

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Ana Đ. Mraković

**SINTEZA, STRUKTURA I MAGNETNE
OSOBINE NANOČESTIČNOG LANTAN-
KALCIJUM MANGANITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

Mentori:

1. **dr Jovan Blanuša**, viši naučni saradnik
Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Beograd

2. **dr Nikola Cvjetičanin**, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Članovi komisije:

1. **dr Vojislav Spasojević**, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Beograd

2. **dr Ljiljana Damjanović**, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Datum odbrane:

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije ostvarena su kroz projekat „Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala“ (2006-2010) Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj.

Doktorska teza realizovana je u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta „Vinča“ pod rukovodstvom dr Jovana Blanuše, višeg naučnog saradnika Instituta „Vinča“. Jovanu se najiskrenije zahvaljujem što je pre svega prihvatio da bude mentor ove doktorske disertacije. Zahvalna sam mu i na velikom strpljenju, znanju i veštinama koje je nesebično delio sve ove godine i podršci koja mi je pružena tokom izrade ovog rada.

Dr Vojislavu Spasojeviću rukovodiocu projekta i šefu laboratorije se zahvaljujem na ukazanoj prilici da u okviru projekta koji vodi realizujem ovu doktorsku tezu. Takođe, zahvaljujem mu se na iniciranju istraživanja vezanom za mehanohemijsko dobijanje nanočestičnog lantan-kalcijum manganita i pomoći u tumačenju magnetnih merenja vezanim za ovaj uzorak.

Dr Nikoli Cvjetićaninu, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, zahvaljujem se što je prihvatio da bude mentor ove doktorske disertacije kao i na svim sugestijama i savetima koje mi je pružio. Takođe bih želela da se zahvalim i dr Ljiljani Damjanović vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na korisnim savetima i podršci.

Naročitu zahvalnost dugujem Mariji Perović, najbližem saradniku u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije na spremnosti da pomogne u svakom trenutku i brojnim diskusijama. Vladanu Kusigerskom, naučnom savetniku Instituta „Vinča“ i saradniku laboratorije želela bih da se zahvalim na stručnoj pomoći i savetima.

Pored toga, želela bih da se zahvalim i svim meni dragim ljudima na podršci i razumevanju: Vladici, Tetki, Mili i Ivanu, Ani i Bari, Ani Barfield, Ivi, Spaletu i Vidosavi, Ani Anastasijević, Miši, Ceci, Duletu i Dijani koja je uvek verovala u mene.

*Mom dragom deda Mići,
koji je uvek bio tu za mene.*

Sinteza, struktura i magnetne osobine nanočestičnog lantan-kalcijum manganita

Apstrakt

U ovom radu predstavljani su rezultati ispitivanja strukturnih, mikrostrukturnih i magnetnih osobina nanočestičnog mešovito manganovog oksida sastava $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijenog primenom dveju različitih metoda sinteze: mehanohemijske sinteze i modifikovane sinteze samorasprostrućim talasom sagorevanja (SHS). Karakterizacija sintetisanih uzoraka izvršena je pomoću rendgenske difrakcije, transmisione elektronske mikroskopije i SQUID magnetometrije. Rendgenostrukturna analiza pokazala je da su uzorci dobijeni na oba načina jednofazni i da kristališu u prostornoj grupi *Pnma* (ortorombična distorzija perovskitne strukture O' tipa).

Primenom mehanohemijske metode sinteze dobijen je sistem koji se odlikuje značajnim mikronaprežanjem, velikom magnetnom anizotropijom i postojanjem neuređenog površinskog sloja čija debljina iznosi ~ 30 % ukupnog dijametra čestice. Kao posledica aglomeracije čestica praha u uzorku su prisutne međučestične interakcije (dipol-dipol), što je potvrđeno opsežnim magnetnim merenjima. Ustanovljeno je da će, zavisno od eksperimentalnih uslova, sistem ispoljavati ili kolektivno spinsko ponašanje analogno stanju super-spinskog stakla ($T_p \leq 46 \text{ K}$, $H \leq 500 \text{ Oe}$) ili superparamagnetno ponašanje.

Velika pažnja posvećena je razvoju modifikovane sinteze SHS, sa ciljem da se obezbedi jednostepeni postupak za dobijanje nanočestičnih čvrstih rastvora visoke kristaliničnosti. Ovaj postupak je uspešno primenjen za dobijanje predmetnog oksida u nanočestičnoj formi. Nanočestice praha $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintetisanog modifikovanom SHS metodom odlikuju se visokim stepenom kristaliniteta bez prisustva amornog sloja na površini i relativno uzanom raspodelom čestica po veličini (12-35) nm. Na osnovu analize magnetnih merenja utvrđeno je da ovako dobijeni materijal istovremeno ispoljava osobine koje su karakteristične i za masivne i za nanočestične sisteme, što je rezultat spoja visokog stepena kristaliničnosti sa jedne, i male veličine čestica sa druge strane. Ponašanje magnetizacije u zavisnosti od temperature pruža jake indikacije za prisustvo međučestičnih interakcija i u ovom uzorku.

Synthesis, structure and magnetic properties of nanosized lanthanum-calcium manganite

Abstract

This thesis presents the results of the investigation of structural, microstructural and magnetic properties of nanosized mixed manganite samples with composition $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, obtained by using two different methods of synthesis: mechanochemical synthesis and modified self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and SQUID magnetometry. The structural analysis of XRD data showed that both samples are single phase and crystallize within O' type of orthorhombic perovskite structure (space group $Pnma$).

The sample obtained by mechanochemical treatment exhibits significant microstrain, high magnetic anisotropy and the existence of a disordered layer on the particle surface whose thickness amounts 30 % of a particle diameter. Due to particle agglomeration, a certain degree of interparticle interactions (dipolar) within the sample are present, which was confirmed by comprehensive set of magnetic measurements. It was found that, depending on the experimental conditions, the system will exhibit collective behavior which corresponds to super-spin glass state ($T_p \leq 46$ K, $H \leq 500$ Oe) or superparamagnetic behavior.

In order to provide a single-step process for the synthesis of nanoparticle solid solutions with high crystallinity, special attention was paid to development of appropriate modification of SHS synthesis. This procedure was successfully applied for obtaining the subject oxide in the nanoparticle form. Nanoparticles of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder synthesized by a modified SHS method are found to be highly crystalline without the presence of an amorphous surface layer and to have relatively narrow particle size distribution (12-35) nm. The analysis of magnetic measurements showed that the so obtained material exhibits interesting mixture of bulk- and nano-characteristics, originating from the combination of high crystallization degree and small particle size. Temperature dependence of magnetization indicates the presence of interparticle interactions in this sample.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Sinteza i fizičke osobine nanočestičnih manganita retkih zemalja.....	5
2. 1. Kristalna struktura mešovutih manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	5
2. 1. 1. Fizičke osobine mešovutih manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	10
2. 2. Sinteza nanočestičnih čvrstih rastvora $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	12
2. 2. 1. Mehanohemijska sinteza.....	12
2. 2. 2. Sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja.....	15
3. Strukturne karakteristike i magnetizam nanočestičnih sistema.....	19
3. 1. Analiza strukture i mikrostrukture nanočestica.....	19
3. 1. 1. Difrakcioni eksperiment.....	19
3. 1. 2. Ritveldova metoda.....	21
3. 1. 3. Analiza mikrostrukture nanočestica na osnovu rendgenske difrakcije....	25
3. 2. Magnetne karakteristike nanočestičnih sistema.....	31
3. 2. 1. Magnetne interakcije.....	31
Izmenska interakcija.....	31
Superizmena.....	31
Dvojna izmena.....	33
3. 2. 2. Magnetizam nanočestičnih sistema.....	34
Magnetna anizotropija.....	35
Superparamagnetizam.....	37
Stanje spinskog stakla.....	41
Efekti međučestičnih interakcija.....	42
4. Eksperimentalne metode.....	46
4. 1. Planetarni mlin Fritsch Pulverisette 7.....	46
4. 2. Difraktometar za polikristale - Brag - Brentanova fokusirajuća geometrija...47	

4. 3. Elektronska mikroskopija.....	49
Transmisioni elektronski mikroskop (TEM).....	49
4. 4. SQUID magnetometer.....	49
5. Rezultati i diskusija.....	52
5. 1. Nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen mehanohemijским tretmanom.....	52
5. 1. 1. Sinteza.....	56
5. 1. 2. Rendgenostruktorna analiza i TEM mikroskopija.....	56
5. 1. 3. Magnetna karakterizacija.....	60
5. 2. Nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen modifikovanom SHS metodom.....	74
5. 2. 1. Sinteza i transmisiona elektronska mikroskopija.....	77
5. 2. 2. Utačnjavanje kristalne strukture i mikrostrukture $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	81
5. 2. 3. Magnetne osobine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	84
Mogućnosti daljeg razvoja modifikovane SHS sinteze.....	89
6. Zaključak.....	93
7. Literatura.....	97

1. Uvod

Predmet rada ove doktorske disertacije odnosi se na primenu i modifikaciju određenih metoda sinteze nanočestičnog mešovitog manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (u daljem tekstu LCMO), kao i na ispitivanje njihovog uticaja na morfologiju, kristalnu strukturu i magnetne osobine tako dobijenog nanočestičnog materijala.

LCMO je jedan od najznačajnijih članova familije perovskita na bazi mangana i retkih zemalja. Mešoviti manganiti lantana i kalcijuma ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 < x < 1$) predmet su opsežnog izučavanja već više od dve decenije zahvaljujući fenomenima kao što su orbitalno uređenje (eng. *orbital ordering*), prostorno uređenje gustine naelektrisanja (eng. *charge ordering*), fazna separacija i kolosalna magnetootpornost. Svoje specifične fizičke osobine ovi materijali duguju postojanju mešovite valence mangana $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, koja nastaje kao posledica očuvanja elektroneutralnosti sistema prilikom delimične zamene jona La^{3+} sa Ca^{2+} u kristalnoj rešetki. Njeno postojanje dovodi do niza interesantnih pojava koje karakterišu mešovite okside lantana i kalcijuma u celom opsegu koncentracija, što rezultuje i njihovim izuzetno bogatim faznim dijagramom. Predmetni oksid sa odabranim odnosom lantana i kalcijuma 0.7/0.3 spada u najznačajniji i najintenzivnije proučavani deo faznog dijagrama koji je poznat, između ostalog, i po pojavi tzv. kolosalne magnetootpornosti.

