, када долази до оштрог скока у вредности магнетизације и коерицитивног поља магнетита [46, 47]. Треба истаћи да су Schmitz и сарадници применом мерења циркуларног дихроизма X зрака, XMCD, испитивали филмове Fe_3O_4 величине честица 6 nm, када је опажен пораст ефективног магнетног момента у температурском интервалу између 150 K и 175 K [155]. У нашем случају примећен је скок $M(T)$ криве у оквиру поменутог температурског интервала. Презентовани резултати су комплементарни са литературним резултатима, и опажени феномен пораста магнетизације ZFC криве испитиваног узорка је приписан појави реоријентисавања спинова. Литературни подаци указују на то да се опсервирана појава може корелисати са присуством Verwey-евог прелаза [155]. Како код сферних наночестица, мањих од 10 nm, Verwey-ев прелаз не може бити детектован снимањем $M(T)$ кривих, примећени SR ефекат индиректно указује на присуство Verwey-евог прелаза у испитиваном наночестичном систему.

Да би дефинисали тачно магнетно стање испитиваног наночестичног система, урађена су мерења AC суцептибилности у интервалу температура који обухватају T_{max} , слика 54.



Слика 54. Зависност реалног дела суспектибилности од температуре узорка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$, уз примену фреквенција 1 Hz, 12 Hz, 120 Hz, 481 Hz, 957 Hz.

Слика 54. даје приказ температурске зависности реалног дела АС суспектибилности. Уочено је да пораст фреквенције доводи до померања максимума магнетне суспектибилности ка вишим температурама, као и опадање интензитета магнетне суспектибилности. На основу одређивања вредности емпиријске константе C , потврђено је присуство стања супер спинског стакла: $C = \Delta T_p / (T_p \Delta \log(\omega))$ [157-159]. У овој једначини, T_p представља средњу вредност температура блокирања за дате фреквенце, величина ΔT_p представља разлику између максималне и минималне вредности за T_p , а $\Delta \log(\omega)$ означава разлику између максималног и минималног декадног логаритма фреквенце [9]. Израчуната вредност константе C износи $C = 0,04$, што представља величину која улази у опсег карактеристичан за системе супер-спинских стакла [160, 161]. У складу са стањем наночестичног система, опажени T_{\max} са слике 50.-53. се приписују температури замрзавања, T_f .

Магнетна испитивања су показала да проучавани наночестични систем $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ показује, поред присуства унутарчестичне изменске интеракције на граници различитих магнетних структура, и присуство јаких међучестичних интеракција. Важно је напоменути да је снимањем $M(T)$ кривих у пољима јачине 200 Oe и 500 Oe, први пут успешно идентификован феномен реоријентације спинова применом магнетних мерења, што посредно указује на присуство Verwey-евог прелаза. Добијени резултати су значајни за проширење знања о наночестичном магнетизму.

VI ZAKЉUČAK

Експериментални део истраживања ове тезе је био усмерен на проучавање магнетних особина наночестичних оксида гвожђа, површински модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал је синтетисан применом две различите методе синтезе: комбинацијом методе инверзне микроемулзије и сол-гел поступка, и кисело катализованом сол-гел синтезом. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ материјал је припремљен солвотермалном методом. Највећа пажња експерименталног дела тезе је посвећена испитивању магнетних особина узорака употребом SQUID магнетометрије, што је обухватало примену DC и AC магнетних мерења, у широком опсегу различитих температура (2-300 K), и магнетних поља: -5/+5 T.

