

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Marija M. Perović

**MAGNETNE RELAKSACIJE I MEMORIJSKI EFEKTI U
INTERAGUJUĆIM NANOČESTIČNIM
MANGANITIMA I OKSIDIMA GVOŽĐA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

Mentor:

Dr. Vojislav Spasojević, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr. Vojislav Spasojević, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr. Zoran Radović, redovni profesor, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr. Đorđe Spasojević, vanredni profesor, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr. Vladan Kusigerski, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Istraživanje predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji najvećim delom je realizovano u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovanog stanja materije, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, pod rukovodstvom Dr. Vojislava Spasojevića, naučnog savetnika i uz veliku pomoć Dr. Vladana Kusigerskog, naučnog savetnika. Deo istraživanja vezan za sintezu uzoraka i njihovu karakterizaciju XRD tehnikom izveden je u saradnji sa Dr. Miodragom Mitrićem, Dr. Jovanom Blanušom i Dr. Anom Mraković.

Značajan deo istraživanja vezan za Mössbauerovu spektroskopiju izveden je u saradnji sa Dr.Sc. Oldrich Schneeweiss, u Institutu za fiziku materijala, Akademije nauka u Brnu, Češka Republika. U zajedničkom radu učestvovali su i saradnici Grupe za ispitivanje električnih i magnetnih osobina materijala C.Sc. Tomas Žak i Ph.D. Bohumil David.

Deo merenja AC susceptibilnosti ispitivanih materijala realizovan je u Institutu za eksperimentalnu fiziku Slovačke akademije nauka u Košicama, Republika Slovačka u saradnji sa RNDr. Marian Mihalik i RNDr. Maria Zentkova.

Termalne TGA i DTA analize urađene su na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu uz veliku pomoć Prof. dr. Nikole Cvjetićanina.

Ispitivanje strukture i morfologije sintetisanih uzoraka metodom transmisiona elektronske mikroskopije urađeno je u Institutu Jožef Štefan, Slovenija i Institutu za fiziku materijala, Češka Republika.

Svim saradnicima koji su učestvovali u realizaciji ovog istraživanja neizmerno sam zahvalna.

Takođe, zahvaljujem Mr. Stanku Nikoliću sa Instituta za fiziku u Beogradu za dragocenu literaturu, Dr. Biljani Gaković iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ za savete i pomoć u realizaciji, dipl. grafičaru Gojku Kišu za pripremu i dizajn ilustracija i lektoru Mr. Jeleni Stević za pomoć oko jezičkih nedoumica.

Posebnu zahvalnost dugujem dipl. fizičaru Ognjenu Obradoviću za zajedničko razmišljanje o fizici.

Milanki, Milošu i Slobodanu

Magnetne relaksacije i memorijski efekti u interagujućim nanočestičnim manganitima i oksidima gvožđa

Rezime

Iako je razumevanje neravnotežnih relaksacionih fenomena u spinskim staklima sličnim (SSG) sistemima od velikog interesa kako sa teorijskog, tako i sa stanovišta mogućih primena, osnovni fizički mehanizmi još uvek nisu u potpunosti shvaćeni. Iz tog razloga se u fokusu eksperimentalnog istraživanja predstavljenog u ovoj doktorskoj disertaciji nalaze magnetni relaksacioni fenomeni, koji su proučavani u dve grupe nanočestičnih materijala, manganitima i oksidima gvožđa. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja međučestičnih interakcija na pojavu niskotemperaturnog kolektivnog stanja, kao i na magnetne osobine sistema jednodomenskih čestica. Sistematsko proučavanje kompleksne neravnotežne dinamike kroz ispitivanje magnetnih relaksacija, starenja i memorijskih efekata izvedeno je na osnovu sveobuhvatnih merenja magnetizacije u magnetnom polju jednosmerne (DC) i naizmenične (AC) struje.

Merenja AC susceptibilnosti i DC magnetizacije u jako interagujućim nanočestičnim $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ i Fe_2O_3 sistemima pokazala su da dipolarne međučestične interakcije određuju magnetno ponašanje sistema u oblasti niskih temperatura i slabih primenjenih polja. Nedvosmislena potvrda postojanja kolektivnog SSG stanja dobijena je kroz merenja relaksacije magnetizacije hlađenjem u nultom polju (ZFC), kao i ZFC/FC memorijskih efekata. Merenje efekta magnetnog starenja u slučaju ZFC i termoremanentne (TRM) magnetizacije ukazalo je na pojavu spore dinamike i zavisnost magnetnog ponašanja sistema od magnetotermalne istorije. Karakteristična vremena relaksacionih procesa određena su analizom AC susceptibilnosti, merene za različite frekvencije oscilujućeg polja. Korišćenjem posebno osmišljenih eksperimentalnih procedura u cikličnim eksperimentima određeni su uslovi pojave efekata magnetnog starenja i podmlađivanja u ispitivanim sistemima. Uočeno magnetno ponašanje sistema uspešno je opisano primenom postojećih teorijskih modela razvijenih za spinska stakla.

Ključne reči: nanočestice, manganiti, oksidi gvožđa, spinski staklima slično, magnetne relaksacije, memorijski efekti, magnetno starenje

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK broj: 53.8.9 (043.3)

Magnetic relaxation and memory effects in interacting nanoparticle manganites and iron oxides

Abstract

Although the understanding of nonequilibrium relaxation phenomena in super spin glass (SSG) nanoparticle systems is of the great importance from both fundamental and technological point of view, the underlying physical processes are still not explained. For that reason, the experimental research presented in this thesis is focused on magnetic relaxation in two strongly interacting nanoparticle systems, manganites and iron oxides. The main goal of the study was to investigate the effect of interparticle interaction on the magnetic properties of single domain magnetic particles as well as to determine its importance on the formation of low temperature collective state. The complex nonequilibrium dynamics was revealed through the systematic investigations of magnetic relaxations, aging and memory effects by means of DC and AC magnetization measurements.

The AC susceptibility and DC magnetization data showed that the low temperature behaviour of the investigated nanoparticle $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ and Fe_2O_3 systems was strongly influenced by dipolar interactions between particle super moments. Collective SSG behaviour was confirmed through typical experimental fingerprints by measurements of zero field cooled (ZFC) magnetization relaxation and ZFC/FC memory effects. Slow spin dynamics and strong dependence of system magnetic behaviour on magnetothermal history was investigated by measurements of magnetic aging effect in ZFC and thermoremanent magnetization relaxation. The analysis of AC susceptibility data for different frequencies of the oscillating AC field, revealed characteristic time scale for relaxation processes. Within the cycling experiments, different experimental procedures were employed in order to investigate magnetic aging and rejuvenation effects. The observed magnetic behaviour was successfully modeled by implementation of theoretical approaches originally proposed for description of slow collective dynamics in spin glass systems.

Keywords: nanoparticles, manganites, iron oxides, super spin-glass, magnetic relaxation, memory effects, aging

Scientific field: Physics

Scientific discipline: Condensed Matter Physics

UDK number: 53.8.9 (043.3)

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Magnetne nanočestice.....	3
2.1 Jednodomenska struktura nanočestica.....	4
2.2 Magnetna relaksacija u nanočestičnim sistemima.....	4
2.3 Kompleksnost nanočestičnih sistema.....	7
2.4 Anizotropije u sistemima magnetnih nanočestica.....	8
2.4.1 Magnetokristalna anizotropija.....	9
2.4.2 Magnetostatička anizotropija (anizotropija oblika)	9
2.4.3 Površinska anizotropija.....	10
2.4.4 Anizotropija naprežanja.....	11
2.5 Mehanizmi rotacije magnetnih momenata nanočestica.....	12
2.5.1 Stoner-Wohlfarthov model.....	12
2.5.2 Termalno aktivirani relaksacioni procesi u sistemima magnetnih nanočestica. Računanje vremena relaksacije τ	14
2.5.2.1 Néelov model.....	17
2.5.2.2 Brownov model.....	17
2.5.2.3 Vreme relaksacije τ u primenjenom polju u slučaju jednoosne anizotropije.....	19
2.6 Međučestične interakcije.....	20
2.6.1 Dipolarne interakcije.....	21
2.6.2 Efekti međučestičnih interakcija na visokim temperaturama. Modeli.....	22
2.6.2.1 Shtrikmanov i Wohlfarthov model.....	22
2.6.2.2 Statistički model (Dormann, Bessais).....	23
2.6.2.3 Morup-Tronc model.....	24
2.6.3 Efekti primenjenog polja.....	25
2.6.4 Ponašanje sistema interagujućih čestica u zavisnosti od stepena interakcija i temperature.....	26
2.6.5 Stanje slično spinskim staklima.....	28

2.7 Modelovanje eksperimentalnih rezultata.....	29
2.7.1 Field-cooled i Zero-Field-cooled režimi merenja.....	30
2.7.1.1 Zero-Field-cooled magnetizacija (M_{ZFC}).....	30
2.7.1.2 Field-cooled magnetizacija (M_{FC}).....	31
2.7.2 Remanentna magnetizacija i koercitivno polje.....	32
2.7.2.1 Termoremanentna magnetizacija.....	33
2.7.2.2 Relaksacija ZFC magnetizacije.....	35
2.7.3 Koercitivno polje.....	36
2.7.4 AC susceptibilnost.....	37
2.7.5 Relaksacija sistema čestica u prisustvu AC magnetnog polja.....	39
2.8 Mössbauerova spektroskopija.....	41
2.8.1 Izomerski pomak.....	43
2.8.2 Električna kvadrupolna interakcija.....	44
2.8.3 Magnetna hiperfina interakcija.....	46
2.8.4 Mössbauerova spektroskopija u nanočestičnim sistemima.....	48
2.8.5 Uticaj relaksacionih procesa na Mössbauerov spektar.....	49
3. Uvod u spinska stakla.....	52
3.1 Sistemi spinskih stakala.....	52
3.2 Interakcije u spinskim staklima.....	54
3.3 Pitanje faznog prelaza u spinskim staklima.....	55
3.4 Kritična dinamika.....	57
3.5 Modeli spinskih stakala.....	58
3.5.1 Hijerarhijski model.....	59
3.5.2 Droplet model.....	60
3.5.2.1 Rast domena i starenje. Efekat starenja.....	62
3.5.2.2 Memorijski efekat i podmlađivanje.....	63
4. Materijali i eksperimentalne tehnike.....	65
4.1 Struktura i fizičko hemijske osobine LCMO mešovite valence.....	65
4.1.1 Strukturne osobine.....	65

4.1.2 Magnetne i elektronske osobine.....	67
4.1.3 Fazni dijagram manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	71
4.1.4 Vakancije kiseonika.....	73
4.1.5 Koegzistencija faza u manganitima.....	73
4.1.6 Nanočestični LCMO.....	74
4.2 Strukturne i magnetne osobine oksida gvožđa.....	75
4.2.1 Strukturne osobine oksida gvožđa.....	76
4.2.2 Elektronske osobine oksida gvožđa.....	78
4.2.3 Magnetne osobine oksida gvožđa.....	79
4.3 Mehanohemijska sinteza.....	83
4.4 Sinteza nanočestičnog gvožđe oksida.....	84
4.4.1 Mikroemulzije.....	84
4.4.2 Termalna dekompozicija oksalata.....	85
4.5 Elektronska mikroskopija.....	87
4.6 Rendgenska difraktometrija praha.....	89
4.7 Termalna analiza, simultana TGA-DTA tehnika.....	91
4.8 SQUID magnetometrija.....	93
4.9 Mössbauerov spektrometar.....	96
5. Nanočestični manganiti.....	99
5.1 Sinteza i strukturne osobine nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema.....	100
5.2 Super spin glass $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistem.....	103
5.2.1 Visoko temperaturske osobine, SPM limit.....	105
5.2.2 Niskotemperaturske osobine: individualno blokiranje ili kooperativno zamrzavanje.....	109
5.2.2.1 AC susceptibilnost.....	109
5.2.2.2 Cole-Cole analiza. Računanje distribucije relaksacionih vremena.....	112
5.2.2.3 Dinamičko skaliranje. Pitanje postojanja termodinamičkog prelaza.....	120
5.3 Neravnotežna dinamika super spin glass stanja.....	124
5.3.1 Magnetna relaksaciona merenja.....	125
5.3.1.1 Termoremanenta magnetizacija, $T \ln(t/\tau_o)$ skaliranje.....	125

5.3.1.2	Uticaj polja hlađenja na relaksaciju TRM magnetizacije.....	129
5.3.1.3	Eksponencijalna forma u opisu relaksacije magnetizacije SSG sistema.....	132
5.3.1.4.	ZFC relaksacija magnetizacije. Efekat starenja.....	135
5.3.1.5	Prelaz iz kvaziravnotežne u neravnotežnu dinamiku.....	139
5.3.1.6	Relaksacija tokom vremena čekanja t_w . Temperaturska zavisnost raspodele energetskih barijera.....	142
5.3.2	Memorijski efekti.....	145
5.3.2.1	Zero field cooled memorijski efekat.....	146
5.3.2.2	Field-cooled memorijski efekat.....	148
5.3.3	Temperaturski ciklični eksperimenti.....	151
6.	Nanočestični gvožđe (III) oksid.....	158
6.1	Sinteza i strukturne osobine nanočestičnog gvožđe oksida.....	159
6.1.1	Nanočestični gvožđe oksalat: sinteza i strukturne osobine.....	159
6.1.2	Nanočestični gvožđe (III) oksid: sinteza i strukturne osobine.....	162
6.2	Termogravimetrijska i diferencijalna termalna analiza.....	168
6.3	Super spin glass nanočestični $\alpha - Fe_2O_3$ sistem.....	170
6.3.1	Magnetizacija u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja.....	171
6.3.2	Relaksacija termoremanentne magnetizacije.....	178
6.3.3	Uticaj polja hlađenja na magnetnu relaksaciju.....	182
6.3.4	ZFC memorijski efekat.....	186
6.4	Analiza Mössbauerovih spektara nanočestičnog gvožđe oksida.....	188
6.5	Efekti strukturne neuređenosti u sistemu gvožđe (III) oksida.....	194
7.	Zaključak.....	195
	Literatura.....	199
	Biografija autora.....	213

1. Uvod

Spinska dinamika u nanočestičnim sistemima predmet je intenzivnog istraživanja u teorijskoj i eksperimentalnoj fizici čvrstog stanja, još od pionirskih radova Stonera, Wohlfartha, Néela i Browna [1-6]. Razumevanje mehanizama magnetne relaksacije i posledično mogućnost kontrolisanja koercitivnosti u nanomaterijalima otvara put razvoju brojnih tehnoloških primena, posebno u oblasti skladištenja informacija. Upravo mogućnost povećanja gustine magnetnog zapisa čini nanomaterijale aktuelnim u razvoju magnetnih memorija [7]. Sa druge strane, brojne studije posvećene su razumevanju spinske dinamike u koloidnim suspenzijama magnetnih nanočestica [8,9], koje nalaze značajnu primenu u biomedicini kao kontrastna sredstva u magnetnoj rezonanci, biomarkeri i biosenzori, za ciljani prenos lekova i magnetnu hipertermiju [10,11].

Stepen međučestičnih magnetnih interakcija suštinski utiče na spinsku dinamiku nanočestičnog sistema, menjajući njegovo ponašanje od superparamagnetnog (SPM) u slučaju zanemarljivih interakcija, do kolektivnog, spinskim staklima sličnog (SSG) u slučaju jakih interakcija. Trenutni eksperimentalni i teorijski naponi usmereni su na proučavanje jako interagujućih nanočestičnih sistema, koji ispoljavaju mnoštvo neobičnih magnetnih fenomena i čija je kompleksna relaksaciona dinamika još uvek nedovoljno shvaćena.

Eksperimentalno istraživanje, predstavljeno u okviru ove doktorske disertacije, izvedeno je u cilju razumevanja prirode relaksacionih procesa u jako interagujućim nanočestičnim sistemima. Proučavani su $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ i $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestični sistemi, gde je postupak sinteze uzoraka uslovio pojavu značajnih međučestičnih interakcija. U oba ispitivana sistema, eksperimentalno je potvrđeno postojanje kolektivnog, spinskim staklim sličnog, stanja na niskim temperaturama. Neravnotežna dinamika i specifični magnetni fenomeni (starenje, podmlađivanje i memorijski efekti) koji se javljaju u SSG stanju ispitivani su primenom tehnika SQUID magnetometrije i Mössbauerove spektroskopije. Rezultati merenja magnetizacije sistema u zavisnosti od temperature i primenjenih DC i AC polja interpretirani su u okviru dosad razvijenih teorijskih pristupa za opis magnetnog ponašanja nanočestičnih sistema, modifikovanih tako da uključe efekte međučestičnih interakcija. Pa ipak, ovaj pristup pokazao se neuspešnim u tumačenju niskotemperaturnog ponašanja i opserviranih magnetnih fenomena. U tom slučaju su, u analizi eksperimentalnih rezultata, korišćeni

fenomenološki modeli razvijeni za spinska stakla (droplet i hijerarhijski model). Na osnovu izvedenih zaključaka dobijena je potpunija slika o mehanizmu magnetnih relaksacija i uticaju međučestičnih interakcija na dinamiku magnetnih momenata. Deo istraživanja posvećen je pitanju postojanja termodinamičkog prelaza u niskotemperaturno SSG stanje. U slučaju $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestičnog sistema diskutovana je strukturna neuređenost koja, pored međučestičnih interakcija, može biti osnova za opservirano kolektivno ponašanje sistema.

Doktorska disertacija je podeljena po tematskim celinama (Poglavljja 1-7). U Poglavlju 1 dat je uvod u problematiku istraživanja magnetnih relaksacija u nanočestičnim sistemima. Ukratko su predstavljeni dosadašnji rezultati u ovoj oblasti istraživanja, kao i potencijalna primena ispitivanih materijala. Poglavlje 2 je posvećeno opisu magnetnog ponašanja nanočestičnih sistema, sa posebnim osvrtom na uticaj međučestičnih magnetnih interakcija na dinamiku magnetnih momenata čestica. U okviru istog poglavlja predstavljeni su dosad razvijeni modeli za opis relaksacije magnetnih momenata i njihova ograničenja u analizi jako interagujućih sistema. Poglavlje 3 je posvećeno pregledu teorijskih modela, koji su razvijeni za opis magnetno neuređenih masivnih materijala (spinskih stakala), a mogu biti primenjeni u interpretaciji magnetnog ponašanja opserviranog u nanočestičnim sistemima sa jakim međučestičnim interakcijama. U Poglavlju 4 je dat pregled opštih osobina manganita i oksida gvožđa, kao i kratak opis korišćenih eksperimentalnih metoda i uređaja. Poglavlje 5 je posvećeno prikazu rezultata strukturne i magnetne karakterizacije jako interagujućeg $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnog sistema. Magnetne relaksacije su ispitivane kroz posebno osmišljene procedure merenja termoremanentne i ZFC magnetizacije. Različiti eksperimenti izvedeni su u cilju ispitivanja niskotemperaturne neravnotežne dinamike magnetnih momenata kroz efekte starenja, podmlađivanja i memorijske efekte. Eksperimentalni rezultati su interpretirani primenom različitih teorijskih modela. U Poglavlju 6 su prikazani rezultati ispitivanja strukture i magnetnih osobina amorfizovanog $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestičnog sistema. Magnetne relaksacije u ovom sistemu su ispitivane primenom komplementarnih tehnika SQUID magnetometrije i Mössbauerove spektroskopije. Posebno je razmatran uticaj primenjenog magnetnog polja tokom hlađenja na relaksaciju jako interagujućih magnetnih momenata. U Poglavlju 7 su sumirani rezultati istraživanja, na osnovu kojih su izvedeni zaključci o niskotemperaturnom spinskim staklima sličnom ponašanju nanočestičnih sistema.

2. Magnetne nanočestice

Počevši od pionirskih radova Néela, Stonera i Wohlfartha pre oko šest decenija, magnetne jednodomenske čestice okupiraju pažnju naučnika. Napredak u razumevanju njihovih magnetnih osobina predstavlja značajan doprinos razvoju fundamentalnih teorija u magnetizmu i modelovanju magnetnih materijala. Sa druge strane, magnetne čestice dijametra manjeg od 100 nm ispoljavaju bitno drugačije osobine, često superiorne u odnosu na konvencionalne materijale.

Sa smanjenjem veličine čestica raste udeo atoma koji se nalaze blizu površine, što povećava uticaj površinske strukture na magnetne osobine. Tako se u slučaju veoma malih čestica, dijametra ≈ 3 nm, oko 70 % atoma nalazi na površini čestice, koja je strukturno i magnetno neuređena [12]. Postojanje defekata, odnosno neuređenost u atomskim položajima i vezama, kao i manji broj suseda za atome na površini uslovljava slabljenje izmenschkih interakcija među spinovima na površini, a samim tim menja imanentne magnetne osobine materijala, kao što su spontana magnetizacija i magnetna anizotropija. Na taj način su površinski efekti odgovorni za smanjenje spontane magnetizacije feromagnetnog materijala sa smanjenjem veličine čestica ili pojavu nenulte magnetizacije antiferomagnetnih i dijamagnetnih nanočestičnih materijala. Energija magnetne anizotropije u nanočestičnim sistemima često je veća u odnosu na masivne materijale, zbog porasta doprinosa površinske anizotropije.

Magnetne osobine nanočestica dobar su primer izmenjenih osobina koje imaju veliku potencijalnu primenu u različitim oblastima. Povećana remanentna magnetizacija i koercitivnost u nanostrukturnim permanentnim magnetima ključne su osobine za unapređivanje medijuma za skladištenje podataka. U magnetnom skladištenju podataka, kontrolisanje najmanje veličine čestice određuje maksimalnu moguću gustinu zapisa. Poslednjih godina interesovanje za nanočestice naglo raste i zbog mogućih primena u biomedicini i nanoinženjeringu materijala sa specifičnim karakteristikama. U biomedicini magnetne nanočestice su posebno uspešno primenjene, od istraživanja vezanih za razumevanje funkcija proteina u kojima se skladišti gvožđe, do razvoja metode magnetne hipertemije, ciljne dostave lekova i magnetne separacije ćelija. Takođe, koriste se u umetnosti za restauraciju keramika, u mineralogiji i paleomagnetizmu.

2.1 Jednodomenska struktura nanočestica

Magnetni materijali imaju multidomensku strukturu, što znači da su regioni uniformnog magnetnog uređenja (domeni) međusobno odvojeni domenskim zidovima (Bloch walls) kako bi se minimizirala magnetostatička energija. Pored magnetostatičke energije, značajan doprinos ukupnoj energiji sistema potiče od izmenschkih, anizotropnih termova i termova vezanih za stvaranje domenskih zidova. Ukupan balans ovih energija određuje domensku strukturu. Redukovanjem dimenzije kristala, veličina domena se smanjuje i menja se njihova struktura, kao i broj i širina domenskih zidova. Zbog utroška energije pri formiranju domenskih zidova, balans sa magnetostatičkom energijom limitira proces deljenja u domene, određujući optimalnu veličinu domena. Upravo iz ravnotežnog odnosa energija moguće je utvrditi donju granicu u veličini kristala, ispod koje struktura ostaje nepodeljena, jednodomenska. Ispostavlja se da je tada ušatak energije za formiranje domenskog zida veći od uštede koja bi se dobila deljenjem u domene. Za tipične magnetne materijale, ova granica u veličini se kreće u intervalu 10 – 800 nm. Za sferne čestice, karakteristični radijus ispod koga se čestica može smatrati jednodomenskom dat je izrazom $R_{sd} = 9E_{\sigma}/\mu_0 M_s^2$ [13,14,22], gde je M_s saturaciona magnetizacija masivnog materijala, $E_{\sigma} \cong 2(K/A)^{1/2}$ ukupna energija domenskog zida po jedinici površine, K konstanta anizotropije i A parametar koji predstavlja gustinu izmenschke energije. Tipične vrednosti za R_{sd} su oko 15 nm za gvožđe, 35 nm za kobalt, 100 nm za $NdFeB$ i 750 nm za $SmCo_5$ [15]. Promena iz višedomenske u jednodomensku strukturu praćena je jakim porastom koercitivnog polja ($H_c \cong K/3M_s$ za slučaj jednoosne simetrije).

2.2 Magnetna relaksacija u nanočestičnim sistemima

Magnetna relaksacija (relaksacija magnetizacije) podrazumeva postizanje stanja termodinamičke ravnoteže magnetnog sistema nakon promene spoljašnjih uslova (primenjenog magnetnog polja ili temperature). Relaksacioni procesi okarakterisani su vremenom relaksacije τ , koje se odnosi na vreme neophodno da magnetizacija sistema postigne svoju ravnotežnu vrednost [16]. U nanočestičnim sistemima, proces relaksacije podrazumeva obrtanje/rotaciju magnetnih momenata čestica [17]. Proučavanje procesa rotacije magnetnih momenata nanočestica započeto je pionirskim radovima Stonera i Wohlfartha [6], koji su proučavali histerezisnu promenu magnetizacije, odnosno način na koji

magnetni momenti prevazilaze energetske barijere anizotropije pod uticajem primenjenog magnetnog polja.

Sa druge strane, Néel je predvideo da na nenuljoj temperaturi magnetni moment može prevazići energetska barijeru kroz proces termalne aktivacije, čak i u odsustvu magnetnog polja [1,2]. Kako je energija anizotropije u jednodomenskim česticama, u prvoj aproksimaciji, proporcionalna zapremini čestice V , u slučaju jednoosne anizotropije energetska barijera koja razdvaja položaje momenta duž ose lake magnetizacije (pravac niske energije za spinski sistem) data je izrazom $E_B = KV$. Smanjenjem veličine čestice se smanjuje energija anizotropije i za veličine manje od karakteristične vrednosti postaje uporediva sa termalnom energijom. Ovo implicira da energetska barijera za obrtanje magnetizacije u tom slučaju može biti prevaziđena, odnosno da ukupni magnetni moment čestice može termalno fluktuirati, poput atomskog spina u slučaju paramagnetnog materijala. Po Néelovoj teoriji, vreme relaksacije magnetnog momenta (vreme neophodno za prevazilaženje energetske barijere) opisano je izrazom $\tau \sim \exp(E_B/kT)$. Za razliku od atomskog spina, magnetni moment nanočestice može biti reda veličine $\sim 10^3 \mu_B$ ($\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2$ je Bohrov magneton [22]), a rotacija ovog super momenta podrazumeva sinhronu rotaciju spinova unutar čestice, koji ostaju međusobno magnetno spregnuti. Na dovoljno visokim temperaturama ($kT \gg KV$), sistem neinteragujućih magnetnih nanočestica čiji magnetni super momenti termalno fluktuiraju nalazi se u superparamagnetnom stanju [18-20].

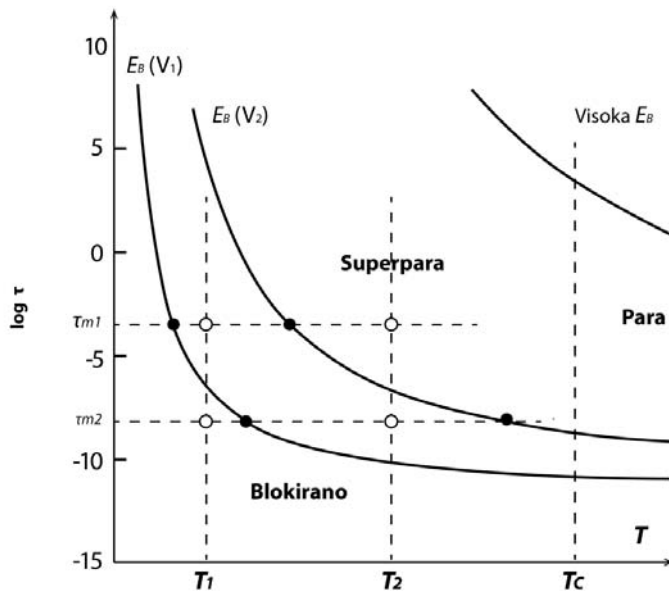
Superparamagnetno ponašanje javlja se za čestice u određenom intervalu veličina. Ako su previše male tako da su skoro svi atomi na površini čestice, elektronske i magnetne osobine biće značajno modifikovane u odnosu na masivne materijale, a superparamagnetni model ne može biti primenjen. Relaksacija magnetnih momenata prisutna u takvom sistemu ne može biti opisana Néelovom teorijom. Donju granicu u veličini čestica koje ispoljavaju superparamagnetno ponašanje teško je odrediti pošto zavisi od nekoliko parametara (kreće se oko 2 nm). Sa druge strane, gornja granica je u principu određena uslovima za postojanje jednodomenske strukture.

Opserviranje dinamike sistema magnetnih nanočestica zavisi od odnosa vremena merenja određene eksperimentalne tehnike τ_m i vremena relaksacije τ . Za $\tau_m \gg \tau$, relaksacija je brza u odnosu na vreme merenja, pa je u eksperimentalnom vremenskom prozoru moguće opservirati samo vremenski usrednjenu orijentaciju magnetizacije, odnosno

superparamagnetno stanje sistema. Suprotno, za $\tau_m \ll \tau$, relaksacioni proces je spor u odnosu na vreme merenja eksperimenta tako da se opserviraju kvazi-statičke osobine, odnosno tzv. blokirano stanje sistema. Temperatura blokiranja T_B , koja predstavlja prelaz između ova dva stanja se definiše kao temperatura na kojoj je $\tau_m = \tau$. U tom smislu, temperatura blokiranja nije jednoznačno definisana, već zavisi od vremenske skale eksperimentalne tehnike. Kao primer, za Fe_3O_4 ($K = 4.4 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$) na 290 K, karakteristični dijametar zrna ϕ_c ispod koga se opservira superparamagnetna relaksacija, a iznad koga se javljaju kvazi-statičke osobine je $\phi_c \cong 17 \text{ nm}$ za merenja DC magnetizacije, dok je vrednost $\phi_c \cong 9 \text{ nm}$ za Mössbauerovu spektroskopiju, koja ima mnogo kraće vreme merenja. Temperatura blokiranja T_B magnetnih čestica raste sa smanjenjem eksperimentalnog vremena merenja, tako da opserviranje superparamagnetnog ili blokiranog stanja direktno zavisi od korišćene eksperimentalne tehnike, Slika 2.1.

Eksperimentalne tehnike koje se koriste u proučavanju superparamagnetnih relaksacija imaju veoma različita karakteristična vremena merenja:

- merenja DC magnetizacije (τ_m nije strogo definisano, zavisi od vrste magnetometra i od korišćene merne procedure, procenjuje se na oko 100 s),
- merenja AC susceptibilnosti ($\tau_m = 10^{-5} - 10^{-1} \text{ s}$ za većinu komercijalno dostupnih susceptometara; širi interval $\tau_m = 10^{-8} - 10^4 \text{ s}$ podrazumeva posebnu eksperimentalnu postavku za merenja na veoma visokim, odnosno veoma niskim frekvencijama oscilujućeg polja),
- Mössbauerova spektroskopija ($\tau_m = 10^{-9} - 10^{-7} \text{ s}$ za ^{57}Fe),
- feromagnetna rezonancija ($\tau_m = 10^{-9} \text{ s}$),
- neutronska difrakcija ($\tau_m = 10^{-12} - 10^{-8} \text{ s}$ u zavisnosti od vrste eksperimenta).



Slika 2.1. Temperaturna zavisnost relaksacionog vremena τ za magnetne čestice za tri vrednosti E_B (pune linije). Temperature blokiranja T_B (označene punim simbolima) prikazane su za dva eksperimenta sa različitim eksperimentalnim vremenima merenja τ_{m1} i τ_{m2} . Magnetno stanje koje se opservira u eksperimentima (obeleženo praznim simbolima) na temperaturama T_1 i T_2 . (adaptirana ilustracija iz lit. [13])

2.3 Kompleksnost nanočestičnih sistema

Novi fenomeni koji se javljaju u nanočestičnim sistemima kao što su makroskopsko kvantno tunelovanje magnetizacije, kolosalna magnetootpornost i relaksacioni efekti su zanimljivi i sa fundamentalne i sa tehnološke tačke gledišta. U tom smislu postoji neophodnost teorijskog opisa magnetnih osobina nanočestičnih sistema. Kompleksnost rešavanja ovog problema ogleda se u činjenici da je neophodno uzeti u obzir različite faktore koji simultano utiču na osobine sistema.

Pre svega, u nanočestičnim sistemima uvek postoji distribucija veličine čestica. U skladu sa veličinom, oblikom i strukturom, ukupna energija anizotropije jednodomske čestice uključivaće doprinose različitih anizotropija: magnetokristalne, magnetostatičke, površinske, naprezanja i anizotropije oblika. Na primer, površinska anizotropija, uslovljena hemijskom prirodom površine i granicama zrna, može dati dominantan doprinos ukupnoj energiji anizotropije za čestice manje od 4 – 5 nm.

Pored toga, površinska neuređenost magnetnih momenata odgovorna je za značajno različitu vrednost srednjeg magnetnog momenta dobijenu iz saturacione magnetizacije u slučaju nanočestice u odnosu na one računatu za odgovarajući masivni materijal. Neuređenost, koja se javlja zbog smanjenja veličine i površinskih efekata u feromagnetnim česticama takođe je uzrok smanjenoj kritičnoj temperaturi u odnosu na vrednosti opservirane za masivne feromagnetike.

Povrh svega, međučestične interakcije (dipolarne i izmenske u slučaju međusobnog kontakta čestica, ili superizmenske u slučaju postojanja odgovarajućeg prenosnika) su skoro uvek prisutne u nanočestičnom sistemu, kako zbog dometa interakcija tako i zbog nemogućnosti potpunog kontrolisanja stepena disperzije čestica. Interakcije mogu dati značajan doprinos ukupnoj energiji anizotropije. Ovo implicira da se u slučaju čestičnog sistema, međučestične interakcije i raspored čestica moraju uzeti u obzir.

Većina teorijskih modela do sada nije uspela u potpunosti da opiše ponašanje kompleksnih nanočestičnih sistema, jer su često u modelima zanemareni značajni faktori poput površinske energije anizotropije ili međučestičnih interakcija. Razvoj teorijskih modela, kroz njihovu eksperimentalnu proveru, zahteva materijale u kojima su najznačajniji parametri, poput veličine i oblika čestica, stepena dispergovanosti (odnosno jačine međučestičnih interakcija) i hemijskog stanja površine, kontrolisani nezavisno. Metode sinteze koje bi dale adekvatne sisteme za testiranje teorijskih modela još uvek se razvijaju.

2.4 Anizotropije u sistemima magnetnih nanočestica

U masivnim materijalima, magnetokristalna i magnetostatička energija najznačajnije doprinose anizotropiji sistema. U nanočestičnim sistemima, ostale vrste anizotropije mogu biti istog reda veličine kao magnetokristalna i magnetostatička. Kako su magnetne osobine određene relaksacionim vremenom τ čestičnog magnetnog momenta $\vec{\mu}$, a τ određeno energetsom barijerom E_B , važno je poznavati sve izvore anizotropije i njihov doprinos ukupnoj energetske barijeri čestice. Sa druge strane, τ je moguće precizno računati samo za slučaj jednoosne simetrije, dok za slučaj kubne postoji samo aproksimativan izraz.

2.4.1 Magnetokristalna anizotropija

Magnetokristalna anizotropija proizilazi iz spinsko-orbitalne interakcije, koja uslovljava položaj spinova duž određenih kristalografskih osa (ose lake magnetizacije). Uopšteno govoreći, magnetokristalna anizotropija masivnih feromagnetika imaće istu simetriju kao kristalna struktura. Jednoosne (slučaj heksagonalnih struktura) i kubne forme (kubne strukture) opisuju većinu slučajeva. Za jednoosnu simetriju, energija je data izrazom [21,22]:

$$E_{cr} = V(K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots), \quad (2.1)$$

dok je za kubnu simetriju oblika:

$$E_{cr} = V \left(\frac{K_1}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) + \frac{K_2}{16} \sin^2 \theta \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi + \dots \right) \quad \text{u sfernom}$$

koordinatnom sistemu. K_i su konstante anizotropije [23], a θ ugao između magnetnog momenta i ose simetrije. Iako su K_i zavisne od temperature, na temperaturama mnogo nižim od Curieve mogu biti smatrane konstantnim.

U većini eksperimenata se vreme relaksacije magnetnog momenta τ za ove dve simetrije računa zanemarivanjem K_i , $i \geq 2$ (u svim poznatim feromagnetnim materijalima su konstante višeg reda zanemarljive u odnosu na K_1), iako je u realnim slučajevima K_2 često značajno. Tada se računata vrednost za τ i E_B dovodi u pitanje.

Za jednodomenske čestice sa jednoosnom anizotropijom, energija magnetokristalne anizotropije obično će biti data kao:

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (2.2)$$

gde je K konstanta jednoosne anizotropije. Ovaj izraz opisuje dva lokalna minimuma energije na polovima ($\theta = 0, \pi$), koji su razdvojeni energetsom barijerom KV .

2.4.2 Magnetostatička anizotropija (anizotropija oblika)

Ova vrsta anizotropije proizilazi iz unutrašnjih magnetostatičkih osobina. Za slučaj jednodomenske sferne čestice anizotropija oblika je nulta i pravac magnetnog momenta u nultom polju biće paralelan pravcu lake ose magnetokristalne anizotropije. Međutim, za slučaj čestice čiji oblik odstupa od sfernog, pravac magnetizacije biće određen i nenultim poljem demagnetizacije koje se javlja unutar čestice. Određivanje polja demagnetizacije

predstavlja jedan od klasičnih problema u magnetizmu. Magnetostatička energija čestice elipsoidnog oblika (u slučaju glavne ose duž [001] pravca) data je izrazom [24]:

$$E_m = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_x - N_z) \sin^2 \theta, \quad (2.3)$$

gde je M_s saturaciona magnetizacija, V zapremina čestice, a N_x i N_z faktori demagnetizacije koji se odnose na oblik čestice. Za česticu sfernog oblika $E_{ma} = 0$ dok je za izduženu česticu, štapićastog oblika $N_x \approx 2\pi$ i $N_z \sim 0$.

2.4.3 Površinska anizotropija

Izvor dodatnih doprinosa ukupnoj energiji anizotropije u čestičnom sistemu obično je vezan za površinske efekte. Najznačajniji površinski efekat proizilazi iz postojanja površine koja predstavlja diskontinuitet za magnetne interakcije. Ovo vodi povećanju magnetostatičke energije, ali takođe i pojavi površinske energije koja za kubnu simetriju ima jednostavnu formu (po jedinici površine) [25]:

$$E_{su} = K_s \cos^2 \theta', \quad (2.4)$$

gde je θ' ugao između $\vec{\mu}$ i normale na površinu. Efekat površinske anizotropije vidljiv je jasno u tankim filmovima, gde se za $K_s < 0$ često opservira normalna umesto paralelne magnetizacije koja je očekivana zbog magnetostatičke energije. Za površine niske simetrije, često je značajan i drugi term površinske anizotropije, koji izražen po jedinici površine glasi:

$$E_{su} = K_{sp} \sin^2 \theta' \cos^2 \varphi', \quad (2.5)$$

gde su θ' i φ' uglovi u osnom sistemu vezanom za površinu. Red veličine K_{sp} i K_s su slični.

Površinska anizotropija je značajna za čestice svih oblika i mora biti uzeta u obzir pored magnetostatičke i magnetokristalne anizotropije. Efekti površine jasno su uočeni primenom Mössbauerove spektroskopije, s obzirom da promene u površinskom stanju, indukujući varijacije energetske barijere E_B , direktno menjaju Mössbauerov spektar.

2.4.4 Anizotropija naprezanja

Dodatni efekat koji proizilazi iz postojanja površine vezan je za naprezanje (strain). Zbog magnetostrikcije, naprezanje je efektivno u pravcu $\vec{\mu}$. Član koji zavisi od θ u magnetoelastičnoj energiji može se zapisati kao [13]:

$$E_{st} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma S \cos^2 \theta'', \quad (2.6)$$

gde je λ_s konstanta magnetostrikcije, σ vrednost naprezanja po jedinici površine, S površina, a θ'' ugao između pravca $\vec{\mu}$ i glavne ose tenzora naprezanja [24]. Ovaj oblik anizotropije značajan je kod nanočestičnih magnetnih materijala sa izraženim naprezanjem kristalne rešetke. Uopšteni izraz za uračunavanje uticaja naprezanja ne postoji, jer u većini slučajeva zavisi od samog uzorka.

Anizotropije u čestičnim sistemima nemaju jednostavan oblik, što unosi dodatno nepoverenje u korišćenje poznatih izraza za relaksaciono vreme τ . Pa ipak, relaksaciono vreme τ može biti adekvatno opisano Néelovim izrazom $\tau = \tau_0 \exp[E_B/kT]$ ako je ispunjen uslov $E_B/kT > 3$, gde je $k = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$ Boltzmannova konstanta, a τ_0 zavisi od različitih parametara [34], simetrija i relaksacionih procesa [13]. Iako je moguće odrediti vrednosti E_B i τ_0 primenom Néelovog izraza na eksperimentalne podatke, veoma je teško pridružiti vrednost E_B određenoj vrsti anizotropije bez poznavanja njenog uzroka i simetrije. Iako jednoosna magnetokristalna anizotropija i anizotropija oblika imaju različite uzroke, u slučaju jednodomenskih elipsoidnih čestica imaju istu ugaonu zavisnost. Efektivna magnetna anizotropija se tada može zapisati kao:

$$E_{eff} = \left(K - \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_x - N_z) \right) V \sin^2 \theta = K_{eff} V \sin^2 \theta, \quad (2.7)$$

gde je K_{eff} efektivna konstanta anizotropije [26,27]. Iako jednoosna anizotropija predstavlja najjednostavniju simetriju, ona na adekvatan način definiše osnovne elemente (potencijalne minimume i barijere), odgovorne za ulogu magnetne anizotropije u relaksacionim procesima.

2.5 Mehanizmi rotacije magnetnih momenata nanočestica

Proučavanje procesa rotacije magnetnih momenata u nanočestičnim sistemima započeto je pionirskim radovima Stonera i Wohlfartha [6], koji su proučavali histerezisnu rotaciju magnetizacije, odnosno način prevazilaženja energetske barijere anizotropije pod uticajem primenjenog magnetnog polja. S druge strane, Néel [1,2] je predvideo da na nenuljoj temperaturi magnetni moment može prevazići energetske barijere kroz proces termalne aktivacije, čak i u odsustvu magnetnog polja. Ovi procesi detaljno su razmatrani u narednim odeljcima.

2.5.1 Stoner-Wohlfarthov model

Prvi teorijski opis procesa obrtanja magnetizacije primenom magnetnog polja u čestičnim sistemima razvili su Stoner i Wohlfarth 1948. godine za potrebe objašnjenja visokih vrednosti koercitivnog polja merenih u sistemu izduženih jednodomenskih čestica [6]. Ovaj model demonstrira kako anizotropije koje se javljaju u čestičnom sistemu vode pojavi histerezisa u $M(H)$ zavisnosti, iako ne postoje ireverzibilni efekti povezani sa kretanjem domenskih zidova, što je slučaj u masivnim feromagnetnim materijalima [28,29]. Iako je originalna studija pretpostavljala postojanje anizotropije oblika, ovaj model se danas koristi za slučaj jednoosne magnetokristalne anizotropije. Model pretpostavlja koherentnu rotaciju spinova unutar čestice i nepostojanje međučestičnih interakcija.

Ako se magnetno polje H primeni pod uglom θ u odnosu na pravac ose lake magnetizacije duž kog je usmeren magnetni moment (ravnotežni položaj u nultom polju), magnetni moment će se rotirati za ugao φ od pravca polja. Ukupna energija sistema se može izraziti kao [6]:

$$E = KV \sin^2(\varphi - \theta) - \mu H \cos \varphi, \quad (2.8)$$

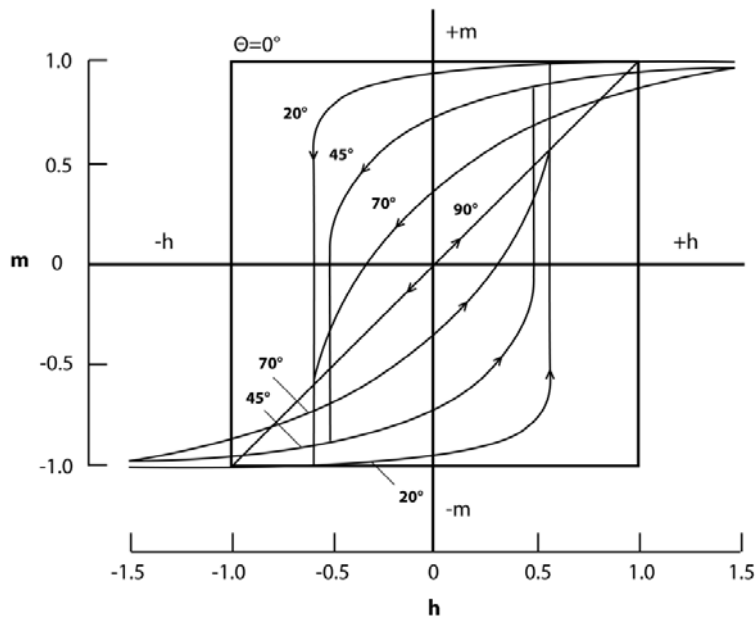
gde je K konstanta efektivne anizotropije, V zapremina čestice, a $\mu = M_s V$ magnetni moment čestice izražen preko saturacione magnetizacije M_s masivnog materijala. Za date vrednosti θ i H , magnetni moment rotiraće za ugao φ koji obezbeđuje minimum energije E . Iz uslova $\frac{\partial E}{\partial \varphi} = 0$ i $\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} > 0$ dobija se [6,24]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} \sin 2(\varphi - \theta) + h \sin \varphi = 0, \quad \text{odnosno} \quad \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi^2} = \cos 2(\varphi - \theta) + h \cos \varphi > 0, \quad \text{gde je } \eta$$

$$\text{redukovana energija } \eta = \frac{E}{2KV} + \text{const} = -\frac{\cos 2(\varphi - \theta)}{4} - h \cos \varphi, \quad \text{a } h = \frac{M_s H}{2K}.$$

Gornje jednačine se ne mogu rešiti analitički, sem za slučajeve $\theta = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}$. Za ostale vrednosti ugla θ rešene su numerički, što je dalo opšte ponašanje slično slučaju $\theta = 0$. Zamenom $\theta = 0$ dobijaju se rešenja $\varphi = 0$ kada je $h > -1$ i $\varphi = \pi$ kada je $h < 1$, koja odgovaraju minimumu energije.

Ako se na sistem primeni veliko pozitivno polje h , koje se postupno smanjuje do nule, sistem se kreće granom opisanom rešenjem za $\varphi = 0$. Primenom polja suprotnog smera (negativno polje) sistem i dalje ostaje na grani $\varphi = 0$ sve do kritične vrednosti polja $h_c = -1$ kada ovo rešenje postaje nestabilno, a sistem preskače na granu rešenja $\varphi = \pi$. Redukovana energija tada postaje $\eta = -\frac{1}{4} - h\cos\varphi$. Iako je već prelaskom u oblast negativnih polja rešenje $\varphi = 0$ imalo veću energiju od $\varphi = \pi$, postojanje energetske barijere sprečava sistem da izađe iz lokalnog minimuma. Skok na $\varphi = \pi$ granu se dešava tek na $h_c = -1$ kada je u potpunosti otklonjena energetska barijera. Slično se može analizirati ponašanje sistema za početno veliko negativno polje ($h = -1$). Dobijeno histerezisno ponašanje magnetizacije za različite vrednosti θ prikazano je na Slici 2.2.

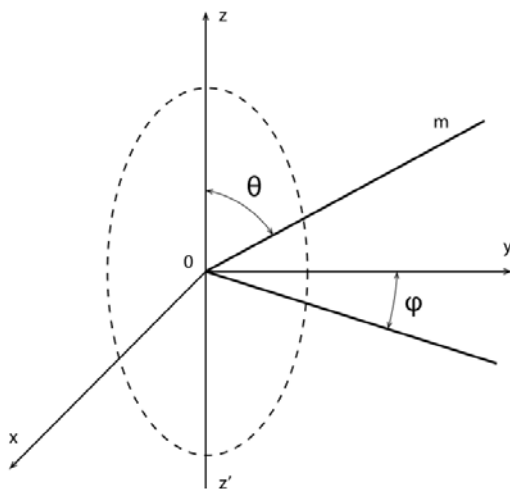


Slika 2.2 Histerezisi u Stoner-Wohlfarthovom modelu za $\theta = 0, 20^\circ, 45^\circ$ i 90° (ilustracija preuzeta iz lit. [6]).

2.5.2 Termalno aktivirani relaksacioni procesi u sistemima magnetnih nanočestica. Računanje vremena relaksacije τ

U ovom poglavlju diskutovani su termalno aktivirani relaksacioni procesi, odnosno verovatnoća da magnetni moment na konačnoj temperaturi preskoči energetska barijeru. Teorijskim modelima Néela i Browna postavljene su osnove modelovanja ovih procesa, a naknadni modeli pokušali su da uključe efekte međučestičnih interakcija. Izvođenje egzaktnih izraza za vreme relaksacije τ magnetnog momenta $\vec{\mu}$ predstavlja kompleksan zadatak, s obzirom na činjenicu brojni faktori određuju relaksaciono ponašanje: različite vrste anizotropije, međučestične interakcije, površinski efekti i sl. Sa druge strane, poznavanje ponašanja relaksacionog vremena je od ključne važnosti u interpretaciji svih eksperimentalnih rezultata. U analizi rezultata dobijenih korišćenjem eksperimentalnih tehnika sa različitim vremenom merenja ili upotrebom različitih eksperimentalnih procedura, neophodno je ispravno definisati merene veličine i parametre, a pojedini teorijski izrazi se moraju adaptirati.

Efektivna magnetna anizotropija u slučaju jednoosne simetrije može se izraziti po (2.7) kao $E_{eff}(\theta) = E_B \sin^2 \theta$, gde je θ ugao između ose lake magnetizacije zOz' i vektora magnetizacije (Slika 2.3), a $E_B (= KV)$ energetska barijera (maksimalna vrednost energije anizotropije za $\theta = \pi/2$).



Slika 2.3. Sistem osa za magnetni moment nanočestice. Osa lake magnetizacije je duž zOz' pravca.

U nultom magnetnom polju ($H = 0$), po gornjoj jednačini, postoje dva simetrična minimuma energije za $\theta = 0$ i $\theta = \pi$, razdvojena energetsom barijerom visine KV . Na termodinamički ravnotežnoj temperaturi T , verovatnoća $f(\theta)d\theta$ da magnetizacija bude pod uglom θ u odnosu na osu lake magnetizacije data je sa: $f(\theta) = (1/Z)\exp(-E/kT)\sin\theta$, gde je $Z = \int_0^\pi \exp(-E/kT)\sin\theta d\theta$. Za $E \gg kT$ i $H = 0$, $f(\theta)$ je nenulta samo u $\theta = 0$ i $\theta = \pi$. Kako je verovatnoća jednaka za ova dva ugla, može smatrati da je magnetizacija fiksirana u jednom od dva pravca koji odgovaraju minimumu energije. Ovakva situacija se javlja u velikim magnetno uređenim kristalima.

U prisustvu magnetnog polja H , primenjenog duž ose lake magnetizacije, energija feromagnetne čestice postaje:

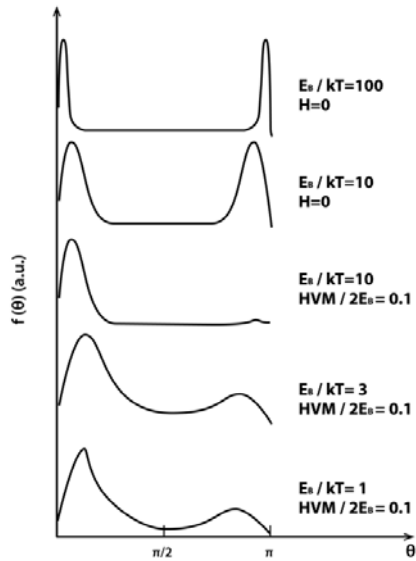
$$E(\theta) = E_B \sin^2\theta - \mu H \cos\theta. \quad (2.9)$$

Tada se u okviru razmatranog slučaja $E \gg kT$ mogu razlučiti dva granična načina ponašanja:

i) slučaj slabog polja. Za $H < 2E_B/\mu$ i dalje postoje dva minimuma za $\theta = 0$ i $\theta = \pi$, iako neekvivalentna, obzirom na to da je energetska barijera između $\theta = 0$ i $\theta = \pi$ ($\Delta E = E_B(1 + \mu H/2E_B)^2$) veća od one između $\theta = \pi$ i $\theta = 0$ ($\Delta E = E_B(1 - \mu H/2E_B)^2$). U ovom slučaju, verovatnoća $f(\theta)$ će biti različita za dva pravca (veća za $\theta = 0$).

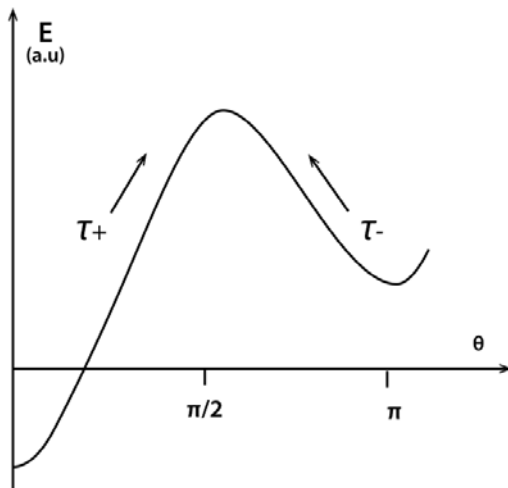
ii) slučaj jakog polja. Za $H > 2E_B/\mu$ postoji samo jedan minimum, za $\theta = 0$, a $f(\theta)$ je nenulta samo za $\theta = 0$.

Za manje vrednosti E_B i/ili manje vrednosti H , $f(\theta)$ postaje šira oko energetskih minimuma, a magnetizacija može da fluktuiru oko osa lake magnetizacije. Ovo odgovara vibracijama u potencijalnoj jami, odnosno, tranverzalnim relaksacijama, Slika 2.4.



Slika 2.4. Verovatnoća nalaženja magnetizacije $f(\theta)$ magnetizacije čestice pod uglom θ u odnosu na osu lake magnetizacije za različite vrednosti E_B/kT i primenjenog polja H , [13].

Konačno, za $E \leq kT$ i $H < 2E_B/\mu$, $f(\theta)$ je nenulto za $\forall\theta$, odnosno postoji značajna verovatnoća da magnetizacija 'preskoči' energetska barijeru koja razdvaja dva minimuma. Verovatnoća za preskakanje barijere u slučaju $H = 0$ definisana je kao $\frac{1}{\tau}$, gde je τ vreme relaksacije magnetnog momenta. U slučaju $H \neq 0$, odnosno kada postoje dva neekvivalentna minimuma energije, moraju se definisati dve verovatnoće, $1/\tau^+$ za skok iz nižeg u viši minimum i $1/\tau^-$ za suprotno obrtanje momenta, Slika 2.5.



Slika 2.5. Ugaona (θ) zavisnost ukupne energije kada je primenjeno polje duž ose lake magnetizacije, τ^+ i τ^- su dva vremena relaksacije.

2.5.2.1 Néelov model Prvi izraz za vreme relaksacije τ izveo je Néel [1,2], uz pretpostavku da su čestični spinovi rigidno spregnuti, tj. da se pri rotaciji $\vec{\mu}$ dešava sinhrona (istovremena) rotacija spinova unutar čestice. Razmatran je samo slučaj jednoosne simetrije, a račun je izveden za slučaj visoke potencijalne barijere $E_B/kT > 1$, odnosno za slučaj kada su spinovi uglavnom usmereni duž ose lake magnetizacije. Ekvivalentnost spinskog i žiroskopskog sistema omogućava izvođenje izraza za vreme relaksacije:

$$\tau = \tau_{0N} \exp(\alpha), \quad (2.10)$$

gde je $\alpha = \frac{KV}{kT}$, a $\tau_{0N} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\gamma_0} \frac{1}{|\lambda_s|} \sqrt{\frac{K}{G}} \frac{\mu}{KV} \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$.

$\gamma_0 = -e/mc$ je žiromagnetni odnos [32], λ_s konstanta longitudinalne magnetostrikcije, G Youngov moduo, a $\tau_{0N} \sim 10^{-9} - 10^{-12}$ s.

2.5.2.2 Brownov model Néelov model kritikovan je od strane Browna [3-5], zbog pretpostavke diskretne orijentacije momenata ($\vec{\mu}$ je esencijalno duž ose lake magnetizacije). Brown pretpostavlja da orijentacije magnetnih momenata mogu biti opisane Gilbertovom jednačinom $\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma_0 \vec{m} \times \left[-\frac{\partial U}{\partial \vec{m}} - \eta \left(\frac{d\vec{m}}{dt} \right) + \vec{h}(t) \right]$, gde je γ_0 žiromagnetni odnos, η konstanta prigušenja, $h(t)$ term slučajnog polja, a U potencijalna barijera. Primenom spoljašnjeg polja, potencijalna barijera se menja kao $U = E - \vec{m} \cdot \vec{H}$.

Gustina verovatnoće orijentacija $W(\theta, \varphi, t)$ vektora $\vec{\mu}$ se ponaša po Fokker-Planckovoj jednačini koja u opštoj formi oblika $W = W_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_{in} U F_n(\theta, \varphi) \exp\left(\frac{-\lambda_n t}{\tau_D}\right)$ sa $\tau_D = \frac{V}{\eta kT} \left(\frac{1}{\gamma_0^2} + \eta^2 M_{nr}^2 \right)$, gde je $M_{nr} = |\vec{m}|/V$, a $F_n(\theta, \varphi)$ i λ_n/τ_D su svojstvene mode i svojstvene vrednosti Fokker-Planckove jednačine, respektivno. C_{in} su koeficijenti koji zavise od početnih uslova. Fokker-Planckova jednačina se za slučaj jednoosne anizotropije transformiše u Sturm-Liouvilleov problem, čijim su rešavanjem izvedene aproksimativne formule za vreme relaksacije τ za slučajeve $\alpha = \frac{KV}{kT} \gg 1$ i za $\alpha = \frac{KV}{kT} \ll 1$ [4,5]:

$$\text{Za } \alpha \gg 1, \tau = \tau_D \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} \exp(\alpha). \quad (2.11)$$

$$\text{Za } \alpha \ll 1, \tau = \frac{\tau_D}{\lambda_1}, \text{ sa } \lambda_1 = 2 \left(1 - \frac{3}{5} \alpha + \frac{48}{875} \alpha^2 \right). \quad (2.12)$$

Izvedeni izrazi numerički su provereni [31]. Teorijski pregled magnetnih relaksacija i izvođenje Néela i Browna predstavljeni su u preglednom radu Coffeya i saradnika [32].

U postavci problema korišćena je pretpostavka uniformne rotacije spinova unutar čestice, tačnije smatrano je da su spinovi paralelni, istog momenta i rigidno spregnuti. Uniformni mod rotacije se može smatrati dobrom aproksimacijom uprkos spinskoj neuređenosti na površini. Spinovi u osnovi ostaju čvrsto spregnuti, pod uticajem jakih izmenschkih interakcija (u odnosu na anizotropiju). Određena odstupanja od uniformne rotacije koja se javljaju kod površinskih spinova mogu voditi maloj modifikaciji faktora τ_0 . Tek za veoma velike vrednosti anizotropije ili u slučaju primene jakih polja (tako da je Zeemanova energija uporediva sa energijom anizotropije) korišćenje aproksimacije uniformnog moda postaje neopravdano.

U okviru pretpostavke čvrsto spregnutih spinova, podrazumeva se da je vreme relaksacije τ isto za sve spinove jedne čestice. Pa ipak, kako se magnetni moment po spinu razlikuje za spin na površini i spin u unutrašnjosti čestice, m i η koji figurišu u gornjoj jednačini spinskog kretanja se razlikuju (a samim tim i izračunato τ). Da bi se prevazišla kontadiktornost, pretpostavljeno je da se Gilbert jednačina odnosi na srednji spin u čestici, a da su korišćeni parametri usrednjeni.

U skorije vreme, ponovo se javilo interesovanje za problem računanja vremena relaksacije τ , u cilju dobijanja formule validne za sve vrednosti α . Ovo je posebno značajno za eksperimente sa kratkim vremenom merenja τ_m poput Mössbauerove spektroskopije, koji dozvoljavaju detekciju vremena relaksacije koja odgovaraju vrednostima α u intervalu 2-4.

Bessais i saradnici [33-34] su rešili Fokker-Planckovu jednačinu i izveli izraz za λ_1 , koji je validan za svaku vrednost α :

$$\lambda_1 = \left(1 + \frac{\alpha}{4}\right)^{5/2} \exp(-\alpha). \quad (2.13)$$

Kasnije je Aharoni [30] predložio formulu koja je kombinacija Brownovih aproksimativnih formula za $\alpha \gg 1$ i $\alpha \ll 1$:

$$\lambda_1 = \left(\frac{2 + \frac{9}{5}\alpha + (4/\pi)^{1/3}\alpha^2}{2 + \alpha}\right)^{3/2} \exp(-\alpha). \quad (2.14)$$

Coffey i saradnici [35,36] su izveli egzaktno analitičko rešenje za τ i proverili Brownovu aproksimaciju za $\alpha \gg 1$. Bolja aproksimacija dobijena je množenjem Brownovog izraza faktorom $1 + 1/\alpha$, što vodi:

$$\tau = \tau_D \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \exp(\alpha). \quad (2.15)$$

Poređenjem izraza sa numeričkim rešenjima [35] zaključeno je da ovaj jednostavan izraz veoma pouzdan za $\alpha \gtrsim 3$. Najbolje slaganje sa numeričkim rešenjima (greška manja od 8%) dobijeno je za aproksimativni izraz, validan za svako α [36]:

$$\tau = \tau_D \frac{1}{4\alpha} \frac{1}{\frac{\alpha}{\alpha+1} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi} + 2^{-\alpha-1}}} [\exp(\alpha) - 1]. \quad (2.16)$$

2.5.2.3 Vreme relaksacije τ u primenjenom polju u slučaju jednoosne anizotropije Račun je inicijalno izveden za pravac polja duž ose lake magnetizacije, jer u ovom slučaju jednoosna simetrija nije narušena i račun nije previše komplikovan. Kako su u sistemu magnetnih nanočestica ose lake magnetizacije slučajno orijentisane, izvedeni izrazi predstavljaju grubu aproksimaciju.

Za $\alpha \gg 1$:

$$\text{u Néelovom modelu [1,2]: } \tau^{\pm} = 2\tau_{0N} \frac{1}{(1\pm h)} \frac{1}{\sqrt{1-h^2}} \exp[\alpha(1\pm h)^2] \quad (2.17)$$

$$\text{i u Brownovom modelu [4,5]: } \tau^{\pm} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_D \frac{\alpha^{-3/2}}{(1\pm h)(1-h)^2} \exp[\alpha(1\pm h)^2], \quad (2.18)$$

gde je $h = \frac{\mu H}{2KV}$.

U Néelovom i Brownovom izrazu razlikuju se samo τ_0 faktori, koji nemaju mnogo uticaja, jer je ponašanje τ uglavnom određeno eksponencijalnim faktorom. Numeričkom proverom [37] je pokazano da izrazi predstavljaju dobru aproksimaciju za $\alpha \gtrsim 3$ i male vrednosti h ($h < 0.5$).

$$\text{Za } \alpha \ll 1, \lambda_1 = \lambda_1^+ + \lambda_1^- = 2 \left(1 - \frac{2}{5}\alpha + \frac{48}{875}\alpha^2 - \frac{2}{5}h^2\alpha^2\right). \quad (2.19)$$

Numerička provera [37] pokazala je da je gornja jednačina dobra aproksimacija za $\alpha \lesssim 1.5$.

Iako postoje određeni teorijski pokušaji [38], jednostavna (aproksimativna) analitička formulacija relaksacionih vremena τ^+ i τ^- u slučaju polja primenjenog u bilo kom pravcu u odnosu na ose lake magnetizacije još uvek nedostaje.

Neuniformno obrtanje magnetizacije se može javiti u slučajevima izduženih čestica ili čestica velikog dijametra. Eksperimentalna potvrda postojanja specifičnih, nekoherentnih

mehanizama obrtanja spinskih momenata (curling, fanning, buckling) može se dobiti merenjem koercitivnog polja u funkciji orijentacije spoljašnjeg primenjenog polja [39-41]. Odstupanje od koherentnog moda rotacije eksperimentalno je uočeno za izdužene [42,43] i sferne čestice čiji je dijametar veći od neke kritične vrednosti [44]. Teorijski rad [45] u kome je računato vreme relaksacije τ magnetnih momenata izduženih čestica pod uticajem primenjenog polja, pokazao je da se ispod određene dužine čestica javlja uniformni mod rotacije i da se τ u tom slučaju može računati samo primenom numeričkih metoda.

2.6 Međučestične interakcije

Sistem neinteragujućih čestica na dovoljno visokoj temperaturi se nalazi u superparamagnetnom režimu, a vremenska evolucija magnetizacije određena je termalno aktiviranom relaksacijom individualnih momenata koja je opisana Néelovim i Brownovim modelom. Međutim, u realnim čestičnim sistemima magnetne interakcije su skoro uvek prisutne, a njihova jačina zavisi od zapreminske koncentracije C_v čestica. Interakcije u osnovi modifikuju energetska barijeru E_B koja potiče od anizotropije pojedinačne čestice. U slučaju slabih interakcija, superparamagnetni model termalno aktivirane relaksacije je i dalje validan. Međutim, u slučaju jakih međučestičnih interakcija, ponašanje sistema je suštinski promenjeno, a problem opisa dinamike magnetnih momenata postaje netrivialan. Dolazi do pojave osobina nekarakterističnih za superparamagnetizam, gde relaksacija $\vec{\mu}$ više nije određena individualnom energijskom barijerom E_B . Pojava niskotemperaturnog kolektivnog stanja je potpuno različita od postepenog individualnog blokiranja čestičnih momenata, a magnetno ponašanje sistema u ovom stanju je fenomenološki slično spinskim staklima.

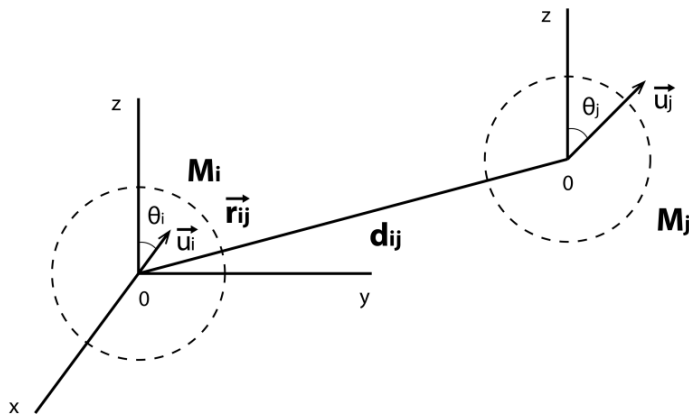
Pored dipol-dipol interakcija, izmenske interakcije među momentima čestica mogu biti značajne u određenim materijalima. Tako se u slučaju čestičnih sistema u neprovodnim matricama može javiti superizmenska interakcija, u zavisnosti od strukture i prirode matrice i postojećih veza na međupovršinama čestica-matrica. U ovakvim materijalima, izmenske interakcije su obično kratkometne, iako u slučaju povoljnih hemijskih veza, mogu postići dugometnost [46]. Ako je matrica provodna može se javiti indirektna izmenska (RKKY) interakcija koja zavisi kao $1/d_{ij}^3$, gde je d_{ij} rastojanje između čestica [46]. Mogućnost simultanog prisustva interakcija različitog tipa u sistemu (dipolarne, izmenske, superizmenske i sl.) otežava interpretaciju opserviranih osobina i zahteva dodatno detaljno poznavanje mikrostrukture materijala.

Pored toga, prostorni raspored čestica u sistemu je neuređen, čestice imaju slučajno orijentisane ose lake magnetizacije i distribuciju veličina. Uticaj ovih različitih faktora često je nerazličiv od efekata izazvanih međučestičnim interakcijama. Termalne fluktuacije čestičnog magnetnog momenta $\vec{\mu}$ dodatno komplikuju problem.

2.6.1 Dipolarne interakcije

Dipolarne interakcije su uvek prisutne u sistemima magnetnih čestica. Dugodometne su i anizotropne, pa ih je teško analizirati i analitički i numerički. Slabo dipolarno sprezanje između magnetnih jona u paramagnetnom sistemu odgovara energijama u intervalu $(0.01, 0.1) K$. U slučaju superparamagnetnih nanočestica, čiji magnetni momenti mogu biti $10^2 - 10^5 \mu_B$, ove vrednosti rastu i do nekoliko kelvina, što čini mogućim opserviranje efekata dipolarnih interakcija u eksperimentima. U nanočestičnim sistemima gde čestice nisu u direktnom kontaktu, izmenske interakcije mogu biti zanemarene i tada dipolarne interakcije predstavljaju jedini relevantni međučestični interakcioni mehanizam.

Neka su dve čestice sa magnetnim momentima $\vec{\mu}_i$ i $\vec{\mu}_j$ orijentisane duž pravaca jediničnih vektora \vec{u}_i i \vec{u}_j respektivno, sa vrednostima $|\vec{\mu}_i| = M_i V_i$ i $|\vec{\mu}_j| = M_j V_j$, gde je M magnetizacija na razmatranoj temperaturi, a V_i i V_j zapremine čestica. Linija koja povezuje centre čestica je orijentisana duž pravca jediničnog vektora \vec{r}_{ij} , a rastojanje između centara je d_{ij} , Slika 2.6.



Slika 2.6. Osnovi sistem za računanje energije dipolarne interakcije

Dipolarno polje koje kreira moment $\vec{\mu}_j$ u mestu \vec{u}_i gde se nalazi čestica i može se izraziti kao [47,48]:

$$\vec{H}_{ij} = (M_j V_j / d_{ij}^3) [3(\vec{u}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij} - \vec{u}_j]. \quad (2.20)$$

Energija interakcije čestice i sa dipolarnim poljem tada je:

$$E_{ij} = -\vec{H}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i = -\vec{H}_{ij} \cdot \vec{u}_i M_i V_i. \quad (2.21)$$

Sumiranjem po svim česticama $j \neq i$ (najčešće po najbližim susedima čestice) dobija se ukupna dipolarna energija. Odgovarajući dodatni član u Hamiltonijanu interagujućeg nanočestičnog sistema može se napisati kao:

$$-\beta \mathcal{H}_d = \zeta_d \sum_{i>j} \vec{\mu}_i \cdot \mathbf{G}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j, \quad (2.22)$$

gde je $\mathbf{G}_{ij} = \frac{1}{d_{ij}^3} (3\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} - \mathbf{1})$, a ζ_d konstanta sprezanja.

Srednje interakciono polje \vec{H}_{ij} se može računati numerički, na osnovu čega se ispostavlja da je gornja jednačina dobra aproksimacija u slučajnu sfernih čestica. Za veoma male ili elipsoidne čestice u bliskom kontaktu, izraz za energiju interakcije se mora modifikovati [49].

2.6.2 Efekti međučestičnih interakcija na visokim temperaturama. Modeli

Teorijski modeli za računanje efekata interakcija na relaksaciju momenata u neuređenom čestičnom sistemu postavljeni su za slučaj visokih temperatura, kada je isključena mogućnost pojave kolektivnog stanja. Ovo je u osnovi ekvivalentno slučaju slabih ili srednje jakih dipolarnih interakcija kada je moguće primeniti modifikovani superparamagnetni model termalno aktivirane relaksacije. U slučaju jakih interakcija, analiza relaksacionih procesa i kolektivnog ponašanja na niskim temperaturama zasnovana je na modelima razvijenim za spinska stakla.

Modeli za nanočestične sisteme razvijeni su za slučaj dipolarnih interakcija, iako i ostale vrste interakcija mogu biti tretirane na sličan način.

2.6.2.1 Shtrikmanov i Wohlfarthov model Prvi korak u računanju efekta međučestičnih interakcija napravili su Shtrikman i Wohlfarth kroz modele za slabe i jake interakcije [50]. U slučaju slabih interakcija energetska barijera $H_i MV$, gde je H_i interakciono polje, dodata je energetske barijeri za neinteragujuće čestice. Termalno usrednjavanje za čestični sistem dobija se zamenom H_i sa $H_i \tanh(H_i MV/kT) \cong H_i^2 MV/kT$, što vodi Vogel-Fulcherovom zakonu [51,52] za vreme relaksacije:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E}{k(T-T_0)} \right], \quad (2.23)$$

gde je T_0 efektivna temperatura koja uključuje interakcione efekte. U slučaju jakih interakcija, autori uvode koncept efektivne zapremine, koji daje slično ponašanje vremena relaksacije. Kasnije su Chantrell i Wohlfarth [53] unapredili ovaj model uzimanjem u obzir i interakcija sa udaljenim susedima. Ovi fenomenološki modeli su zadovoljavajući u prvoj aproksimaciji, iako ne uključuju preciznu formulaciju parametara, a samim tim ne dozvoljavaju kvantitativno poređenje sa eksperimentalnim rezultatima.

2.6.2.2 Statistički model (Dormann, Bessais) Opštiji pristup predložen je od strane Dormanna i saradnika [54]. Uračunavajući dipol-dipol interakcije, model predviđa dva magnetna režima u zavisnosti od jačine interakcija. U slučaju zanemarljivih ili vrlo slabih interakcija, predikcije modela slažu se sa Néel-Brownovim modelom za superparamagnetne sisteme. U slučaju slabih i srednje jakih interakcija koje menjaju individualne energetske barijere čestica predložene su određene modifikacije superparamagnetnog modela. Račun je izveden za neuređen sistem čestica sa distribucijom veličina, gde magnetni momenti čestica relaksiraju različitim vremenima relaksacije τ . U izvođenju izraza za vreme relaksacije τ , korišćena je srednja energetska barijera modifikovana interakcijama:

$$(E_B)_{int} = M^2 V \sum_j b_j \mathcal{L}(M^2 V a_j / kT), \quad (2.24)$$

gde je $a_j = V(3\cos^2 \xi_j - 1)/d_j^3$, ξ_{ij} ugaoni parametar koji zavisi od \vec{r}_{ij} i b_j blisko a_j . Aproksimiranjem Langevinove funkcije u zavisnosti od vrednosti argumenta ($x \lesssim 1$, $\mathcal{L}(x) \sim x/3$ i $x \gtrsim 2$, $\mathcal{L}(x) \sim 1 - 1/x$) razdvojeni su sledeći slučajevi:

- **slučaj vrlo slabih interakcija (visoke temperature ili niske koncentracije čestica C_v).** Uslov $M^2 V a_j / kT \lesssim 1$ za bilo koje j , daje $(E_B)_{int} = 6.8(b_1/a_1)C_v^2(M^2 V)^2/3kT$, što je u saglasju sa Shtrikman-Wohlfarthovim modelom, s tim što su parametri jasno definisani. Jednačina je proverena za sistem Fe čestica u Al_2O_3 matrici [55].

- **slučaj srednje jakih interakcija.** Uslov $2 \lesssim \frac{M^2 V a_1}{kT} = \frac{M^2 V C_v}{kT\sqrt{2}} \lesssim 4$ daje srednju energiju interakcije $(E_B)_{int} = -n_1 \left(\frac{b_1}{a_1}\right) kT + M^2 V \left(\frac{b_1}{a_1}\right) \left(\frac{C_v}{\sqrt{2}}\right) \left[n_1 + \frac{3}{2} \left(\frac{M^2 V C_v}{3kT\sqrt{2}}\right) \right]$. Korišćenjem formule za vreme relaksacije $\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_B}{kT}\right)$ (validna za slučaj jednoosne simetrije i $E_B/kT \gtrsim 3$), uz zanemarivanje efekta udaljenih suseda, dobija se $\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{-n_1 b_1}{a_1} \right] \exp \left[\frac{K_t V + (n_1 b_1/a_1) M^2 V a_1}{kT} \right]$.

Uz aproksimiranje temperaturske promene M kao $M(T) \cong M(0)[1 - a_t T]$ i zadržavanje prvog člana po T , izraz postaje:

$$\tau \cong \tau_0 \exp \left\{ - \left(\frac{n_1 b_1}{a_1} \right) [1 + 2a_t M^2(0) V a_1 / k] \right\} \times \exp \left\{ \frac{K_t V + (n_1 b_1 / a_1) M^2(0) V a_1}{kT} \right\}. \quad (2.25)$$

Ovaj zakon ima isti oblik kao $\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_B}{kT} \right)$, sa povećanom E_B i smanjenom τ_0 vrednošću.

- **slučaj jakih interakcija i/ili niskih temperatura.** Za $M^2 V a_1 / kT \gtrsim 4$ nema jednostavne aproksimacije zbog nepreciznosti modela na niskim temperaturama, gde τ postaje veoma sporo. Ipak, za $T \rightarrow 0$, $(E_B)_{int}$ ostaje konačno kada $\partial(E_B)_{int} / \partial T \rightarrow \infty$, što ide u prilog postojanju faznog prelaza u kolektivno stanje na nultoj temperaturi.