Težište istraživanja u ovom radu stavljeno je na pitanje sinteze, kako zbog njenog neposrednog uticaja na morfologiju i fizičke osobine nanočestica, tako i zbog toga što sinteza mešovitog oksida LCMO u nanočestičnoj formi predstavlja netrivialan problem. Dok u slučaju stehiometrijskih jedinjenja postoji mogućnost širokog izbora sofisticiranih metoda sinteze u tačnoj fazi (mikroemulzija, Pechinni metod, sol-gel, polimerne matrice itd.), sinteza nanočestičnih čvrstih rastvora poput LCMO uključuje i određene ograničavajuće faktore koji u velikoj meri otežavaju njihovu primenu. Naime, sinteza čvrstih rastvora u nanočestičnom obliku mora istovremeno da zadovolji najmanje dva, u osnovi oprečna zahteva za:

- sprečavanjem rasta čestica, i
- neophodnom količinom energije za difuziju jona koji konkurišu za istu kristalografsku poziciju (homogenizaciju čvrstog rastvora).

Prvi zahtev je trivijalan i vezan je za sintezu nanočestičnih materijala uopšte. Drugi zahtev, međutim, odnosi se na obezbeđenje energije neophodne za difuziju jona (u ovom slučaju lantana i kalcijuma) u kristalu, što znači da je bar u jednoj etapi sinteze potrebno obezbediti uslove za reakciju u čvrstom stanju. To podrazumeva postizanje dovoljno visokih temperatura, reda 10^3 °C, i stoga znatno redukuje izbor primenljivih metoda sinteze.

Pored pomenutih opštih, postoje i ograničavajući faktori specifični za sam materijal, a jedan od najvažnijih ogleda se u mogućoj nestehiometriji kiseonika, koja je prateći problem sinteze svih mešovitih manganita kalcijuma i lantana. Njen uticaj na fizičke osobine mešovitih manganita je dvojak. Prvo, odstupanje od nominalne stehiometrije kiseonika ekvivalentno je elektronskom ili šupljinskom dopiranjju materijala, što menja definisani balans u mešovitoj valenci mangana i tako direktno utiče na provodne i magnetne osobine. Drugo, dolazi do promena u parametrima kristalne strukture tj. promene dužine i uglova međuatomskih veza, što dovodi i do promene intenziteta i prirode izmenschkih interakcija koje određuju magnetno ponašanje ovih materijala. Problem stehiometrije kiseonika u praksi se eliminiše produženim žarenjem u atmosferi kiseonika, na temperaturi iznad 1000 °C, ali takav tretman iz očiglednih razloga nije poželjan u sintezi nanomaterijala jer doprinosi rastu čestica.

S obzirom na navedena ograničenja, primena većine metoda sinteze u tečnoj fazi u izvornom obliku moguća je samo u vrlo ograničenom obimu. Osnovni razlog za to leži u nemogućnosti da se, suprotno slučaju stehiometrijskih jedinjenja, nanočestice čvrstih rastvora dobiju direktnom reakcijom u tečnoj fazi (tj. na način koji bi principski odgovarao toj grupi metoda). Umesto toga, čvrsti rastvor dobija se tek u procesu naknadnog žarenja, i po cenu gubitka upravo onih kvaliteta zbog kojih su pomenuti metodi dizajnirani, kao što su precizno definisani oblik ili dimenzije čestice.

Najpopularnije metode sinteze nanočestičnih čvrstih rastvora, uključujući i LCMO, danas se uglavnom baziraju na principima termalne dekompozicije, sinteze sagorevanjem i, manjim delom, mehanohemije. Njihova zajednička crta sastoji se u predaji visoke (toplotne ili mehaničke) energije smeši polaznih komponenti, koja se intenzivno vrši u toku kratkog vremenskog intervala. Ova grupa metoda ne omogućava isti stepen kontrole nad rastom i oblikom čestica kao što je to slučaj sa sintezom u tečnoj fazi, ali se odlikuje jednostavnošću, efikasnošću i velikim prinosom.

Kao što je to slučaj i sa mnogim drugim magnetnim materijalima, fizičko ponašanje LCMO takođe dobija sasvim novu dimenziju sa smanjenjem veličine kristala ispod neke kritične granice tj. sa prelaskom u domen nanočestičnih materijala. Redukovana dimenzionalnost i površinski efekti dovode do promene u osnovnim parametrima magnetnih interakcija ali i do niza kvalitativno novih pojava, kao što su: superparamagnetizam, uređenje tipa spinskog stakla (eng. *spin-glass*), magnetna fazna separacija u okviru čestice usled površinskih defekata (tzv. *core-shell* model), izmenske interakcije na granicama faza unutar čestice (eng. *exchange bias*) i interakcije između čestica. Koja od nabrojanih stanja će karakterisati dati nanomaterijal, zavisice od više faktora - dimenzije čestica, stepena kristalizacije, njihove morfologije i mikrostrukturnih osobina (gustina i tip strukturnih defekata, unutrašnja mikronaprezanja). Svi ti parametri direktno zavise od načina pripreme, tj. uslova sinteze.

Aktivnosti koje su preduzete u okviru izrade ove disertacije obuhvataju oblasti mehanohemijske sinteze i metoda sagorevanja. Najveća pažnja bila je posvećena modifikaciji tzv. sinteze samorasprostrućim talasom sagorevanja u čvrstoj fazi ili skraćeno SHS (eng. *self-propagating high temperature synthesis*). Rad na modifikaciji SHS postupka je ujedno i prvi pokušaj primene jedne sasvim nove metode u sintezi nanočestičnih manganita, sa veoma ohrabrujućim početnim rezultatima. Drugi važan aspekt ove teme sadržan je u činjenici da procesi mehanohemije i sinteze sagorevanjem daju materijale naglašeno različite morfologije i stepena kristalizacije. Njihova karakterizacija stoga treba da omogući dalji uvid u ulogu i uticaj metoda sinteze na fizičke osobine nanočestičnih manganita.

U drugom poglavlju teze dat je pregled fizičkih osobina i kristalne strukture perovskita svojstvene čvrstim rastvorima iz serije $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 < x < 1$. Prikazane su i osnove metoda sinteze koje su u ovom radu korišćene za dobijanje predmetnog oksida $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ u nanočestičnom obliku, odnosno mehanohemijska metoda i sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja.

Treće poglavlje sadrži osnovne informacije o strukturnim i magnetnim karakteristikama nanočestičnih sistema, sa posebnim osvrtom na predmetni mešoviti manganit. Dat je prikaz difrakcionog eksperimenta i osnova difrakcije x-zraka na polikristalnim i nanočestičnim materijalima uključujući i Ritveldovu profilnu metodu

koja je u ovom radu korišćena za utačnjavanje kristalne strukture i mikrostrukture ispitivanih uzoraka.

U četvrtom poglavlju predstavljene su principi rada eksperimentalnih tehnika koje su korišćene za karakterizaciju uzoraka u ovom radu, dok peto poglavlje sadrži rezultate merenja i diskusiju vezanu za ispitivanje nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintetisanog primenom mehanohemisjskog i SHS postupka, kao i detaljan prikaz postupka sinteze u oba slučaja.

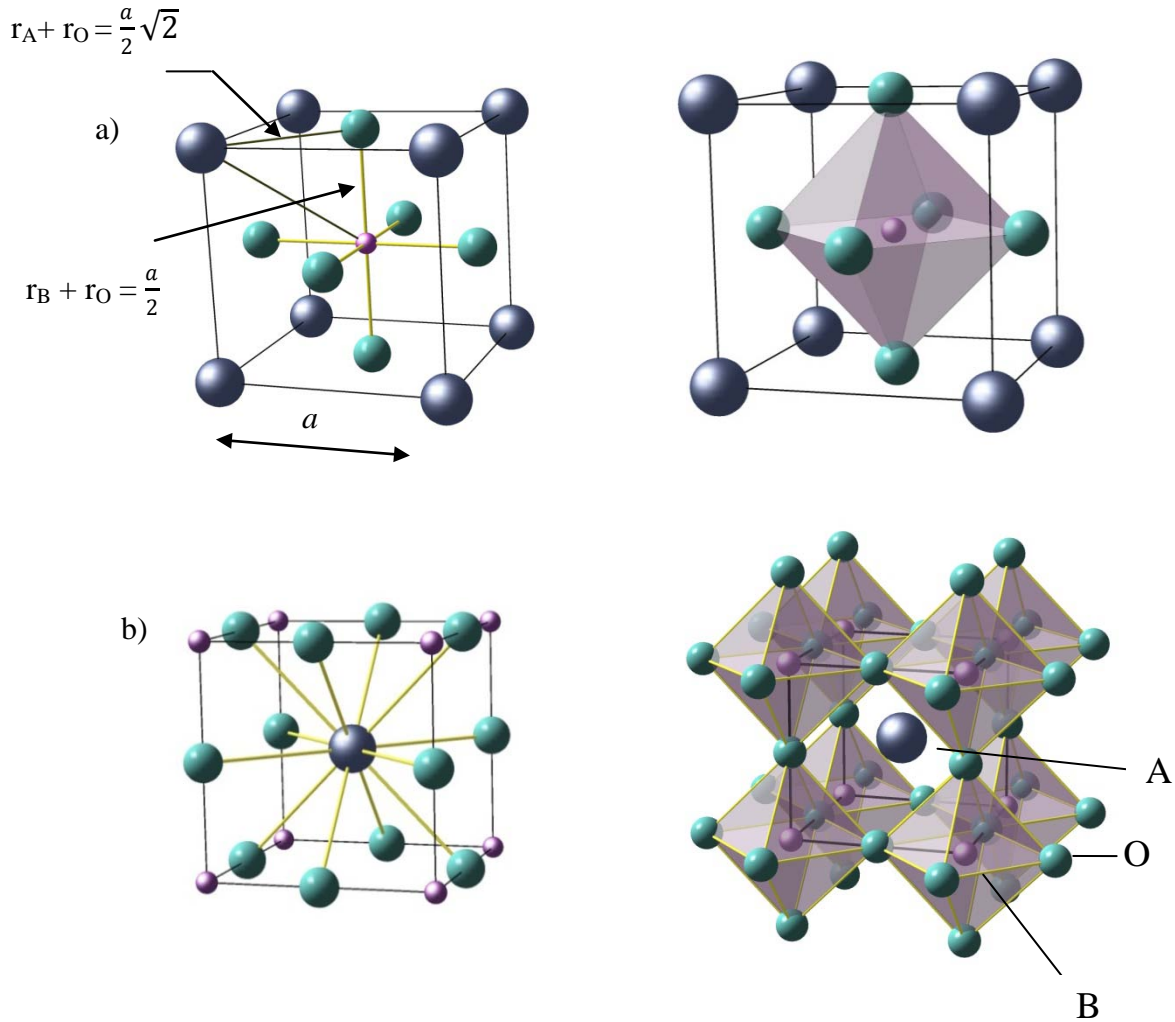
2. Sinteza i fizičke osobine nanočestičnih manganita retkih zemalja