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал је синтетисан у циљу проучавања термичке стабилности $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе, због тога што управо термичка стабилност представља фактор који одређује магнетна својства $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полиморфа. Материјал је синтетисан комбинацијом методе инверзне микроемулзије и сол-гел синтезе која омогућује припрему најчистије $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Синтеза је модификована применом третмана накнадног одгревања. Термичка стабилност испитиваног материјала је праћена применом DC магнетних мерења, снимањем $M(H)$ и $M(T)$ кривих. Магнетна мерења су показала да примењени поступак накнадног одгревања значајно утиче на магнетна својства $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. Специфична расподела величина Fe_2O_3 наночестица синтетисаних узорака је омогућила истраживање јединствених магнетних особина $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица, као и њихову еволуцију током третмана накнадног одгревања. Након пада коерцитивности са порастом температуре одгревања до 750 °C ($H_c=1243$ Oe), примена одгревања на $T=1000$ °C резултује изненадним скоком H_c до 15,0 kOe, што је приписано појави ре-формирања $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазе. На температурама нижим од ове критичне температуре накнадног одгревања, хистерезисне криве показују значајан пад коерцитивности (од 21,3 kOe до 1243 Oe), који се јавља услед $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазне трансформације.

Драстична промена коерцитивности се јавља као резултат фазне трансформације ϵ - Fe_2O_3 фазе. Фазне трансформације Fe_2O_3 полиморфа су условљене температурском динамиком, која иницира раст Fe_2O_3 наночестица. γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon$ - Fe_2O_3 фазна трансформација се манифестује драстичним скоком вредности коерцитивног поља, док је ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 фазна трансформација окарактерисана оштрим падом коерцитивности. На трансформације ϵ - Fe_2O_3 фазе велики утицај има и SiO_2 матрица, чија се структура такође мења услед дејства температуре. Важно је нагласити да овај рад представља прву експерименталну потврду ре-кристализације ϵ - Fe_2O_3 фазе.

Друга метода синтезе примењена за добијање ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала је подразумевала примену најчешће методе синтезе ϵ - Fe_2O_3 фазе, сол-гел методе, уз употребу хидратисаног гвожђе нитрата као прекурсора јона гвожђа. Узорак је синтетисан у циљу оптимизовања услова синтезе. Анализа магнетних мерења ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала је показала да се ϵ - Fe_2O_3 фаза формира током одгревања на ваздуху, у температурском опсегу између $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $1050\text{ }^\circ\text{C}$, као и током времена одгревања од минимално 3 часа. Брза трансформација ϵ - Fe_2O_3 фазе до α - Fe_2O_3 фазе је уочено након малог пораста температуре одгревања, већ на $1060\text{ }^\circ\text{C}$. Поменута температура представља праг термичке стабилности ϵ - Fe_2O_3 фазе. Магнетна мерења су показала да је вредност коерцитивног поља скоро константна ($H_c \sim 15,0\text{ kOe}$) током одгревања на $1050\text{ }^\circ\text{C}$, као и током временског трајања процеса одгревања до 18 сати. Максимална вредност H_c поља, од $15,4\text{ kOe}$ се постиже применом седмочасовног одгревања. Резултат продужетка времена одгревања до 25 часова резултира наглим опадањем вредности коерцитивног поља ($H_c \sim 600\text{ Oe}$), што указује на изражену термичку нестабилност овог Fe_2O_3 полиморфа. Добијени резултати показују да $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјал садржи највећи проценат ϵ - Fe_2O_3 фазе када се примени поступак одгревања на $1050\text{ }^\circ\text{C}$ у временском трајању од 7 часова.

Са друге стране, у циљу испитивања магнетних карактеристика $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ материјала добијеног солвотермалном синтезом, примењени су другачији мерни протоколи у односу на магнетна мерења, примењена за испитивање $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ материјала. Испитивање магнетних особина једнодоменских $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ наночестица величине 5 nm, је подразумевало снимање $M(H)$ кривих на различитим температурама (300 K, 100 K и 5 K), што је омогућило одређивање еволуције параметара хистерезиса са променом температуре.