Sa porastom jačine dipolarnih interakcija, model predviđa porast temperature blokiranja T_B , kao i visine energetske barijere E_B . Širina distribucije energetskih barijera, a samim tim i relaksacionih vremena se sužava sa jačinom interakcija, a posebno sa opadanjem temperature što je u skladu sa očekivanim prelazom u kolektivno stanje na niskim temperaturama. Ovaj trend je proveren za čestice $\gamma - Fe_2O_3$ u polimeru [56]. Varijacija temperature blokiranja u zavisnosti od vremenskog prozora eksperimentalne tehnike (AC, Mössbauer) je tačno reprodukovana ovim modelom. Pa ipak, kolektivne osobine opservirane u mnogim interagujućim čestičnim sistemima nisu mogle biti opisane ovim modelom, već su pripisane efektima izmenschkih i superizmenschkih interakcija.

Određena ograničenja modela vezana su za korišćenu aproksimaciju u kojoj je neuređen raspored čestica zamenjen uređenim, što je ispravno samo u slučaju uske distribucije zapremina čestica V .

2.6.2.3 Morup-Tronc model Morup i Tronc su predložili model za slučaj slabih interakcija [57], koji predviđa suprotan trend, odnosno smanjenje T_B sa jačanjem interakcija. U ovom modelu međučestične interakcije uzrokuju interakciono polje koje je fluktuirajuće. Fluktuacija polja tretirana je nezavisno od relaksacije $\vec{\mu}$. Kako bi se razrešila očita kontradiktornost između predikcija dva modela, Morup je predložio postojanje dva moguća magnetna režima u interagujućim nanočestičnim sistemima, koja bi vodila suprotnim tendencijama za T_B . Na visokim temperaturama i/ili slabim interakcijama, T_B signalizira pojavu blokiranog stanja i opada sa jačanjem interakcija. Suprotno, na niskim temperaturama i/ili u slučaju jakih interakcija, ova temperatura je povezana sa procesom zamrzavanja,

odnosno sa prelazom u kolektivno niskotemperaturno stanje. U tom slučaju, T_B raste sa porastom jačine interakcija.

Ostali pokušaji modelovanja međučestičnih interakcija predstavljaju unapređenje modela za opis osobina dobijenih iz različitih vrsta eksperimenata [58]. Numeričke kalkulacije i Monte Carlo simulacije primenjene su na modelima interagujućih čestičnih sistema. U sistemu sa slučajnom orijentacijom osa anizotropije predviđeno je smanjenje koercitivnog polja H_c (a samim tim i energetske barijere) sa porastom jačine dipolarnih međučestičnih interakcija [59], što je i eksperimentalno potvrđeno kroz merenja histerezisa za sisteme različite koncentracije čestica C_v [60]. U slučaju čestica čiji momenti nisu slučajno orijentisani, javlja se i porast i opadanje H_c u zavisnosti od geometrijskog rasporeda čestičnih momenata [61]. Ovi rezultati su ukazali na činjenicu da porast ili snižavanje energetske barijere bitno zavisi od rasporeda magnetnih momenata u sistemu.

2.6.3 Efekti primenjenog polja

Ako se primeni magnetno polje H_{app} , javljaju se dva nejednaka minimuma u energiji anizotropije, što vodi pojavi dva vremena relaksacije τ_+ i τ_- (Odeljak 2.5.2.3). Deo magnetnih momenata je u srednjem blokiranoj dubljem minimumu zbog čega se može smatrati statičnim, dok preostali deo relaksira sa vremenom relaksacije τ , tj. $\tau_+ \gg \tau_- = \tau$.

Za 'statički' deo se javljaju dipolarne interakcije, pa je efektivno polje koje deluje na česticu H_{eff} različito od H_{app} (zavisi od zapreminske koncentracije C_v , oblika uzorka, pravca polja i magnitude statičkog dela). Poteškoće u određivanju efektivnog polja se javljaju usled zavisnosti H_{eff} od statičkog dela, koji sam zavisi od H_{eff} kroz vrednosti τ_+ i τ_- , za koje do sada ne postoje dobro utvrđeni izrazi.

Za deo koji 'relaksira', takođe se javljaju dipolarne interakcije i statistički model (Odeljak 2.6.2.2) može biti korišćen. Kako relaksira samo deo magnetnih momenata srednja energetska barijera $(E_B)_{int}$ je snižena, a vreme relaksacije τ skraćeno u odnosu na slučaj bez polja. Kompletna kalkulacija ovih efekata još uvek nije izvedena.

Još komplikovaniji efekti su očekivani u eksperimentima merenja termoremanentne (TRM) magnetizacije. Nakon ukidanja polja, sistem se nalazi van ravnoteže, dubina minimuma u

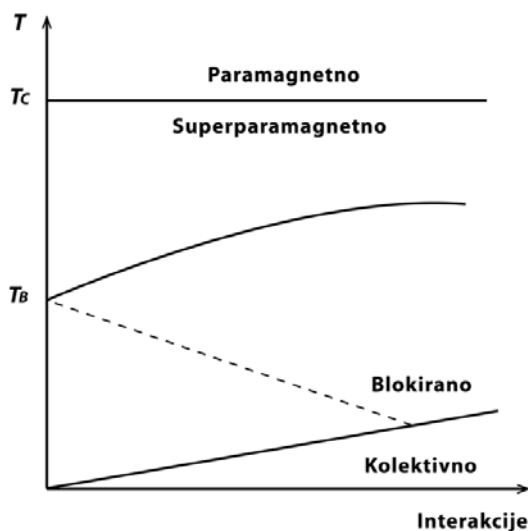
energiji anizotropije se menja sa vremenom, što simultano modifikuje efektivno polje H_{eff} . Kompletna kalkulacija i opis procesa ne postoji.

Gore opisani modeli omogućavaju početnu interpretaciju rezultata dobijenih različitim eksperimentalnim tehnikama i uz određene modifikacije mogu se primeniti i za slučaj izmenschkih (RKKY, super-izmenschkih i sl.) interakcija. Ipak, jednostavne pretpostavke korišćene u ovim modelima ne dozvoljavaju opisivanje kompleksnih osobina i fenomena koji se javljaju usled prisustva međučestičnih interakcija. Kako ponašanje jako interagujućih nanočestičnih sistema umnogome podseća na fenomenologiju uočenu kod magnetno neuređenih sistema, u interpretaciji eksperimentalnih rezultata često se mogu primeniti modeli razvijeni za spinska stakla. Pregled korisnih koncepata i modela dat je u Poglavlju 3 koje je posvećeno spinskim staklima.

2.6.4 Ponašanje sistema nanočestica u zavisnosti od stepena interakcija i temperature

Prethodna diskusija o ponašanju sistema interagujućih čestica sa promenom jačine interakcija i temperature, može se rezimirati kroz šematski prikaz na Slici 2.7. T_C i T_B su Curieva temperatura i temperatura blokiranja, respektivno. Temperatura blokiranja zavisi od eksperimentalne vremenske skale τ_m , te u tom smislu može biti pomerena ka višim ili nižim temperaturama. Po predikcijama Dormannovog modela, temperatura blokiranja raste sa jačinom interakcija, tako da snižavanjem temperature sistem iz superparamagnetnog prelazi u blokirano stanje, a potom kroz progresivno nehomogeno zamrzavanje momenata i u kolektivno stanje na jako niskim temperaturama. Pa ipak, u limitu jakih interakcija moguće je izostajanje blokiranog režima i pojava pravog termodinamičkog prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje. Slično bi se dogodilo ako temperatura na kojoj se javlja kolektivno stanje T_f raste brže sa interakcijama od T_B (jer proces blokiranja i proces kolektivnog zamrzavanja nisu vođeni istim pravilima), što je po Dormannovom modelu moguće za slučaj izmenschkih ili superizmenschkih interakcija. Po predviđanjima Morupovog modela, T_B se snižava sa jačanjem interakcija i za kritičnu jačinu interakcija blokirano stanje izostaje. Snižavanjem temperature sistem bi iz paramagnetnog prešao u superparamagnetno, a potom kroz pravi termodinamički prelaz u kolektivno, spinskim staklima slično stanje. Za razliku od superparamagnetnog režima u kome je relaksacija čestičnog momenta određena individualnom energetsom barijerom E_B , u kolektivnom stanju nije moguće odrediti E_B , već

samo E_{sys} , koja se odnosi na čitav sistem čestica. E_{sys} pokazuje višestruke minimume u faznom prostoru, slično energetsom pejzažu spinskih stakala [62].



Slika 2.7. Šematski dijagram za čestične sisteme sa međučestičnim interakcijama. Slučaj 1: temperatura blokiranja T_B raste sa jačinom interakcija (puna linija); Slučaj 2: temperatura blokiranja T_B opada sa jačinom interakcija (isprekidana linija). Ilustracija preuzeta iz lit. [13].

O načinu promene temperature blokiranja sa porastom jačine interakcija teško je suditi na osnovu eksperimentalnih rezultata iz više razloga:

- eksperimenti na čestičnim sistemima se uobičajeno izvode primenom dveju tehnika, merenjem magnetizacije nakon hlađenja u nultom polju (ZFC magnetizacija) i Mössbauerove spektroskopije. Za prvi eksperiment, vreme merenja τ_m nije dobro poznato, dok je u drugoj tehnici teško odrediti T_B zbog odsustva prihvaćenog modela za oblik linije u Mössbauerovom spektru tokom superparamagnetne relaksacije (Odeljak 2.8.5). Karakteristična vremena merenja τ_m ovih tehnika se veoma razlikuju ($\tau_m \cong 10^{-8}s$ za Mössbauerovu spektroskopiju i $\tau_m \cong 10^2 - 10^3s$ u magnetometriji, u merenju M_{ZFC}). Ovo vodi velikoj razlici u dobijenim T_B vrednostima, koja ne dozvoljava određivanje realne promene vremena relaksacije τ sa temperaturom.

- sinteza seta uzoraka u kojima se stepen međučestičnih interakcija kontrolisano menja predstavlja kompleksan zadatak. Promena T_B sa porastom interakcija ispitivana je na ferofluidima, gde se menjanjem koncentracija čestica menja stepen interakcija [63,64].

2.6.5 Stanje slično spinskim staklima

Zbog neuređenog rasporeda čestičnih momenata, osobine kolektivnog stanja najviše liče na osobine faze spinskog stakla.

U magnetno neuređenim sistemima arhetipskih spinskih stakala, prelaz u fazu spinskog stakla predstavlja pravi termodinamički prelaz sa kritičnim eksponentima i parametrom uređenja. Nelinearna susceptibilnost χ_{nl} kao parametar uređenja divergira na temperaturi prelaza. Promena temperature zamrzavanja sa τ_m je veoma mala, a niskotemperaturna faza je neergodična sa hijerarhijskom strukturom energetskog pejzaža u faznom prostoru [65], što je potvrđeno kroz relaksaciju termoremanentne magnetizacije (TRM) i aging eksperimente [66].

U slučaju interagujućih nanočestičnih sistema postoje dva moguća scenarija: postojanje pravog termodinamičkog prelaza ka kolektivnom stanju, odnosno fazi spinskog stakla ili progresivno nehomogeno zamrzavanje (ili blokiranje) kroz termalno aktiviran proces, koje može voditi kolektivnom stanju na niskim temperaturama.

Mnogi masivni materijali gde postoji neuređenost/frustracija interakcija (poput masivnih manganita) pokazuju osobine slične osobinama spinskih stakala: pik u susceptibilnosti (čiji se maksimum javlja na temperaturi koja zavisi od τ_m), ireverzibilnost u ZFC i FC magnetizacionim merenjima, eksponencijalnu promenu TRM sa vremenom. Međutim, kao i u slučaju čestičnih sistema, eksperimentalna potvrda svih navedenih osobina (posebno potvrda postojanja pravog termodinamičkog faznog prelaza), specifičnih za spinska stakla ipak izostaje. U tom smislu, termin 'spinskim staklima slični' (spin glass like) se odnosi na sisteme čije su osobine (interpretirane kao) posledica nepostojanja dugodometnog magnetnog uređenja, iako podrazumeva puno različitih slučajeva [67].

U slučaju sistema interagujućih čestica, predikcija temperature prelaza u kolektivno stanje je veoma komplikovana. Postoji nekoliko računa [68,69] koji daju različite procene, od mK do mnogo viših temperatura, reda veličine K .

2.7 Modelovanje eksperimentalnih rezultata

Pre diskusije samih eksperimenata, neophodno je postaviti logički okvir u kome se analiziraju opservirane pojave. Metoda analize dinamičkih fenomena, kao što su relaksacije magnetnih momenata, podrazumeva prethodno koncipiranje eksperimentalnih uslova i prepoznavanje mogućih situacija. U osmišljavanju eksperimentalnih procedura u kojima se meri promena magnetizacije sistema sa vremenom veoma je važno poznavanje načina relaksacije samog sistema. Drugim rečima, potrebno je ustanoviti da li sistem relaksira pri ponovljenom merenju na isti način, odnosno kako sistem relaksira nezavisno od eksperimenta. Postavlja se pitanje reproducibilnosti rezultata merenja izvedenog tokom Δt (da li je neophodno više puta meriti i usrednjavati), a ako je eksperimentalno vreme merne tehnike τ_m izjednačeno sa Δt , da li moguće u sukcesivnom merenju napraviti pauzu ne menjajući τ_m . Konačno, veoma je važno u kojoj meri samo merenje perturbuje relaksacioni proces. U zavisnosti od uslova eksperimenta, relaksacioni proces i vreme relaksacije karakteristično za proces se mogu menjati.

Za ispravnu interpretaciju eksperimentalno opserviranog ponašanja veoma je važno da li je sistem u termodinamičkoj ravnoteži ili van nje. U slučaju postojanja dva neekvivalentna minimuma u energiji anizotropije, smatra se da je termodinamička ravnoteža postignuta ako su populisanosti M^+ i M^- proporcionalne vremenima relaksacije τ^+ i τ^- , respektivno. Ako su dva minimuma ekvivalentna, $\tau^+ = \tau^-$ i populacije moraju biti jednake. Ravnoteža je uvek postignuta ako opstane samo jedan minimum. Uopšteno, mogu se razmatrati dva slučaja:

i) Sistem u termodinamičkoj ravnoteži. Situacija termodinamičke ravnoteže se obično eksperimentalno realizuje primenom srednjih i jakih spoljašnjih polja (kada opstaje samo jedan minimum) ili u eksperimentima merenja FC i ZFC magnetizacije kada je vreme merenja Δt mnogo duže od vremena relaksacije τ^+ ($\Delta t \gg \tau^+ > \tau^-$) koje se odnosi na česticu najveće zapremine u sistemu. U ovom slučaju, povećanje Δt neće promeniti rezultat.

Ako je $\Delta t \ll \tau^+$, rezultat zavisi od načina merenja parametra u eksperimentu i mogućih promena merenog parametra. Kako je moguća varijacija parametra ili na τ^- skali (na primer prostorna orijentacija magnetnog momenta $\vec{\mu}$) ili na vremenskoj skali $\tau_p \ll \Delta t$ (slučaj vibracija $\vec{\mu}$ u potencijalnoj jami), moraju se razmatrati usrednjene vrednosti. Ova situacija odgovara merenjima na niskim temperaturama, tipično AC merenjima susceptibilnosti, Mössbauerovoj spektroskopiji, eksperimentima neutronske rasejanja na malim uglovima.

Za $\Delta t \approx \tau^+$ (ili τ^-), javljaju se kompleksni fenomeni. U ovom slučaju neophodno je uraditi određenu analizu u zavisnosti od primenjene tehnike.

ii) **Sistem van termodinamičke ravnoteže; relaksacioni režim se menja sa vremenom.** Ovaj slučaj se eksperimentalno realizuje kada se sistem koji je inicijalno u ravnotežnom stanju, menjanjem početnih uslova, izbacila iz ravnoteže. Ovakva situacija se tipično dešava u FC i ZFC eksperimentima, a najčešće u merenjima termoremanentne magnetizacije. U TRM eksperimentu, sistem se inicijalno hladi u primenjenom polju (stanje termodinamičke ravnoteže, energija anizotropije ima dva nejednako populisana minimuma) do određene temperature, na kojoj se primenjeno magnetno polje ukida. Promena u vrednosti magnetizacije detektuje se samo ako novi set relaksacionih vremena nije duži od ukupnog vremena merenja. Ova promena zavisi od inicijalnog stanja sistema, njegove varijacije (npr. sa temperaturom ili brzinom hlađenja) pre ukidanja polja, tokom vremena potrebnog za promenu eksperimentalnih uslova i konačno od načina njegove promene u novim uslovima. Za modelovanje rezultata dakle, neophodno je pažljivo analizirati sve procese koji utiču na mereni parametar.

2.7.1 Field-cooled i Zero-Field-cooled režimi merenja

Eksperimenti merenja magnetizacije u funkciji temperature, hlađenjem u polju (FC) i hlađenjem bez polja (ZFC) su veoma značajni za uočavanje superparamagnetnih osobina. Iako jednostavni, ovi eksperimenti ukazuju na ireverzibilne osobine ispod određene temperature i omogućavaju grubu procenu srednje temperature blokiranja T_B . Iz analize krivih $M_{ZFC}(T)$ i $M_{FC}(T)$ može se puno saznati o distribuciji energetske barijere i odgovarajućoj distribuciji veličina čestica, magnetnom stanju čestica i međučestičnim interakcijama.

2.7.1.1 Zero-Field-cooled magnetizacija (M_{ZFC}) Uobičajeni eksperimentalni postupak podrazumeva hlađenje uzorka bez primene polja sa temperature gde su sve čestice u superparamagnetnom stanju do najniže temperature merenja T_{min} . Potom se primenjuje polje i meri magnetizacija tokom zagrevanja.

Kod superparamagnetnih nanočestičnih sistema M_{ZFC} se uvek menja na isti način [70,71]. Na veoma niskim temperaturama, kada su svi $\vec{\mu}$ blokirani:

$$M_{ZFC} = \mu^2 H_{eff} / 3KV, \quad (2.26)$$

gde je H_{eff} polje koje oseća pojedinačna čestica. Sa povećanjem temperature, M_{ZFC} raste i dostiže maksimum za T_{max} (u vezi sa T_B). Potom M_{ZFC} opada i nakon određene temperature ireverzibilnosti T_{irr} pokazuje osobine svojstvene superparamagnetnom stanju.

U superparamagnetnom stanju, M_{ZFC} je opisana poznatim izrazom, uz zanemarivanje postojanja distribucije veličina, anizotropija i međučestičnih interakcija (tako da je $H_{eff} = H_{app}$):

$$M_{ZFC} = N\mu\mathcal{L}\left[\frac{\mu H_{app}}{kT}\right], \quad (2.27)$$

gde je \mathcal{L} Langevinova funkcija, koja se za $\mu H_{app}/kT < 1$ redukuje na $M_{ZFC} = \frac{N\mu^2 V}{3kT} H_{app}$. Ova jednačina predstavlja veoma grubu aproksimaciju, pošto su parametri realnog uzorka zanemareni.

Za male vrednosti polja H ($\mu H_{eff}/kT \ll 1$), Chantrell i saradnici [72] su izveli izraz:

$$M_{ZFC} = \frac{\mu^2 H_{app}}{VKT} \left[\cos^2 \psi + \frac{1}{2} (1 - 3\cos^2 \psi) \left(1 - \frac{I_2}{I_0} \right) \right] + \varepsilon(H_{app}^3), \quad (2.28)$$

sa $\frac{I_2}{I_0} = \frac{1}{\alpha} \left[-\frac{1}{2} + \frac{\exp(\alpha)}{I(\alpha)} \right]$ i $\alpha = \frac{KV}{kT}$, $I(\alpha) = \int_{-1}^{+1} \exp[\alpha x^2] dx$, a ψ je ugao između $\overrightarrow{H_{app}}$ i pravca ose lake magnetizacije.

Promena temperature T_B u zavisnosti od primenjenog polja može se računati primenom modela Dormann-Fiorani-El Yamania [73] koji je dao dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

2.7.1.2 Field-cooled magnetizacija (M_{FC}) Postupak merenja FC magnetizacije sličan je ZFC proceduri s tim što se hlađenje izvodi uz primenu polja H_{app} . Magnetizacija se potom meri pri zagrevanju u istom primenjenom polju.

Na visokim temperaturama, kada je sistem u superparamagnetnom režimu, M_{FC} kriva se poklapa sa M_{ZFC} krivom. Sa snižavanjem temperature, ispod temperature ireverzibilnosti T_{irr} , M_{FC} i M_{ZFC} krive se razdvajaju. U slučaju neinteragujućeg nanočestičnog sistema kriva M_{FC} će nastaviti sa rastom sve do najnižih temperatura merenja, dok će u slučaju prisutnih interakcija u sistemu M_{FC} ispod određene temperature T_{sat} saturisati. Slab maksimum u M_{FC}

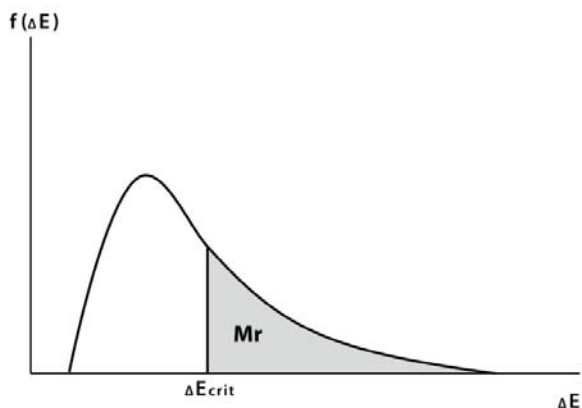
se može javiti ukoliko se razlikuju brzine hlađenja i zagrevanja u eksperimentu [74,75]. Chantrell i saradnici su primenom Monte-Carlo modela pokazali da se maksimum u FC magnetizaciji može javiti kao posledica dipolarnih interakcija između čestica [76]. U odsustvu distribucije energetske barijere tri temperature T_{irr} , T_{max} i T_{sat} se izjednačavaju.

Po modelu Chantrella i Wohlfartha [77], na temperaturama višim od T_B sistem interagujućih čestica je u termalnoj ravnoteži, a M_{FC} se ponaša po superparamagnetnom zakonu, poput M_{ZFC} . Snižavanjem temperature, pri prolasku kroz temperaturu blokiranja, ravnotežna magnetizacija biva zamrznuta i ispod T_B ostaje konstantna i jednaka $(M_{FC})_{max}$. Kako je na ovim temperaturama sistem van termodinamičke ravnoteže, promena M_{FC} bi se mogla uočiti za dovoljno dugo vreme opserviranja.

2.7.2 Remanentna magnetizacija i koercitivno polje

Remanentna magnetizacija M_r i polje obrtanja (polje potrebno za obrtanje magnetizacije, povezano sa koercitivnim poljem H_c) su često istraživani kao najvažniji parametri materijala za primene u uređajima za magnetne zapise. Sa druge strane, poznavanje ovih parametara u čestičnim sistemima može doprineti razumevanju relaksacije magnetnih momenata.

U ansamblu neinteragujućih čestica (u spoljašnjem polju i na $T < T_B$) remanentna magnetizacija se javlja kao posledica činjenice da neki od obrnutih čestičnih momenata ne mogu da se vrate u inicijalni položaj (ponovnim preskakanjem energetske barijere) bez pomoći primenjenog polja ili povišene temperature. Posledično, merena remanentna magnetizacija vezana je za distribuciju energetske barijere kao $M_r = M_s \int_{\Delta E_c}^{\infty} f(\Delta E) d\Delta E$, gde je ΔE_c kritična vrednost energetske barijere, povezana sa karakterističnom zapreminom za superparamagnetnu relaksaciju (Slika 2.7.) [17]. Na datoj temperaturi i za dato primenjeno polje, samo čestice čija je energetska barijera veća od kritične, odnosno one koje se nalaze u blokiranom režimu, daju doprinos izmerenoj remanentnoj magnetizaciji.



Slika 2.8. Šematski prikaz distribucije energetske barijere (poreklo remanentne magnetizacije), adaptirana ilustracija iz lit. [17].

2.7.2.1 Termoremanentna magnetizacija

Termoremanentna magnetizacija (TRM) se meri primenom sledećeg protokola: uzorak se hladi sa temperature koje je viša od maksimalne temperature blokiranja u sistemu (odgovara blokiranju čestica najveće zapremine) do temperature merenja T_m (ispod temperature blokiranja ili zamrzavanja) u primenjenom magnetnom polju. Na T_m se primenjeno magnetno polje ukida, a magnetizacija meri u funkciji vremena. Krive termoremanentne magnetizacije opadaju sa vremenom, a mogu se snimati i primenom AC oscilujućeg polja (anhysteretic remanence [78]) što je često u studijama vezanim za razvoj magnetnih memorija. Vrednosti TRM magnetizacije (pre i posle ukidanja polja) zavise od magnetnog polja primenjenog tokom hlađenja i stepena interakcija u sistemu [79].

Vremenska zavisnost. Za individualnu česticu Néel je predvideo eksponencijalno opadanje remanentne magnetizacije [1,80]:

$$M_r(t) = M_r(0) \exp(-t/\tau), \quad (2.29)$$

gde se relaksaciono vreme τ ponaša po Néel-Arrhenius zakonu [$\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$], a proces obrtanja magnetizacije je termalno aktiviran mehanizam. Za ansambl čestica sa distribucijom veličina $P(V)$, koja implicira postojanje distribucije energetske barijere:

$$\bar{M} = \frac{1}{Z} \int_0^\infty M(0) \exp[-t/\tau(V)] V P(V) dV, \quad (2.30)$$

$$\text{sa } Z = \int_0^\infty V P(V) dV.$$

Brzina relaksacije je data sa:

$$S = -\frac{1}{M(0)} \frac{dM}{d(\ln t)} \sim P(V). \quad (2.31)$$

U prvoj aproksimaciji S prati ponašanje distribucije $P(V)$.

TRM relaksacione krive su veoma često analizirane primenom logaritamskog zakona [81,82] $TRM(t) = C - S \ln(t/t_0)$, iako za to ne postoji fizičko opravdanje [17]. Logaritamska zavisnost se može javiti samo tokom veoma kratkih intervala vremena merenja, pa se posledično u merenjima koja obuhvataju nekoliko dekada vremena javljaju jasna odstupanja [17,83]. Ova odstupanja zavise od tipa distribucije energetskih barijera, vrednosti magnetnog polja i jačine međučestičnih interakcija.

Teorijski pokušaji da se zavisnost $TRM(t)$ opiše odgovarajućom funkcionalnom formom, u kojoj bi korišćeni parametri imali fizičko značenje javili su se u istraživanjima kompleksne, spore relaksacije spinskih stakala [17,84]. U ovim magnetno neuređenim sistemima, dinamika atomskih spinskih momenata je hijerarhijski uslovljena, a odgovarajući opis merene $TRM(t)$ u širokom intervalu vremena dobijen je korišćenjem 'stretched exponential' forme [85-87]:

$$M_r(t) = M_r(0) \exp(-(t/\tau)^{1-n}), \quad (2.32)$$

gde je parametar n povezan sa brzinom relaksacije. Ovaj teorijski pristup može biti adekvatno primenjen i u slučaju interagujućih čestičnih sistema [88-90].

Labarta, Iglesias i saradnici [91,92] su predložili proceduru skaliranja koja dozvoljava da se aktuelno vreme relaksacionih merenja produži na značajno duži interval. Eksperimentalne TRM krive (merene na različitim temperaturama T_m), predstavljene u zavisnosti od varijable skaliranja $T \ln(t/\tau_0)$, se odabirom odgovarajuće vrednosti τ_0 dovode na jedinstvenu master krivu. U skladu sa varijablom definisana je brzina relaksacije (magnetna viskoznost) kao $S = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{d(T \ln(t/\tau_0))}$. Skaliranje je potvrđeno u sistemima spinskih stakala [93] i nanočestičnim sistemima sa različitim intenzitetom interakcija [12,92,94]. Eksperimentalne master krive su fitovane na teorijsku krivu, gde je uzeto da je funkcija distribucije energetskih barijera suma dve log-normal funkcije [92].

Sampaio i saradnici [95] su razvili model za interpretaciju eksperimenata vezanih za magnetnu viskoznost $S(H, T)$ na niskim temperaturama, izvedenih na česticama barijum

ferita. Njihov model, uzimajući u obzir veličinu čestica i distribuciju polja obrtanja, opisuje niskotemperatursku zavisnost kao $S(H, T) \propto HT^{1/2}$.

Efekat starenja. Efekat starenja ('aging effect') se može ispitivati kroz relaksaciju TRM magnetizacije ukoliko se tokom eksperimentalne procedure uzorak zadrži neko vreme t_w (vreme čekanja) na temperaturi T_m , pre ukidanja magnetnog polja. Starost sistema je definisana kao ukupno vreme (t_a) koje je prošlo od kada je sistem brzo ohlađen u blokirano stanje. Rezultati 'aging' eksperimenata u jako interagujućim nanočestičnim sistemima pokazuju da su TRM magnetizacija i brzina relaksacije S osetljive na magnetotermalnu istoriju. Ovaj fenomen prvi put je uočen od strane Lundgrena i saradnika u sistemima spinskih stakala (*CuMn*) [96], gde je brzina relaksacije S pokazivala maksimum na $t = t_w$ [97,98]. Efekat starenja opserviran je i u merenjima AC susceptibilnosti [97-100]. U spinskim staklima, postojanje hijerarhijske organizacije brojnih energetskih minimuma u faznom prostoru je odgovorno za opservirano ponašanje, koje je interpretirano kao spora evolucija sistema iz lokalnog minimuma energije, u kojem je bio zarobljen nakon hlađenja, u neki drugi energetski blizak minimum. U sistemu interagujućih čestica hijerarhijska organizacija energetskih minimuma nije potvrđena, iako postojanje raspodele relaksacionih vremena ukazuje na postojanje raspodele energetskih minimuma.

Modeli razvijeni za opis relaksacije TRM magnetizacije i efekta starenja u sistemima spinskih stakala primenljivi su na jako interagujuće nanočestične sisteme. Pregled modela korišćenih u ovoj doktorskoj disertaciji dat je u Poglavlju 3, posvećenom spinskim staklima.

2.7.2.2 Relaksacija ZFC magnetizacije

Eksperimentalna procedura merenja relaksacije ZFC magnetizacije podrazumeva hlađenje uzorka u nultom magnetnom polju, sa temperature koje je viša od maksimalne temperature blokiranja u sistemu do temperature merenja T_m , gde se primenjuje probno magnetno polje, a magnetizacija meri u funkciji vremena. Rezultati na nanočestičnim sistemima su pokazali da brzina relaksacije $S \sim dM/dlnt$ zavisi od t_w slično kao u spinskim staklima [101-103].

U slučaju veoma sporog hlađenja u nultom polju do temperature T_m , može se smatrati da je sistem u stanju termodinamičke ravnoteže, pa je ovaj eksperimentalni postupak veoma pogodan za ispitivanje efekata starenja.

Merenje vremenske zavisnosti remanentne magnetizacije (TRM i ZFC) predstavlja jedan od načina za ispitivanje dinamičkog ponašanja čestičnih sistema i za proučavanje mehanizama obrtanja magnetizacije. Pa ipak, interpretacija eksperimentalnih rezultata je veoma teška zbog kompleksnosti realnih čestičnih sistema (uticaji veličine, oblika, distribucije međučestičnih rastojanja, slučajne distribucije osa lake magnetizacije, postojanja međučestičnih interakcija, površinskih efekata i sl.)

Krive remanentne magnetizacije su veoma osetljive na efekte međučestičnih interakcija. Većina do sad razvijenih teorijskih modela ne uzima u obzir postojanje međučestičnih interakcija, kao ni njihov doprinos ukupnoj energiji anizotropije. Upravo zbog toga, u budućnosti je neophodno uložiti dodatni napor kako bi se sa teorijskog stanovišta interpretirale remanentne krive realnih sistema čestica.

2.7.3 Koercitivno polje

Koercitivno polje H_c je važan parametar u materijalima koji se koriste za magnetno zapisivanje, pošto ono određuje polje obrtanja (switching field) neophodno za obrtanje magnetizacije. Na niskim temperaturama, gde su svi čestični momenti $\vec{\mu}$ blokirani, H_c je jednako vrednosti koja je očekivana za monodomene. U slučaju jednoosne simetrije $H_c = K/M_s$, gde je K ukupna konstanta anizotropije, a M_s saturaciona magnetizacija. Na visokim temperaturama, gde svi $\vec{\mu}$ fluktuiraju sa vremenom relaksacije koje je kraće od vremena merenja, $H_c = 0$. Za temperature između ova dva granična slučaja, H_c može biti izračunato prema izrazu $H_c = H_{c0} \left[1 - \sqrt{(V_p/V)} \right] = H_{c0} \left[1 - \sqrt{(T/T_B)} \right]$, gde je T_B temperatura blokiranja čestice za odgovarajuće τ_m , a V_p zapremina čestice kojoj odgovara T_B [104]. Za slučajnu distribuciju osa lake magnetizacije dobijen je aproksimativan izraz $H_c \cong H_{c0}(1 - V_p/V)$ [105].

Na osnovu proračuna čitave histerezisne petlje izvedenog za slučajno orijentisane ose lake magnetizacije dobijen je izraz [106]:

$$H_c = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{V_p}{V} \right)^{0.77} \right]. \quad (2.33)$$

2.7.4 AC susceptibilnost

Dinamička ili AC susceptibilnost se definiše kao odgovor magnetizacije materijala na malu promenu magnetnog polja, odnosno kao: $\chi_{AC} = \frac{dM}{dH}$. U opštem slučaju, polje generisano naizmeničnom strujom (AC) predstavljeno je jednačinom:

$$H(t) = H_0 + h\cos(\omega t), \quad (2.34)$$

gde je H_0 konstantno polje (može biti nulto), $\omega = 2\pi\nu$ angularna frekvencija AC polja, a h amplituda AC polja. Magnetni odgovor sistema na polje $H(t)$ može se predstaviti kao [107]:

$$M(t) = M_0 + m\cos(\omega t - \theta) = M_0 + \chi h e^{i\omega t}, \quad (2.35)$$

gde je M_0 ravnotežna magnetizacija koja se javlja usled primene konstantnog polja H_0 , θ je fazni ugao koji opisuje kašnjenje magnetnog odgovora u odnosu na polje, a χ predstavlja AC susceptibilnost.

AC susceptibilnost je kompleksna veličina $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$, gde je χ' realna, a χ'' imaginarna komponenta. Zavisnost χ' od angularne frekvencije polja ω naziva se magnetna disperzija. Komponenta χ'' proporcionalna je energiji koju uzorak apsorbuje od polja, pa otuda naziv magnetna apsorpcija. Energija apsorbovana u jedinici vremena po jedinici zapremine uzorka data je izrazom $W = \frac{\omega}{2\pi} \int H dM = \frac{\omega}{2} \chi'' h^2$ (integracija obuhvata jedan ciklus AC polja) [16]. Magnetna apsorpcija uzrokovana je relaksacionim efektima (spin-fononska relaksacija u kristalima, spin-spin relaksacija u nanočestičnim sistemima, pomeranje domenskih zidova u jakim magneticima i slično) i odgovorna je za fazni pomeraj θ između magnetizacije i polja.

Merenja AC susceptibilnosti na različitim frekvencijama ν (obično u intervalu $10 - 10^4$ Hz, koji se može proširiti od 10^{-4} Hz do 10^8 Hz) predstavljaju veoma korisnu tehniku za proučavanje dinamičkih osobina magnetnih nanočestica, jer obuhvataju veoma veliki interval vremena merenja τ_m . Još jedna prednost AC tehnike se ogleda u činjenici da primena malih amplituda h oscilujućeg polja dozvoljava merenje susceptibilnosti sistema bez perturbovanja sistema spoljašnjim poljem. Zbog načina merenja AC susceptibilnosti (Odeljak 4.8), mereni odgovor čestičnog sistema na AC polje određen je momentima koji mogu da prate varijaciju polja. Kako je amplituda korišćenog AC polja mala, energetska barijera je veoma malo

modifikovana poljem (promena je proporcionalna H^2), pa se izraz za vreme relaksacije τ u odsustvu primenjenog polja (Odeljak 2.5.2.1) može koristiti kao dobra aproksimacija.

Merenje AC susceptibilnosti veoma je važno u ispitivanju spinskih stakala, pošto tehnika neutronske difrakcije nije primenljiva na ovim sistemima. Na temperaturi termodinamičkog prelaza, u realnoj komponenti χ' se pojavljuje oštar maksimum 'λ' oblika, čija je frekventna zavisnost opservirana na frekvencijama ispod kHz (kod feromagnetnih materijala frekventna zavisnost susceptibilnosti javlja se tek u MHz opsegu frekvencija).

U nanočestičnim sistemima se frekventna zavisnost maksimuma opaža u obe komponente χ' i χ'' (temperatura maksimuma T_p krive χ' se pomera ka višim temperaturama sa porastom frekvencije, a njena magnituda opada). Frekventni pomeraj T_p moguće je opisati Vogel-Fulcher formulom $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_p - T_0)}\right)$ i tako dobiti informacije o aproksimativnoj vrednosti konstante τ_0 , srednjoj vrednosti energetske barijere E_a , kao i jačini magnetnih interakcija koje su opisane parametrom T_0 . Frekventno-zavisna susceptibilnost ukazuje na termodinamički neravnotežnu situaciju, koja se i očekuje ulaskom sistema u blokirano ili zamrznuto stanje u blizini T_p . Za neinteragujuće sisteme ova zavisnost je zadovoljavajuće opisana Néel-Arrhenius zakonom (Odeljak 2.5.2.1) [108,109].

Nekoliko studija je posvećeno preciznom određivanju τ_0 za neinteragujuće magnetne čestice kroz merenje AC susceptibilnosti u širokom frekventnom opsegu [110]. Teorijska predviđanja za feromagnetne čestice daju vrednost τ_0 između 10^{-9} i 10^{-11} s, dok su za antiferomagnetne čestice očekivane manje vrednosti ($10^{-12} - 10^{-13}$ s) [111].

Gittleman i saradnici [71] su razvili teorijski model za opis ponašanja AC susceptibilnosti u sistemu izolovanih, neinteragujućih jednodomenskih čestica sa distribucijom veličina, čije su ose lake magnetizacije slučajno orijentisane. U ovom pristupu zasebno je razmatrano ponašanje komponente χ' u superparamagnetnoj oblasti i oblasti blokiranja momenata. Primenom modela moguće je dobiti informacije o raspodeli veličina čestica (visokotemperaturska analiza) i efektivnoj konstanti anizotropije (niskotemperaturska analiza). Moguće je izračunati temperaturu maksimuma u χ' , koja se po ovom modelu razlikuje za $\sim 10\%$ u odnosu na T_B (računatu za uslov $\tau = \tau_m$).

U slučaju jako interagujućih nanočestičnih sistema moguće je primeniti različite modele dinamičkog skaliranja χ'' [47,112,113] i statičkog skaliranja nelinearne susceptibilnosti

[114], razvijene za spinska stakla. Na osnovu skaliranja se može zaključivati o distribuciji relaksacionih vremena u sistemu ili prirodi i postojanju termodinamičkog prelaza.

2.7.5 Relaksacija sistema čestica u prisustvu AC magnetnog polja

Termodinamički model za opis relaksacije magnetnog sistema u prisustvu oscilujućeg magnetnog polja izveden je od strane Casimir i du Pre [115]. Iako je originalno razvijen za opis relaksacionog procesa spin-rešetka, pristup može biti korišćen u analizi bilo koje vrste relaksacionog procesa. Razmatranjem promene entropije sistema izveden je izraz za kompleksnu susceptibilnost, kao i njen realni i imaginarni deo [16, 116]:

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + i\omega\tau_c}, \quad (2.36)$$

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + \omega^2\tau_c^2}, \quad (2.37)$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_0 - \chi_s) \frac{\omega\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}. \quad (2.38)$$

χ_0 predstavlja izotermalnu susceptibilnost, odnosno susceptibilnost pri nultoj frekvenciji magnetnog polja, a χ_s adijabatsku susceptibilnost, odnosno susceptibilnost u limitu visokih frekvencija oscilujućeg polja [117,118].

Spin-spin relaksacioni procesi u nanočestičnim sistemima su magnetno-dipolarnog tipa. Kako svaki magnetni moment oseća rezultujuće polje okolnih momenata, slučajno orijentisanih u prostoru, ne postoji specifična frekvencija za precesiju u polju, već se javlja raspodela frekvencija. Aproksimativno vreme relaksacije u ovoj vrsti relaksacionog procesa je $\tau \approx 10^{-10}$ s. U tom smislu, pristup Casimira i du Prea je modifikovan u okviru Cole-Cole modela sa ciljem da opiše slučaj kada postoji više relaksacionih vremena, odnosno distribucija relaksacionih vremena. Cole-Cole model se može smatrati i magnetnim analogonom Debyeve teorije, koja je razvijena za potrebe opisa frekventne zavisnosti dielektrične konstante u polarnim tečnostima. U okviru ovog modela, magnetna susceptibilnost je data izrazom [119]:

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}}, \quad (2.39)$$

gde je τ_c karakteristično vreme relaksacije, a parametar α uzima vrednosti od 0 do 1.

Od suštinske važnosti je da se ovim pristupom može modelovati raspodela relaksacionih vremena u čestičnom sistemu. U okviru modela predložena je funkcija distribucije relaksacionih vremena kao:

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\frac{\tau}{\tau_c})] - \cos(\alpha\pi)}. \quad (2.40)$$

Parametar α ovde dobija svoje fizičko značenje kao mera širine distribucije relaksacionih vremena [120]. U monodisperznom ansamblu neinteragujućih superparamagnetnih čestica (Debye model), α ima vrednost 0.

Dekomponovanjem jednačine (2.39) dobijaju se izrazi za realnu $\chi'(\omega)$ i imaginarnu $\chi''(\omega)$ susceptibilnost:

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \left(1 - \frac{\sinh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]} \right), \quad (2.41)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \left(1 - \frac{\sin\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]} \right). \quad (2.42)$$

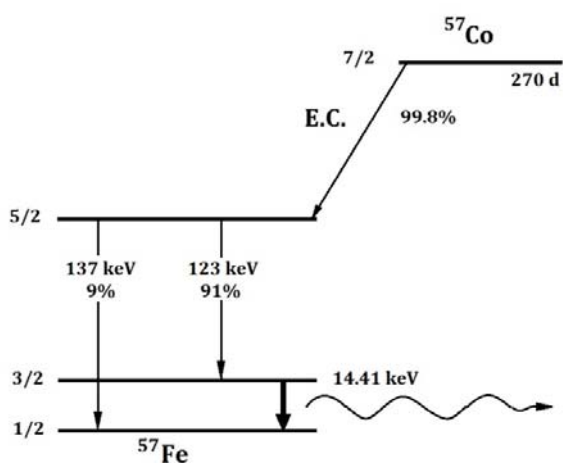
Zavisnost $\chi''(\chi')$ data je kroz jednačinu cirkularnog luka (Cole-Cole ili Argand grafik):

$$\chi''(\chi') = -\frac{\chi_0 - \chi_s}{2tg\left[\left(1-\alpha\right)\frac{\pi}{2}\right]} + \sqrt{(\chi' - \chi_s)(\chi_0 - \chi') + \frac{(\chi_0 - \chi_s)^2}{4tg^2\left[\left(1-\alpha\right)\frac{\pi}{2}\right]}}. \quad (2.43)$$

Merenja AC susceptibilnosti za različite frekvencije predstavljaju jedan od najmoćnijih načina za proučavanje dinamičkih osobina magnetnih čestičnih sistema. Mogućnost merenja u veoma velikom vremenskom prozoru, samo promenom frekvencije AC polja, a korišćenjem potpuno iste eksperimentalne tehnike, čini ovu metodu jedinstvenom. Ovo je veoma važno, jer ni jedno poređenje rezultata tehnika koje imaju različito vreme merenja nije jednostavno, a pogotovo u slučaju široke raspodele veličina čestica, odnosno raspodele relaksacionih vremena. Analiza frekventne zavisnosti susceptibilnosti i položaja maksimuma (T_{max}) dozvoljava proveru modela koji opisuju temperatursku zavisnost relaksacionog vremena, kao i određivanje τ_0 i srednje energetske barijere. Sa druge strane, detaljnom analizom AC susceptibilnosti primenom Cole-Cole formalizma moguće je dobiti bolji uvid u dinamiku čestičnih sistema, uz sagledavanje relativnih učinaka različitih procesa koji doprinose ukupnoj relaksaciji sistema.

2.8 Mössbauerova spektroskopija

Radeći na svojoj doktorskoj tezi kod profesora Maier-Leibnitza u Heidelbergu, Rudolf L. Mössbauer je 1957. godine otkrio bezuzmačnu nuklearnu rezonantnu apsorpciju gama zraka, sada poznatu kao Mössbauerov efekat. Originalni eksperiment bio je vezan za nuklearnu fluorescenciju gama zračenja kod ^{191}Ir [121]. Spektroskopskom tehnikom, razvijenom na osnovu ovog efekta mogu se detaljno izučavati hemijske, strukturne i magnetne osobine materijala. Zbog dobro definisane energije γ zraka koja omogućava detekciju malih promena energije, pomoću Mössbauerovog efekta takođe je moguće proučavati statičke i dinamičke hiperfine interakcije. S obzirom da je osetljiva na kristalografsko okruženje atoma gvožđa u materijalu, Mössbauerova tehnika je pogodna za ispitivanje atoma na površini materijala ili strukture čestica u nanomaterijalima [122-125]. Mössbauerov efekat opserviran je za oko 100 prelaza, u oko 80 nuklida, u skoro 50 različitih elemenata, a energija korišćenih gama zraka je 10 – 100 keV. Najčešće korišćen izotop u Mössbauerovoj spektroskopiji je ^{57}Co koji se zahvatom elektrona raspada u ^{57}Fe uz emisiju gama zraka energije $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$, Slika 2.9. Široka primena izotopa ^{57}Fe ne javlja se samo zbog favorizujućih nuklearnih parametara (dugoživeće pobuđeno stanje izotopa, niska energija gama zračenja, odgovarajuća izotopska zastupljenost i konverzioni koeficijent), već i zbog činjenice da je gvožđe često u prirodi i prisutno u mnogim tehnološki važnim materijalima. Primena tehnike je ograničena na čvrsta tela ili zamrznute tečnosti koje sadrže Mössbauerov izotop.



Slika 2.9. Šema raspada ^{57}Co , adaptirano iz [125]

Tokom emisije gama kvanta, deo energije se može izgubiti kroz proces pobuđivanja vibracionog stanja rešetke. U ovom slučaju energija gama kvanta biće redukovana za

vrednost $n\hbar\omega_p$, gde je $n = 0,1,2,3 \dots$, a ω_p vibraciona frekvencija atoma rešetke reda veličine 10^{13} s^{-1} . Iako bi na ovaj način redukovana energija bila nedovoljna za rezonantnu apsorpciju od strane drugog jezgra, ipak postoji određena verovatnoća f (bezužmačna frakcija) da se gama zrak emituje bez gubitka energije. U tom slučaju gama kvant može biti rezonantno apsorbovan od strane istog Mössbauer izotopa (^{57}Fe) u apsorberu, s tim da je verovatnoća za ovakvu apsorpciju proporcionalna f frakciji atoma u apsorberu. Da bi se dobile velike vrednosti f , energija gama zračenja mora biti niska, a vibraciona amplituda mala (tj. temperatura ne sme biti previsoka). Bezuzmačna frakcija je temperaturno zavisna kao $f = \exp\left(-\frac{E_r}{\hbar\omega_p} \coth\left(\frac{\hbar\omega_p}{2k_B T}\right)\right)$, gde je E_r energija uzmarka [126,128].

Postizanje rezonantne apsorpcije ometeno je i malim pomerajima hiperfinskih nivoa jezgara gvožđa usled uticaja kristalnog okruženja u apsorberu. Kako ove varijacije po redu veličina odgovaraju Dopplerovim pomerajima energije pri sporom kretanju izvora, energija gama zraka se podešava relativnim pomeranjem radioaktivnog izvora u odnosu na apsorber (ili obrnuto). U tipičnom Mössbauerovom eksperimentu postoji oscilujući izvor sa izotopom roditelja (^{57}Co za ^{57}Fe), stacionaran apsorber (uzorak) i detektor. U zavisnosti od brzine kretanja izvora, energija γ -zraka se menja kao $E(v) = E_\gamma \left(1 + \frac{v}{c}\right)$, gde je v brzina izvora, a c brzina svetlosti. Pomeranje izvora brzinom od $1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ka uzorku, povećaće energiju fotona za $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Snimljeni spektar prikazuje odbroj γ -zraka (relativna apsorpcija) u funkciji brzine izvora. Oblik linija u snimljenom apsorpcionom spektru je Lorentzian poluširine 2Γ , koja za ^{57}Fe iznosi 0.19 mm/s ('prirodna' poluširina) [126,127]. U eksperimentu obično dolazi do širenja linija, što može biti posledica nehomogenosti i efekta debljine realnih uzoraka, samoapsorpcije u izvoru, vibracija koje se javljaju usled loše podešenog Mössbauerovog sistema i slično. Širenje linija, ali i odstupanje od Lorentzovog oblika, može se javiti kao posledica dinamičkih fenomena poput fluktuiranja hiperfinskih interakcija (u blizini kritičnih temperatura ili kao posledica relaksacionih procesa [128-130]) ili difuzije atoma ili molekula u materijalu [128]. Ukupna apsorpcija je vezana za koncentraciju atoma gvožđa u apsorberu i njihovu bezuzmačnu frakciju. Broj, pozicija, relativni intenziteti i oblik apsorpcionih linija predstavljaju karakteristike spektra, koje zavise od različitih hiperfinskih interakcija između jezgra gvožđa i njegove okoline.

Primena Mössbauerove spektroskopije u istraživanju materijala zasnovana je na činjenici da su nuklearne energije ekscitovanih i osnovnih stanja perturbovane električnim i magnetnim

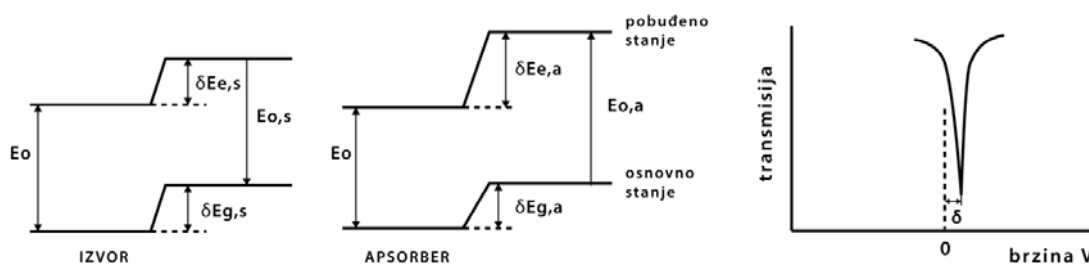
poljima, koja deluju na jezgro gvožđa. Merenjem ovih malih pomeraja energija posredno se mogu dobiti detaljne informacije o okruženju jezgara gvožđa. U tom smislu, Mössbauerova spektroskopija je veoma korisna kao lokalna proba strukturnih i magnetnih osobina materijala. Među hiperfinim interakcijama (interakcije nuklearnog momenta sa okolnim elektronima ili atomima) najznačajnije su električna monopolna, električna kvadrupolna i magnetna dipolna interakcija [127]. Analizom Mössbauerovih spektara moguće je odrediti vrednosti hiperfinih parametara koji ih opisuju, tj. izomerskog pomaka, kvadrupolnog cepanja i magnetnog hiperfinog polja, respektivno.

2.8.1 Izomerski pomak

Izomerski pomak spektralnih linija se javlja se kao posledica elektrostatičke interakcije između gustine naelektrisanja jezgra gvožđa i elektrona koji imaju nenultu verovatnoću nalaženja u oblasti jezgra (s-elektroni). Kao rezultat ove interakcije, energije nivoa u jezgru biće pomerene za vrednost δE . Ako se pretpostavi da je jezgro sfernog oblika, radijusa R i uniformno naelektrisano naelektrisanjem Ze , a gustina naelektrisanja s-elektrona $-e|\psi(0)|^2$ konstantna u oblasti jezgra, može se izvesti izraz za promenu energije kao $\delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2$ [132]. U opštem slučaju, atomska jezgra imaju različite radijuse u osnovnom i pobuđenom stanju ($R_g \neq R_e$), a Mössbauerovi atomi u izvoru (s) i apsorberu (a) će u opštem slučaju biti u različitim hemijskim okruženjima, tako da se i gustina s- elektrona razlikuje ($|\psi_a(0)|^2 \neq |\psi_s(0)|^2$). Energije prelaza vezane za apsorpciju i emisiju se tada razlikuju za vrednost:

$$\delta = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 (R_e^2 - R_g^2) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2), \quad (2.44)$$

koja se naziva izomerski pomak, Slika 2.10.



Slika 2.10. Izomerski pomak

Gustina s elektrona zavisi od populacije s elektrona, ali i od efekta ekraniranja p , d , i f elektrona i kovalentnosti veza. Drugim rečima, izomerski pomak je određen hemijskim vezama atoma. Razlike u izomerskom pomaku uočene su čak i u slučaju različitih oksidacionih stanja gvožđa, koja se međusobno razlikuju samo po broju d elektrona, koji sami ne daju doprinos elektronskoj gustini na mestu jezgra. Tako će u slučaju elektronske konfiguracije atoma gvožđa $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ uklanjanje jednog d elektrona u procesu oksidacije $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ povećati gustinu naelektrisanja na mestu jezgra i prouzrokovati negativan izomerski pomak [133].

Povećanje kovalentnosti veze ili doniranje elektrona od strane liganada povećava ukupnu elektronsku gustinu, a samim tim i gustinu s elektrona. Faktori koji smanjuju populacije p i d nivoa, kao što su povećanje oksidacionog stanja ili smanjenje koordinacionog broja, smanjuju i ekraniranje s elektrona, i menjaju vrednost izomerskog pomaka. Svi elektroni u $1s, 2s, 3s, \dots$ ljuskama doprinose gustini naelektrisanja $-e|\psi(0)|^2$, sa opadajućim doprinosima pri porastu rednog broja ljuske (n). Ipak, zbog činjenice da unutrašnje ljuske nisu značajno izmenjene hemijskim vezama, glavne varijacije u izomerskom pomaku biće upravo usled indirektnog uticaja parcijalno popunjenih spoljašnjih valentnih orbitala. Na taj način, poznavanje vrednosti izomerskog pomaka pruža korisne informacije o osobinama hemijske veze, valentnosti i oksidacionom stanju Mössbauerovog izotopa. Obično je izomerski pomak dat kao pomeraj linija apsorbera u odnosu na referentni materijal (u ^{57}Fe Mössbauerovoj spektroskopiji referentni materijal je $\alpha - Fe$ na sobnoj temperaturi), a ne u odnosu na izvor.

2.8.2 Električna kvadrupolna interakcija

Jezgro gvožđa u svom osnovnom stanju ima sfernu distribuciju naelektrisanja i zbog toga nema električni kvadrupolni moment. Sa druge strane, nuklearna stanja sa spinskim kvantnim brojem $I > 1/2$ imaju nesfernu distribuciju naelektrisanja. Mera odstupanja od sferne simetrije, tj. mera deformacije naelektrisanja data je nuklearnim električnim kvadrupolnim momentom Q . Jezgra sa nenultim kvadrupolnim momentom mogu interagovati sa nehomogenim električnim poljem na mestu jezgra. Energija jezgra u elektrostatičkom polju u tom slučaju zavisi od orijentacije jezgra i od gradijenta električnog polja (EFG) koje deluje na jezgro. U opštem slučaju, EFG je tenzor $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$, gde je V elektrostatički potencijal na

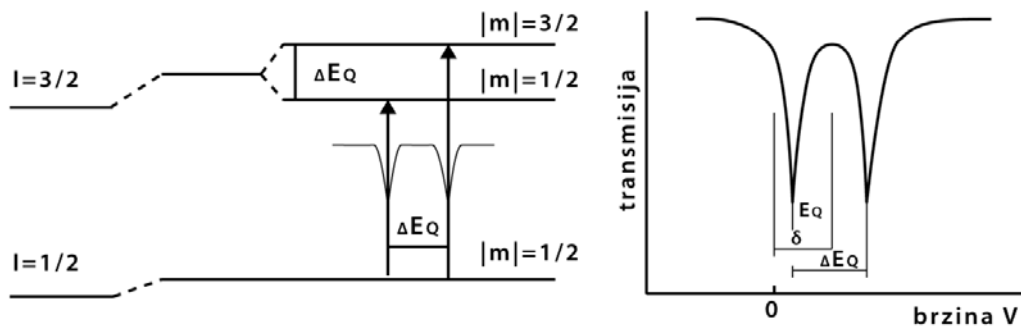
mestu jezgra [125,126] i može biti zapisan kao: $EFG = \nabla E = -\nabla(\nabla V) = -\begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix}$,

gde se komponente EFG tenzora računaju za tačkasto naelektrisanje Ze . Dva najznačajnija doprinosa gradijentu polja su doprinos rešetke (proizilazi iz naelektrisanja susednih jona) i doprinos valentnih elektrona (proizilazi iz anizotropne distribucije elektrona u valentnoj ljusci Mössbauerovog atoma). Ove doprinose moguće je izračunati [124].

Zbog kvantovanosti nuklearnih energija, energija kvadrupolne interakcije može imati samo određene vrednosti $E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m^2 - I(I+1)]\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$, gde je m kvantni broj nuklearnog magnetnog momenta sa vrednostima $-I, \dots, I$, a η parametar asimetrije $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$. Razdvajanje nivoa u slučaju ^{57}Fe , gde je $I = 3/2$ za pobuđeno stanje i $I = 1/2$ za osnovno stanje, prikazano je na Slici 2.11. Kako je za osnovno stanje $Q_g = 0$, osnovni nivo ostaje nepodeljen. Pobuđeno stanje ima nenulti kvadrupolni moment i deli se u dva podstanja ($m = \pm 3/2$ i $m = \pm 1/2$). Sa ova dva podstanja javljaju se dva prelaza, a verovatnoće prelaza zavise od ugla između EFG i pravca gama zračenja. Posledično, u ^{57}Fe Mössbauerovom spektru javljaju se dve rezonantne linije. Kvadrupolno cepanje izraženo je kao:

$$\Delta E_Q = E_Q \left(\pm \frac{3}{2} \right) - E_Q \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (2.45)$$

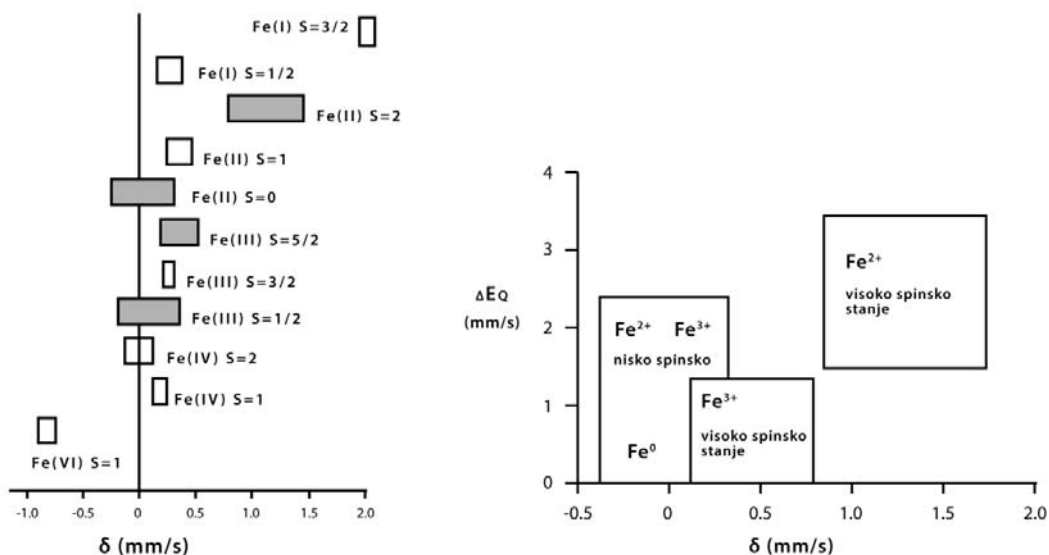
ili u slučaju aksijalno simetričnog EFG ($\eta = 0$) kao $\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}$.



Slika 2.11. Kvadrupolno cepanje u ^{57}Fe ; prikaz efekta na linije Mössbauerov spektra

U slučaju jona Fe^{3+} , pet $3d$ elektrona okupira po jednu atomsku orbitalu i formira se polupopunjena ljuska. Ovakvo uređenje ima sfernu simetriju i ne doprinosi gradijentu polja. U ovom slučaju kvadrupolno cepanje direktno meri simetriju rešetke oko atoma (doprinos rešetke). Tako je npr. kvadrupolno cepanje u slučaju jona na površini nanočestica Fe_2O_3 , koji se nalaze u asimetričnom okruženju, oko 0.9 mm/s , dok je za jone u unutrašnjosti, u simetričnijem okruženju, kvadrupolno cepanje oko 0.5 mm/s [131].

U slučaju jona Fe^{2+} , šest $3d$ elektrona značajno doprinosi EFG. Ako se Fe^{2+} jon nađe u asimetričnom okruženju, kvadrupolno cepanje će se u opštem slučaju smanjiti, pošto je doprinos rešetke gradijentu električnog polja (koji u ovom slučaju raste) manji od elektronskog doprinosa suprotnog znaka. Slika 2.12. pokazuje odnos između izomerskog pomaka i kvadrupolnog cepanja za gvožđe u različitim valentnim stanjima.



Slika 2.12. Vrednosti izomerskog pomaka određene iz analiza različitih jedinjenja gvožđa (šrafirani intervali predstavljaju češće opservirana stanja), adaptirano iz [134]. Veza između izomerskog pomaka, kvadrupolnog cepanja i oksidacionog stanja gvožđa.

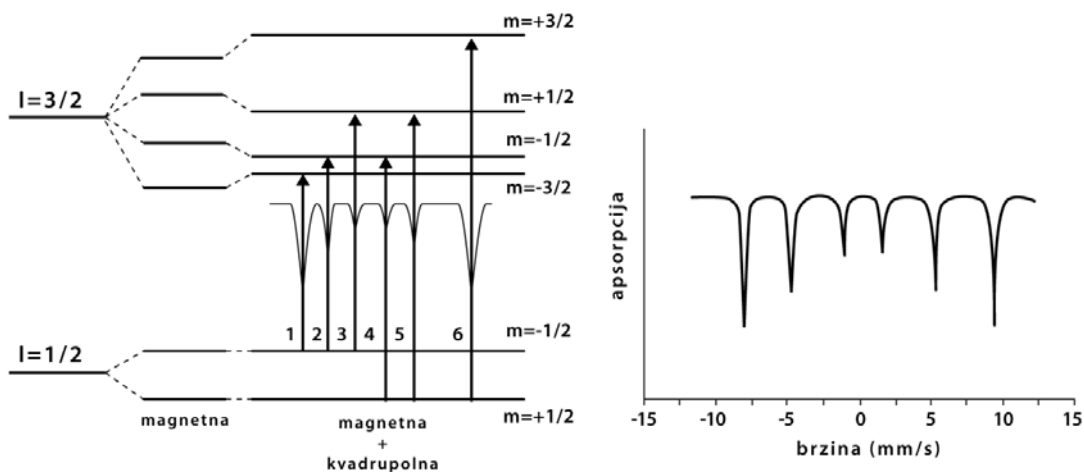
2.8.3 Magnetna hiperfina interakcija

Jezgro sa spinskim kvantnim brojem $I > 0$ ima nenulti magnetni dipolni moment $\vec{\mu}_n$, koji će interagovati sa magnetnim poljima koja deluju na jezgro. Energija interakcije momenta $\vec{\mu}_n$ sa magnetnim poljem \vec{B} izražena je kao:

$$E = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} = g_n \beta_n \vec{I} \vec{B}, \quad (2.46)$$

gde je g_n nuklearni Lande faktor, a β_n nuklearni magneton. Magnetna interakcija deli nuklearne nivoe na $2I + 1$ ekvidistantna podnivoa, čije su energije $E_m = -g_n \beta_n B m$, gde je m nuklearni magnetni spinski kvantni broj.

Efekat magnetne dipolne interakcije na ^{57}Fe prikazan je na Slici 2.13. Nivo sa $I = 3/2$ se deli na četiri podnivoa, a osnovno stanje sa $I = 1/2$ na dva. Dozvoljeni prelazi između podnivoa određeni su selekcionim pravilima $\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$, što se rezultira u pojavi šest linija u Mössbauerovom spektru.



Slika 2.13. a) kombinovana magnetna i kvadrupolna interakcija, b) magnetno hiperfino cepanje Mössbauerovog spektra

Efektivno unutrašnje magnetno polje \vec{H} koje deluje na atomska jezgra potiče primarno od elektrona samog atoma. Efektivno polje dato je opštim izrazom [127]:

$$\vec{H} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{orb} + \vec{H}_e + \vec{H}_C, \quad (2.47)$$

gde su \vec{H}_{ext} spoljašnje magnetno polje, \vec{H}_{orb} doprinos orbitalnog kretanja elektrona, \vec{H}_e doprinos magnetnih momenata elektrona oko jezgra i \vec{H}_C Fermi kontakt term, koji potiče od elektronske spinske gustine na mestu jezgra (često najveći doprinos). Tri elektronska terma ($\vec{H}_{orb}, \vec{H}_e, \vec{H}_C$) doprinose ukupnom unutrašnjem hiperfinom magnetnom polju \vec{H}_{hf} .

Iz Mössbauerovog spektra moguće je odrediti hiperfino magnetno polje \vec{H}_{hf} . 3d ljuska atoma *Fe* obično ima elektronski magnetni moment koji uzrokuje veliko unutrašnje polje, čak do 50 T na jezgru. Ovo polje zavisi od vrste hemijske veze, valentnog stanja i okruženja atoma gvožđa. Na sobnoj temperaturi polje u $\alpha - Fe$ je 33.02 T. U magnetno uređenom materijalu na veoma niskim temperaturama, magnetno polje \vec{H} može se smatrati konstantnim. Magnetni moment jezgra $\vec{\mu}_n$ tada precesira oko pravca polja Larmorovom frekvencijom $\nu_L = \frac{g\beta_n B}{h}$ [13]. Električna monopolna, električna kvadrupolna i magnetna dipolna interakcija često simultano perturbuju nuklearna stanja. Izomerski pomak je nezavisan od pravca nuklearnog spina i može se razmatrati zasebno. Izomerski pomak pomera sve linije podjednako, za istu vrednost energije δ . Simultano prisustvo magnetne dipolne i električne kvadrupolne interakcije komplikuje interpretaciju Mössbauerovog spektra, koji u ovom slučaju može biti asimetričan.

2.8.4 Mössbauerova spektroskopija u nanočestičnim sistemima

Mössbauerova spektroskopija je kroz statičke hiperfine interakcije osetljiva na brojne fenomene koji se javljaju kako u masivnim, tako i u sistemima finih čestica. Najveća razlika u proučavanju čestičnih sistema u odnosu na odgovarajuće masivne materijale proizilazi iz specifičnih osobina atoma koji se nalaze blizu površina čestica. Mössbauerovi hiperfina parametri površinskih atoma mogu se bitno razlikovati od vrednosti ovih parametara za atome u unutrašnjosti čestice. Pa ipak, doprinosi površinskih i unutrašnjih atoma ne mogu se jasno razlučiti. Zbog velikog broja mogućih položaja na površini, hiperfina parametri (posebno hiperfino magnetno polje) atoma gvožđa na površini su široko distribuirani. Raspodele parametara ekstrahovane iz analize spektra računavaju i efekte raspodele veličina i oblika čestica, pa su površinski i voluminozni efekti nerazličivi. Ovo se delimično prevazilazi kroz Mössbauerove eksperimente u kojima se koristi selektivnost izotopa.

Pored gore navedenih doprinosa (izraz (2.4.7)), efektivno magnetno polje u kome se nalazi jezgro gvožđa u nanočestici uključuje još i doprinose dipolnog polja susednih čestica \vec{H}_{int} i polja demagnetizacije \vec{H} , koje zavisi od oblika čestice i pravca magnetizacije. Tako će, na primer, polje koje deluje na atom gvožđa u jednodomenskoj nanočestici $\alpha - Fe$ biti za 0.7 T veće od polja u višedomenskoj čestici ili masivnom materijalu [135,136]. Efekat polja demagnetizacije posebno je bitan u materijalima gde je hiperfino polje slabo, a magnetizacija

velika, kao na primer u $\alpha - Fe$. U oksidima gvožđa ovo nije slučaj, pa i faktor polja demagnetizacije nije posebno važan.

2.8.5 Uticaj relaksacionih procesa na Mössbauerov spektar

U superparamagnetnom stanju, magnetni momenti nanočestica $\vec{\mu}$ termalno fluktuiraju. U slučaju zanemarljivih površinskih efekata, spinovi unutar čestice fluktuiraju koherentno, a orijentacija magnetnog momenta jezgra $\vec{\mu}_n$ menjaće se kao orijentacija magnetnog momenta čestice $\vec{\mu}$. Jezgro atoma gvožđa 'oseća' relaksaciju magnetnog momenta $\vec{\mu}$ preko promene hiperfine interakcije, pa je tako u principu, Mössbauerov spektar osetljiv na relaksaciju svakog pojedinačnog momenta $\vec{\mu}$.

Važna karakteristična vremena kod SPM relaksacije su inverzno proporcionalna karakterističnim ugaonim frekvencijama, koje su u vezi sa karakterističnim energijama kao $E = \hbar\omega$ [126,128]. Ova karakteristična vremena su: *i*) srednje vreme života pobuđenog Mössbauerovog stanja, τ_N ; *ii*) vreme $\tau_L = \omega_L^{-1}$, gde je ω_L ugaona brzina Larmorove precesije magnetnog momenta jezgra u pobuđenom stanju; *iii*) karakteristična vremena određena procesom relaksacije. Vrednost hiperfinog polja $H_{hf} = 50 T$ daje $\tau_L = 4 \cdot 10^{-9} s$ i $\tau_N = 1.4 \cdot 10^{-7} s$ [13]. Drugim rečima, pre nego što dođe do nuklearnog raspada magnetni moment jezgra ima vremena za nekoliko Larmorovih precesija, tj. τ_N nije vremenska skala koja određuje relaksaciono ponašanje. Zato se τ_L može smatrati vremenom merenja koje je odgovarajuće za opservaciju hiperfine interakcije. Grubo rečeno, ako je vreme relaksacije $\tau \gg \tau_L$, orijentacija polja \vec{H}_{hf} neće se menjati tokom jedne Larmor precesije. Jezgro gvožđa se tada nalazi u statičnom, konstantnom polju, a Mössbauerov spektar je šestet. U slučaju $\tau \ll \tau_L$, orijentacija \vec{H}_{hf} se više puta promeni tokom jedne Larmor precesije. Jezgro gvožđa u srednjem (po vremenu) oseća nulto hiperfino polje, a spektar liči na spektar paramagnetika, sa singletnom ili dubletnom linijom (u zavisnosti od kvadrupolne interakcije).

Oblik linije tokom relaksacije zavisi od aktuelnog kretanja vektora hiperfinog polja, koji prati fluktuaciju magnetnog momenta čestice $\vec{\mu}$, te je u opštem slučaju veoma komplikovan. Zbog postojanja raspodele veličina i oblika čestica, eksperimentalni spektar predstavlja sumu subspektara za različita vremena relaksacije. Ako samo mala frakcija čestica može da relaksira u karakterističnom vremenskom prozoru, onda uticaj relaksacije na oblik linije spektra neće biti veliki i Mössbauerov spektar će na različitim temperaturama moći da se

opiše kao mešavina statičke komponente (sekteta) i superparamagnetne komponente (dubleta). Sa porastom temperature, udeo SPM dubleta u spektru raste potiskujući magnetno podeljenu komponentu (sektet). Kada su relaksacioni efekti jaki javlja se asimetrično širenje linija sekteta sa porastom temperature.

Relaksacioni efekti uvek su izraženiji u nanometarskim feromagnetima i ferimagnetima, nego u antiferomagnetima. Ovo proizilazi iz vrednosti faktora τ_0 koji figuriše u izrazu za vreme relaksacije $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$, Odeljak 2.7.4. U slučaju jakih relaksacionih efekata, numeričku informaciju o relaksacionim procesima magnetnih momenata nije moguće dobiti iz spektra bez primene određenog modela za oblik linije. Problem je teorijski tretiran na različite načine [137-140], uvek uz aproksimaciju uniaksijalne anizotropije i zanemarivanje međučestičnih interakcija. Čak i u takvoj postavci, analiza problema predstavlja komplikovan matematički zadatak. Iako su u okviru postavljenih modela (stohastici relaksacioni model [140]), modeli diskretne orijentacije [137,138], difuzioni (precesioni) modeli [139]) predloženi analitički izrazi za oblik linije spektra, analiza merenih Mössbauerovih spektara nije dala zadovoljavajuće rezultate.

S obzirom na kompleksnost fenomena i nepostojanje zadovoljavajućeg modela za oblik linije spektra, iz spektara na niskoj temperaturi pouzdano je moguće odrediti samo srednju temperaturu blokiranja i konstantu efektivne anizotropije. Temperatura blokiranja T_B je definisana kao temperatura ispod koje je superparamagnetna relaksacija spora u odnosu na vreme merenja eksperimentalne tehnike. U slučaju Mössbauerove spektroskopije vreme merenja je $10^{-9} - 10^{-8}$ s. Ispod T_B , često se opservira hiperfino polje manje od onog u makroskopskom kristalu. Iznad T_B , Mössbauerov spektar nanočestičnog uzorka je magnetno nepodeljen. U oblasti visokih temperatura, relaksacije su brze ($\tau \ll \tau_L$) i u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja srednje vrednosti magnetizacije i hiperfinog polja su nula.

U nanočestičnim sistemima zbog promene orijentacija $\vec{\mu}$, računati kvadrupolni pomeraj je usrednjen $\langle \Delta E_Q \rangle$ i obično je različit u SPM i u blokiranom stanju.

Mössbauerova spektroskopija predstavlja unikatnu tehniku u ispitivanju superparamagnetne relaksacije momenata zbog relativno kratkog karakterističnog vremena merenja τ_m (reda veličine 10^{-8} s za ^{57}Fe), koje se nalazi između vremena merenja AC susceptibilnosti i neutronske rasejanja. S obzirom na lokalni karakter merenja, male promene u osobinama čestica se manifestuju kroz promene u Mössbauerovom spektru. Iz tog razloga je ova tehnika

posebno pogodna za istraživanje fenomena u čestičnim sistemima. Identifikacija blokiranog (spektar sa 6 linija) i SPM stanja (dublet) u Mössbauerovom spektru je veoma jednostavna. Kako ne postoji karakteristično vreme merenja tehnike τ_m , već pre opseg mernih vremena, temperatura blokiranja se ne može definisati precizno. Mössbauerova tehnika je, u principu, osetljiva na sva relaksaciona vremena u sistemu, pa je interpretacija relaksacionih spektara često komplikovana zbog nepostojanja modela koji bi opisali oblik linija. Efekte magnetnih relaksacija na Mössbauerov spektar često je teško razlučiti od površinskih efekata. Specifičan doprinos površinskih atoma može biti veoma značajan u slučaju veoma malih čestica. Zbog slične pojavnosti, fenomeni vezani za površinske efekte se ispituju u limitu zanemarljivih relaksacionih efekata (na niskim temperaturama) i obrnuto, relaksacioni efekti se proučavaju uz pretpostavku da su površinski efekti zanemarljivi.

3. Uvod u spinska stakla

Sistemi spinskih stakala predstavljaju idealne sisteme modele za proučavanje neravnotežne dinamike eksperimentalno, numerički i teorijski. Spinska stakla karakteriše neravnotežna dinamika na svim vremenskim skalama od τ_m do beskonačnog vremena. Eksperimentalna istraživanja limitirana su na konačni vremenski prozor $t/\tau_m \sim 10^8 - 10^{17}$, dok su dosadašnjim numeričkim simulacijama obuhvaćene značajno kraće vremenske skale $t/\tau_m \sim 1 - 10^5$. Pored spinskih stakala, slična neravnotežna dinamika uočena je i u jako interagujućim nanočestičnim sistemima. U ovakvim sistemima je moguće, menjanjem koncentracije nanočestica, podešavati jačinu dipolarnih interakcija, a samim tim i ponašanje sistema. Upravo ova mogućnost čini nanočestične sisteme pogodnim modelom za ispitivanje neravnotežnih osobina i fenomena. Kako je vreme relaksacije čestičnih magnetnih momenata značajno duže od spin-flip vremena atomskog spina, interagujući nanočestični sistemi se proučavaju u vremenskom prozoru koji se nalazi između eksperimentalnog korišćenog za obična spinska stakla i onog korišćenog u numeričkim simulacijama.

Pitanje koje još uvek nije rešeno je kako adekvatno modelovati neravnotežnu dinamiku u nanočestičnim sistemima. Dosad razvijeni teorijski modeli za nanočestične sisteme nisu se pokazali kao uspešni u interpretaciji kolektivnog ponašanja u jako interagujućim sistemima. Sa druge strane, koncepte razvijene za proučavanje dinamike spinskih stakala ponekad je moguće prilagoditi i adekvatno primeniti u interpretaciji fenomena uočenih u nanočestičnim sistemima. Rezultate eksperimenata izvedenih u okviru ove doktorske disertacije često je bilo jedino moguće modelovati u okviru teorije spinskih stakala, pa je iz tog razloga naredno poglavlje posvećeno kratkom pregledu korisnih koncepata.