2. 1. Kristalna struktura mešovityh manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Kristalna struktura familije mešovityh $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganita, čiji je važan član proučavan u okviru ove teze, odgovara ortorombičnoj distorziji strukture tipa perovskita. Ovaj tip strukture dobio je naziv prema mineralu perovskitu (CaTiO_3), i prihvaćen je kao zajednički naziv za ekvivalentnu strukturu većeg broja jedinjenja opšte hemijske formule ABX_3 gde se pod oznakama A i B podrazumevaju katjoni (različitog jonskog radijusa), dok X predstavlja halkogeni anjon, najčešće kiseonik. Osnovni oblik strukture perovskita karakteriše se kubnom jediničnom ćelijom (Slika 2.1 a, $a = 3.905 \text{ \AA}$, prostorna grupa $Pm\bar{3}m$) u čijem centru je smešten B-katjon (jon manjeg radijusa), oktaedarski koordinisan sa šest kiseonikovih jona, dok je A-katjon (jon većeg radijusa) raspoređen u rogljevima jedinične ćelije i okružen sa 12 atoma kiseonika (dodekaedarsko okruženje). Ovakav odabir jedinične ćelije pogodan je sa kristalografskog stanovišta. Međutim, sa stanovišta analize fizičkih osobina gde su u centru pažnje orijentacija i eventualna deformacija kiseoničnih oktaedara oko B katjona, pogodnije je odabrati jediničnu ćeliju perovskitne strukture na kojoj se lakše uočavaju kiseonični oktaedri, a koja je prikazana na slici 2.1 b. Ovaj ekvivalentni prikaz dobija se jednostavnom translacijom koordinatnog početka konvencionalne ćelije duž vektora $(1/2, 1/2, 1/2)$, tako da A atomi zauzimaju specijalni kristalografski položaj $(1/2, 1/2, 1/2)$, dok se B katjoni nalaze u kristalografskom položaju $(0, 0, 0)$, u centru kiseoničnih oktaedara takođe prikazanih na slici 2.1 b.

Perovskitna struktura prilagođava se velikom broju elemenata različitih jonskih radijusa. Hemijski sastav ABO_3 može se menjati parcijalnom supstitucijom metalnih katjona pri čemu nastaju čvrsti rastvori kao što su $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ pa čak i $\text{A}_{1-x}\text{A}'_xB_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$. Moguće kombinacije A i B jona u perovskitnim oksidima ograničene su uslovom elektroneutralnosti - suma naelektrisanja katjona A i B mora biti jednaka naelektrisanju kiseoničnog anjona O^{2-} , što je ispunjeno u slučaju $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$ itd. U B mestu najčešće se nalaze elementni prelaznih metala (Ti, Ni, Fe, Co ili

Mn) dok se na A mestu mogu naći jednovalentni, dvovalentni i trovalentni joni metala kao što su: K, Na, Li; Ba, Sr, Ca odnosno Y, La, Pr, Nd, Bi, itd.



Slika 2.1. Alternativne reprezentacije idealne kubne ABO_3 ćelije perovskitne strukture (prostorna grupa $Pm\bar{3}m$, $a = 3.905 \text{ \AA}$) u slučaju kada je A atom raspoređen (a) u rogljevima jedinične (b) u centru jedinične ćelije; sa r_A i r_B označeni su srednji jonski radijusi katjona u A i B položajima, a r_O je jonski radijus kiseoničnog anjona. Slike su konstruisane koristeći program Balls and Sticks [1].

Međutim, većina materijala koji poseduju strukturu perovskita imaće ovaj njen osnovni oblik samo na dovoljno visokoj temperaturi. U većini slučajeva, ispod neke kritične temperature dolazi do naginjanja i/ ili istežanja BO_6 oktaedara, tj. do gubitka kubne simetrije. Od razlike jonskih radijusa A- i B-katjona zavisice u kom smeru se

dešava pomeranje ka nižoj simetriji; konačna struktura može biti tetraedarska, heksagonalna, ortorombična, pa čak i triklinična. Jedan od kriterijuma stabilnosti perovskitne strukture jeste i geometrijski faktor tolerancije (poznat pod nazivom Goldšmitov faktor) koji je definisan relacijom [2]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (2.1)$$

gde su r_A i r_B srednji radijusi jona u A odnosno B položaju a r_O jonski radijus kiseonika. Treba napomenuti da ovo predstavlja samo grubu procenu, budući da perovskiti nisu čisto jonski kristali [3]. Pored toga, vrednost faktora tolerancije zavisiće od vrednosti koja je odabrana za jonski radijus, a koja zavisi od koordinacije i valentnog stanja datog jona [4]. Jonski radijusi nekih jona koji ulaze u sastav manganita retkih zemalja predstavljeni su u tabeli 2.1. U idealnoj kubnoj perovskitnoj strukturi B-O rastojanja jednaka su $a/2$ dok A-O rastojanje iznosi $\sqrt{2}\frac{a}{2}$, gde a predstavlja parametar kubne jedinične ćelije (slika 2.1 a). U ovom slučaju $t = 1$ odnosno $(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Ukoliko katjon koji se nalazi u A položaju ima suviše mali jonski radijus za poziciju koja je 12-ostruko koordinisana (što odgovara slučaju $t < 1$), dolazi do rotacije i naginjanja kiseoničnih oktaedara (ugao B-O-B postaje manji od 180°). Na taj način, kubna perovskitna struktura transformiše se u ortorombičnu ($0.78 < t < 0.9$) odnosno romboedarsku ($0.9 < t < 1$). Ukoliko je $t > 1$, što se dešava kada je jonski radijus katjona u A položaju veći od idealne vrednosti, stabilna struktura odgovaraće heksagonalnoj distorziji perovskitne strukture. Stabilna perovskitna struktura uopšte, javlja se kada je faktor tolerancije u opsegu $0.75 < t < 1.02$.

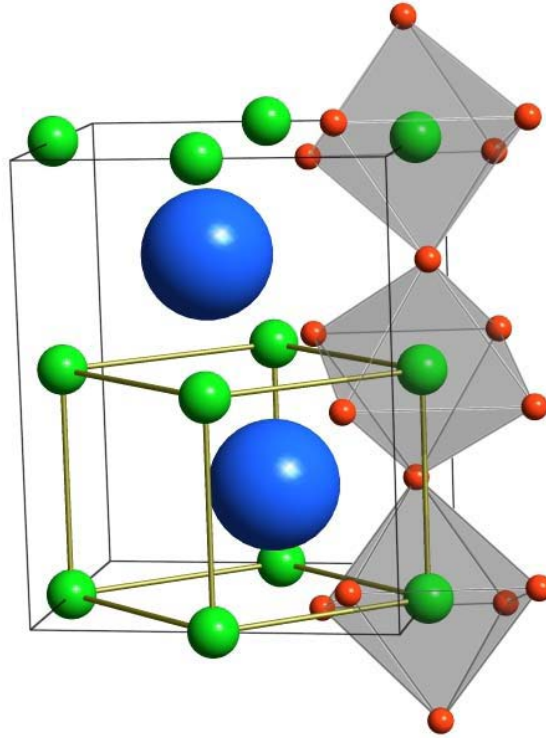
Mešoviti manganiti retkih zemalja spadaju u manganove okside sa mešovitom valencom mangana, opšte formule $\text{Ln}_{(1-x)}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ gde je Ln jon retke zemlje odnosno lantanida (Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , itd.) dok A' može biti jon alkalnog, zemnoalkalnog ili elementa iz grupe ugljenika ($\text{A}' = \text{Na}^+$, K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} itd.). Parcijalna, heterovalentna supstitucija jona A' na mesto R jona u kristalnoj rešetki ima za posledicu pojavu mangana u dva različita valentna stanja $+3/+4$. Supstitucija trovalentnih jona retke zemlje, jednovalentnim alkalnim ili dvovalentnim

zemnoalkalnim jonom ekvivalentna je šupljinskom ili elektronskom dopiranju zbog čega se ovi materijali nazivaju još i dopirani manganiti.

Tabela 2.1. Jonski radijusi nekih jona u manganitima retkih zemalja (nm) [4].