$M(H)$ мерења $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ вршена на 300 K и 100 K су потврдила одсуство коерцитивности, типично за наночестице магнетита. Наночестице поседују структуру језгро-омотач, што резултира појавом изменских интеракција на граници различито магнетно уређених структура, језгра и омотача. $M(T)$ мерења $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ су потврдила присуство јаких интеракција. Мерење ZFC/FC кривих у пољима јачине 200 Oe и 500 Oe омогућила су опажање необичног феномена: пораст магнетизације ZFC криве, на температури од 158 K. Опажена појава је приписана промени електронске структуре и феномену преоријентисавања спинова. Иако је FC магнетизација на ниским температурама указала на присуство јаких интеракција, у циљу тачног дефинисања магнетног стања система $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ извршена су AC мерења уз примену фреквенција: 1 Hz, 12 Hz, 120 Hz, 481 Hz, и 957 Hz. На основу емпиријског C теста, потврђено је да испитивани наночестични систем показује одлике стања суперспинског стакла (SSG), узрокованог присуством снажних међучестичних интеракција. Ова студија је показала да испитивани наночестични систем испољава бројне магнетне феномене, попут појаве изменске интеракције на граници фаза, присуства снажних интеракција, као и феномен реоријентације спинова. Важно је истаћи да су у оквиру овог истраживања први пут успешно примењена магнетна мерења за идентификовање промена електронске структуре, и опажање феномена реоријентације спинова. Поменути феномен указује на присуство Verwey-евог прелаза у испитиваном наночестичном систему.

VII ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, D. L. Schodak, *Nanomaterials, Nanotechnology and Design*, Elsevier Ltd., Oxford (2009).
- [2] M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, S. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 172613.
- [3] G. C. Hadjipanayis, in *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, Kluwer Academic, Boston, 1997.
- [4] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *IBM J. Res. and Dev.* 50 (2006) 101.
- [5] J. Lliandro, J. J. Palfreyman, A. Ionescu, C. H. W. Barnes, *Med. Biol. Eng. Comput.* 48 (2010) 977.
- [6] B. Perlstein, Z. Ram, D. Daniels, A. Ocherashvili, Y. Roth, S. Margel, Y. Mardor, *Neuro Oncol.* 10 (2008) 153.
- [7] C. Kumar, F. Mohammad, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789.
- [8] N. A. Clabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley&Sons, New York (2010).
- [9] M. Tadić, "Sinteza i magnetne osobine α -, γ - i ε - ferioksidnih nanokompozita", doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, 2008.
- [10] C. M. Sorensen, u: K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001).
- [11] N. A. Clabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [12] <http://emuch.net/html/201112/3519650.html>, преузето 12.03.2013.
- [13] S. P. Gubin, Y. I. Spichkin, Y. A. Koksharov, G. Y. Yurkov, A. V. Kozinkin, T. A. Nedoseikina, V. G. Vlasenko, M. S. Korobov, A. M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* 265 234 (2003).
- [14] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press. Inc., New York (2003).
- [15] A. Amit, J. Daniel, H. Gutfreund, H. Sompolinsky, *Phys. Rev. A* (1985) 1007.
- [16] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, *Magnetic Structures Determined by Neutron*

Diffraction, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Krakow (1976).

- [17] F. J. Morin, *Phys. Rev.* 78 (1950) 819.
- [18] C. Guillard, *J. Phys. Radium* 12 (1951) 489.
- [19] J. O. Artman, J. C. Murphy, S. Foner, *Phys. Rev.* 138 (1965) A912.
- [20] C. G. Shull, W. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* 83 (1951) 333.
- [21] <https://www.mindat.org/min-1856.html>, преузето 24.12.2016.
- [22] <http://www.lookchem.com/Hematite/>, преузето 24.12.2016.
- [23] M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 9 (1998).
- [24] O. Ozdemir, J. David J. Dunlop, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 12 (2004) 345.
- [25] W. Kyoungja, L. H. Jin, *J. Magn. Mater.* 272 (2004) 1155.
- [26] A. Aharoni, E. H. Frei, M. Schieber, *Phys. Rev.* 127 (1962) 439.
- [27] J. Lopez-Sanchez, A. Serrano, M. Del Campo, O. Abuin, R. de la Fuente, N. Carmona, *Chem. Mater.* 28 (2016) 511.
- [28] L. Machala, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3255.
- [29] C. Dejoie, P. Sciau, W. Li, L. Noe, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura, Z. Liu, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4941.
- [30] E. Tronc, C. Chaneac, J. P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* 139 (1998) 93-104.
- [31] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6483.
- [32] J. Jin, S. Okhoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 16 (2004) 48.
- [33] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3889.
- [34] S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai, *J. Phys. Chem. C* 13 (2009) 11235.
- [35] E. Tronc, C. Chaneac, J.P. Jolivet, J.M. Greneche, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 053901.
- [36] M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. Orleans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1106.
- [37] Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1172.
- [38] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D.