3.1 Sistemi spinskih stakala

U magnetnim materijalima se javljaju različite vrste magnetnog uređenja u zavisnosti od prirode interakcija među magnetnim entitetima, temperature i spoljašnjeg magnetnog polja. U cilju opisivanja osobina magnetnih sistema, Heisenberg je 1928. godine predložio spinski Hamiltonijan [141]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - H \sum_{i=1}^N s_i^z, \quad (3.1)$$

gde je \vec{s}_i spin za koji se pretpostavlja da je klasičan jedinični vektor, J_{ij} je konstanta izmenske interakcije, a prva suma obuhvata najbliže susede. Za N spinova sistema pretpostavljeno je da su raspoređeni u regularnoj rešetki. Drugi term u jednačini predstavlja Zeemanovu energiju usled interakcije sa magnetnim poljem H duž z pravca. Jednostavniji model je Isingov [142], gde je Hamiltonijan sistema istog oblika, s tim da spinovi imaju samo diskretnu orijentaciju $\vec{s}_i = s_i \hat{z}$, sa $s_i = \pm 1$. Isingov sistem predstavlja model za sisteme sa jakom uniaksijalnom anizotropijom.

Ako je $J_{ij} = J > 0$, paralelno uređenje spinova je favorizovano i na niskim temperaturama svi spinovi biće uređeni feromagnetno. Za $J_{ij} = J < 0$, niskotemperaturna faza je antiferomagnetna, sa antiparalelno uređenim spinovima. Ako je $J_{ij} = 0$, Hamiltonijan opisuje paramagnetni sistem na svim temperaturama. U slučaju da je J_{ij} slučajna promenljiva, intuitivno se može očekivati formiranje potpuno slučajnog uređenja. Upravo ovakvi sistemi eksperimentalno pokazuju fazni prelaz na niskim temperaturama u stanje koje se, iako nije uređeno, bitno razlikuje od visokotemperaturnog neuređenog stanja. Ovo magnetno stanje sa mešovitim interakcijama, okarakterisano slučajnim, ali ipak kooperativnim zamrzavanjem spinova ispod dobro definisane temperature, naziva se stanjem spinskog stakla.

Da bi opisali sistem spinskog stakla, Edwards i Anderson (EA) 1975. godine koriste Heisenbergov Hamiltonijan uz slučajno odabrano J_{ij} po Gaussovoj distribuciji [143]:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \exp\left(-\frac{J_{ij}^2}{2\Delta^2}\right), \quad (3.2)$$

gde je Δ varijansa. J_{ij} zadovoljava kriterijume $[J_{ij}]_{av} = 0$ i $[J_{ij}^2]_{av} = J^2$, gde je $[...]_{av}$ srednja vrednost.

Ovako definisan spinski Hamiltonijan, koji uzima u obzir samo interakcije među najbližim susedima, uspešno je reprodukovao uski maksimum 'λ' oblika u temperaturnoj zavisnosti susceptibilnosti, uočen u eksperimentima Cannelle i Mydosha na spinskim staklima [144].

Sherrington i Kirkpatrick (SK) su 1975. godine predložili model koji predstavlja verziju EA modela sa beskonačnim dometom interakcija [145], tj. u okviru kog je pretpostavljeno da bilo koji par spinova može interagovati bez obzira na međusobnu udaljenost. Konstante sprezanja su birane iz Gaussove distribucije. Ovaj model je koristan je kao osnova za proračune

primenom aproksimacije srednjeg polja. Jedno od rešenja je RSB teorija Parisija (replica symmetry breaking) [146-148].

3.2 Interakcije u spinskim staklima

Da bi se zadovoljio uslov slučajnog J_{ij} , u realnom sistemu mora postojati neuređenost prostornih položaja magnetnih momenata (site disorder) ili veza (bond disorder). Ovaj uslov uz kompeticiju i/ili mešovitosť u interakcijama vodi tzv. ‘frustraciji’ sistema, što je jedinstvena odlika osnovnog stanja spinskog stakla [149,150].

Kanonska spinska stakla su realizovana kroz nemagnetne, provodne matrice plemenitih metala (Au , Ag , Cu ili Pt) koje su slabo i na slučajan način populisane magnetnim jonima prelaznog metala (Fe ili Mn). Ovakve legure plemenitih metala ($Cu_{1-x}Mn_x$, $Au_{1-x}Fe_x$, $x \ll 1$) mogu se smatrati veoma dobrom aproksimacijom sistema u kome su prisutni i neuređenost i frustracija. Magnetna interakcija u ovakvom sistemu prenosi se provodnim elektronima matrice, preko indirektno izmenske interakcije- RKKY (Ruderman, Kittel [151], Kasuya [152] i Yosida [153] interakcija), čija konstanta sprezanja osciluje sa razdaljinom r između spinova, kao:

$$J(r) = J_0 \frac{\cos(2k_f r + \varphi_0)}{(k_f r)^3}, \quad (3.3)$$

gde su J_0 i φ_0 konstante, a k_f Fermi talasni vektor matrice. Kako su magnetne nečistoće, odnosno spinovi nasumično raspoređeni u metalnoj matrici, neke od spin-spin interakcija biće pozitivne i favorizovaće paralelno uređenje, dok će druge biti negativne i favorizovaće antiparalelno uređenje. Oscilatorna priroda $J(r)$ obezbeđuje određeni stepen kompeticije i frustracije između fero i antifero izmenschkih interakcija. Ovakva spinska stakla nazivaju se kanonskim ili RKKY spinskim staklima. Kako je RKKY interakcija izotropna, kanonska spinska stakla se često nazivaju Heisenbergovim spinskim staklima.

U sistemima spinskih stakala uvek je prisutna i anizotropija, kao posledica dipolarne interakcije među spinovima, kao i interakcije Dzyaloshinskii-Moriya (DM) tipa. DM izmena se javlja zbog rasejanja provodnih elektrona na nemagnetnim nečistoćama usled spinsko-orbitalne interakcije i oblika je [154]:

$$E_{DM} = -\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad \vec{D}_{ij} \propto \vec{r}_i \times \vec{r}_j, \quad (3.4)$$

gde je \vec{D}_{ij} nasumični vektor zbog neuređenosti spinskih položaja \vec{r}_i .

Dipolarna interakcija je slaba u slučaju magnetnih momenata koji potiču od atomskih spinova, dok je DM interakcija pojačana prisustvom nemagnetnih nečistoća [155].

Stanje spinskog stakla je po karakteru kooperativno i odlikuje se mnogim neobičnim magnetnim osobinama (starenje, memorijski efekti, podmlađivanje). Sa druge strane, slične neravnotežne osobine viđene su i u mnogim sistemima koji nisu klasična spinska stakla: polimeri [156], gelovi [157], keramički superprovodnici [158] i jako interagujući nanočestični sistemi [159,160], i u kojima se javljaju drugačije vrste interakcionih mehanizama. U slučaju nanočestičnih sistema, dipolarna interakcija između magnetnih super momenata može postati dominantna međučestična interakcija. Magnetni moment nanočestice se sastoji od aproksimativno $10^2 - 10^5$ rigidno spregnutih atomskih spinova. Ukupni magnetni moment nanočestice može biti opisan kao klasični spin, a Hamiltonijan sistema momenata izazom (3.1) uz dodavanje terma vezanog za magnetnu anizotropiju. Konstante J_{ij} su u tom slučaju određene dipolarnom interakcijom između momenata, koja zbog slučajnog rasporeda magnetnih momenata može biti i negativna i pozitivna.

3.3 Pitanje faznog prelaza u spinskim staklima

Od kako su Cannella i Mydosh 1972 [144]. godine otkrili oštar maksimum u AC susceptibilnosti i predvideli postojanje faznog prelaza u niskotemperaturno stanje spinskog stakla, veliki broj radova posvećen je proučavanju egzistencije takvog faznog prelaza [84]. Za 3d Ising spinska stakla, eksperimenti [161,162] i numeričke simulacije na EA modelu [163,164] su jasno ukazale na postojanje faznog prelaza za $T_g \neq 0$. Eksperimentalno je potvrđeno da fazni prelaz na konačnoj temperaturi postoji i za Heisenbergova spinska stakla [165,166,169], dok numeričke simulacije ukazuju da je $T_g = 0$ u 3d slučaju [167,168].

Kako su određeni eksperimenti izvedeni u okviru ove teze vezani za kritične fenomene, ukratko će biti predstavljeni korisni koncepti vezani za fazne prelaze kao što su parameter uređenja, eksponenti kritične tačke, statička i dinamička kritičnost [170].

Fazni prelaz se dešava kada postoji singularitet termodinamičkog potencijala ili nekog od njegovih izvoda. Ako postoji konačan diskontinuitet u prvom izvodu odgovarajućeg potencijala, fazni prelaz je prvog reda. Sa druge strane, ako je prvi izvod kontinualan, a drugi

ili izvodi višeg reda diskontinualni ili beskonačni, prelaz zovemo kontinualnim (alternativno, prelazom drugog reda ili kritičnim). Za magnetne sisteme termodinamički potencijal je slobodna energija $\mathcal{F} = U - TS$, a većina magnetnih faznih prelaza je kontinualna. Fazni prelazi uvek su praćeni pojavom kritičnih fenomena (naglim promenama fizičkih veličina) i promenom vrednosti odgovarajućeg parametra uređenja. Parametar uređenja je definisan tako da mu je vrednost nula u neuređenoj (paramagnetnoj) fazi, a nenulta ispod temperature prelaza usled spontanog narušenja simetrije. Kod feromagnetika, parameter uređenja je magnetizacija, dok se u slučaju antiferomagnetika za parameter uređenja bira magnetizacija podrešetke. Kako je u slučaju spinskih stakala magnetizacija nulta na svim temperaturama, ona nije mogla da posluži kao pogodan parameter uređenja. S obzirom na to da su atomski spinovi u spinskim staklima zamrznuti u slučajnim položajima, odgovarajući parameter uređenja nije mogao da se zasniva na njihovoj prostornoj korelaciji. Problem izbora parametra uređenja rešen je od strane Edwardsa i Andersona [143] uvođenjem vremenske autokorelacione funkcije definisane kao:

$$q_{EA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \vec{S}_i(0) \cdot \vec{S}_i(t) \rangle, \quad (3.5)$$

gde su $\vec{S}_i(0)$ i $\vec{S}_i(t)$ konfiguracije magnetnih momenata u početnom trenutku $t = 0$ i u trenutku $t = t$, dok $\langle \dots \rangle$ označava termalno usrednjavanje. Temperaturna zavisnost EA parametra uređenja q data je kao:

$$\left\{ \begin{array}{l} q = 0, T > T_g \\ q \propto \left(\frac{T_g - T}{T_g} \right)^\beta = (-\varepsilon)^\beta, T < T_g \end{array} \right. \quad (3.6)$$

gde je β kritični eksponent. U blizini kontinualnog faznog prelaza različite termodinamičke veličine ponašaće se po stepenim zakonima redukovane temperature ε , definisane kao $\varepsilon = \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right)$ [170], sa eksponentima koji se nazivaju kritični eksponenti. Kritični eksponenti povezani su određenim relacijama, odnosno zakonima skaliranja [171]. Značaj kritičnih eksponenata ogleda se u mogućnosti klasifikovanja faznih prelaza: dok je temperatura faznog prelaza T_g osetljiva na mikroskopske uslove u sistemu, kritični eksponenti su esencijalno univerzalni, i zavise samo od fundamentalnih parametara.

Parametar uređenja q može biti povezan sa statičkom susceptibilnošću spinskog stakla [149,172]:

$$\chi = \frac{\mu_0}{k_B T V} \sum_{ij} [\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle] = \frac{\mu_0}{k_B T V} \sum_{ij} (S^2 - \langle S_i \rangle^2) = \chi_0 - \frac{\mu_0}{k_B T} q, \quad (3.7)$$

gde je $S = |S_i|$, $\chi_0 = \mu_0 S^2 \rho / k_B T$, a ρ označava gustinu magnetnih momenata.

U principu, merenjem statičke susceptibilnosti blizu temperature spinskog stakla T_g , trebalo bi da je moguće odrediti temperaturu uređenja. Ipak, prilaskom temperaturi T_g sa donje strane, dinamika spinskog stakla postaje toliko spora da je teško meriti statičku susceptibilnost, pa se eksperiment statičkog skaliranja mora izvoditi na $T > T_g$.

U spinskim staklima se uobičajeno proučava susceptibilnost χ_{SG} koja prilaskom temperaturi T_g sa gornje strane, divergira kao $\chi_{SG} \propto \varepsilon^{-\gamma}$, gde je γ pridruženi kritični eksponent. Eksperimentalno, χ_{SG} se određuje merenjem nelinearne susceptibilnosti χ_{nl} u režimu niskih magnetnih polja [172]. Poljem indukovana magnetizacija spinskog stakla može se razviti po neparnim stepenima spoljašnjeg polja kao $M = \chi_0 H - \chi_3 H^3 + \chi_5 H^5 - \dots$, gde je χ_0 linearna, a χ_3 , χ_5 i sl. nelinearne susceptibilnosti trećeg, petog i sl. reda, respektivno. Nelinearna susceptibilnost χ_{nl} se može zapisati kao:

$$\chi_{nl} = \frac{M}{H} - \chi_0 = -\chi_3 H^2 + \chi_5 H^4 \dots \quad (3.8)$$

Suzuki je predložio opšti zakon skaliranja χ_{nl} za spinska stakla [172] kao $\chi_{nl} = \varepsilon^{-\beta} G\left(\frac{H^2}{\varepsilon^{\gamma+\beta}}\right)$, gde je $G(x)$ skalirajuća funkcija. Razvoj u red funkcije $G(x)$ po stepenima x daje:

$$\chi_{nl} = a_1 \varepsilon^{-\gamma} H^2 + a_2 \varepsilon^{-(2\gamma+\beta)} H^4 + \dots \quad (3.9)$$

Kada se izrazi za χ_{nl} uporede sledi da je: $\chi_3 \propto \varepsilon^{-\gamma}$, a $\chi_5 \propto \varepsilon^{-(2\gamma+\beta)}$ i sl.

Divergencija nelinearne susceptibilnosti prvi put je merena na spinskom staklu $Au(Fe)$ 1977. godine od strane Chikazawe i saradnika [173], a za jako interagujuće nanočestične sisteme od strane Jonsson i saradnika 1998. godine [114].

3.4 Kritična dinamika

U blizini temperature prelaza T_g , dinamika spinskog stakla određena je kritičnim fluktuacijama. Pri prilasku T_g sa gornje strane, javlja se spora dinamika usled rapidnog porasta spin-spin korelacija. Prostorne korelacije između magnetnih momenata opisane su

korelacionom funkcijom $G(r_{ij})$ koja je nenulta za sve dužine r_{ij} kraće od koherentne dužine kritičnih fluktuacija ξ .

Na temperaturama oko T_g , koherentna dužina divergira kao $\xi \propto L_0 |\varepsilon|^{-\nu}$, gde ε predstavlja redukovanu temperaturu $\varepsilon = \left(\frac{T}{T_g} - 1\right)$, L_0 je mikroskopska dužina, a ν kritični eksponent. Na osnovu kritičnog usporavanja, kritično korelaciono vreme τ_c u vezi je sa ξ preko eksponenta z kao:

$$\tau_c \propto \tau_m \xi^z \propto \varepsilon^{-z\nu}, \quad (3.10)$$

gde τ_m predstavlja mikroskopsko vreme relaksacije. Za spinska stakla $\tau_m \approx 10^{-13}$ s je vreme fluktuacije atomskog momenta, dok kod nanočestičnih sistema τ_m može imati smisao vremena SPM relaksacije individualne čestice srednje veličine. U tom slučaju τ_m se aproksimira Néel-Arrheniusovim izrazom $\tau_m = \tau_0 \exp(E/k_B T)$.

Dinamičko skaliranje AC susceptibilnosti predstavlja nezavisan metod za ispitivanje prirode prelaza u niskotemperaturno stanje, koji je često korišćen kao dokaz kritičnog ponašanja kod prelaza u fazu spinskog stakla [47,162]. Imaginarna komponenta dinamičke susceptibilnosti $\chi''(T, \omega)$, merena za različite frekvencije $f = \omega/2\pi$ AC polja se skalira na jedinstvenu funkciju $H(\omega, T)$ u skladu sa [112,113]:

$$\frac{\chi''(T, \omega)}{\chi_{eq}(T)} = \varepsilon^\beta H(\omega \tau_c), \quad T > T_g \quad (3.11)$$

gde χ_{eq} predstavlja ravnotežnu susceptibilnost u limitu $\omega \rightarrow 0$.

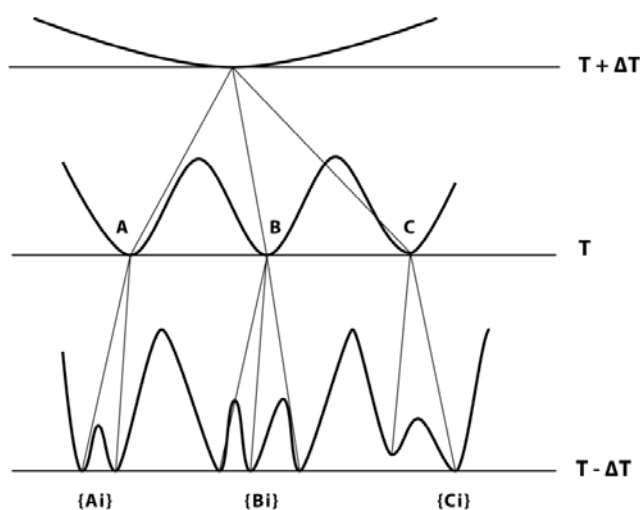
3.5 Modeli spinskih stakala

Osnovu većine numeričkih i analitičkih modela spinskih stakala čini spinski Hamiltonijan predstavljen u Odeljku 3.1 sa kratkodometnim interakcijama (EA model) ili sa interakcijama beskonačnog dometa (SK model). Iz rešenja postavljenih modela proizašle su dve osnovne teorije: droplet teorija, [174-177] bazirana na argumentima renormalizacije grupe za Isingov EA model, i teorija Parisija [146-148], koja predstavlja rešenje SK modela u aproksimaciji srednjeg polja. Fenomenološka interpretacija većine eksperimentalnih rezultata predstavljenih u okviru teze ograničena je na droplet model [178], čija je glavna osobina mogućnost konvertovanja eksperimentalno dostupnih parametara, kao što su temperatura i

vreme, u koherentnu dužinu za ravnotežno uređenje spinskih stakala. Ipak, neke od ekperimentalno opserviranih fenomena nije moguće objasniti u okviru ove teorije (ciklični eksperimenti). U tim slučajevima u interpretaciji su korišćene osnove hijerarhijskog modela.

3.5.1 Hijerarhijski model

Parisijev hijerarhijski model zasnovan je na beskonačnom broju rešenja za SK Hamiltonijan [62,179]. Svako rešenje može se smatrati ravnotežnim stanjem metastabilnim, ako je razdvojeno konačnim barijerama od ostalih, ili stabilnim, ako je razdvojeno beskonačnim barijerama. Ova stanja su hijerarhijski organizovana u odnosu na međusobna preklapanja u kompleksni pejzaž na svakoj temperaturi $T < T_g$. Šematski prikaz hijerarhijske organizacije na različitim temperaturama u fazi spinskog stakla dat je na Slici 3.1. Metastabilna stanja izgledaju kao lokalni minimumi razdvojeni barijerama.



Slika 3.1 Šematski prikaz hijerarhijske organizacije stanja na različitim temperaturama

Kompleksni pejzaž je funkcija temperature, što implicira da se metastabilna stanja kontinualno dele u nova stanja kako se temperatura snižava. Energetske barijere rastu sa snižavanjem temperature, sa mogućom divergencijom na najnižim temperaturama.

Nakon hlađenja sa temperature $T > T_g$ na $T < T_g$, sistem se nalazi u nekom od stanja u komplikovanom pejzažu definisanom na T , na primer u stanju A . Smanjivanjem temperature

na $T - \Delta T$ ($\Delta T \ll T_g$), formira se novi set podstanja $\{A_i\}, \{B_i\}, \{C_i\}$, u kojima se sistem može naći. Ovo je na šemi prikazano kao cepanje stanja A, B, C u $\{A_i\}, \{B_i\}, \{C_i\}$. Obrnuto, podizanjem temperature na $T + \Delta T$, stanja A, B, C će se spojiti u stanje A^* .

U dinamičkom eksperimentu koji traje konačno vreme, opservirane osobine su posledica: 1) stanja (bilo stabilnog ili metastabilnog) u kojem je sistem zarobljen i 2) vremena merenja t (ili inverzne frekvencije u AC eksperimentu). Karakteristična vremenska skala za prevazilaženje barijere visine E opisana je izrazom $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$. Iako statički eksperimenti mogu dobro biti opisani u okviru hijerarhijske slike, tipična nestacionarna dinamika (memorijski efekti i starenje) se veoma teško interpretira.

3.5.2 Droplet model

Fisher i Huse su predložili teoriju baziranu na argumentima renormalizacione grupe [174-177]. U okviru ove teorije razmatran je EA model Hamiltonijana sa Ising spinovima i interakcijama samo među najbližim susedima u D -dimenzionalnoj rešetki. Na osnovu droplet teorije moguće je postaviti predikciju neravnotežnog dinamičkog ponašanja spinskih stakala. Najvažniji koncept modela je rast domena, odnosno povećanje koherentne dužine za 'ravnotežno uređenje spinskog stakla'. Droplet model uspešno je primenjen na slabo anizotropna spinska stakla [178, 180] i uopšten za slučaj spinskim staklima sličnih sistema [181].

Fisher-Huse model pretpostavlja da faza spinskog stakla može biti opisana kroz raspodelu dropleta ili dinamičkih domena korelisanih spinova. Smatra se da se na svakoj temperaturi, ravnotežno stanje spinskog stakla sastoji od osnovnog stanja i termalno aktiviranih droplet ekscitacija različitih veličina. Statika i dinamika dropleta određuje ravnotežne osobine faze spinskog stakla i dominira fizikom sistema.

U nultom magnetnom polju, osnovno stanje je dvostruko degenerisano, tj. osnovno stanje je Γ ili njemu spinski inverzno $\bar{\Gamma}$ stanje (stanje suprotno obrnutih Isingovih spinova) [184]. Droplet je definisan kao spontana ekscitacija, odnosno niskoenergetski klaster spinova koji se koherentno obrću. Ovakav klaster dužine L ima zapreminu L^D i površinu L^{D_s} , gde je D_s netrivialna fraktalna dimenzija $D > D_s > (D - 1)$, a D dimenzija prostora. Magnetni moment dropleta proporcionalan je $L^{\frac{D}{2}}$. U nultom magnetnom polju, pravci ovih momenata su simetrično distribuirani i ukupna magnetizacija uzorka je nulta. U primenjenom magnetnom

polju, ova simetrija je narušena pošto su dropleti koji imaju magnetne momente usmerene u pravcu polja energetski povoljniji, što povećava magnetizaciju uzorka.

Fisher i Huse su predložili da je utrošak slobodne energije pri formiranju droplet ekscitacije dužine L reda:

$$F_L \propto \gamma L^\theta, \quad (3.12)$$

gde je γ temperaturski zavisani koeficijent stišljivosti (može se smatrati energijom nukleacije), a θ eksponent stišljivosti. U stanju spinskog stakla postoji široka distribucija slobodnih energija dropleta F_L . Model predviđa da je $\theta > 0$, odnosno da formiranje velikih dropleta zahteva beskonačnu energiju (u RSB teoriji Parisija obratnje velike frakcije spinova zahteva utrošak konačne energije). Uslov $\theta > 0$ dakle obezbeđuje stabilnost velikih dropleta u slučaju malih termalnih fluktuacija, pošto je tipična slobodna energija dropleta $F_L^{typ} > k_B T$ (za $\theta < 0$ sistem bi bio paramagnetan). FH su izveli gornju granicu $0 < \theta < (D - 1)/2$.

Dinamički posmatrano, ekscitacije ovih klastera spinova dešavaju se samo kroz termalno aktiviran proces. Tipična vrednost energetske barijere za obrtanje klastera spinova data je izrazom:

$$B_L^{typ} \propto \Delta(T) L^\psi, \quad (3.13)$$

gde je $\Delta(T)$ temperaturski zavisani skalirajući faktor slobodne energije (karakteristična skala za energetske barijere), a ψ eksponent barijere, ograničen sa $\theta < \psi < (D - 1)$.

Izraz za energetska barijeru B_L^{typ} može se uvrstiti u Arrheniusov zakon $\tau_L = \tau_0 \exp\left(\frac{B_L}{k_B T}\right)$, gde je τ_L karakteristično vreme tokom kojeg postoji termalno aktivirani droplet, a $\tau_0(T)$ jedinica vremenske skale za aktivirani proces. Iz ovog proizilazi da će droplet dužine

$$L(t) \sim \left[\frac{B_L}{\Delta(T)}\right]^{1/\psi} \sim \left[\frac{k_B T}{\Delta(T)} \ln(\tau_L/\tau_0(T))\right]^{1/\psi}, \quad (3.14)$$

biti termalno aktiviran tokom vremena τ_L i da je dužina $L(t)$ vremenski zavisna. Tako će $L(t_w)$ biti karakteristična dužina ravnotežnog uređenja nakon vremena čekanja t_w u aging eksperimentu.

Jedinica vremenske skale $\tau_0(T)$ u droplet modelu nije jednostavno data realnom mikroskopskom vremenskom skalom [106], koja je $\tau_m \sim \hbar/J \sim 10^{-13} s$ u spinskim sistemima. Umesto toga, izbor za $\tau_0(T)$ je kritično korelaciono vreme τ_c kao što je predloženo u [100].

Kada se na sistem primeni slabo magnetno polje, magnetizacija će se javiti usled polarizacije dropleta. Kako je polarizacija takođe termalno aktiviran proces, uticaće na veličinu dropleta $L(t)$, gde je t vreme koje prođe od trenutka primene magnetnog polja u ZFC eksperimentu ili $t = 1/\omega$ u odgovarajućem AC eksperimentu na datoj angularnoj frekvenciji ω .

3.5.2.1 Rast domena i efekat magnetnog starenja

Fenomen starenja u materijalima prvi put je ispitivan u strukturnim staklima [182]. Magnetno starenje u spinskim staklima zapaženo je 1983. od strane Lundgrena i saradnika na *AgMn* uzorcima [96]. Zaključeno je da relaksacija ZFC magnetizacije zavisi od vremena čekanja t_w , koje sistem provede na temperaturi merenja T_m , pre primene probnog magnetnog polja i merenja magnetizacije u funkciji vremena. Ispostavlja se da brzina relaksacije (tj. ‘magnetna viskoznost’) $S(t) = \frac{1}{h} \frac{dM}{d \log t}$ pokazuje maksimum upravo na $t \sim t_w$ [96,183].

Po droplet modelu pretpostavlja se da je izotermalno starenje na konstantnoj temperaturi T proces ukрупnjavanja (coarsening) domenskih zidova. Naime, sistem spinskog stakla se posle brzog hlađenja sa visoke (beskonačne) temperature do $T < T_g$ uvek nalazi u neravnotežnom stanju. U pretpostavljenom dvostruko degenerisanom osnovnom stanju svaki spin u sistemu može biti pridružen jednom od domena, $\Gamma(T)$ ili $\bar{\Gamma}(T)$. Relaksacija ka ravnotežnom stanju vođena je pomeranjem domenskih zidova koji razdvajaju ova dva stanja. Ako se spinsko staklo ostavi na nekoj konstantnoj temperaturi neperturbovano, ono će smanjivati svoju slobodnu energiju kroz postepeno preuređenje spinskih konfiguracija, odnosno kroz smanjivanje enegije domenskih zidova. Tako će se domen $\Gamma(T)$ ili $\bar{\Gamma}(T)$ povećavati i u ravnotežnom stanju svi domenski zidovi unutar domena biće uklonjeni. Ovo je vrlo spor proces zbog postojanja raspodele energetske barijere (inicijalna slučajna orijentacija i raspored spinova u spinskom staklu indukuje postojanje energetske barijere), koje mogu biti preskočene samo termalnom aktivacijom.

Pomeranje segmenta domenskog zida koji razdvaja stanja $\Gamma(T)$ i $\bar{\Gamma}(T)$ za distancu L može biti shvaćeno kao obrtanje dropleta veličine L blizu domenskog zida. U okviru FH teorije [176,177], termalna aktivacija dropleta podrazumeva prevazilaženje energetske barijere B_L

(izraz (3.13)) tokom vremena t . Dužina termalno aktivnih dropleta postaje reda veličine $L \propto \left(\frac{T \ln(t/\tau_0)}{\Delta(T)} \right)^{1/\psi}$. Na ovaj način, nastanak dropleta koji obuhvata segment domenskog zida može sniziti slobodnu energiju sistema i pomeriti položaj domenskog zida.

Veličina termalno aktivne droplet ekscitacije definiše najmanju moguću veličinu domena koji može egzistirati u uzorku. Za sve manje domenske strukture postoji velika verovatnoća za anihiliranje, odnosno inkorporaciju u veće strukture.

Primenom malog polja nakon vremena čekanja, relaksacija magnetizacije koja će uslediti biće vođena polarizacijom droplet ekscitacija veličine L i tipičnog magnetnog momenta reda $L^{\frac{D}{2}}$. Na vremenskim skalama $t \ll t_w$, droplet ekscitacije su male i uglavnom se dešavaju unutar uravnoteženih regiona. Kako je relativno mali broj onih koje se nalaze blizu ili na domenskim zidovima, opservira se kvaziravnotežan odgovor. Suprotno tome, neravnotežna dinamika se opservira za $t \gg t_w$, pošto veliki broj droplet ekscitacija uključuje domenske zidove. Prelazak iz kvaziravnotežne dinamike za $L(t) < L(t_w)$ ka neravnotežnoj dinamici za $L(t) > L(t_w)$ [184]) okarakterisan je maksimumom u brzini relaksacije:

$$S = \frac{1}{\mu_0 H} \frac{\partial M(t)}{\partial \ln t}, \quad (3.15)$$

koji se opservira kada je vreme merenja t reda veličine vremena starenja sistema, odnosno kada je $t_w \approx t$. Ovaj prelaz je uočen u eksperimentima na nanočestičnom LCMO, ispitivanom u okviru ove doktorske disertacije (Odeljak 5.3.1.5). Ovaj fenomen poznat je kao magnetno starenje (magnetic aging).

3.5.2.2 Memorijski efekti i podmlađivanje

Pored eksperimenata starenja, korisne dodatne informacije o prirodi uređene faze spinskog stakla mogu se dobiti ispitivanjem memorijskih efekata. Na primer, ako se razmotri eksperimentalna procedura koja se sastoji od: hlađenja do temperature $T_1 < T_g$, čekanja tokom vremena t_w , brzog hlađenja do $T_2 < T_1$ i snimanja magnetizacije tokom grejanja, uočavaju se dva naizgled kontradiktorna efekta [185], podmlađivanje sistema tokom hlađenja i memorijski efekat tokom grejanja.

U tumačenju memorijskih efekata značajan je koncept haotične prirode faze spinskog stakla (temperaturski kaos), postavljen u okviru droplet slike. Zapravo, pretpostavljeno je da male

temperatureske promene ΔT izazivaju značajnu promenu ravnotežnog stanja (odnosno promenu ravnotežne konfiguracije dropleta) samo na dužinama većim od tzv. ‘dužine preklapanja’ (overlap length) $L_{\Delta T}$, dok su na kraćim dužinama konfiguracije suštinski iste. Drugim rečima, $L_{\Delta T}$ definiše kritičnu dužinsku skalu ispod koje se stanja $\Gamma(T)$ i $\Gamma(T + \Delta T)$ ne mogu razlučiti. Temperaturski haos uslovljen je kompeticijom entropije i termalne energije u fazi spinskog stakla. Eksperimentalno, temperaturski haos se može videti u pozitivnim cikličnim eksperimentima, kroz starenje sistema na temperaturi T_i i naknadnu promenu temperature na $T_i + \Delta T$. Kako $L_{\Delta T}$ rapidno opada sa povećanjem ΔT , ako je temperaturski pomeraj dovoljno veliki [47], ravnotežne konfiguracije domena na T_i i $T_i + \Delta T$ biće potpuno različite na skalama dužine relevantnim u eksperimentu. Posledično, relaksacija sistema na ovim temperaturama teći će potpuno nezavisno, pa se očekuje da je magnetni odgovor na $T_i + \Delta T$ isti kao posle direktnog brzog hlađenja na ovu temperaturu. U tom slučaju, sistem ‘ne pamti’ prethodno stanje, tj. smatramo da je podmlađen (rejuvenated).

Entropija pridružena svakom dropletu predstavlja sumu doprinosa slučajnog znaka po celoj površini dropleta. Za droplet veličine L , entropija je $\sim k_B \sqrt{L^{D_s}}$ [176,177]. Mala promena temperature može narušiti balans između energije i entropije. Tačnije, osnovno stanje postaje nestabilno pri konačnoj temperaturnoj promeni zbog doprinosa u entropiji i transformiše se u novo ravnotežno stanje. Efekat podmlađivanja se može interpretirati kao znak ove haotične promene (smene) ravnotežnih stanja pri promeni temperature.

Kao što je već diskutovano, efekat vremena čekanja t_w na T_1 je da su domeni veličine $R(T_1, t_w)$ uravnoteženi. Pri snižavanju temperature ove velike domenske strukture ostaju virtuelno netaknute i mogu biti rekonstruisane pri grejanju do T_1 , što dovodi do memorijskog efekta. Elaboriraćemo ove fenomene prilikom interpretacije eksperimentalnih rezultata u Odeljcima 5.3.2 i 5.3.3.

4. Materijali i eksperimentalne tehnike

4.1 Struktura i fizičko hemijske osobine LCMO mešovite valence

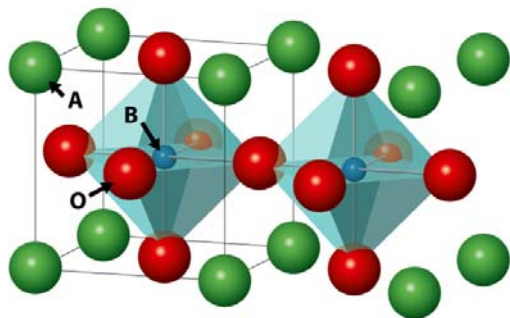
Naredno poglavlje je posvećeno opisu strukturnih, magnetnih i elektronskih osobina dopiranog $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO) sistema, čije razumevanje pruža osnovu za diskusiju eksperimentalnih rezultata za ispitivani uzorak $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. LCMO pripada velikoj grupi manganovih oksida, opšte hemijske formule $AMnO_3$, gde su na mestu A katjoni retkih zemalja (La^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+}), koji mogu biti supstituisani alkalnim i zemnoalkalnim katjonima (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+) [23]. Ovi materijali poznati su kao mešoviti oksidi, jer se Mn može javiti u različitim valentnim stanjima. Takođe je česta upotreba termina dopirani manganiti, čime se objašnjava činjenica da supstitucija jona retke zemlje jonom alkalnog ili zemnoalkalnog metala zapravo predstavlja dopiranje šupljina. Zbog svoje kristalne strukture koja podseća na strukturu minerala perovskita ($CaTiO_3$), ove materijale nazivamo i perovskitima.

$La_{1-x}A_xMnO_3$ predstavlja binarni sistem, odnosno čvrsti rastvor krajnjih članova $LaMnO_3$ (slučaj $x = 0$) i $AMnO_3$ (slučaj $x = 1$). Prve studije kristalne strukture $La_{1-x}A_xMnO_3$, izvedene od strane Jonkera i van Santena 1950. godine [186,187], pokazale su da se kiseonik u ovim sistemima javlja isključivo kao O^{2-} , bez obzira na vrstu atoma A i vrednost x . Iz tog razloga su valentna stanja jona u članu koji odgovara $x = 0$, $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$. Ako se određeni broj jona La^{3+} supstituiše dvovalentnim jonima (Ca^{2+} ili Sr^{2+}), odgovarajući broj Mn jona postaće četvorovalentan. Zbog toga će rezultujući sistem sadržati mangan mešovite valence, odnosno $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$. Koegzistencija dva valentna stanja mangana na ključan način određuje električne i magnetne osobine ovih materijala.

4.1.1 Strukturne osobine

Lantan manganiti kristališu u različitim oblicima perovskitne strukture. Idealna kubna struktura perovskita ABO_3 prikazana je na Slici 4.1. Ovaj osnovni oblik strukture perovskita karakteriše kubna jedinična ćelija u čijem centru je smešten B -katjon (Mn^{3+} ili Mn^{4+}) koji je oktaedarski koordinisan sa šest kiseonikovih jona, dok je A -katjon (La^{3+} ili supstituisani katjoni Ca^{2+} , Sr^{2+}) raspoređen u rogljevima jedinične ćelije. Idealna kubna jedinična ćelija

javlja se samo na visokim temperaturama (iznad 1000 K), gde većina perovskita ima kubnu strukturu.



Slika 4.1. Struktura jedinične ćelije idealnog kubnog perovskita ABO_3 .

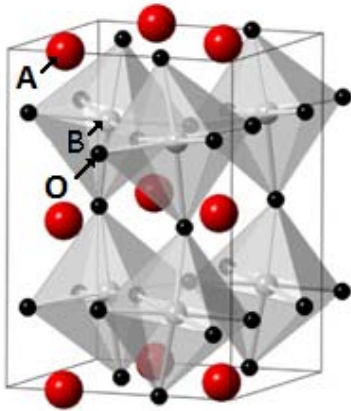
Stabilnost strukture perovskita u velikoj meri zavisi od jonskih radijusa katjona na mestima A i B . Kao kriterijum stabilnosti strukture, Goldschmidt je definisao faktor tolerantnosti kao relaciju među jonskim radijusima [188,189]:

$$t^* = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (4.1)$$

gde su r_A i r_B radijusi jona u mestima A i B , a r_O jonski radijus kiseonika. U idealnoj kubnoj strukturi perovskita $t^* = 1$. Vrednost $t^* \neq 1$ ukazuje na to da su joni izmešteni iz svojih idealnih pozicija (zbog minimiziranja slobodne energije) i da je došlo do formiranja distorzirane strukture perovskita. Upravo ovakvu strukturu ima većina manganita u kojima se javlja naginjanje i/ili istežanje BO_6 oktaedara, a posledično i gubitak kubne simetrije. U tim slučajevima formirane strukture imaju nižu simetriju: tetraedarsku, heksagonalnu, ortorombičnu ili trikličnu. U distorziranim perovskitnim strukturama, koordinacija A mesta može odstupiti od idealne vrednosti 12.

$LaMnO_3$ ima ortorombičnu strukturu perovskita (pri ambijentalnim uslovima), u kojoj se pored naginjanja oktaedara izazvanih odnosom jonskih radijusa ($t^* = 0.95$), javlja i jaka distorzija MnO_6 oktaedara usled Jahn-Tellerovog efekta jona Mn^{3+} [190]. U dopiranim lantan manganitima javljaju se različite vrste distorziranih perovskitnih struktura u zavisnosti od dopanta i stepena dopiranja. Sem promenom hemijskog sastava, strukturalna transformacija može biti indukovana i promenom temperature ili primenom spoljašnjeg polja [191]. Promena kristalne strukture obično je praćena promenom magnetne faze i provodnosti.

Kod mešovutih manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ opstaje ortorombična struktura osnovnog $LaMnO_3$ materijala, iako ne uključuje Jahn-Teller distorziju. Ispod 700 K, struktura $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ je ortorombična $Pnma$ za sve nivoe dopiranja, Slika 4.2. Jon mangana se nalazi u centru ortorombično distorziranog oktaedra (BO_6 oktaedar), čiji stepen distorzije i prostorna orijentacija na ključan način određuju strukturu, izmenske interakcije, a posledično i magnetne osobine materijala. Parametri jedinične ćelije $Pnma$ rešetke su: $a \approx c \approx \sqrt{2}a_p$ i $b \approx a_p$, gde je a_p parametar rešetke kubne jedinične ćelije.



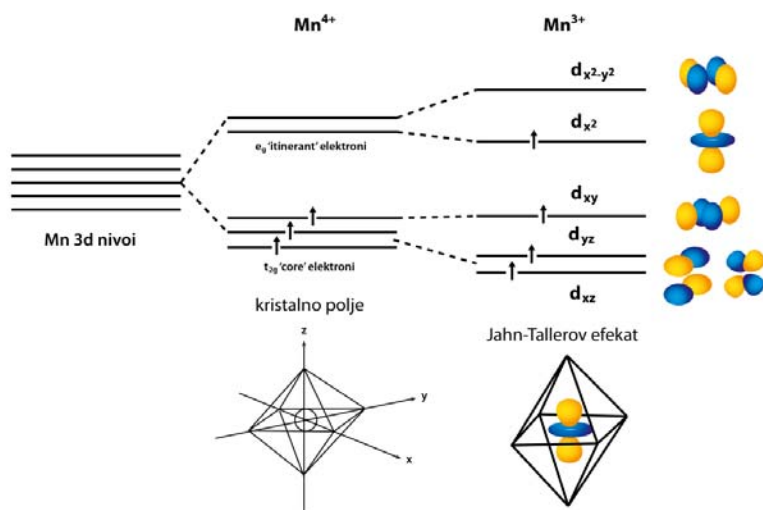
Slika 4.2. Struktura $Pnma$ jedinične ćelije $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, adaptirana ilustracija iz lit. [192]

4.1.2 Magnetne i elektronske osobine

Manganiti perovskitne strukture predstavljaju primer sistema u kome su magnetne i elektronske osobine u jakoj korelaciji. Jedinstvene osobine ovih jedinjenja određene su $3d$, $4f$ i $5f$ elektronskim ljuskama, tj. postojanjem delimično ili potpuno lokalizovanih magnetnih momenata. Elektroni iz ljuski interaguju međusobno i sa kolektiviziranim elektronima, što svrstava ovaj sistem u grupu jako korelisanih sistema.

Osnovna karakteristika mešovutih manganita je bliska veza između elektronskih transportnih i magnetnih osobina, odnosno postojanje simultanog prelaza iz antiferomagnetne izolatorske faze u feromagnetnu provodnu fazu pri supstituciji jona na A mestu. Osnovna teorija koja objašnjava ovaj fenomen postavljena je 1951. godine od strane Zennera [193], koji je uveo koncept dvostruke izmene, odnosno spinski zavisani transfer elektrona sa jona Mn^{3+} na susedni jon Mn^{4+} preko jona O^{2-} . Teorija je kasnije prerađena od strane Andersona, Hasegawe [194] i de Gennesa [195].

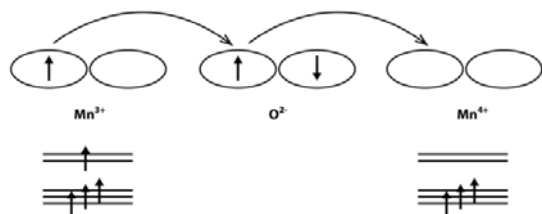
Magnetne i elektronske osobine lantan manganita $La_{1-x}A_xMnO_3$ su u velikoj meri određene simultanim prisustvom mangana u različitim valentnim stanjima. Krajnji članovi niza ($x = 0$ i $x = 1$) su antiferomagnetni izolatori i sadrže mangan u samo jednom valentnom stanju, dok članovi prelaznih sastava mogu biti feromagnetici i imati dobre provodne osobine. Elektronski aktivne orbitale su d orbitale mangana, a elektronska konfiguracija osnovnog stanja trovalentnog i četverovalentnog mangana je $3d^4$ i $3d^3$, respektivno. Pod uticajem oktaedarskog kristalnog polja šest kiseonikovih jona koji okružuju mangan, d orbitala se razdvaja na trostruko degenerisanu t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) i dvostruko degenerisanu e_g ($d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2}) orbitalu, Slika 4.3. Kako je cepanje reda veličine 1.5 eV [196] nedovoljno za formiranje nisko spinskog stanja, elektroni okupiraju orbitale u skladu sa prvim Hund pravilom. Elektronska konfiguracija jona je tako za Mn^{3+} $t_{2g}^3e_g^1$ i za Mn^{4+} t_{2g}^3 . Kada se jon Mn^{3+} nađe u oktaedarskom okruženju, energetski je povoljno da dođe do distorzije oktaedra kiseonika [197]. Ovaj efekat poznat je kao Jahn-Tellerov i vodi dodatnom uklanjanju degeneracije elektronskih nivoa u Mn^{3+} jonu, Slika 4.3.



Slika 4.3. Energetski nivoi i elektronska konfiguracija jona Mn^{3+} i Mn^{4+} u oktaedarskom okruženju. Kulonovo odbijanje uzrokuje višu energiju e_g orbitala u odnosu na t_{2g} orbitale.

Orbitale t_{2g} mangana prostorno su orijentisane između kiseoničnih p orbitala, te zbog odsustva preklapanja, tri elektrona ostaju lokalizovani sa ukupnim spinom $3/2$, u slučaju jona Mn^{3+} i Mn^{4+} . Sa druge strane, postoji jako preklapanje e_g orbitala mangana i p_x orbitala kiseonika, što vodi formiranju razvezujuće orbitale σ^* .

Za $x = 0$, odnosno za $LaMnO_3$, Fermi nivo se nalazi između dve e_g orbitale, što objašnjava neprovodnost ovih materijala i pored delimično popunjene d orbitale. Sa povećanjem x (supstitucijom određenog broja jona La^{3+} jonima Ca^{2+} ili Sr^{2+}), orbitala σ^* postaje delimično popunjena (pri dvovalentnoj supstituciji se dopiraju šupljine). σ^* elektroni tada mogu da prelaze sa Mn^{3+} jona na susedni Mn^{4+} preko intersticijalnog O^{2-} jona, a materijal postaje provodan. Izmensko sprezanje vezano za ovakav transfer elektrona se naziva dvostruka izmena, Slika 4.4.



Slika 4.4. Šematski prikaz mehanizma dvostruke izmene

Mehanizam dvostruke izmene može se objasniti sa dva jona Mn^{4+} (joni 1 i 2), gde svaki jon ima lokalizovan spin $S_i = 3/2$, i jednim mobilnim elektronom spina $s = 1/2$. U tom slučaju se Hamiltonijan dvostruke izmene može napisati u formi [194] kao:

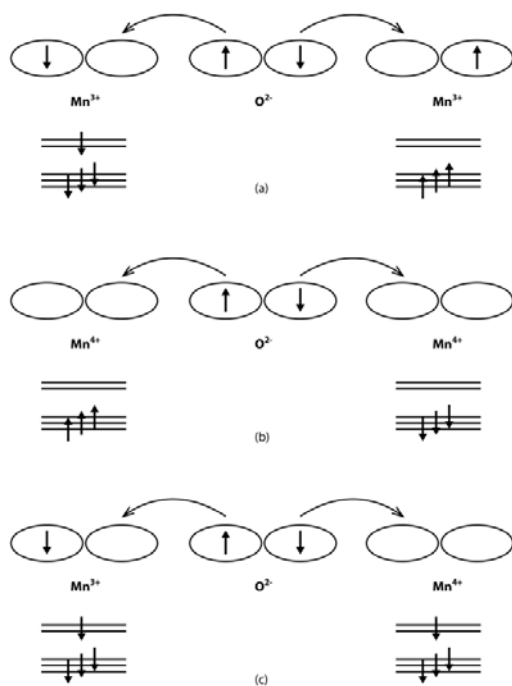
$$\begin{bmatrix} -J_H S_1 \cdot s & t_0 I \\ t_0 I & -J_H S_2 \cdot s \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

gde je J_H Hundovo sprezanje na mestu i ($i = 1, 2$). Dijagonalni elementi odgovaraju energetske stanjima jona Mn^{4+} na mestima 1 i 2, respektivno. Vandijagonalni elementi se odnose na transfer između mesta 1 i 2, gde je t_0 normalni transfer integral (zavisi od prostorne talasne funkcije), a I je 2×2 jedinična matrica. Nakon dijagonalizacije Hamiltonijana, za slučaj $J_H \gg t_0$, dobijaju se dva nisko energetska rešenja svojstvene jednačine: $E = -\frac{J_H S}{2} \pm t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$, gde je θ ugao između lokalizovanih spinova jona Mn^{4+} . Osnovno stanje sistema najniže energije se dobija za paralelnu orijentaciju lokalizovanih spinova. Drugim rečima, dvostruka izmena favorizuje feromagnetno uređenje, gde efektivni transfer integral može biti zapisan kao: $t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$.

Model dvostruke izmene zasnovan je na pretpostavci da se transfer elektrona dešava uz 'pamćenje' spina i da integral transfera zavisi od ugla između lokalizovanih spinova. Tako se

za elektron koji 'putuje' sa jona Mn^{4+} sa jednim pravcem lokalizovanog spina ka drugom jonu Mn^{4+} različitog pravca spina, krši Hundovo 1. pravilo i mora se utrošiti energija za uređenje spinova na Mn^{4+} mestima na koja elektron dolazi. S obzirom da je transfer elektrona vezan za ugao između dva susedna magnetna momenta, model dvostruke izmene objašnjava blisku vezu transportnih osobina i magnetizma u mešovitim manganitima (za feromagnetno uređene momente t je maksimalno, a električna otpornost minimalna). Model dvostruke izmene kvalitativno je objasnio eksperimentalne rezultate vezane za provodnost i magnetno uređenje. Sa druge strane, nije uspeo da objasni pojavu kolosalne magnetootpornosti i opservirane temperature magnetnih prelaza [198].

Pored dvostruke izmenske interakcije, u izolatorskim magnetnim oksidima posebno je značajna superizmenska interakcija. Ova izmenska interakcija se javlja između dva magnetna jona preko nemagnetnog jona popunjene ljuske, odnosno jona kiseonika O^{2-} . Mehanizam interakcije zasnovan je na pretpostavci da će elektron iz potpuno okupirane orbitale jona kiseonika neko vreme biti u orbitali susednog magnetnog jona, ako je ona prazna i usmerena ka orbitali kiseonika. U slučaju manganita, elektron iz popunjenih p orbitala kiseonika delimično će boraviti u polupopunjenoj e_g orbitali mangana (deljenje ili virtuelni transfer elektrona). Superizmena može voditi feromagnetnom ili antiferomagnetnom uređenju spinova, u zavisnosti od okupiranosti orbitala mangana, Slika 4.5.

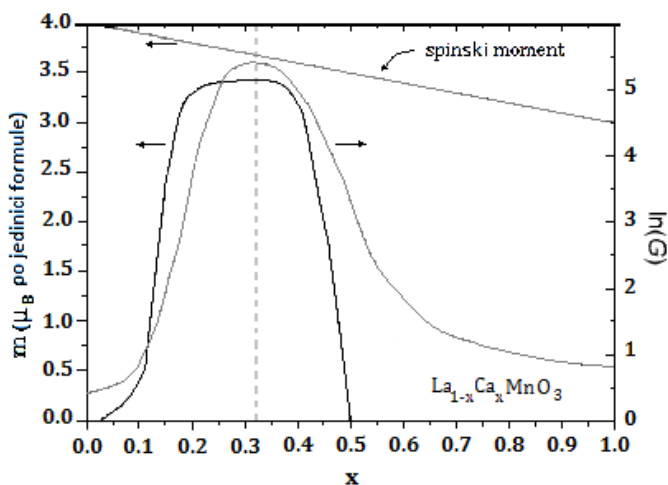


Slika 4.5 Šematski prikaz mehanizma superizmenske interakcije.

Kako postoji jako Hundovo sprezanje između lokalizovanih t_{2g} spinova mangana i svakog elektrona u e_g orbitali, možemo razlučiti dva moguća slučaja: kada e_g orbitala ima jedan stalni elektron (Mn^{3+}) i jedan povremeni virtuelni ili kada postoji samo virtuelni elektron u e_g orbitali (Mn^{4+}). U slučaju Mn^{3+} jona, t_{2g} i stalni e_g elektron biće međusobno orijentisani u skladu sa Hundovim pravilom, tako da spin transferovanog elektrona mora biti suprotne orijentacije u skladu sa Paulijevim principom isključenja. Suprotno, u Mn^{4+} slučaju, spin elektrona t_{2g} orbitale biće isto usmeren kao spin virtuelnog elektrona iz p orbitale kiseonika. Primenom ovih pravila, uz činjenicu da dva elektrona kiseonika imaju suprotno usmerene spinove, nameće se zaključak da će dve susedne prazne ili dve polupopunjene Mn orbitale voditi antiferomagnetnom uređenju, Slika 4.5. (a) i (b). Suprotno, ako postoji prazna Mn orbitala usmerena ka polupopunjenoj i obrnuto, javiće se feromagnetno uređenje spinova mangana, Slika 4.5. (c). Za razliku od dvostruke izmene, superizmena uvek vodi izolatorskom stanju.

4.1.3 Fazni dijagram manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

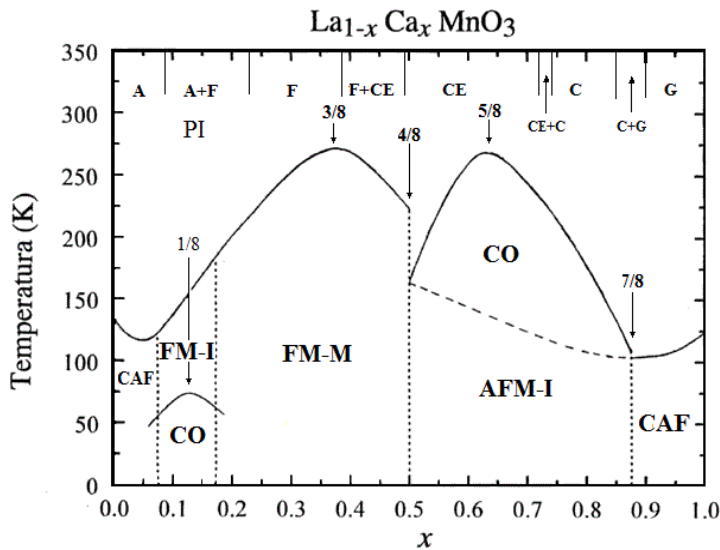
Za $x = 0$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ je antiferomagnetik slabe provodnosti. Sa porastom x , dvostruka izmena postaje dominantan mehanizam, a magnetni moment i provodnost rastu, Slika 4.6.



Slika 4.6 Magnetni moment i provodnost na 80 K za $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ kao funkcija faktora supstitucije x . Teorijski spinski magnetni moment koji odgovara mešavini Mn^{3+} i Mn^{4+} za određeno x , prikazan je pravom linijom [23,190].

Za $x = 0.33$, moment dostiže teorijsku vrednost za feromagnetnu mešavinu Mn^{3+} i Mn^{4+} jona (računatu kao $(1 - x)4\mu_B + x3\mu_B$), gde je μ_B Bohrov magneton. Dalji porast x uzrokuje pad momenta i provodnosti usled direktnog preklapanja t_{2g} orbitala mangana, što vodi antiferomagnetnom uređenju [195]. U opsegu $0.33 < x < 0.5$ javlja se kompeticija između feromagnetnog $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ (dvostruka izmena) i antiferomagnetnog $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ sprezanja (super izmena). Na $x = 0.5$, antiferomagnetno uređenje postaje dominantno. Provodnost je u ovoj oblasti x niska.

Manganiti mešovite valence su kompleksni materijali, koji pokazuju raznovrsnost strukturnih, magnetnih i elektronskih faza. Fazni prelazi mogu biti indukovani promenom sastava, temperature ili primenom spoljašnjeg magnetnog polja. Obično se strukturni, magnetni i elektronski fazni prelazi dešavaju simultano. Magnetni i elektronski fazni dijagram za $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ sistem prikazan je na Slici 4.7. Potrebno je napomenuti da se fazni dijagram odnosi na masivne polikristalne manganite i da je on u slučaju nanočestičnih materijala bitno izmenjen.



Slika 4.7. Magnetni i elektronski fazni dijagram $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Magnetne i elektronske faze obeležene su na sledeći način: PI paramagnetik-izolator, FM-I feromagnetik-izolator, FM-M feromagnetik-metal, AFM-I antiferomagnetik-izolator, CAF zakošeni antiferomagnetik-izolator, CO antiferomagnetik prostorno uređenog naelektrisanja (charge ordered). U vrhu dijagrama su prikazane oblasti koegzistiranja faza na 4.2 K, koje su obeležene kao: A antiferomagnetna, F feromagnetna, CE tip antiferomagnetna, G tip antiferomagnetna [199].

U oblasti $0.2 < x < 0.5$ kojoj pripada ispitivani sistem, niskotemperatursko osnovno stanje masivnog materijala je feromagnetno uređeno sa provodnošću metala (FM-M). $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ je predstavnik manganita sa najvećim udelom dvostruke izmene i ujedno najvećom električnom provodnošću. Poznat je po fenomenu kolosalne magnetootpornosti, odnosno pojavi nagle promene električne provodnosti materijala pod uticajem magnetnog polja [200]. Curieva temperatura za masivni $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ je $T_c \approx 260 K$ (T_c zavisi od x). Na temperaturama iznad T_c , $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ se, za sve vrednosti x nalazi u paramagnetnom neprovodnom stanju (PM-I).

4.1.4 Vakancije kiseonika

Svaka vakancija kiseonika u rešetki vodiće nestehiometriji, odnosno maloj razlici između frakcija Mn^{4+} jona i dvovalentnih jona (katjona Ca^{2+}). Stvaranje vakancija zavisi od metoda sinteze. Ako se hemijska formula napiše kao:

$(La^{3+})_{1-x}(Ca^{2+})_x(Mn^{3+})_{1-y}(Mn^{4+})_y(O^{2-})_{3-\delta}$, gde je δ broj kiseonikovih vakansija, održanje naelektrisanja u sistemu vodi relaciji: $y = x - 2\delta$.

Broj itinerant (mobilnih) elektrona jona Mn^{3+} proporcionalan je $1 - y$ ($\sim 1 - x + 2\delta$). Broj vakancija kiseonika i nivo dopiranja dvovalentnim katjonima imaju suprotan uticaj na broj potencijalnih nosioca naelektrisanja, gde porast broja vakancija povećava gustinu nosilaca naelektrisanja. Utvrđeno je da je $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ stabilan za $\delta = 0.050 \pm 0.005$ [201]. Iznad ovog broja vakancija materijal postaje višefazan. Sa druge strane, višak kiseonika se manifestuje kroz vakancije na katjonskim mestima, što smanjuje broj provodnih elektrona [202]. Brojne studije posvećene su kontroli sadržaja kiseonika putem termalnih tretmana u redukcionoj ili oksidacionoj sredini i proučavanju njegovog uticaja na magnetne i provodne osobine [203].

4.1.5 Koegzistencija faza u manganitima

Wollan i Koehler su 1955. godine na osnovu analize maksimuma u neutronske difraktogramima uočili koegzistenciju FM-M i AFM-CO regiona [204] u LCMO sistemima, za oblast koncentracija $x \sim 0$ i $x = 0.11$. Bliskost slobodnih energija različitih faza u LCMO sistemu omogućava njihovo simultano postojanje na mikrometarskim skalama. Osnovno stanje sistema je nehomogeno, a prisutne faze u kompeticiji. Teorijskim i eksperimentalnim

istraživanjima tokom poslednjih godina utvrđeno je da se koegzistencija faza zapravo javlja u veoma velikom regionu faznog dijagrama, a ne samo u okolini granica faza kako je pretpostavljano. Prvi teorijski pokušaji objašnjenja mehanizma simultanog formiranja faza bili su bazirani na pretpostavci postojanja nehomogenosti uzrokovane katjonskim neuređenjem, odnosno slučajnom distribucijom katjona u A mestima [205,206]. Sa akumuliranjem novih eksperimentalnih rezultata, javili su se teorijski pokušaji usmereni na ispitivanje naprezanja rešetke kao glavnog uzroka fazne separacije [207,208]. Tek nedavno, u ovaj model su uključene magnetne i elektronske interakcije [209]. Eksperimentalna istraživanja fenomena fazne separacije u manganitima otežana su činjenicom da delikatni balans dve faze u kompeticiji može biti lako narušen defektima, granicama zrna ili dislokacijama prisutnim u realnim uzorcima, koji često i sami postaju mesta nukleacije različitih faza. Pa ipak, potvrda postojanja fazne FM/CO separacije u LCMO sistemima dobijena primenom različitih eksperimentalnih tehnika [210-212]. U monokristalima $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ mešovita faza je uočena primenom metoda skenirajuće tunelske spektroskopije i mikroskopije magnetnih sila [213,214]. Utvrđena je veličina homogenih oblasti od nekoliko mikrometara.

U fazno separisanim manganitima posebnu pažnju su privukle neravnotežne dinamičke osobine, slične onim viđenim u sistemima spinskih stakala. Opservirano relaksaciono ponašanje magnetizacije, zavisnost magnetnog odgovora sistema od magnetotermalne predistorije sistema i memorijski efekti [215] otvorili su nov prostor za istraživanja [216] i moguće aplikacije materijala. Neki od autora [217] smatraju da je fazna separacija na nanometarskim i mikronskim skalama u širokoj oblasti nivoa dopiranja fundamentalna za razumevanje osobina manganita. Po Dagottu, fazna separacija ne proizilazi iz hemijske nehomogenosti ili strukturnih defekata, već je imanentna osobina čiji uzrok leži u bliskosti slobodnih energija simultano postojećih faza.

4.1.6 Nanočestični LCMO

Smanjenjem veličine kristala ispod neke kritične granice, odnosno prelaskom u nanočestični domen, menjaju se fizičke osobine LCMO materijala. Redukovana dimenzionalnost i površinski efekti uzrokuju promene u magnetnim interakcijama, ali i niz kvalitativno novih pojava, kao što su superparamagnetizam, uređenje slično spinskim staklima, magnetna fazna separacija u okviru čestice usled površinskih defekata (tzv. core-shell model) i izmenske

interakcije na granicama faza unutar čestice (exchange bias). Pojava navedenih fenomena zavisi od više faktora: dimenzije čestica, stepena kristalizacije, njihove morfologije i mikrostrukturnih osobina (gustina i tip strukturnih defekata, unutrašnja mikronaprezanja).

4.2 Strukturne i magnetne osobine oksida gvožđa

Oksidi gvožđa predstavljaju jedinjenja široko zastupljena u prirodi. Zbog svojih hemijskih i fizičkih osobina, često pogodnih za različite primene, predmet su istraživanja različitih naučnih disciplina. U oksidima, hidroksidima i oksihidroksidima, gvožđe se najčešće javlja u trovalentnom stanju, kao Fe^{3+} , sa izuzetkom vustita (FeO) koji sadrži dvovalentno gvožđe Fe^{2+} i magnetita (Fe_3O_4) u kome se javljaju oba valentna stanja [218]. Struktura gvožđe oksida obično podrazumeva gusto pakovanu heksagonalnu (hcp) ili kubnu (cpp) rešetku anjona, gde se katjoni, Fe^{2+} i Fe^{3+} nalaze u intersticijalnom prostoru, najčešće u oktaedarskom ili tetraedarskom okruženju kiseonika. S obzirom na veoma visoku energiju kristalizacije, oksidi gvožđa najčešće formiraju sitne kristale, kako u prirodi, tako i u procesima sinteze u laboratorijama [219].

Hematit, $\alpha - Fe_2O_3$, predstavlja najstabilniji od četiri polimorfa oksida Fe_2O_3 . Zbog svoje stabilnosti, pored getita, obično je završni produkt transformacija svih ostalih oksida i hidroksida gvožđa. Struktura hematita je korundnog tipa ($\alpha - Al_2O_3$) sa heksagonalnim gustim pakovanjem anjona. Crvene je boje u slučaju sitnozrnih uzoraka, dok u slučaju krupnijih aglomerisanih zrna boja varira od sive do crne.

Maghemit, $\gamma - Fe_2O_3$, je polimorfna faza oksida Fe_2O_3 . Iako izostrukturan magnetitu, maghemit ima deficit na katjonskim mestima u strukturi. Slično magnetitu, maghemit je ferimagnetik [220].

Polimorfi $\beta - Fe_2O_3$ [221] i $\varepsilon - Fe_2O_3$ [222] su sintetisani samo u laboratorijama i veoma retko se dobijaju u čistom obliku. $\beta - Fe_2O_3$ se može dobiti dehidroksilacijom polaznog $\beta - FeOOH$ u uslovima visokog vakuuma na 170 °C. Faza $\varepsilon - Fe_2O_3$ se može sintetisati različitim metodama [223,224], iako se često i lako transformiše u hematit na temperaturama 500 – 700 °C. Struktura je između strukture hematita i maghemita.

Magnetit, Fe_3O_4 , je ferimagnetni mineral crne boje, koji sadrži gvožđe u dva valentna stanja, Fe^{2+} i Fe^{3+} . Strukturno, magnetit je inverzni spinel.

Vustit, FeO, je oksid gvožđa koji sadrži gvožđe samo u dvovalentnom stanju, Fe^{2+} . Obično se javlja sa deficitom kiseonika. Struktura je slična strukturi *NaCl*.

Iako su oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi gvožđa uglavnom kristalni, stepen strukturnog uređenja (stepen kristaliničnosti) i veličina kristalita se menjaju u zavisnosti od uslova formiranja jedinjenja. Strukture masivnih oksida gvožđa dobro su ispitane metodama difrakcije X-zraka i neutronske raseljenjem na monokristalima. Štaviše, određivanje strukture magnetita i hematita bila je jedna od prvih primena XRD tehnike u te svrhe. Tako su osnovne osobine strukture magnetita određene još 1915. godine [225,226], dok je hematit prvi put ispitan 1918. godine [227]. Osnovni kristalografski podaci za okside gvožđa sumirani su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Kristalografski podaci za najčešće proučavane okside gvožđa

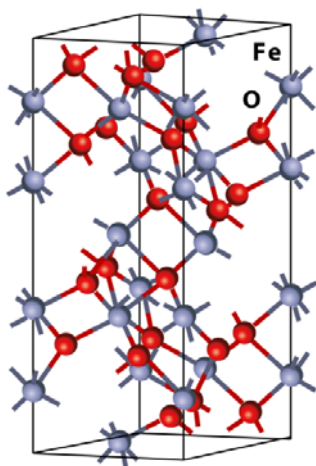
oksid	tip strukture	kristalografski sistem	prostorna grupa	dimenzije jedinične ćelije			Z formula/unit cell
				a	b	c	
Hematit	korundna	heksagonalan romboedarski	R3c	0.5034		1.3752	6
Magnetit	inverzni spinel	kubni	Fd3m	0.8396			8
Maghemit	inverzni spinel/defekti	kubni	P4 ₃ 2	0.8347		2.501	8
		tetragonalni	P4 ₁ 2 ₁ 2	0.8347			24
$\epsilon - Fe_2O_3$	NaCl/defekti	ortorombični	Pna2 ₁	0.5095	0.879	0.9437	8
Vustit	NaCl	kubni	Fm3m	0.4302			

U svim oksidima gvožđa, feri jon Fe^{3+} se uvek nalazi u visoko spinskom stanju i podjednako je zastupljen u mestima sa oktaedarskim i tetraedarskim okruženjem. Sa druge strane, u slučaju Fe^{2+} , oktaedarska koordinacija je energetski povoljnija od tetraedarske. Tako će osnovna strukturna ćelija biti oktaedar $Fe(O)_6$ i ređe tetraedar $Fe(O)_4$.

4.2.1 Strukturne osobine oksida gvožđa

Struktura hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) može biti opisana kao hcp uređenje jona kiseonika duž [001] kristalografskog pravca, odnosno u ravnima koje su paralelne (001) ravni, Slika 4.8. Dve trećine mesta je popunjeno Fe^{3+} jonima, koji su pravilno raspoređeni (dva popunjena mesta prati jedno nepopunjeno). Raspored katjona utiče na specifično uređenje oktaedara $Fe(O)_6$,

gde svaki oktaedar deli ivice sa tri susedna oktaedra u istoj ravni i stranicu sa oktaedrom u naspravnoj ravni. Kako se atomi Fe u oktaedrima koji dele stranicu odbijaju, dolazi do pomeranja Fe unutar oktaedara i skraćenja O-O veza, odnosno do trigonalne distorzije oktaedara. Ova distorzija određuje magnetne osobine oksida [218].

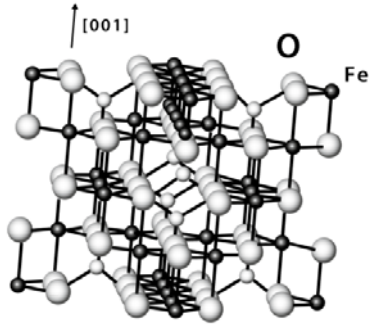


Slika 4.8 Struktura hematita

Zbog uspostavljanja balansa naelektrisanja, O^{2-} može biti delimično zamenjen sa OH^- , što je praćeno vakancijama na mestima Fe^{3+} . Ovi hematiti sa supstituisanim anjonima, opšte formule $Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{3-x}$, nazivaju se hidrohematiti ili protohematiti [228]. Hematiti koji sadrže OH imaju defektnu strukturu, što rezultira u širenju linija u XRD difraktogramu. Ovakva odstupanja u stehiometriji kiseonika su veoma česta u oksidima, pogotovo u nanočestičnim uzorcima.

Struktura $\epsilon - Fe_2O_3$ bila je dugo nerešena. Schrader i Buttner [223] predložili postojanje monoklinične jedinične ćelije, a Tronc i saradnici [224] su na osnovu analize difraktograma (XRD i ED) dobili ortorombičnu jediničnu ćeliju i odredili prostornu grupu $Pna2_1$.

Magnetit ima strukturu inverznog spinela, gde fcc (površinski centrirana kubna) jedinična ćelija sadrži 32 O^{2-} jona, regularno kubno gusto pakovanih (ccp) duž [111] kristalografskog pravca. Kako magnetit sadrži Fe^{2+} i Fe^{3+} , strukturna formula se može napisati kao $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, gde zagrade obeležavaju oktaedarska mesta. Joni Fe^{2+} i Fe^{3+} su distribuirani na po 8 oktaedarskih mesta, tj. Fe^{3+} se nalazi i u oktaedarski i u tetraedarski koordinisanim mestima. Struktura se sastoji od oktaedarskih i tetraedarsko/oktaedarskih slojeva duž [111] kristalografskog pravca, Slika 4.9.



Slika 4.9. Struktura magnetita

U magnetitu se često javlja nestehiometrija, odnosno deficit katjona u Fe^{3+} podrešetki. U stehiometrijskom magnetitu odnos $Fe^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$.

Struktura maghemita je slična strukturi magnetita, iako je gvožđe zastupljeno samo u trovalentnom stanju. Procesom oksidacije magnetit Fe_3O_4 se transformiše u maghemit $\gamma - Fe_2O_3$, a balans naelektrisanja se postiže pojavom vakancija na mestima jona kiseonika. Hagg je utvrdio kubnu jediničnu ćeliju maghemita, koja sadrži 32 O^{2-} jona, $21\frac{1}{3} Fe^{3+}$ jona i $2\frac{2}{3}$ vakancija [229]. Šest katjona okupira tetraedarski koordinisana mesta, dok su ostali katjoni raspoređeni na slučajan način u oktaedarskim mestima. Vakancije su pridružene oktaedarskim mestima. Ovakav raspored daje strukturnu formulu $Fe_8[Fe_{13.3}\square_{2.67}]O_{32}$ i prostornu grupu Fd3m.

4.2.2 Elektronske osobine oksida gvožđa

Elektronske i magnetne osobine oksida gvožđa određene su 3d ljuskom jona Fe^{3+} ($3d^5$) i Fe^{2+} ($3d^6$). U slobodnim jonima, d orbitale su degenerisane, a na osnovu Hundovih pravila može se odrediti osnovno stanje jona Fe^{3+} i Fe^{2+} kao ${}^6S_{\frac{5}{2}}$ i 5D_4 , respektivno. Sa druge strane, u oksidima gvožđa, joni Fe su oktaedarski ili tetraedarski koordinisani jonima kiseonika. U elektrostatičkom polju okolnih jona ('kristalno polje') dolazi do promene energija d orbitala u zavisnosti od njihove prostorne orijentacije. Tako će u slučaju oktaedarskog okruženja, t_{2g} orbitale (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) koje su usmerene između koordinatnih osa jezgra osećati manje odbijanje od okolnih negativnih jona, a samim tim imati nižu energiju od e_g orbitala (d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$), koje su orijentisane duž koordinatnih osa. U tetraedarskom okruženju t_{2g} orbitale imaju višu energiju od e_g orbitala. d orbitale mogu se popunjavati na različite načine. Tako će

kod jona Fe^{3+} , visoko spinsko stanje biti postignuto, ako je svih 5 elektrona ostalo nespareno u 5 d orbitala. Sa druge strane, energetski može biti povoljnije popunjavanje seta orbitala (t_{2g} ili e_g) niže energije sparivanjem elektrona, gde bi tek preostali elektroni bili u orbitalama više energije. Na ovaj način formirano stanje predstavlja nisko spinsko stanje. U oksidima gvožđa, Fe^{3+} se u obe koordinacije (oktaedarskoj i tetraedarskoj) nalazi u visoko spinskom stanju. U oktaedarskoj koordinaciji će osnovno stanje Fe^{3+} biti $(t_{2g})^3(e_g)^2$, dok je osnovno stanje tetraedarski koordinisanog Fe^{3+} jona $(e_g)^2(t_{2g})^3$. Detaljan opis atomske i molekularne teorije može se naći u tekstovima Figgisa [230], Cottona i Atkina [231].

Hematit, maghemit, magnetit i vustit su poluprovodnici u kojima se Fermijev nivo nalazi između valentne i provodne zone. S obzirom na bliskost valentne i provodne zone u oksidima gvožđa (energetska razlika između zona $< 5 eV$), mala energija je dovoljna za ekscitaciju elektrona u provodnu zonu, što se može postići osvetljavanjem oksida svetlošću određene talasne dužine (fotoprovodnost). Mobilni elektroni se mogu javiti i kao posledica nestehiometrije ili prisustva dopanta u strukturi.

4.2.3 Magnetne osobine oksida gvožđa

Magnetni moment proizilazi iz doprinosa spinskog i orbitalnog uglovnog momenta jona/atoma. Magnituda ukupnog spinskog magnetnog momenta μ_s određena je brojem nesparenih elektrona u atomu kao:

$$\mu_s = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}, \quad (4.3)$$

gde je S ukupan spin, a g Landé faktor (u slučaju slobodnog elektrona $g \approx 2$). U slučaju visoko spinskog stanja Fe^{3+} sa pet nesparenih elektrona i ugaonim momentom jednakim nuli, i izračunati i mereni magnetni moment iznosi $5.9 \mu_B$, gde je $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} J/T$ Bohrov magneton. Mereni magnetni moment Fe^{2+} jona je $5.1 - 5.5 \mu_B$, dok izračunata vrednost iznosi $4.9 \mu_B$. Razlika se javlja usled neuračunatog doprinosa orbitalnog uglovnog momenta jona.

Pregled magnetnih osobina oksida gvožđa može se naći u preglednim radovima Murada i Coeya [232]. S obzirom da su joni gvožđa okruženi jonima O^{2-} , osnovna magnetna interakcija je superizmenska. Nespareni elektroni u e_g orbitalama jona Fe^{3+} magnetno interaguju posredstvom elektrona iz p orbitala kiseonika O^{2-} , a konstanta izmenske

interakcije zavisi od dužine veze i ugla $Fe - O - Fe$. Jaka izmenska interakcija javlja se za interval uglova $120 - 180^\circ$, dok se veoma slaba interakcija javlja u slučaju FeO_6 oktaedra, gde je ugao veze 90° [232]. Slična zavisnost jačine izmenske interakcije u zavisnosti od ugla veze javlja se i u slučaju interakcije između dva Fe^{2+} jona. U slučaju susednih Fe^{2+} i Fe^{3+} jona (u magnetitu), može doći do delokalizacije elektrona između jona.

Magnetne osobine u oksidima gvožđa mogu se ispitivati magnetometrijom, Mössbauerovom spektroskopijom i tehnikom rasejanja neutrona. Vrednosti veličina koje opisuju magnetno ponašanje oksida prikazane su u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2 Magnetne osobine oksida gvožđa

Oksid	Temperatura prelaza (K)	Magnetno uređenje	$M_s (Am^2/kg)$ na 300 K	Konstanta anizotropije $K_{eff} (J/m^3)$	B_{hf} na 295 K	B_{hf} na 4 K
Hematit	956, T_N 263, T_M	ferimagnetno antiferomagnetno	0.3	$1 - 6 \cdot 10^4$	51.8	54.2
Magnetit	850, T_C 120, Verwey	ferimagnetno	92 – 100	$10^4 - 10^5$		
Maghemit	820 – 986, T_C	ferimagnetno	60 – 80	10^5	50.0	52.6
$\epsilon - Fe_2O_3$	1026, T_N	antiferomagnetno				
Vustit	203 – 211, T_N	antiferomagnetno				

T_C Curieva temperatura; T_M Morinova temperatura; T_N Neelova temperatura;

Hematit je paramagnetan iznad 956 K. Ispod Néelove temperature, u oblasti temperatura $T_M < T < T_N$, hematit je slab ferimagnetik. Uređen je antiferomagnetno sa spinovima koji su normalni na trigonalnu [111] osu, sa malim odklonom ($\sim 0.13^\circ$) od bazalne ravni (zakošeni antiferomagnetik). Ovakvo uređenje se javlja usled Dzialoshinsky-Moriya anizotropne izmenske interakcije i rezultira u pojavi malog magnetnog momenta. Ispod Morinove temperature, $T_M = 263 K$, hematit je jednoosni antiferomagnetik sa spinovima orijentisanim duž [111] ose. Magnetne osobine hematita umnogome zavise od stepena kristaliničnosti uzorka i/ili veličine čestica u čestičnim uzorcima. Eksperimentalno je potvrđeno da redukovanje veličine čestica utiče na snižavanje Morinove temperature. Tako je u studiji Bodkera i saradnika [233] na uzorcima nanočestičnog hematita, dijametra čestica $(16 \pm 3) nm$ ferimagnetno ponašanje opstalo sve do najnižih merenih temperatura od 5 K. Smanjena kristaliničnost materijala takođe redukuje Morinovu temperaturu [218].