<i>Jon</i>	<i>Koordinacija</i>	<i>Jonski radijus r</i> (nm)
La ³⁺	12	0.136
Na ⁺	12	0.139
K ⁺	12	0.164
Ca ²⁺	12	0.134
Sr ²⁺	12	0.144
Ba ²⁺	12	0.161
Mn ⁴⁺	6	0.053
Mn ³⁺	6	0.0645
O ²⁻	6	0.140

Kod mešovityh La_{1-x}Ca_xMnO₃ manganita jon mangana nalazi se u centru distorziranog kiseoničnog oktaedra (MnO₆ oktaedar), čija orijentacija u prostoru i lokalna distorzija određuju globalnu strukturu jedinjenja, ali i parametre izmenschkih interakcija koje definišu magnetne osobine materijala. Distorzija perovskitne strukture koja u slučaju mešovityh La_{1-x}Ca_xMnO₃ manganita vodi ka ortorombičnoj simetriji (sa parametrima jedinične ćelije a_0 , b_0 i c_0) rezultuje povećanjem osnovne kubne ćelije ($a \approx 3.9 \text{ \AA}$) na takav način da je $a_0 \approx b_0 \approx \sqrt{2}a$ i $c_0 \approx 2a$. Stepem ortorombične distorzije u okviru serije pomenutih čvrstih rastvora varira u zavisnosti od sastava i uglavnom se razlikuju dva tipa ortorombične strukture, u oznaci O (manjeg stepena distorzije) i O' (većeg stepena distorzije) [5].



Slika 2.2. Trodimenzionalni šematski prikaz ortorombične distorzije perovskitne strukture O - tipa (prostorna grupa Pnma). Ortorombičnu distorziju uslovljava rotacija i nagnjanje MnO_6 oktaedara.

U slučaju mešovityh $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganita, O' tip ortorombične strukture za koju je karakteristično $a < c/\sqrt{2} < b$, postepeno se zamenjuje ortorombičnom strukturom O – tipa ($c/\sqrt{2} < a < b$) koja ne podrazumeva Jan-Telerovu distorziju. Jan-Telerova distorzija svojstvena je oktaedarski koordinisanim katjonima sa d^4 elektronskom konfiguracijom kao što je manganov jon Mn^{3+} ($3d^4$). Stoga je prelaz $O' \rightarrow O$ očekivan, budući da srazmerno porastu koncentracije Ca^{2+} jona, raste i koncentracija Mn^{4+} jona. Iako Jan-Telerova distorzija ne narušava globalnu simetriju kristala (opisanu prostornom grupom simetrije Pnma), ona ipak dovodi do lokalne distorzije kiseoničnih oktaedara u čijem se centru nalazi Mn^{3+} jon.

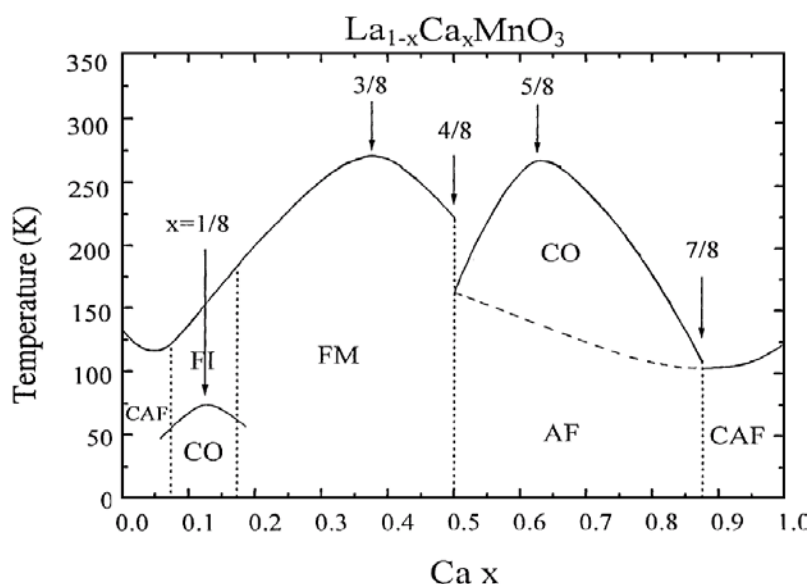
Tabela 2.2. Asimetrična jedinica (minimalan skup atoma potreban za opis strukture ortorombičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ * u okviru prostorne grupe simetrije Pnma). [6]

Jon	Položaj	Atomske pozicije		
		x	y	z
La	4c	-0.0186	0.250	0.4953
Ca	4c	-0.0186	0.250	0.4953
Mn	4b	0	0	0
O(1)	4c	0.5112	0.250	0.5625
O(2)	8d	0.2251	0.0311	0.2793

* $a = 5.4513$ (1), $b = 5.4668$ (1), $c = 7.7008$ (2) Å za O - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

2. 1. 1. Fizičke osobine mešoviti manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Kao što je već istaknuto, serija čvrstih rastvora $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) pokazuje veoma raznovrsne fizičke osobine, koje primarno zavise od koncentracije kalcijuma x , a čiji pregled je dat na uprošćenom faznom dijagramu (Slika 2.3). Kristalna struktura i magnetne osobine mešoviti manganita retkih zemalja sastava $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}' = \text{Ba}, \text{Ca}$ ili Sr) prvi put su opisane 1950. godine u radu Jonkera i van Santena [7]. Oni su utvrdili da su krajnji članovi serije čvrstih rastvora ($x = 0$ i $x = 1$) antiferomagnetni izolatori a da u slučaju $x = 0.3$ jedinjenje ispoljava feromagnetno uređenje. Primećuje se da materijali iz ove grupe mogu imati veliki broj različitih magnetnih uređenja i stanja provodljivosti, kao što su: antiferomagnetno uređenje (AF), ukošeno antiferomagnetno uređenje (eng. *canted antiferromagnetic*, CAF), feromagnetno uređenje (F), prostorno uređenje naelektrisanja (CO), kao i sve njih u kombinaciji sa izolatorskim (I) ili provodnim (M) stanjem. U slučaju da je $x < 0.5$, govorimo o šupljinskom dopiranju, dok je za $x > 0.5$ u pitanju elektronsko dopiranje.



Slika 2.3. Fazni dijagram $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dat u zavisnosti od temperature i koncentracije kalcijuma; Legenda: CAF - ukošeni („canted“) antiferomagnet; FI - feromagnetik-izolator; FM - feromagnetik-metal; CO - charge ordered; AF - antiferomagnet [8].

Gotovo sva pomenuta stanja i uređenja posledica su kompeticije između dva fundamentalno različita tipa izmenschkih interakcija između jona mangana: indirektna izmene ili superizmene (eng. *superexchange*) i dvojne izmene (eng. *double exchange*). Superizmena u ortorombičnim manganitima ima antiferomagnetni karakter i dominantna je u sistemu sa lokalizovanim elektronima. Takva situacija sreće se kod krajnjih članova serije, LaMnO_3 ($x = 0$) i CaMnO_3 ($x = 1$) koji su antiferomagnetni izolatori. Sa druge strane, dvojna izmena koja je u manganitima feromagnetnog karaktera, javlja se u sistemima sa delokalizovanim elektronima, što je upravo stanje kakvo se realizuje u prisustvu mešovite valence mangana.

Sa supstitucijom lantana kalcijumom (samim tim i pojavom parova $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ jona), dolazi do jačanja uticaja dvojne izmene koji dostiže svoj maksimum za $x \approx 0.3$ kada feromagnetno uređenje ostaje stabilno i na temperaturama sve do ispod $T_C \approx 230$ K. Stoga je predmetni mešoviti oksid LCMO ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) predstavnik manganita sa maksimalnim udelom dvojne izmene i ujedno najvećom električnom provodnošću. Upravo ovaj materijal poznat je po otkriću kolosalne magnetootpornosti [9, 10], pojave u kojoj se električna provodnost materijala naglo menja pod uticajem magnetnog polja. U LCMO je prvi put detektovana izuzetno jaka promena električne otpornosti pod uticajem magnetnog polja, koja iznosi i do 100%, i otuda upotreba termina «kolosalna» koja se odnosi na magnetootpornost u ovim materijalima.

2. 2. Sinteza nanočestičnih čvrstih rastvora $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

I pored poznatih teškoća u primeni metoda sinteze u tečnoj fazi za dobijanje nanočestičnih čvrstih rastvora (o kojima je bilo reči u uvodnom poglavlju), ipak su načinjeni malobrojni pokušaji da se iskoriste metode mikroemulzije (voda u ulju) [11, 12], i nešto više njih vezanih za različite varijante sol-gel metode [13-15], s tim što bi se dobijeni produkt izlagao dodatnom termičkom tretmanu. Međutim, ovakav pristup podrazumeva sintezu u najmanje dva koraka, pri čemu prvi korak, koji se odnosi na sintezu u tečnoj fazi, rezultuje samo sintezom prekursora, dok je za konačno dobijanje čvrstog rastvora neophodan dodatni temperaturni tretman. Čvrsti rastvori predstavljaju homogenu kristalnu fazu promenljivog sastava i za njihovo obrazovanje, koje se ostvaruje zamenom jedne vrste atoma u kristalnoj rešetki drugom vrstom, potrebna je velika energija aktivacije koja omogućava jonsku difuziju u čvrstom stanju. Zbog svega navedenog, izbor metoda sinteze za dobijanje čvrstih rastvora u nanočestičnom obliku pa tako i $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sistema usmeren je na metode koje se zasnivaju na predaji visoke energije reaktantima u kratkom vremenskom intervalu. Ove uslove ispunjavaju dve grupe metoda - mehanohemijska sinteza i sinteza sagorevanjem.