- Marero, J. Nogues, J. Appl. Phys. 98 (2005) 044307.
- [39] N. Kida, Y. Kaneko, J.P.He, M. Matsubara, H. Sato, T. Arima, H. Akoh, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 167202.
- [40] M. Drak, L. A. Dobrzansky, IJMMP 2 (2007) 63.
- [41] S. Sakurai, K. Tomita, K. Hashimoto, H. Yashiro, S. Okhoshi, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 20212.
- [42] M. Gich, J. Gazquez, A. Roig, A. Crespi, J. Fontcuberta, J. C. Idrobo, S. J. Pennycook, M. Varela, V. Skumryev, M. Varela, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 112508.
- [43] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Adv. Mater. 1 (2004) 16.
- [44] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxide, Wiley-VCH Verlag Weinheim (2003).
- [45] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, J. Am. Cer. Soc. 82 (1999) 3279.
- [46] P. Majewski, B. Thierry, Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci. 32 (2007) 203.
- [47] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3520.
- [48] E. J. W. Verwey, P. W. Haaymann, F. C. Romajn, J. Chem. Phys. 15 (1947) 181.
- [49] E. J. W. Verwey, Nature, 144 (1939) 327.
- [50] R. Prozorov, T. Prozorov, S. K. Mallapragada, B. Narasimhan, T. J. Williams, D. A. Bazylinski, Phys. Rev. B 76 (2007) 1.
- [51] G. S. Parks, K. K. Kelley, J. Phys. Chem. 30 (1926) 47.
- [52] L.-R. Meng, W. Chen, Y. Tan, L. Zou, C. Chen, H. Zhou, Q. Peng, Y. Li, Nano Res. 4 (2011) 370.
- [53] http://eresources.gitam.edu/nano/NANOTECHNOLOGY/synthesis_and_processing_of_nano.htm , преузето 2.01.2017.
- [54] A. J. Ardell, Int. Sci. 3 (1995) 119.
- [55] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847.
- [56] V. K. LaMer, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1270.
- [57] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley, Springer Handbook of Crystal Growth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Wurzburg (2010).

- [58] E. Fujii, H. Torii, A. Tomoyawa, R. Takayama, T. Hirao, *J. Cryst. Growth* 151 (1995) 134.
- [59] M. Laue, *Z. Kristallogr.* 104 (1943) 124.
- [60] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth* 203 (1999) 186.
- [61] J. M. Mc Hale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 277 (1997) 788.
- [62] S. Somyia, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, M. Kaneno, *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, Academic Press Inc, London, (2003).
- [63] S. K. Sharma, P. Kumar, R. Kumar, M. Knobel, P. Thakur, K. H. Chae, W. K. Choi, R. Kumar, D. Kanjila, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 285211.
- [64] V. Spasojevic, M. Dramicanin, V. Jokanovic, Z. Andric, J. Blanus, V. Kusigerski, M. Mitric, M. Tadic, A. Kapicic, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (4) (2006) 413.
- [65] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3889
- [66] M. Tadić, Vojislav Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković, M. Remškar, *Scripta Materialia* 58 (2008) 703.
- [67] Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1172.
- [68] M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542.
- [69] M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. Orléans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1106.
- [70] С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Усп. хим.*, 74 (2005) 539.
- [71] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid and Int. Sci.* 26 (1968) 62.
- [72] I. A. M. Ibrahim, *J. Am. Sci.* 6 (2010) 11.
- [73] K. S. Rao, *J. Coll. Interf. Sci* 289 (2005) 125.
- [74] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).