U Mössbauerovom spektru hematita na temperaturi tečnog helijuma javlja se sekstetna komponenta sa hiperfinim poljem od $54.0 T$. Kako su joni gvožđa u nekubičnom okruženju, kvadrupolni pomak linija je $\varepsilon = 0.2 mm/s$ [134]. Na $263 K$ javlja se magnetni fazni prelaz (Morinov prelaz), pri kome se svi spinovi rotiraju za oko 90° , što rezultira u promeni kvadrupolnog pomaka za faktor -0.5 , pošto je ugao između EFG i magnetnog hiperfinog polja u tom slučaju oko 90° .

Magnetit je ferimagnetik na temperaturama $< T_C = 850 K$. Dva različito koordinisana katjonska mesta: tetraedarsko (A), okupirano Fe^{3+} jonima i oktaedarsko (B), okupirano Fe^{3+} i Fe^{2+} jonima, čine osnovu za dve podrešetke. Ispod T_C , spinovi u mestima (A) i (B) su antiparalelni i različite magnitude/veličine što vodi pojavi ferimagnetizma. Osnovna interakcija je antiferomagnetno sprezanje $Fe_A - O - Fe_B$ sa uglom veze 127° , koje je jače od sprezanja između jona u oktaedarskim mestima. Sa druge strane, delokalizacija elektrona između Fe^{3+} i Fe^{2+} u oktaedarskim mestima odgovorna je za visoku provodnost magnetita. Na $118 K$ (temperatura Verwey prelaza) joni u oktaedarskim mestima se pravilno uređuju, inhibirajući delokalizaciju elektrona. Magnetne osobine nanočestičnih uzoraka bitno se razlikuju od osobina masivnog magnetita. Tako je eksperimentalno potvrđeno da su nanočestice, dijametra manjeg od $6 nm$, superparamagnetne (SPM) na sobnoj temperaturi. U zavisnosti od uslova sinteze, odnosno veličine čestica i njihove morfologije, u eksperimentima su opservirane koercitivnosti u širokom opsegu ($2.4 - 20 kA/m$) [234]. Magnetit je primer inverznog spinela mešovite valence gvožđa, pa se može očekivati da se Mössbauerov spektar sastoji od tri seksteta koji potiču od jona Fe^{3+} u tetraedarskom okruženju (A položaj), Fe^{3+} u oktaedarskom okruženju (B položaj) i Fe^{2+} u oktaedarskom okruženju (B položaj). Ipak, u Fe_3O_4 dolazi do pojave neobičnih efekata usled mobilnosti 3d elektrona u Fe^{2+} jonima, koji mogu biti dislocirani (podeljeni) između svih jona gvožđa u B položaju. Preskakanje elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona u B položajima je veoma brzo, tako da joni, efektivno, imaju valencu $+2.5$. Iz tog razloga, Mössbauerovi parametri jona u B položaju biće između tipičnih vrednosti za Fe^{2+} i Fe^{3+} jone. Na primer, izomerski pomak B komponente ima vrednost oko $0.7 mm/s$, koja se nalazi između vrednosti očekivanih za Fe^{3+} ($\lesssim 0.5 mm/s$) i Fe^{2+} ($\gtrsim 0.8 mm/s$) [126,127,134].

Maghemit je ferimagnetik na sobnoj temperaturi. Eksperimentalno merenje T_C je komplikovano zbog transformacije maghemita u hematit na temperaturama iznad $800 K$. Procenjeno je da se Curieva temperatura nalazi između $820 K$ i $986 K$ [232]. Magnetna

struktura se sastoji od dve podrešetke, koje odgovaraju jonima Fe u tetraedarskim i oktaedarskim mestima [235]. Atomski momenti unutar podrešetki su paralelni, a među podrešetkama antiparalelni. Nanočestični maghemit, veličine $< 10\text{ nm}$ je SPM na sobnoj temperaturi [236]. Morup i saradnici [57] su predložili da u slučaju značajne aglomeracije sitnih čestica maghemita može doći do magnetnog uređenja čestičnih momenata (superferomagnetizam). Jolivet i Tronc [237] su utvrdili da aglomeracija utiče i na efektivnu konstantu anizotropije (od $1.7 \cdot 10^4\text{ J/m}^3$ za monodispergovane čestice do $3.5 \cdot 10^4\text{ J/m}^3$ u aglomeratima). Konstanta anizotropije u većim kristalitima je $\sim 10^5\text{ J/m}^3$ [232]. Koercitivnost različitih nanočestičnih uzoraka varira u rasponu od 19 kA/m (za sferne nanočestice) do 51 kA/m (za nanoštapiće) [238]. U Mössbauerovom spektru, šestetne komponente koje potiču od Fe^{3+} jona u A i B položajima skoro potpuno koincidiraju. Asimetrija u spektru javlja se zbog male razlike u izomerskom pomaku i hiperfinim poljima za jone Fe^{3+} u različitim okruženjima. Primenom Mössbauerove spektroskopije u spoljašnjem polju ova dva šesteta pokazuju različito magnetno cepanje i mogu se razlučiti.

Polimorf $\varepsilon - Fe_2O_3$ se transformiše u hematit na 1040 K . Na sobnoj temperaturi ova faza Fe_2O_3 je antiferomagnetno uređena [239]. Magnetne osobine ukazale su na formiranje malih kristalita sa velikim brojem vakansija. Mössbauer studija ukazala je na kompleksno magnetno ponašanje, gde je na $T = 9\text{ K}$ uočeno ponašanje slično nekolinearnim ferimagneticima [224].

Vustit je paramagnetan na sobnoj temperaturi, a ispod $T_N = 203 - 211\text{ K}$ postaje antiferomagnetan. T_N zavisi od koncentracije defekata u strukturi [218].

Tabela 4.3 Mössbauer hiperfini parametri za masivne okside gvožđa

oksid	$T\text{ (K)}$	$\delta\text{ (mm/s)}$	$\Delta E_Q\text{ (mm/s)}$	$B_{hf}\text{ (T)}$
Hematit	295	0.37	0.46	51.7
$\alpha - Fe_2O_3$	80	0.48	+0.20	54.2
	4.2	0.49	+0.20	54.2
Maghemit	295	0.32	0.01	49.9
$\gamma - Fe_2O_3$	80	0.44	0	52.6
	4.2	0.44	0	52.6
Magnetit Fe_3O_4	295	0.26	-0.01	49.0
		0.67	0	46.0
	80	5 šesteta		
	4.2	5 šesteta		

4.3 Mehanohemijska sinteza

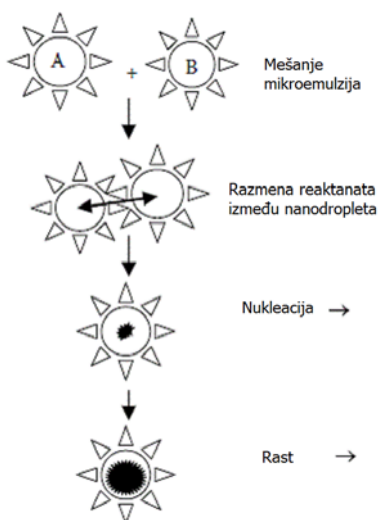
Mehanohemijska sinteza nanomaterijala zasnovana je na procesu predaje mehaničke energije smeši polaznih hemijskih komponenti. Proces mlevenja se odigrava u mehanohemijskim mlinovima, koji mogu biti različitih konstrukcija [240]. U praksi se najčešće koriste tzv. planetarni mlinovi u kojima se predaja energije smeši prahova odvija preko sudara sa kuglicama i zidovima posuda, koji su napravljeni materijala velike čvrstoće kao što su čelik, cirkonijum-oksidi ili volfram-karbid. U zoni sudara, mehanička energija se prenosi na prahove reaktanata izazivajući u njima različite procese: plastične deformacije, lomljenje i aglomeraciju čestica, stvaranje velikog broja strukturnih defekata i lokalno povećanje temperature u trenutku sudara [241]. Proces lomljenja čestica posebno je značajan, jer stvara nove reaktivne površine sa 'sveže' raskinutim atomskim vezama koje se nalaze u bliskom mehaničkom kontaktu. Ovaj proces naziva se mehanička aktivacija. Uz lokalno zagrevanje usled plastičnih deformacija, prisustvo defekata i malih difuzionih rastojanja, obezbeđeni su povoljni uslovi za rastvaranje elemenata na graničnim površinama i obrazovanje čvrstih rastvora, kao što je $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

Osnovna prednost mehanohemijske sinteze je u relativnoj jednostavnosti samog procesa, u kome se uzorci nanočestičnih čvrstih rastvora mogu dobiti već tokom nekoliko časova mlevenja, u ambijentalnim uslovima. Sa druge strane, reaktivno mlevenje po pravilu zahteva velike polazne količine materijala, a stohastička priroda samog procesa ne dopušta preciznu kontrolu nad rastom i morfologijom čestica, te materijali dobijeni na ovaj način imaju tipično visok stepen amorfizacije i široku raspodelu veličine čestica. Takođe, zbog malih dimenzija kristalita i velike površinske energije dolazi do značajne aglomeracije čestica, što može predstavljati problem u određenim primenama datog materijala. Na kraju, jedan od značajnih nedostataka je i mogućnost kontaminacije uzorka materijalom od koga su izgrađene kuglice i posude mlina, a koja postaje veća što su energija mlevenja i dužina trajanja procesa veće. U sintezi ispitivanog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ korišćen je planetarni mikro mlin Fritsch Pulversitte 7.

4.4 Sinteza nanočestičnog gvožđe feri oksida

4.4.1 Mikroemulzije

Mikroemulzije su koloidne nanodisperzije vode u ulju (w/o) ili ulja u vodi (o/w) stabilisane površinski adsorbovanim surfaktantskim slojem [242]. Pod terminom ulje se podrazumeva nerastvorna organska tečnost. Surfaktanti (amfilni molekuli) i kosurfaktanti (alkoholi kratkog lanca ili amini) obično imaju ulogu da smanje površinski napon na granici ulje/voda i time učine disperziju termodinamički stabilnom. Glavna ideja ove tehnike je da se odgovarajućom kontrolom parametara sinteze mogu proizvoditi nanočestice željenog oblika i veličine. Tehnika je šematski prikazana na Slici 4.10.



Slika 4.10. Šematski prikaz tehnike mikroemulzija

Metoda je zasnovana na formiranju dve mikroemulzije identičnih uljanih faza i surfaktanta, gde reaktanti rastvoreni u vodi (*A* i *B*) čine vodenu fazu. Nakon sjedinjavanja emulzija, dolazi do sudara vodenih kapljica i formiranja 'nanoreaktora' u kojima se odigrava reakcija [242]. Surfaktantom stabilisane nanokapljice svojom zapreminom ograničavaju nukleaciju, rast i aglomeraciju čestica. Formiranje nanočestica u mikroemulzijama takođe je određeno raspodelom reaktanata u kapljicama i dinamikom međukapljичne razmene [243]. Mogućnost kontrole veličine čestica i njihove distribucije upravo predstavlja glavnu prednost metode mikroemulzija u odnosu na ostale metode za sintezu nanomaterijala. U mešavinama vode,

ulja i surfaktanta mogu se formirati različite mikrostrukture, od sfernih i štapićastih, do uređenih tečnih kristalnih faza [242,244].

Iako su kao metod patentirane sredinom 30-tih godina prošlog veka, mikroemulzije su prvi put naučno opisane 1943. godine od strane Schulmana i saradnika [245]. Otkako je sinteza metalnih nanočestica metodom mikroemulzije prvi put izvedena od strane Boutonneta i saradnika 1982. godine [246], ova tehnika je uspešno korišćena u preparaciji različitih vrsta nanočestica (metalne, bimetalne, oksidi) [247-249]. Većina publikovanih eksperimentalnih rezultata je vezana za ispitivanje samog procesa nukleacije, koji se smatra odlučujućim faktorom u određivanju veličine čestica. Kako verovatnoća nukleacije i njena brzina zavisi od materijala, reakcione sredine, dinamike (kretanja samih micela), uslova pripreme emulzija i slično, potpuno razumevanje procesa, a samim tim i njegova kontrola predstavlja kompleksan zadatak [250]. Iako se klasična teorija nukleacije obično koristi u interpretaciji procesa u mikroemulzijama, najnoviji rezultati simulacija [251,252] ukazuju da je, zbog nehomogenosti sredine (mikroemulzije su heterogene na nano skali) u kojoj se proces razmene reaktanata odigrava, neophodno modifikovati postojeću teoriju. Iz tog razloga se proučavaju parametri koji utiču na razmenu reaktanata, tj. izbor surfaktantskog amfifilnog sloja, brzina i dinamika hemijske reakcije i sl. [251-254]. Tako je na primer uočeno da koncentracija, hemijska struktura i hidrofилnost nejonskih surfaktanata značajno utiču na rastvorljivost vode u uljnoj fazi, menjajući tako dinamiku formiranih micela [255]. Sa druge strane, kompleksnost hemijske dinamike u ovim sistemima direktna je posledica složenih termodinamičkih procesa između početnih konstituenata [253, 256].

Proučavanje osobina mikroemulzija tokom poslednjih decenija je bilo ključno za primenu ovih sistema u nauci i industriji. Zbog svojih jedinstvenih osobina, mikroemulzije su našle brojne tehnološke primene u oblasti zaštite životne sredine, nanotehnologiji, farmaciji, prehrambenoj i hemijskoj industriji, u razvoju načina za isporuku lekova i kao hemijske reakcije [257-260].

4.4.2 Termalna dekompozicija oksalata

Oksalati metala opšte hemijske formule $MC_2O_4 \times nH_2O$ (M - jon metala) predstavljaju važnu grupu jedinjenja, jer se često koriste u hemiji čvrstog stanja kao prekursori za termalno indukovane sinteze različitih nanokristalnih oksida metala [261-264]. Mnoge studije su posvećene proučavanju ponašanja gvožđe oksalata dihidrata $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ tokom

termalnih tretmana u različitim reakcionim atmosferama [265-270]. U zavisnosti od eksperimentalnih uslova, reakcija termalne dekompozicije teče na različite načine, što rezultira u formiranju produkata koji se razlikuju po faznom sastavu i valentnom stanju gvožđa. Sa fundamentalnog stanovišta posmatrano, mehanizam ovih reakcija u čvrstom stanju predstavlja interesantnu temu, s obzirom na brojne kontroverzne publikovane nalaze. Praktičan interes za ispitivanje $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ može se naći u njegovoj lakoj termalnoj razgradnji koja vodi dobijanju nanočestičnih faza oksida gvožđa, koji imaju široku potencijalnu primenu [271-274].

Između različitih eksperimentalnih parametara koji utiču na način transformacije, stvaranje međuprodukata i finalnih jedinjenja, atmosfera u kojoj se odigrava reakcija predstavlja najvažniji. Proces dekompozicije je najjednostavniji u uslovima oksidacione reakcije atmosfere, odnosno u vazduhu ili atmosferi kiseonika. Opšte usvojeno stanovište je da se transformacija u ovom slučaju odigrava u dva, temperaturski bliska koraka: dehidratacija oksalata i oksidativna dekompozicija oksalata u hematit, $\alpha - Fe_2O_3$ kao finalni produkt [265-267]. Određene nejasnoće postoje po pitanju mogućih međuprodukata. Tako je predloženo da se vustit, FeO [265] i magnetit, Fe_3O_4 [266] javljaju kao primarni produkti dekompozicije u atmosferi kiseonika ili suvog vazduha, dok se maghemit, $\gamma - Fe_2O_3$ javlja kada u atmosferi postoji značajna količina vodene pare [265].

Konverzioni proces u inertnoj atmosferi (N_2, Ar) ili u vakuumu se takođe sastoji iz dva koraka, s tim da su u ovom slučaju koraci temperaturski razdvojeni. Fazni sastav finalnih reakcionih produkata je sporan. Većina autora identifikuje FeO kao primarnu fazu u konverziji, koja se naknadno dekomponuje u Fe_3O_4 i $\alpha - Fe$ [270]. Sa druge strane, neka istraživanja ukazala su na simultano postojanje $\alpha - Fe_2O_3$, FeO i Fe_3O_4 faza nakon termalnog tretmana u atmosferi čistog azota [274]. U atmosferi azota u kojoj je prisutna vodena para, Fe_3O_4 se javlja kao jedina faza [256]. U reakcionoj atmosferi (Ar) takođe je uočeno formiranje Fe_3O_4 [268], ali i simultano formiranje Fe_4C , Fe_3O_4 i Fe kao finalnih produkata [269]. Različiti fazni sastav finalnog produkta dekompozicije je najverovatnije posledica učešća gasova koji se javljaju tokom konverzije u reakcionom sistemu.

Termalna dekompozicija $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ izvedena u redukcionoj atmosferi vodonika se odvija kroz primarnu dehidrataciju praćenu redukcionom dekompozicijom. Među reakcionim produktima detektovani su FeO , Fe_3O_4 , $\alpha - Fe$ i Fe_3C u zavisnosti od temperature termalnog tretmana [268]. Kao reakciona atmosfera korišćena je i mešavina vodonika i NH_3

[275], kada je dekompozicija vodila formiranju FeO i Fe_3O_4 primarnih produkata, naknadnoj redukciji Fe_3O_4 u $\alpha - Fe$ i nitraciji $\alpha - Fe$ u različite gvožđe nitride.

S obzirom na različitost predloženih mehanizama dekompozicije, posebno u uslovima inertne i redukujuće atmosfere, može se zaključiti da konverzija gasnih produkata u određenoj meri učestvuje u formiranju čvrstih faza kroz reakciju čvrsto stanje-gas. U tom smislu je postavka samog eksperimenta, tj. način na koji se odvođe gasoviti međuprodukti, od ključne važnosti.

4.5 Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop koristi snop elektrona za formiranje slike uzorka [276,277]. Za razliku od optičkog mikroskopa, koji koristi vidljivu svetlost kao izvor iluminacije i optička (staklena) sočiva za uvećanje slike aproksimativno 10 – 1000 puta, elektronski mikroskop radi u vakuumu pomoću fokusiranog snopa elektrona, gde se uvećavanje slike postiže elektromagnetnim sočivima. U elektronskoj mikroskopiji koriste se za pet redova veličine kraće talasne dužine elektrona ($\lambda = 0.005 \text{ nm}$ pri ubrzanju elektrona naponom od 50 kV) u odnosu na talasne dužine vidljive svetlosti ($\lambda = 400 \text{ nm}$ do 700 nm) [278]. Povećanjem napona u elektronskom mikroskopu (100 – 1000 kV), odnosno brzine elektrona (0.6 – 0.9 c), smanjuje se njihova talasna dužina, čime se povećava mogućnost razlučivanja objekata, tj. rezolucija [278]. Pa ipak, aberacije magnetnih sočiva ograničavaju ugao konvergencije elektronskog snopa na 0.5° i redukuju rezoluciju transmisionog elektronskog mikroskopa na red veličine Å . Ova rezolucija omogućava dobijanje slika materijala i struktura na atomskom nivou, ispitivanje nepravilnosti i defekata u kristalnoj strukturi, proučavanje površine i morfologije nanočestica.

Razvoj elektronske mikroskopije započet je 1927. godine kada je Hans Bush uočio da se magnetnim kalemom može fokusirati snop elektrona. Knoll i Ruska su nastavili rad na konstrukciji elektronskih sočiva za usmeravanje elektrona, što je dovelo do razvoja prvog funkcionalnog transmisionog elektronskog mikroskopa sa tri magnetna sočiva početkom 1930-tih godina [276,279-280]. Castaing je 1950. godine razvio elektronsku sondu i detektor X-zraka za hemijsku analizu uzoraka. Modifikovana verzija njegove tehnike, EDS (energetski disperzivna spektrometrija) pridodata je transmisionom elektronskom mikroskopu.

Dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa su skanirajući (SEM) i transmisioni elektronski mikroskop (TEM). Generisanje slike u skanirajućem mikroskopu postiže se uz pomoć

sekundarnih elektrona, čime se dobija 3d slika. Transmisioni elektronski mikroskop projektuje elektrone kroz kroz ultratanak uzorak, a dobijena slika je dvodimenzionalna. U zavisnosti od korišćenog TEM-a može se postići uvećanje od 500 do 500000 puta [278]. Upravo ova prednost elektronskih mikroskopa u odnosu na ostale mikroskope čini ih veoma korisnim u ispitivanju nanostrukturnih objekata.

Transmisioni elektronski mikroskop sastoji se od četiri osnovne komponente: elektronske optičke kolone, vakuumnog sistema, elektronike (magnetnih sočiva za fokusiranje i skretanje elektronskog snopa i visokonaponski generator za izvor elektrona) i programa za kontrolu uređaja. Elektronska kolona se sastoji od izvora elektrona (elektronski top koji radi na principu termoemisije elektrona) i magnetnih sočiva čija se fokalna dužina (time i uvećanje sočiva) može menjati promenom struje u kalemovima sočiva. Dobijeni snop paralelnih elektrona prolazi kroz na poseban način pripremljen tanki uzorak ($< 0.5 \mu m$). Tokom interakcije sa materijom, elektroni se rasejavaju pod uglom ili unazad, elastično ili neelastično. Neelastično rasejani elektroni kroz iniciranje različitih procesa u materijalu uzrokuju stvaranje X-zraka, Augerovih elektrona, fonona ili fotona koji se na različite načine mogu detektovati. Transmitovani elektroni se sakupljaju i fokusiraju sočivima objektiva, a uvećana realna slika uzorka se projekcionim sočivima prenosi na kameru ili ekran. Čitav put elektrona (od elektronskog topa do kamere) je u vakuumu, da bi se sprečilo sudaranje elektrona sa molekulima vazduha, njihovo rasejanje ili apsorpcija.

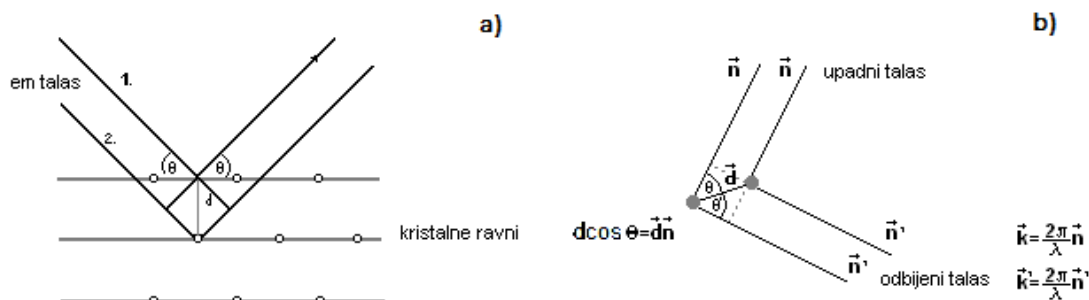
Snimanje uzoraka TEM mikroskopom izvodi se u dva osnovna moda: snimanje u svetlom (BF) i tamnom (DF) polju. Način snimanja u svetlom polju se koristi za razlučivanje amorfne od kristalne strukture, dok je snimanje u tamnom polju pogodno koristiti za snimanje različitih difrakcionih faza kod višefaznih uzoraka. Za detaljno snimanje jednog dela uzorka (npr. nanočestice) koristi se mod elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED). Snimanjem na ovaj način moguće je dobiti difrakcioni obrazac objekata veličine 2 – 10 nm. SAED obrasci kristala omogućavaju određivanje simetrije rešetke i računanje međuravanskih rastojanja (na osnovu Braggovog zakona), što je korisno za potvrdu identifikacije faze dobijene hemijskom analizom ili drugim metodama. Za razliku od konvencionalnog TEM-a, koji koristi snopove transmisionih elektrona za kreiranje difrakcione kontrastne slike uzorka, transmisioni mikroskop visoke rezolucije (HRTEM) koristi i snopove rasejanih elektrona.

U okviru ovog istraživanja primenjene su tehnike transmisione elektronske mikroskopije (TEM) i elektronske difrakcije (ED) na nanočestičnim uzorcima. Korišćeni su uređaji CM12

TEM/STEM Philips (Institut za fiziku materijala, Brno, Češka Republika) i JEOL 2010 F (Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija).

4.6 Rendgenska difraktometrija praha

Metoda difrakcije X-zraka (XRD) se koristi za ispitivanje kristalne strukture materijala. Röntgenski ili X-zraci su elektromagnetni talasi, talasne dužine u intervalu $(0.01, 10) \text{ nm}$, što je uporedivo sa međučestičnim rastojanjem u kristalu $2 - 3 \text{ \AA}$, tako da je zadovoljen uslov za difrakciju X-zraka na kristalnoj rešetki. Smatrajući da se na kristalnim ravnima rešetke dešava refleksija X-zraka, Bragg je postavio teoriju rasejanja X-zraka na kristalima [281]. Uslov za pojavu difrakcije dat je kao $2d\sin\theta = n\lambda$, $n \in \mathbb{Z}$, gde je: λ talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja, d - rastojanje između susednih kristalnih ravni, θ - upadni ugao X-zraka u odnosu na kristalnu ravan, Slika 4.11.

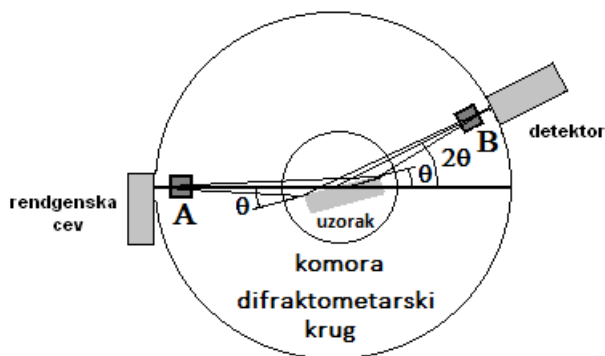


Slika 4.11. a) Braggovo rasejanje na kristalnim ravnima; b) Max von Laueovo elastično rasejanje

Max von Laue [282,283] je razmatrajući elastično rasejanje zraka izveo uslov za konstruktivnu interferenciju kao $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$, gde je \vec{K} vektor recipročne rešetke, \vec{k} upadni zrak, a \vec{k}' rasejani zrak, Slika 4.11. Braggov i Von Laueov uslov se mogu smatrati ekvivalentnim, s' tim što je pogodnije koristiti Von Laueov uslov koji se odnosi na recipročnu rešetku. S obzirom na činjenicu da elektromagnetno zračenje ne interaguje sa kristalnim ravnima već sa pojedinačnim atomima, Braggova teorija ne može se smatrati fizički korektnom. Ispravna interpretacija difrakcionih efekata dobijena je razvojem koncepta recipročne rešetke i postavljanjem Ewaldovog geometrijskog uslova za difrakciju zraka [283].

Metod difrakcije X-zraka na polikristalnim uzorcima (prah) razvili su Debay i Scherrer [284]. U difraktometriji praha se koristi monohromatsko zračenje, a uslov za difrakciju sa različitih kristalnih ravni se postiže promenom ugla θ . Pojava difrakcionih maksimuma na odgovarajućim uglovima 2θ i njihovi intenziteti su izvor informacija o strukturi rešetke. Za razliku od metode rasejavanja X-zraka na monokristalima (metod rotirajućih kristala), gde je moguće odrediti potpuno nepoznatu strukturu, difraktometrija praha omogućava identifikaciju strukture poređenjem dobijenog difraktograma sa već poznatim difraktogramima monofaznih uzoraka. U analizi difraktograma snimljenih za potrebe ovog istraživanja korišćene su kristalografske baze podataka ICSD, FindIt i Eva 9.0. Ukoliko je poznata prostorna grupa i tip strukture, difraktogrami praha mogu poslužiti za određivanje konstante rešetke i utajnjavanje strukture Rietveldovom metodom [285], što podrazumeva određivanje položaja i raspodele jona u strukturi, oblika i veličine jedinične ćelije rešetke, itd.

Difraktometar za prah šematski je prikazan na Slici 4.12. Izvor X-zraka je rendgenska cev, najčešće sa bakarnom ili molibdenskom anodom. Na putu do uzorka, X-zraci prolaze kroz sistem Sollerovih proreza (A) u cilju ograničavanja bočnog rasipanja snopa. Zraci padaju pod uglom θ na površinu sprasenog uzorka smeštenog u nosač. Reflektovani snop prolazi kroz proreze za fokusiranje (B) i stiže do detektora. Detektor (proporcionalni ili scintilacioni brojač impulsa) meri odbroj difraktovanih fotona. Detektor i reflektovani snop leže pod uglom od 2θ u odnosu na upadni snop. U Bragg–Brentanovoj postavci, izvor zračenja i detektor se nalaze na difraktometarskom krugu, na jednakoj udaljenosti od uzorka, koji je u centru kruga. Nosač uzorka rotira određenom brzinom ω oko ose O normalne na ravan crteža, dok detektor rotira dva puta većom brzinom. Prikupljanje podataka odvija se u diskretnim koracima, na određenim vrednostima ugla 2θ . Uslovi prikupljanja podataka, korak u promeni ugla i vreme ekspozicije uzorka zadaju se pre početka merenja.



Slika 4.12. Šema difraktometra za prah

Kako se X-zraci reflektuju sa ravne površine uzorka, uzorak mora biti na odgovarajući način pripremljen. Idealna veličina čestica praha je $1 - 5 \mu m$. Odstupanje površine uzorka od tangente na zamišljenu kružnicu (fokusni krug), koja povezuje izvor zračenja, nosač uzorka i detektor mora biti što manje, kako bi se minimizirale greške u položaju pikova na difraktogramu, odnosno greške ugla 2θ .

Kao izvor monohromatskog zračenja koristi se Cu ili Co anoda, koja emituje $K_{\alpha 1,2}$ liniju, kao i K_{β} liniju i belo zračenje. Nepoželjno K_{β} i belo zračenje se odstranjuje filterom. Za bakarnu anodu filter je od Ni, čija apsorpciona linija leži u oblasti između talasnih dužina $K_{\alpha 1,2}$ i K_{β} linija. U istu svrhu umesto filtera koriste se monohromatori, koji se postavljaju u upadni ili češće u difraktovani snop rendgenskih zraka. Postavljanjem monohromatora u difraktovani snop eliminiše se i nepoželjno zračenje sa uzorka (fluorescencija i nekoherentno zračenje).

U istraživanju predstavljenom u ovoj disertaciji, za potrebe ispitivanja strukture sintetisanih praškastih uzoraka nanočestičnih LCMO i oksida gvožđa korišćeni su difraktometri X-zraka: Bruker AXS D8, Philips 1710 (Cu $K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija) i PANalytical X'Pert Pro MPD (Co $K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$, Institut za fiziku materijala, Brno, Češka Republika).

4.7 Termalna analiza, simultana TGA-DTA tehnika

Metoda termalne analize obuhvata više različitih tehnika kojima se mere promene osobina materijala tokom kontrolisanog temperaturnog programa [286]. Primenom ovih tehnika moguće je pratiti termalnu stabilnost materijala ili promenu faznog sastava. Posebno su pogodne u praćenju procesa dekompozicije, oksidacije ili dehidratacije, gde je moguće veoma precizno odrediti temperature na kojima se javljaju promene u strukturi ili hemijskom sastavu ispitivanog materijala.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika kojom se meri veličina i brzina promene mase materijala u funkciji temperature ili vremena u kontrolisanoj atmosferi. Merenja se primarno koriste za određivanje faznog sastava materijala i predviđanje termalne stabilnosti na temperaturama do $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Tehnikom se mogu karakterisati materijali koji gube ili dobijaju masu tokom procesa dekompozicije, oksidacije ili dehidratacije.

Diferencijalna termalna analiza (DTA) je metoda kojom se meri razlika temperatura ispitivanog uzorka i referentnog materijala u funkciji temperature. Uzorak i referentni

materijal su podvrgnuti istom temperaturskom programu i istim brzinama grejanja i hlađenja. Razlika u temperaturi ΔT između uzorka i referentnog materijala se meri u pažljivo kontrolisanim uslovima, tokom programa u kome se temperatura linearno povećava sa vremenom. Kako ispitivani i referentni uzorak imaju različit toplotni kapacitet, javlja se konstantna razlika u merenim temperaturama. Međutim, ako uzorak prolazi kroz fizičku promenu ili hemijsku reakciju, odnosno endotermni ili egzotermni proces, njegova temperatura će se promeniti, dok će temperatura referentnog materijala ostati nepromenjena. Fizičke promene u materijalu poput promene strukturne faze, dekompozicije ili hemijske reakcije obično podrazumevaju promenu u entalpiji, odnosno ukupnoj toploti materijala. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) predstavlja tehniku u kojoj se mere temperatura i razmena toplote u uslovima kontrolisane atmosfere. Kako su ovi parametri povezani sa prelazima u materijalu, njihovo merenje pruža kvantitativne i kvalitativne informacije o fizičkim i hemijskim promenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promenu u toplotnom kapacitetu materijala.

U okviru ovog istraživanja, opisane kalorimetrijske metode primenjene su u cilju ispitivanja procesa termalne dekompozicije nanočestičnog gvožđe oksalata. Korišćen je uređaj SDT 2960, TA Instruments (Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu) kojim je moguće kombinovati dve termalne analize. Na ispitivanom uzorku simultano su merene razlika temperatura (DTA) i promena mase (TGA) u funkciji temperature i vremena, u kontrolisanoj atmosferi. Simultano merenje pojednostavljuje interpretaciju rezultata, a komplementarne informacije dozvoljavaju razlikovanje endotermnih i egzotermnih procesa koji nisu povezani sa gubitkom mase (topljenje ili kristalizacija) od onih gde se javlja promena mase (degradacija, dekompozicija ili oksidacija). Istovremena evaluacija omogućava identične uslove eksperimenta i uzorkovanja, eliminišući na taj način moguće nejasnoće koje se javljaju u poređenju dva zasebno izvedena merenja.

TGA i DSC merenja na uređaju SDT 2960 se mogu izvesti u širokom opsegu temperatura, od ambijentalne do 1500 °C. TGA, DTA i DSC krive se mogu meriti u atmosferi različitih gasova (azot, vazduh, kiseonik, argon, helijum) ili u vakuumu (50 *mtorr*) uz preciznu kontrolu brzine horizontalnog protoka gasa kroz komoru (max. 1 *l/min*) i mogućnost brze promene reakcione atmosfere. Za preciznu kontrolu temperature i brzine zagrevanja uzorka (0.1 do 100 °C/*min*) koristi se termopar (*Pt/Pt – Rh*).

4.8 SQUID magnetometrija

SQUID magnetometrija predstavlja jednu od najosetljivijih tehnika za merenje magnetnih i provodnih karakteristika materijala. Pored magnetizacije, SQUID magnetometrom je moguće meriti i AC susceptibilnost, magnetootpornost, anizotropiju magnetnih osobina ili ispitivati magnetooptičke osobine materijala. Preciznost u merenju magnetnog fluksa ovim uređajem ($5 \cdot 10^{-18} T$) postignuta je upotrebom superprovodnog prstena kao senzora promene magnetnog fluksa. Princip rada uređaja se zasniva na induktivnoj metodi [117,287].

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) kombinuje fizičke fenomene kvantovanja fluksa i Josephsonovog tunelovanja. Prvi je teorijski predviđen od strane Londona [288], a eksperimentalno potvrđen u istraživanjima Deavera, Fairbanka [289], Dolla i Nabauera [290]. Superprovodnu struju koja protiče kroz superprovodnik čini usmereno kretanje fazno koherentnog sistema Cooperovih parova, opisanog talasnom funkcijom:

$$\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)| \exp[i\varphi(\vec{r}, t)], \quad (4.4)$$

gde je $\varphi(\vec{r}, t)$ faza. Fluks u superprovodnom prstenu kvantovan je u jedinicama kvanta magnetnog fluksa $\phi_0 = h/2e \approx 2.07 \cdot 10^{-15} Wb$ (h je Planckova konstanta, a e naelektrisanje elektrona). Kvantovanje fluksa proizilazi iz činjenice da talasna funkcija $\psi(\vec{r}, t)$ i njena faza $\varphi(\vec{r}, t)$ imaju dobro definisanu, nepromenljivu vrednost tokom kretanja Cooperovih parova elektrona kroz superprovodni prsten, u slučaju odsustva primenjenih polja i struja [291]. Sa druge strane, pri primeni magnetnog fluksa fazni pomeraj postaje $2\pi n$, gde je n broj kvanta fluksa.

Drugi, za rad SQUID magnetometra bitan fenomen, predvideo je Josephson, a odnosi se na mogućnost tunelovanja Cooperovih parova kroz izolatorsku barijeru postavljenu između dva superprovodnika [292]. Josephson je pokazao da se struja koja teče kroz spoj superprovodnika može opisati kao:

$$I = I_0 \sin \delta, \quad (4.5)$$

gde $\delta = \varphi_1 - \varphi_2$ predstavlja razliku faza u dve superprovodne elektrode, a I_0 kritična struja (maksimalna struja u superprovodnom spoju). Superstruja kroz superprovodni spoj raste od nule do kritične vrednosti, iznad koje se javlja napon U u superprovodnom spoju, odnosno razlika potencijala između superprovodnih elektroda. Fazna razlika δ tada postaje vremenski zavisna kao:

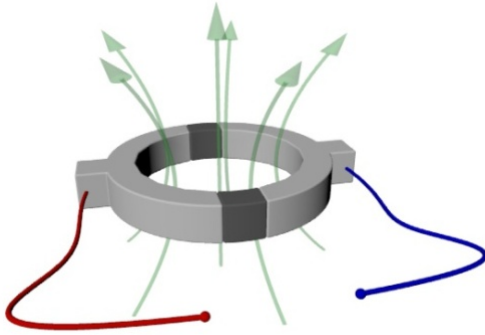
$$d\delta/dt = 2eU/\hbar = 2\pi U/\phi_0. \quad (4.6)$$

Poslednje dve formule opisuju statičke (dc) i dinamičke (ac) osobine Josephsonovog spoja.

Rowell [293] je pokazao da primena magnetnog polja vodi modulisanju kritične struje I_0 kao:

$$I_0(\phi) = I_0(0)|\sin(\pi\phi/\phi_0)/(\pi\phi/\phi_0)|. \quad (4.7)$$

Kritična struja će biti nula za svaki fluks u superprovodnom spoju koji je celobrojni umnožak ϕ_0 , tj. za koji važi $\phi/\phi_0 = \pm 1, 2, 3 \dots$. Jaklevic i saradnici [294] su pokazali da se kvantna interferencija može javiti ako se dva Josephsonova spoja postave paralelno u superprovodni prsten, Slika 4.13. Primenom polja se tada u kritičnoj struji javljaju rapidne oscilacije usled kvantne interferencije na dva spoja, a period oscilacija je određen magnetnim poljem. Opisani dc Josephsonov efekat predstavlja osnovu dc SQUIDA.



Slika 4.13. Superprovodno kolo sa dva paralelna Josephsonova spoja

U odsustvu primenjenog magnetnog polja ulazna struja I (crveno) se deli podjednako u dve grane kružne konture (po $I/2$) i naknadno superponira u I na izlazu (plavo). Pri primeni slabog magnetnog polja na superprovodni prsten, u prstenu se javlja struja ekraniranja I_s , koja generiše magnetno polje suprotno primenjenom polju. Ova indukovana struja će u jednoj grani superprovodnog prstena povećati struju do $I/2 + I_s$, dok će u drugoj grani struja biti umanjena, tj. biće $I/2 - I_s$. Daljim povećanjem spoljašnjeg fluksa superstruje u granama rastu sve dok neka od njih ne dostigne kritičnu vrednost, kada dolazi do pojave napona duž superprovodnog spoja. Pojava napona narušava faznu koherentnost superstruja u granama konture, tako da se na izlazu superponiraju dve fazno pomerene komponente. Ukoliko se superstruja u konturi održava konstantnom, promena u fazi nastala u jednom od Josephsonovih spojeva zavisice isključivo od promene magnetnog fluksa u tom spoju. Magnetni uzorak koji se ispituje stavlja se u jedan od spojeva tako da osciluje sa vertikalnom

amplitudom od nekoliko milimetara. Detekcija sinusoidalnog signala koju daje SQUID uređaj proporcionalna je magnetnom momentu uzorka. Prateći oscilacije napona na izlazu uređaja moguće je odrediti promenu magnetnog fluksa. Promena napona za jedan period odgovara povećanju fluksa za jedan kvant magnetnog fluksa, ϕ_0 . Kako je ϕ_0 dat odnosom fizičkih konstanti, obezbeđena je veoma velika tačnost merenih rezultata.

U ovom istraživanju korišćen je komercijalni Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometar, kojim je moguće meriti magnetizaciju u intervalu temperatura (1.8, 400) K i opsegu magnetnog polja (-5, 5) T, Slika 4.14. Korišćeni protokoli podrazumevali su merenja magnetizacije uzorka u funkciji temperature, primenjenog DC magnetnog polja i vremena. AC susceptibilnost uzoraka je merena za različite frekvencije i amplitude oscilujućeg AC polja. Tehnika merenja magnetizacije u primenjenom, konstantnom DC magnetnom polju podrazumeva pomeranje uzorka se u odnosu na set superprovodnih kalemova kojima se detektuje promena fluksa (proporcionalna magnetnom momentu uzorka). U merenjima AC susceptibilnosti, AC polje se primenjuje na statičan uzorak, postavljen u centar kalema [295,296]. U ovom slučaju, indukovani magnetni moment uzorka je vremenski promenljiv, što uslovljava promenu magnetnog fluksa u detektorskom kalemu. Tehnika merenja AC susceptibilnosti omogućava proučavanje dinamike magnetnog sistema, s obzirom na činjenicu da se magnetni moment uzorka menja kao odgovor na primenjeno promenljivo magnetno polje [16].

AC merenje na veoma niskim frekvencijama je veoma slično DC merenju krive $M(H)$. U slučaju male amplitude AC polja, indukovani AC moment je:

$$M_{AC} = (dM/dH) \cdot h_{AC} \sin(\omega t), \quad (4.8)$$

gde je h_{AC} amplituda, a ω frekvencija AC polja. Susceptibilnost $\chi = dM/dH$ tada odgovara nagibu $M(H)$ krive merene u DC polju. Na taj način je merenjem AC susceptibilnosti moguće uočiti veoma male promene magnetizacije, čak i u slučaju velikih apsolutnih vrednosti momenta.



Slika 4.14. Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometar, INN Vinča

4.9 Mössbauerov spektrometar

Mössbauerovi spektri se obično snimaju u transmisionoj geometriji, u modu konstantnog ubrzanja [127]. Izvor se nalazi na sobnoj temperaturi i sadrži aproksimativno $20 \text{ mCi } ^{57}\text{Co}$ u rodijumskoj ili paladijumskoj matrici. Spektrometar je kalibrisan pomoću metalne folije $\alpha - \text{Fe}$ i nulta brzina uzeta je za centroid u Mössbauer spektru na sobnoj temperaturi [127]. U ovakvim kalibracionim spektrima, širina linija je oko $(0.23 \pm 0.01) \text{ mm/s}$.

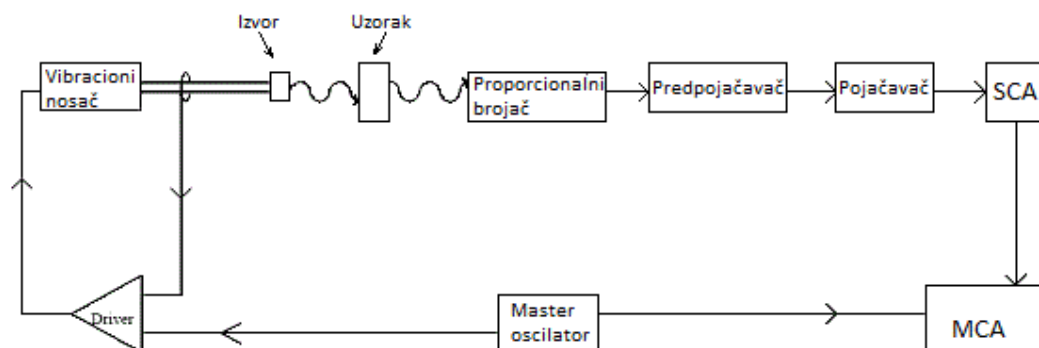
U okviru ovog istraživanja korišćen je MS4 Mössbauerov sistem, koji se sastoji od spektrometarskog MS4 sistema i kriogenog zatvorenog He sistema, Slika 4.15. Kriogeni helijumski sistem za postizanje niskih temperatura se sastoji od kriostata Janis Research Co. model CCS-850, kompresora Sumitomo MC-4MK2-1 i postolja za redukovanje vibracija (širenje linija usled vibracija je redukovano na $< 0.01 \text{ mm/s}$). Mössbauerovi spektri mogu se snimati u širokom opsegu temperatura $12 - 325 \text{ K}$, a precizna kontrola temperature omogućena je kontrolerom WTC102 WEB Research Co. WTC102.

Spektrometarski sistem MS4 se sastoji od rezonantnog spektrometra gama zraka W302 sa dualnim višekanalnim skalerima MCS, transduktora brzine VT400, spektrometra gama zraka W202 i gasnog proporcionalnog brojača Kr/CO_2 sa prozorima od berilijuma, Slika 4.16.



Slika 4.15. MS4 Mössbauerov sistem, Institut za nuklearne nauke Vinča

Spektrometar W302, preko master oscilatora kontroliše brzinu (ubrzanje) izvora i simultanu promenu memorijskih registara, odnosno mesto aktivnog kanala. Drugim rečima, impulsi koji se izbroje dok izvor ima određenu brzinu skladište se u određeni aktivni kanal. Sistem za pokretanje izvora (driver) kontrolisan je testerastim (triangularnim) signalom sa oscilatora, koji se kroz diferencijalni pojačavač prenosi na vibracioni nosač izvora. Željeni interval brzine zadaje se skaliranjem signala oscilatora. ‘Pick-up’ kalem na vibracionom nosaču obezbeđuje napon proporcionalan brzini izvora i povezan je na drugi izlaz ‘drivera’.



Slika 4.16. Šematski prikaz Mössbauerovog spektrometra

Kada se u Mössbauerovoj spektroskopiji koristi gama zračenje ^{57}Co (^{57}Fe), optimalan izbor detektora podrazumeva veliku efikasnost za niske energije gama zraka. Ovaj uslov je ispunjen u gasnim proporcionalnim brojačima, *Kr* ili *Ar*. U slučaju *Kr/CO₂* proporcionalnog brojača, napon se postavlja na 1750 V. Puls naelektrisanja iz brojača se pojačava i diferencira pretpojačavačem. Dalje pojačavanje impulsa dobija se u glavnom pojačavaču, koji je povezan sa jednokanalnim analizatorom SCA. Setovanjem prozora u SCA analizatoru, optimizuje se sistem za brojanje gama zraka 14.4 keV detektovanih od strane *Kr* gasnog brojača. Signali prihvaćeni u SCA dodaju se u tekući kanal višekanalnog analizatora MCA. (spektrometar W202 predstavlja integrisani sistem koji se sastoji od Pulse-Height Analysis (PHA) i dual Single-Channel Analysis (SCA)). Proces upravljanja sistemom i akvizicije podataka optimizovan je korišćenjem računara, odnosno softvera W302 i W202. U analizi snimljenih spektara korišćen je program CONFIT [297].

5. Nanočestični manganiti

Spinska dinamika u nanočestičnim sistemima predmet je intenzivnog istraživanja u teorijskoj i eksperimentalnoj fizici još od pionirskih radova Stonera, Wohlfartha, Néela i Browna [1-6]. Razumevanje relaksacionih mehanizama i posledično mogućnost kontrolisanja koercitivnosti u nanomaterijalima otvara put razvoju brojnih tehnoloških primena, posebno u oblasti skladištenja informacija. Upravo mogućnost povećanja gustine magnetnog zapisa u nanomaterijalima čini ih trenutno najaktuelnijim u razvoju magnetnih memorija [7]. Sa druge strane, brojne studije posvećene su razumevanju spinske dinamike u koloidnim suspenzijama magnetnih nanočestica [8,9], koje nalaze značajnu primenu u biomedicini kao kontrastna sredstva u magnetnoj rezonanci, biomarkeri i biosenzori, za ciljani prenos lekova i magnetnu hipertermiju [10,11].

Stepen međučestičnih interakcija suštinski utiče na spinsku dinamiku nanočestičnog sistema menjajući njegovo ponašanje od superparamagnetnog, u slučaju zanemarljivih interakcija, do kolektivnog spinskim staklima sličnog, u slučaju jakih interakcija. Trenutni eksperimentalni i teorijski naponi usmereni su na proučavanje jako interagujućih nanočestičnih sistema, koji ispoljavaju mnoštvo neobičnih magnetnih fenomena i čija je kompleksna relaksaciona dinamika još uvek nedovoljno shvaćena.

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO) sistem je predmet značajne naučne pažnje poslednjih nekoliko decenija kako zbog specifičnih magnetnih osobina (kolosalne magnetootpornosti, fazne separacije, orbitalnog uređenja), tako i zbog uočenih relaksacionih fenomena koji su nalik onim opserviranim u sistemima spinskih stakala. U masivnim manganitima sa mešovitom valencom Mn jona (Mn^{3+} i Mn^{4+}), uzrok pojave neravnotežne dinamike pripisan je frustraciji magnetnog osnovnog stanja, iako je priroda frustracije u ovim sistemima još uvek predmet kontroverze [190,216,298]. Pre svega, ona proizilazi iz kompeticije superizemske (SE) $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ interakcije, koja promoviše AFM uređenje i interakcije dvostruke (DE) izmene $Mn^{3+} - Mn^{4+}$, koja je odgovorna za FM uređenje. Sa druge strane, u nisko dopiranim manganitima (dopirani ispod perkolacionog praga $x < 0.225$), frustracija se može pripisati formiranju fazno separisanog stanja [299], čije je postojanje potvrđeno eksperimentima neutronske rasejanja i mionske spinske relaksacije [216,300]. Pod faznom separacijom se podrazumeva pojava prostorno odvojenih magnetnih oblasti (klastera) submikrometerske veličine sa magnetnim uređenjem koje je različito od FM uređenja okoline

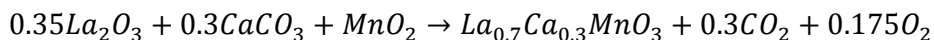
[215,301-303], Odeljak 4.1.5. Kompeticija izmenschkih interakcija između klastera i okoline vodi dodatnoj frustraciji sistema, što rezultira u pojavi neravnotežne (spinskim staklima slične) dinamike na niskim temperaturama [300]. Niskotemperaturno kolektivno stanje u mešovitim manganitima određeno je kao stanje klaster spinskog stakla. Pa ipak, na osnovu dosadašnjih eksperimentalnih rezultata se ispostavlja da se poreklo frustracije u manganitima može razlikovati čak i u istom materijalu za različiti stepen dopiranja ili u uzorcima sintetisanim različitim metodama.

Spinskim staklima slična dinamika uočena je i u nanočestičnim LCMO sistemima [299,304, 306-308]. Da bi se razumelo poreklo ovakvog ponašanja u nanočestičnom materijalu, neophodno je sagledati sve činioce koji utiču na relaksacionu dinamiku čestičnih magnetnih momenata, kao što su magnetna anizotropija, distribucija veličina čestica, površinski efekti, kao i priroda i jačina međučestičnih interakcija. Takođe, neuređenost atomskih spinova, koja se javlja usled efekta konačne veličine nanočestica, može imati značajnu ulogu.

Istraživanje predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji izvedeno je u cilju razumevanja prirode relaksacionih procesa i uticaja međučestičnih interakcija na iste u SSG nanočestičnim sistemima. Posebno, sistematsko proučavanje neravnotežne dinamike interagujućeg nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema predstavlja doprinos poznavanju nedovoljno proučavane dinamike nanočestičnih manganita. Kako SSG sisteme odlikuje spora dinamika i pojava specifičnih relaksacionih fenomena, poput starenja i memorijskih efekata na niskim temperaturama, veći deo istraživanja posvećen je eksperimentalnom proučavanju ponašanja LCMO sistema u uslovima niskih temperatura i slabih primenjenih magnetnih polja.

5.1 Sinteza i strukturne osobine nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema

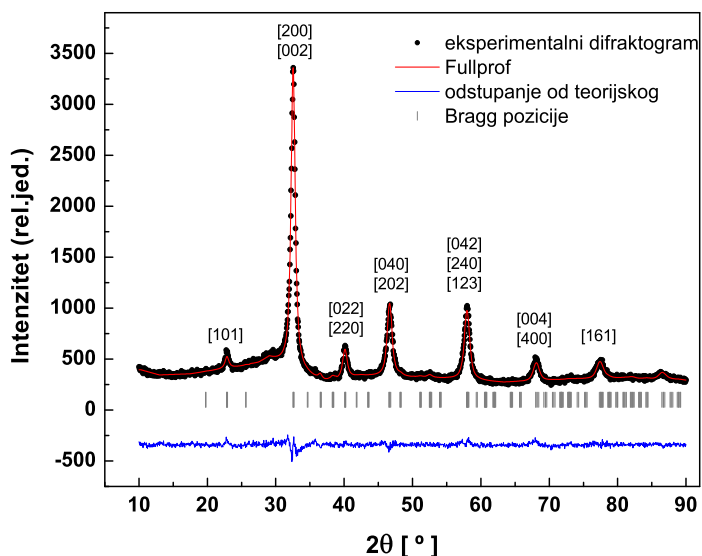
Nanočestični $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistem je sintetisan postupkom mehanohemijskog mlevenja (Odeljak 4.3). U mehanohemijškoj sintezi nanočestičnih uzoraka korišćeni su prahovi La_2O_3 , $CaCO_3$ i MnO_2 (reagent grade) kao početni materijali. Prekursori su pre vaganja sušeni, a potom pomešani u odnosu koji zadovoljava željenu stehiometriju $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ prema reakciji:



Mehanohemijsko mlevenje smeše početnih prahova izvedeno je u planetarnom mikro mlinu Fritsch Pulversitte 7 u ambijentalnim uslovima. Korišćene su posude i kuglice od volfram karbida. U posude zapremine 45 ml stavljeno je po 5 g mešavine i kuglice dijametra 5 mm, tako da je težinski odnos kuglica prema prahu bio 20:1. Nakon homogenizacije početne mešavine na 200 obrtaja/minutu tokom 5 minuta, proces mlevenja nastavljen je tokom 10 h brzinom 1000 obrtaja/minutu.

Nanočestični LCMO sintetisan ovom metodom zanimljiv je iz više razloga. Najpre, mehanohemijska sinteza se može smatrati novim postupkom u sintezi nanočestičnih manganita, sa još uvek nedovoljno proučenim efektima na morfološke, strukturne, a naročito na magnetne i provodne karakteristike dobijenih materijala. Takođe, specifičan način sinteze daje sasvim drugačije morfološke karakteristike čestica od metoda zasnovanih na termalnom tretmanu. Zbog značajnog stepena aglomeracije, nanočestični sistemi sintetisani ovom metodom mogu poslužiti kao dobar model jako interagujućeg sistema, na kome je moguće proučavati uticaj međučestičnih interakcija na magnetne osobine sistema [305].

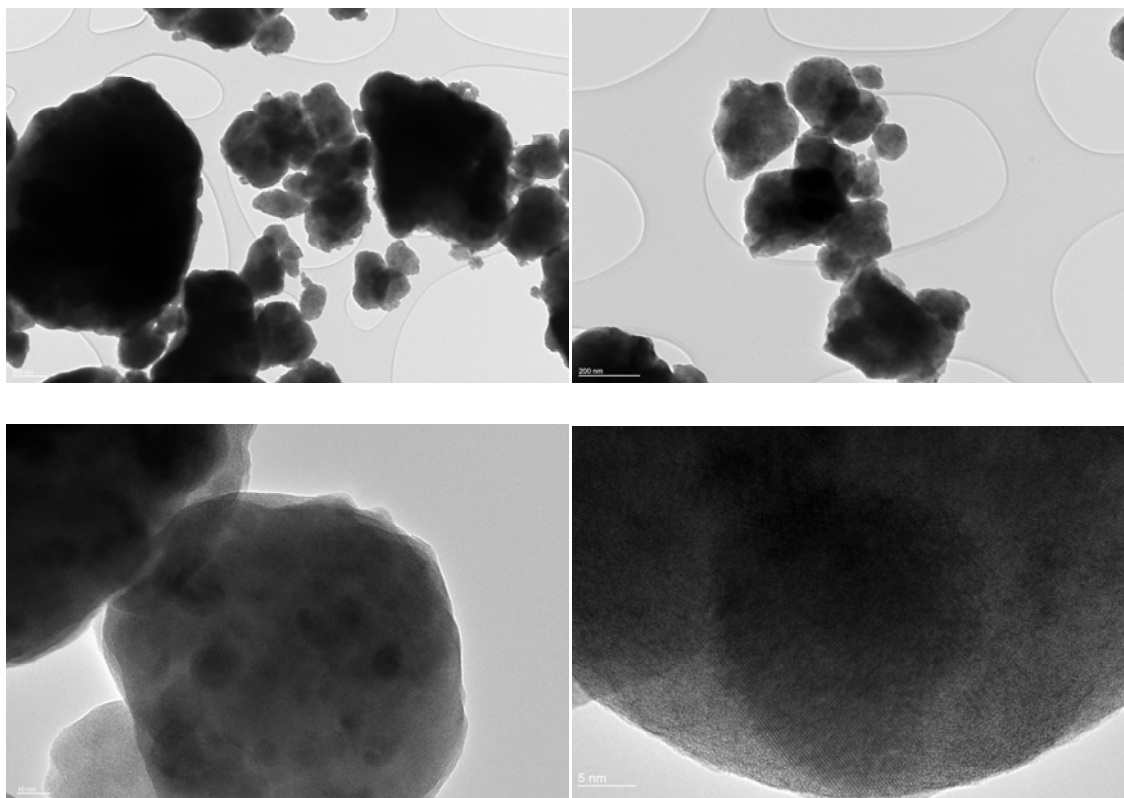
Struktura sintetisanih uzoraka ispitivana je rendgenskom difrakcijom (XRD), pomoću difraktometra za prah Philips PW 1710 ($Cu K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Rendgenski difraktogrami uzoraka dobijenih za različita vremena mlevenja (3,5 i 10h) snimljeni su na sobnoj temperaturi, u intervalu uglova $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, korakom 0.02° i ekspozicijom od 15 s po koraku. Analiza difraktograma je potvrdila formiranje jedinstvene faze $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ već nakon 5 h mlevenja. Detaljna mikrostruktorna analiza izvedena je za finalni uzorak, dobijen nakon 10 h mlevenja, Slika 5.1.

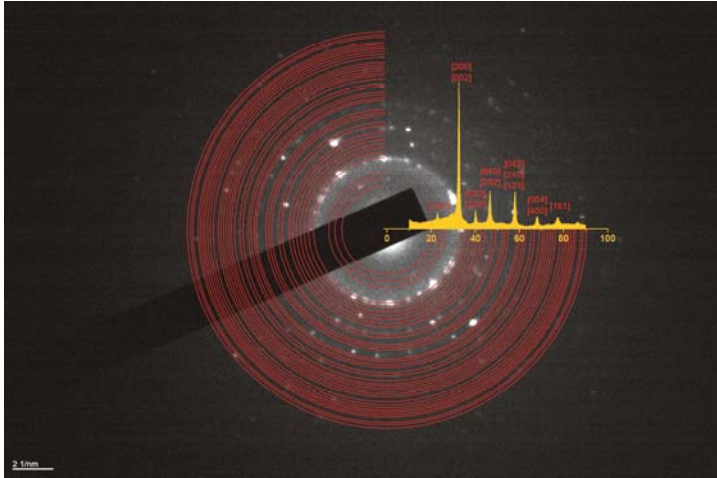


Slika 5.1. Rendgenski difraktogram $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ uzorka sintetisanog mlevenjem tokom 10 h.

Jedinstvena faza $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ je ortorombične strukture (prostorna grupa Pnma), a procenjena veličina kristalita 102.9(1) Å (približno 10 nm).

Veličina i morfologija čestica ispitivani su metodom transmisione elektronske mikroskopije, mikroskopom TEM (JEOL 2010 F) na 200 kV. Elektronski mikrografi i odgovarajuće određena oblast elektronske difrakcije (SAED- selected area electron diffraction pattern) su prikazani na Slici 5.2. Na snimljenim mikrografima uočena su velika zrna nastala aglomeracijom dobro iskristalisalih nanočestica, odnosno nanokristalita (tamnije tačke). Nije uočeno pravilno uređenje čestica.





Slika 5.2. TEM mikrografi i odgovarajuće određena oblast elektronske difrakcije (SAED) nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ uzorka

Analiza snimljenih mikrografa pokazala je da su nanočestice *LCMO* dominantno sfernog oblika, veličine 5 – 15 nm sa maksimumom raspodele na 9 nm. Ova vrednost je bliska vrednosti dobijenoj iz XRD mikrostrukturne analize (102.9 (0.1) Å). Iako je očekivano da vrednost dobijena iz mikrostrukturne analize bude nešto manja, s obzirom na činjenicu da se rendgenskom difrakcijom ne detektuje omotač čestice (u kome ne dolazi do koherentnog rasejanja), ovako bliske vrednosti dobar su pokazatelj da dobijene nanočestice odlikuje veoma tanak površinski sloj ili potpuno odsustvo istog. S obzirom na visok stepen aglomeracije, u sistemu je očekivano postojanje značajnih međučestičnih interakcija između individualnih nanočestičnih momenata.

5.2 Super spin glass $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistem

Trenutni naponi u oblasti nanočestičnog magnetizma umnogome su usmereni ka ispitivanju magnetnih osobina sistema interagujućih čestica [309-311]. Među najinteresantnijim temama u magnetizmu ovih sistema je spora spinska dinamika koja se manifestuje kroz relaksacione procese, efekte starenja i podmlađivanja i memorijske efekte.

U zavisnosti od jačine interakcija između magnetnih momenata, ponašanje sistema se može grubo podeliti na dve klase. U slučaju neinteragujućih ili slabo interagujućih momenata ponašanje sistema je superparamagnetno (SPM), a karakteriše ga termalna fluktuacija momenata duž osa lake magnetizacije na dovoljno visokim temperaturama i njihovo blokiranje na određenoj temperaturi T_B , odnosno postojanje blokiranog stanja momenata na

temperaturama $T < T_B$. Superparamagnetna relaksacija momenata na visokim temperaturama određena je postojanjem energetske barijere anizotropije E_a . Relaksaciono ponašanje individualnih čestičnih momenata u ovom slučaju može se modelovati u okviru Néel-Brownove teorije, gde je vreme relaksacije τ u većini slučajeva dobro opisano Néelovim izrazom, Odeljak 2.5.2.1 [312]. Kako je raspodela veličina čestica prisutna u većini realnih nanočestičnih sistema, može se očekivati da će ona usloviti postojanje distribucije individualnih energetskih barijera. Posledično, postojaće raspodela relaksacionih vremena, što može voditi sporoj dinamici u SPM sistemima [312].

Sa druge strane, u sistemima magnetnih nanočestica u kojima su prisutne jake međučestične interakcije, dodatni uzrok spore spinske dinamike treba tražiti u uticaju interakcija (izmenskih i/ili dipolarnih) među čestičnim momentima [312,313]. U ovom slučaju ponašanje sistema na niskim temperaturama ispod temperature zamrzavanja T_g je kolektivno, tj. procesi relaksacije magnetnih momenata su međusobno korelisani. Kako niskotemperaturno stanje karakteriše neravnotežna dinamika i pojava specifičnih fenomena, sličnih onim uočenim u sistemima spinskih stakala, u literaturi je ovo stanje određeno terminom ‘spinskim staklima slično’ (SSG ili SGL) stanje. Na niskim temperaturama, relaksacija SSG sistema ka termalno ravnotežnom stanju predstavlja veoma spor proces, koji je u velikoj meri određen magnetotermalnom predistorijom sistema [159,312]. Ove specifičnosti relaksacije SSG u odnosu na relaksaciju SPM sistema mogu se uvideti u eksperimentima vezanim za efekat starenja (aging) i u merenju memorijskih efekata [311].

Upravo iz tog razloga, u okviru istraživanja magnetizma nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema, specifično osmišljene procedure merenja ZFC/FC memorijskih efekata i ZFC starenja korišćene su kao konačni eksperimentalni dokaz (fingerprint), na osnovu kog je SSG ponašanje nedvosmisleno razlučeno od donekle sličnog SPM ponašanja.

Iako je predmet istraživanja ove doktorske disertacije vezan za relaksacione fenomene i neravnotežnu dinamiku koja se javlja u niskotemperaturnom SSG stanju, naredno poglavlje posvećeno je merenjima osobina sistema na visokim temperaturama, odnosno u oblasti SPM ponašanja sistema. Na osnovu merenja magnetizacije u širokom opsegu temperatura i primenjenog polja, može se doneti zaključak o značaju uticaja međučestičnih interakcija u određenim uslovima temperature i polja. Upravo poznavanje odnosa ključnih faktora kao što su temperatura, primenjeno polje i jačina međučestičnih interakcija omogućava predikciju magnetnog ponašanja sistema.

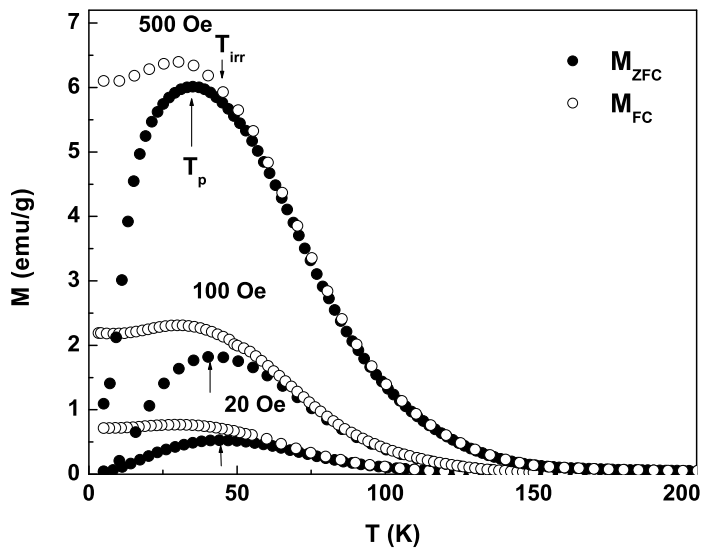
5.2.1 Visoko temperaturske osobine, SPM limit

Merenja DC magnetizacije u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja izvedena su Quantum Design MPMS-XL5 SQUID magnetometrom. Magnetizacija je snimana u funkciji temperature u širokom temperaturskom intervalu ($2 - 300 K$) u različitim magnetnim poljima ($20 Oe$, $100 Oe$, $500 Oe$, $5000 Oe$). Merenja su izvedena u dva različita režima: hlađenje u nultom polju (ZFC) i hlađenje u polju (FC). ZFC procedura podrazumeva hlađenje uzorka sa visoke temperature, gde je sistem u superparamagnetnom stanju, do temperature $2 K$, u nultom magnetnom polju. Nakon hlađenja, primenjuje se polje određenog intenziteta, a magnetizacija meri tokom zagrevanja. U FC proceduri, polje u kome se uzorak hladi po intenzitetu odgovara polju u kome se magnetizacija meri sa porastom temperature. Krive $M_{ZFC}(T)$ i $M_{FC}(T)$ za polja $H \leq 500 Oe$ prikazane su na Slici 5.3.

Za sve vrednosti primenjenog polja ($H \leq 5000 Oe$) uočena je jasna razlika između krivih dobijenih merenjem u ZFC režimu ($M_{ZFC}(T)$) i FC režimu ($M_{FC}(T)$) u oblasti temperatura ispod temperature ireverzibilnosti T_{irr} , što ukazuje na prisustvo anizotropije u nanočestičnom sistemu. Ireverzibilna temperatura $T_{irr} \approx 111.3 K$ je određena za krive snimljene u polju $H = 20 Oe$ kao minimalna temperatura za koju je ispunjen kriterijum $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{FC} < 3\%$ [75]. Kriva $M_{ZFC}(20 Oe)$ pokazuje izraženi maksimum na temperaturi $T_p \approx 43.9 K$, koji se pomera ka nižim temperaturama sa povećavanjem intenziteta primenjenog polja. Kriva FC magnetizacije na niskim temperaturama saturiše u slučaju slabog primenjenog magnetnog polja, što može biti indikacija postojanja niskotemperaturske SSG faze. U slučaju većeg intenziteta magnetnog polja, opserviran je rast M_{FC} sa opadanjem temperature, što je indikacija sistema u kome su prisutne slabe interakcije. U slučaju neinteragujućih čestičnih sistema očekivan je brz porast $M_{FC}(T)$ krive.

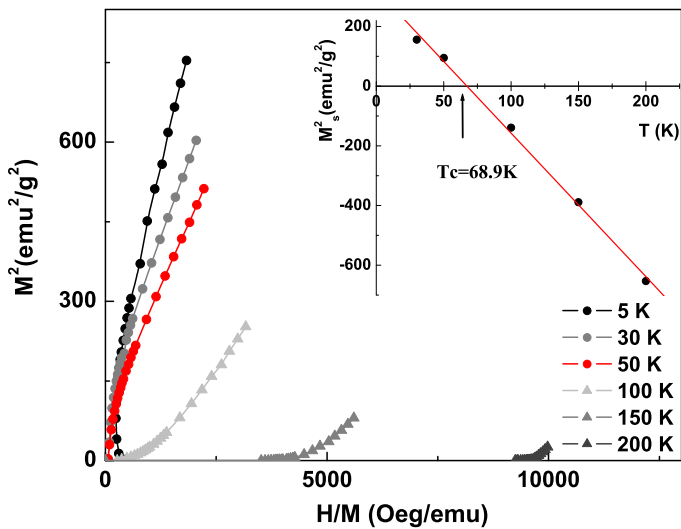
Detaljnijom analizom ponašanja ZFC/FC krivih magnetizacije u širokom opsegu primenjenih polja (do $3T$) potvrđena je pretpostavka da magnetno polje $> 500 Oe$ u velikoj meri suzbija efekat međučestičnih interakcija i promovira superparamagnetno ponašanje sistema [305]. Zbog toga je u slučaju primene jakog magnetnog polja, maksimum M_{ZFC} na temperaturi T_p približno jednak temperaturi blokiranja T_B magnetnog momenta čestice srednje veličine. U superparamagnetnom sistemu, T_{irr} se može tumačiti kao temperatura blokiranja momenta čestice najveće veličine. S obzirom na to da je predmet istraživanja doktorske disertacije vezan za neravnotežnu dinamiku koja se javlja u SSG stanju, posebna pažnja posvećena je merenjima magnetizacije na niskim temperaturama i u slabim magnetnim poljima, gde je ovo

stanje promovisano (dominantno). U tom slučaju pretpostavljamo da je temperatura maksimuma T_p kod M_{ZFC} krive vezana za proces zamrzavanja čestičnih momenata, odnosno da odgovara temperaturi prelaza ('temperaturi zamrzavanja') T_g u kolektivno SSG stanje.



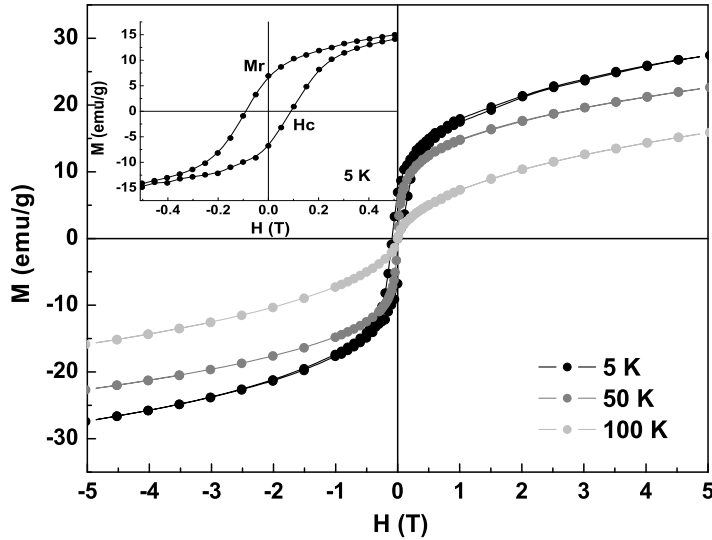
Slika 5.3 Temperaturna zavisnost ZFC i FC magnetizacije nanočestičnog LCMO sistema za različita primenjena magnetna polja.

Curieva temperatura T_c procenjena je iz M^2 vs. $\frac{H}{T}$ krivih (Arrott metod- Slika 5.4.) i na osnovu metode diferenciranja, u kome je T_c određena položajem maksimuma $\frac{\partial^2 M_{ZFC}(T)}{\partial T^2}$ krive [314]. Oba kriterijuma dala su vrednost $T_c \approx 69$ K.



Slika 5.4. Procena Curieve temperature Arrottovom metodom.

Merenja magnetizacije u funkciji primenjenog magnetnog polja (do 5 T) izvedena su na različitim temperaturama (5 K, 50 K, 100 K), Slika 5.5. Kriva snimljena na $T = 5 K$ ukazala je na postojanje simetrične histerezisne petlje sa parametrima $H_c = 0.09 T$ i $M_r = 6.9 \text{ emu/g}$ (umetnuta slika).



Slika 5.5. Magnetizacija nanočestičnog LCMO sistema u funkciji primenjenog magnetnog polja merena na različitim temperaturama. Umetnuta slika prikazuje krivu $M(H)$ snimljenu na $T = 5 K$.

Kako bi se proverilo postojanje SPM ponašanja u oblasti visokih temperatura, zavisnost $M(H)$ je snimljena na temperaturama višim od $T_p \approx 43.9 K$, odnosno na 50 K i 100 K. S obzirom na relativno nisku procenjenu vrednost Curie temperature $T_c \approx 69 K$, za proveru SPM ponašanja u intervalu $\sim 44 - 69 K$, korišćena je samo kriva $M(H)$ snimljena na $T = 50 K$. Saturaciona magnetizacija $M_s = 28.7 \text{ emu/g}$ određena je ekstrapolacijom $M_s = \lim_{H \rightarrow \infty} M\left(\frac{1}{H}\right)$ izvedenom za krivu merenu na $T = 50 K$.

Provera postojanja termodinamički ravnotežnog SPM stanja izvedena je ispitivanjem ispunjenosti dva osnovna kriterijuma: *i*) odsustvo histerezisa i *ii*) mogućnost opisa $M(H)$ krivih Langevinovom funkcijom izvedenom za paramagnetne sisteme.

Iako nije uočeno prisustvo histerezisa, krivu $M(H)$ snimljenu na $T = 50 K$ nije bilo moguće opisati jednačinom:

$$M = M_s \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

gde je Langevinova funkcija $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$. Uračunavanje log-normal funkcije raspodele veličine čestica u izraz (5.1) nije dalo bolje slaganje sa eksperimentalnom krivom. Odstupanje od teorijski predviđenog ponašanja za superparamagnetne sisteme može biti uzrokovano prisustvom dipolarnih interakcija u sistemu koje ostaju značajan term i u oblasti slabih polja i srednje visokih temperatura (u našem slučaju 50 K). U tom slučaju može se primeniti aproksimacija srednjeg polja za opis ‘interagujućeg superparamagnetizma’ [315]. Mahn i saradnici su predložili modifikaciju Langevinovog izraza, tako što je u argumentu funkcije, primenjenom magnetnom polju H pridodat term srednjeg interakcionog polja H_{dip} kao:

$$M = M_s \mathcal{L} \left(\frac{\mu(H+H_{dip})}{k_B T} \right). \quad (5.2)$$

Srednje interakciono polje se može računati numerički za slučaj sfernih čestica, kada je teorijski izveden izraz dobra aproksimacija (Odeljak 2.6.1). Na ovaj način modifikovana Langevinova funkcija dala je nešto bolje slaganje sa eksperimentalno merenom $M(H)$ krivom. Vrednosti saturacione magnetizacije 29.9 emu/g i srednjeg magnetnog momenta $\mu = 42 \mu_B$ određene su kao parametri fita krive $M(H)$ merene na $T = 50 K$. Dobijena vrednost M_s je bliska onoj izračunatoj ekstrapolacijom. Sa druge strane, vrednost magnetnog momenta dobijena iz fita je nefizički mala.

S obzirom da ponašanje sistema u uskom temperaturskom intervalu iznad temperature zamrzavanja T_g nije bilo moguće adekvatno opisati superparamagnetnim modelom, pretpostavljeno je da pored frakcije jako interagujućih nanočestica (odgovornih za kolektivno ponašanje sistema ispod T_g) postoji i frakcija neaglomerisanih individualnih čestica, čija je srednja temperatura blokiranja $T_B > T_g$. Pretpostavku o postojanju blokiranih magnetnih momenata na temperaturama $T > 50 K$ potkrepljuje činjenica da je temperatura ireverzibilnosti $T_{irr} \approx 111.3 K$. Postojanje različitih magnetnih entiteta u LCMO sistemu provereno je kroz ispitivanje relaksacionih procesa Cole-Cole analizom AC susceptibilnosti u Odeljku 5.2.2.2.