2. 2. 1. Mehanohemijska sinteza

Mehanohemijska sinteza predstavlja jednu od savremenih metoda za dobijanje nanomaterijala među koje spadaju i nanočestični čvrsti rastvori. Razmatranje nanočestičnog LCMO dobijenog ovom metodom, atraktivno je iz dva razloga. Najpre, mehanohemijska sinteza je noviji postupak u sintezi nanočestičnih manganita koji se u tu svrhu koristi tek poslednjih desetak godina [16-18], sa još uvek nedovoljno proučenim efektima na morfološke i strukturne, a naročito na magnetne i provodne karakteristike dobijenih materijala. Drugi, ne manje važan, razlog leži u specifičnom načinu sinteze koji daje sasvim drugačije morfološke karakteristike čestica od metoda zasnovanih na termalnom tretmanu.

Mehanohemijska sinteza bazirana je na predaji mehaničke energije smeši polaznih hemijskih komponenti u posebnim reaktorima (mlinovima) različitih tehničkih konstrukcija kao što su vibracioni, atricioni, horizontalni kuglični i planetarni mlinovi [19, 20]. Sinteze rađene u okviru izrade ove teze obavljane su upotrebom planetarnog mlina, koji se inače u praksi najčešće koristi, i u kome se predaja energije smeši prahova

odvija preko sudara sa kuglama i zidovima posuda napravljenih od materijala velike čvrstoće (čelik, cirkonijum-oksidi, volfram-karbid). U zoni sudara, mehanička energija prenosi se na prahove reaktanata izazivajući u njima različite procese [20]: (i) plastične deformacije, (ii) neprekidno lomljenje i aglomeraciju čestica, (iii) stvaranje velikog broja strukturnih defekata, i (iv) lokalno, kratkotrajno povećanje temperature u trenutku udara.

Važnu ulogu u formiranju čvrstih rastvora ima proces (ii) kojim se stvaraju nove, veoma reaktivne, površine sa „sveže“ raskinutim atomskim vezama, a koje se pri tome nalaze u bliskom mehaničkom kontaktu (mehanička aktivacija). Kada se tome dodaju lokalno zagrevanje usled plastičnih deformacija, prisustvo defekata i mala difuziona rastojanja, javljaju se povoljni uslovi za rastvaranje elemenata na graničnim površinama i obrazovanje čvrstih rastvora.

Po definiciji, mehanohemija je grana hemije koja proučava hemijske i fizičko-hemijske transformacije materije do kojih dolazi pod uticajem mehaničke energije [21].

Količina mehaničke energije koja se prenosi sa medijuma za mlevenje na reaktante i efikasnost procesa mlevenja u slučaju planetarnog mlina zavisiće od nekoliko parametara: brzine rotacije nosećeg diska (izražena kao broj obrtaja u minuti, *rpm*), odnosa mase kuglica prema masi praha (eng. ball to powder ratio, BPR), prečnika kuglica, tvrdoće materijala od kojeg su napravljene kuglice i reakcione posude kao i stepena ispunjenosti posude [19]. Svi ovi parametri direktno utiču na strukturu materijala sintetisanih reaktivnim mlevenjem.

Prednost mehanohemijske sinteze je u tome što je to relativno jednostavan proces, u kome se uzorci nanočestičnih čvrstih rastvora mogu dobiti već tokom samo nekoliko časova mlevenja, i to na niskoj (sobnoj) temperaturi. Poznato je i da mehanička aktivacija prahova polazne smeše omogućava sintezu i nekih čvrstih rastvora koje je inače nemoguće dobiti drugim metodama. Mehanohemijska sinteza, međutim, ima i određenih nedostataka. Reaktivno mlevenje po pravilu zahteva velike početne količine materijala, a stohastička priroda samog procesa ne dopušta preciznu kontrolu rasta i morfologije čestica, te materijali dobijeni na ovaj način imaju tipično visok stepen amorfizacije i široku raspodelu veličine čestica. Zbog malih dimenzija kristalita i velike površinske energije dolazi i do velike aglomeracije čestica, što može predstavljati

problem u odnosu na određene primene datog materijala. Na kraju, jedan od ozbiljnih nedostataka jeste i opasnost od kontaminacije materijalom od kojeg su izgrađeni kugle i telo reaktora, a koja postaje tim veća što su veće energija mlevenja i dužina trajanja procesa.

Generalno, sinteza dopiranih manganita lantana mehanohemijskim tretmanom svodi se na reaktivno mlevenje najčešće prostih, binarnih oksida metala koji ulaze u sastav odgovarajućeg mešovito manganita [16, 18], mada se može koristiti i smeša metalnih oksida i karbonata [22, 23] ili smeša hlorida metala uz dodatak natrijum karbonata (Na_2CO_3) [17]. Nekoliko grupa autora razmatralo je mogućnost dobijanja dopiranih manganita lantana u nanočestičnom obliku koristeći različite tipove mlinova i menjajući parametre mlevenja (prečnik i vrstu kuglica i posuda, BPR, brzinu i vreme trajanja mlevenja itd.). Na primer, jednofazni nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ uspešno je sintetisan nakon 3 h reaktivnog mlevenja smeše oksida La_2O_3 , SrO i MnO_2 i Mn_2O_3 u planetarnom mlinu pri rotaciji nosećeg diska od 700 rpm i atmosferskim uslovima [16]. U ovom eksperimentu korišćene su posude (ZrO_2) zapremine 45 cm^3 i kuglice (ZrO_2) od 15 mm u prečniku dok je odnos mase praha reaktanata prema masi kugli iznosio 1:14. U ovom radu merenjem specifične apsorpcije gasova (poroznost materijala) Zhang i saradnici pokazali su da čestice polaznih komponenti tokom mlevenja najpre aglomerišu, ali da nakon početnog formiranja faze manganita i njenog rasta, dolazi do razbijanja nastalih aglomerata i naknadnog usitnjavanja čestica.

Mehanohemijski tretman iskorišćen je i za dobijanje jednofaznih uzoraka $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ u nanočestičnoj formi (čestice prečnika 20 nm) koji su sintetisali Muroi i saradnici [17, 18] pošavši od oksida konstitutivnih metala [18], odnosno odgovarajućih hlorida [17], pomoću vibracionog mlina. U oba slučaja praćena je promena strukture i bazičnih magnetnih osobina sa odgrevanjem pri čemu su došli do zaključka da mlevenje polazne smeše koja se sastoji iz oksida može rezultovati nestehiometrijom kiseonika, čija priroda i veličina zavise od vrste i kombinacije upotrebljenih oksida mangana [18]. Ista grupa autora analizirala je nešto kasnije monofazni $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen reaktivnim mlevenjem odgovarajućih hlorida metala uz dodatak Na_2CO_3 [24], gde je pokazano da se u magnetnom pogledu čestice mogu tretirati u tzv. jezgro-omotač modelu (eng. *core-shell*), sa površinskim slojem čestice u uređenju spinskog stakla i izmenschkom interakcijom između jezgra i omotača (eng. *exchange bias*).

2. 2. 2. Sinteza samorasprostirućim talasom sagorevanja

Termin „sinteza sagorevanjem“ odnosi se na širok spektar metoda u kojima se energija za sintezu nanočestičnih materijala obezbeđuje kratkotrajnim sagorevanjem smeše jedinjenja koja mogu, ali ne moraju, biti istovremeno i deo hemijske reakcije kojom se obrazuje finalno jedinjenje (ili čvrsti rastvor). Ređe se kao sinonim za ovu grupu metoda koristi i termin SHS, ili sinteza samorasprostirućim talasom sagorevanja. Ovakva vrsta sinteze može se izvoditi u uslovima reakcije u čvrstom, tečnom, pa i u gasovitom stanju. Kao goriva se najčešće koriste organske supstance (glicin, limunska kiselina, urea, šećeri, alkoholi, hidrazidi itd.), dok kao oksidanti najčešće služe nitrati onih metala koji istovremeno ulaze i u sastav finalnog jedinjenja.

Verovatno najpoznatija iz ove klase je varijanta SHS metode u tečnoj fazi, odnosno metoda samosagorevanjem rastvora, ili kratko SC (eng. *solution combustion*), čiji je tipični predstavnik tzv. glicin-nitratni postupak [25]. Ovaj proces podrazumeva oksido-redukcionu reakciju (sagorevanje) u rastvoru, između nitrata metala (oksidaciono sredstvo) i glicina kao goriva, koja je inicirana zagrevanjem rastvora do srednjih temperatura (150–200) °C, kada se spontano pali. Razlog za veliku popularnost ove metode nalazi se u jednostavnosti i brzini primene, kao i u tome da se smeša goriva i nitrata primenjuje u obliku rastvora, što omogućava mešanje početnih komponenti na maksimalnom mogućem nivou.

Sa druge strane, činjenica da su proces samozapaljenja i ceo proces sagorevanja stohastičkog karaktera, kao i to da postoji problem sa nehomogenom raspodelom toplote (gradijenta temperature) unutar smeše, često dovodi do toga da finalni produkt nije jednofazan i da je neophodno primeniti dodatni tretman kalcinacije. To svakako doprinosi boljoj kristaliničnosti produkata, ali i favorizuje rast čestica, zbog čega je na ovaj način veoma teško dobiti nanočestice manje od 30 nm. Usled intenzivnog oslobađanja gasova dobijeni nanočestični prahovi su veoma porozni tj. imaju veliku efektivnu površinu, što može biti poželjno u pojedinim vrstama primene. Međutim, ti prahovi se karakterišu i širokom raspodelom čestica po veličini, kao i postojanjem izražene strukturne razuređenosti površinskog sloja.