- [75] M. Popovici, M. Gich, D. Niznansky, A. Roig, A. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. De Brion, G. Chouteau, J. Nogues, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5544.
- [76] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969.
- [77] S. Okhoshi, S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 312.
- [78] R. P. Bagwe, J. R. Kanicky, B. J. Palla, P. K. Patanjali, D. O. Shah, *Crit. Rev. Therap. Drug Car. S.* 18 (2001) 77.
- [79] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. T. Gonzales-Carreno, J. C. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 182.
- [80] M. J. Lawrence, G. D. Rees, *Adv. Drug Deliv. Rep.* 45 (2000) 89.
- [81] J. H. Fendler, *Chem. Rev.* 87 (1987) 877.
- [82] T. Sugimoto, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 28 (1987) 65.
- [83] M. Munshi, T. K. De, A. Maitra, *J. Coll. Interf. Sci.* 190 (1997) 387.
- [84] S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, S. Okhoshi, *J. Appl. Soc. Jpn.* 74 (2005).
- [85] Y. Peng, M. Zhao, A. Dai, *Cer. Int.* 180 (2001) 235.
- [86] B. Mao, Z. Kang, E. Wang, S. Lian, L. Gao, C. Tian, C. Wang, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2226.
- [87] H. Zhu, D. Yang, L. Zhu, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5870.
- [88] J. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, V. G. Harris, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, New York (2004).
- [89] M. Mladjenovic, *Razvoj fizike, elektromagnetizam*, Gradjevinska knjiga, Beograd.
- [90] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* 6 (2007) 13.
- [91] N. Spaldin, *Magnetic Materials, Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [92] S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 4.
- [93] S. A. Majetich, M. Sachan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) R407.
- [94] S. Morup, M. F. Hansen, C. Frandsen, *Beilstein J. of Nanotech.* 1 (2010) 182.
- [95] D. Kechrakos, *Handbook of Nanophysics Vol.3: Nanoparticles and Quantum dots*, Taylor&Francis, (2010).
- [96] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*,

- Kluwer Academic Publishers, New York (2003).
- [97] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Willey&Sons, New York (1996).
- [98] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Mat. Res. Bull. 23 (1988) 447.
- [99] E. S. Leite, J. A. H. Coaquira, W. R. Vialo, P. P. C. Sartoratto, R. L. De Almeida, P. C. Morales, S. K. Malik, J. Phys. Conf. Series 200 (2010) 072060.
- [100] J.L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, J. Phys. C: Solid State Phys. 21(1988) 2030.
- [101] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv.Chem.Phys.98 (1997) 283.
- [102] F. C. Pu, Y. J. Wang, C. H. Shang, Aspects Of Modern Magnetism,WorldScientific PublishingCoPteLtd.,London(1996).
- [103] P. E. Jonsson, Advances In Chemical Physics,John Wiley & Sons, New York(2004).
- [104] L. P. Levi, Magnetism and Superconductivity, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2000).
- [105] J. Jin, K. Hashimoto, S. Okhoshi, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1067-1071.
- [106] C. Li, R. Wei, Y. Xu, A. Sun, L. Wei, Nano Res. 7 (2014) 536.
- [107] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Sendai (2011).
- [108] Lj. Karanović, Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1996).
- [109] P. W. Hawkes, Electron Optics and Electron Microscopy, Butterworth, London (1972).
- [110] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission electron microscopy, Springer-Verlag, German (2008).
- [111] J. Faxrenfort, Spectrochim. Acta 17 (1965) 698.
- [112] V. N. Nikolić, V. Spasojević, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mraković, M. Tadić (to be published)
- [113] L. Kopanja, S. Kralj, D. Zunic, B. Loncar, M. Tadic, Ceram. Int. 42 (2016) 1976.
- [114] S. Lee, H. Xu, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 13316.
- [115] D. Zunic, J. Zunic, Appl. Math. Comp. 26 (2014) 406.
- [116] P. L. Rosin, Mach. Vis. Appl. 14 (2003) 172.
- [117] M. A. Aktas, J. Zunic, Measuring Shape Ellipticity, In Computer Analysis of Images

and Patterns, Springer Berlin Heidelberg (2011) 170-177.