5.2.2 Niskotemperaturske osobine: individualno blokiranje ili kooperativno zamrzavanje

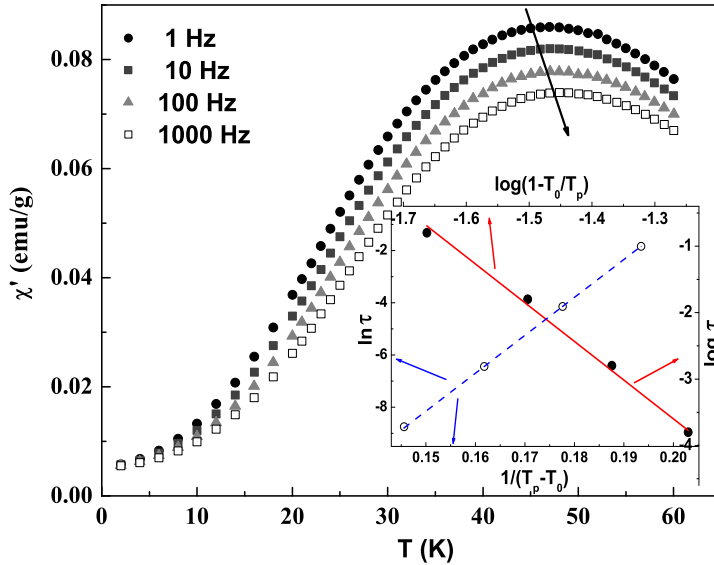
Naredni odeljci posvećeni su ispitivanju magnetnih osobina $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnog sistema i njegovog ponašanja u oblasti niskih temperatura i u uslovima primene magnetnog polja jednosmerne (DC) i naizmjenične (AC) struje. Postojanje kolektivnog ponašanja je potvrđeno proverom postavljenih eksperimentalnih kriterijuma. Posebna pažnja posvećena je proučavanju prelaza iz faze paramagnetnog odgovora sistema u fazu spore dinamike ovog jako interagujućeg sistema kroz merenja AC susceptibilnosti, Odeljci 5.2.2.1-5.2.2.4. Primenom adekvatnih modela aproksimativno je određen stepen međučestičnih interakcija i distribucija relaksacionih vremena. Priroda relaksacionih procesa diskutovana je kroz primenu Cole-Cole formalizma. Analiza dinamičkog skaliranja je izvedena u cilju rasvetljavanja prirode prelaza u niskotemperatursko stanje.

U Odeljku 5.3 ispitivana je neravnotežna dinamika niskotemperaturskog stanja kroz merenja DC magnetizacije u različitim eksperimentalnim protokolima. Odeljak 5.3.1 posvećen je merenjima ZFC i termoremanentne magnetizacije i opisu ponašanja sistema primenom različitih modela. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju ZFC procesa starenja i razumevanju relaksacionih mehanizama tokom istog.

U Odeljcima 5.3.2 i 5.3.3 diskutovana je pojava neravnotežnih fenomena (memorijski efekti, starenje i podmlađivanje) uslovljena postojanjem neravnotežne dinamike momenata u nanočestičnom $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu. Rezultati ZFC/FC memorijskih i temperaturskih cikličnih eksperimenata interpretirani su u okviru koncepata vezanih za spinska stakla, tj. u okviru droplet i hijerarhijskog modela.

5.2.2.1 AC susceptibilnost

Kako bi se proverilo postojanje SSG dinamike i procenio stepen međučestičnih interakcija u $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu izvedeno je merenje AC susceptibilnosti na sedam različitih frekvencija oscilujućeg polja $f = \omega / 2\pi = 0.1, 1, 10, 100, 300, 600$ i 1000 Hz sa amplitudom AC polja $\mu_0 h_{AC} = 0.4$ mT. Snimanje je izvedeno u intervalu temperatura $2 - 80$ K, temperaturskim korakom 0.2 K. Temperaturska zavisnost realne komponente susceptibilnosti χ' za četiri frekvencije prikazana je na Slici 5.6.



Slika 5.6. Temperaturna zavisnost realnog dela AC susceptibilnosti χ' za različite frekvencije oscilujućeg polja. Umetnuta slika predstavlja fit karakterističnih temperatura T_p na jednačinu (5.4).

Krive $\chi'(T)$ pokazuju maksimum na temperaturama T_p , koji je frekventno zavisian, odnosno maksimumi krivih se sa porastom frekvencije AC polja pomeraju ka višim temperaturama. Frekventni pomeraj komponenti susceptibilnosti se u uobijačajenom laboratorijskom intervalu frekvencija (0.1 – 1000 Hz) javlja i za SPM i SSG nanočestične sisteme. Na osnovu pomeraja položaja pikova, moguće je primenom različitih aproksimacija proceniti određene parametre sistema kao što su stepen međučestičnih interakcija, visina energetske barijere i preeksponecijalni faktor τ_0 .

Procena aproksimativne jačine međučestičnih interakcija u sistemu proizilazi iz računanja empirijski dobijene konstante [75]:

$$C_1 = \frac{\Delta T_p}{T_p \Delta \log(\omega)}, \quad (5.3)$$

gde je $\Delta T_p = T_p(0.1 \text{ Hz}) - T_p(1000 \text{ Hz})$, a T_p srednja vrednost temperatura maksimuma. U sistemima neinteragujućih (superparamagnetnih) čestica računata vrednost konstante iznosi $C_1 > 0.1$, dok je u sistemima gde su prisutne interakcije vrednost varirala u intervalu $0.005 < C_1 < 0.05$ [75]. U našem slučaju izračunata vrednost iznosi $C_1 = 0.04$ i ukazuje na postojanje značajnih međučestičnih interakcija.

Eksperimentalno opservirana frekventna zavisnost položaja maksimuma T_p može se aproksimirati stepenim zakonom, koji proizilazi iz teorije kritičnog usporavanja:

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right)^{-zv}, \quad (5.4)$$

gde je zv dinamički kritični eksponent, $\tau = 1/(2\pi f)$ vreme relaksacije, τ_0 konstanta relaksacije i T_0 karakteristična temperatura koja opisuje stepen interakcija u sistemu. U arhetipskim spinskim staklima $zv = 7 - 14$, a preeksponencijalni faktor τ_0 je u intervalu $10^{-11} - 10^{-15}$ s [316]. Slika 5.6. (umetnuta slika) prikazuje zavisnost $\log(\tau) = f(\log(T_p/T_0 - 1))$ fitovanu na linearnu funkciju. Dobijene su sledeće vrednosti parametara: $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-13}$ s, $zv = 7.4(1)$ i $T_0 = 45.0(3)$ K. Vrednosti zv i τ_0 ukazuju da se sistem $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ponaša slično spinskim staklima (SSG).

Potvrda prisustva značajnih međučestičnih interakcija može se dobiti i primenom fenomenološkog Vogel–Fulcherovog zakona, izvedenog iz Wohlfarth–Shtrikmanovog modela, Odeljak 2.6.2.1:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_p - T_0)}\right). \quad (5.5)$$

Korišćeni model predstavlja jedan od prvih pokušaja računanja efekta međučestičnih interakcija. Eksperimentalno mereni podaci uspešno su opisani navedenom jednačinom (nije prikazan fit), a za varirane parametre određene su vrednosti: $\tau_0 = 10^{-13}$ s i $T_0 = 40.8$ K, koje se slažu sa vrednostima dobijenim u prethodnom fitu na jednačinu (5.4). Vrednost energetske barijere anizotropije iznosi $\frac{E_a}{k_B} = 145(2)$ K. Iako parametri definisani Wohlfarth–Shtrikmanovim modelom nisu precizno formulisani (pa ih je samim tim nemoguće kvantitativno porediti sa parametrima iz drugih eksperimenata), primenom fenomenološkog Vogel–Fulcherovog zakona dobija se prva aproksimacija ponašanja vremena relaksacije τ u sistemu. Kvalitativno poređenje sa SSG sistemima analiziranim u dostupnoj literaturi implicira da se ispitivani $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestični sistem može svrstati u jako interagujuće SSG sisteme, koji na niskim temperaturama pokazuju kolektivno ponašanje. Nedvosmislena potvrda postojanja SSG faze dobijena je ispitivanjem magnetnog ponašanja u precizno definisanim eksperimentalnim procedurama za merenje ZFC memorijskog efekta (Odeljak 5.3.2.1) i efekta ZFC starenja (Odeljak 5.3.1.4).

5.2.2.2 Cole-Cole analiza. Računanje distribucije relaksacionih vremena

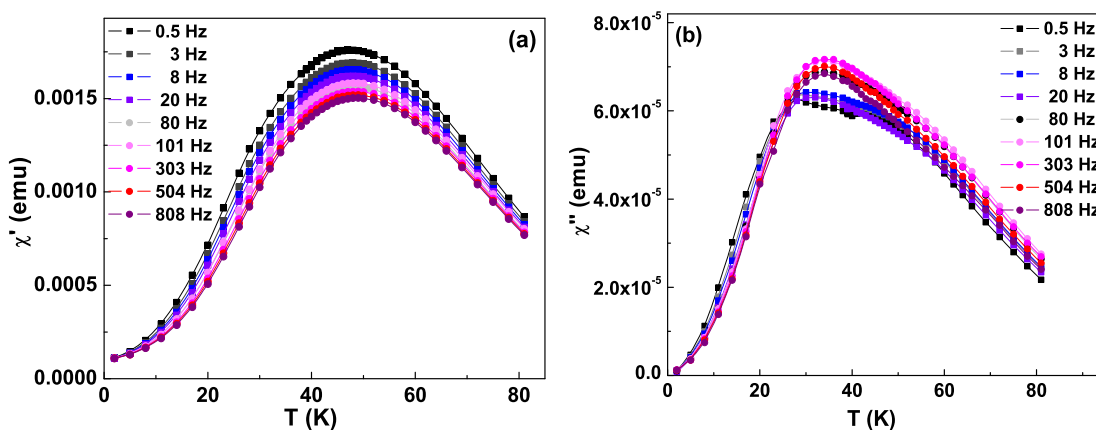
U cilju dobijanja dubljeg uvida u prirodu relaksacionih procesa u nanočestičnim sistemima sa ponašanjem sličnim spinskim staklima, izvedeno je sistematsko proučavanje neravnotežne dinamike kroz dodatna merenja AC susceptibilnosti. Neravnotežna dinamika jako interagujućeg nanočestičnog sistema pokazuje neke različitosti u odnosu na detaljno proučenu dinamiku spinskih stakala. Vremenske skale dinamičkih procesa u ovim sistemima su različite, jer je mikroskopsko vreme za obrtanje čestičnog magnetnog momenta za nekoliko redova veličine duže od spin-flip vremena atomskog spina [47]. Takođe, postojanje pravog termodinamičkog prelaza u kolektivnu fazu u slučaju nanočestičnih sistema je još uvek otvoreno pitanje. U ovom kontekstu, tehnika merenja AC susceptibilnosti posebno je korisna u izučavanju interagujućih nanočestičnih sistema, kako zbog pogodnog eksperimentalnog vremenskog prozora u kome je moguće sagledati relaksacione procese u sistemu, tako i zbog mogućnosti provere postavljenih teorijskih kriterijuma za postojanje termodinamičkog prelaza.

Merenja AC susceptibilnosti izvedena su komercijalnim SQUID magnetometrom MPMS-XL5 u temperaturskom intervalu $2 - 80 K$ za različite frekvencije $\omega/2\pi$ oscilujućeg polja, u rasponu $0.5 - 800 Hz$. Obe komponente AC susceptibilnosti, realna χ' i imaginarna χ'' , merene su u nultom DC polju, primenom oscilujućeg polja amplitude $\mu_0 h_{AC} = 0.25 mT$. Mala amplituda AC polja korišćena je u cilju izbegavanja nelinearnih efekata. Sa druge strane, primenom malog probnog polja je izbegnuta bilo kakva perturbacija osnovnog stanja sistema. Pre setovanja amplitude AC polja, primenom Ultra Low Field opcije MPMS-XL5 sistema, remanentno polje u superprovodnom magnetu je smanjeno na vrednost manju od $0.01 Oe$. Temperaturska zavisnost realnog i imaginarnog dela AC susceptibilnosti za različite frekvencije oscilujućeg polja prikazana je na Slici 5.7.

Komponente AC susceptibilnosti, realna (in phase) χ' i imaginarna (out of phase) χ'' pokazuju dobro definisane maksimume koji se nalaze na različitim temperaturama. Precizan položaj maksimuma određen je metodom interpolacije. U slučaju χ' susceptibilnosti maksimum se nalazi na $47.1 K$ za krivu snimanu primenom polja frekvencije $\omega/2\pi = 0.5 Hz$. Povećanjem frekvencije AC polja položaj maksimuma pomera se ka višim temperaturama, što je i očekivano u SSG sistemima [16] i sistemima spinskih stakala [75,120,317]. Sa druge strane, krive imaginarne komponente susceptibilnosti $\chi''(T)$ se ponašaju na različite načine u oblasti niskih ($0.5 - 20 Hz$) i visokih ($80 - 808 Hz$)

frekvencija, sa maksimumima na 28 K i 34 K, respektivno. Sa porastom frekvencije oscilujućeg polja, dolazi do očekivanog pomeranja položaja pikova samo kod krivih snimanih u oblasti niskih frekvencija. U slučaju visokih frekvencija kod svih snimljenih krivih položaj maksimuma bio je na $T = 34$ K.

Uočeno dvojakono ponašanje u krivama $\chi''(T)$ može se posmatrati kao indikacija postojanja relaksacionih procesa, u čijoj se osnovi nalaze različiti relaksacioni mehanizmi. U tom smislu, dalja analiza fokusirana je upravo na imaginarnu komponentu susceptibilnosti χ'' , s obzirom na to da ona direktno oslikava spektralnu raspodelu relaksacionih procesa, izdvajajući procese čije je vreme relaksacije $t \approx 1/\omega$. Realna komponenta susceptibilnosti χ' , pak, predstavlja integralni doprinos svih relaksacionih procesa koji su brzi u odnosu na $t \approx 1/\omega$ i zato nije pouzdano koristiti ovu komponentu u analizi relaksacionih procesa [318].



Slika 5.7. Realna χ' (a) i imaginarna χ'' (b) komponenta AC susceptibilnosti kao funkcija temperature za različite frekvencije oscilujućeg AC polja.

Eksperimentalni rezultati su analizirani u okviru Cole-Cole modela, koji omogućava dobijanje distribucije relaksacionih vremena za opservirane relaksacione procese.

Cole-Cole model predstavlja magnetni analogon Debyeve teoriji, koja je originalno razvijena kako bi se opisala frekventna zavisnost dielektrične konstante u polarnim tečnostima [16]. Termodinamički model za relaksaciju magnetnog sistema u promenljivom/oscilujućem magnetnom polju po prvi put je razvijen od strane Casimira i du Prea [115]. Iako se odnosi na relaksacioni proces spin-rešetka (razmenu energije između magnetnih momenata i oscilacija rešetke), pristup može biti korišćen u analizi bilo kog relaksacionog procesa. Model je naknadno modifikovan sa ciljem da modeluje slučaj kada postoji više relaksacionih vremena,

odnosno distribucija relaksacionih vremena. Konačan izraz za magnetnu susceptibilnost je dat kao [119]:

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}} \quad (5.6)$$

gde τ_c predstavlja karakteristično vreme relaksacije, dok parametar α uzima vrednosti od 0 do 1. Parametar χ_0 predstavlja izotermalnu susceptibilnost, odnosno susceptibilnost pri nultoj frekvenciji magnetnog polja [117]. Zapravo, ako su relaksacioni procesi kojim magnetizacija teži ka svojoj ravnotežnoj vrednosti dovoljno brzi u odnosu na oscilacije magnetnog polja, tada magnetizacija može da prati promene polja skoro trenutno. U tom smislu, odgovor sistema dešava se na konstantnoj temperaturi, odnosno izotermalno. Sa druge strane, ako je frekvencija oscilujućeg polja veoma visoka u poređenju sa brzinom relaksacionih procesa u sistemu, magnetizacija neće pratiti promene polja. U ovom slučaju odgovor sistema zovemo adijabatskim, što sugeriše na to da mereni odgovor sistema potiče samo od onih spinova koji ne osećaju spoljašnje polje, tj. izolovani su [117,118]. U tom smislu, χ_s je adijabatska susceptibilnost, odnosno susceptibilnost u limitu visokih frekvencija oscilujućeg polja.

Od suštinske važnosti je da se ovim pristupom može modelovati raspodela relaksacionih vremena u čestičnom sistemu. U okviru modela predložena je funkcija distribucije relaksacionih vremena kao

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh\left[(1-\alpha)\ln\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)\right] - \cos(\alpha\pi)}. \quad (5.7)$$

Parametar α ovde dobija svoje fizičko značenja kao mera širine distribucije relaksacionih vremena [120]. U monodisperznom ansamblu neinteragujućih superparamagnetnih čestica (Debyeov model), α ima vrednost 0.

Dekomponovanjem jednačine (5.6) dobijaju se izrazi za realnu $\chi'(\omega)$ i imaginarnu $\chi''(\omega)$ komponentu susceptibilnosti [120,319,320]:

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \left(1 - \frac{\sinh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]} \right) \quad (5.8a)$$

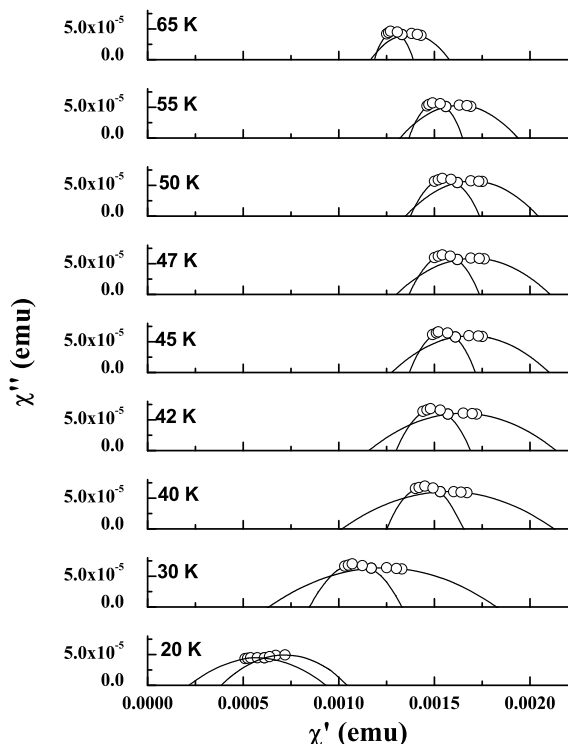
$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \left(\frac{\sin\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]} \right) \quad (5.8b)$$

Eksperimentalno dobijeni podaci predstavljeni su grafikom $\chi'' = f(\chi')$ za različite temperature i fitovani na jednačinu cirkularnog luka (Cole-Cole ili Argand grafik):

$$\chi''(\chi') = -\frac{\chi_0 - \chi_s}{2tg\left[\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right]} + \sqrt{(\chi' - \chi_s)(\chi_0 - \chi') + \frac{(\chi_0 - \chi_s)^2}{4tg^2\left[\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right]}} \quad (5.8c)$$

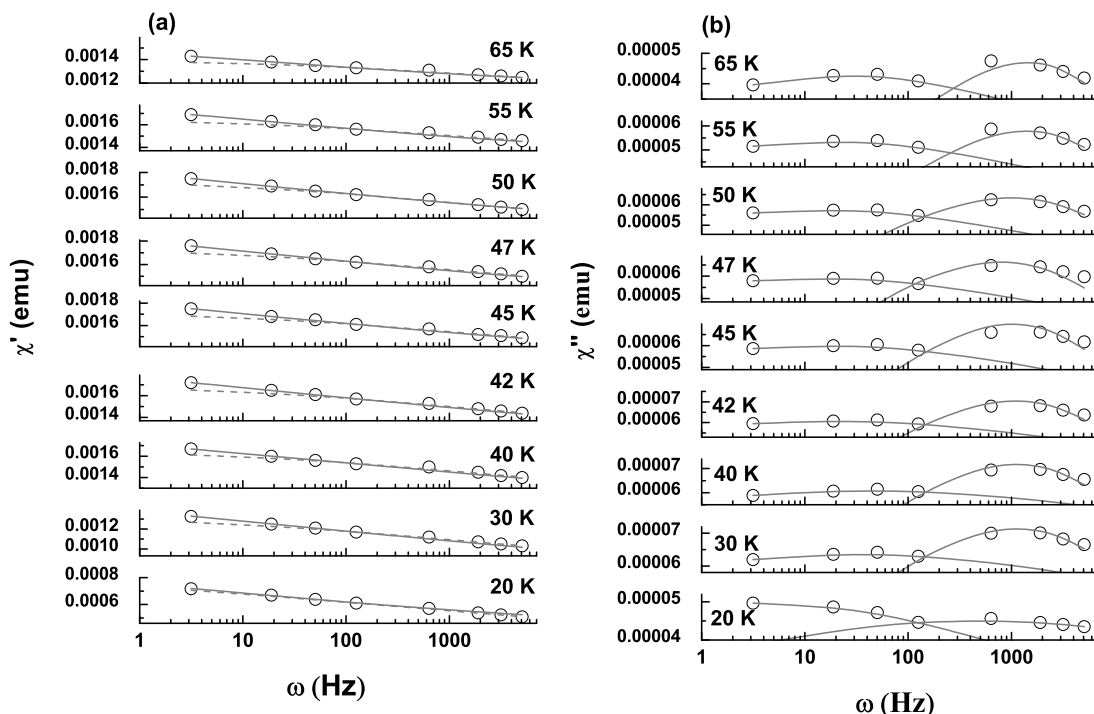
uz tri promenljiva parametra χ_0 , χ_s i $(1 - \alpha)$. Cole-Cole plotovi dobijeni u proceduri fitovanja za različite temperature prikazani su na Slici 5.8. Izražena distorzija i zaravnjenost dobijenih lukova obično se očekuje u polidisperznim sistemima, poput nanočestičnih sistema sa širokom distribucijom veličina čestica ili nekim spinskim staklima u kojima je prisutna distribucija relaksacionih vremena [75].

Parametar τ_c je naknadno računat iz fitova $\chi'(\omega)$ i $\chi''(\omega)$ zavisnosti (Slika 5.9.) na gore navedene izraze (5.8a) i (5.8b). Tokom procedure fitovanja, prethodno određeni parametri χ_0 i χ_s su držani konstantnim, tj. samo je parametrima τ_c i $(1 - \alpha)$ dozvoljeno da variraju. Kroz ovu proceduru u dva koraka dobijen je ceo set parametara.



Slika 5.8. Cole-Cole grafici na različitim temperaturama. Tačke predstavljaju eksperimentalno dobijene $\chi''(\chi')$ vrednosti za različite frekvencije primenjenog AC polja. Linije prikazuju fit eksperimentalnih podataka na jednačinu (5.8c).

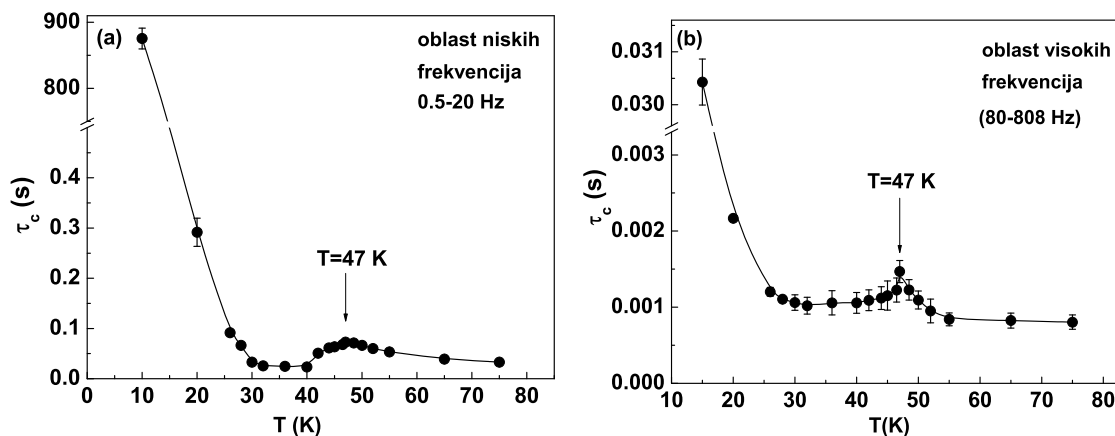
Cole-Cole grafici na različitim temperaturama ukazali su na prisustvo kompozitne krive, koja se bitno razlikuje od uobičajene polukružne krive, koja je indikativna za jedinstveno vreme relaksacije sistema [321], Slika 5.9. Eksperimentalno dobijeni $\chi''(\chi')$ podaci u stvari ukazuju na postojanje dva različita zaravnjena luka, gde jedan odgovara podacima dobijenim za niske frekvencije AC polja, dok drugi odgovara oblasti visokih frekvencija. Svaki od dva luka je fitovan zasebno na jednačinu (5.8c). Ova analiza je pokazala da se uočena razlika u $\chi''(T)$ krivama merenim u oblasti niskih i visokih frekvencija (Slika 5.7.b) reflektuje kroz simultano postojanje dva različita relaksaciona procesa u sistemu.



Slika 5.9. Frekventna zavisnost: (a) χ' komponente, (b) χ'' komponente na različitim temperaturama. Tačke predstavljaju eksperimentalno merene vrednosti, dok linije prikazuju fit eksperimentalnih podataka na jednačine (5.8a) i (5.8b), respektivno. x-osa je data u logaritamskoj skali.

Ovakvo ponašanje sistema je potvrđeno kroz dalju analizu dobijenih parametara fita, na osnovu potpuno različitih karakterističnih vremena relaksacije τ_c za dva procesa. Temperaturna zavisnost karakterističnih relaksacionih vremena prikazana je na Slici 5.10. U oba slučaja, karakteristično vreme relaksacije τ_c pokazuje anomaliju na $T = 47\text{ K}$, kao što se i može očekivati na osnovu konvencionalnog kritičnog usporavanja spinskog vremena relaksacije po dinamičkoj hipotezi skaliranja blizu temperature faznog prelaza [75].

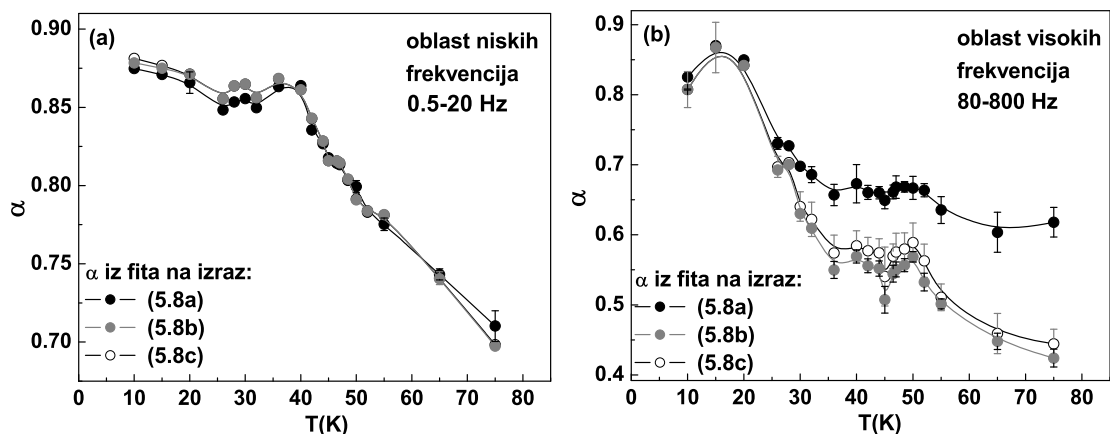
Parametar τ_c naglo raste sa snižavanjem temperature u oblasti temperatura ispod $\approx 30 K$. Za proces opserviran pri niskim frekvencijama oscilujućeg polja, vreme relaksacije τ_c se u merenom intervalu temperatura menja u opsegu $10^{-2} s - 10^3 s$, dok se u slučaju procesa koji se javlja pri visokim frekvencijama τ_c kreće u opsegu od $10^{-4} s$ na visokim temperaturama do $10^{-2} s$ na niskim temperaturama.



Slika 5.10. Temperaturna zavisnost karakterističnog vremena relaksacije τ_c za relaksacioni proces opserviran u oblasti (a) niskih i (b) visokih frekvencija AC polja. Na slici su prikazane samo apsolutne greške parametara koje su veće od veličine korišćenih simbola.

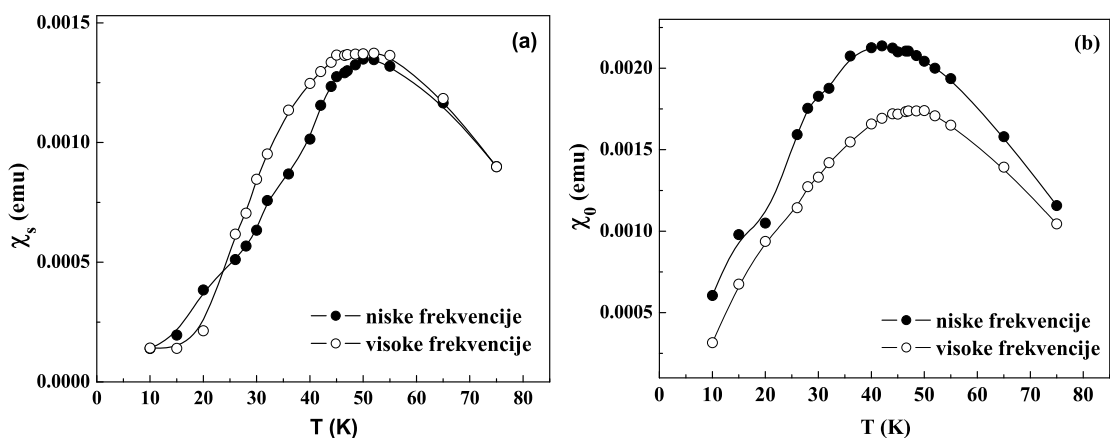
Ponašanje parametra α sa promenom temperature se značajno razlikuje u slučaju nisko i visokofrekventnog AC polja, kao što je prikazano na Slici 5.11. Ponašanje parametra α izvedeno iz niskofrekventnih krivih susceptibilnosti veoma je slično ranije viđenom kod arhetipskih spinskih stakala [317,321-325]. Spora i skoro linearna promena α opservirana je na niskim temperaturama. Nagib krive $\alpha(T)$ postaje izraženiji na temperaturama iznad $\approx 30 K$. Ako se procedura fitovanja izvede sa manjim temperaturskim korakom ($0.5 K$) otkriva se nepravilna promena parametra α za temperature u blizini $30 K$. Kako se parametar α može shvatiti kao mera širine raspodele vremena relaksacije u sistemu, jasno je da je u slučaju niskofrekventnog procesa prisutna široka distribucija vremena relaksacije ($\alpha \approx 0.85$) na niskim temperaturama ispod $T \approx 30 K$, koja se postepeno sužava sa porastom temperature do vrednosti $\alpha \approx 0.7$. Ovakvo ponašanje raspodele vremena relaksacije indikativno je za proces zamrzavanja u spinskim staklima sličnim sistemima [75]. Iako je uzrok promene nagiba krive $\alpha(T)$ na temperaturi $T \approx 30 K$ nejasan, zanimljivo je se ova promena dešava na temperaturama na kojima krive $\chi''(T)$ u niskofrekventnoj oblasti postižu svoj maksimum.

U slučaju visokofrekventnog procesa, širina raspodele vremena relaksacije se veoma naglo smanjuje sa porastom temperature, sa $\alpha \approx 0.85$ na niskim temperaturama do vrednosti $\alpha \approx 0.4$ koja je dobijena za najviše eksperimentalne temperature. Postepena promena širine raspodele sa temperaturom (bez naglih promena nagiba $\alpha(T)$) može se odnositi na progresivno blokiranje čestičnih momenata. Izražena anomalija na 47 K vidljiva je samo u visokofrekventnoj oblasti.



Slika 5.11. Temperaturna zavisnost parametra α za relaksacioni proces opserviran u oblasti: (a) niskih (b) visokih frekvencija AC polja. Vrednosti parametra α dobijene su fitovanjem ekperimentalnih podataka na jednačine (5.8a), (5.8b) i (5.8c). Prikazane greške predstavljaju apsolutne greške parametara veće od veličine korišćenih simbola.

Temperaturna zavisnost parametara χ_s i χ_0 je slična u niskofrekventnom i visokofrekventnom slučaju, sa izraženim maksimumom na 47 K, Slika 5.12.

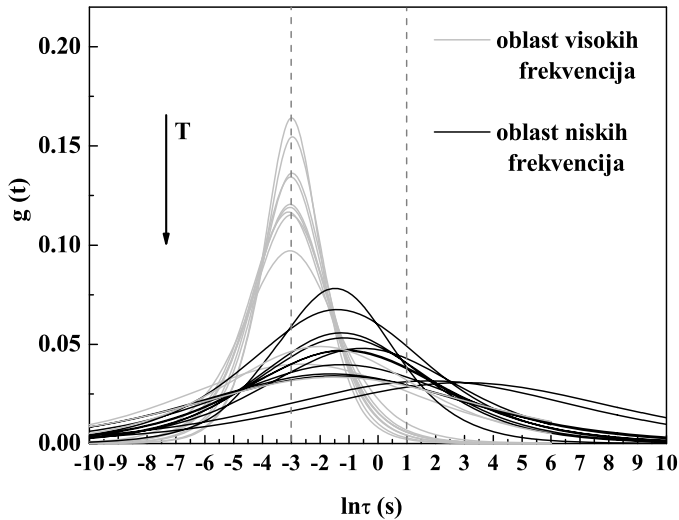


Slika 5.12 Temperaturna zavisnost parametara: (a) χ_s i (b) χ_0 za relaksacione procese opservirane u oblasti niskih i visokih frekvencija oscilujućeg polja. Srednje relativne greške

iznose: (a) za parametar χ_s 0.34 % u LF slučaju i 1.4 % u HF slučaju; (b) za parametar χ_0 0.22 % u LF slučaju i 0.85 % u HF slučaju.

Ponašanje parametara τ_c i α jasan je dokaz da bar dva relaksaciona mehanizma definišu sporu relaksaciju ovog sistema. Ova dva različita procesa mogu se pripisati relaksaciji različitih magnetnih entiteta. Može se očekivati da doprinos susceptibilnosti koji potiče od ukupne magnetizacije unutar magnetnog domena, odnosno klastera nanočestica ili jezgra nanočestice, bude značajan na niskim frekvencijama [16]. U $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu, niskofrekventni relaksacioni proces mogao bi biti pridružen klasterima nanočestica, čije je postojanje potvrđeno TEM analizom [305], Odeljak 5.1. Glavna karakteristika ovog relaksacionog procesa je spora magnetna relaksacija ($\tau_c \approx 10^{-2}$ s na najvišoj merenoj temperaturi) uz promenu karakterističnog vremena relaksacije za 5 redova veličine u merenom intervalu temperatura. Sa druge strane, prethodna analiza ukazala je i na postojanje magnetnih entiteta koji lako prate promenu AC polja, čak i pri visokim frekvencijama. Ovakvi entiteti, čije je ravnotežno stanje moguće narušiti primenom polja veoma male amplitude, pokazuju brzu magnetnu relaksaciju (10^{-4} s $< \tau_c < 10^{-2}$ s) u merenom opsegu temperatura. Opserviran visokofrekventni relaksacioni proces u našem LCMO sistemu pridružen je relaksaciji momenata neaglomerisanih individualnih čestica, koji se ne nalaze u jakom lokalnom dipolarnom polju okolnih momenata. Posledično, njihova relaksacija nije hijerarhijski uslovljena. Dodatno treba spomenuti se da maksimum u visokofrekventnim $\chi''(T)$ krivama ne pomera sa porastom frekvencije polja, što ukazuje da ove individualne čestice imaju osobine slične masivnim materijalima.

Pomoću dobijenih vrednosti parametara α i τ_c , primenom jednačine (5.7), jednostavno je izračunati distribuciju vremena relaksacije $g(\tau)$ za oba procesa na različitim temperaturama, Slika 5.13.



Slika 5.13. Raspodela vremena relaksacije na različitim temperaturama za dva relaksaciona procesa opservirana u oblasti niskih (crne linije) i visokih (sive linije) frekvencija. Korišćeni eksperimentalni vremenski prozor obeležen je isprekidanim linijama.

Sa snižavanjem temperature, profil raspodele za relaksacioni proces opserviran u oblasti niskih frekvencija postaje širi, a njegova pozicija se kontinualno pomera ka dužim relaksacionim vremenima, ukazujući na konstantno usporavanje relaksacionog procesa, tj. na porast najverovatnijeg vremena relaksacije τ_c . Izraženiji porast srednjeg relaksacionog vremena dešava se pri snižavanju temperature ispod temperature zamrzavanja. Temperaturski zavisna širina raspodele može se očekivati u super spin glass nanočestičnim sistemima, u kojima korelaciona dužina i odgovarajuća relaksaciona vremena interagujućih magnetnih momenata rastu sa opadanjem temperature. Pa ipak, usporavanje relaksacionog vremena u $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnom sistemu je manje drastično nego kod arhetipskih spinskih stakala, gde je dramatično usporavanje srednjeg relaksacionog vremena tokom hlađenja kroz temperaturu zamrzavanja (čak za 16 redova veličine) opservirano u nekoliko sistema [16,317,326]. Ponašanje distribucija relaksacionih vremena u našem slučaju ukazuje da oba relaksaciona procesa pokazuju dodatno usporenje na temperaturama nižim od ~ 30 K.

5.2.2.3 Dinamičko skaliranje. Pitanje postojanja termodinamičkog prelaza

Efekat starenja i neravnotežna dinamika, koji su eksperimentalno potvrđeni u slučaju $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema- Odeljci 5.3.1-5.3.3 [306,307] predstavljaju indicaciju, ali ne i neosporan dokaz postojanja termodinamičkog faznog prelaza u niskotemperatursko SSG

stanje na temperaturi T_g . Primena dinamičkog skaliranja AC susceptibilnosti jedan je od načina da se istraži priroda ovog prelaza. Kao nezavisan metod, dinamičko skaliranje se konvencionalno koristi kao dodatni dokaz za kritično ponašanje u prelazu spinskih stakala [47].

U blizini temperature prelaza T_g , dinamika spinskog stakla određena je kritičnim fluktuacijama. Prilaskom T_g sa gornje strane, spora spinska dinamika se razvija u skladu sa rapidnim porastom spin-spin korelacija. Prostorne korelacije između magnetnih momenata opisane su korelacionom funkcijom $G(r_{ij})$ koja je nenulta za sve dužinske skales r_{ij} kraće od koherentne dužine kritičnih fluktuacija ξ . Na temperaturama oko T_g , koherentna dužina divergira kao $\xi \propto L_0 |\varepsilon|^{-\nu}$, gde ε predstavlja redukovanu temperaturu $\varepsilon = \left(1 - \frac{T}{T_g}\right)$, L_0 je mikroskopska skala dužine, a ν kritični eksponent. Po konvencionalnom kritičnom usporavanju, kritično korelaciono vreme τ_c povezano je sa ξ preko eksponenta z kao:

$$\tau_c \propto \tau_m \xi^z \propto \varepsilon^{-z\nu}, \quad (5.9)$$

gde τ_m predstavlja mikroskopsku vremensku skalau. Za spinska stakla $\tau_m \approx 10^{-13}$ s predstavlja vreme fluktuacije atomskog momenta, dok kod nanočestičnih sistema ono može biti imati smisao vremena superparamagnetne relaksacije individualne čestice srednje veličine. U tom slučaju τ_m se aproksimira Néel-Arrheniusovim izrazom:

$$\tau_m = \tau_0 \exp(E/k_B T). \quad (5.10)$$

U eksperimentu, τ_c se odnosi na temperaturu maksimuma AC susceptibilnosti T_m , gde je $\tau = 1/2\pi f$ u vezi sa frekvencijom oscilujućeg AC polja primenjenog u eksperimentu.

U analizi potpunog dinamičkog skaliranja, imaginarna komponenta dinamičke susceptibilnosti, merena za različite frekvencije $f = \omega/2\pi$ AC polja, skalira se u skladu sa [112,113,327]:

$$\frac{\chi''(T, \omega)}{\chi_{eq}(T)} = \varepsilon^\beta H(\omega \tau_c), T > T_g \quad (5.11)$$

gde χ_{eq} predstavlja ravnotežnu (statičku) susceptibilnost u limitu $\omega \rightarrow 0$. Skalirani na ovaj način, eksperimentalni podaci dobijeni merenjem $\chi''(T, \omega)$ za različite frekvencije polja ω trebalo bi da se poklope sa jedinstvenom master krivom predstavljenom pomoću funkcije $H(\omega \tau_c)$.

Eksperimentalni podaci za imaginarnu komponentu susceptibilnosti χ'' skalirani su za svako ω po jednačini (5.11) kao $\left(\frac{T}{T_g} - 1\right)^{-\beta} \frac{\chi''}{\chi_{eq}}$ vs. $\omega\tau_c$, Slika 5.14. Funkcija χ_{eq} aproksimirana je Curie-Weissovom izrazom:

$$\chi_{eq} = \frac{\chi_0}{T - T_0}, \quad (5.12)$$

gde su parametri $\chi_0 = 0.00157 \text{ emu}$ i $T_0 = 136 \text{ K}$ dobijeni fitom niskofrekventne ($f = 10 \text{ Hz}$) realne komponente susceptibilnosti $\chi'(T)$ merene u paramagnetnoj oblasti, tj. u oblasti visokih temperatura ($T > 150 \text{ K}$). Prvi pokušaj dinamičkog skaliranja korišćenjem izraza $\tau_c \propto \tau_m \varepsilon^{-zv}$ uz pretpostavku da je mikroskopsko vreme obrtanja τ_m vremenski nezavisno nije uspeo da skalira sve krive na jedinstvenu master krivu, Slika 5.14(a). Ipak, uz pretpostavku Néel-Arrheniusove temperaturske zavisnosti za τ_m i $\tau_c \propto \tau_m \varepsilon^{-zv} \propto \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \varepsilon^{-zv}$ skaliranje je značajno unapređeno, Slika 5.14(b). Probna aproksimativna vrednost za $E \sim 10^2 \text{ K}$ je ranije određena kao vrednost energetske barijere anizotropije za nanočesticu prosečne veličine u našem uzorku [305]. Najuspešnije kolabiranje eksperimentalnih krivih na jedinstvenu master krivu dobijeno je pri izboru konzistentnog seta parametara: $T_g = 47 \text{ K}$, $zv = 8$, $\beta = 1.0$, gde se vrednosti zv i β slažu sa vrednostima dobijenim u analizama na SSG sistemima [47].

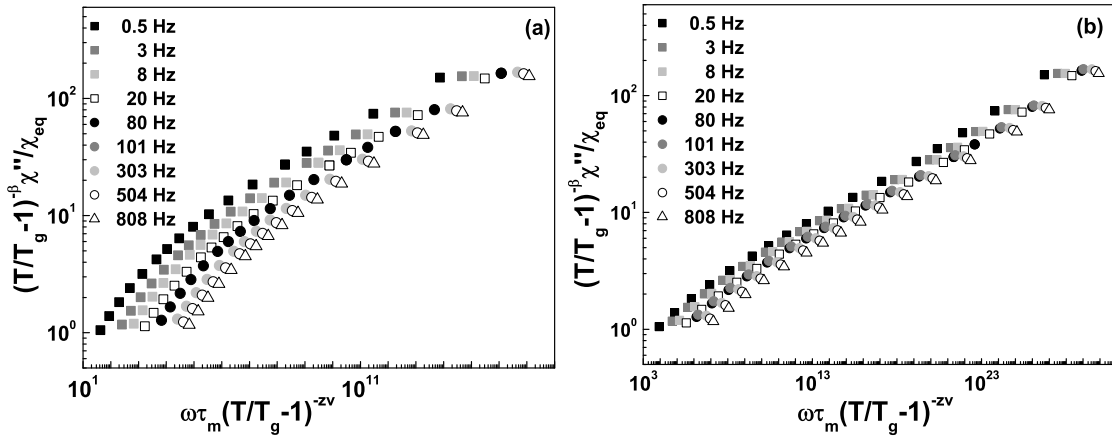


Figure 5.14. Dinamičko skaliranje eksperimentalno dobijenih podataka za imaginarnu komponentu susceptibilnosti χ'' u skladu sa jednačinom (5.11) sa mikroskopskom vremenskom skalom τ_m koja je: (a) temperaturski nezavisna; (b) aproksimirana Néel-Arrheniusovim izrazom.

Poboljšano skaliranje u slučaju temperaturski zavisnog mikroskopskog vremena implicira da se zadovoljavajuće skaliranje može postići pogodnijim izborom temperaturske zavisnosti za τ_m . U svakom slučaju, izvedena analiza dinamičkog skaliranja ne može u potpunosti potvrditi postojanje termodinamičkog faznog prelaza za nanočestični $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistem, iako on jasno pokazuje dinamiku sličnu onoj u spinskim staklima. Nedvosmislena potvrda postojanja eventualnog termodinamičkog prelaza u SSG fazu može se dobiti analizom nelinearne susceptibilnosti (Odeljak 3.3), odnosno primenom statičkog skaliranja [114].

Postoji konsenzus da bi dinamičko skaliranje ukazalo na termodinamički prelaz u niskotemperatursko SSG stanje samo ako je doprinos imaginarnoj komponenti χ'' , koji potiče od individualnih čestica, zanemarljiv na temperaturama $T > T_g$, odnosno ako se spora dinamika javlja isključivo usled kolektivnog ponašanja. Ovaj uslov ispunjen je samo u jako interagujućim nanočestičnim sistemima u kojima je raspodela energetske barijere veoma uska [328]. Posledično, postojanje neaglomerisanih individualnih čestica, koje ne učestvuju u kolektivnom ponašanju može maskirati postojeći fazni prelaz. Kao što je već pokazano, njihov doprinos merenoj susceptibilnosti jasno je uočen u merenjima AC susceptibilnosti na visokim frekvencijama primenjenog oscilujućeg polja.

Na osnovu merenja AC susceptibilnosti potvrđeno je da neravnotežna dinamika niskotemperaturskog SSG stanja jako interagujućeg $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnog sistema u mnogome liči na dinamiku spinskih stakala. Pa ipak, uočene su određene razlike u odnosu na arhetipska spinska stakla. Za razliku od temperaturski nezavisnog monodisperznog relaksacionog vremena svojstvenog atomskim spinovima u spinskim staklima, u nanočestičnim sistemima pomoću Cole-Cole analize otkriveno je postojanje široke distribucije relaksacionih vremena i njena temperatursku zavisnost. Eksperimentalno su opservirana dva paralelna relaksaciona procesa i predloženi su mogući mehanizmi za ove relaksacione efekte. Paralelno sa očekivanom relaksacijom kolektivne SSG faze, sugerisano je postojanje nezavisne relaksacije individualnih, neaglomerisanih nanočestica, koje ne učestvuju u kolektivnoj fazi. Priroda prelaza u niskotemperatursko SSG stanje u interagujućem $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ nanočestičnom sistemu diskutovana je kroz analizu dinamičkog skaliranja. Iako interagujuće $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestice jasno pokazuju dinamiku sličnu spinskim staklima, ključni dokaz postojanja pravog termodinamičkog prelaza u SSG fazu još uvek nedostaje.

5.3 Neravnotežna dinamika super spin glass stanja

Neravnotežna dinamika javlja kao posledica neuređenosti i frustracije (usled kompeticije ili mešovitosti interakcija) u interakcijama i karakteristična je za sisteme spinskih stakala na svim vremenskim skalama. Kao posledica neravnotežnog ponašanja u ovim sistemima, javljaju se neobični relaksacioni fenomeni (efekat starenja, memorijski efekti i podmlađivanje) koji su bili predmet brojnih eksperimentalnih, numeričkih i teorijskih istraživanja i analiza [66]. Slične neravnotežne osobine viđene su u mnogim sistemima koji nisu klasična spinska stakla i u kojima se javljaju drugačije vrste interakcionih mehanizama, kao što su polimeri [156], gelovi [157] i keramički superprovodnici [158].

Posebnu pažnju poslednjih godina privukla je pojava ovih niskotemperaturnih fenomena u nanočestičnim sistemima kod kojih postoji značajan stepen međučestičnih interakcija. Iako su brojna eksperimentalna istraživanja i numeričke simulacije posvećeni ispitivanju dinamike ovakvih sistema, potpuno razumevanje još uvek nedostaje. Razlog tome se može naći u kompleksnosti nanočestičnih sistema, odnosno velikom broju parametara koji određuju njihovo ponašanje, kao i u malom broju sintetisanih uzoraka (sa jednoznačnim osobinama) koji su pogodni kao modeli za adekvatnu analizu. Teorijski modeli razvijani su u pravcu modifikovanja do sada postojećih teorija za neinteragujuće sisteme, sa ciljem da uključe efekte međučestičnih interakcija. Iako je na ovaj način moguće uspešno opisati ponašanje nanočestičnih sistema u slučaju slabih i srednje jakih međučestičnih interakcija, dosad razvijeni teorijski modeli nisu uspeali da opišu kolektivnu niskotemperaturnu dinamiku jako interagujućih sistema.

Kako je pitanje adekvatnog modelovanja neravnotežne dinamike u jakointeragujućim sistemima još uvek nerešeno, eksperimentalno proučavanje relaksacionih fenomena u LCMO sistemu gde postoje jake dipolarne interakcije među čestičnim momentima predstavlja doprinos trenutnim pokušajima da se razume niskotemperaturno spinskim staklima slično ponašanje u nanočestičnim manganitima [216,298,299,303,304,329]. Sa druge strane, deo istraživanja posvećen je pokušaju interpretacije eksperimentalno opserviranih fenomena kroz teorijske koncepte razvijene za sisteme spinskih stakala.

Rezultate eksperimenata prikazanih u okviru narednih odeljaka ove doktorske disertacije često je bilo jedino moguće modelovati u okviru teorije spinskih stakala.

5.3.1 Magnetna relaksaciona merenja

Proučavanje kompleksne neravnotežne dinamike SSG nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema izvedeno je kroz sveobuhvatan set merenja relaksacije magnetizacije. U okviru ovog poglavlja opisano je relaksaciono ponašanje ZFC magnetizacije i termoremanentne magnetizacije (TRM) pri različitim uslovima temperature i primenjenog polja. Posebno je proučavan efekat starenja (aging effect) za različita vremena čekanja t_w u ZFC i TRM slučaju. Različiti teorijski modeli koji opisuju neravnotežnu dinamiku u sistemima spinskih stakala uspešno su primenjeni u analizi eksperimentalno opserviranih relaksacionih fenomena. Na osnovu ovih modela bilo je moguće dobiti informacije važne za razumevanje relaksacione dinamike sistema. Palmerov teorijski pristup [85] razvijen za spinska stakla uspešno je primenjen u opisu opservirane spore kolektivne dinamike i analizi relaksacije ZFC magnetizacije u cilju ispitivanja procesa starenja (aging), kao i u određivanju raspodele relaksacionih vremena i njene vremenske zavisnosti. Prelaz između kvaziravnotežne i neravnotežne dinamike diskutovan je u okviru Lundgrenovog modela [99,101,330,331]. Procedura $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$ skaliranja Labarte i saradnika [91,92], primenjena je na eksperimentalno dobijene krive TRM magnetizacije, čime je izračunata efektivna distribucija energetskih barijera. Uticaj polja hlađenja na relaksaciju TRM magnetizacije ispitivan je kroz računanje TRM krivih iz ZFC/FC merenja magnetizacije u DC polju, što je nesumnjivo potvrdilo značaj uticaja dipolarnih interakcija na relaksaciono ponašanje.

5.3.1.1 Termoremanenta magnetizacija, $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$ skaliranje

Krive magnetne relaksacije snimljene su Quantum Design MPMS-XL5 SQUID magnetometrom. Uzorak je hlađen u magnetnom polju od 300 Oe, sa temperature od 200 K ($T \approx 4T_g$) gde se sistem nalazi u superparamagnetnom režimu do temperature merenja T_m , koja je značajno niža od temperature maksimuma ZFC $M(T)$ krive ($T_m < T_g$), odnosno gde se sistem nalazi u oblasti SSG ponašanja. Hlađenje je izvedeno brzinom od 1 K/min. Nakon uspostavljanja stabilne temperature T_m , primenjeno magnetno polje je ukinuto i vremenska zavisnost izotermalne magnetizacije je merena tokom vremenskog intervala $t_m \sim 3$ h.

Polazeći od stanja određenog magnetnim poljem i temperaturom, a nakon naglog ukidanja primenjenog polja, ponašanje magnetizacije sa vremenom može biti opisano kao:

$$m(t) = \int_0^{E_{max}} \mu(E)f(E)e^{-t/\tau(E)} dE \quad (5.13)$$

gde $f(E)dE$ predstavlja frakciju čestica čije se energetske barijere nalaze u intervalu energija $(E, E + dE)$ sa magnetnim momentima $\mu(E)$ [332,333]. Verovatnoća po jedinici vremena za prevazilaženje energetske barijere E data je Néel-Arrhenius izrazom $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E}{k_B T}}$, gde τ predstavlja vreme relaksacije, T je temperatura, a k_B Boltzman konstanta (Odeljak 2.5.2.1). Karakteristično mikroskopsko vreme relaksacije dato je sa $\tau_0 = \frac{1}{f_0}$, gde f_0 označava frekvenciju pokušaja preskakanja barijere. Ako je eksperimentalno vreme merenja t istog reda veličine kao vreme relaksacije τ , relaksacioni proces biće opserviran tokom eksperimenta. Relaksacija čestičnih magnetnih momenata sa relaksacionim vremenom mnogo kraćim od eksperimentalnog vremena merenja $\tau \ll t$ neće biti opservirana tokom eksperimenta, dok će oni momenti sa $\tau \gg t$ u eksperimentu izgledati blokirano u svojim inicijalnim položajima. Bazirano na ovom razmatranju, faktor $e^{-\frac{t}{\tau}}$ se može aproksimirati step funkcijom [91,332]. Ako se pretpostavi da vremenski zavisani parametar E^* , definisan kao $E^* = k_B T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$ reprezentuje vrednost energetske barijere za koju funkcija $e^{-\frac{t}{\tau}}$ pokazuje prevojnu tačku, i ako se funkcija $f(E)$ može smatrati konstantnom u intervalu energetskih barijera koje treba prevazići tokom vremena opservacije (ova funkcija se zapravo veoma sporo menja sa vremenom), jednačina (5.13) se može aproksimirati kao:

$$m(t) = m_0 - m_0 f(E^*) E^* = m_0 (1 - k_B T \ln(t/\tau_0) f(E^*)) \quad (5.14)$$

gde je E^* srednja energetska barijera u okviru eksperimentalnog vremenskog prozora, a m_0 magnetizacija u početnom trenutku [332-334,338].

Jednačina (5.14) uz primenu teorije skaliranja, kako je predloženo od strane Iglesiasa i Labarte [12,91,92,334-337], primenjena je u analizi vremenske zavisnosti magnetizacije merene za uzorak $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Ovakva procedura omogućava računanje efektivne raspodele energetskih barijera, koja predstavlja usrednjeni doprinosi zapreminske, površinske i anizotropije oblika. Pored usrednjenih doprinosa različitih vrsta čestičnih anizotropija, međučestične interakcije igraju ključnu ulogu u definisanju distribucije energetskih barijera, Odeljci 2.6.2.1-2.6.2.3 [12,339]. U slučaju jakih interakcija među česticama, identifikacija energetskih barijera individualnih čestica postaje nemoguća. Takođe, raspodela energetskih barijera postaje vremenski zavisna, što čini dinamiku sistema sličnih spinskim staklima

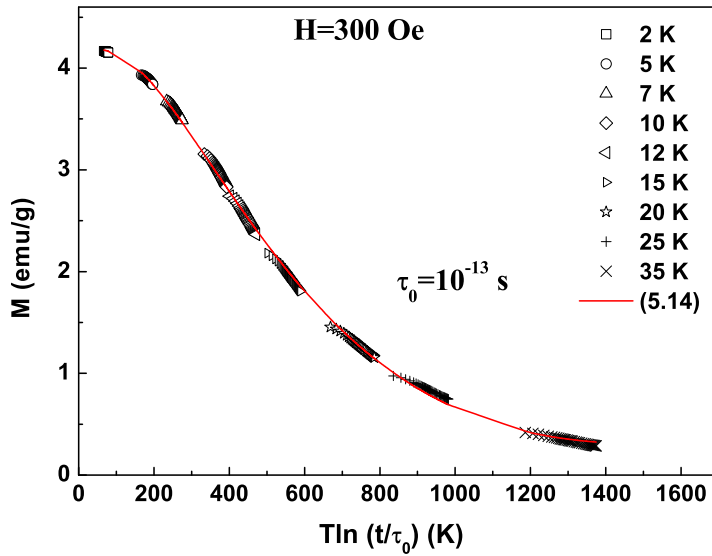
veoma kompleksnom i teškom za analiziranje. Pa ipak, primenom teorije skaliranja, moguće je izračunati statičku (vremenski nezavisnu) efektivnu distribuciju energetske barijere. Iako je originalno predloženo za opis neinteragujućih ili slabo interagujućih sistema, skaliranje $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$ moguće je primeniti i u jako interagujućim sistemima, što je potvrđeno Monte Carlo simulacijama i eksperimentalnim nalazima [12,92,340]. Proceduru skaliranja primenili smo na krive TRM magnetizacije za uzorak $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, snimljene na različitim temperaturama T_m . Magnetizacija je prikazana kao funkcija parametra skaliranja $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$, uz izbor odgovarajuće vrednosti τ_0 tako da sve relaksacione krive skaliraju na jedinstvenu master krivu, Slika 5.15.

Master kriva se može tumačiti kao relaksaciona kriva merena na najnižoj temperaturi od 2 K, gde je vreme merenja produženo do veoma dugog vremena od $\sim 10^{290}$ s, što eksperimentalno ne bi bilo moguće postići. Skaliranje relaksacionih krivih dalo je vrednost od $\tau_0 = 10^{-13}$ s, što je u saglasju sa vrednostima dobijenim fitovanjem podataka AC susceptibilnosti na Vogel-Fulcherov ($\tau_0 = 10^{-12}$ s), kao i na stepeni zakon ($\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-13}$ s) (Odeljak 5.2.2.1). Iako teorijska predviđanja [111] za feromagnetne čestice daju nešto veću vrednost ($10^{-9} - 10^{-11}$ s), dobijena vrednost τ_0 je očekivana za sisteme interagujućih feromagnetnih nanočestica čije je ponašanje slično spinskim staklima [113]. Pri poređenju se mora uzeti u obzir fenomenološka priroda Vogel-Fulcherovog zakona, koja ne dopušta precizno kvantitativno određivanje korišćenih fizičkih parametara. U tom smislu, slaganje dobijenih vrednosti τ_0 je zadovoljavajuće.

Master kriva dobijena skaliranjem eksperimentalnih podataka fitovana je na izraz dat jednačinom (2), uz pretpostavku da se raspodelu energetske barijere moguće opisati log-normal funkcijom:

$$f(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi E \sigma}} \exp \left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \left(\frac{E}{k_B x_c} \right) \right), \quad (5.15)$$

gde parametri raspodele A, σ, x_c predstavljaju amplitudu, poluširinu i centar log normal distribucije, respektivno.



Slika 5.15. Master kriva relaksacione magnetizacije nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema. Različiti simboli ukazuju na različite temperature merenja T_m . Puna linija odgovara teorijskoj krivoj, odnosno fitovanju master krive na jednačinu (5.14) uz pretpostavku log normal funkcije raspodele energetske barijere (5.15).

Pomoću parametara, dobijenih prethodno opisanim fitovanjem, moguće je računati magnetnu viskoznost S , koja ima fizički smisao brzine relaksacije, a u isto vreme oslikava raspodelu energetske barijere u sistemu, Odeljak 2.7.2.1. Magnetna viskoznost S obično se definiše kao:

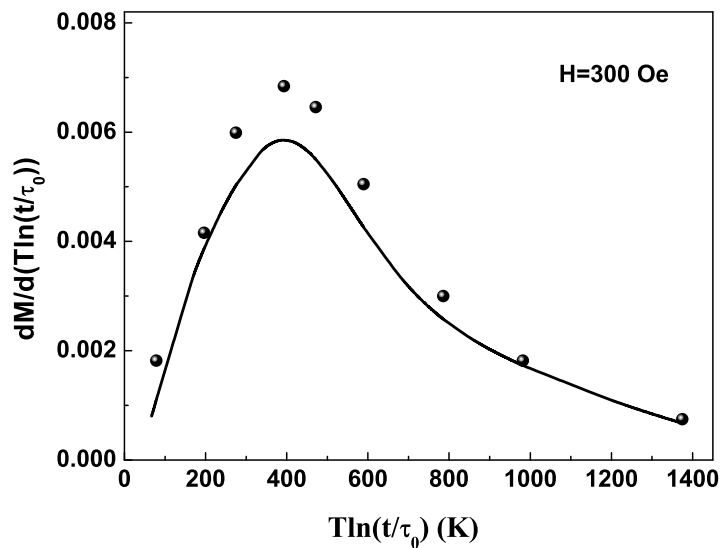
$$S = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{d(\ln t)} = f(E^*) k_B T. \quad (5.16)$$

Za potrebe direktnog poređenja podataka merenih na različitim temperaturama, magnetna viskoznost je u okviru modela Labarte i Iglesiasa definisana kao izvod master krive po parametru skaliranja $T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$ [334-336]:

$$S = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{d\left(T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\right)} = f(E^*) k_B. \quad (5.17)$$

Ovako dobijena kriva $m_0 S$ proporcionalna je vremenski nezavisnoj efektivnoj raspodeli energetske barijere, prikazanoj punom linijom na Slici 5.16. Vrednost poluširine raspodele dobijena gornjim fitom iznosi $\sigma = 0.34 \pm 0.02$, dok se položaj maksimuma raspodele nalazi na $E_m = 390 \pm 10$ K. Vrednost srednje energetske barijere E_m slaže se sa vrednostima

energije efektivne anizotropije $K_{eff}V = 317 K$ određene iz DC merenja koercitivnog polja $H_c(T)$ [305].



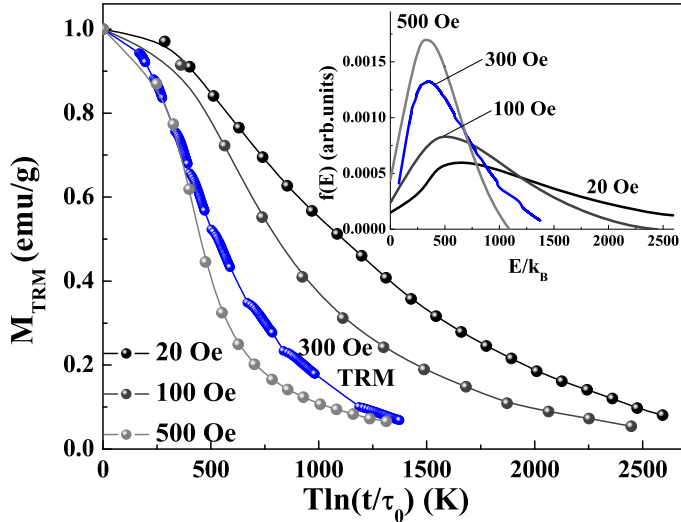
Slika 5.16. Puna linija predstavlja izvod master krive u odnosu na varijablu skaliranja $T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$. Vrednosti m_0S (označene simbolima) dobijene su direktno iz eksperimentalnih podataka, kao negativan nagib krive $M = f\left(T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\right)$ na svakoj temperaturi merenja T_m , Odeljak 2.7.2.1 [341].

5.3.1.2 Uticaj polja hlađenja na relaksaciju TRM magnetizacije.

Termoremanentna (TRM) magnetizacija može biti izračunata korišćenjem magnetizacije merene u ZFC i FC režimu. U cilju ekstrahovanja krivih TRM magnetizacije iz ZFC i FC magnetizacija u slučaju nekoliko različitih primenjenih polja do $500 Oe$, primenjena je relacija [306,342-344]:

$$M_{FC}(t) - M_{ZFC}(t) \approx M_{TRM}(t). \quad (5.18)$$

Vrednosti magnetnih polja izabrane su tako da važi režim linearnog odgovora sistema ($M \sim H$), u kom je gornja relacija validna. Ovako izračunate, normirane TRM krive prikazane su na Slici 5.17. u funkciji prethodno korišćene varijable skaliranja $T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$, a radi poređenja na istoj slici je prikazana i eksperimentalno dobijena master kriva za polje hlađenja $300 Oe$.



Slika 5.17. Izračunate, normirane TRM magnetizacione krive kao funkcija $T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$ varijable za različita primenjena polja (20 Oe, 100 Oe i 500 Oe) u poređenju sa eksperimentalno dobijenom master krivom za polje hlađenja od 300 Oe. Umetnuta slika prikazuje odgovarajuće relaksacione brzine.

Iz računatih TRM master krivih jasno je da primena različitih polja hlađenja značajno utiče na relaksaciono ponašanje, čak i u režimu slabih primenjenih polja (< 500 Oe), (Slika 5.17.). Sa porastom polja, raspodela energetske barijere u sistemu $f(E)$ se pomera ka nižim energijama (Slika 5.17., umetnuta slika). Ovakvo ponašanje očekivano je samo u interagujućim sistemima u kojima inicijalni raspored nanočestičnih momenata nakon hlađenja u polju određuje relaksaciju magnetizacije. U zavisnosti od jačine primenjenog magnetnog polja tokom hlađenja, uticaj međučestičnih interakcija na inicijalni raspored čestičnih momenata biće manje ili više značajan. Ovo je u suprotnosti sa neinteragujućim slučajem, gde evolucija magnetizacije ne zavisi od polja hlađenja [94,345].

Slično ponašanje viđeno je i kod eksperimentalnih TRM master krivih u skorijim studijama o uticaju polja hlađenja na relaksaciju magnetizacije kod interagujućih nanočestičnih sistema [94,339,345]. Predloženo je da raspodela energetske barijere $f(E)$ koja je dobijena u slučaju primene najslabijeg polja hlađenja može biti smatrana raspodelom prisutnom u SSG stanju, odnosno onom koja proizilazi iz kolektivnog ponašanja, s obzirom da su interakcije u ovom slučaju najmanje perturbovane poljem. Sličan zaključak izveden je i na osnovu Monte Carlo simulacija [380]. Primenom jačeg magnetnog polja, nanočestični magnetni momenti bivaju usmereni u pravcu polja, a efekti njihovih međusobnih interakcija delimično suzbijeni. Centar

distribucije $f(E)$ se tada pomera ka nižim energijama, dok visina energetske barijere u tom slučaju oslikava unutrašnju anizotropiju individualnih čestica. Skoro sasvim suzbijene dipolarne interakcije u ovom slučaju samo slabo redukuju visinu energetske barijere [94].

U slučaju primenjenih polja srednje jačine ($200 Oe - 500 Oe$), oba faktora, unutrašnja anizotropija i dipolarne interakcije sa susednim momentima određuju relaksaciono ponašanje čestičnog momenta.

5.3.1.3 Eksponecijalna forma u opisu relaksacije magnetizacije SSG sistema

Odeljak 2.6 je posvećen teorijskom razmatranju uticaja jačine međučestičnih interakcija na relaksacione procese u sistemu. Predstavljeni modeli zasnovani su na pokušajima modifikacije teorije superparamagnetne relaksacije [13,346-348]. Uticaj međučestičnih interakcija na promenu energetske barijere dugo je bio predmet naučnog sporenja. Tek nedavni teorijski radovi potvrdili su da bi ukupan efekat slabih interakcija bio redukovanje srednje energetske barijere (odnosno povećanje brzine relaksacije) u odnosu na sistem u kome je interakcije moguće zanemariti [159,336,349]. U ovom slučaju i dalje je moguće odrediti energetske barijere individualne čestice i koristiti superparamagnetni model u opisu dinamike sistema. Sa druge strane, u slučaju jakih interakcija koje su uporedive sa energijom anizotropije i termalnom energijom do $100 K$, efekat je upravo suprotan i vodi sporijoj dinamici i kolektivnom ponašanju poput onog u spinskim staklima [189,350].

Do sada izvedeni eksperimenti pokazali da je relaksacija neinteragujućih nanočestičnih momenata određena samo energetske barijerom anizotropije i da jasno može biti razlučena od relaksacije momenata u interagujućem sistemu [57,189,351]. U neinteragujućem sistemu, procesi blokiranja čestičnih momenata dešavaju se nezavisno, a njihova relaksacija ni na koji način nije korelisana. Jačanjem stepena interakcija, individualni procesi relaksacije postaju međusobno uslovljeni, tj. korelisani [347]. Upravo u ovom slučaju, eksperimentalno uočeno ponašanje nije moguće adekvatno opisati gore pomenutim modelima.

Za analiziranje relaksacije magnetizacije proučavanog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema korišćen je teorijski pristup predložen od strane Palmera [85] za opis spore kolektivne dinamike u sistemima spinskih stakala [86,87,352]. Palmerov pristup razmatra serijske relaksacione procese, pre nego paralelne, što rezultira u modelu hijerarhijski uslovljene dinamike, koja objašnjava sporu relaksaciju atomskih spinova u spinskim staklima. Spora relaksacija magnetizacije u jako interagujućim nanočestičnim sistemima adekvatno je opisana

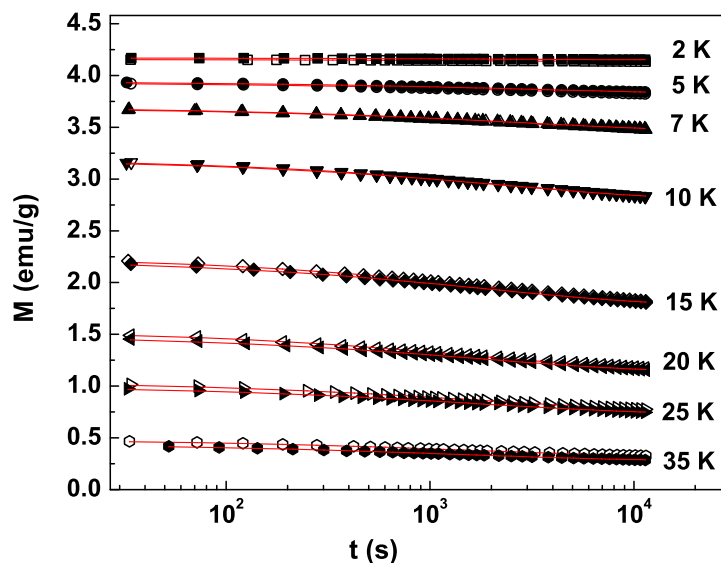
Palmerovim modelom u nekoliko studija [88-90]. Po Mukadamu [88], poreklo spore relaksacije u nanočestičnim sistemima leži u egzistenciji raspodele relaksacionih vremena, koja proizilazi iz raspodele energija anizotropije (tj. distribucije veličina čestica) i konkurentnih interakcija između čestičnih klastera. Po Lottisu [89], dipol-dipol interakcije između čestica igraju odlučujuću ulogu i odgovorne su za sporu dinamiku, koja se manifestuje kvazilogaritamskim ili eksponencijalnim ponašanjem magnetizacije tokom vremena. Interakcije su tretirane u aproksimaciji srednjeg polja.

Po adaptiranom Palmerovom pristupu, relaksacija magnetizacije u sporo relaksirajućim, jako interagujućim sistemima, ponaša se po eksponencijalnom (stretched exponential) zakonu [85]:

$$M(t) = M_0 + M_r \exp(-(t/\tau)^{1-n}) \quad (5.19)$$

gde se M_0 odnosi na unutrašnju ('feromagnetnu') statičku komponentu magnetizacije, dok M_r opisuje dinamičku komponentu koja doprinosi opserviranom relaksacionom efektu. Vremenska konstanta τ i parametar n su povezani sa brzinom relaksacije. Utvrđeno je da su eksperimentalni podaci dobijeni za sisteme sa značajnim međučestičnim interakcijama precizno okarakterisani izrazom (5.19) u uslovima relativno slabih primenjenih polja i za vremenske intervale do 10^3 s [88,313].

Kod ispitivanog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema, termoremanente krive magnetizacije fitovane su na izraz (5.19) u intervalu ($1 \text{ s} < t < 10^4 \text{ s}$). Dodatno, na svakoj temperaturi merenja T_m snimljena je vremenska zavisnost magnetizacije nakon vremena čekanja $t_w = 3600 \text{ s}$ (starenje sistema). Primenjeno je isto polje hlađenja od 300 Oe , koje je nakon vremena čekanja t_w na temperaturi merenja ukinuto. Podaci dobijeni iz eksperimenta za $t_w = 3600 \text{ s}$ takođe su uspešno opisani eksponencijalnom formom (5.19). Obe krive, za vremena čekanja $t_w = 0 \text{ s}$ i $t_w = 3600 \text{ s}$, prikazane su na Slici 5.18., za različite temperature merenja T_m .



Slika 5.18. Relaksacija termoremanente magnetizacije na različitim temperaturama merenja T_m . Prikazani eksperimentalni podaci odgovaraju merenjima nakon različitih vremena čekanja: $t_w = 0$ s (puni simboli) i $t_w = 3600$ s (open simboli) koje sistem provede na konstantnoj temperaturi T_m i u polju od 300 Oe, pre njegovog ukidanja. Linijama su prikazani fitovi eksperimentalnih podataka na izraz (5.19).

Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih krivih date su u Tabeli 5.1 i Tabeli 5.2.

Tabela 5.1. Parametri dobijeni iz fitova TRM eksperimentalnih podataka koji odgovaraju $t_w = 0$ s na izraz (5.19).

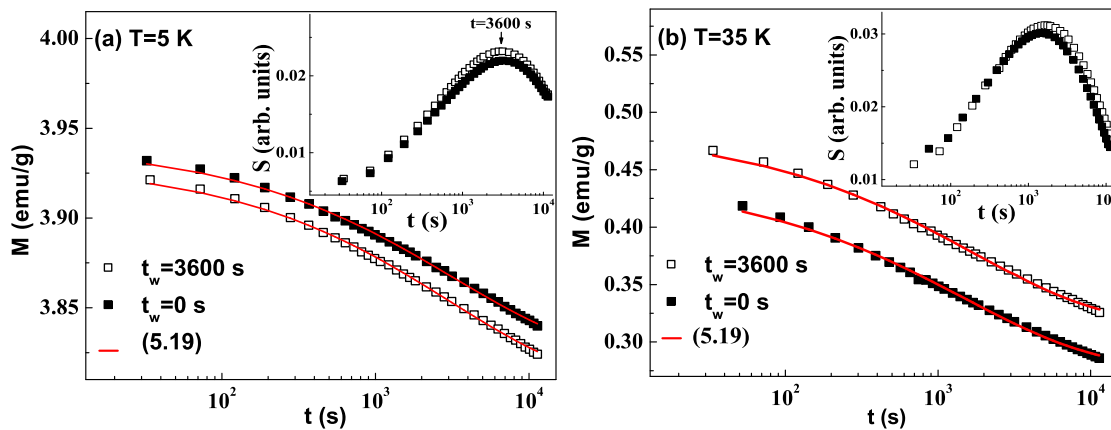
T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	3.823(3)	0.118(3)	3200(300)	0.49(2)
10	2.794(8)	0.39(1)	2400(200)	0.49(2)
25	0.728(4)	0.273(6)	1800(100)	0.49(2)
35	0.278(3)	0.163(4)	1480(80)	0.50(2)

Tabela 5.2. Parametri dobijeni iz fitova TRM eksperimentalnih podataka koji odgovaraju $t_w = 3600$ s na izraz (5.19).

T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	3.808(3)	0.122(4)	3100(300)	0.48(2)
10	2.790(8)	0.40(1)	2500(200)	0.48(2)
25	0.756(5)	0.287(7)	1800(100)	0.50(2)
35	0.316(3)	0.168(4)	1670(90)	0.49(2)

Rezultati su pokazali da je relaksacija TRM magnetizacije osetljiva na magnetotermalnu istoriju uzorka, odnosno da merene vrednosti magnetizacije zavise od t_w . Ovo ponašanje slično je onom opserviranom u spinskim staklima [96,99-102,330,331,353], gde na temperaturama ispod temperature prelaza i ZFC i TRM relaksacione krive pokazuju jasnu zavisnost od vremena čekanja. Pa ipak, zavisnost u sistemima magnetnih čestica daleko je manje izražena od one viđene u arhetipskim spinskim staklima [12,103,113,354]. Takođe, za razliku od arhetipskih spinskih stakala, relaksaciona vremena u nanočestičnim sistemima su široko distribuirana [12].

Vremenske promene relaksacionih brzina, izračunate na osnovu izraza (5.16), na dve temperature merenja $T_m = 5$ K i $T_m = 35$ K prikazane su kao umetnuta slika na Slici 5.19.



Slika 5.19. Relaksacija TRM magnetizacije $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema i odgovarajuće brzine relaksacija, umetnuta slika. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke merene u

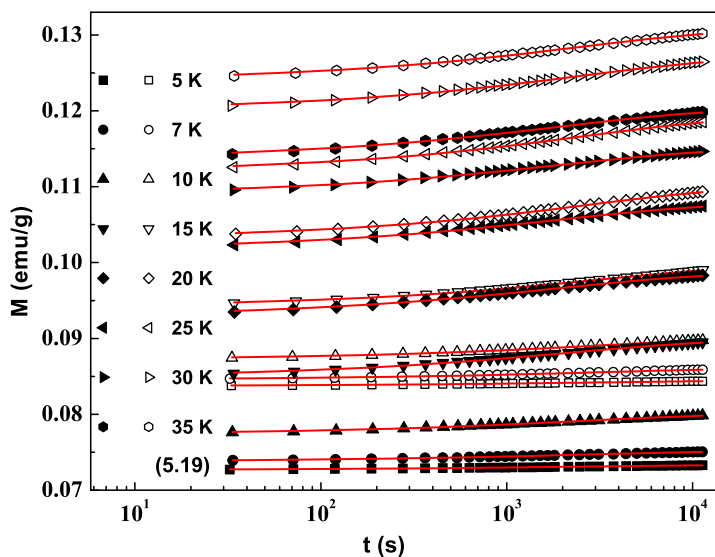
protokolima sa različitim vremenom čekanja $t_w = 0$ s (■) i $t_w = 3600$ s (□) za dve temperature merenja: (a) $T_m = 5$ K i (b) $T_m = 35$ K . Krive predstavljaju fitove eksperimentalnih podataka na jednačinu (5.19).