Pored SC metode, postoje i mnoge druge varijante SHS postupka koje se koriste za sintezu čvrstih rasvora. Jedna od njih, SHS u čvrstoj fazi, sprovodi se na smeši polaznih komponenti u čvrstom stanju (prahu). Ovaj pristup počeo je tek u novije vreme

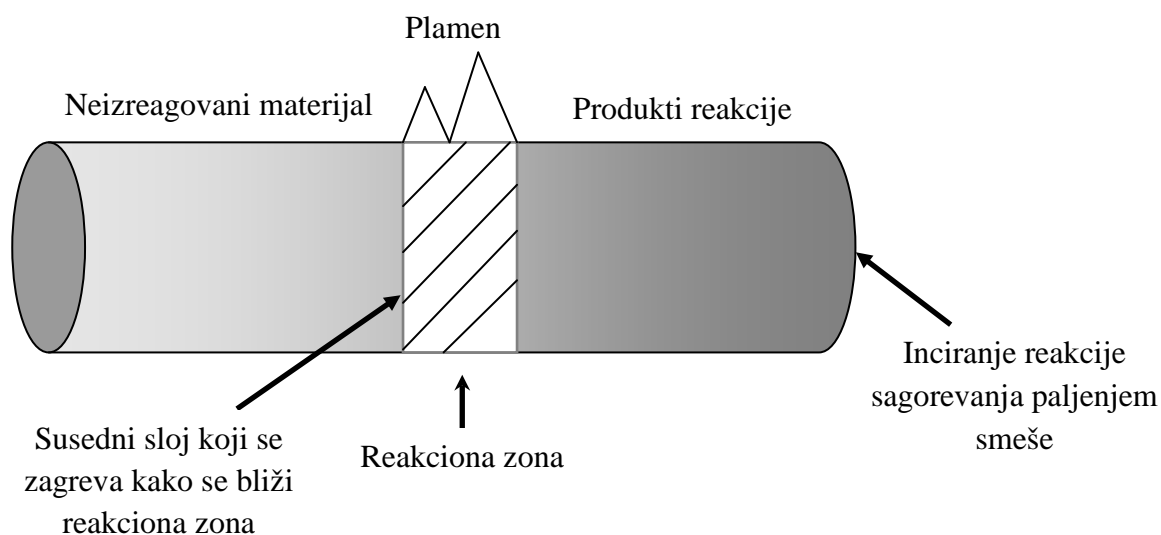
da privlači pažnju istraživača, i to u smeru sinteze nanočestičnih materijala. Naime, SHS metoda u čvrstom stanju (nadalje SHS), izvorno je osmišljena za sintezu onih polikristalnih keramičkih materijala koji se teško mogu dobiti sinterovanjem zbog potrebe za izuzetno visokim temperaturama od preko 2000 °C. Ideja ovakvog SHS postupka se sastojala u varijantama poznate aluminotermijske reakcije [26], u kojoj se oksido-redukциони proces odvija unutar smeše prahova čistog metala i metalnog oksida, uz oslobađanje velike količine toplote. Presovana smeša prahova sagoreva u vidu tablete čije se paljenje sa jednog kraja inicira spoljašnjim izvorom toplote (otvoreni plamen ili užareni strujni provodnik). Pri tome se zona sagorevanja prostire ka drugom kraju tablete konstantnom brzinom, ostavljajući za sobom željene produkte odgovarajuće hemijske reakcije.

Proces sagorevanja karakterišu visoke temperature, velike brzine sagorevanja i kratko vreme reakcije. Visoka temperatura (1000–3000) °C koja obezbeđuje visok stepen čistoće i kristaliniteta produkata, ipak onemogućava da se SHS metod u ovakvom obliku primenjuje za sintezu nanočestičnih materijala. Međutim, pažnju privlače neke njegove osobine kao što su veoma kontrolisan proces paljenja i sagorevanja, tj. upravo one koje predstavljaju slabe tačke SC sinteze. Od skora, postoje pokušaji da se napuštanjem aluminotermijskog koncepta (snižanjem temperature sagorevanja) ova metoda prilagodi sintezi nanočestičnih materijala. Osnovni principi SHS metode i neke dosadašnje modifikacije u smeru sinteze nanočestica su veoma iscrpno prikazani u preglednim radovima A. G. Merzhanova [27, 28] kome se zajedno sa I. P. Borovinskaya i V. M. Shkiro pripisuje otkriće SHS metode 1967. godine i iniciranje sistematskih istraživanja o SHS metodi ispitujući dobijanje karbida, borida, nitrida i silicida.

Dakle, SHS sinteza zasniva se na egzotermnoj, oksido-redukcionoj reakciji (između oksidantna i goriva), koja se nakon lokalne inicijacije (paljenja) jednog kraja heterogene reakcione smeše prostire linearno u vidu samoodrživog talasa sagorevanja. Oksidaciona sredstva (oksidanti) obično su kiseonikom bogata jonska jedinjenja koja se razlažu na srednjim i visokim temperaturama uz oslobađanje kiseonika. U visoko-energijskim smešama najčešće se koriste jedinjenja koja sadrže Cl-O i N-O veze a čijim se razlaganjem oslobađa velika količina kiseonika: amonijum nitrat (NH_4NO_3), kalijum nitrat (KNO_3), kalijum hlorat (KClO_3), kalijum perhlorat (KClO_4), barijum nitrat

(Ba(NO)₃) i drugi. Pored oksidanta, redoks smeša sadrži i drugu komponentu - gorivo (donor elektrona) koja reaguje sa oslobođenim kiseonikom stvarajući odgovarajući oksid uz oslobodanje toplote. Kao goriva najčešće se upotrebljavaju metali (Al, Mg, Fe, Ti), elementi nemetala (B, C, P, S) i organska jedinjenja koja se sastoje od ugljenika, vodonika, kiseonika i ponekad azota (mono- i di-saharidi, karboksilne i aminokiseline, alkoholi itd.). I oksidant i gorivo postaju aktivirani na odgovarajućoj temperaturi koja najčešće odgovara njihovoj temperaturi topljenja. U slučaju organskih goriva koja su u ovom radu korišćena u svrhu sinteze nanočestičnog čvrstog rastvora, proces aktivacije podrazumeva da gorivo dostiže temperaturu kada počinje razlaganje ugljenikovih veza i generisanje slobodnih radikala (atomske/molekulske vrste koje sadrže nesparene elektrone) koji su podložni oksidaciji. Organska goriva počinju da se razlažu na temperaturama u opsegu 200-350 °C i ove temperature su obično niže od tačke topljenja oksidanata koji se koriste u energijskim smešama.

Da bi došlo do paljenja, deo smeše potrebno je zagrejati do temperature samozapaljenja [29] (koja je karakteristična za datu smešu) i koja se definiše kao minimalna temperatura potrebna za pokretanje samorasprostruće egzotermne reakcije. Čvrste komponente koje učestvuju u reakciji sagorevanja izložene su različitim procesima: strukturnim faznim prelazima, topljenju, ključanju i razlaganju komponenti. Pri tome može doći i do formiranja tečnih i gasovitih faza.



Slika 2.4. Proces sagorevanja redoks smeše. [29]

Proces sagorevanja je sam po sebi veoma složen i podrazumeva razvijanje visokih temperatura i prisustvo različitih kratkoživućih visoko-energijskih vrsta. Za proces sagorevanja karakteristično je postojanje reakcione zone koja razdvaja neizreagovani materijal od produkata reakcije i koja se prostire kroz reakcionu smešu (slika 2.4). Proces samorasprostruće, egzotermne reakcije odigrava se upravo u reakcionoj zoni. Toplota koja se oslobađa prilikom sagorevanja oksido-redukcionne smeše podiže temperaturu susjednog sloja neizreagovane reakcione smeše. Ukoliko su evolucija toplote i toplotna provodljivost u sistemu dovoljni da obezbede neophodnu energiju aktivacije za pokretanje reakcije sagorevanja u susjednom sloju, reakcija će nastaviti da se odvija obezbeđujući dodatnu toplotu i šireći se kroz reakcionu smešu.

U okviru izrade ove doktorske teze, jedna od najvažnijih aktivnosti usmerena je u pravcu modifikacije SHS postupka u čvrstoj fazi, koja bi dovela do jednostepenog procesa sinteze nanočestičnih čvrstih rastvora (LCMO) kombinovanjem prednosti SC i SHS varijanti, obezbeđujući maksimalnu homogenizaciju, fleksibilnost u podešavanju temperature i brzine reakcije sagorevanja. Ujedno, ispitivane su i mogućnosti nekih dodatnih podešavanja oksido-redukcionih uslova reakcije i njihovog uticaja na formiranje konačnog produkta.

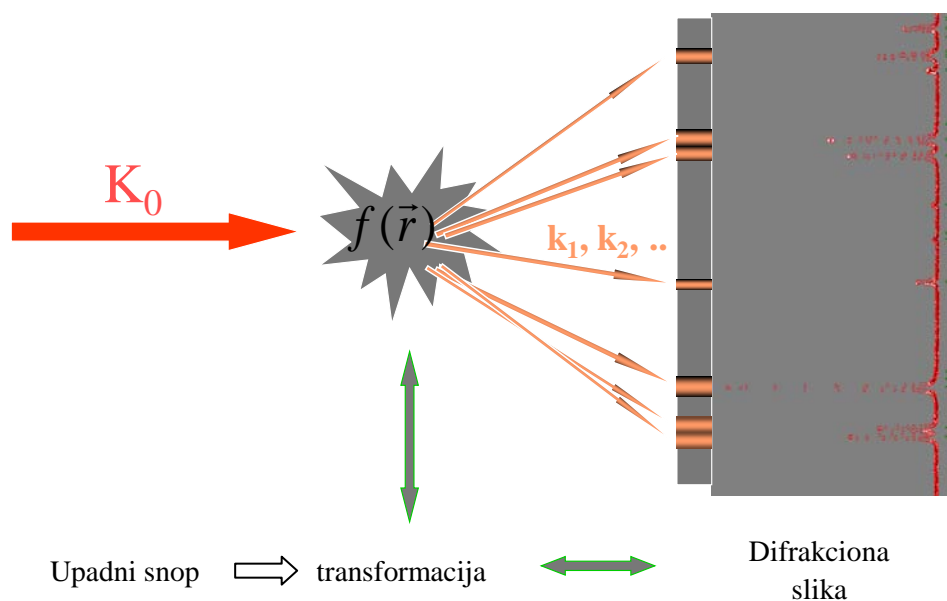
3. Strukturne karakteristike i magnetizam nanočestičnih sistema

3. 1. Analiza strukture i mikrostrukture nanočestica

3. 1. 1. Difrakcioni eksperiment

Osnovne tehnike koje se koriste za određivanje kristalne strukture materijala zasnivaju se na difrakciji fotona, neutrona ili elektrona. S obzirom na to da je za svaku kristalnu supstancu svojstven pravilan-periodičan razmeštaj strukturnog motiva u prostoru, i da su međuatomska rastojanja u kristalu reda veličine nekoliko angstroma ($0.5-2.5 \text{ \AA}$), kristal se ponaša kao difrakciona rešetka za zračenja talasnih dužina koje su bliske tom rastojanju. Kada je u pitanju rendgensko zračenje, ovaj opseg talasnih dužina obično odgovara karakterističnom zračenju konvencionalnih materijala koji se koriste u izradi katodnih cevi, kao što su molibden, cink, bakar ili srebro. Najčešće korišćeno karakteristično zračenje u laboratorijskim uslovima dobija se iz bakra (talasna dužina 1.5418 \AA).