- [118] L. Kopanja, D. Zunic, B. Loncar, S. Gyergyek, M. Tadic, *Meas.* 92 (2016) 252.
- [119] D. Zunic, J. Zunic, *Inf. Process. Lett.* 119 (2013) 807.
- [120] J. Zunic, M. A. Aktas, C. Martinez-Ortiz, A. Galton, *Patt. Recogn.*, 44 (2011) 2161.
- [121] L. Kopanja, "Magnetna svojstva sintetisanih nanočestica različitih morfologija kvantifikovanih primenom deskriptora oblika", doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [122] V. N. Nikolic, M. Tadic, V. Spasojevic, VII International Scientific Conference on Defensive Technologies, OTEH, Belgrade, 2016
(<http://www.vti.mod.gov.rs/oteh/elementi/rad/014.html>)
- [123] Y. Konishi, T. Nomura, K. Mizoe, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 57.
- [124] D. Nikolic, M. Panjan, G. R. Blake, M. Tadic, *J. Eur. Cer. Soc.* 35 (2015) 3843.
- [125] B. Viswanathan, V.R.K. Murthy, *Ferrite Materials: Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [126] M. Tadic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, D. Markovic, M. Remskar *Scripta Mater.* 58 (2008) 703-706.
- [127] V. N. Nikolic, M. Tadic, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3147.
- [128] P. Brazda, E. Vecernikova, E. Plizingrova, A. Lancok, D. Niznansky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 117 (2004) 85.
- [129] A. Lancok, M. Miglierini, J. Kohout, *Ceram. Int.*, 109 (2010) 524-533.
- [130] S. S. Yakhushin, G. A. Bukhtiyarova, O. N. Martiyanov, *J. Struct. Chem.*, 54 (2013) 876.
- [131] D. Niznansky, A. Lancok, A. Hutlova, J. Bursik, J. L. Rehspringer, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 479 –483.
- [132] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, L. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4(1998) 2739.
- [133] B. Pacewsk, M. Keshr, *Thermochim. Acta* 12 (2002) 73.
- [134] R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek, *Hyperfine Interact.* 139 (2002) 597.
- [135] A. S. Teja, P. Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth* 55 (2009) 22.

- [136] A. Sawada, Y. Masubuchi, T. Motohashi, M. Sasaki, S. Kikkawa, *Mater. Lett.*, 115 (2014) 198.
- [137] I. Dezsi, J. M. D. Coey, *Phys. Stat. Sol. A* 15 (1973) 681.
- [138] A. Sivkov, E. Naiden, A. Ivashutenko, I. Shanekov, *J. Magn. Mater.*, 405 (2016) 158.
- [139] B. David, N. Pizurova, P. Synek, V. Kurdle, O. Jasek, O. Schneeweiss, *Mater. Lett.*, 116 (2014) 370.
- [140] D. Barreca, G. Carraro, D. Peeters, A. Gasparotto, C. Maccato, W. M. M. Kessels, V. Longo, F. Rossi, E. Bontempi, C. Sada, A. Devi, *Chem. Vapor. Deposition*, 20 (2014) 313.
- [141] J. Morber, Y. Ding, M. S. Haluska, Y. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, R. L. Snyder, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 21672.
- [142] V. Nikolic, A. Mrakovic, M. Perovic, M. Boškovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, J. Blanusa, 11th Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, 2015, Book of abstracts, p.35
(file:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrator/My%20Documents/Downloads/book-of-abstract-2015.pdf).
- [143] M. Ishii, M. Nakahira, T. Yamanaka, *Solid State Commun.* 11 (1972) 209.
- [144] M. Gotic, G. Koscev, S. Music, *J. Mol. Struct.* 9 (2009) 24.
- [145] V. Nikolic, M. Perovic, V. Kusigerski, M. Boskovic, A. Mrakovic, J. Blanusa, V. Spasojevic, *J. Nanopart. Res.* 17 (2015) 139.
- [146] L. M. Bronstein, X. Hunag, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater*, 19 (2007) 3624.
- [147] M. V. Limaye, S. B. Singh, S. K. Date, D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, R. J. Choudhary, S. K. Kulkarni, *J Phys. Chem. B* 113 (2009) 9070.
- [148] M. Zhongquan, C. Dihu, H. Zhenhui, *J. Mag. Mag. Mater.* 32 (2008) 2335.
- [149] J. E. Atwater, J. R. Akse, J. T. Holtsnider, *Mater.Letters* 62 (2008) 3131.
- [150] C. Caizer, *J. Mag. Mag. Mater.* 320 (2008) 1056.
- [151] J. L. Dormann, L. Bessois, D. J. Fiorani, *J. Phys. C* 21 (1988) 2015.
- [152] C. J. Fernandez, C. Sangregorio, C. Innocenti, G. Mattei, P. Mazzoldi, *Inorg.Chim. Acta* 361 (2008) 4138.