5.3.1.4. ZFC relaksacija magnetizacije. Efekat starenja

Kao što je pokazano na Slici 5.17. (Odeljak 5.3.1.2), uočena relaksacija TRM magnetizacija $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema značajno zavisi od intenziteta magnetnog polja primenjenog tokom hlađenja. Ono pre svega određuje konfiguraciju čestičnih momenata na temperaturi T_m , koja je nakon ukidanja polja bila početna konfiguracija za dalju relaksaciju sistema. U ovom odeljku, proučavanje relaksacije magnetnih momenata, a posebno procesa starenje (aging), izvedeno je kroz ZFC merenja magnetizacije. Iz istih merenja, može se odrediti spektar relaksacionih vremena i njegova promena tokom vremena, koja ni na koji način nije uslovljena primenjenim poljem. Posebno, pojava efekta starenja pri ZFC relaksaciji magnetizacije smatra se jednim od konačnih (neospornih) eksperimentalnih dokaza za pojavu SSG stanja u nanočestičnim sistemima.

Eksperimentalna procedura pri snimanju ZFC relaksacije magnetizacije podrazumevala je hlađenje $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ uzorka bez primene polja sa temperature gde je sistem u SPM režimu ($T = 200$ K) do temperature merenja $T_m < T_g$. Na konstantnoj temperaturi T_m sistem je ostavljen da čeka tokom vremena t_w , nakon kog je primenjeno slabo probno polje od 2 Oe. Izotermalna magnetizacija je merena kao funkcija vremena na deset različitih temperatura T_m , tokom vremenskog intervala $1 - 10^4$ s. Nakon izvedenog merenja na svakoj od temperatura T_m , uzorak je zagrevan do $T = 200$ K, tj. do superparamagnetne oblasti. Slabo magnetno polje od 2 Oe izabrano je kako bi se osigurao režim linearnog odgovora sistema i poboljšao odnos signal/šum tokom merenja.

Vremenska varijacija ZFC magnetizacije za sve temperature merenja i za različita vremena čekanja $t_w = 0$ s i $t_w = 3600$ s prikazana je na Slici 5.20. Punom linijama prikazan je stretched exponential (SE) fit eksperimentalnih podataka. Eksperimentalno dobijene krive adekvatno su opisane SE funkcionalnom formom, j-na (5.19), gde su parametri najboljeg fita dati u Tabeli 3 i Tabeli 4. Efekat starenja u merenjima ZFC magnetizacije uočen je kao izrazita zavisnost magnetizacionih krivih i odgovarajućih brzina relaksacije S od vremena čekanja t_w .



Slika 5.20. Relaksacija ZFC magnetizacije na različitim temperaturama merenja T_m . Prikazani podaci odgovaraju različitim vremenima čekanja u eksperimentu: $t_w = 0$ s (puni simboli) i $t_w = 3600$ s (otvoreni simboli), koje je sistem proveo na konstantnoj temperaturi T_m neposredno pre promene polja sa 0 Oe na 2 Oe. Linijama je predstavljen fit eksperimentalnih podataka na eksponencijalnu formu datu izrazom (5.19).

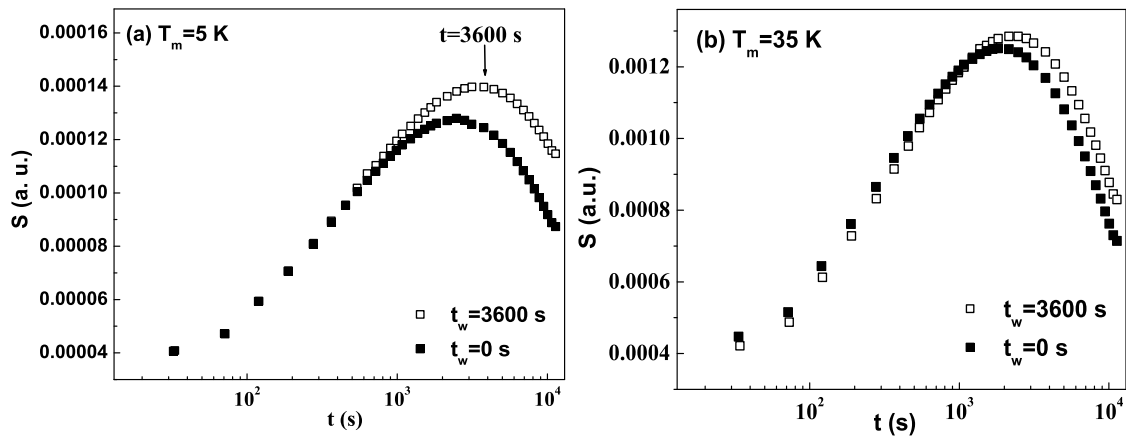
Tabela 5.3. Parametri dobijeni fitom ZFC eksperimentalnih podataka za $t_w = 0$ s na izraz (5.19).

T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	0.0733(1)	0.0007(1)	2500(300)	0.49(3)
10	0.0801(1)	0.0027(1)	2500(200)	0.48(2)
25	0.1078(1)	0.0061(1)	1800(100)	0.49(2)
35	0.1203(1)	0.0066(1)	1900(100)	0.48(2)

Tabela 5.4. Parametri dobijeni fitom ZFC eksperimentalnih podataka za $t_w = 3600$ s na izraz (5.19).

T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	0.08450(3)	0.00076(4)	3500(500)	0.50(3)
10	0.09017(7)	0.00291(8)	3300(300)	0.47(2)
25	0.1192(2)	0.0072(2)	2500(200)	0.47(2)
35	0.1308(1)	0.0067(2)	2300(200)	0.48(2)

Relaksacione brzine S izračunate su diferenciranjem SE fitova magnetizacionih krivih (izraz (5.16)), što je u potpunosti saglasno sa diferenciranjem eksperimentalnih podataka $M(\ln t)$. Pozicija maksimuma krive $S(t)$ odgovara prevojnoj tački $M(t)$ funkcije. Brzina relaksacije S pokazuje zavisnost od vremena čekanja t_w korišćenog u merenoj proceduri, Slika 5.21.



Slika 5.21. Relaksacione brzine S izvedene iz ZFC (t) podataka na temperaturama merenja: (a) $T_m = 5$ K i (b) $T_m = 35$ K. Dobijeni eksperimentalni podaci odgovaraju različitim vremenima čekanja: $t_w = 0$ s (puni simboli) i $t_w = 3600$ s (otvoreni simboli), koje sistem provodi na konstantnoj temperaturi neposredno pre promene polja sa 0 Oe na 2 Oe.

Izrazita zavisnost relaksacije magnetizacije od vremena čekanja t_w , kao i položaj maksimuma magnetne viskoznosti S na $t \approx t_w$ opservirani su takođe u brojnim ZFC eksperimentima na sistemima spinskih stakala i oba su direktna posledica procesa starenja sistema [101-103]. Naime, odgovor sistema na malu promenu polja, kao i sama magnetna

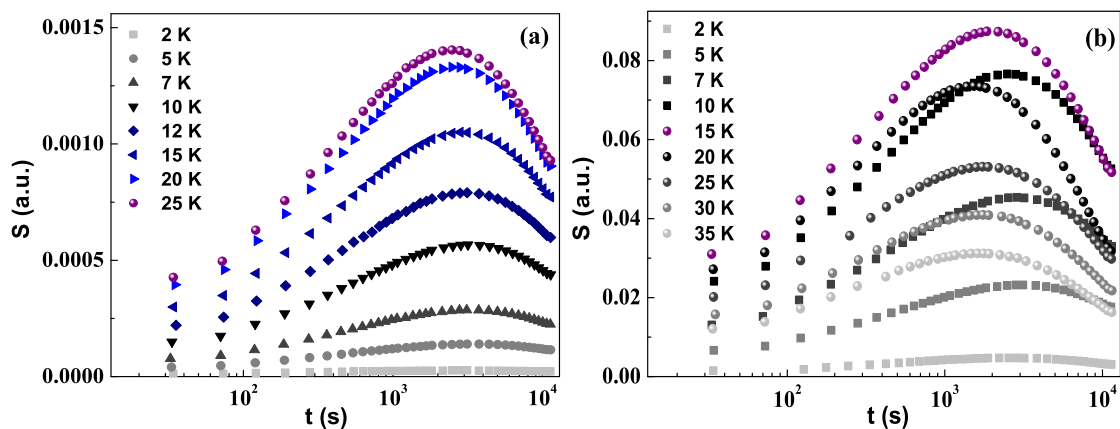
relaksacija u velikoj meri zavise od vremena čekanja t_w koje sistem provede na konstantnoj temperaturi T_m pre uključivanja (tj. promene) polja, odnosno od procesa starenja tokom čekanja za vreme t_w . Ovo ukazuje na to da je u okviru vremenske skale korišćene u eksperimentu sistem spinskog stakla zarobljen u termodinamički neravnotežnom stanju, na temperaturama nižim od T_g .

Ne postoji jedinstveni teorijski model koji bi objasnio proces starenja kao posledicu neravnotežne dinamike u jako interagujućim čestičnim sistemima. Za opis efekta starenja u spinskim staklima do sad su predložene dve različite klase modela. Hijerarhijski modeli u faznom prostoru (Odeljak 3.5.1), [179,355] uspeli su da teorijski reprodukuju maksimum u relaksacionoj brzini $S(t)$ [356,357], dok sa druge strane nisu uspeli da objasne efekte starenja uočene u temperaturskim cikličnim eksperimentima. Ovim modelom pretpostavljeno je postojanje beskonačnog broja kvaziravnotežnih stanja, koja su hijerarhijski organizovana u faznom prostoru. Proces starenja podrazumevao bi spor prelazak sistema iz jednog u drugo energetske blisko stanje. Druga klasa modela, droplet modeli u realnom prostoru (Odeljak 3.5.2), [176,177], pretpostavlja egzistenciju dvostruko degenerisanog osnovnog stanja, odnosno postojanje dinamičkih domena $\Gamma(T)$ i $\bar{\Gamma}(T)$ korelisanih spinova na niskim temperaturama. Po modelu, sistem se nakon naglog hlađenja sa visoke temperature do $T < T_g$ uvek nalazi u neravnotežnom stanju, gde je svaki spin pridružen jednom od domena. Izotermalno starenje na temperaturi T_m tada predstavlja proces relaksacije sistema ka ravnotežnom stanju kroz pomeranje domenskih zidova koji razdvajaju ova dva domena. U ZFC eksperimentu, sistem na konstantnoj temperaturi, bez perturbacije poljem, smanjuje svoju slobodnu energiju kroz postepeno preuređenje spinskih konfiguracija, do ravnotežnog stanja, kada su svi domenski zidovi uklonjeni. Ovo je vrlo spor proces, jer promena spinske konfiguracije podrazumeva termalno aktivirani proces obrtanja magnetnih momenata, čiji je inicijalni raspored (i orijentacija) slučajan.

Droplet model je uspešno primenjen u objašnjenju prelaza iz ravnotežne u neravnotežnu dinamiku na $t \approx t_w$, što je diskutovano u narednom odeljku. Takođe, iako fenomenološki, ovaj model daje dobar kvalitativan opis memorijskih efekata ispitivanih na $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu u okviru ovog istraživanja, Odeljak 5.3.2 [306].

5.3.1.5 Prelaz iz kvaziravnotežne u neravnotežnu dinamiku

U ZFC relaksacionom eksperimentu za $t_w = 3600$ s, oblici krivih $S(t)$ ostali su isti na različitim temperaturama merenja T_m , a brzina relaksacije je rasla sa povećanjem temperature, Slika 5.22.(a).



Slika 5.22. Brzine relaksacije $S(t)$ na različitim temperaturama merenja T_m u: (a) ZFC eksperimentu, (b) TRM eksperimentu za vreme čekanja $t_w = 3600$ s.

Ovo se može objasniti činjenicom da su relaksacioni procesi sporiji na nižim temperaturama, što uključuje duža relaksaciona vremena. Pozicija maksimuma u krivoj relaksacione brzine $S(t)$ aproksimativno odgovara $t \approx t_w$.

Slično ponašanje uočava se i kod relaksacionih krivih snimljenih u TRM eksperimentu za $t_w = 3600$ s (Slika 5.22.(b)), pa ipak, uz dve neobičnosti. Najpre, magnituda relaksacione brzine S raste sa porastom temperature, počevši od najniže temperature merenja $T_m = 2$ K do $T_m = 15$ K, sa položajem maksimuma na $t \approx t_w$, dok je u opsegu temperatura merenja 15 – 35 K zabeležen sasvim suprotan trend. Pored toga, oblik samih krivih merenih u intervalu 15 – 35 K je promenjen, a pozicija pikova pomerena ka nižim vrednostima. S obzirom da je zabeleženo ponašanje u brzinama relaksacije temperaturski uslovljeno, razumno je pretpostaviti da ono reflektuje određenu promenu u magnetnim svojstvima materijala na $T \approx 15$ K. Međutim, uzrok opserviranog ponašanja ostaje otvoreno pitanje.

Krive ZFC relaksacionih brzina za sve temperature merenja, prikazane na Slici 5.22.a trebalo bi da dostignu istu konačnu vrednost za vremena $t \ll t_w$. Ova vrednost odgovarala bi relaksacionoj brzini pri kvazi-dinamičkoj ravnoteži [99,101,330,335]. Monte Carlo

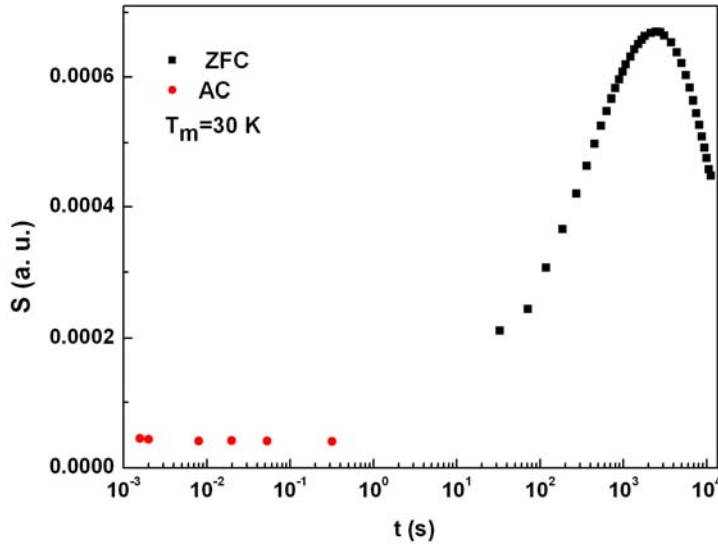
simulacijama je potvrđeno nenarušavanje fluktuaciono-disipacione teoreme za opservaciona vremena $t \ll t_w$, kao i jasno odstupanje od iste za $t \gg t_w$ [183]. Njeno narušavanje za duga vremena opservacije $t \gg t_w$ implicira da u tom slučaju sistem pokazuje neravnotežnu dinamiku, dok se za kratka opservaciona vremena javlja kvazi-ravnotežna dinamika. Droplet model takođe predviđa prelaz iz ravnotežne u neravnotežnu dinamiku za $t \approx t_w$ (Odeljak 3.5.2.1). Realna situacija dinamičke ravnoteže bila bi postignuta ako bi se sistem spinskog stakla mogao ostaviti na konstantnoj temperaturi veoma dugo vreme. Ovo je eksperimentalno nedostižno, s obzirom na veoma duga relaksaciona vremena, tj. veoma sporu dinamiku ovih sistema. Relaksaciona brzina slična onoj u termodinamičkoj ravnoteži (skoro sasvim temperaturno nezavisna) ipak se može eksperimentalno odrediti u oblasti $t \ll t_w$, pomoću merenja AC susceptibilnosti, s obzirom na to da upravo ova tehnika pokriva kratka opservaciona vremena od 10^{-3} s do 1 s. U merenjima AC susceptibilnosti na konstantnoj temperaturi, proces starenja se detektuje kao vremenska zavisnost realne i imaginarne komponente, χ' i χ'' respektivno. Vreme merenja dato je sa $1/\omega$, gde ω predstavlja angularnu frekvenciju spoljašnjeg oscilujućeg polja. U režimu slabih polja AC susceptibilnost i DC magnetizacija su povezane relacijama [99,101,330,358]:

$$\frac{1}{H} M(t) \approx \chi'(\omega), \quad (5.20a)$$

$$\frac{1}{H} \frac{\partial M}{\partial \ln t} \approx \frac{\partial \chi'(\omega)}{\partial \ln \omega} \approx \frac{2}{\pi} \chi''(\omega), \quad (5.20b)$$

Iako su originalno korišćene pri kombinovanju podataka dobijenih iz AC i DC merenja u sistemima spinskih stakala, navedene relacije (5.20a i 5.20b) moguće je primeniti i u slučaju sistema sa širokom distribucijom relaksacionih vremena, kao što je nanočestični $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sa jakim međučestičnim interakcijama. Po relaciji (5.20b) vremenski zavisna imaginarna komponenta χ'' reflektuje ponašanje relaksacione brzine S sa vremenom u eksperimentalnom vremenskom prozoru 10^{-3} s do 1 s .

Na ovaj način, kombinovanjem merenja AC susceptibilnosti i DC ZFC magnetizacije, eksperimentalno je određena brzina relaksacije SSG $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema tokom intervala vremena koji pokriva 7 redova veličine, i to u intervalu 10^{-3} s do 10^4 s, Slika 5.23. U merenju AC susceptibilnosti korišćeno je AC polje amplitude 2.5 Oe (Odeljak 5.2.2.2). Vremenski prozor koji je eksperimentalno pokriven merenjima AC susceptibilnosti je bio 10^{-3} s do 1 s (korišćene frekvencije 1 – 1000 Hz).

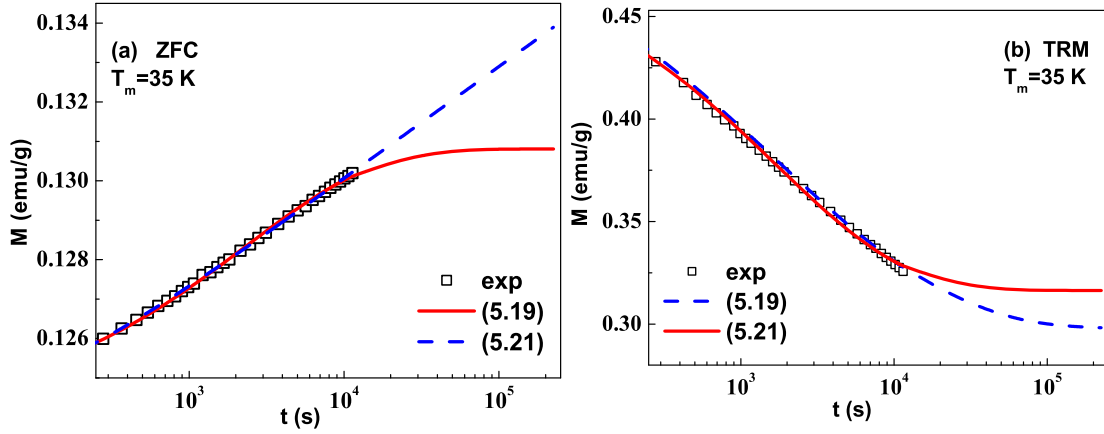


Slika 5.23. Relaksaciona brzina S računata iz eksperimentalnih podataka AC susceptibilnosti i ZFC relaksacije magnetizacije na $T_m = 30\text{ K}$.

U sistemima spinskih stakala, Palmerov pristup i eksponencijalna forma data izrazom (5.19) korišćeni su za deskripciju relaksacije na dugim opservacionim vremenima ($t \gg t_w$), tj. u oblasti neravnotežne dinamike, Odeljak 3.5.2.1 [75,359]. Lundgren i saradnici [335] su pokušali da nađu odgovarajuću formu koja bi na adekvatan način opisala relaksaciju u čitavoj oblasti vremena, tj. i u oblasti kvazi-ravnotežne dinamike ($t \ll t_w$) i u oblasti neravnotežne dinamike ($t \gg t_w$). Oni smatraju da SE forma može opisivati samo neravnotežnu relaksaciju spinskog stakla, a nikako ravnotežnu na kratkim opservacionim vremenima. Po njima, ravnotežna relaksacija opisana je sporim opadanjem magnetizacije sa logaritmom opservacionog vremena za $t \ll t_w$. U intervalu vremena oko $t \approx t_w$ (prelazak iz kvaziravnotežne u neravnotežnu dinamiku), SE forma adekvatno opisuje dinamiku sistema [335]. U okviru Lundgrenovog modela, predložen je izraz za opis ukupne relaksacije magnetizacije u limitu nultog polja:

$$M_R = SH \ln t + M_{a0}(T, t_w) e^{-\left(\frac{t}{t_p}\right)^{1-n}} \quad (5.21)$$

gde S predstavlja relaksacionu brzinu pri dinamičkoj ravnoteži, a M_{a0} magnitudu superponirane SE funkcionalne forme. Eksperimentalni podaci ZFC i TRM magnetizacije $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema fitovani su na izraz (5.21), što je u čitavom intervalu vremena merenja dalo bolje slaganje u odnosu na SE formu datu jednačinom (5.19), Slika 5.24.

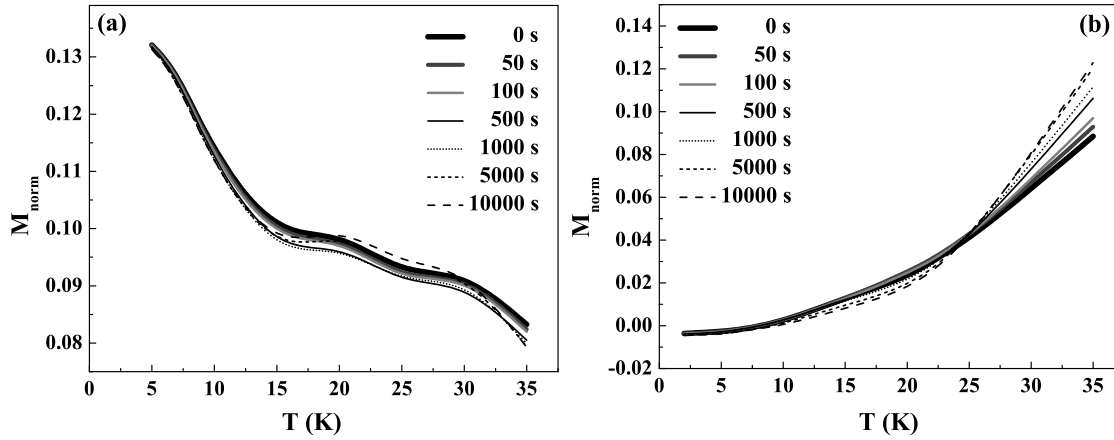


Slika 5.24. Poređenje eksponencijalne (SE) forme (izrazom (5.19)) i logaritamskog opadanja superponiranog na SE formu (izraz (5.21)) za duga opservaciona vremena: (a) ZFC magnetizacija u funkciji vremena; (b) TRM magnetizacija u funkciji vremena. Eksperimentalni podaci mereni su na $T_m = 35\text{ K}$.

5.3.1.6 Relaksacija tokom vremena čekanja t_w . Temperaturna zavisnost raspodele energetskih barijera

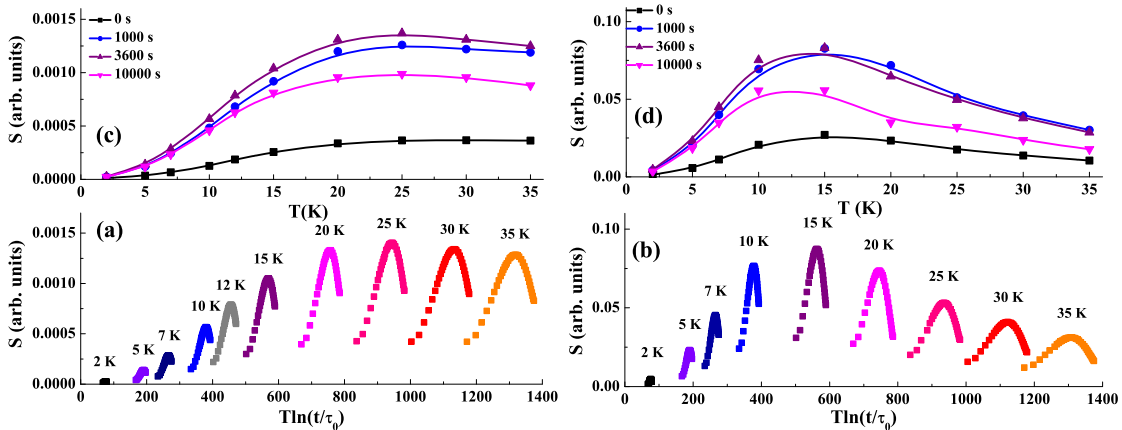
Normirane krive $M_{norm} = \left(\frac{M_{t_w=3600s} - M_{t_w=0s}}{M_{t_w=3600s}} \right)_{t_{ops}}$ za ZFC i TRM slučajeve prikazane su na

Slici 5.25., za nekoliko različitih opservacionih vremena t_{ops} . Krive dobijene za različita opservaciona vremena pokazuju slično ponašanje, pa će se zato u cilju razumevanja mehanizma spinske relaksacije tokom vremena čekanja t_w , razmatrati samo krive M_{norm} dobijene za $t_{ops} = 0\text{ s}$. One jasno pokazuju da se tokom vremena čekanja $t_w = 3600\text{ s}$ na različitim temperaturama vrednost M_{norm} promenila za različitu vrednost. U ZFC eksperimentu, počevši od inicijalne konfiguracije čestičnih spinova, sistem relaksira na način određen sadejstvom međučestičnih interakcija i termalne energije. Sa druge strane, u TRM eksperimentu, početno uređenje spinova i način njihove relaksacije dodatno su određeni primenjenim poljem tokom hlađenja.



Slika 5.25. $M_{norm} = \left(\frac{M_{t_w=3600s} - M_{t_w=0s}}{M_{t_w=3600s}} \right)_{t_{ops}}$ u funkciji temperature T , ekstrahovana iz: (a) ZFC i (b) TRM magnetizacije.

Relaksacija magnetizacije tokom perioda čekanja može se bolje razumeti ako dodatno razmotrimo i ponašanje raspodele energetskih barijera (odnosno relaksacionih vremena) na različitim temperaturama, Slika 5.26. Raspodela relaksacionih vremena koja proizilazi iz distribucije energija anizotropije i konkuretskih interakcija takođe se menja sa temperaturom.



Slika 5.26. Distribucija energetskih barijera na različitim T_m u a) ZFC i b) TRM slučaju. Evolucija temperaturske zavisnosti distribucije energetskih barijera u c) ZFC i d) TRM slučaju. Sve krive izvedene su iz vrednosti za magnetne viskoznosti, koje su dobijene SE modelom.

Slike 5.26.(c) i 5.26.(d) pokazuju evoluciju temperaturski zavisne distribucije energetskih barijera. Svaka tačka predstavlja visinu raspodele dobijene na temperaturi T_m za vreme opserviranja t_{ops} , dok linije povezuju tačke dobijene za isto opservaciono vreme t_{ops} . I ovog

puta je za relevantnu krivu izabrana ona dobijena za $t_{ops} = 0$ s, uz pretpostavku da je temperaturna promena distribucije energetskih barijera tokom perioda čekanja upravo najbližnja ovoj krivoj (u ZFC slučaju, nakon t_w dešava se relativno mala promena polja $0\text{ Oe} \rightarrow 2\text{ Oe}$).

U ZFC eksperimentu, na najnižoj temperaturi merenja $T_m = 5\text{ K}$, visina energetske barijere je relativno mala. Bez primene polja tokom vremena čekanja t_w , čestični momenti su slobodni da relaksiraju u skladu sa termalnim uslovima i međučestičnim interakcijama. Na $T_m = 5\text{ K}$ vrednost M_{norm} bila je 0.133. Sa porastom temperature, visina raspodele energetske barijere raste kao i njena srednja vrednost, što smanjuje broj spinova koji mogu da relaksiraju tokom t_w . Na temperaturama iznad $T = 20\text{ K}$ visina energetske barijere ostaje konstantna, pa sa porastom temperature veći broj magnetnih momenata relaksira tokom t_w . Ovo posledično menja način opadanja krive M_{norm} . Na temperaturi $T_m = 35\text{ K}$ vrednost M_{norm} bila je 0.08.

U TRM slučaju, inicijalni raspored magnetnih momenata na T_m predefinisani je primenjenim poljem tokom hlađenja. Pored termalnih uslova, relaksacioni proces tokom vremena čekanja je tada vođen i primenjenim magnetnim poljem, koje umanjuje efekat međučestičnih interakcija i menja distribuciju energetskih barijera. U poređenju sa ZFC slučajem, manji broj spinova može da relaksira tokom vremena čekanja, zbog povećane visine distribucije energetskih barijera. Na najnižoj temperaturi $T_m = 5\text{ K}$, razlika M_{norm} je skoro nula. Na višim temperaturama T_m , veći broj spinova relaksira zbog povećanja njihove termalne energije, što utiče na porast vrednosti M_{norm} . U svakom slučaju, daleko je teže razumeti relaksacione mehanizme tokom vremena čekanja u TRM eksperimentu, zbog drastične promene raspodele energetskih barijera usled nagle promene polja ($300\text{ Oe} \rightarrow 0\text{ Oe}$) nakon t_w . Upravo zato, distribuciju energetskih barijera dobijenu za $t_{ops} = 0$ s ne možemo više smatrati sličnom onoj koja je postojala tokom vremena čekanja t_w .

Slika koja proizilazi iz merenja magnetne relaksacije u interagujućem nanočestičnom $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu pokazala je da je kolektivno SSG ponašanje vođeno specifičnom dinamikom na niskim temperaturama. Ovo je posledica slučajne orijentacije osa lake magnetizacije (anizotropije) i značajnih dipolarnih interakcija između nanočestičnih momenata u uzorku pripremljenom mehanohemijom metodom mlevenja. Kolektivno ponašanje ispitivanog nanočestičnog sistema manifestuje se kroz pojavu fenomena magnetnog starenja, kao i kroz sporu dinamiku koja se javlja kao posledica postojanja široke raspodele relaksacionih vremena. Različiti SG modeli uspešno su primenjeni u analizi

opserviranih relaksacionih fenomena. U okviru različitih pristupa bilo je moguće ekstrahovati efektivnu raspodelu energetske barijere, kao i njenu temperaturnu zavisnost. Upravo način na koji distribucija evoluirala sa vremenom važan je u razumevanju procesa koji utiču na spinsku dinamiku tokom perioda starenja sistema. Jačina dipolarne interakcije između magnetnih momenata procenjena je kroz analizu DC magnetizacionih podataka uz ocenu da je uticaj dipolarnih interakcija na relaksacione procese značajan u uslovima primene slabih i srednje jakih magnetnih polja.

Merenja magnetnih relaksacija, a posebno snimanje efekta starenja uz implementaciju teorijskih modela razvijenih za spinska stakla, pokazala su se kao uspešno sredstvo za analizu i razumevanje dinamike vođene korelacijama među magnetnim momentima u SSG nanočestičnim sistemima.

5.3.2 Memorijski efekti

Neravnotežna priroda SSG nanočestičnih sistema na niskim temperaturama implicira da je za sveobuhvatnu studiju dinamike ovih sistema neophodno koristiti sofisticirane DC i AC relaksacione eksperimente. DC relaksacije su obično primenjene u ispitivanju efekata starenja sistema, dok se relaksacija niskofrekventne AC susceptibilnosti obično primenjuje u proučavanju memorijskih efekata. Alternativni način proučavanja neravnotežne dinamike u memorijskim eksperimentima, korišćen u ovoj disertaciji podrazumeva merenje magnetizacije uzorka u DC polju tokom zagrevanja, a nakon primene specifičnih ZFC i FC protokola hlađenja. Ovi protokoli uključivali su starenje sistema na nekoliko različitih temperatura T_w tokom različitih vremena čekanja t_w . Poređenjem krivih magnetizacije snimljenih tokom ovih protokola dobijene su informacije o dinamičkim osobinama sistema.

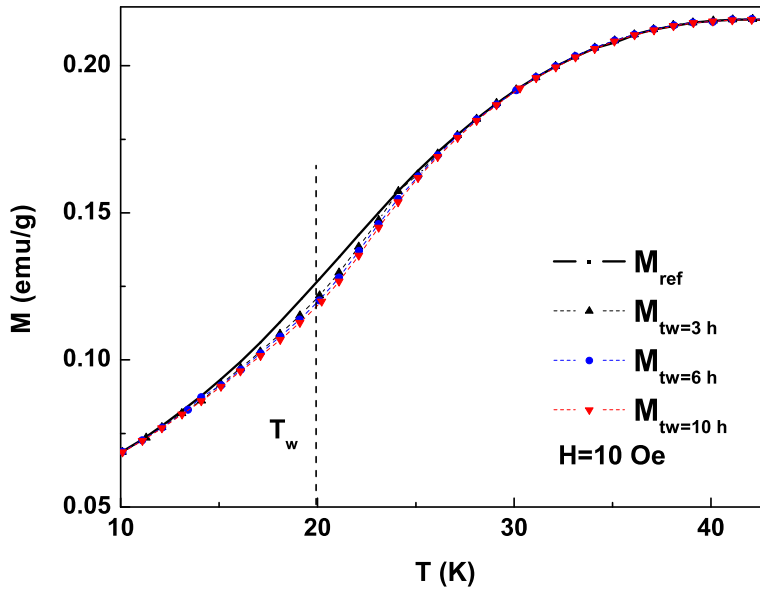
Analiza opserviranih fenomena bazirana je na droplet modelu razvijenom za spinska stakla, po kome je ravnotežna dinamika sistema određena niskoenergetskim ekscitacijama osnovnog stanja-dropletima. U slabom magnetnom polju (dovoljno slabo da ne menja dinamiku sistema) ravnotežni sistem se magnetiše kroz proces polarizacije dropleta rastuće veličine. Prema modelu, niskotemperaturna faza spinskog stakla je 'haotična' u smislu da je ravnotežna konfiguracija spinova metastabilna u odnosu na bilo kakvu temperaturnu promenu ili promenu u distribuciji interakcija, tako da nakon perturbacije sistema promenom temperature ili polja neophodno dolazi do preuređenja spinova. Ako se sistem ostavi na konstantnoj temperaturi tokom nekog vremena (starenje sistema), proces preuređenja će

povećavati korelacionu dužinu spinskog stakla kroz pojavu droplet ekcitanja. U tom smislu, ravnotežne konfiguracije na dve različite bliske temperature T i $T + \Delta T$ se razlikuju samo na veoma dugim skalama, van regiona definisanog dužinom preklapanja (overlap length). Eksperimentalno je pokazano da ako se ravnotežna spinska konfiguracija utisne (imprinting) u određenu dužinsku skalu tokom vremena starenja, ova dužinska skala biće očuvana bez obzira na novo utiskivanje na nižim temperaturama. Znaci memorijskih efekata (pamćenja) i temperaturnog haosa vide se kroz DC protokole merenja magnetizacije u skladu sa predikcijama droplet modela za spinska stakla.

5.3.2.1 Zero field cooled memorijski efekat

Memorijski efekat sniman primenom protokola koji podrazumeva hlađenje u nultom polju (ZFC memorijski efekat) smatra se sigurnim pokazateljem postojanja dinamike slične spinskim staklima u sistemu. S obzirom da je pojava ZFC memorijskog efekta specifična samo za SSG sisteme (dok u SPM sistemima izostaje), ovaj eksperimentalni protokol često se koristi kao nedvosmisleni dokaz postojanja niskotemperaturne kolektivne faze.

Merenje ZFC magnetizacije $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnog uzorka u zavisnosti od temperature i vremena čekanja izvršeno je na *Quantum Design MPMS-XL5 SQUID* magnetometru. Tokom protokola snimanja ZFC memorijskog efekta uzorak je hlađen brzinom $1 K/min$ bez primene magnetnog polja sa visoke referentne temperature $T_{ref} = 293 K$ ($T_{ref} > 6T_g$) do temperature $T_w = 20 K$ ($T_w < T_g$), gde je hlađenje zaustavljeno tokom perioda vremena t_w . Hlađenje je potom nastavljeno do najniže temperature merenja od $5 K$, gde je potom primenjeno magnetno polje od $10 Oe$, a magnetizacija u funkciji temperature merena tokom zagrevanja. Snimljene krive $M(T, t_w)$ za različita vremena čekanja $t_w = 3, 6, 10 h$ prikazane su na Slici 5.27. Referentna kriva $M_{ref}(T)$ snimljena je primenom istog protokola, samo bez ikakvog zaustavljanja tokom hlađenja.



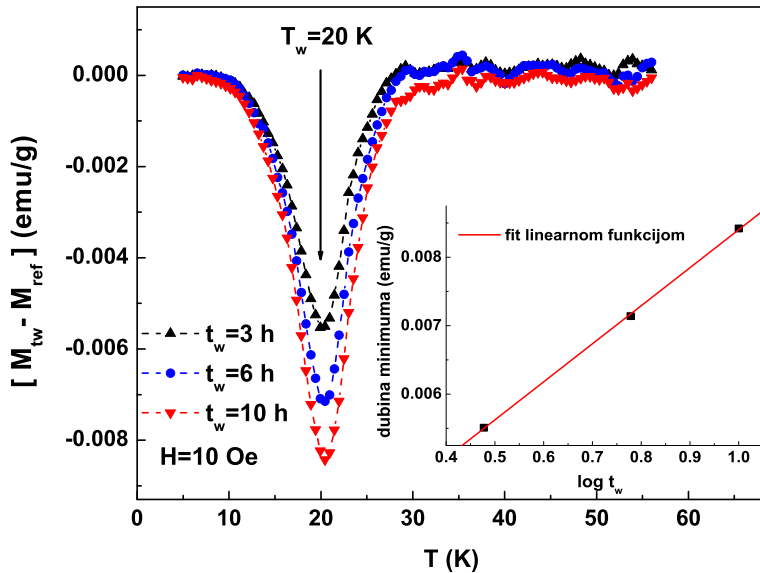
Slika 5.27. ZFC memorijski efekat u $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ za različita vremena čekanja.

Prikazana slika ilustruje efekat čekanja tokom hlađenja na ZFC magnetizaciju. Krive koje prikazuju $M(T, t_w)$ za različita vremena čekanja t_w leže značajno ispod referentne krive $M_{ref}(T)$ u širokom intervalu temperatura oko T_w . Ovo ukazuje na činjenicu da kada se sistem ostavi neperturbovan poljem na konstantnoj temperaturi T_w tokom nekog vremena t_w , dolazi do preuređivanja spinske konfiguracije ka ravnotežnoj konfiguraciji za datu temperaturu.

U okviru droplet modela, proces preuređenja odigrava se kroz droplet ekscitacije, koje uravnotežavaju spinsku konfiguraciju na sve većim skalama dužine. Tokom vremena, ovaj proces povećava korelisane domene spinova, odnosno korelacionu dužinu spinskog stakla. Nastavkom hlađenja, ovo uravnoteženo stanje čestičnih momenata biva zamrznuto i ponovno postignuto tokom zagrevanja [360-361]. Drugim rečima, sistem pamti starenje na nekoj temperaturi, odnosno pokazuje memorijski efekat.

Magnetno polje u ovom eksperimentu ima funkciju slabe perturbacije i nema uticaj na proces unutrašnjeg uravnoteženja spinske konfiguracije tokom relaksacionog procesa.

Slika 5.28. prikazuje krive razlike dobijene oduzimanjem merenih referentne krive $M_{ref}(T)$ od krivih $M(T, t_w)$ merenih za različita vremena čekanja t_w .



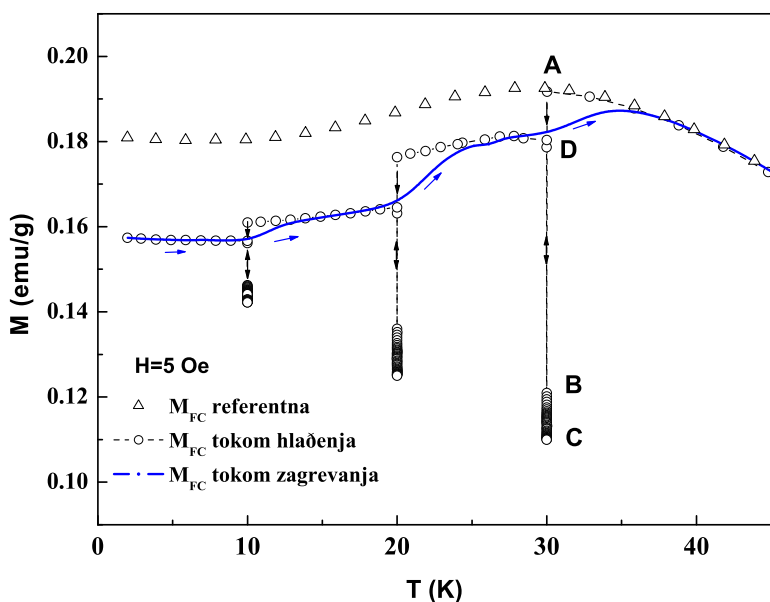
Slika 5.28. Temperaturna zavisnost razlike $M(T, t_w) - M_{ref}(T)$ za različita vremena čekanja t_w . Umetnuta slika predstavlja zavisnost dubine minimuma od $\log t_w$.

Razlika $M(T, t_w) - M_{ref}(T)$ pokazuje izraženi minimum upravo na temperaturi na kojoj je izvedeno čekanje $T_w = 20\text{ K}$. Dubina memorijskog minimuma se povećava sa vremenom čekanja t_w , što govori u prilog rastu klastera tokom vremena. Takođe, dubina memorijskog minimuma se linearno povećava sa logaritmom vremena čekanja, $\log t_w$ po zakonu rasta domena [175,176] izvedenim u okviru droplet modela (Slika 5.28., umetnuta slika).

5.3.2.2 Field-cooled memorijski efekat

Ponašanje slično spinskim staklima se takođe manifestuje kroz memorijski efekat magnetizacije u režimu hlađenja u primenjenom DC polju (Field Cooled). Memorijski efekat sniman u režimu hlađenja u nultom polju (ZFC) smatra se pouzdanim i nedvosmislenim znakom postojanja jakih međučestičnih interakcija, odnosno kolektivnog ponašanja u nanočestičnom sistemu. Za razliku of ZFC memorijskog efekta, FC efekat se može opservirati i u SPM nanočestičnim sistemima. Pa ipak, specifičnosti snimljene krive FC magnetizacije mogu biti indikacija SSG ponašanja. Tako je u SSG sistemima kriva FC magnetizacije konstantna na na temperaturama $T < T_p$, a kriva $M(T)$ snimana tokom zagrevanja raste sa porastom temperature [311,312]. U slučaju SPM sistema, javlja se porast FC magnetizacije na niskim temperaturama i opadanje $M(T)$ tokom zagrevanja [362].

FC memorijski efekat prikazan je na Slici 5.29. Procedura snimanja FC memorijskog efekta i korišćeni protokoli hlađenja slična je onom izvedenom od strane Zhenga i saradnika [363]. U prvom protokolu, uzorak je kontinualno hlađen sa referentne temperature $T_{ref} = 293 K$ do najniže merne temperature od $2 K$, brzinom hlađenja od $0.5 K/min$ i u primenjenom DC magnetnom polju od $5 Oe$. Tokom hlađenja, magnetizacija je merena u funkciji temperature (referentna kriva $M_{ref}(T)$ predstavljena trougaonim simbolima). U narednom protokolu, temperaturska zavisnost magnetizacije $M(T)$ je merena tokom hlađenja (predstavljena kružnim simbolima, Slika 5.29.) u istim uslovima, s tim što je hlađenje privremeno zaustavljano na odabranim temperaturama $T_w < T_g$ ($T_w = 30, 20$ i $10 K$) tokom vremena čekanja $t_w = 3 h$. Tokom vremena t_w na temperaturi T_w , magnetno polje je ukidano (polje postavljeno na $0 Oe$), a sistem ostavljan da relaksira bez uticaja primenjenog polja. Vrednost magnetizacije je merena nakon $1 h$ čekanja (tačka B) i nakon $3 h$ čekanja (tačka C). Nakon isteka vremena t_w , magnetno polje je ponovo primenjivano, a procedura hlađenja nastavljena (ova kriva predstavljena je isprekidanom linijom sa kružnim simbolima). Neposredno nakon ponovne primene polja magnetizacija je merena na temperaturi T_w (tačka D), pre nego što je procedura hlađenja nastavljena. Isti postupak ponovljen je na svakoj od temperatura čekanja T_w . Nakon dostizanja minimalne temperature od $2 K$, snimljena je kriva magnetizacije $M(T)$ prilikom zagrevanja (obeležena punom linijom). Zagrevanje uzorka je izvedeno istom brzinom kao i hlađenje ($1 K/min$) u istom primenjenom magnetnom polju ($5 Oe$).



Slika 5.29. FC memorijski efekat u $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu. Otvorenim simbolima prikazane su FC krive magnetizacije snimane tokom hlađenja: referentna kriva (trouglovi) i

stepenasta kriva (krugovi) dobijena tokom hlađenja sa zaustavljanjem na $T_w = 30, 20$ i $10 K$ tokom vremena $t_w = 3 h$. Punom linijom je obeležena kriva FC magnetizacije merena tokom zagrevanja.

Stepenasto ponašanje magnetizacije $M(T)$ uočeno je kod krive snimane tokom hlađenja sa privremenim zaustavljanjem i u slučaju krive snimane tokom zagrevanja. U slučaju ove dve krive, stepenasti pad (odnosno porast u slučaju krive snimane tokom zagrevanja) magnetizacije javio se na temperaturama zaustavljanja T_w . Pad magnetizacije (visina stepenika krive) se povećava sa porastom temperature T_w . Trend opadanja magnetizacije sa snižavanjem temperature u obe pomenute krive predstavlja osobinu svojstvenu SSG sistemima [311,312]. Suprotno, u SPM sistemima uvek se opservira trend porasta M_{FC} sa snižavanjem temperature u ovim krivama [312,362,363].

Teorijska interpretacija FC memorijskih efekata u superparamagnetnim sistemima zasnovana je na jednostavnom termalnom relaksacionom modelu [363]. U slučaju jako interagujućih (SSG) sistema, adekvatna interpretacija FC memorijskih efekata može se pronaći u okviru droplet modela [176,177]. Ovim modelom je pretpostavljeno da se nakon dovoljno sporog hlađenja do temperature $T_w < T_g$, sistem nalazi u kvaziravnotežnom stanju (lokalni minimum slobodne energije) određenom uslovima temperature i primenjenog polja. Ako bi sistem bio zadržan tokom vremena t bez promene uslova temperature i polja, kvaziravnotežno stanje bi se menjalo kroz spor rast korelisanih domena procesom droplet ekscitacija. Nakon vremena t raspodela zapremina dropleta se opisuje funkcijom $P(t, V_{clust})$, odnosno postoji raspodela veličina dropleta-linear sizes $L(\sim V_{clust}^{1/d})$. Slično termalnom relaksacionom modelu za nanočestične momente, dinamika dropleta posmatra se kao termalno aktiviran proces. Tako se pretpostavlja da smer momenta svakog dropleta veličine L može biti obrnut, odnosno droplet može biti anihiliran tokom karakterističnog vremena τ_L datog Arrheniusovim zakonom $\ln \left[\frac{\tau_L}{\tau_0(T)} \right] \sim \frac{B_L}{k_B T}$, gde je B_L energetska barijera za anihilaciju dropleta. U našem FC eksperimentu, sistem je hlađen u polju od $5 Oe$ sa sobne temperature do $T_w = 30 K$ (tačka A), nakon čega je ukinuto magnetno polje. Naglom promenom polja, kvaziravnotežno stanje sistema je perturbovano, a potom je sistem ostavljen da relaksira tokom $3 h$. Neposredno nakon ukidanja polja došlo je do naglog pada vrednosti magnetizacije (tačka B), što ukazuje na gubitak doprinosa magnetizaciji onih dropleta čija $B_L \leq k_B T_w$ ('termalno aktivirani' dropleti). Tokom vremena čekanja proces rasta domena korelisanih momenata konstantno menja distribuciju $P(t, V_{clust})$ tako što se momenti nekih od dropleta kroz spor proces

aktivacije obrću (proces anihilacije dropleta), što u merenju izaziva dodatni mali pad ukupne magnetizacije (tačka C). Nakon ponovnog uspostavljanja magnetnog polja, magnetizacija M naglo raste (tačka D) za doprinos ‘termalno aktiviranih’ dropleta, ali ne dostiže tačku A, jer je broj takvih dropleta manji od onog koji je postojao pre procesa rasta domena. Dropletima, čiji je moment kroz sporu termalnu aktivaciju bio obrnut, je potrebno vreme da uspostave svoje originalno stanje kroz isti spori proces. Međutim, kako je u eksperimentu nastavljeno sa hlađenjem, relaksaciona brzina za ove droplete eksponencijalno opada sa temperaturom i samo mali broj ovih dropleta će uspeti da obrne svoje momente na temperaturama bliskim $T_w = 30 K$. Upravo ovaj proces je odgovoran za mali porast magnetizacije uočen tokom nastavljenog hlađenja. Ipak, veći deo klastera ostaje zamrznut i ne doprinosi merenoj magnetizaciji. Važno je primetiti da je FC kriva magnetizacije između temperatura zaustavljanja paralelna referentnoj krivoj, što ukazuje na iste doprinose magnetizaciji u oba slučaja.

Na niskim temperaturama magnetizacija ispitivanog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistema saturiše za razliku od magnetizacije neinteragujućih (SPM) sistema, gde se javlja kontinualan porast magnetizacije [311]. U interagujućim nanočestičnim sistemima, razlika u slobodnim energijama dva bliska stanja superspinskog klastera zavisi od Zeemanove energije i interakcije između klastera i njegove okoline [312]. Kako je primenjeno magnetno polje od $5 Oe$ veoma slabo, interakcioni term dominira nad Zeeman energijom. Posledično, orijentacija momenata blokiranih klastera određena je međusobnim interakcijama, a frakcija momenata usmerenih u pravcu polja konstantna (FC grana magnetizacije je skoro konstantna na niskim temperaturama). FC magnetizacija snimljena tokom ponovnog zagrevanja ponašaće se u skladu sa istim termalnim relaksacionim mehanizmom. Očigledna razlika između dve krive je samo u okolini temperatura zaustavljanja T_w gde zamrznuto stanje superspinskih klastera nestaje doprinoseći značajno magnetizaciji merenoj tokom zagrevanja.

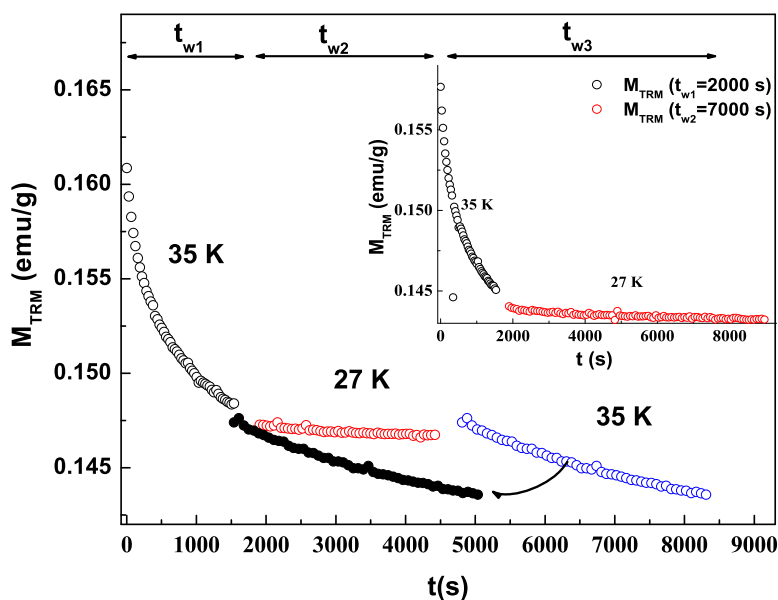
5.3.3 Temperaturski ciklični eksperimenti

Priroda niskotemperaturskog kolektivnog stanja $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanočestičnog sistema proučavana je primenom cikličnih temperaturskih protokola za merenje termoremanentne (TRM) magnetizacije. Temperaturski ciklični eksperimenti ukazuju na činjenicu da je pojava neravnotežnih kolektivnih fenomena (starenje i memorijski efekti) uslovljena veličinom temperaturske promene ΔT korišćene u cikličnom protokolu. Iako je pojava starenja i

memorijskih efekata očekivana u SSG sistemima, s obzirom da njihovo ponašanje jako zavisi od magnetotermalne istorije, ciklični eksperimenti ukazali su na neke neobičnosti. Naime, za određene temperaturske korake ΔT pojava memorijskih efekata je izostala, odnosno došlo je do nezavisne evolucije sistema tokom vremena čekanja na različitim temperaturama. Objašnjenje ovakvog neočekivanog ponašanja može se naći u okviru droplet i hijerarhijskog modela spinskih stakala.

U okviru eksperimentalne procedura uzorak je hlađen u konstantnom magnetnom polju od 10 Oe sa referentne temperature $T_{ref} = 200 K$ ($T_{ref} > 4T_g$) do temperature merenja $T_{m1} = 35 K$ ($T_{m1} \leq 0.75T_g$), gde je magnetno polje ukinuto, a sistem ostavljen da relaksira tokom vremena $t_{w1} = 1600 s$. Sistem je potom brzo ohlađen za $\Delta T = 8 K$ do temperature $T_{m2} = 27 K$ ($T_{m2} < T_{m1}$) na kojoj je sistem relaksirao tokom vremena $t_{w2} = 2600 s$. Nakon drugog perioda starenja (aging), sistem je ponovo zagrejan do temperature T_{m1} i na njoj zadržan tokom vremena $t_{w3} = 3600 s$. Relaksacija TRM magnetizacije merena je tokom svakog perioda starenja t_{wi} .

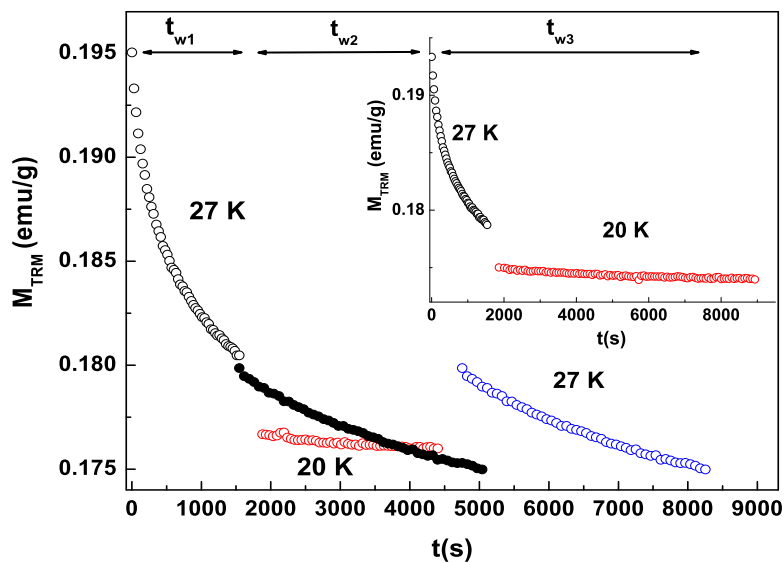
Slika 5.30. prikazuje relaksaciju TRM magnetizacije na temperaturi $T_{m1} = 35 K$ tokom negativnog temperaturskog ciklusa sa $\Delta T = -8 K$.



Slika 5.30. Relaksacija TRM magnetizacije na $T_{m1} = 35 K$ tokom negativnog temperaturskog ciklusa sa $\Delta T = 8 K$.

Tokom perioda starenja $t_{w1} \approx 1600$ s uočena je relaksacija TRM magnetizacije. Iako je nakon naglog hlađenja do $T_{m2} = 27$ K sistem ostavljen da relaksira tokom $t_{w2} = 2600$ s, nije uočena relaksacija TRM magnetizacije. Nakon zagrevanja na T_{m1} , prethodno uočena relaksacija na istoj temperaturi je nastavljena na skoro nepromenjen način tokom $t_{w3} \approx 3600$ s, što je jasno pokazano pomeranjem krive $M(35$ K, $t_{w3})$ po vremenskoj osi za vreme $-t_{w2}$ (translirana kriva). Umetnuta slika prikazuje eksperiment pri istim uslovima sa prolongiranim vremenom $t_{w2} \approx 7000$ s, odakle je jasno da na $T_{m2} = 27$ K TRM magnetizacija zanemarljivo relaksira čak i tokom značajno dugog vremena.

Sledeći eksperiment izveden je za temperaturski ciklus 27 K – 20 K – 27 K, Slika 5.31. Na vrlo sličan način kao u prvom cikličnom eksperimentu, relaksacija magnetizacije je uočena samo na $T_{m1} = 27$ K, neposredno nakon ukidanja magnetnog polja. Nakon hlađenja za temperaturski korak od $\Delta T = 7$ K, do $T_{m2} = 20$ K relaksacija TRM magnetizacije skoro u potpunosti izostaje, čak i za produženo vreme starenja $t_{w2} \approx 7300$ s (Slika 5.31., umetnuta slika).



Slika 5.31. Relaksacija TRM magnetizacije na $T_{m1} = 27$ K tokom negativnog temperaturskog ciklusa sa $\Delta T = 7$ K.

Objašnjenje neobičnog fenomena viđenog tokom cikličnog eksperimenta, u kome je relaksacija TRM magnetizacije skoro u potpunosti suzbijena nakon snižavanja temperature sistema za određeni temperaturski korak ΔT nije se moglo dobiti jednostavnim razmatranjem temperaturski aktivirane relaksacije momenata u okviru Néel-Brownove teorije. U prilog

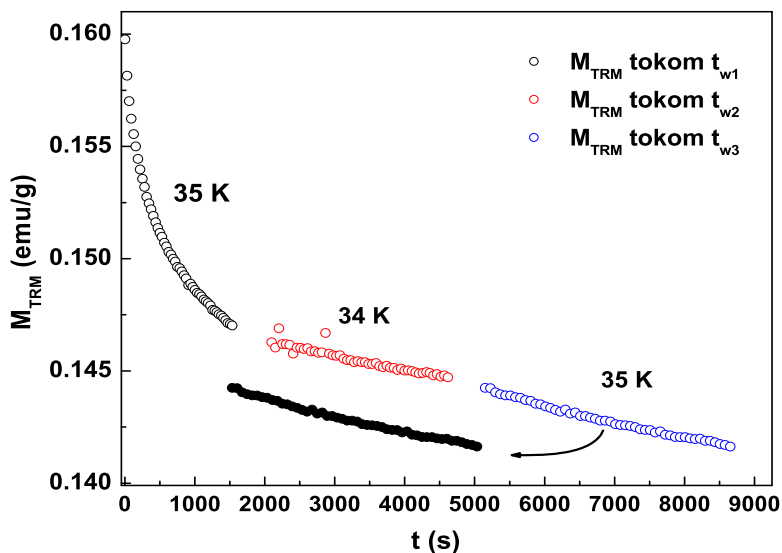
ovoj tvrdnji govori i činjenica da čak ni u merenjima tokom produženog vremena $t_{w2} \approx 7000$ s, sistem nije uspeo da relaksira iz kvaziravnotežnog stanja u koje je doveden snižavanjem temperature $35\text{ K} \rightarrow 27\text{ K}$ ili $27\text{ K} \rightarrow 20\text{ K}$. Adekvatna interpretacija fenomena ponuđena je u okviru droplet i hijerarhijskog modela.

Po droplet modelu, za anihilaciju dropleta veličine L kroz proces termalne aktivacije postoji energetska barijera $B_L \propto L^\psi$. Da bi dropleti bili termalno aktivirani, neophodno je da slobodna energija formiranja dropleta F_L zadovoljava uslov $F_L + B_L \leq k_B T$. Ovaj uslov ispunjen je na T_{m1} i proces relaksacije ka ravnotežnom stanju uočen je eksperimentalno kroz opadanje TRM magnetizacije. Kako se pri snižavanju temperature za ΔT u SSG režimu proces termalne aktivacije usporava, slobodna energija za formiranje ekscitacije postaje veća od termalne energije ($F_L > k_B T$, odnosno $F_L + B_L > k_B T$). Na taj način je na novopostignutoj temperaturi $T_{m2} = T_{m1} - \Delta T$ onemogućen dalji rast korelisanih domena, odnosno domeni ne mogu biti veći od već postignute korelacione dužine na prethodnoj temperaturi. U tom kontekstu, može se smatrati da je spinska konfiguracija na T_{m2} suštinski ista onoj postignutoj nakon procesa starenja na T_{m1} , ispod $L_{\Delta T}$. Nakon ponovnog zagrevanja sistema na T_{m1} relaksacija TRM magnetizacije nastavljena je na potpuno isti način u odnosu na onaj pre privremenog hlađenja.

Sa druge strane, hijerarhijski model predviđa postojanje velikog broja mogućih stanja bliske energije u niskotemperaturskoj fazi spinskog stakla. Ova skoro degenerisana metastabilna stanja razdvojena su konačnim energetske barijerama $\Delta(T)$, čija visina drastično raste sa snižavanjem temperature [364,365]. Po modelu, snižavanje temperature sistema vodi cepanju metastabilnih stanja u novi set stanja, dok bi zagrevanje rezultiralo u manjem broju raspoloživih stanja (diskutovano u Odeljku 3.5.1). U okviru hijerarhijske slike, hlađenje za ΔT u našem eksperimentu uzrokuje nagli porast energetske barijere, pa kvaziravnotežno stanje na T_{m1} postaje ravnotežno na nižoj temperaturi T_{m2} . Kako je novo stanje ravnotežno na T_{m2} , nije moguće opservirati relaksaciju tokom t_{w2} . Pri ponovnom zagrevanju sistem se vraća u prethodno stanje, odnosno javlja se memorijski efekat.

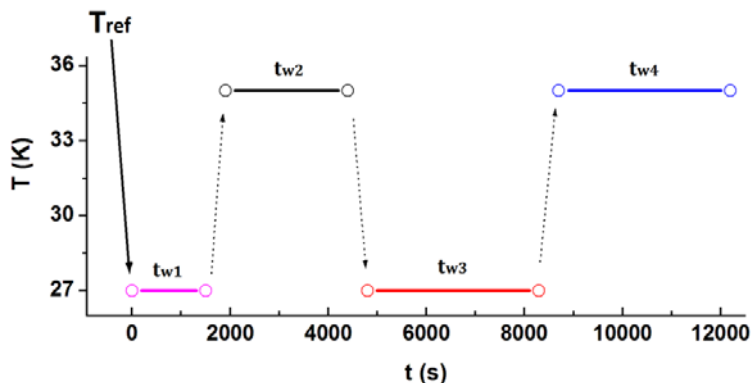
Naredni eksperiment izveden je sa manjim temperaturskim korakom od $\Delta T = 1\text{ K}$, tj. temperaturskim ciklusom $35\text{ K} - 34\text{ K} - 35\text{ K}$ u pokušaju da se postigne nezavisna relaksacija sistema na temperaturama T_{m1} i T_{m2} , odnosno nestajanje memorijskog efekta pri zagrevanju sistema, Slika 5.32. U ovom slučaju relaksacija TRM magnetizacije uočena je i na temperaturi $T_{m2} = 34\text{ K}$, tokom perioda starenja t_{w2} . Nakon zagrevanja do $T_{m1} = 35\text{ K}$

prethodno stanje sistema na ovoj temperaturi nije moglo biti oporavljeno na način opserviran u eksperimentima sa većim temperaturnim korakom. Ponašanje uočeno u eksperimentu sa nižim ΔT , u kome relaksacija sistema nije u potpunosti sputana promenom temperature, u skladu je sa oba teorijske modela: u droplet slici objašnjenje je vezano za fini balans energije i entropije i 'overlap' dužinu distribucija dropleta, dok hijerarhijska slika u ovom slučaju nudi intuitivnu mogućnost preskakanja konačnih barijera koje se javljaju u slučaju malog ΔT .



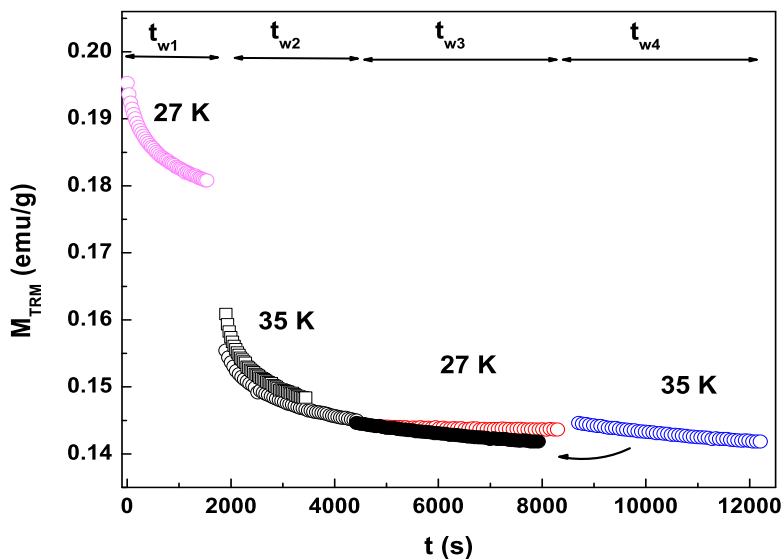
Slika 5.32. Relaksacija TRM magnetizacije na $T_{m1} = 35 K$ tokom negativnog temperaturnog ciklusa sa $\Delta T = 1 K$.

Poslednji u setu cikličnih eksperimenata izveden je sa temperaturnim ciklusom $27 K - 35 K - 27 K - 35 K$, odnosno kombinacijom pozitivnog ($T + \Delta T$) i negativnog temperaturnog ciklusa ($T - \Delta T$), Slika 5.33.



Slika 5.33. Šematski prikaz temperaturnog ciklusa korišćenog u eksperimentu

Relaksacija termoremanentne magnetizacije merena tokom različitih vremena t_{wi} prikazana je na Slici 5.34.



Slika 5.34. Relaksacija TRM magnetizacije na $T_{m1} = 27 K$ tokom pozitivnog i negativnog temperaturskog ciklusa sa $\Delta T = 8 K$.

Koncept temperaturskog haosa se može eksperimentalno jasno uočiti u pozitivnim cikličnim eksperimentima, kroz starenje sistema na temperaturi T_{m1} i naknadnu promenu temperature na $T_{m2} = T_{m1} + \Delta T$. Ako je temperaturski šift ΔT dovoljno veliki, ravnotežne konfiguracije domena na T_{m1} i T_{m2} su potpuno različite na skalama dužine relevantnim u eksperimentu [47]. Relaksacija sistema na dve različite temperature teći će potpuno nezavisno tokom perioda starenja t_{w1} i t_{w2} , bez pojave memorijskog efekta. Kao posledica relaksacije koja ne zavisi od termalne predistorije sistema, očekuje se da magnetni odgovor na $T_{m2} = T_{m1} + \Delta T = 35 K$ bude isti kao pri direktnom hlađenju na tu temperaturu (35 K). Kako bi se proverila ova teorijska predikcija, kriva TRM magnetizacije snimljena $T_{m1} = 35 K$ (u prvom cikličnom eksperimentu), nakon direktnog hlađenja sa visoke temperature, prikazana je takođe na Slici 5.34. (kvadratni simboli). Jasno je potvrđeno da sistem relaksira na potpuno identičan način bez obzira na termalnu predistoriju, odnosno da je sistem ‘rejuvenated’ (podmlađen).

Priroda kolektivnog stanja je kroz ZFC i FC memorijske efekte i ciklične eksperimente ispitivana u oblasti temperatura ispod temperature zamrzavanja T_g . U merenjima ZFC i FC memorijskih efekata, magnetizacija uzorka zavisila je od magnetotermalne istorije sistema,

što je i očekivano u prisustvu kolektivne spinske dinamike analogne dinamici spinskih stakala. U FC režimu $M(T)$ pokazuje stepenasto ponašanje, gde se pad magnetizacije javio na temperaturama čekanja T_w , dok je u ZFC režimu uočena pojava minimuma koji zavise od vremena čekanja t_w . Neravnotežni kolektivni fenomeni (starenje, podmlađivanje i memorijski efekti) opservirani su i u temperaturskim cikličnim eksperimentima, gde je pokazano da njihova pojava zavisi od veličine temperaturske promene ΔT korišćene u eksperimentu. U nedostatku modela primenljivih u opisu neravnotežne kolektivne dinamike i fenomena, adekvatna interpretacija opserviranih efekata u jako interagujućem nanočestičnom $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu dobijena je u okviru fenomenoloških modela razvijenih za spiska stakla. Opservirana spora dinamika u ovakvim nanočestičnim sistemima u velikoj meri je određena jakim međučestičnim interakcijama.

6. Nanočestični gvožđe (III) oksid

Magnetne osobine nanočestičnih oksida gvožđa predmet su brojnih istraživanja tokom poslednjih decenija, kako sa fundamentalnog, tako i sa stanovišta mogućih primena. Zbog svojih magnetnih, provodnih i optičkih osobina koriste se u razvoju tehnologije skladištenja informacija, magneto-optičkim uređajima, kao katalizatori i ferrofluidi [218]. Posebno interesovanje za nanočestične okside gvožđa javilo se zbog njihove potencijalne primene u oblasti biomedicine, gde su zbog svojih pogodnih osobina (pre svega hemijske stabilnosti i biokompatibilnosti) korišćeni u razvoju metoda magnetne hipertermije i ciljane dostave lekova, separaciji ćelija i istraživanjima vezanim za razumevanje funkcija proteina u kojima se skladišti gvožđe [366]. U biomedicinskim primenama često se koriste magnetni ferrofluidi (hipertermija) ili obložene nanočestice oksida gvožđa (ciljana dostava lekova) [367]. Metode sinteze nanočestičnih gvožđe oksida intenzivno su razvijane, kako bi se kroz kontrolu veličine čestica (širine distribucije veličina) i stepena međučestičnih interakcija obezbedile magnetne osobine pogodne za primenu. Izučavanje relaksacione dinamike nanočestičnih magnetnih momenata u magnetnim ferrofluidima od ključne je važnosti u primeni hipertermije. Pored magnetnih ferrofluida, jako interagujući $\gamma - Fe_2O_3$ nanočestični sistemi bili su predmet pionirskih istraživanja u oblasti neravnotežne spinske dinamike nanočestičnih sistema [309,368].

U ovom poglavlju doktorske disertacije izloženi su rezultati proučavanja magnetnih relaksacija u jako interagujućem $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestičnom sistemu, čija je struktura u velikoj meri amorfizovana tokom postupka sinteze. Pored efekta jakih međučestičnih interakcija, kompleksnost spinske dinamike proizilazi i iz strukturne neuređenosti i specifične morfologije sintetisanog nanočestičnog uzorka. U odnosu na kristalne polimorfe Fe_2O_3 (Odeljak 4.2.3), magnetne osobine amorfnog Fe_2O_3 su veoma slabo proučavane [88], kako zbog poteškoća koje se javljaju tokom sinteze ovakvih materijala, tako i zbog strukturne neuređenosti koja dodatno doprinosi kompleksnosti ispitivane problematike.

Sa druge strane, za razliku od LCMO sistema, u istraživanju neravnotežne dinamike u $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestičnom sistemu bilo je moguće primeniti tehniku Mössbauerove spektroskopije, koja pored magnetometrije predstavlja najznačajniju tehniku za ispitivanje magnetnih relaksacija. Primenom SQUID magnetometrije, a kroz posebno osmišljene eksperimentalne procedure, ispitivane su magnetne osobine sistema, pre svega u

niskotemperaturskoj oblasti gde je sistem u SSG stanju. Korišćenje različitih eksperimentalnih protokola i tehnika u ispitivanju neravnotežnih fenomena (u odnosu one korišćene u ispitivanju LCMO sistema) doprinelo je sagledavanju mogućnosti primene komplementarnih metoda u istraživanju ove problematike.

6.1 Sinteza i strukturne osobine nanočestičnog gvožđe oksida

Nanočestični gvožđe (III) oksid sintetisan je termalnom dekompozicijom gvožđe oksalata, koja predstavlja poznatu i dobro proučenu metodu sinteze [261,274]. Većina autora se opredeljuje za korišćenje komercijalnog masivnog gvožđe oksalata, a metode se razlikuju u temperaturama i dužini trajanja korišćenih termalnih tretmana.

U izvedenoj sintezi kao prekurzor je korišćen nanočestični gvožđe oksalat, prethodno sintetisan metodom mikroemulzije. Metoda mikroemulzije je izabrana zbog mogućnosti kontrole rasta, morfologije i širine distribucije veličina nanočestica, kroz podešavanje odnosa vodene faze i korišćenog surfaktanta. Upravo ovi faktori bili su odlučujući za dobijanje nanočestica specifične morfologije (nanoštapići) i veličine.

Sinteza amorfizovanog nanočestičnog gvožđe oksida, Fe_2O_3 sastojala se iz dva koraka:

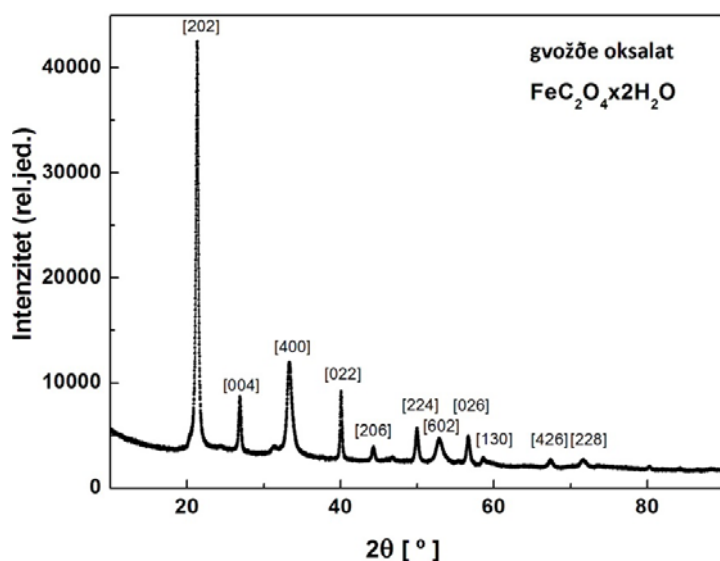
1. taloženje iz mikroemulzije, kojim su sintetisane nanočestice gvožđe oksalata,
2. brza termalna dekompozicija, kojom je gvožđe oksalat u kontrolisanim uslovima preveden u nanočestični gvožđe (III) oksid.

Detaljan opis sinteze i strukturna karakterizacija gvožđe oksalata i gvožđe (III) oksida, primenom XRD i TEM tehnika dati su u narednim odeljcima.

6.1.1 Nanočestični gvožđe oksalat: sinteza i strukturne osobine

Nanoštapići gvožđe oksalata $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ sintetisani su taloženjem unutar vodenih kapljica reverznih micela. Mikroemulzioni sistem se sastojao od dve mikroemulzije (ME1 i ME2), identičnog odnosa tri komponente: surfaktanta, uljane i vodene faze. U obe mikroemulzije korišćen je nejonski surfaktant Triton X-100 (polioksietilen (10) izoetilfeniletar) (24 ml), n-heksanol kao ko-surfaktant, a cikloheksan (102.5 ml) kao uljana faza. Vodenu fazu mikroemulzija činilo je po 4 ml vodenih rastvora reaktanata:

mikroemulzija ME1 sadržala je vodeni rastvor gvožđe amonijum sulfata (0.3M rastvor, dobijen rastvaranjem 5.821 g u 50 cm³ vode), dok je ME2 sadržala vodeni rastvor oksalne kiseline (0.3M rastvor) u svojstvu taložnog agensa. Po mešanju dve mikroemulzije formiran je talog gvožđe oksalata, koji je izdvojen centrifugiranjem brzinom 6000 obrtaja/min tokom 15 min. Sintetisani gvožđe oksalat je potom ispiran acetonom (tri puta) uz mešanje magnetnom mešalicom i sušen na temperaturi od 70 °C. Opisanim postupkom je dobijen ultrafin, homogen precipitat žute boje koji sadrži dobro dispergovane čestice gvožđe oksalata. Formiranje jedinstvene faze $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ potvrđeno je XRD tehnikom, Slika 6.1. Snimanje difraktograma u širokom opsegu uglova (10, 90)° sa korakom 0.08° i statistikom od 300 s/koraku izvedeno je difraktometrom PANalytical X'Pert Pro MPD (Co $K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$), Institut za fiziku materijala, Brno, Češka Republika. U identifikaciji dobijene faze korišćen je program TOPAS i kristalografske baze podataka ICSD i FindIt.