Difrakcioni eksperiment predstavlja konceptualno jedan od najjednostavnijih eksperimenata u fizici i može se uprošćeno prikazati kao na slici 3.1.



Slika 3.1. Shematski prikaz difrakcionog eksperimenta.

Unutar jedinične ćelije, položaj svakog atoma može se predstaviti vektorom položaja $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, gde su \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} osnovni vektori jedinične ćelije (jedinični vektori). Ukoliko na kristal pada monohromatski snop rendgenskog zračenja čiji je pravac prostiranja određen talasnim vektorom \vec{k}_0 , dolazi do elastičnog rasejavanja upadnog zračenja pod uglom 2θ u odnosu na upadni snop, u pravcima koji su određeni pravcima talasnih vektora $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_n$. Teorija rasejanja [30] pokazuje da između funkcije koja opisuje prostorni raspored atoma u kristalnoj strukturi $f(\vec{r})$ i funkcije koja opisuje prostorni raspored i intenzitet difrakcionih maksimuma $F(\vec{k})$ postoji veza u vidu Furijeove transformacije:

$$F(\vec{k}) = \int f(\vec{r})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (3.1)$$

Najzančajnija posledica koja sledi iz ovakve veze formulisana je tzv. Bragovim zakonom koji definiše uslov konstruktivne interferencije zračenja koje se rasejava sa familije paralelnih kristalografskih ravni:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda, \quad (3.2)$$

gde je d_{hkl} međuravansko rastojanje neke od familija kristalografskih ravni sa Milerovim indeksima (hkl), θ ugao pod kojim zračenje pada u odnosu na posmatrani skup paralelnih ravni, n ceo broj a λ talasna dužina upotrebljenog x-zračenja.

Pošto difrakcioni eksperiment u izvesnom smislu odgovara Furijeovoj transformaciji direktnog prostora atomskih vektora položaja \vec{r} u recipročni (inverzni) prostor talasnih vektora \vec{k} , krajnji rezultat eksperimenta - difraktogram može se shvatiti kao prostorna raspodela inenziteta rasejanog zračenja sa čvorova recipročne rešetke. Pri tome, svaki čvor recipročne rešetke odgovara familiji kristalografskih ravni realne kristalne rešetke. Svaka tačka recipročne rešetke predstavlja ujedno i moguću refleksiju, ukoliko su zadovoljeni određeni uslovi, pre svega Bragov uslov (3.2) [30].

Difraktogram svakog kristala odlikuje se jedinstvenom raspodelom položaja i intenziteta difrakcionih maksimuma (Bragovih refleksija-pikova). Položaji difrakcionih pikova definisani su dimenzijama jedinične ćelije kristala (geometrijom rešetke), dok su njihovi intenziteti rezultat rasporeda atoma unutar jedinične ćelije i njihove individualne moći rasejanja upadnog zračenja (tzv. atomskog faktora rasejanja). Pošto difraktogram predstavlja mapu recipročne rešetke, potrebno je naći način da se na osnovu te mape

rekonstruiše slika strukture kristala u direktnom prostoru. To se postiže primenom različitih metoda koji se baziraju na inverznoj transformaciji slike kristala iz recipročnog u direktan prostor. Nažalost, ovaj proces inverzne Furijeove transformacije nije jednoznačan zbog neodređenosti tzv. faznog uslova, zbog čega predstavlja netrivialni problem u slučaju rešavanja nepoznate strukture kristala [31].

Intenzitet refleksije zapravo je mera ukupne energije rasejanog zračenja pod Bragovim uglom θ_{hkl} . Najbolja mera za ovaj intenzitet jeste tzv. integralni intenzitet, koji je definisan površinom ispod difrakcionog maksimuma. Integralni intenzitet refleksije hkl zavisi od nekoliko različitih faktora i može se predstaviti izrazom oblika:

$$I_{hkl} = \{LAPCF^2\}_{hkl}, \quad (3.3)$$

gde je L -Lorenz- polarizacioni faktor, A -apsorpcioni faktor, P -faktor preferentne orijentacije, C -faktor koji uračunava različite korekcije poput ekstincije, a F_{hkl}^2 je strukturni faktor (strukturna amplituda) koji sadrži podatke o koordinatama i tipu atoma u jediničnoj ćeliji, njihovoj raspodeli između različitih položaja u kristalu kao i termalnom kretanju atoma. Strukturni faktor predstavlja amplitudu rasejanog zračenja sa jedinične ćelije i dat je izrazom [32]:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)], \quad (3.4)$$

gde su x_i , y_i , i z_i frakcione koordinate i-tog atoma u jediničnoj ćeliji a f_i je atomski faktor rasejanja i-tog atoma.

Klasične metode analize dobijenog difraktograma zasnivaju se na utačnjavanju integralnih intenziteta izdvojenih refleksija metodom najmanjih kvadrata [33]. Međutim, u slučaju difraktograma praškastih materijala po pravilu je prisutan veliki broj refleksija koje se međusobno preklapaju čime je otežana njihova analiza. Nedostaci klasičnih metoda obrade podataka dobijenih u difrakcionom eksperimentu prevaziđeni su razvojem Ritveldove metode [34] o kojoj će biti reči u narednom poglavlju.

3. 1. 2. Ritveldova metoda

Problem postojanja međusobno preklapljenih refleksija u difraktogramu, zbog čega su veliki delovi difraktograma morali biti izostavljeni, uspešno je rešen pojavom Ritveldove metode. Ritveldova ili metoda pune profilne analize razmatra intenzitet

rasejanog zračenja u svakoj tački difraktograma, uzimajući u obzir doprinose svih refleksija koje bi mogle dati doprinos u toj tački, tako da je nebitno da li su one izolovane ili međusobno preklapljene. Utačnjavanje kristalne (i/ili magnetne) strukture u Ritveldovoj metodi postiže se minimiziranjem sume kvadrata razlike izmerenih ($y_{i,eksp}$) i izračunatih ($y_{i,izr}$) intenziteta reflektovanog zračenja u svakoj tački profila difrakcionog maksimuma. Teorijski intenziteti izračunavaju se na osnovu unapred formulisanog strukturnog modela koji uključuje tzv. početne (ulazne) parametre u koje spadaju na primer: simetrija prostorne grupe, frakcione koordinate atoma, dimenzije jedinične ćelije, kao i atomske okupacije određenih kristalografskih položaja. Razlike između izmerenog i izračunatog difraktograma minimiziraju se variranjem parametara u strukturnom modelu. Funkcija koja se minimizira u Ritveldovoj metodi predstavljena je izrazom:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (y_{i,eksp} - k y_{i,izr})^2, \quad (3.5)$$

gde je w_i težinski faktor, a k faktor skale koji je definisan relacijom $y_{i,eksp} = k \cdot y_{i,izr}$. Sumiranje u gornjem izrazu vrši se po svim mernim tačkama difraktograma. Izračunata vrednost $y_{i,izr}$ dobija se sumiranjem doprinosa svih refleksija u datoj tački difraktograma $2\theta_i$, pri čemu je doprinos svake refleksije jednak proizvodu integralnog intenziteta refleksije I_k koja se javlja na uglu $2\theta_k$ i funkcije Ω_k koja opisuje njen oblik (profil):

$$y_{i,izr} = \sum_k I_k \Omega_k(2\theta_i, 2\theta_k), \quad (3.6)$$

Osnovni problem metode predstavlja odabir funkcije Ω_k . Za uspešno utičnjavanje strukture Ritveldovom metodom ključno je obezbediti tačan opis profila refleksije u difraktogramu, što se može postići na dva načina: ili se unapred vrši odabir profilne funkcije ili se ona modeluje. Ritveldova metoda razvijena je 1969. godine u cilju analize podataka dobijenih neutronsom difrakcijom. Difrakcioni maksimumi u ovom slučaju imaju vrlo jednostavan profil koji se dovoljno dobro može opisati Gausovom funkcijom. Sa druge strane, profili refleksija dobijeni na rendgenskim difraktometrima imaju složeniji oblik zbog čega se oni ne mogu interpretirati

jednostavnim analitičkim funkcijama poput Gausove ili Lorencove. Profil refleksija u difraktometriji rendgenskog zračenja na prahu pogodnije je opisati Foiktovom (*Voigt*) funkcijom koja predstavlja konvoluciju¹ Lorencijana $L(x)$ i Gausijana $G(x)$ [35]:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du . \quad (3.7)$$