- [153] M. Perovic, V. Kusigerski, A. Mrakovic, J. Blanusa, V. Nikolic, O. Schneeweiss, B. David, N. Pizurova, *Nanotechnology* 26 (2015) 1.
- [154] F. Bodker, M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. Morup, *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (2000) 32.
- [155] D. Schmitz, C. Schmitz-Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, S. Haldar, S. Bhandary, O. Eriksson, B. Sanyal, H. Wende, *Sci Rep.* 4 (2014) 5760.
- [156] M. S. Senn, J. P. Wright, J. P. Attfield, *Nat.* 481 (2012) 173.
- [157] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London (1993).
- [158] V. Nikolic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Perovic, A. Mrakovic, M. Boskovic, J. Blanusa, 16th Annual Conference Yucomat 2014, Herceg Novi, 2014, Book of abstracts, p.91 (<http://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/yucomat-2014/y2014b>).
- [159] V. Nikolic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Perovic, A. Mrakovic, M. Boskovic, J. Blanusa, XII Young Researchers' Conference materials science and engineering, Belgrade, 2013, Book of abstracts, p.33 (<http://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/12-ycr-2013/ycr-2013>).
- [160] A. Warland, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 235113.
- [161] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen, S. Linderath, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 287123.

VIII БИОГРАФИЈА

Виолета Николић рођена је 1986. године у Београду, Република Србија, где је завршила основну школу и гимназију.

Факултет за физичку хемију, Универзитета у Београду, уписала је 2005/2006. године. Дипломски рад под насловом: "Испитивање минеролошког састава средњовековне керамике са налазишта Рас методама микро-раманске спектроскопије" одбранила је 2010. године. Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију завршила је 2011. године, одбранивши мастер рад: "Карактеризација електрода од поликристалне платине методом цикличне волтаметрије".

Докторске студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду, уписала је 2011/2012. године. Од априла 2012. године, запослена је у Институту за нуклеарне науке "Винча" у Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје.

IX ОБРАЗАЦ 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Виолета Николић

Број индекса 318/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

**Магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински модификованих
силицијум диоксидом и олеинском киселином**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____

Потпис аутора



Х ОБРАЗАЦ 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Виолета Николић

Број индекса 318/11

Студијски програм Докторске студије физичке хемије

Наслов рада Магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински
модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином

Ментор др Никола Цвјетићанин, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, _____

Потпис аутора



XI ОБРАЗАЦ 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински модификованих

силицијум диоксидом и олеинском киселином

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CCBY)

2. Ауторство – некомерцијално (CCBY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CCBY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CCBY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CCBY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CCBY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, _____

Потпис аутора



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода