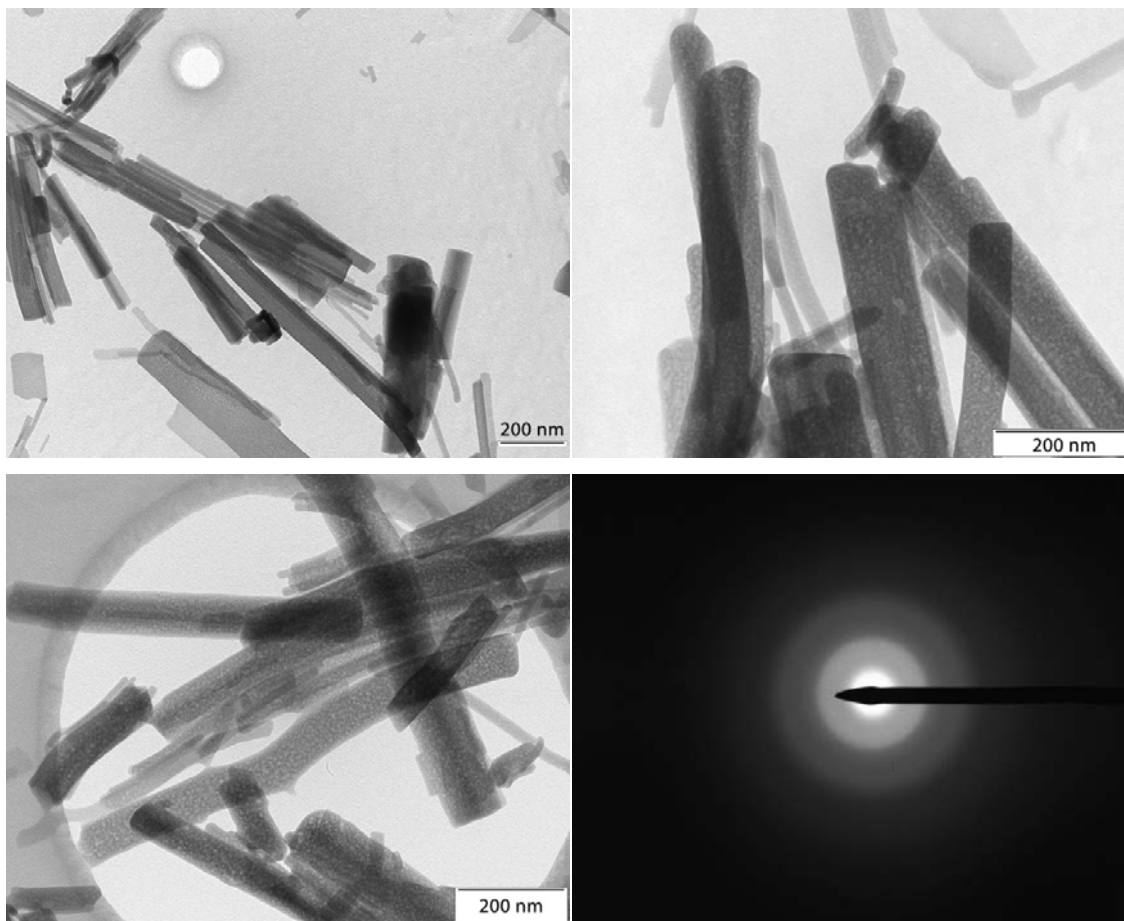


Slika 6.1. Rendgenski difraktogram $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ praškastog uzorka, dobijenog postupkom taloženja iz mikroemulzije.

Analiza strukture i morfologije praškastih uzoraka gvožđe oksalata $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ izvedena je primenom tehnika transmisionne elektronske mikroskopije (TEM) i elektronske difrakcije (ED), na uređaju CM12 TEM/STEM Philips (Institut za fiziku materijala, Brno, Češka Republika).

Priprema uzoraka za analizu transmissionim elektronskim mikroskopom podrazumevala je dispergovanje prahova u etanolu korišćenjem ultrasonične kade. Ovako pripremljena disperzija naneta je na karbonsku mrežicu, koja je naknadno sušena na vazduhu.

TEM mikrografi su ukazali na formiranje čestica specifične štapićaste morfologije srednje dužine $\sim 1000\text{ nm}$ i širine $\sim 50\text{ nm}$, Slika 6.2. (a-d). U cilju određivanja strukture primenjena je tehnika elektronske difrakcije (SAED). Elektronskom difrakcijom nije bilo moguće identifikovati strukturnu fazu usled nestabilnosti gvožđe oksalata zbog zagrevanja prilikom dejstva snopa elektrona. Snimljeni elektronski difraktogram ukazao je na amorfizaciju uzorka, odnosno na termalnu dekompoziciju gvožđe oksalata u gvožđe oksid tokom samog eksperimenta, Slika 6.2. (d).

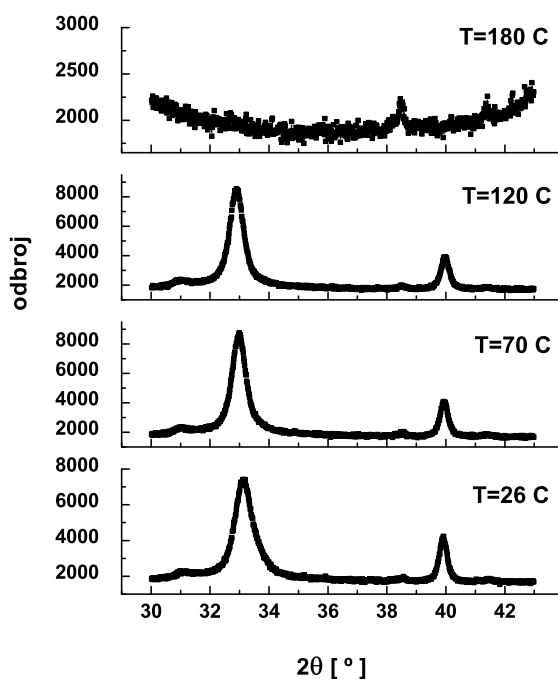


Slika 6.2. TEM mikrografi i odgovarajuće određena oblast elektronske difrakcije (SAED) nanočestičnog $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ uzorka.

6.1.2 Nanočestični gvožđe (III) oksid: sinteza i strukturne osobine

Drugi korak u sintezi gvožđe oksida podrazumevao je termalnu dekompoziciju prethodno sintetisanog gvožđe oksalata. Temperatura i dužina trajanja termalnog tretmana određena je na osnovu rezultata termogravimetrijske i diferencijalne termičke analize (TG/DTA) sintetisanog gvožđe oksalata (detaljno opisana u narednom Odeljku 6.1.3). Na osnovu TG/DTA krivih utvrđena je temperatura dekompozicije u gvožđe oksid od $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Termalni tretman pripremljenog gvožđe oksalata $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ izveden je na platinskoj traci montiranoj u komori difraktometra X-zraka PANalytical X'Pert Pro MPD ($Co K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.7902\text{ \AA}$) pri ambijentalnim uslovima. Praškasti uzorak gvožđe oksalata je rastvoren u etanolu i nanet u tankom sloju na *Pt* traku. Sam termalni tretman sastojao se iz dve etape: uzorak je najpre sa sobne temperature ($26\text{ }^{\circ}\text{C}$) brzo zagrevan u koracima $26\text{ }^{\circ}\text{C} - 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C} - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na navedenim temperaturama strukturna promena je praćena snimanjem difraktograma za uglove $(30, 45)^{\circ}$ - Slika 6.3.

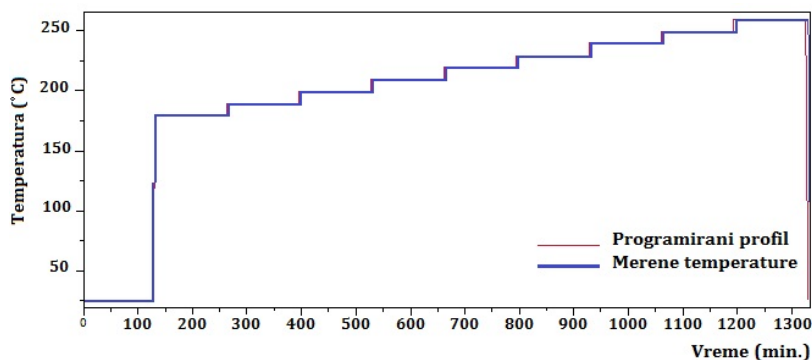


Slika 6.3. Praćenje termalne dekompozicije početnog $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ uzorka. Prikazani rendgenski difraktogrami odgovaraju temperaturnim koracima $26\text{ }^{\circ}\text{C} - 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C} - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ termalnog tretmana.

Na osnovu snimljenih difraktograma zaključeno je da zagrevanje gvožđe oksalata na užarenoj platinskoj traci u intervalu od $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije izazvalo strukturne promene. U intervalu

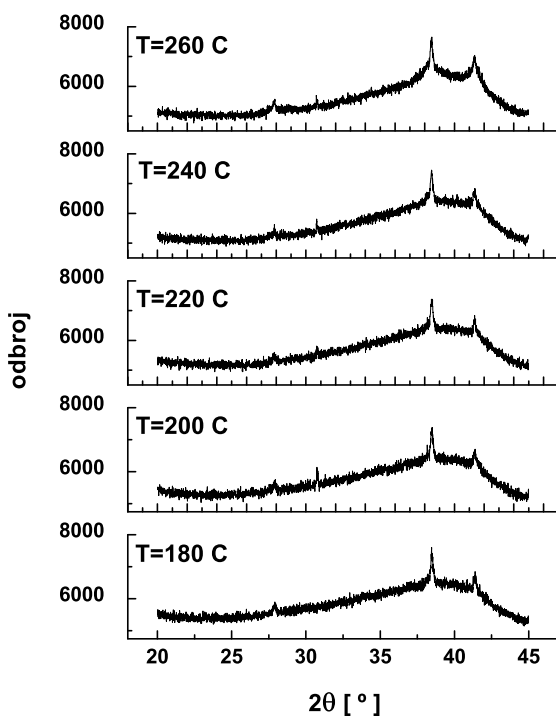
temperatura $120 - 180^{\circ}\text{C}$ dolazi do strukturne dekompozicije oksalata (karakteristični maksimumi oksalata nestaju, Slika 6.3.) i formiranja amorfizovane faze gvožđe oksida.

Druga etapa termalnog tretmana podrazumevala je žarenje uzorka od 180°C do 260°C , gde je na svakih deset stepeni uzorak žaren u trajanju od 2 h, Slika 6.4.



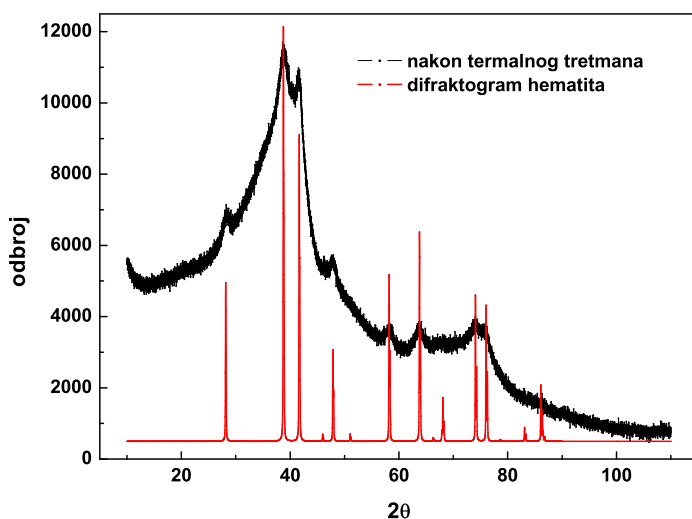
Slika 6.4. Šematski prikaz druge etape termalnog tretmana u intervalu temperatura $180 - 260^{\circ}\text{C}$.

Struktura je ispitivana pri svakom temperaturskom koraku, snimanjem difraktograma za interval uglova $(20 - 45)^{\circ}$ sa korakom 0.08° i statistikom 300 s/koraku, Slika 6.5.



Slika 6.5. Rendgenski difraktogrami tokom termalnog tretmana $180^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$.

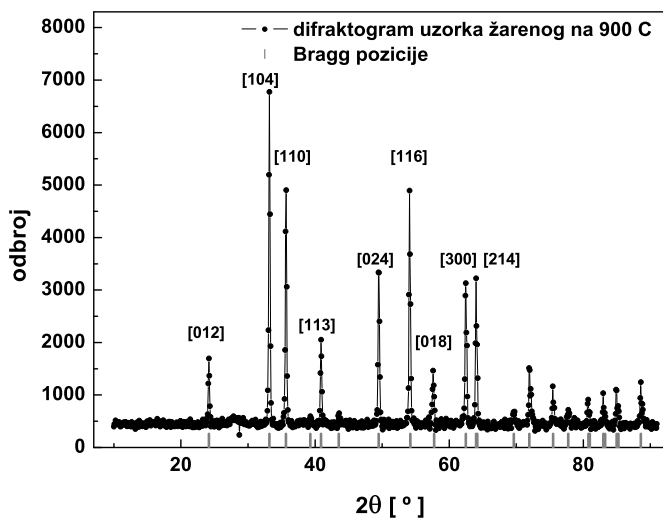
Difraktogram finalno dobijenog uzorka nakon termalnog tretmana, snimljen u opsegu uglova $(10, 110)^\circ$ sa korakom 0.08° i statistikom od 300 s/koraku prikazan je na Slici 6.6.



Slika 6.6. Rendgenski difraktogram amorfizovanog hematita dobijenog žarenjem gvožđe oksalata na 260°C .

Analiza snimljenog difraktograma pomoću programa TOPAS, korišćenjem kristalografske baze podataka ICSD, potvrdila je formiranje amorfizovane faze hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Formiranje nedovoljno iskristalisale faze, sa značajnim stepenom defekata u strukturi, uslovalo je širenje maksimuma u difraktogramu.

Dobro iskristalisali hematit dobijen je tek dodatnim žarenjem na temperaturi $T = 900^\circ\text{C}$. Za snimanje difraktograma u intervalu uglova $(10 - 90)^\circ$ korišćen je difraktometar X-zraka Bruker AXS D8 ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ zračenje, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Institut za nuklearne nauke Vinča, Srbija). Difraktogram sa korigovanom baznom linijom prikazan je na Slici 6.7. Korišćenjem kristalografske baze podataka Find It, potvrđeno je formiranje faze hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.



Slika 6.7. Difraktogram uzorka nakon žarenja na 900 °C.

U okviru narednih odeljaka ove disertacije ispitivane su magnetne osobine i relaksaciona dinamika uzorka amorfizovanog hematita, koji je sintetisan žarenjem gvožđe oksalata na 260 °C. Dodatna analiza strukture i morfologije praškastog uzorka amorfizovanog hematita izvedena je primenom tehnika transmisionne elektronske mikroskopije (TEM) i elektronske difrakcije (ED), na uređaju CM12 TEM/STEM Philips (Institut za fiziku materijala, Brno, Češka Republika).

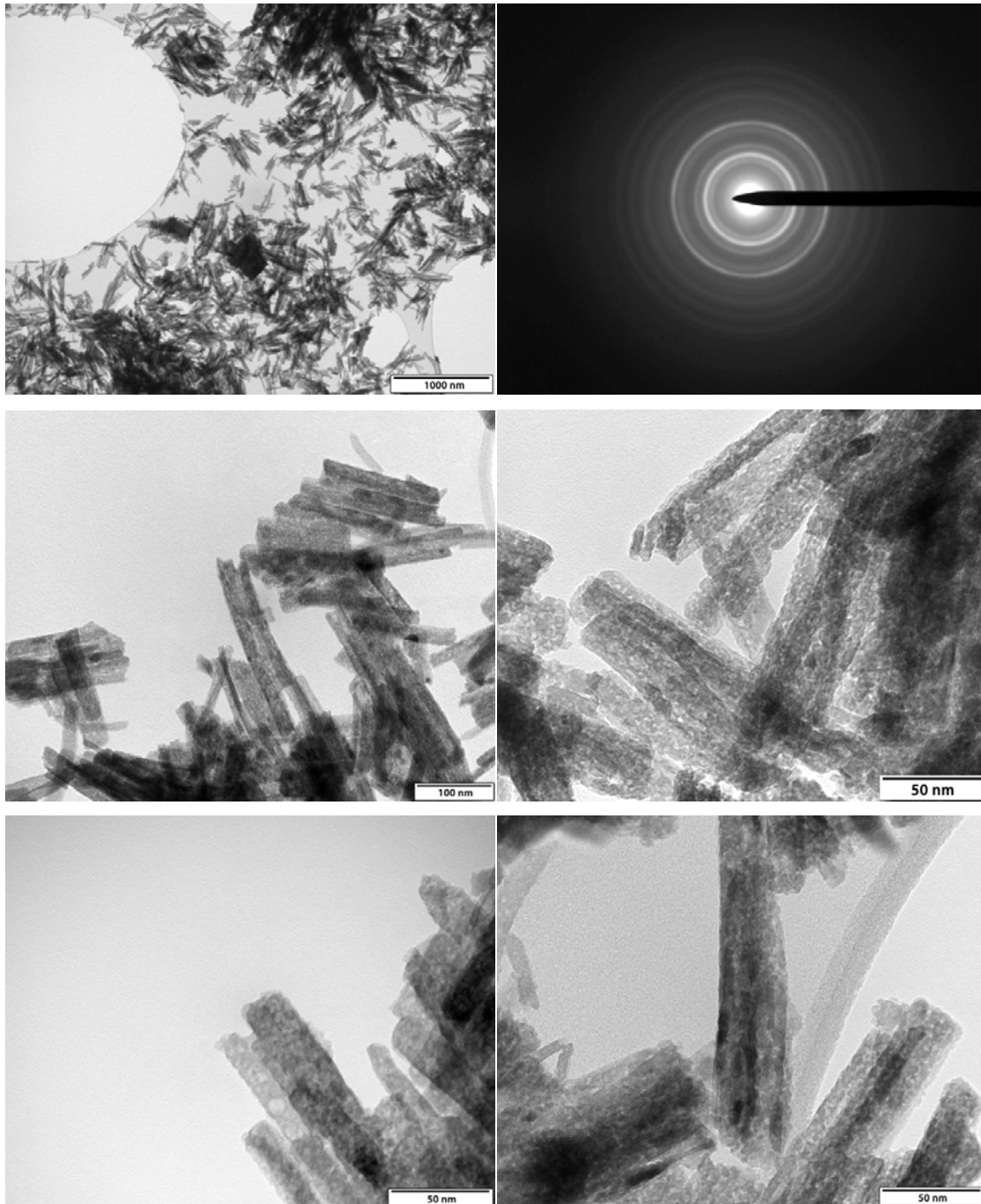
Primenom transmisionne elektronske mikroskopije, uz tehniku snimanja u svetlom polju (Bright field mod, Odeljak 4.5), uočene su štapičaste čestice visokog stepena poroznosti, submikronske veličine, dimenzija $\approx 200 \text{ nm}$ (dužina) i $\approx 10 \text{ nm}$ (širina). Elektronski difraktogram ukazao je na amorfizovanu strukturu sintetisane faze, Slika 6.8.

Tehnika snimanja u tamnom polju (Dark field mod, Odeljak 4.5) ukazala je na postojanje frakcije sitnih ($< 2 \text{ nm}$), dobro iskristalish sfernih čestica u sistemu, Slika 6.9. Primenom SAED tehnike na ovim česticama dobijen je elektronski difraktogram identifikovan kao hematit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), Slika 6.10.

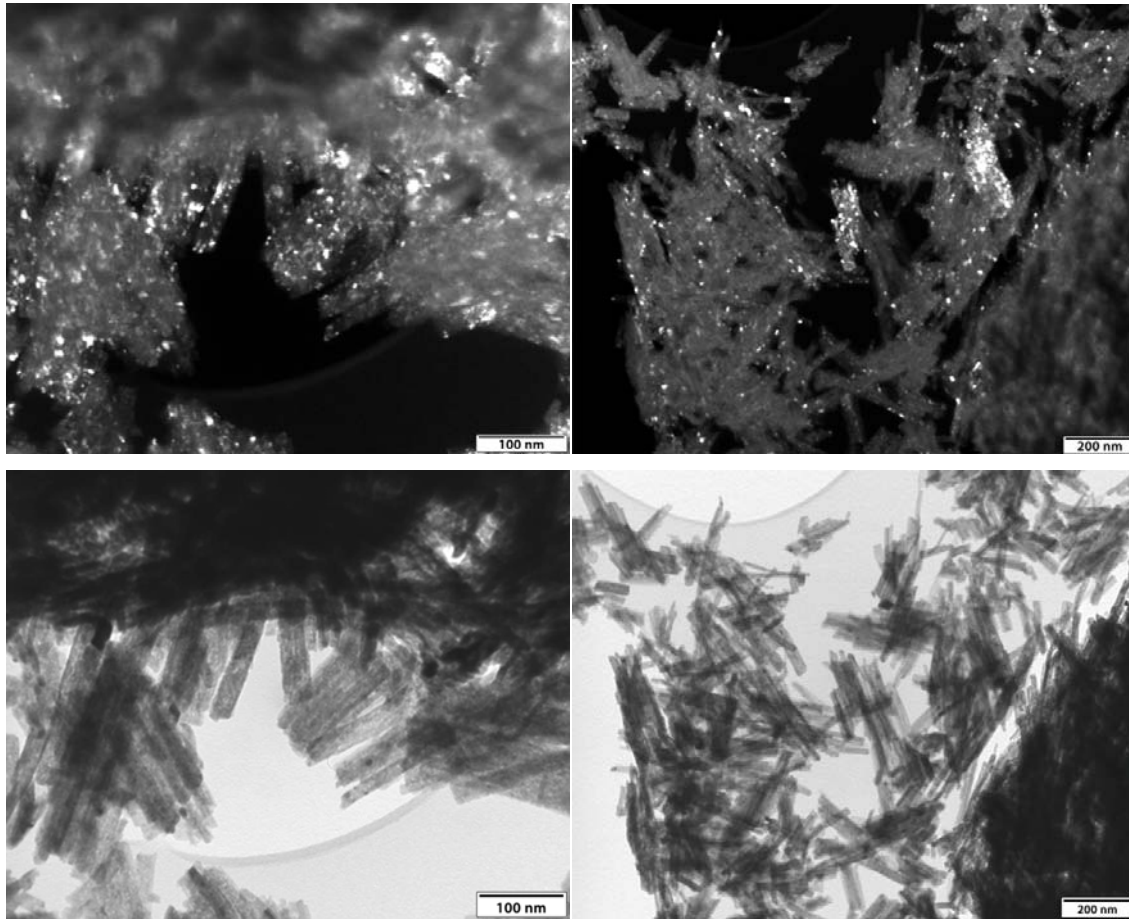
Analiza snimljenih TEM mikrografa ukazala je na specifičnu morfologiju štapičastih nanočestica sličnu morfologiji getita ($\alpha - \text{FeOOH}$) ili lepidokrocita ($\gamma - \text{FeOOH}$) [218,219], a bitno različitu od morfologije sfernih nanočestica koja se očekuje kod hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) sintetisanog termalnom dekompozicijom gvožđe oksalata [267]. Kako je prethodno opisana TEM analiza (Odeljak 6.1.1), izvedena na uzorku sintetisanog gvožđe oksalata $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2(\text{H}_2\text{O})$ pre bilo koje vrste termalnog tretmana, ukazala je na inicijalno postojanje

nanoštapića (Slika 6.2.), zaključeno je da je uzorak u određenoj meri zadržao specifičnu morfologiju i nakon termalnog tretmana.

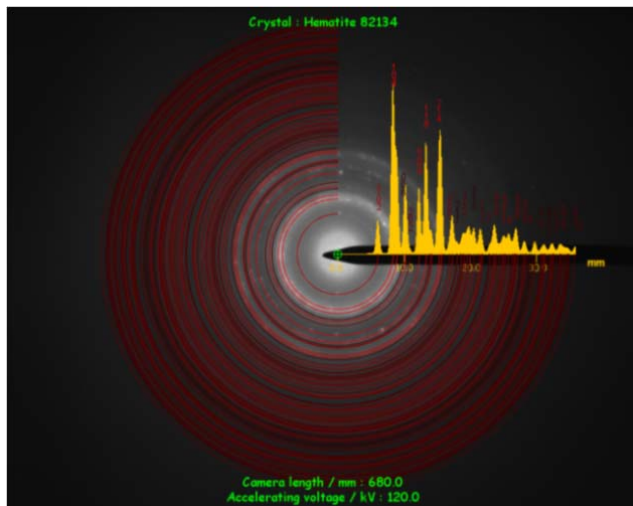
TEM analiza je ukazala, saglasno sa zaključcima dobijenim iz XRD analize, da je uzorak nanočestičnog hematita u velikoj meri amorfizovan.



Slika 6.8. TEM mikrografi nanočestičnog hematita dobijenog žarenjem $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ na $260^\circ C$ snimljeni primenom tehnike snimanja u svetlom polju.



Slika 6.9. a,b) TEM mikrografi snimljeni u ‘dark field’ modu ukazuju na postojanje dobro iskristalnih čestica hematita. c,d) odgovarajući mikrografi snimljeni u ‘bright field’ modu.



Slika 6.10. Odgovarajuće određena oblast elektronske difrakcije (SAED) nanočestica hematita u uzorku amorfizovanog gvožđe oksida.

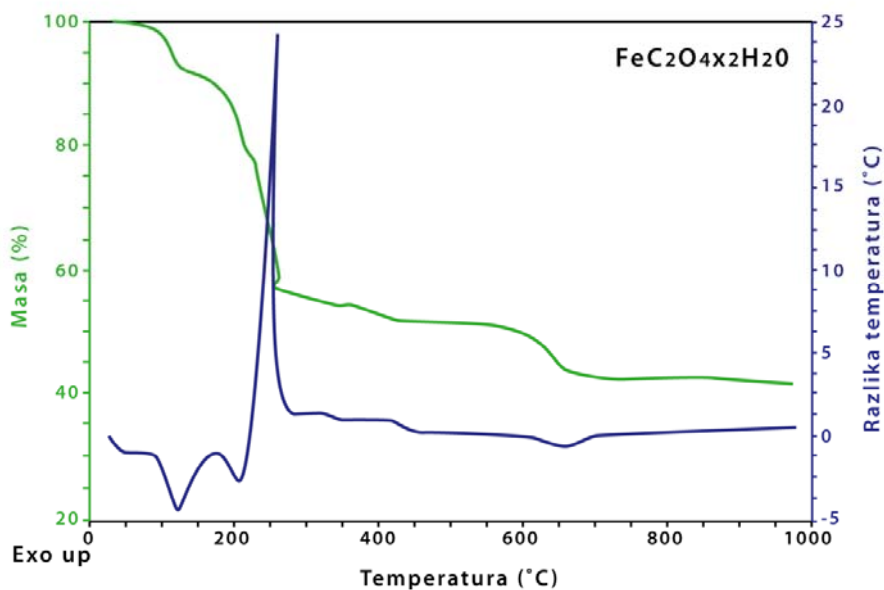
6.2 Termogravimetrijska i diferencijalna termalna analiza

S obzirom da nije bilo moguće u potpunosti identifikovati strukturnu fazu finalnog amorfizovanog produkta primenom tehnika XRD i ED, dodatne informacije o formiranoj fazi su dobijene pomoću kalorimetrijskih analiza. Tehnike diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske (TGA) i diferencijalne termalne (DTA) analize primenjene su na sintetisanom gvožđe oksalatu u cilju praćenja i analize procesa koji se dešavaju tokom njegove termalne dekompozicije. Merenja su izvedena uređajem SDT 2960 TA Instruments (Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu), kojim je bilo moguće kombinovati dve termalne analize (TGA-DTA ili DSC-TGA), što je olakšalo interpretaciju rezultata. Simultano su izvršena kalorimetrijska merenja TGA-DTA, gde su merene promena težine uzorka (TGA) i razlika temperature uzorka u odnosu na referentno telo (DTA), u funkciji temperature i vremena, u kontrolisanoj atmosferi. Tokom merenja, uzorak gvožđe oksalata je odgrevan u platinskoj posudi u atmosferi vazduha, brzinom $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, kako bi se što bolje simulirali uslovi sinteze na platinskoj traci. TGA-DTA krive snimljene su u intervalu temperatura $20 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

TGA kriva $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2(\text{H}_2\text{O})$ praškastog uzorka (Slika 6.11.) može se podeliti u tri glavna temperaturska intervala, korelisana sa specifičnim gubitkom mase. Prvi gubitak mase iznosio je 20.1% u oblasti temperatura $160 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ i može se pripisati procesu dehidratacije početnog prekursora (teorijska vrednost 20.0%), odnosno potpunom gubitku 2 molekula vode. Ovo je korelisano sa pojavom dva endotermna procesa u DTA krivoj (Slika 6.11.). Skoro sasvim simultano sa endotermnim pikom, već od oko $\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se uočava pojava jakog egzotermnog procesa (porast temperature za $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ u odnosu na referentno telo). Maksimum egzotermnog pika u TG krivoj se nalazi na $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ i praćen je naglim završetkom procesa. Pri dekompoziciji gvožđe oksalata u reakcionoj atmosferi vazduha predviđena je pojava faze $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [265-267,274] kroz jak egzotermni proces na temperaturi $220 - 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz gubitak mase (55.6%) u slučaju formiranja jedinstvene faze. U našem slučaju ukupni gubitak mase je $\sim 60\%$, što ukazuje na formiranje amorfizovane faze Fe_2O_3 uz simultani početak procesa kristalizacije $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Rezultati TG-DTA analize u skladu su sa snimljenim XRD (Slika 6.3.), gde je transformacija u amorfizovani $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ uočena već na $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Slab gubitak mase nastavlja se do temperature $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4%), nakon čega, u dugom temperaturskom intervalu $400 - 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ postoji stabilna faza. Na $\sim 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ uočava se gubitak mase od oko 5% do finalnog produkta (ukupni gubitak mase oko 60%).

Mali pomeraj u temperaturama na kojima se dešavaju gubitak mase u TGA krivoj i odgovarajući efekti u DSC krivoj je najverovatnije posledica primene različitih brzina grejanja.

Uzorak odgrejan do 900 °C snimljen je primenom XRD tehnike, Slika 6.7. Analizom difraktograma utvrđeno je da na visokim temperaturama amorfizovana faza gvožđe oksida u potpunosti kristališe u hematit ($\alpha - Fe_2O_3$), Odeljak 6.1.2.



Slika 6.11. TG-DTA kriva snimljena tokom zagrevanja $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ nanočestičnog uzorka.

6.3 Super spin glass nanočestični $\alpha - Fe_2O_3$ sistem

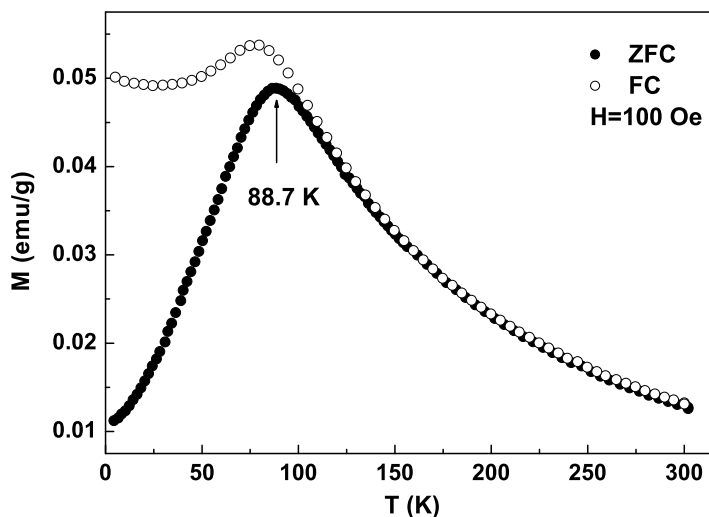
U narednim poglavljima ove disertacije predstavljeno je istraživanje magnetnih osobina nanočestičnog $\alpha - Fe_2O_3$ sistemu, čija je struktura u velikoj meri amorfizovana tokom postupka sinteze. Magnetne osobine ovakvih nanočestičnih materijala su veoma slabo eksperimentalno proučavane [12,88,90,369,370] u odnosu na osobine kristalnih polimorfa Fe_2O_3 (Odeljak 4.2), kako zbog poteškoća koje se javljaju tokom sinteze, tako i zbog velikog uticaja samog metoda sinteze na osobine ovakvih materijala. Efekti strukturne neuređenosti se često veoma teško mogu razlučiti od efekata koji se javljaju zbog same nanočestične strukture materijala. Iz tog razloga je ispitivanje strukture, primenom tehnika difrakcije (elektronske i X zraka), veoma otežano. Posledično, ispitivanje magnetnih osobina sistema koje u velikoj meri zavise od strukture, zahteva primenu komplementarnih tehnika (SQUID magnetometrije i Mössbauerove spektroskopije) i posebno osmišljenih eksperimentalnih procedura. Sa druge strane, u interpretaciji dobijenih rezultata neophodno je sagledati sve faktore koji značajno doprinose opserviranom magnetnom ponašanju i u skladu sa tim primeniti odgovarajuće teorijske modele. Određeni napredak u razumevanju osobina amorfizovanih magnetnih nanočestica postignut je kroz eksperimentalna istraživanja i primenu tehnike Monte Carlo simulacija, gde je pretpostavljeno da površinska anizotropija i anizotropija oblika na ključan način određuju magnetno ponašanje ovakvih sistema [371-373].

Proučavanje magnetnih osobina ispitivanog nanočestičnog $\alpha - Fe_2O_3$ sistema primenom SQUID magnetometrije, obuhvatilo je merenje magnetizacije u širokom intervalu temperature (2-300 K) i primenjenog magnetnog polja (do 5 T). Posebna pažnja posvećena je proučavanju niskotemperaturnog SSG stanja sistema, u kome se javlja neravnotežna dinamika magnetnih momenata čestica. Magnetne relaksacije (Odeljak 6.3.2) i memorijski efekti (Odeljak 6.3.4) mereni su primenom specifičnih ZFC/FC eksperimentalnih procedura, gde je posebna pažnja posvećena ispitivanju uticaja polja hlađenja na magnetnu relaksaciju ispitivanog sistema (Odeljak 6.3.3). Za razliku od nanočestičnog LCMO sistema (Poglavlje 5), u istraživanju magnetnih osobina i strukture nanočestičnog $\alpha - Fe_2O_3$ sistema bilo je moguće primeniti tehniku Mössbauerove spektroskopije (Odeljak 6.4). Mössbauerova spektroskopija predstavlja lokalnu magnetnu probu, pa je u tom smislu komplementarna SQUID magnetometriji u proučavanju magnetnih relaksacija.

6.3.1 Magnetizacija u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja

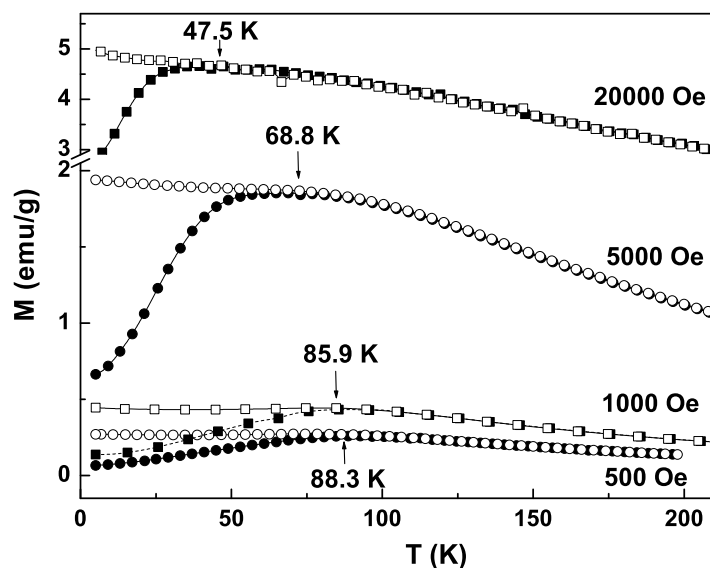
Merenja DC magnetizacije u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja izvedena su na Quantum Design MPMS-XL5 SQUID magnetometru. Magnetizacija je snimana u funkciji temperature u širokom temperaturskom intervalu ($T = 2 - 300\text{ K}$) u različitim magnetnim poljima (100 Oe , 500 Oe , 1000 Oe , 5000 Oe i 20000 Oe), Slika 6.12 i Slika 6.13. Merenja su izvedena u dva različita režima: hlađenje u nultom polju (ZFC) i hlađenje u polju (FC). ZFC procedura podrazumeva hlađenje uzorka sa visoke temperature, gde je sistem u superparamagnetnom stanju, do temperature 2 K , u nultom magnetnom polju. Nakon hlađenja, primenjuje se polje određenog intenziteta, a magnetizacija meri tokom zagrevanja. U FC proceduri, polje u kome se uzorak hladi po intenzitetu odgovara polju u kome se magnetizacija meri pri zagrevanju uzorka.

Uočena je razlika između krivih dobijenih merenjem u ZFC modu i FC modu u oblasti temperatura ispod temperature ireverzibilnosti T_{irr} , za sve vrednosti primenjenog polja. Ovakvo ponašanje može ukazivati na prisustvo snažne anizotropije u nanočestičnom sistemu. Temperatura ireverzibilnosti $T_{irr} = 104\text{ K}$ je određena za krivu snimljenu u polju $H = 100\text{ Oe}$ kao minimalna temperatura za koju je ispunjen kriterijum $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{FC} < 3\%$ [75]. Kriva $M_{ZFC}(100\text{ Oe})$ pokazuje izraženi maksimum na temperaturi $T_p \approx 88.7\text{ K}$ (Slika 6.12), koji se pomera ka nižim temperaturama sa povećavanjem intenziteta primenjenog polja (Slika 6.13).



Slika 6.12. Temperaturska zavisnost ZFC i FC magnetizacije nanočestičnog gvožđe oksida za primenjeno magnetno polje $H = 100\text{ Oe}$.

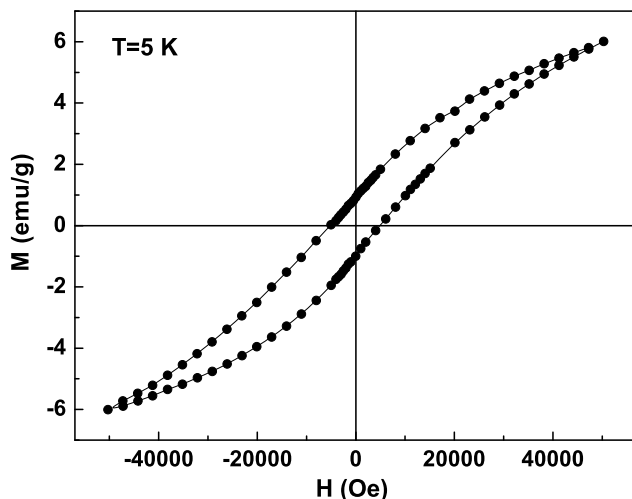
Kriva FC magnetizacije na niskim temperaturama saturiše u slučaju primenjenih magnetnih polja $< 1000 \text{ Oe}$ (Slika 6.13.), što može biti indikacija postojanja niskotemperaturske kolektivne SSG faze. U slučaju većeg intenziteta magnetnog polja, uočen je spor rast M_{FC} na niskim temperaturama. Ovakav trend krive M_{FC} uočava se u slučaju kada interakcije između magnetnih momenata čestica nisu dovoljno jake da izazovu kolektivno niskotemperatursko SSG stanje (Odeljak 2.7.1.2). U našem slučaju, ovo ukazuje da je primenom magnetnog polja $> 1000 \text{ Oe}$, efekat međučestičnih interakcija u velikoj meri suzbijen.



Slika 6.13. Temperaturna zavisnost ZFC i FC magnetizacije nanočestičnog gvožđe oksida za različita primenjena magnetna polja $H = 500, 1000, 5000, 20000 \text{ Oe}$.

Ponašanje magnetizacije u funkciji promene primenjenog magnetnog polja (do 5 T) snimljeno je na nekoliko različitih temperatura ($5 \text{ K}, 10 \text{ K}, 20 \text{ K}, 40 \text{ K}, 50 \text{ K}$). Iz snimljenih histerezisnih petlji uočeno je da magnetizacija uzorka ne saturiše čak ni za primenjeno polje od 5 T . Kriva snimljena na $T = 5 \text{ K}$ ukazala je na postojanje simetrične histerezisne petlje sa koercitivnim poljem $H_c = 5207 \text{ Oe}$ i remanentnom magnetizacijom $M_r = 0.93 \text{ emu/g}$, Slika 6.14.

Koercitivnost ispitivanog uzorka značajno je povećana kako u odnosu na masivne, tako i u odnosu na dobro iskristalisane nanočestične gvožđe okside [233]. Jedan od uzroka ovog povećanja je amorfizovana struktura sintetisanog gvožđe oksida sa velikim brojem defekata. Pored toga, očekivano je da specifična štapičasta morfologija nanočestica, kroz anizotropiju oblika značajno doprinosi efektivnoj anizotropiji, a time i povećanoj vrednosti koercitivnog polja.

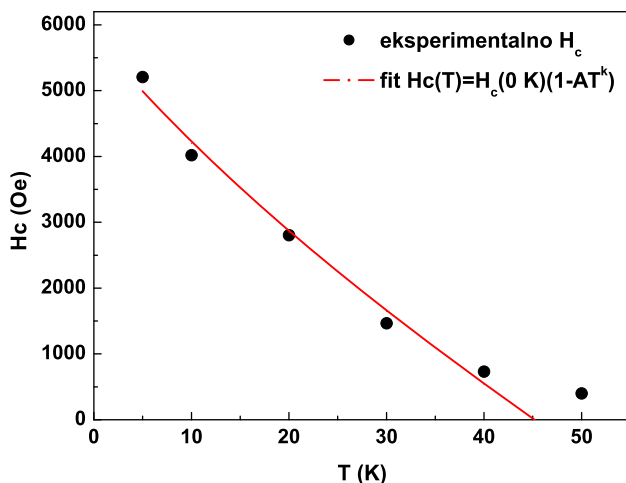


Slika 6.14. Magnetizacija nanočestičnog gvožđe oksida u funkciji primenjenog magnetnog polja merena na $T = 5 K$.

Koercitivno polje H_c određeno je za histerezisne krive merene na različitim temperaturama ($5 - 50 K$), Slika 6.15. Vrednost koercitivnog polja veoma brzo opada sa porastom temperature. Pod pretpostavkom da je ispod temperature blokiranja/zamrzavanja T_p veći deo feromagnetnih čestica blokiran, temperaturska zavisnost koercitivnog polja se za temperature $T < T_p$ može opisati zavisnošću (Odeljak 2.7.3):

$$H_c(T) = H_c(0 K)(1 - AT^k), \quad (6.1)$$

gde je A konstanta, a $k \approx 0.77$ za slučajno orijentisane nanočestice, Slika 6.15 [374,375]. Eksperimentalno određena $H_c(T)$ kriva uspešno je opisana jednačinom (6.1) za $k = 0.77$, sa vrednostima fitovanih parametara $H_c(0 K) \approx 6100 (200) Oe$ i $A \approx 0.053(2) K^{-0.77}$ u intervalu temperatura do $30 K$.



Slika 6.15. Temperaturska zavisnost koercitivnog polja za nanočestični gvožđe oksid.

Koristeći aproksimativni izraz za konstantu A [374]:

$$A = (30k_B/K_{eff}V)^{0.77}, \quad (6.2)$$

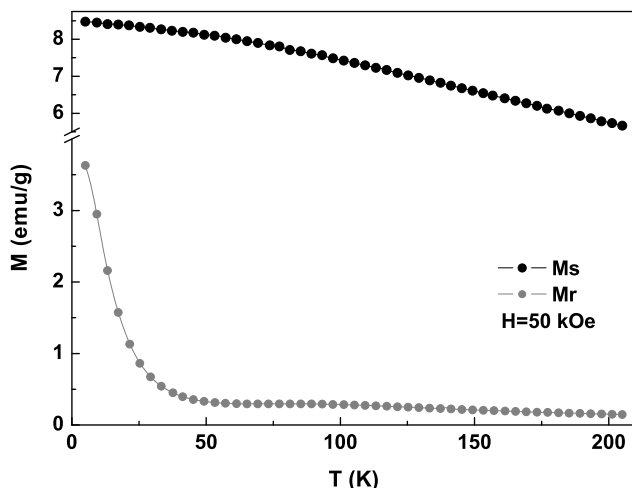
određena je energija anizotropije $K_{eff}V = 1.86 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Vrednost $K_{eff}V$ je u bliska vrednostima dobijenim za sferne nanočestice amorfnog gvožđe oksida dijametra 10 nm [88,376] i nešto viša od vrednosti dobijenih za dobro iskristalisale nanočestice hematita dijametra 15 nm [233,377]. Iako u slučaju masivnog hematita anizotropija oblika ne doprinosi značajno efektivnoj anizotropiji ($K_{eff} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ erg/m}^3$), u slučaju nanoštapića hematita ona može predstavljati dominantan doprinos [378,379].

Na ovaj način izračunata energija anizotropije predstavlja samo grubu procenu vrednosti za ispitivani sistem, s obzirom da korišćena aproksimacija ne uračunava efekte međučestičnih interakcija. Kako međučestične interakcije značajno doprinose efektivnoj anizotropiji sistema, dobijenu vrednost $K_{eff}V = 1.86 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$ bi trebalo razumeti kao donju granicu za energiju anizotropije. Veoma je zanimljivo da se primenom iste aproksimacije može izračunati srednja temperatura blokiranja $\langle T_B \rangle$ iz konstante A kao (Odeljak 2.7.3):

$$A = \left(\frac{1}{\langle T_B \rangle} \right)^{0.77}, \quad (6.3)$$

što daje vrednost $\langle T_B \rangle \approx 46 \text{ K}$ veoma blisku vrednosti $T_p = 47.5 \text{ K}$ koja je eksperimentalno određena iz ZFC/FC krive merene za najveću vrednost polja hlađenja od 20000 Oe , Slika 6.13. Upravo u slučaju primene jakog polja, smatramo da je efekat interakcija suzbijen, odnosno da je sistem čestica neinteragujuć, a gore navedena aproksimacija primenljiva.

Saturaciona M_s i remanentna M_r magnetizacija uzorka merene su u funkciji temperature u intervalu $5 - 200 \text{ K}$, Slika 6.16. U oba eksperimenta, uzorak je hlađen u polju od 50 kOe , sa sobne temperature do 5 K . Kriva $M_s(T)$ snimana je pri zagrevanju u istom polju, dok je $M_r(T)$ merena u $H = 0 \text{ Oe}$.



Slika 6.16. Temperaturna zavisnost saturacione M_s i remanentne M_r magnetizacije uzorka gvožđe oksida.

Izmerena vrednost saturacione magnetizacije na $T = 200\text{ K}$ iznosi $M_s = 5.8\text{ emu/g}$. Vrednost saturacione magnetizacija je veća od vrednosti određenih za masivni hematit (0.3 emu/g) [218]. Povećanje vrednosti saturacione magnetizacije nanočestičnog u odnosu na odgovarajući masivni materijal nije neobično u slučaju antiferomagnetno uređenih materijala. U slučaju nanočestičnih materijala, usled efekta konačne veličine, javlja se neuređenost u položajima i vezama između površinskih atoma/jona. Posledično, izmenska interakcija između atomskih spinova na površini je oslabljena, a dugodometno magnetno uređenje narušeno. Zbog toga se u primenjenom magnetnom polju površinski spinovi lakše orijentišu u pravcu polja u odnosu na spinove u unutrašnjosti nanočestice, na taj način doprinoseći porastu magnetizacije. Sa druge strane, u amorfizovanom nanočestičnom uzorku gvožđe oksida, postojanje defekata u strukturi (odstupanje od stehiometrije, neuređenost položaja atoma i veza unutar nanočestica) dodatno narušava dugodometno magnetno uređenje i može biti uzrok povećanja saturacione magnetizacije M_s .

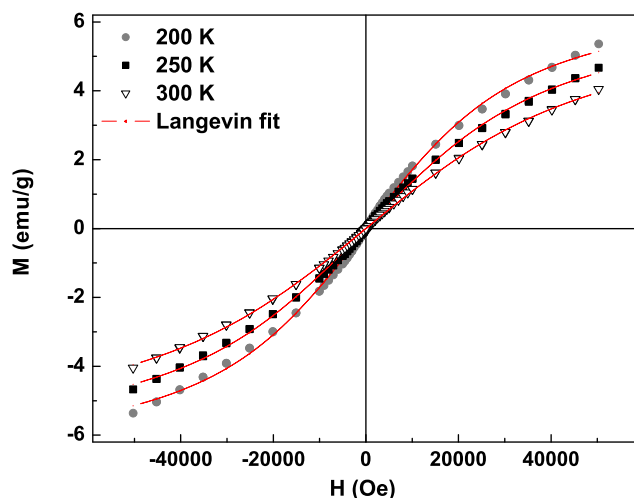
Visokotemperaturno ponašanje sistema ispitivano je merenjem zavisnosti $M(H)$ na temperaturama 200 K , 250 K i 300 K . Provera postojanja termodinamički ravnotežnog SPM stanja izvedena je ispitivanjem ispunjenosti tri osnovna kriterijuma: *i*) odsustvo histerezisa, *ii*) mogućnost opisa $M(H)$ krivih Langevinovom funkcijom za paramagnetne sisteme i *iii*) poklapanje $M/M_s = f(H/T)$ krivih za različite temperature. Na osnovu ovih kriterijuma zaključeno je da:

i) U snimljenim $M(H)$ krivama nije uočeno histerezisno ponašanje magnetizacije.

ii) Krive su adekvatno opisane izrazom:

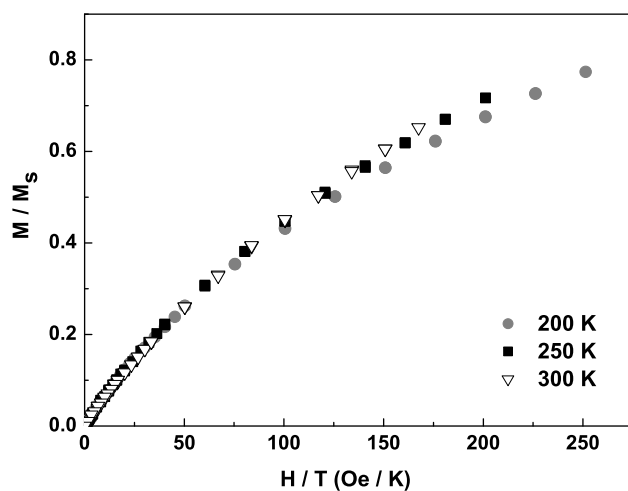
$$M = M_s \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right), \quad (6.4)$$

gde je $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ Langevinova funkcija, Slika 6.17. Vrednosti saturacionih magnetizacija M_s na različitim temperaturama određene su kao parametri fita: $M_s(200 \text{ K}) = 6.9(2) \text{ emu/g}$, $M_s(250 \text{ K}) = 6.5(2) \text{ emu/g}$, $M_s(300 \text{ K}) = 6.2(2) \text{ emu/g}$. Za sva tri fita vrednost srednjeg magnetnog momenta čestice kreće se u opsegu $\mu = (240 \pm 10) \mu_B$.



Slika 6.17. Zavisnost magnetizacije od primenjenog magnetnog polja na temperaturama $T = 200 \text{ K}$, 250 K i 300 K za nanočestični gvožđe oksid.

iii) Krive $M/M_s = f(H/T)$ se skoro sasvim preklapaju u čitavom opsegu polja i mernih temperatura, Slika 6.18.



Slika 6.18. M/M_s u funkciji H/T na temperaturama 200 K , 250 K i 300 K za nanočestični gvožđe oksid.

Na osnovu ispunjenosti sva tri kriterijuma zaključeno je da se na visokim temperaturama ($T > 200 K$) sistem nalazi u SPM stanju.

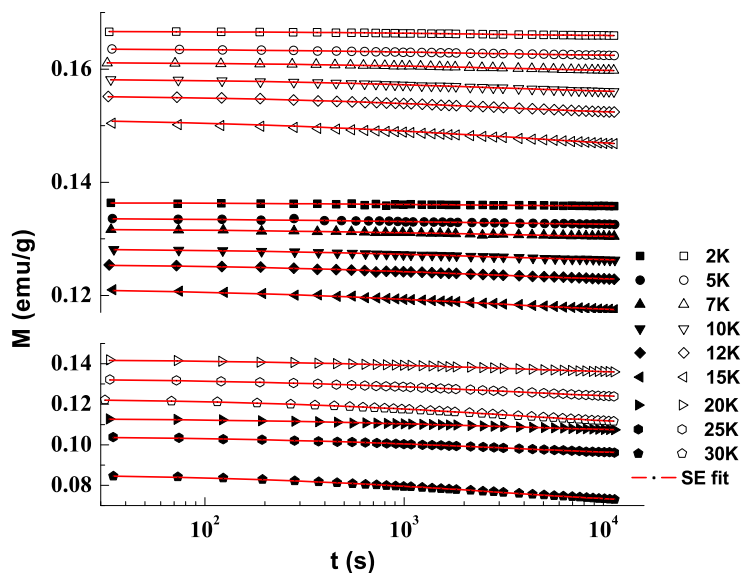
Masivni hematit je paramagnetan iznad Néelove temperature $T_N = 965 K$. Do Morinove temperature $T_M = 263 K$ hematit je antiferomagnetik, dok se u oblasti temperatura $T_M < T < T_N$ ponaša kao slab feromagnetik. U slučaju nanočestičnih hematita, temperatura Morinovog prelaza se redukuje i za čestice dijametra 8-20 nm u potpunosti izostaje. Pored veličine čestica, smanjenje stepena kristaliničnosti materijala značajno utiče na smanjenje T_M (Odeljak 4.2.3). U merenju magnetizacije u funkciji temperature na ispitivanom uzorku amorfizovanog nanočestičnog hematita nije uočeno postojanje Morinovog prelaza sve do najniže temperature merenja od 2 K.

Nepostojanje Morinovog prelaza u ispitivanom sistemu $\alpha - Fe_2O_3$, kao i relativno male vrednosti izračunatog srednjeg magnetnog momenta $(240 \pm 10) \mu_B$ i energije anizotropije $K_{eff}V = 1.86 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$, govore u prilog pretpostavci da se nanoštapići dužine 200 nm ne ponašaju kao jedinstveni magnetni domeni, već da je njihova porozna struktura sačinjena od manjih jednodomenskih nanočestica (unutar kojih spinovi koherentno rotiraju). Kako su ove nanočestice unutar štapića u bliskom kontaktu, očekivane su značajne međučestične interakcije.

Na osnovu predstavljenih merenja magnetizacije uzorka u funkciji temperature i primenjenog magnetnog polja dobijena je indikacija postojanja SSG stanja na niskim temperaturama i/ili slabim magnetnim poljima. Sa druge strane, pojava neravnotežne dinamike očekivana je u amorfizovanom $\alpha - Fe_2O_3$ nanočestičnom sistemu, u kome je potpuna kristalizacija sprečena prekidom termalnog tretmana na 260 °C. Naredna poglavlja ove disertacije posvećena su ispitivanju postojanja kolektivnog stanja i neravnotežne dinamike na niskim temperaturama kroz posebno osmišljene eksperimentalne procedure u kojima je relaksacija magnetizacije merena pri određenim uslovima temperature i polja. Pitanje uzroka SSG ponašanja u ovom uzorku biće posebno razmatrano u Odeljku 6.5.

6.3.2 Relaksacija termoremanentne magnetizacije

Krive magnetne relaksacije snimljene su Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometrom. Uzorak je hlađen u magnetnom polju od $300 Oe$, sa početne temperature $T = 200 K \approx 2.2 T_p$, gde se sistem nalazi u superparamagnetnom režimu, do temperature merenja T_m , koja je značajno niža od temperature maksimuma ZFC $M(T)$ krive ($T_m < T_p$), odnosno gde se sistem nalazi u oblasti pretpostavljenog SSG ponašanja. Hlađenje je izvedeno brzinom od $1 K/min$. Sistem je ostavljen na konstantnoj temperaturi T_m tokom vremena čekanja t_w . Po isteku ovog vremena primenjeno je smanjeno, probno magnetno polje od $2 Oe$ i merena vremenska zavisnost izotermalne magnetizacije tokom intervala vremena $t_m \sim 1 - 10^4 s$. Nakon izvedenog merenja na temperaturi T_m , uzorak je zagrevan do $T = 200 K$, odnosno do superparamagnetne oblasti. Procedura je potom ponavljana za svaku od temperatura T_m . Vremenska varijacija TRM magnetizacije za sve temperature merenja T_m i za dva različita vremena čekanja $t_w = 0 s$ i $t_w = 3600 s$ (aging eksperiment) prikazana je na Slici 6.19. U ispitivanom sistemu gvožđe oksida, termoremanente krive magnetizacije adekvatno su opisane eksponencijalnom (SE) formom (izraz (5.19), Odeljak 5.3.1.3) u čitavom intervalu merenog vremena t_m ($1 s < t < 10^4 s$). Vrednosti parametara dobijenih fitom dati su u Tabeli 6.1 i Tabeli 6.2.



Slika 6.19. Relaksacija TRM magnetizacije na različitim temperaturama merenja T_m . Prikazani podaci odgovaraju različitim vremenima čekanja u eksperimentu: $t_w = 0 s$ (puni simboli) i $t_w = 3600 s$ (prazni simboli), koje je sistem proveo na konstantnoj temperaturi T_m

neposredno pre promene polja sa 300 *Oe* na 2 *Oe*. Linijama je predstavljen fit izraza (5.19) na eksperimentalne podatke.

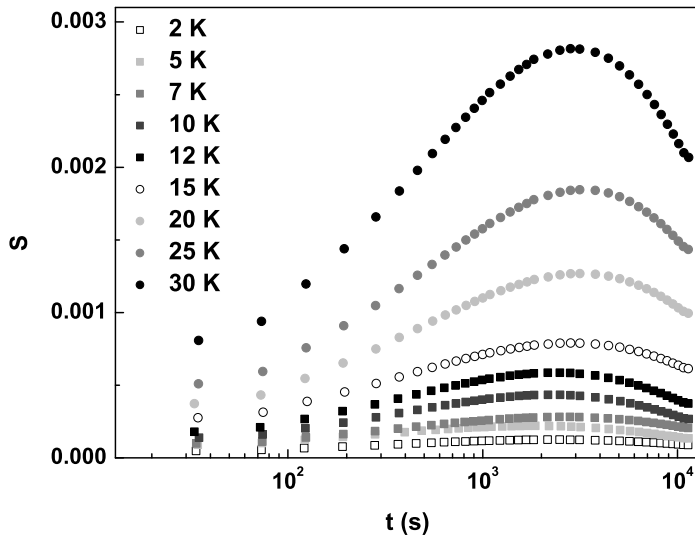
Tabela 6.1. Parametri dobijeni iz fitova TRM eksperimentalnih podataka koji odgovaraju $t_w = 0$ s na izraz (5.19).

T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	0.1325(1)	0.0012(1)	1600±300	0.44(6)
10	0.1261(1)	0.0022(1)	2200±200	0.47(2)
20	0.1064(3)	0.0069(3)	3300±400	0.49(2)
30	0.0713(3)	0.0146(4)	2900±200	0.47(2)

Tabela 6.2. Parametri dobijeni iz fitova TRM eksperimentalnih podataka koji odgovaraju $t_w = 3600$ s na izraz (5.19).

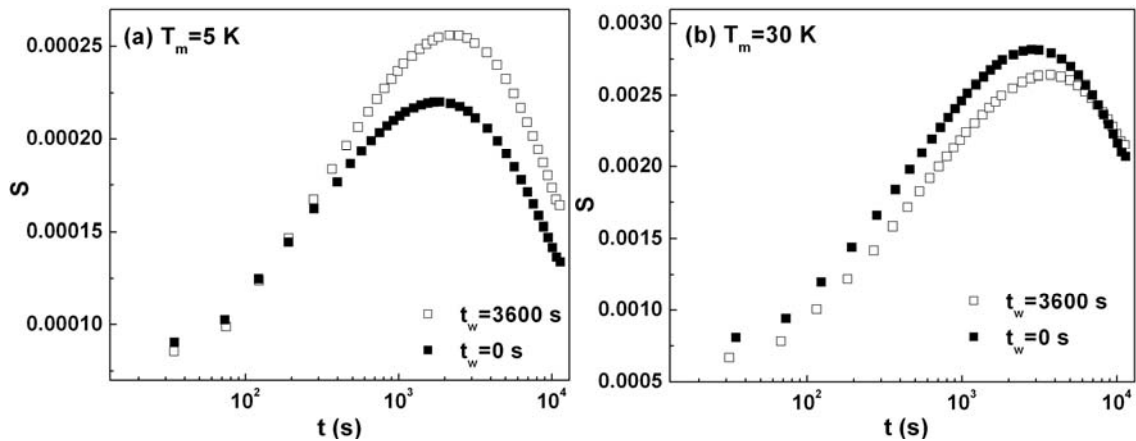
T (K)	M_0 (emu/g)	M_r (emu/g)	τ (s)	n
5	0.1623(1)	0.0013(1)	2300±300	0.48(6)
10	0.1558(1)	0.0026(1)	2800±300	0.46(2)
20	0.1349(2)	0.0075(3)	3300±300	0.48(2)
30	0.1094(3)	0.0137(4)	3600±200	0.48(2)

Relaksacione brzine S izračunate su diferenciranjem SE fitova magnetizacionih krivih (izraz (5.16)), što je u potpunosti saglasno sa diferenciranjem eksperimentalnih podataka M vs. $\ln t$, Slika 6.20. Pozicija maksimuma krive S odgovara prevojnoj tački funkcije M vs. t . Brzina relaksacije S raste sa povećanjem temperature, što se objašnjava usporavanjem relaksacionih procesa (duža relaksaciona vremena) na nižim temperaturama.



Slika 6.20. Brzine relaksacije na različitim temperaturama merenja T_m u TRM eksperimentu za $t_w = 0$ s, za sistem nanočestičnog gvožđe oksida.

Promene brzine relaksacije sa vremenom prikazana je na dve temperature, $T_m = 5$ K i $T_m = 35$ K, u zavisnosti od vremena čekanja t_w , Slika 6.21.



Slika 6.21. Relaksacione brzine S na temperaturama: (a) $T_m = 5$ K i (b) $T_m = 35$ K. Prikazani eksperimentalni podaci odgovaraju različitim vremenima čekanja: $t_w = 0$ s (puni simboli) i $t_w = 3600$ s (otvoreni simboli), koje sistem provodi na konstantnoj temperaturi neposredno pre promene polja sa 300 Oe na 2 Oe.

Efekat starenja u merenjima TRM magnetizacije uočen je kao izražena zavisnost krivih magnetizacije i odgovarajućih brzina relaksacije S od vremena čekanja t_w . Drugim rečima, relaksacija TRM magnetizacije je osetljiva na magnetotermalnu istoriju uzorka, što je slično ponašanju opserviranom u spinskim staklima [99-102]. Pa ipak, eksperimentalno je pokazano

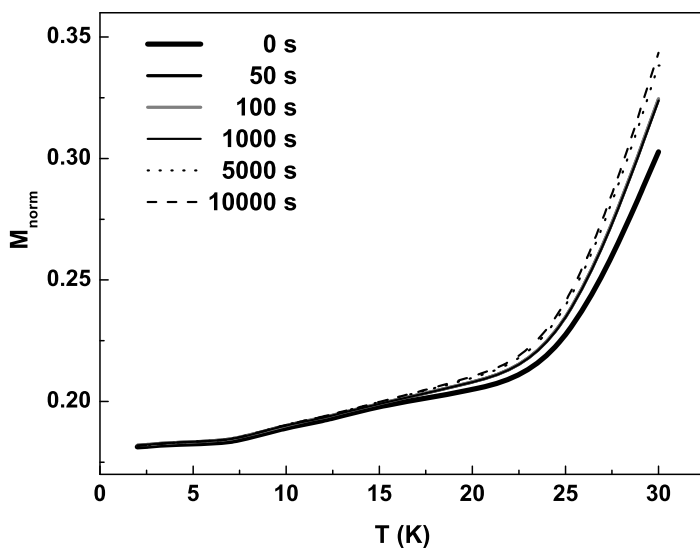
da je efekat starenja u sistemima magnetnih nanočestica manje izražen od onog viđenog u arhetipskim masivnim spinskim staklima [12,103,113,354].

Efekta starenja u amorfizovanom oksidu gvožđa može se uporediti sa istim efektom, prethodno analiziranim u LCMO nanočestičnom sistemu. Naime, ako se uporede kriva

$$M_{norm} = \left(\frac{M_{t_w=3600s} - M_{t_w=0s}}{M_{t_w=3600s}} \right)_{t_{ops}=0s}$$

u TRM slučaju za LCMO sistem (Slika 5.26.b, Odeljak

5.3.1.6) i na isti način računata kriva za gvožđe oksid (Slika 6.22.), uočava se da je normirana razlika u LCMO slučaju ≈ 0.06 na $T = 30 K$, dok u slučaju gvožđe oksida ona iznosi ≈ 0.30 na istoj temperaturi. Drugim rečima, relaksacioni procesi u uslovima primene magnetnog polja (300 Oe), tokom vremena t_w , povećavaju vrednost magnetizacije LCMO sistema za približno 8%, dok je ova promena u sistemu amorfizovanog gvožđe oksida veća ($\sim 30\%$).



Slika 6.22. Zavisnost normirane razlike $M_{norm} = \left(\frac{M_{t_w=3600s} - M_{t_w=0s}}{M_{t_w=3600s}} \right)_{t_{ops}}$ od T ekstrahovana iz

TRM magnetizacije.

Kako je relaksacija magnetnih momenata u nanočestičnom sistemu određena sadejstvom više faktora (anizotropije, Zeemanove, termalne energije i međučestičnih interakcija), neophodno je proceniti uticaj svakog od njih. Energija anizotropije gvožđe oksida (izračunata iz ponašanja koercitivnog polja u Odeljku 6.3.1) $K_{eff}V = 18.6 \cdot 10^{-14} erg$ veća je od energije anizotropije određene za LCMO sistem $K_{eff}V = 4.38 \cdot 10^{-14} erg$. Po teorijskim modelima Dormanna i Morupa (Odeljci 2.6.2.2 i 2.6.2.3) energetska barijera anizotropije je modifikovana međučestičnim interakcijama. U tom smislu eksperimentalno određene

vrednosti $K_{eff}V$ oslikavaju doprinose različitih vrsta anizotropije i uticaj međučestičnih interakcija u ispitivanim sistemima. Eksperimentalno određene vrednosti magnetnih momenata čestica u ispitivanim sistemima su $\mu \sim 240 \mu_B$ u slučaju nanočestica $\alpha - Fe_2O_3$ i $\mu \sim 49 \mu_B$ u slučaju nanočestica LCMO. Po teorijskom modelu za vreme relaksacije nanočestičnih momenata u primenjenom polju (Odeljak 2.5.2.3), vreme relaksacije τ se po Neel-Brownovom modelu može izračunati kao:

$$\tau^{\pm} = 2\tau_{0N} \frac{1}{(1 \pm h)} \frac{1}{\sqrt{1-h^2}} \exp[\alpha(1 \pm h)^2], \quad (6.5)$$

gde je $h = \frac{\mu H}{2KV}$, a $\alpha = \frac{KV}{kT}$.

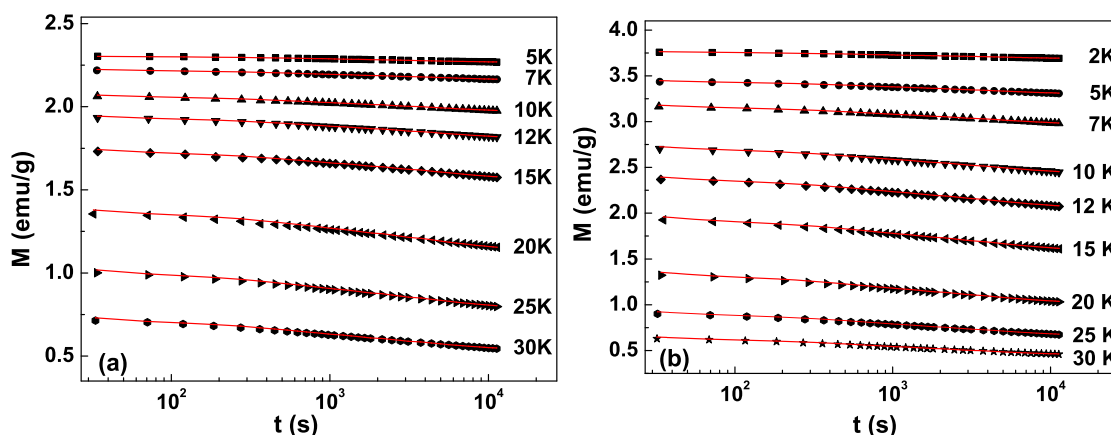
Za ispitivane sisteme izračunate su vrednosti $h_{LCMO} \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$, $h_{Fe_2O_3} \approx 1.8 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{LCMO} \approx 10.6$ i $\alpha_{Fe_2O_3} \approx 44.9$. Jasno je da je vreme relaksacije τ u slučaju $\alpha \gg 1$ određeno eksponencijalnim faktorom, bez obzira na vrednost τ_{0N} . Na ovaj način izračunata vremena relaksacije su $\sim 10^{-5}$ s i $\sim 10^6$ s za LCMO i $\alpha - Fe_2O_3$, respektivno. Na osnovu ovog razmatranja, korišćenjem postojećih modela za interagujuće nanočestične sisteme očekivala bi se mnogo veća brzina relaksacije u LCMO sistemu, što je suprotno eksperimentalno opserviranom ponašanju. Pored toga, razlika između procenjenih vremena relaksacije za dva nanočestična sistema je nefizički velika.

Preostaje da zaključimo da u slučaju jakih interakcija u sistemu kada se javlja kolektivno ponašanje, odnosno hijerarhijski uslovljena relaksacija momenata, modeli korišćeni u ovom pojednostavljenom razmatranju ne važe.

6.3.3 Uticaj polja hlađenja na magnetnu relaksaciju

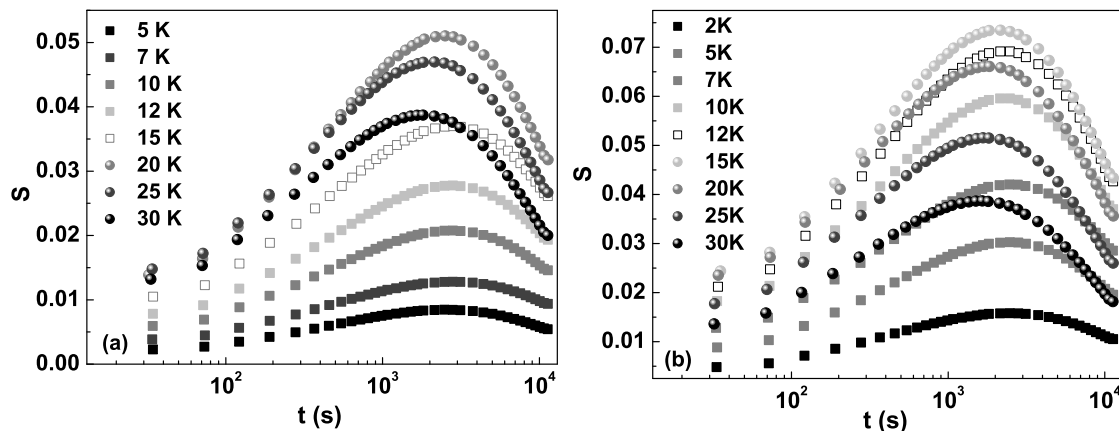
U Odeljku 5.3.1.2 ove disertacije, računanjem krivih TRM magnetizacije je pokazano da primena različitih polja hlađenja, čak i u režimu slabih primenjenih polja (do 500 Oe), značajno utiče na relaksaciono ponašanje (Slika 5.18., Odeljak 5.3.1.2). Sa porastom polja, raspodela energetske barijere $f(E^*)$ u LCMO sistemu se pomerala ka nižim energijama (Slika 5.18., umetnuta slika), što je očekivano u interagujućim sistemima u kojima inicijalni raspored nanočestičnih momenata nakon hlađenja u polju određuje relaksaciju magnetizacije. U ovom odeljku je ispitivan uticaj jakih magnetnih polja (primenjenih tokom hlađenja) na magnetnu relaksaciju merenjem relaksacije TRM magnetizacije. Krive magnetne relaksacije

snimljene su Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometrom. Korišćena eksperimentalna procedura opisana je u Odeljku 6.3.2, a primenjena su magnetna polja od $1 T$ i $3 T$. U svakom od eksperimenata, magnetizacija je merena na više različitih temperatura T_m . Nakon merenja na svakoj od temperatura T_m , uzorak je zagrevan do $T = 200 K$, tj. do superparamagnetne oblasti. Vremenska promena TRM magnetizacije za polja hlađenja od $1 T$ i $3 T$ na merenim temperaturama T_m prikazana je na Slici 6.23. Termoremanente krive magnetizacije adekvatno su opisane eksponencijalnom (SE) formom (izraz (5.19), Odeljak 5.3.1.3) u čitavom intervalu merenog vremena t_m ($1 s < t_m < 10^4 s$).



Slika 6.23. Izmerena relaksacija TRM magnetizacije na različitim temperaturama merenja T_m za primenjena magnetna polja a) $1 T$, b) $3 T$ tokom hlađenja (simboli). Linijama je predstavljen SE fit eksperimentalnih podataka (izraz (5.19)).

Relaksacione brzine S izračunate su diferenciranjem SE fitova magnetizacionih krivih (izraz (5.16)), Slika 6.24.

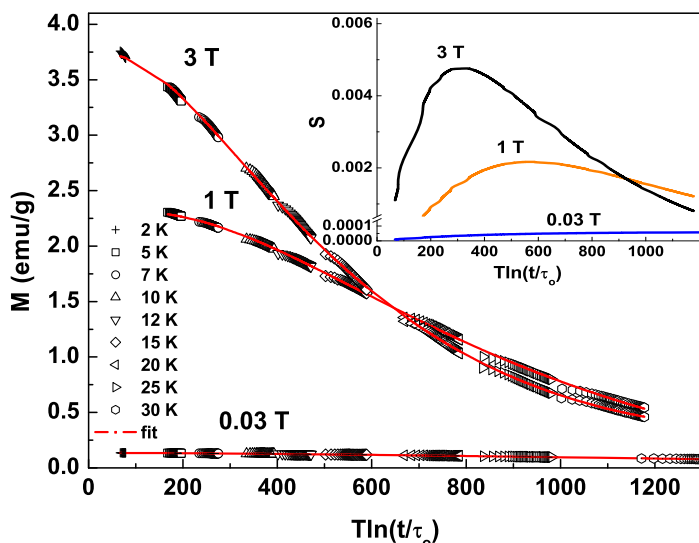


Slika 6.24 Brzine relaksacije na različitim temperaturama merenja T_m u TRM eksperimentu za primenjeno polje hlađenja od a) $1 T$, b) $3 T$.

Analizom prikazanih krivih brzine relaksacije S na različitim temperaturama T_m uočeno je neobično ponašanje. Naime, magnituda krivih S raste sa povećanjem temperature za $T_m < 20 K$ (slučaj primene polja $1 T$ tokom hlađenja), odnosno do $T_m < 15 K$ (slučaj primene polja $3 T$ tokom hlađenja), što je i očekivano s obzirom na činjenicu da se relaksacioni procesi ubrzavaju sa povećanjem temperature. Nasuprot tome, magnituda krivih S na temperaturama $T_m > 20 K$, odnosno $T_m > 15 K$ sa povećanjem temperature opada uz pomeranje maksimuma krivih ka nižim vrednostima relaksacionog vremena.

Uočena promena dinamike magnetnih momenata može se objasniti postojanjem različitih relaksacionih procesa koji doprinose ukupnom relaksacionom ponašanju sistema. Tako na temperaturama nižim od $T_m \approx 20 K$, odnosno $T_m \approx 15 K$ relaksaciji doprinosi samo jedna frakcija magnetnih momenata, dok druga, u primenjenim uslovima temperature i polja, izgleda statično. Iznad ovih kritičnih temperatura obe frakcije momenata relaksiraju, a opservirano ponašanje predstavlja zajednički doprinos. Indicije za postojanje zamrzavanja jedne od frakcija. Ove dve različite frakcije momenata najverovatnije se odnose na dobro iskristalisale nanočestice hematita i amorfizovane nanočestice gvožđe oksida, čije je simultano postojanje potvrđeno TEM, XRD i Mössbauerovom tehnikom.

Merene TRM krive su analizirane primenom procedure skaliranja $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$ Iglesiasa i Labarte (Odeljak 5.3.1.1). Magnetizacija je prikazana kao funkcija parametra skaliranja $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$ uz izbor vrednosti $\tau_0 (= 10^{-13} s)$ takav da relaksacione krive za različite T_m skaliraju na jedinstvenu master krivu, Slika 6.25. Predstavljene krive dobijene su iz TRM krivih snimljenih uz primenu polja hlađenja od $0.03 T$ (Odeljak 6.3.2), $1 T$ i $3 T$.



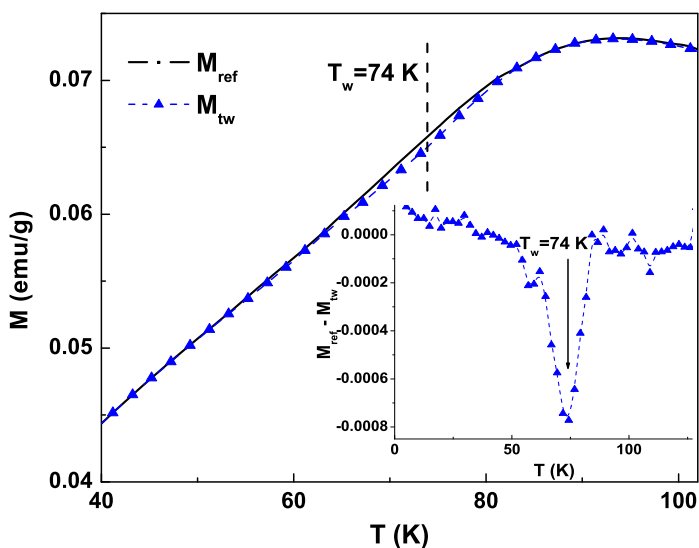
Slika 6.25. Master krive relaksacione magnetizacije za sistem nanočestica gvožđe oksida. Različite krive dobijene su procedurom skaliranja TRM magnetizacija merenih za vrednosti primenjenih polja hlađenja od $0.03 T$, $1 T$ i $3 T$. Različiti simboli predstavljaju različite temperature merenja T_m . Puna linija odgovara teorijskoj krivoj, odnosno fitu master krive na jednačinu (5.14) uz pretpostavku log normal funkcije raspodele energetske barijere (5.15). Na osnovu prikazanog ponašanja može se zaključiti da relaksacija TRM magnetizacije značajno zavisi od magnetnog polja primenjenog tokom procedure hlađenja. Primenom jakog magnetnog polja, nanočestični magnetni momenti postaju usmereni u pravcu polja, a efekti njihovih međusobnih interakcija suzbijeni. Računanjem brzina relaksacije S (izvod master krive po varijabli skaliranja $T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$) određeno je ponašanje efektivnih raspodela energetske barijere za tri različita polja hlađenja, Slika 6.25., umetnuta slika. Uočeno je da se centar distribucije $f(E^*)$, odnosno srednja energetska barijera, pomera ka nižim energijama sa povećanjem jačine polja. Ovo objašnjava bržu relaksaciju master krivih sa jačanjem intenziteta polja hlađenja. S obzirom da su interakcije u velikoj meri suzbijene primenom jakih polja tokom hlađenja ($1 T$ i $3 T$), visina energetske barijere u ovom slučaju oslikava samo unutrašnju anizotropiju individualnih čestica.

Ponašanje $f(E^*)$ za sistem nanočestica gvožđe oksida, dobijeno iz eksperimentalno merenih podataka TRM magnetizacije, u potpunosti se slaže sa onim dobijenim teorijskim pristupom za LCMO sistem (Odeljak 5.3.1.2). Slično ponašanje viđeno je i kod eksperimentalnih TRM master krivih u skorijim studijama o uticaju polja hlađenja na relaksaciju magnetizacije kod interagujućih nanočestičnih sistema [12,94,339,345]. Takođe, rezultati Monte Carlo simulacija za nanočestične sisteme sa jakim interakcijama su potvrdili da samo u limitu slabih primenjenih magnetnih polja dolazi do pojave kolektivnog stanja, dok se za jaka primenjena polja hlađenja efekat interakcija suzbija [380]. U slučaju primene jakih magnetnih polja tokom hlađenja sistem nanočestica se ponaša kao neinteragujući, tj. evolucija magnetizacije ne zavisi od polja hlađenja [94,345].

6.3.4 ZFC memorijski efekat

ZFC memorijski efekat smatra se sigurnim pokazateljem postojanja dinamike slične spinskim staklima u sistemu (u SPM sistemima izostaje). Iz tog razloga je ovaj eksperimentalni protokol korišćen je kao nedvosmisleni kriterijum postojanja niskotemperaturske SSG faze za oksid gvožđa.

Memorijski efekat je sniman na Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometru, primenom protokola koji podrazumeva hlađenje u nultom polju (ZFC). Pri svakom nulovanju polja, resetovan je superprovodni magnet. Uzorak je, bez primene magnetnog polja, hlađen brzinom 1 K/min sa visoke temperature $T_{ref} = 293\text{ K}$ ($T_{ref} > 3T_p$) do temperature $T_w = 74\text{ K}$ ($T_w = 0.8 T_p$), gde je hlađenje zaustavljeno tokom perioda vremena $t_w = 3\text{ h}$. Hlađenje je potom nastavljeno do najniže temperature merenja od 5 K , gde je primenjeno magnetno polje od 100 Oe , a magnetizacija merena u funkciji temperature ($5 - 250\text{ K}$) tokom zagrevanja- $M_{tw}(T)$ kriva. Referentna kriva $M_{ref}(T)$ snimljena je primenom istog protokola, samo bez zaustavljanja tokom hlađenja. Obe krive prikazane su na Slici 6.26.

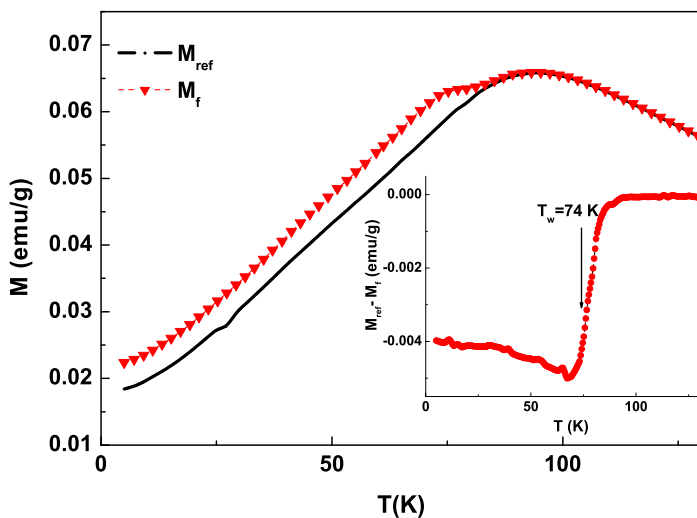


Slika 6.26. ZFC memorijski efekat na temperaturi čekanja $T_w = 74\text{ K}$ tokom $t_w = 3\text{ h}$, za nanočestični gvožđe oksid. Umetnuta slika predstavlja temperatursku zavisnost razlike $M_{ref}(T) - M_{tw}(T, t_w)$ krivih.

Prikazana slika ilustruje efekat čekanja na T_w tokom hlađenja na ZFC magnetizaciju. Kriva koja prikazuje $M(T, t_w)$ leži značajno ispod referentne krive $M_{ref}(T)$ u intervalu temperatura

oko T_w . U ispitivanom sistemu na konstantnoj temperaturi T_w tokom nekog vremena čekanja t_w , dolazi do preuređivanja konfiguracije magnetnih momenata ka ravnotežnoj konfiguraciji za datu temperaturu. U okviru droplet modela, proces preuređenja odigrava se kroz droplet ekscitacije, kojima se povećavaju korelisani domeni spinova, odnosno korelaciona dužina sistema. Nastavkom hlađenja, ovo utisnuto uravnoteženo stanje čestičnih momenata biva zamrznuto, a sistem se vraća u isto stanje prilikom zagrevanja uzorka. Drugim rečima, sistem pamti starenje na nekoj temperaturi, odnosno pokazuje memorijski efekat. Razlika krivih $M(T, t_w) - M_{ref}(T)$ pokazuje izraženi minimum upravo na temperaturi na kojoj je izvedeno čekanje $T_w = 74 K$ (Slika 6.26, umetnuta slika). Uočeni efekat predstavlja nedvosmisleni potvrdu postavljene pretpostavke o postojanju kolektivnog SSG stanja u ispitivanom sistemu, na temperaturama ispod temperature zamrzavanja $T_g \approx 88.7 K$.

U sledećem eksperimentu ispitivana je relaksacija magnetnih momenata u uslovima primenjenog magnetnog polja, tokom vremena čekanja t_w . Procedura korišćena u snimanju ZFC memorijskog efekta izmenjena je utoliko što je tokom zaustavljanja na $T_w = 74 K$ sistem bio podvrgnut primenjenom magnetnom polju od $100 Oe$. Nakon vremena t_w , magnetno polje je ukinuto, a hlađenje nastavljeno do $5 K$. Magnetizacija je merena tokom zagrevanja u primenjenom magnetnom polju od $100 Oe$ - $M_f(T)$ kriva. Referentna kriva $M_{ref}(T)$ snimljena je primenom istog protokola, samo bez ikakvog zaustavljanja i menjanja polja tokom hlađenja. Iako su obe krive snimljene u intervalu temperatura $5 - 250 K$, na Slici 6.27. je prikazana sužena oblast od interesa.



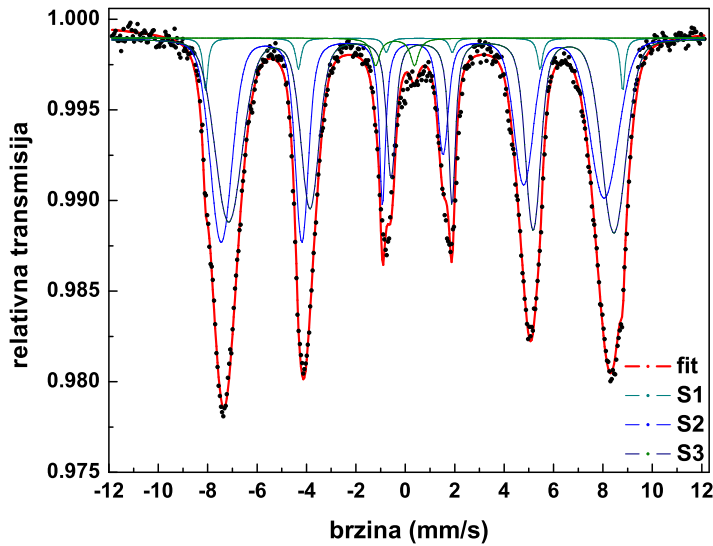
Slika 6.27. Memorijski efekat na temperaturi čekanja $T_w = 74 K$ u nanočestičnom gvožđe oksidu. Inset predstavlja temperatursku zavisnost razlike $M_{ref}(T) - M_f(T, t_w)$ krivih.

Prikazana slika ilustruje efekat zaustavljanja sistema tokom hlađenja, na temperaturi T_w tokom vremena t_w uz primenu magnetnog polja. Vrednosti magnetizacije $M_f(T, t_w)$ značajno su više od vrednosti referentne krive $M_{ref}(T)$ u čitavom intervalu temperatura ispod T_w . Ovo ukazuje na činjenicu da kada se sistem tokom hlađenja ostavi na konstantnoj temperaturi T_w , tako da je perturbovan poljem tokom nekog vremena t_w , dolazi do preuređivanja konfiguracije magnetnih momenata ka ravnotežnoj za date uslove temperature i polja. Nakon vremena t_w i ukidanja polja, nastavljeno je hlađenje uzorka, tako da su neki od momenata ostali blokirani u poljem određenom pravcu, odnosno nisu uspeli da ponovo postignu konfiguraciju koja je postojala pre primene polja. Sa druge strane, određeni deo momenata uspeva da se vrati u inicijalni položaj (pre primene polja) kroz proces termalno aktivirane relaksacije. Izračunata razlika krivih $M_{ref}(T) - M_f(T, t_w)$ (Slika 6.27., umetnuta slika) prikazuje da se kriva M_f snimljena tokom zagrevanja za temperature $T > T_w = 74 \text{ K}$ u potpunosti izjednačava sa krivom M_{ref} . Drugim rečima, sistem pamti starenje u polju na nekoj temperaturi T_w , odnosno pokazuje memorijski efekat. Zagrevanjem iznad ove temperature, memorija se briše, a sistem je ‘podmlađen’ (rejuvenated).

6.4 Analiza Mössbauerovih spektara nanočestičnog gvožđe oksida

^{57}Fe Mössbauerova spektroskopija je korišćena kao lokalna strukturna proba u intervalu temperatura 5 – 295 K. Mössbauerovi spektri nanočestičnog gvožđe oksida snimljeni su Mössbauerovim spektrometarskim sistemom MS4 (Odeljak 4.9), u transmisionoj konfiguraciji i u modu konstantnog ubrzanja. Korišćen je radioaktivni izvor ^{57}Co zatopljen u rodijumskoj matrici. Spektar snimljen na foliji $\alpha - \text{Fe}$, na sobnoj temperaturi, korišćen je pri kalibraciji spektrometra.

Mössbauerov spektar snimljen na temperaturi 5 K prikazan je na Slici 6.28. Niskotemperaturni spektar je adekvatno opisan superpozicijom tri sekstetne komponente, sa različitim vrednostima hiperfinskih parametara (izomerski pomak δ , kvadrupolno cepanje ΔE_Q i hiperfino magnetno polje B_{hf}), Tabela 6.3.



Slika 6.28. ^{57}Fe Mössbauerov spektar nanočestičnog gvožđe oksida na $T = 5\text{ K}$. Fit eksperimentalno snimljenog spektra prikazan je crvenom linijom.

Tabela 6.3 Mössbauerovi hiperfini parametri komponenata određeni fitom Mössbauerovog spektra na 5 K .

Komponenta	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Rel.površina (%)
S1	0.50	0.21	52.51	3.6
S2	0.49	0.013	50.11	30.3
S3	0.47	-0.013	47.28	66.1

Sekstet S1 se, po vrednostima hiperfinih parametara $\delta = 0.50\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.21\text{ mm/s}$ i $B_{hf} = 52.5\text{ T}$, može identifikovati kao frakcija dobro iskristalalih nanočestica hematita [134]. Vrednost hiperfinog magnetnog polja nanočestičnog hematita je nešto niža od vrednosti za masivni hematit (54.2 T), što je i očekivano s obzirom na specifičan doprinos površinskih atoma nanočestičnom spektru, Odeljak 4.2.3.

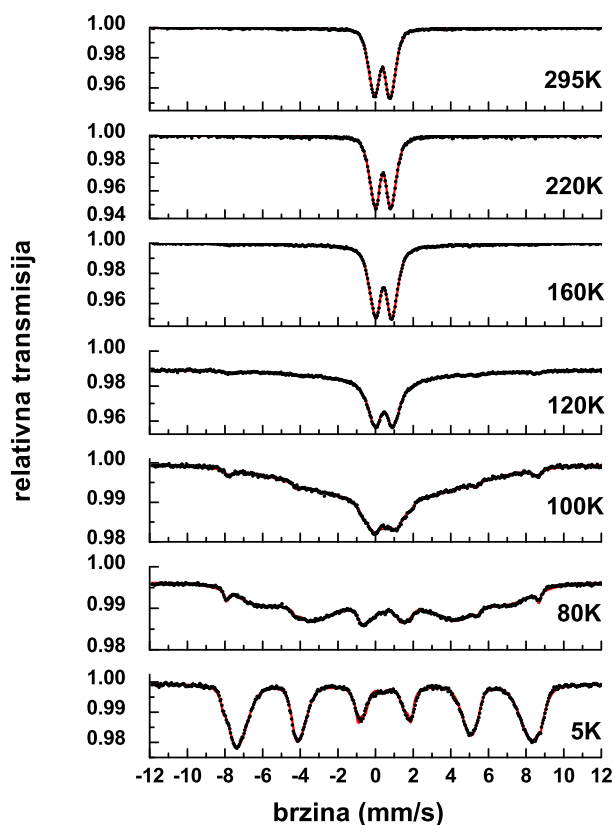
Udeo atoma gvožđa iz amorfizovanog gvožđe oksida bilo je moguće opisati sa dve sekstetne komponente S2 i S3. Kako u amorfizovanoj strukturi postoji veliki broj strukturnih defekata, može se očekivati da jezgra gvožđa osećaju različita hiperfina magnetna polja i EFG, iako se nalaze u istim kristalografskim mestima/položajima. Iz tog razloga je, slično kao u analizi

amorfnih jedinjenja, i u ovom slučaju bilo neophodno uključiti uticaj postojanja raspodele hiperfinih magnetnih polja pri fitovanju komponenti. Korišćenje dve komponente uz uključivanje raspodele polja predstavlja aproksimaciju u cilju opisivanja lokalnih okruženja Fe^{3+} jona u amorfizovanom gvožđe oksidu. Zbog preklapanja seksteta, određivanje tačnog broja komponenti predstavlja kompleksan zadatak, koji bi mogao biti rešen primenom Mössbauer tehnike u spoljašnjem polju (in-field Mössbauer spectroscopy). S obzirom na invarijantnost određenih vrednosti izomerskog pomaka i kvadrupolnog cepanja, a različitost vrednosti hiperfinog magnetnog polja ($50.11 T$ i $47.28 T$, respektivno) za S2 i S3 komponente, izvesno je da obe komponente opisuju gvožđe u istom kristalografskom položaju, s tim da se lokalno okruženje Fe atoma razlikuje. Razlika u vrednostima hiperfinih polja od $2.8 T$ može ukazivati da se radi o frakcijama atoma gvožđa u unutrašnjosti i na površini nanočestica.

Iz niskotemperaturnog spektra mogu proceniti relativne zastupljenosti dobro iskristalisalog nanočestičnog hematita i amorfizovanog gvožđe oksida u sistemu, ako se pretpostavi da su bezuzmačne frakcije f za jezgra gvožđa u ovim komponentama približno iste. Na taj način se iz udela površina ispod pojedinih komponenti u ukupnoj površini Mössbauer spektra snimljenog na $5 K$ dobija zastupljenost nanočestičnog hematita od 3.6%, odnosno zastupljenost amorfizovanog oksida od 96.4%.

Sa porastom temperature, uočava se kolabiranje sekstetnih komponenta u slabo asimetrične dublete, što ukazuje na SPM relaksaciju u nanočestičnom sistemu, Slika 6.29. U oblasti temperatura $80 - 160 K$ relaksacioni spektri pokazuju kompleksnu strukturu sa kvadrupolnim dubletima superponiranim na magnetno podeljenim sekstetnim komponentama.

S obzirom na kompleksnost fenomena SPM relaksacije i nepostojanje zadovoljavajućeg modela za oblik linije spektra, veoma je teško na ispravan način fitovati relaksacione Mössbauerove spektre i na taj način kvantitativno odrediti relevantne parametre. Oblik linije tokom relaksacije zavisiće od aktuelnog kretanja vektora hiperfinog polja (prati fluktuaciju magnetnog momenta čestice $\vec{\mu}$) i u opštem slučaju je veoma komplikovan (Odeljak 2.8.5). Zbog postojanja raspodele veličina i oblika čestica, eksperimentalni spektar predstavlja sumu subspektara za različita vremena relaksacije.



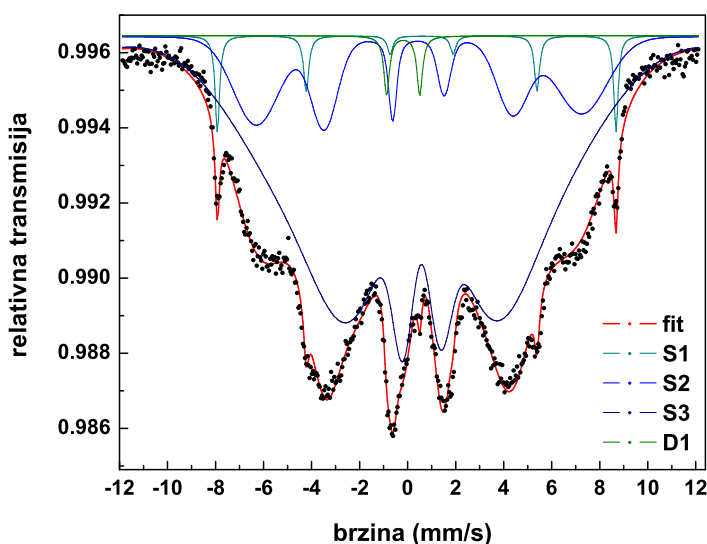
Slika 6.29. Superparamagnetna relaksacija u širokom intervalu temperatura u nanočestičnom gvožđe oksidu.

Kvalitativna slika o relaksacionim procesima u sistemu dobijena je fitom spektara snimljenih u oblasti temperatura $\geq T_g$, odnosno u intervalu 80 – 295 K. Na slici 6.29. prikazan je Mössbauerov spektar snimljen na temperaturi 80 K, koja je veoma bliska temperaturi prelaza T_g . Već na ovoj temperaturi može se uočiti značajno kolabiranje sekstetnih komponenti S2 i S3, koje su pridružene amorfizovanom gvožđe oksidu. Linije seksteta su asimetrično proširene i značajno pomerene ka centru spektra (vrednosti hiperfinih magnetnih polja su značajno manje $\approx 30.0 T$), što ukazuje na snažan relaksacioni proces, u kome veći deo magnetnih momenata nanočestica u sistemu relaksira. Skoro potpuni nestanak magnetno podeljenih komponenti S2 i S3 uočen je već u spektru snimljenom na 120 K. Relaksacija u relativno uskom temperaturskom intervalu potvrđuje postojanje naglog prelaza iz niskotemperaturnog kolektivnog SSG stanja u SPM stanje za čestice amorfizovanog gvožđe oksida.

Sa druge strane, magnetno podeljena (sekstetna) komponenta S1, pridružena dobro iskristalisanim nanočesticama hematita, opstaje sve do temperatura $\approx 160 K$, Slika 6.29. Sa

porastom temperature, vrednost hiperfinog magnetnog polja se veoma sporo smanjuje (sa $B_{hf}(5 K) = 52.5 T$ na $B_{hf}(160 K) = 50.0 T$), a relativna površina komponente u spektru postepeno opada. Tek na spektru snimljenom na $220 K$, uočen je potpuni nestanak seksteta, odnosno prelaz u paramagnetni dublet. Postepena SPM relaksacija svojstvena je nanočestičnim sistemima u kojima distribucija veličina čestica (odnosno raspodela individualnih energetskih barijera) na ključan način određuje distribuciju relaksacionih vremena. Sa povećanjem temperature, magnetni moment svake od čestica, u skladu sa individualnom energetskom barijerom, a kroz termalno aktivirani proces prelazi iz blokiranog u SPM stanje.

Posebno zanimljiv je Mössbauerov spektar snimljen na $T = 80 K$ (Slika 6.30.), gde je, zbog pomeranja komponenti S2 i S3 usled SPM relaksacije, moguće precizno odrediti položaj i hiperfine parametre komponente S1.

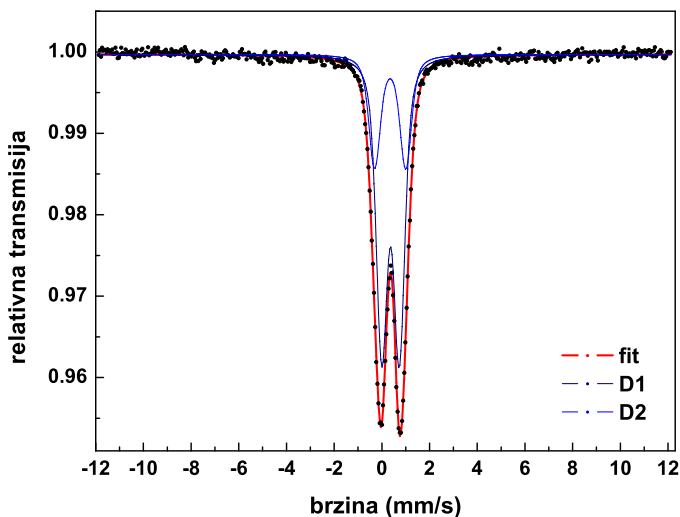


Slika 6.30. ^{57}Fe Mössbauer spektar nanočestičnog gvožđe oksida na $T = 80 K$. Fit eksperimentalno snimljenog spektra prikazan je crvenom linijom.

Mössbauer spektar snimljen na sobnoj temperaturi zadovoljavajuće je opisan fitovanjem na dve dubletne komponente, Slika 6.31. Dubletni D1 i D2 imaju slične vrednosti izomerskog pomaka, $\delta_{D1} = 0.36 \text{ mm/s}$ i $\delta_{D2} = 0.35 \text{ mm/s}$, respektivno. Na osnovu vrednosti izomerskog šifta dobijenih fitom Mössbauer spektra na sobnoj temperaturi zaključeno je da se u amorfizovanom gvožđe oksidu gvožđe javlja u valentnom stanju +3. Bliske vrednosti hiperfinih parametara potvrđuju da obe komponente mogu biti pridružene amorfizovanom

nanočestičnom gvožđe oksidu u SPM stanju. Dupletna komponenta koja bi odgovarala dobro iskristalisanim nanočesticama hematita nije mogla biti razlučena u fitu ($\approx 3.6\%$ površine spektra).

Na osnovu vrednosti izomerskog pomaka ispitivani gvožđe oksid se može identifikovati sa α fazom Fe_2O_3 (hematit), čiji je izomerski pomak $\delta_{hem} = 0.37 \text{ mm/s}$ precizno određen za masivni materijal [134,218].



Slika 6.31. ^{57}Fe Mössbauer spektar nanočestičnog gvožđe oksida na $T = 295 \text{ K}$. Fit eksperimentalno snimljenog spektra prikazan je crvenom linijom.

Sa druge strane, vrednosti parametra kvadrupolnog cepanja $\Delta E_{QD1} = 0.73 \text{ mm/s}$ i $\Delta E_{QD2} = 0.97 \text{ mm/s}$ za dupletnu komponentu uvećane su u odnosu na masivni hematit ($\Delta E_{Qhem} = 0.46 \text{ mm/s}$), Odeljak 4.2.3. Uzrok ove pojave se može pronaći u promeni lokalnog polja i sniženoj simetriji hemijskih veza usled većeg stepena defekata u nanočestičnim uzorcima [218]. Pored toga, u nanočestičnim sistemima, značajna frakcija Fe jona se nalazi na površini čestica, gde zbog snažne površinske anizotropije dolazi do zakošavanja atomskih spinova [233,381]. Ovaj efekat utiče na promenu simetrije okruženja Fe jona, a posledično i na vrednost parametra ΔE_Q . Značajno uvećanje kvadrupolnog cepanja opservirano je u Mössbauer studijama na nanočesticama $\alpha - Fe_2O_3$, gde je u slučaju jona Fe^{3+} na površini nanočestica (u asimetričnom okruženju) $\Delta E_Q = 0.9 \text{ mm/s}$, dok je za jone u unutrašnjosti (u simetričnijem okruženju) kvadrupolno cepanje oko 0.5 mm/s [131], Odeljak 2.8.2. Različite Mössbauer studije su pokazale da su vrednosti kvadrupolnog cepanja kod uzoraka nanočestičnog hematita značajno uvećane u odnosu na masivni materijal (do

1 mm/s) i da zavise od veličine, defekata (vakancija), morfologije i načina sinteze nanočestica [218]. Takođe, istraživanja uticaja stepena kristaliničnosti materijala na parametre Mössbauerovog spektra [382,383] ukazala su na značajno uvećanje ΔE_Q kod slabo iskristalinalih materijala.

6.5 Efekti strukturne neuređenosti u sistemu gvožđe (III) oksida

Rezultati dobijeni primenom tehnika SQUID magnetometrije i Mössbauer spektroskopije neosporno potvrđuju postojanje kolektivnog stanja i neravnotežne spinske dinamike na niskim temperaturama u sistemu nanočestičnog gvožđe oksida. Analiza ponašanja termoremanentne magnetizacije u slučaju primene različitih polja hlađenja ukazala je kolektivno ponašanje u osnovi indukovano postojanjem jakih magnetnih interakcija između čestičnih magnetnih momenata. Sa druge strane, doprinos strukturne, a posledično i spinske, neuređenosti pojavi SSG stanja se ne može zanemariti. U amorfizovanom nanočestičnom uzorku gvožđe oksida, odstupanje od stehiometrije, neuređenost položaja atoma i veza unutar nanočestica modifikuje izmenske interakcije među atomskim spinovima, što može narušiti dugodometno magnetno uređenje. Pojava magnetne frustracije (frustracije u izmenskim interakcijama) utiče na povećanje efektivne energije anizotropije [12], što objašnjava merene vrednosti koercitivnog polja i remanentne magnetizacije. U razmatranju uticaja spinske neuređenosti, teorijska pretpostavka formiranja magnetnih momenata čestica kroz kolinearno uređenje unutar čestičnih spinova nije validna, pa se i interpretacija merenih fenomena mora zasnivati na drugačijim teorijskim pretpostavkama i modelima.

Efekte simultanog uticaja dipolarnih međučestičnih interakcija i spinske neuređenosti na magnetno ponašanje sistema amorfizovanih nanočestica hematita nije jednostavno eksperimentalno razlučiti. Nastavak ovog istraživanja trebalo bi usmeriti na sintetisanje uzoraka sa zanemarljivim međučestičnim interakcijama, što se može postići razblaživanjem nanočestica amorfizovanog hematita u nemagnetnoj matrici. To bi omogućilo razumevanje uticaja međučestičnih interakcija i spinske neuređenosti, koji simultano doprinose anizotropiji, na taj način određujući magnetno ponašanje ispitivanog sistema.

7. Zaključak

Eksperimentalno istraživanje predstavljeno u okviru ove doktorske disertacije izvedeno je u cilju razumevanja kolektivnog SSG magnetnog ponašanja i neravnotežne dinamike magnetnih momenata u jako interagujućim nanočestičnim sistemima. Za razliku od neinteragujućih nanočestičnih sistema, ove sisteme karakteriše spora magnetna relaksacija i pojava specifičnih relaksacionih fenomena, poput starenja i memorijskih efekata na niskim temperaturama. Magnetni relaksacioni fenomeni proučavani su u dve grupe nanočestičnih materijala, u manganitima i oksidima gvožđa.

Nanočestični sistem $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LCMO) sintetisan je postupkom mehanohemijskog mlevenja smeše odgovarajućih oksida. Ovom metodom dobijeni su uzorci sa značajnim stepenom aglomeracije čestica, koji su mogli poslužiti kao dobar model jako interagujućeg nanočestičnog sistema. Sa druge strane, na izbor metode sinteze uticala je i činjenica da su magnetne osobine nanočestičnih manganita sintetisanih mehanohemijskim mlevenjem još uvek nedovoljno proučene. Primenom rendgenske difrakcije potvrđeno je formiranje jedinstvene faze LCMO ortorombične strukture (prostorna grupa Pnma) i procenjena je veličina kristalita $102.9(1) \text{ \AA}$ ($\sim 10 \text{ nm}$). Transmissionom elektronskom mikroskopijom potvrđena je aglomeracija dobro iskristalisanih nanočestica srednjeg dijametra 9 nm .

Nanočestični sistem gvožđe oksida Fe_2O_3 sintetisan je termalnom dekompozicijom nanočestičnog gvožđe oksalata $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$, prethodno pripremljenog metodom mikroemulzije. Strukturna karakterizacija krajnjeg produkta primenom tehnika XRD i ED ukazala je na formiranje amorfizovane faze Fe_2O_3 , što je potvrđeno praćenjem procesa termalne dekompozicije polaznog prekursora $FeC_2O_4 \times 2(H_2O)$ pomoću metoda termalne analize (TGA/DTA). Analiza TEM mikrografa ukazala je na postojanje specifične morfologije poroznih nanoštapića, srednje dužine 200 nm i dijametra 10 nm .

Magnetna karakterizacija ispitivanih uzoraka izvedena je pomoću SQUID magnetometrije. U slučaju nanočestičnog Fe_2O_3 uzorka korišćena je i tehnika Mössbauerove spektroskopije kao lokalna magnetna proba. Ovom metodom praćena je magnetna relaksacija u širokom intervalu temperatura.

Merenja zavisnosti magnetizacije uzoraka od temperature $M(T)$ i primenjenog magnetnog polja $M(H)$ izvedena su u širokom intervalu temperatura $2 - 300 \text{ K}$ i u različitim magnetnim

poljima (do $\pm 5 T$). AC susceptibilnost je merena u intervalu frekvencija oscilujućeg polja 0.1 – 1000 Hz. Magnetno relaksacioni eksperimenti podrazumevali su merenje promene magnetizacije uzorka sa vremenom u intervalu 0 – 10^4 s. Ispitivanje neravnotežnih kolektivnih fenomena starenja, podmlađivanja i memorijskih efekata izvedeno je primenom specifičnih eksperimentalnih procedura u uslovima niskih temperatura i slabih primenjenih magnetnih polja, u magnetnom polju jednosmerne (DC) i naizmjenične (AC) struje. U analizi eksperimentalnih podataka korišćene su različite aproksimacije i teorijski modeli. Zbog nepostojanja teorijskih pristupa koji bi adekvatno opisali dinamiku magnetnih momenata u jako interagujućim nanočestičnim sistemima, u interpretaciji rezultata često su primenjivani postojeći modeli razvijeni za spinska stakla.

Na osnovu rezultata merenja i njihove analize izvedeni su opšti zaključci koji se odnose na magnetno ponašanje ispitivanih nanočestičnih sistema:

- Merenja magnetizacije u funkciji temperature i AC susceptibilnosti za različite frekvencije AC polja (Odeljci 5.2.1, 5.2.2 i 6.3.1), nedvosmisleno su ukazala na postojanje značajnih međučestičnih interakcija u ispitivanim nanočestičnim sistemima pri uslovima niskih temperatura ($T < T_g$) i slabih primenjenih magnetnih polja ($H \lesssim 500 Oe$ za LCMO sistem i $H \lesssim 1000 Oe$ za Fe_2O_3 sistem).
- Pouzdana eksperimentalna potvrda postojanja niskotemperaturnog kolektivnog SSG stanja dobijena je u eksperimentima vezanim za efekat magnetnog starenja pri relaksaciji ZFC magnetizacije kao i merenjima ZFC/FC memorijskih efekata (Odeljci 5.3.1.4, 5.3.2 i 6.3.4).
- U ovom neravnotežnom stanju obrtanje magnetnih momenata je međusobno uslovljeno, što utiče na pojavu spore magnetne relaksacije eksperimentalno opservirane u merenjima relaksacije TRM i ZFC magnetizacije. Eksperimentalne krive $M_{ZFC}(t)$ i $M_{TRM}(t)$ merene na LCMO i Fe_2O_3 sistemima uspešno su opisane primenom Palmerovog modela, originalno razvijenog za opis spore relaksacije magnetizacije u spinskim staklima (Odeljci 5.3.1.3 i 6.3.2).
- Efekti magnetnog starenja i podmlađivanja sistema uočeni su u izvedenim cikličnim eksperimentima i merenjima TRM i ZFC relaksacije magnetizacije, što je ukazalo na jaku zavisnost magnetnog ponašanja sistema od magnetotermalne istorije. Analiza efekta starenja merenog pri TRM relaksaciji u oba ispitivana sistema ukazala je da relaksacioni procesi u istim primenjenim uslovima na različit način doprinose

povećanju magnetizacije. Za LCMO sistem određen je porast magnetizacije za $\sim 8\%$ tokom $t_w = 3600$ s na $T = 30$ K i u magnetnom polju $H = 300$ Oe, dok je ovaj porast za Fe_2O_3 sistem u istim eksperimentalnim uslovima iznosio $\sim 30\%$. Detaljnom analizom je pokazano da ovaj eksperimentalno dobijeni rezultat u velikoj meri odstupa od predikcija statističkog modela za neinteragujuće i slabo interagujuće nanočestične sisteme. U tom smislu je zaključeno da je za opis kompleksne kolektivne dinamike magnetnih momenata u jako interagujućim nanočestičnim sistemima neophodno adaptirati modele razvijene za sisteme spinskih stakala (Odeljak 6.3.2). Ciklični eksperimenti izvedeni na LCMO su ukazali da pojava magnetnog starenja i memorijskih fenomena zavisi od temperaturnog koraka ΔT korišćenog u cikličnom eksperimentu. Eksperimentalni rezultati interpretirani su u okviru droplet modela (Odeljak 5.3.3).

- Iako je kolektivno ponašanje jako interagujućih nanočestičnih sistema veoma slično ponašanju magnetno neuređenih masivnih materijala (spinskih stakala), detaljna analiza AC susceptibilnosti primenom Cole-Cole modela je ukazala na određene različitosti. U poređenju sa spinskim staklima, nanočestične SSG sisteme karakterišu značajno duže vremenske skale relaksacionih procesa (karakteristična vremena relaksacije magnetnih momenta $\tau_c \sim 10^{-2} - 10^3$ s u opsegu merenih temperatura), postojanje široke, temperaturni zavisne distribucije relaksacionih vremena, kao i manje izraženo usporavanje magnetnih relaksacija pri prolasku kroz temperaturu zamrzavanja T_g (Odeljak 5.2.2.2).
- Proučavanje uticaja primenjenog magnetnog polja na relaksaciju TRM magnetizacije pokazalo je da se povećanjem jačine primenjenog polja raspodela energetske barijere pomera ka nižim energijama, odnosno da se primenom jakih polja efekat međučestičnih interakcija u ovim materijalima može skoro u potpunosti suzbiti. Krive $M_{TRM}(t)$ za Fe_2O_3 sistem su merene za polja hlađenja 0.03 T, 1 T i 3 T (Odeljak 5.3.1.2). U slučaju LCMO sistema iste krive su računate za slabija primenjena polja hlađenja ($20 - 500$ Oe), Odeljak 6.3.3. Potvrđeno je da u slučaju slabih primenjenih polja tokom hlađenja, međučestične interakcije određuju inicijalnu konfiguraciju magnetnih momenata nanočestica, definišući na taj način relaksaciono ponašanje magnetizacije. Uočeno ponašanje magnetizacije u oba ispitivana sistema je sasvim suprotno od ponašanja dobro proučenih neinteragujućih nanočestičnih sistema, u kojima evolucija magnetizacije ne zavisi od polja hlađenja.

- Analiza merene relaksacije ZFC magnetizacije za različita vremena čekanja ($t_w = 0$ s i $t_w = 3600$ s) omogućila je određivanje brzine relaksacije sistema (magnetna viskoznost S), odnosno ekstrahovanje raspodele energetske barijere na različitim temperaturama. Sa druge strane, otkrivanje načina promene raspodele tokom vremena doprinelo je razumevanju relaksacionih procesa magnetnih momenata tokom starenja sistema (Odeljak 5.3.1.6). Poznavanje i mogućnost predviđanja relaksacionog ponašanja magnetizacije od ključne je važnosti za razvoj mogućih primena ovih nanočestičnih materijala.

Analiza i interpretacija eksperimentalnih rezultata u ovom istraživanju bazirana je na korišćenju teorijskih aproksimacija i modela, originalno razvijenih za opis magnetnih relaksacionih fenomena u sistemima spinskih stakala. Ovaj pristup pokazao se adekvatnim u opisu magnetnog ponašanja nanočestičnih $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ i Fe_2O_3 sistema, koje je u velikoj meri određeno postojanjem jakih dipolarnih interakcija između nanočestičnih momenata.

Iako je razumevanje neravnotežnih relaksacionih fenomena u SSG sistemima od velikog potencijalnog interesa kako sa teorijskog, tako i sa stanovišta mogućih primena, osnovni fizički mehanizmi još uvek nisu u potpunosti shvaćeni. Kompleksnost istraživanja jako interagujućih nanočestičnih sistema ogleda se u postojanju velikog broja parametara koji određuju njihovo ponašanje, što otežava adekvatno teorijsko modelovanje. Sa druge strane, mali broj sintetisanih uzoraka sa jednoznačno određenim osobinama predstavlja ograničavajući faktor u sistematskim eksperimentalnim istraživanjima magnetnog ponašanja SSG sistema.

U tom smislu, predstavljeno sveobuhvatno eksperimentalno istraživanje relaksacionih fenomena u jako interagujućem $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sistemu predstavlja doprinos trenutnim pokušajima da se razume niskotemperaturno, spinskim staklima slično ponašanje u nanočestičnim manganitima.

U slučaju nanočestičnog Fe_2O_3 sistema zaključeno je da pored dipolarnih međučestičnih interakcija, strukturna neuređenost u velikoj meri utiče na magnetno ponašanje sistema. Kako simultani uticaj ovih efekata nije jednostavno eksperimentalno razlučiti, nastavak ovog istraživanja trebalo bi usmeriti na sintetisanje uzoraka amorfizovanog gvožđe oksida sa zanemarljivim međučestičnim interakcijama, kontrolisanim razblaživanjem nanočestica u nemagnetnoj matrici.

Literatura

1. L. Néel, *Ann Geophys.* **5**, 99 (1949)
2. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **228**, 664 (1949)
3. W. F. Brown, Jr., *J. Appl. Phys.* **30**, 130 S (1959)
4. W. F. Brown, Jr., *J. Appl. Phys.* **34**, 1319 (1963)
5. W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963)
6. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. London Ser. A* **240**, 599 (1948)
7. A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E. E. Fullerton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R157 (2002)
8. V. Singh V, V. Banerjee, M. Sharma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 245006 (2009)
9. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167 (2003)
10. C. C. Berry, A. S. G. Curtis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R198 (2003)
11. P. Tartaj, M. del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R182 (2003)
12. *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles* ed. D. Fiorani, Springer Science, New York, 2005.
13. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283-494 (1997)
14. *Ferromagnetic materials*, vol 3, E. P. Wohlfarth, ed., North-Holland, Amsterdam, 1982
15. *Science and Technology of Nanostructured Materials*, G. C. Hadjipanayis, R. W. Siegel eds., Plenum Press, New York, 1991.
16. *Relaxation phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*, W. Haase, S. Wrobel eds., Berlin: Springer, 2003.
17. *Magnetic properties of fine particles*, J. L. Dormann, D. Fiorani eds., North-Holland, Amsterdam, 1992
18. C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955); C. P. Bean, I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **27**, 1448 (1956)
19. C. P. Bean, J. D. Livingstone, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 S (1959)
20. *Fundamental Properties of Nanostructured Materials*, D. Fiorani, G. Sberveglieri, eds., World Scientific, 1994.
21. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, California, 1972.
22. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, New York, 1999.
23. K. J. Standley, *Oxide magnetic materials*, Oxford, Clarendon Press, 1962; A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains*, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
24. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, New York, 2000.
25. L. Néel, *J. Phys. Radium* **15**, 225 (1954)

26. J. Crangle, Solid State Magnetism, Van Nostrand Rweinhold, New York, 1991.
27. D. Mattis, Theory of magnetism, Springer, 1985.
28. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York, 1953.
29. C. Tannous, J. Gieraltowski, Eur. J. Phys. **29**, 475 (2008)
30. A. Aharoni, Phys. Rev. B **46**, 5434 (1992)
31. A. Aharoni, Phys. Rev. B **135**, A447 (1964)
32. W. T. Coffey, P. J. Cregg, Yu. P. Kalmykov, Adv. Chem. Phys. **83**, 263 (1993)
33. L. Bessais, L. Ben Jaffel, J. L. Dormann, J. Magn. Magn. Mater. **104-107**, 1565 (1992)
34. L. Bessais, L. Ben Jaffel, J. L. Dormann, Phys. Rev. B **45**, 7805 (1992)
35. W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, J. L. Dormann, Yu. P. Kalmykov, E. S. Massawe, J. T. Waldron, Phys. Rev. E **49**, 1869 (1994)
36. W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, J. L. Dormann, Yu. P. Kalmykov, E. S. Massawe, J. T. Waldron, J. Magn. Magn. Mater. **127**, L254 (1993)
37. A. Aharoni, Phys. Rev. **177**, 793 (1969)
38. H. Pfeiffer, Phys. Stat. Sol. A **122**, 377 (1990)
39. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev. **106**, 446 (1957)
40. W.F. Brown, Phys. Rev. **105**, 1479 (1957)
41. A. Aharoni, S. Shtrikman, Phys. Rev. **109**, 1522 (1958)
42. A. Aharoni, J. Appl. Phys. **75** (10), 5891 (1994)
43. S. Goolaup, N. Singh, A.O. Adeyeye, V. Ng, M.B.A. Jalil, Eur. Phys. J. B **44**, 259 (2005)
44. I. Einstein, A. Aharoni, Phys. Rev. B **14**, 2078 (1976)
45. H. B. Braun, J. Appl. Phys. **76**, 6310 (1994)
46. S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Inc., New York, 2001
47. P. Jonsson, Adv. Chem. Phys. vol. **128**, S. Rice ed., 191 (2004)
48. S. Morup, M. F. Hansen, C. Frandsen, Beilstein J. Nanotechnol. **1**, 182 (2001)
49. H. Inoue, N.Kodama, M.Katsumoto, J. Magn. Magn. Mater. **124**, 213 (1993)
50. S. Shtrikman, E. P. Wohlfarth, Phys. Lett. A **85**, 467 (1981)
51. H. Vogel, Phys. Z. **22**, 645 (1921)
52. G. S. Fulcher, J. Amer. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925)
53. R. W. Chantrell, E. P. Wohlfarth, J. Magn. Magn. Mater. **40**, 1 (1983)
54. J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, J. Phys. C. **21**, 2015 (1988)
55. C. Bellouard, I. Mirebeau, M. Hennion, Phys. Rev. **53**, 5570 (1996)
56. P. Prene, E. Tronc, J. P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Nogues, J. L. Dormann, D. Fiorani, IEEE Trans. Magn. **29**, 2658 (1993)
57. S. Morup, E. Tronc, Phys. Rev. Lett. **72**, 3278 (1994)
58. H. Pfeiffer, R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. **120**, 203 (1993)

59. D. Kechrakos, K. N. Trohidou, Phys. Rev. B **58**, 12169 (1998)
60. R. W. Chantrell, N. Walmsey, J. Gore, M. Maylin, Phys. Rev. B **63**, 024410 (2000)
61. A. Lyberatos, E. P. Wohlfarth, J. Magn. Magn. Mater. **59**, L1 (1986)
62. G. Parisi, Phys. Rev. Lett. **43**, 1754 (1979)
63. J. Jiang, S. Morup, P. Svedlindh, Proc. ICAME '95, 524 (1996)
64. M. El-Hilo, K. O Grady, R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. **114** (3), 295 (1992)
65. R. G. Palmer, Adv. Phys. **31**, 669 (1982)
66. E. Vincent, Ageing and the glass transition, Lec. Notes Phys. 716, M. Henkel, M. Pleimling, R. Sanctuary eds., Springer, Berlin, 2007.
67. Physics of Magnetic Materials, W. Gorzkowski, H. K. Lachowicz, H. Szymczak eds., World Scientific, Singapore, 1987.
68. S. Morup, Europhys. Lett. **28**, 671 (1994)
69. J. P. Bouchaud, P. G. Zerah, Phys. Rev. B **47**, 9095 (1993)
70. M. El-Hilo, K. O'Grady, J. Popplewell, R.W. Chantrell, N.Y. Ayoub, J. de Phys. Colloq. C8, **49**, 1835 (1988)
71. J. I. Gittleman, B. Abelas, S. Bozowski, Phys. Rev. B **9**, 3891(1974)
72. R. W. Chantrell, N. Ayoub, J. Popplewell, J. Magn. Magn. Mater. **53**, 199 (1985)
73. J. L. Dormann, D. Fiorani, M. El Yamani, Phys. Lett. A **120**, 95 (1987)
74. R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Maylin, Phys. Rev. B **63**, 024410 (2000)
75. J. A. Mydosh, Spin Glasses: an Experimental Introduction, Taylor and Francis, London, 1993.
76. R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Maylin, J. Appl. Phys. **85** (8), 4340 (1999)
77. R. W. Chantrell, E. P. Wohlfarth, Phys. Stat. Sol. A **91**, 619 (1985)
78. E. P. Wohlfarth, J. Magn. Magn. Mater. **39**, 39 (1983)
79. M. El-Hilo, K. O' Grady, R. W. Chantrel, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 359 (1995)
80. L. Néel, Rev. Mod. Phys. **25**, 293 (1953)
81. J. F. Liu, S. M. Pan, H. L. Luo, D. L. Hou, X. F. Nie, IEEE Trans. Magn. **26**, 2643 (1990)
82. K. O' Grady, IEEE Trans. Magn. **26**, 1870 (1990)
83. M. El-Hilo, K. O' Grady, J. Popplewell, J. App. Phys. **69** (8), 5133 (1991)
84. K. Binder, A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986)
85. R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **53**, 10, 958 (1984)
86. R.V. Chamberlin, G. Mozurkewich, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **52**, 10, 867 (1984)
87. R. Hoogerbeets, W. Luo, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **55**, 1, 111 (1985)
88. M.D. Mukadam, M.S. Yusuf, P. Sharma, S.K. Kulshreshtha, G.K. Dey, Phys. Rev. B **72**, 174408 (2005)
89. D.K. Lottis, R.M. White, E. Dan Dahlberg, Phys. Rev. Lett. **67**, 3, 362 (1991)
90. M. Thakur, S. Majumdar, S. Giri, A. Bhaumik, M. Nandi, H. Nakamura, H. Kobayashi, T. Kohara, J. Phys. Condens. Matter **20**, 295228 (2008)

91. A. Labarta, O. Iglesias, Ll. Barcells, F. Badia, Phys. Rev. B **48**, 10240 (1993)
92. O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta, Ll. Barcells, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 399 (1995)
93. J. J. Prejean, J. Souletie, J. Phys. (Paris) **41**, 1335 (1990)
94. M. Garcia del Muro, X. Batlle, A. Labarta, Phys. Rev. B **59**, 21, 13584 (1999).
95. L. C. Sampaio, C. Paulsen, B. Barbara, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 391 (1995)
96. L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad, O. Beckman, Phys. Rev. Lett. **51**, 911 (1983)
97. P. Svedlindh, P. Grandberg, P. Nordblad, L. Lundgren, H. S. Chen, Phys. Rev. B **35**, 268 (1987)
98. Ph. Refregier, E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J. Phys. (les Ulis) **48**, 1533 (1987)
99. L. Lundgren, P. Svedlindh, O. Beckman, J. Magn. Magn. Mater. **25**, 33 (1981)
100. L. Lundgren, P. Svedlindh, O. Beckman, J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 1349 (1981)
101. L. Lundgren, P. Nordblad, P. Svedlindh, O. Beckman, J. Appl. Phys. **57**, 1, 3371 (1985)
102. P. Nordblad, L. Lundgren, L. Sandlund, J. Magn. Magn. Mat. **54-57**, 185 (1986)
103. J. Mattsson, P. Granberg, P. Nordblad, L. Lundgren, R. Loloee, R. Stubi, J. Bass, J.A. Cowen, J. Magn. Magn. Mat. **104-107**, 1623 (1992)
104. E. F. Kneller, F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. **39**, 656 (1963)
105. P. Gaunt, Phil. Mag. **17**, 263 (1968)
106. H. Pfeiffer, Phys. Stat. Sol. A **118**, 295 (1990)
107. A. H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, John Wiley&Sons, New York, 1965.
108. J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, J. Phys. C **21**, 2015 (1988)
109. J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, D. Fiorani, P. Cherkaoui, M. Nogues, Phys. Rev B **53**, 14291 (1996)
110. S. B. Slade, L. Gunther, F. T. Parker, A. E. Berkowitz, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 661 (1995)
111. D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. Williams, M. El-Hilo, K. O'Grady, J. Magn. Magn. Mater. **125**, 345 (1993)
112. Y. Zhou, C. Rigaux, A. Mycielski, M. Menant, Phys. Rev. B **40**, 8111 (1989)
113. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bodker, S. Morup, Phys. Rev. Lett. **79**, 5154 (1997)
114. T. Jonsson, P. Svedlindh, M. F. Hansen, Phys. Rev. Lett. **81**, 3976 (1998)
115. H. B. G. Casimir, F. K. du Pre, Physica **5**, 507 (1938)
116. R. Kubo, T. Nagamiya, Solid State Physics, McGraw-Hill, Inc. 1969.
117. L. P. Levy, Magnetism and Superconductivity, Texts and Monographs in Physics, Berlin, Springer, 2000.
118. M. B. Fernandez van Raap, F. H. Sanchez, C. E. Rodriguez Torres, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Phys.: Condens.Matter **17**, 6519 (2005)
119. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941)

120. C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. Duynveldt, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **40**, 11243 (1989)
121. R. L. Mössbauer, *Zeitschrift für Physik A* , **151** (2), 124 (1958)
122. S. Morup, J. Dumesic, H. Topsoe, *Applications of Mössbauer spectroscopy*, R. C. Cohen ed., vol. 2 , Academic Press, New York, 1980.
123. S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long ed., vol. 2, Plenum Press, Springer- Verlag, New York, 1987.
124. S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy and its application in materials science*, Department of Physics, Technical University of Denmark (2004.)
125. S. Morup, *Mössbauer Spectroscopy and its application in studies of magnetic nanoparticles*, Department of Physics, Technical University of Denmark (2003.)
126. P. Gutlich, E. Bill, A. Trautwein, *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Heidelberg, 2011.
127. U. Gonser ed., *Mössbauer Spectroscopy*, Topics in Applied Physics vol.5, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1975.
128. D. Dickson, F. Berry, *Mossbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
129. M. Blume, J. A. Tjon, *Phys. Rev* **165**, 446 (1968)
130. H. H. Wickman, G. K. Wertheim, *Chemical Applications of Mossbauer Spectroscopy*, V. I. Goldanskii, R. H. Herber eds., Academic Press, New York, 1968.
131. Niemantswerdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000.
132. A. Maddock, *Mossbauer Spectroscopy, Principles and Applications*, Horwood Publishing, Chichester, 1997.
133. H.R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical methods*, Springer, Heidelberg, 2008.
134. N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mossbauer Spectroscopy*. Chapman&Hall, London, 1971.
135. G. von Eynatten, H. E. Bommel, *Appl.Phys.* **14**, 415 (1977)
136. J. E. Knudsen, S. Morup, *J. Phys. (Paris)* **41**, C1-155 (1980)
137. H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **152**, 345 (1966)
138. A. M. Afanas'ev, E. V. Onishchenko, *Sov. Phys. JETP* **43**, 322 (1976)
139. D. H. Jones, K. K. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986)
140. F. Harmann-Boutron, *Ann. Phys.* **9**, 2856 (1975)
141. W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928)
142. E. Ising, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925)
143. S. F. Edwards, P. W. Anderson, *J. Phys. F* **5**, 965 (1975)
144. V. Cannella, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972)
145. D. Sherrington, S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975)
146. G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1754 (1979)

147. G. Parisi, *J. Phys. A* **13**, 1101 (1980)
148. G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1946 (1983)
149. K. H. Fischer, J. A. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
150. *Spin Glasses and Random Fields*, A. P. Young ed., World Scientific, Singapore, 1997.
151. M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
152. T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 i 58 (1956)
153. K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
154. A. Fert, P. M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1538 (1980)
155. J. J. Prejean, M. J. Joliclerc, P. Monod, *J. Physique* **41**, 427 (1980)
156. L. Bellon, S. Ciliberto, C. Laroche, *Europhys. Lett.* **51**, 551 (2000)
157. V. Normand, S. Muller, J. C. Ravey, A. Parker, *Macromolecules* **33**, 1063 (2000)
158. E. L. Papadopoulou, P. Nordblad, P. Svedlindh, R. Schoneberger, R. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 173 (1999)
159. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995)
160. H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4332 (1999)
161. K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, A. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 754 (1988)
162. K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, A. Ito, *Phys. Rev. B* **43**, 8199 (1991)
163. R. N. Bhatt, A. P. Young, *Phys. Rev. B* **37**, 5606 (1988)
164. N. Kawashima, A. P. Young, *Phys. Rev. B* **53**, R484 (1996)
165. L. P. Levy, *Phys. Rev. B* **38**, 4963 (1988)
166. B. Leclercq, C. Rigaux, A. Mycielsky, M. Menant, *Phys. Rev. B* **47**, 6169 (1993)
167. J. A. Olive, A. P. Young, D. Sherrington, *Phys. Rev. B* **34**, 6341 (1986)
168. H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5421 (1998)
169. D. Petit, L. Fruchter, I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207206 (2002)
170. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York, 1972.
171. S. K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Addison-Wesley Publishing, New York, 1976.
172. M. Suzuki, *Pro. Theor. Phys.* **58**, 1151 (1977)
173. S. Chikazawa, T. Saito, T. Sato, Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 335 (1979)
174. A. J. Bray, M. A. Moore, *Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics*, J. L. van Hemmen, I. Morgenstern eds., Springer, Berlin, 1986.
175. D. S. Fisher, D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1601 (1986)
176. D. S. Fisher, D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **38**, 386 (1988)

177. D. S. Fisher, D. A. Huse, Phys. Rev. B **38**, 373 (1988)
178. J. P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, E. Vincent, Phys. Rev. B **65**, 024439 (2001)
179. M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro, Spin Glass Theory and Beyond, Lecture Notes in Physics, vol. 9, World Scientific, Singapore, 1987.
180. P. Jonsson, H. Yoshino, P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **89**, 097201 (2002)
181. Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter, J.-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan, J. Dalibard eds., EDP Sciences; Springer-Verlag 2003.
182. L. C. A. Struik, Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier, Amsterdam, 1978.
183. J. O. Anderson, J. Mattsson, P. Svedlindh, Phys. Rev. B **46**, 8297 (1992)
184. H. Yoshino, K. Hukushima, H. Takayama, Phys. Rev. B **66**, 064431 (2002)
185. K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud, P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **81**, 3243 (1998)
186. J.H. van Santen, G.H. Jonker, Physica **16**, 599 (1950)
187. G.H. Jonker, J.H. van Santen, Physica **16**, 337 (1950)
188. V. M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften **21**, 477, (1926); Goldschmidt, V. Geochemistry. Oxford University Press, 1958.
189. Handbook of Magnetism and Advanced magnetic materials, H. Kronmuller, S. Parkin, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
190. J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Mixed-valence manganites, Advances in Physics **48** (2), 167 (1999).
191. A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, Nature **373**, 407 (1995)
192. Physics of Manganites, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti eds., Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
193. C. Zener, Phys. Rev. **81** (3), 403 (1951)
194. P. W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. **100** (2), 675 (1953)
195. P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118** (1), 141 (1960)
196. J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, Phys. Rev. Lett. **75** (21), 3910 (1995)
197. K. Yosida, Theory of Magnetism, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
198. A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74** (25), 5144 (1995)
199. J. B. Goodenough, J. B., Phys. Rev. **100**, 564 (1995)
200. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, Science **264**, 413 (1994)
201. Y.H. Li, F. Damay, L.F. Cohen, K.A. Thomas, A.K.M. Hossain, J.L. MacManus-Driscoll, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 747 (2001)
202. P. Murugavel, T.W. Noh, J.G. Yoon, J. Appl. Phys. **95**, 2536 (2004)

203. K. Dörr, J.M. De Teresa, K.H. Müller, D. Eckert, T. Walter, E. Vlakhov, K. Nenkov, L. Schultz, *J. Phys.: Condens. Mat.* **12**, 7099 (2000)
204. E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)
205. J. Burgy, A. Moreo, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097272 (2004)
206. A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999)
207. N.D. Mathur, P.B. Littlewood, *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001)
208. K.H. Ahn, T. Lookman, A.R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004)
209. G.C. Milward, M.J. Calderon, P.B. Littlewood, *Nature* **433**, 607 (2005)
210. P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R.S. Freitas, L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000)
211. J.C. Loudon, N.D. Mathur, P.A. Midgley, *Nature* **420**, 797 (2002)
212. S. J. L. Billinge, Th. Profen, V. Petkov, J. L. Sarrao, S. Kycia, *Phys. Rev. B* **62**, 1203 (2000)
213. M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999)
214. L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002)
215. P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002)
216. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance- The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer- Verlag, New York, 2002.
217. E. Dagotto, H. Takashi, A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1-153 (2001)
218. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley VCH, Verlag, Weinheim, 2003.
219. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory- Preparation and Characterization*, Wiley VCH, Verlag, Weinheim, 2000.
220. R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 27 (2001)
221. H. Braun, K. J. Gallagher, *Nature* **240**, 13 (1972)
222. H. Forestier, G. Guillot-Guilbin, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **199**, 720 (1934)
223. R. Schrader, G. Buttner, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **320**, 220 (1963)
224. E. Tronc, C. Cheneac, J. P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* **139**, 93 (1998)
225. W. H. Bragg, *Nature* **95**, 561 (1915)
226. W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X-rays and crystal structure*, G. Bell and Sons, London, 1918.
227. S. Nishikawa, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo* **8**, 199 (1915)
228. E. Wolska, U. Schwertmann, *Z. Kristallogr.* **189**, 223 (1989)
229. G. Hagg, *Z. Physik. Chem. Abt.* **29**, 95 (1935)
230. B. N. Figgis, *Introduction to ligand fields*, Interscience Publishers, 1966.
231. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1990.

232. Iron in soils and clay minerals, J. W. Stucki, B. A. Goodman, U. Schwertmann eds., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1988.
233. F. Bodker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Morup, *Am. Phys. Soc.* **61**, 6826 (2000)
234. U. Meisen, H. Kathrein, *J. Imag. Sci. Techn.* **44**, 508 (2000)
235. L. Néel, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948)
236. J. M. D. Coey, D. Khalafalla, *Phys. Stat. Sol. A* **11**, 229 (1972)
237. J. P. Jolivet, E. Tronc, *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 688 (1988)
238. T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
239. I. Dezsi, J. M. D. Coey, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 681 (1973)
240. Peter Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
241. High-energy ball milling, *Mechanochemical processing of nanopowders*, M. Sopicka-Lizer ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2010.
242. *Microemulsions: Properties and Applications*, M. Fanun ed., Surfactant Science Series vol. 144, CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2009.
243. M. A. López-Quintela, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **8**, 137 (2003)
244. P. Kumar, K.L. Mital, *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1999.
245. T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature* **152**, 103 (1943).
246. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids and Surfaces* **5**, 209 (1982)
247. *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, C. Stubenrauch ed., John Wiley and Sons, Oxford, 2009.
248. M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang, *Langmuir* **17**, 3877 (2001)
249. M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang, *Chemistry of Materials*, **13**, 599 (2001)
250. S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **409**, 1020 (2001)
251. C. Tojo, M. C. Blanco, M.A. López-Quintela, M.A, *Langmuir* **14**, 6835 (1998)
252. A. R. Kumar, G. Hota, A. Mehra, K. Khilar, *AIChE Journal* **50**, 1556 (2004)
253. C. Tondre, *Dynamic processes in microemulsions, Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*. Z. Raoul, ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
254. R. P. Bagwe, K. C. Khilar, *Langmuir* **13**, 6432 (1997)
255. H. Kunieda, A. Nakano, M. A. Pes, *Langmuir* **11**, 3302 (1995)
256. S.P. Moulik, B. K. Paul, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **78**, 99 (1998)
257. *Industrial Applications of Microemulsions*, C. Solans, H. Kunieda eds., Surfactant Science Series Vol. 66. Marcel Dekker, New York, 1997.

258. Innovative Subsurface Remediation, Field Testing of Physical, Chemical, and Characterization Technology, M. L. Brusseau, D. A. Sabatini, J. S. Gierke, M. D. Annable eds., ACS Symposium Series 725, Am. Chem. Soc., Washington, 1999.
259. M. J. Lawrence, G. D. Rees, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **45**, 89 (2000)
260. S. Terjarla, *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* **16**, 461 (1999)
261. A. K. Galwey, M. E. Brown, *Thermal Decomposition of Ionic Solids, Studies in physical and theoretical chemistry* 86, Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
262. C. J. Cong, L. Liao, J. C. Li, L. X. Fan, K. L. Zhang, *Nanotechnology* **16**, 981 (2005)
263. M. E. Mendoza, F. Donado, R. Silva, M. A. Perez, J. L. Carrillo, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 927 (2005)
264. K. F. Zhang, X. Z. Sun, G. W. Lou, X. Liu, H. L. Li, Z. X. Su, *Mater. Lett.* **59**, 2729 (2005)
265. V. Rao, A. L. Shashimohan, A. B. Biswas, *J. Mater. Sci.* **9**, 430 (1974)
266. M. Popa, J. M. Calderon-Moreno, D. Crisan, M. Zaharescu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **62**, 633 (2000)
267. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, M. Miglierini, A. Fojtik, *Phys. Stat. Sol. C* **1**, 3583 (2004)
268. V. Carles, P. Alphonse, P. Tailhades, A. Rousset, *Thermochim. Acta* **334**, 107 (1999)
269. Y. Kong, D. Xue, F. Li, *Phys. Stat. Sol. A* **154**, 553 (1996)
270. R. A. Brown, S. C. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 387 (1966)
271. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma, *Cryst. Growth Des.* **4**, 1317 (2004)
272. A. B. Bourlinos, R. Zboril, D. Petridis, *Microporous Mesoporous Mater.* **58**, 155 (2003)
273. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002)
274. M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **16**, 1273 (2006)
275. N. N. Mallikarjuna, B. Govindaraj, A. Lagashetty, A. Venkataraman, *J. Therm. Anal. Calorim.* **71**, 915 (2003)
276. J. J. Bozzola, L. D. Russell, *Electron Microscopy*, Jones and Bartlett Publishers Inc., Boston, 1992.
277. J. P. Heath, *Dictionary of Microscopy*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2005.
278. S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens, *Scanning and Transmission Electron Microscopy*, W. H. Freeman and Company, New York, 1993.
279. K. G. Lickfeld, *Elektronenmikroskopie*, Eugen Ulmer Publisher, Stuttgart, Germany, 1979.
280. F. Haguenu, P. W. Hawkes, J. L. Hutchison, B. Satiat-Jeunemaître, G. T. Simon, D. B. Williams, *Microscopy and Microanalysis* **9**, 96 (2003).
281. W.H. Bragg, W.L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. London* **88**, 428 (1913)
282. B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, 1990.

283. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1956.
284. A. Guinier, X-ray Diffraction, W. H. Freeman, San Francisco, 1963.
285. R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, New York, 1993.
286. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, P. J. Haines ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
287. The SQUID Handbook, Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID systems, J. Clarke, A. I. Braginski eds., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
288. F. London, Superfluids, Wiley, New York, 1950.
289. B. S. Deaver, W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. **7**, 43 (1961)
290. R. Doll, M. Nabauer, M. Phys. Rev. Lett. **7**, 51 (1961)
291. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
292. B. D. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962)
293. J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **11**, 200 (1963)
294. R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, J. E. Mercereau, Phys. Rev. Lett. **12**, 159 (1964)
295. Introduction to AC susceptibility, Quantum Design, Application Note, www.qdusa.com
296. M. I. Youssif, A. A. Bahgat, I. A. Ali, Egypt. J. Sol. **23** (2), 231 (2000)
297. T. Zak, Y. Jiraskova, Surf. Interface Anal. **38** (4), 710 (2006)
www.ipm.cz/group/emp/confita.html
298. R. Laiho, E. Lahderanta, J. Salmien, K. G. Lisunov, V. S. Zakhvalinskii, Phys. Rev. B **63**, 094405 (2001)
299. V. Markovich, I. Fita, A. Wasniewski, G. Jung, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, G. Gorodetsky, Phys. Rev. B **81**, 134440 (2010)
300. F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, Phys. Rev. Lett. **93**, 167206 (2004)
301. R. S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias, L. F. Cohen, Phys. Rev. B **64**, 144404 (2001)
302. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998)
303. R. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lahderanta, P. Petrenko, J. Salmien, V. N. Stamov, V. S. Zakhvalinskii, J. Phys.:Condens. Matter. **12**, 5751 (2000)
304. S. Karmakar, B. K. Chaudhuri, C. L. Chan, H. D. Yang, J. Appl. Phys. **108**, 113916 (2010)
305. V. Spasojevic, A. Mrakovic, M. Perovic, V. Kusigerski, J. Blanusa, J. Nanopart. Res. **13**, 763 (2011)
306. M. Perovic, A. Mrakovic, V. Kusigerski, J. Blanusa, V. Spasojevic, J. Nanopart. Res. **13**, 6805 (2011)
307. M. Perovic, A. Mrakovic, V. Kusigerski, J. Blanusa, V. Spasojevic, Mater. Chem. Phys. **136**, 196 (2012)

308. M. Perovic, V. Kusigerski, V. Spasojevic, A. Mrakovic, J. Blanusa, M. Zentkova, M. Mihalik, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 165001 (2013)
309. J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, H. Kachkachi, J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 23 (1999)
310. P. Jonsson, M. F. Hansen, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **61** (2), 1261 (2000)
311. M. Suzuki, S. I. Fullem, I. S. Suzuki, L. Wang, C. J. Zhong, *Phys. Rev. B* **79** (2), 024418 (2009)
312. M. Sasaki, P. E. Jonsson, H. Takayama, H. Mamiya, *Phys. Rev. B* **71** (10), 104405 (2005)
313. W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67** (19), 2721 (1991)
314. L. Tauxe, *Paleomagnetic Principles and Practice*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
315. Ha. M. Nguyen, D. H. Manh. L. V. Hong, N. X. Phuc, Y. D. Yao, *J. Kor. Phys. Soc.* **52** (5), 1447 (2008)
316. T. Sato, P. Nordblad, *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1326 (2001)
317. C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. Duynveldt, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1780 (1988)
318. H. Maletta, W. Zinn, *Spin Glasses in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 12, K. A. Geschneider, L. Eyring eds., Amsterdam: North- Holland, 1989.
319. O. Petravic, S. Sahoo, Ch. Binek, W. Kleemann, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Phase Transit.* **76**, 367 (2003)
320. M. Hagiwara, *J. Magn. Magn. Mater.* **177**, 89 (1998)
321. L. E. Wegner, *Heidelberg Colloquium on Spin Glasses*, Berlin: Springer, 1983.
322. T. Saito, A. Suto, S. Takenaka, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1319 (2004)
323. J. J. Baalbergen, T. S. Ong, A. J. van Duynveldt, J. C. Verstelle, *J. de Phys. Colloq.* **49** C8, 1065 (1988)
324. D. Brankovic, V. Jokanovic, B. Babic-Stojic, Z. Jaglicic, D. Lisjak, D. Kojic, *J. Phys. Cond. Matter.* **21**, 095303 (2009)
325. D. Huser, A. J. van Duynveldt, G. J. Nieuwenhuys, J. M. Mydosh, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 3697 (1986)
326. D. Martinez-Blanco, P. Gorria, A. Fernandez-Martinez, M. J. Perez, G. J. Cuello, J. A. Blanco, *J. Alloys Compd.* **509** S, S397 (2011)
327. S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 013001 (2009)
328. P. Jonsson, M. F. Hansen, P. Svenlindh, P. Nordblad, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1315 (2001)
329. D. Niebieskikwiat, J. Tao, J.M. Zuo, M.B. Salamon, *Phys. Rev. B* **78**, 014434 (2008)
330. L. Lundgren, P. Nordblad, P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **34**, 11, 8164 (1986).

331. P. Nordblad, P. Svedlindh, L. Lundgren, L. Sandlund, *Phys. Rev. B* **33**, 1, 645 (1986)
332. M.M. Cruz, J.V. Pinto, R.C. da Silva, E. Alves, R. Gonzales, M. Godinho, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e776 (2007)
333. M.M. Ibrahim, S. Darwish, M.S. Seehra, *Phys. Rev. B* **51** (5), 2955 (1995)
334. X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002)
335. O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta, L.I. Barcells, *Z. Phys. B* **100**, 173 (1996)
336. O. Iglesias, A. Labarta, *Comp. Mat. Sci.* **25**, 577 (2002)
337. L.I. Barcells, O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **55**, 14, 8940 (1997)
338. X. Zhang, J.M. Hernandez, J. Tejada, R.F. Ziolo, *Phys. Rev. B* **54**, 6, 4101 (1996)
339. M. Garcia del Muro, X. Batlle, A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 26 (2000)
340. M. Garcia del Muro, X. Batlle, A. Labarta, J.M. Gonzales, M.I. Montero, *J. Appl. Phys.* **81**, 11, 7427 (1997)
341. D. Pajic, K. Zadro, R.E. Vanderberghe, I. Nedkov, *J. Magn. Magn. Mater.* **281**, 353 (2004)
342. C. Djurberg, J. Mattsson, P. Nordblad, *Europhys. Lett.* **29**, 2, 163 (1995)
343. R. Mathieu, P. Jonsson, D.N.H. Nam, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **63**, 092401 (2001)
344. R. Mathieu, M. Hudl, P. Nordblad, *J. Phys. Int. Conf. on Magnetism* **200**, 032042 (2010)
345. H. Mamiya, I. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **81**, 8, 4733 (1997)
346. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 251 (1999)
347. J.O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **56**, 21, 13983 (1997)
348. R. Prozorov, Y. Yeshurun, T. Prozorov, A. Gedanken, *Phys. Rev. B* **59** (10), 6956 (1999)
349. P.E. Jonsson, J.L. Garcia-Palacios, M.F. Hansen, P. Nordblad, *J. Mol. Liq.* **114**, 131 (2004)
350. F. Luis, F. Petroff, J.M. Torres, L.M. Garcia, J. Bartolomé, J. Carrey, A. Vaures, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 21, 217205 (2002)
351. S. Morup, F. Bodker, P.V. Hendriksen, S. Linderorth, *Phys. Rev. B* **52**, 1, 287 (1995)
352. C.A. Cardoso, F.M. Araujo- Moreira, V.P.S. Awana, E. Takayama-Muromachi, O.F. de Lima, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Phys. Rev. B* **67**, 020407 (2003)
353. P. Nordblad, P. Svedlindh, L. Sandlund, L. Lundgren, *Phys. Lett. A* **120**, 9, 475 (1987)
354. T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 401 (1995)
355. F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, E. Vincent, *Europhys. Lett.* **18**, 7, 647 (1992)
356. P. Sibani, K.H. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2853 (1989)
357. E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.P. Bouchaud, L. Cugliandolo, *Complex Behaviour of Glassy Systems, Lecture Notes in Physics vol 492*, M. Rubi ed., Springer, Berlin, 1996.
358. M. Continentino, A.P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **34**, 1, 471 (1986)
359. K. Biljakovic, J.C. Lasjaunias, P. Monceau, F. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 13, 1512 (1989)
360. R. Mathieu, P. E. Jönsson, P. Nordblad, H. A. Katori, A. Ito, *Phys. Rev. B* **65**, 012411 (2001)

361. L. Berthier, J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. B **66**, 054404 (2002)
362. Y. Sun, M. B. Salamon, K. Garnier, R. S. Averbach, Phys. Rev. Lett. **91**, 167206 (2003)
363. R. K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X. X. Zhang, Phys. Rev. B **72**(1), 014416 (2005)
364. J. Hammann, M. Lederman, M. Ocio, R. Orbach, E. Vincent, Physica A **185**, 278 (1992)
365. E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, F. Lefloch, Philos. Mag. B **71**, 647 (1995)
366. W. Andra, H. Nowak, Magnetism in Medicine, Wiley-VCH: Berlin, Germany, 1998.
367. U. Hafeli, W. Schutt, J. Teller, M. Zboraski, Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Plenum Press: New York, 1997.
368. T. Jonsson, P. Nordblad, P. Svedlindh, Phys. Rev. B **57** (1), 497 (1998)
369. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, J. Tucek, R. Muller, O. Schneeweiss, Phys. Stat. Sol. C **1**,12, 3710 (2004)
370. L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, J. Phys. Chem. B **111**, 4003 (2007)
371. E. De Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, Phys. Rev. B **65**, 144416 (2002)
372. J. Vargas, C. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, Physica B **320**, 178 (2002)
373. R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. De Biasi, D. Fiorani, J. Magn. Mater. **266**, 233 (2003).
374. X. Batlle, M. Garcia del Muro, J. Tajeda, H. Pfeiffer, P. Gornert, E. Sinn, J Appl Phys **74** (5), 3333 (1993)
375. H. Pfeiffer, W. Schuppel, Phys Stat. Sol. A **119**, 259 (1990)
376. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J. L. Stanger, G. Concas, G. Spano, Chem. Mater. **10**, 495 (1998)
377. S. Morup, C. Frandsen, F. Bodker, S. N. Klausen, K. Lefmann, P-A. Lindgard, M. F. Hansen, Hyper. Int. **144-145**, 347 (2002)
378. Y. Zhao, C. W. Dunnill, Y. Zhu, D. H. Gregory, W. Kockenberger, Y. Li, W. Hu, I. Ahmad, D.G. McCartney, Chem. Mater. **19**, 916 (2007)
379. Q. Liu, V. Barrón, J. Torrent, H. Qin, Y. Yu, Phys. Earth. Planet. Inter. **183**, 387 (2010)
380. M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas, A. Bunde, Phys. Rev. B **67**, 024416 (2003)
381. J. M. D. Coey, Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971)
382. E. Murad, U. Schwertmann, Mineral. Mag. **48**, 507 (1984)
383. J. M. D. Coey, J. de Phys. Colloq. C6 **12** (35), 89 (1974)

Biografija autora

Marija Perović je rođena 27.01.1980. u Požarevcu. Diplomirala je 2006. godine na Fizičkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na smeru Teorijska i eksperimentalna fizika, sa prosečnom ocenom 9,00 u toku studija, odbranivši diplomski rad pod nazivom „Magnetne osobine nanočestičnog hematita“. Od 2006. godine radi kao saradnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije. Angažovana je na više projekata Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije. U periodu 2006-2009. godine bila je angažovana na INCO-WBC projektu u okviru Evropskog FP-6 programa, tokom kog je provela 2 meseca na stručnom usavršavanju iz oblasti Mössbauerove spektroskopije u Institutu za fiziku materijala, Akademije nauka u Brnu, Češka republika. U svom dosadašnjem radu Marija Perović ima 10 radova objavljenih u međunarodnim časopisima.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија М. Перовић

број индекса 5/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Магнетне релаксације и меморијски ефекти у интерагујућим наночестичним манганитима и оксидима гвожђа

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

Потпис докторанда

У Београду, 27.05.2013. године

Марија Перовић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марија Перовић

Број индекса 5/2007

Студијски програм Физика кондензованог стања материје

Наслов рада Магнетне релаксације и меморијски ефекти у интерагујућим
наночестичним манганитима и оксидима гвожђа

Ментор Др. Војислав Спасојевић

Потписани/а Марија Перовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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.

Потпис докторанда

У Београду, 27.05.2013. године

Марија Перовић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Магнетне релаксације и меморијски ефекти у интерагујућим наночестичним манганитима и оксидима гвожђа

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____ 27.05.2013. године _____

Шаруна Стевоћ

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.