Međutim, u najvećem broju slučajeva, pokazalo se da je umesto konvolucije dovoljno koristiti linearnu kombinaciju Gausove i Lorencove funkcije, odnosno tzv. pseudo-Foiktovu funkciju [35]:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (3.8)$$

gde je η parametar mešanja Gausove $G(x)$ i Lorencove $L(x)$ funkcije ($0 \leq \eta \leq 1$). Profil difrakcionog maksimuma može uzeti bilo koji oblik između čistog Gausovskog profila ($\eta = 0$) i čistog Lorencovskog profila ($\eta = 1$). Uzevši u obzir analitičke izraze Gausove i Lorencove funkcije, gornja jednačina postaje oblika [36]:

$$\Omega_{pV} = \eta \frac{2}{\pi H_k} \left| 1 + \frac{4(\theta_i - \theta_k)^2}{H_k^2} \right|^{-1} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} e^{-4 \ln 2 \frac{(\theta_i - \theta_k)^2}{H_k^2}} . \quad (3.9)$$

Zavisnost poluširine Bragovih refleksija H_k od ugla rasejanja 2θ , predstavljena je Kaglioti polinomom [37]:

$$H_k^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W , \quad (3.10)$$

gde parametri širenja refleksija U , V , W zavise od geometrije uređaja koji se koristi u difrakcionom eksperimentu. Pored Gausove, Lorencove i pseudo-Foiktove funkcije, u

¹ Konvolucija \otimes dveju funkcija, f i g , definisana je integralom

$$f(t) \otimes g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(1-\tau)d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(1-\tau)d\tau$$

kojim se opisuje stepen preklapanja funkcije g sa funkcijom f , dok se jedna pomera preko druge. Gornji integral zapravo opisuje međusobno mešanje pomenutih dveju funkcija. Konvolucija se može shvatiti i kao slaganje dveju funkcija koje se međusobno preklapaju [38].

većini programa za utučnjavanje strukture baziranih na Ritveldovoj metodi dostupne su i druge funkcije, poput Pirson VII [38].

Minimiziranje funkcije (3.5) vrši se podešavanjem parametara u zadatom strukturnom modelu. Parametri koji se utučnjavaju dele se u dve grupe: profilne i strukturne. U profilne parametre spadaju: parametri poluširine refleksije U, V, W , pomeranje nule instrumenta, faktor skale, parametri asimetrije, parametar preferentne orijentacije i parametar mešanja η . Grupi strukturnih parametara pripadaju: parametri jedinične ćelije $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, koordinate atoma x, y, z , temperaturski faktori atoma (izotropni i anizotropni) i okupacioni brojevi-koeficijenti zaposednutosti odgovarajućih kristalogrfskih mesta određenim tipom atoma. Realizacija analize strukture Ritveldovom metodom je, u okviru ove teze, urađena pomoću programa Fullprof [36].

Odstupanja izračunatih vrednosti od eksperimentalno dobijenih predstavljaju se tzv. R-faktorima (faktori greške) na osnovu kojih se uspostavlja kriterijum za (pr)ocenu kvaliteta Ritveldovog utučnjavanja. Najčešće korišćeni R-faktori su [36]:

- profilni:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,eksp} - ky_{i,izr}|}{\sum_i y_{i,eksp}}$$

- težinski profilni:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,eksp} - ky_{i,izr})^2}{\sum_i w_i y_{i,eksp}^2}}$$

- integralni Bragov faktor:

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{k,eksp} - kI_{k,izr}|}{\sum_i I_{k,eksp}}$$

Pored analize kristalne strukture, Ritveldova metoda se može uspešno koristiti i za određivanje veličine kristalita i mikronaprezanja, što je značajno kod nanočestičnih sistema.

3. 1. 3. Analiza mikrostrukture nanočestica na osnovu rendgenske difrakcije

Određivanje veličine kristalnog domena (kristalita ²) i stepena njegove defektnosti može se uspešno izvršiti na osnovu analize širenja Bragovih refleksija u difraktogramu zbog toga što smanjenje dimenzije kristalita i prisustvo defekata u strukturi na karakterističan način menja širinu i oblik refleksija. Upravo na osnovu širine i oblika profila refleksije zaključujemo o veličini kristalita i prisutnim defektima u strukturi odnosno dobijamo informacije koje se tiču mikrostrukture ispitivanog materijala. Činjenica da difrakcioni maksimumi imaju konačnu širinu, posledica je pre svega prirode difrakcionog eksperimenta ali i eksperimentalne postavke same aparature koja služi za detekciju difrakcione slike. Na primer, Bragov zakon (3.2) u idealnom slučaju predviđa samo jedan mogući ugao konstruktivne interferencije za određenu talasnu dužinu upadnog zračenja λ . U stvarnosti, zračenja koja se koriste u ovakvoj vrsti eksperimenata ne mogu biti monohromatska, jer emisione linije karakterističnog zračenja imaju svoju prirodnu širinu (neodređenost). Pored toga, nije moguća izrada kolimacione optike za rendgensko zračenje po uzoru na optiku vezanu za vidljivi deo spektra, budući da za rendgensko zračenje svi poznati materijali imaju indeks prelamanja blizak jedinici. Stoga se u difrakcionim eksperimentima koriste aproksimativne kolimacione tehnike koje neumitno unose dodatnu neodređenost u položaje difrakcionih maksimuma. Rezultat delovanja navedenih faktora je konačna širina difrakcionih maksimuma i njihov karakteristični oblik (profil) koji se naziva instrumentalnim profilom.

Dakle, širina i oblik pojedinačnih refleksija zavisice kako od karakteristika instrumenta koji se koristi u difrakcionom eksperimentu tako i od osobina samog uzorka (strukturnih nepravilnosti prisutnih u uzorku). Treba imati u vidu da se širina refleksije može definisati na dva načina: kao integralna širina i kao širina na polovini visine

² Pod pojmom *kristalit* podrazumeva se oblast koherentnog rasejanja zračenja u kristalu (kristalni domen). Među najčešće razmatranim modelima strukture i morfologije nanočestičnih sistema koristi se tzv. model jezgro-omotač (eng. core-shell) u kojem se svaka čestica sastoji od unutrašnjeg, kristalnog dela i amorfno, površinskog sloja. Kada je reč o dovoljno malim nanočesticama (~50 nm, i manje) veoma često se dešava da svaka čestica ponaosob predstavlja ujedno i jedan kristalni domen koji, zavisno od načina sinteze tj. debljine omotača, može biti manji ili jednak veličini same čestice.

maksimuma (eng. FWHM – *full width at half maximum*). Integralna širina β definiše se kao količnik integralnog intenziteta refleksije I i njegove maksimalne vrednosti I_{max} :

$$\beta = \frac{\int I d\theta}{I_{max}}. \quad (3.11)$$

Za analizu mikrostrukture koristi se integralna širina zbog toga što ona, za razliku od FWHM, ne zavisi od profila difrakcionog maksimuma.

Uticaj realnog kristala na širenje refleksija je dvojak i ogleda se u:

- 1) konačnoj veličini kristalita koja dovodi do dodatne neodređenosti u Bragovom uglu (širenja refleksija), i
- 2) defekata u strukturi koji dovode do različitih vrsta naprezanja u kristalnoj rešetki, a koji se mogu razvrstati u dve dominantne grupe:
 - tačkasti defekti (vakancije, intersticije) koji dovode do neodređenosti u položaju kristalografskih ravni (d-rastojanja) i tako do širenja difrakcionih maksimuma
 - linijski defekti (dislokacije) koji nemaju izotropni karakter tačkastih defekata, već se prostiru duž određenih pravaca u kristalu, izazivajući pomeranje Bragovog ugla nekih refleksija u difraktogramu.

Uticaj konačne veličine kristalita

Sa smanjenjem veličine kristalita do nanometraskih dimenzija dolazi do refleksije zračenja sa konačnog broja kristalografskih ravni što uzrokuje neodređenost Bragovog ugla θ , a kao posledica toga dolazi do širenja refleksija [39]. Najjednostavnija i ujedno najpoznatija relacija koja povezuje srednju dimenziju kristalita i širinu refleksije predstavljena je poznatom Šererovom formulom [40]:

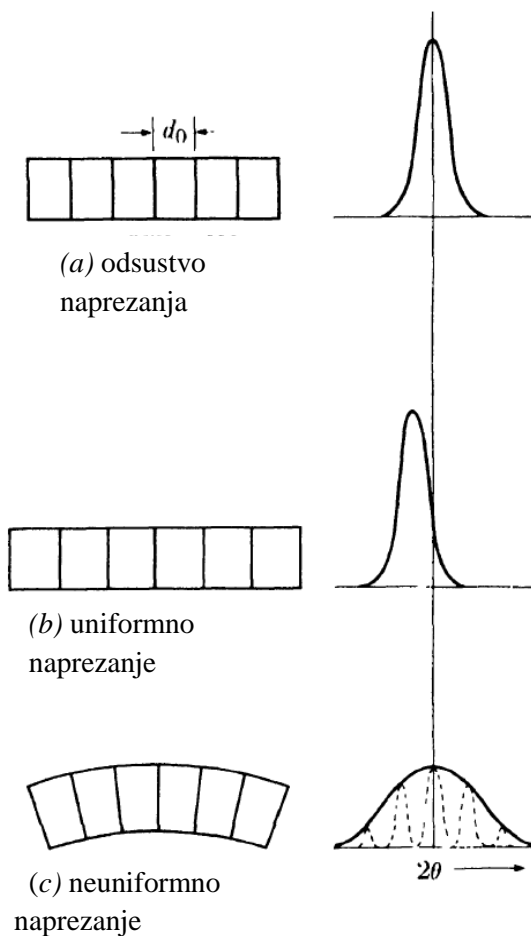
$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \quad (3.12)$$

gde je t prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na familiju ravni sa kojih dolazi do difrakcije, λ je talasna dužina upotrebljenog zračenja, β je deo integralne širine refleksije koji potiče isključivo od efekata redukovane dimenzije kristala, a θ_B je

Bragov ugao. Ova formula ima i danas široku upotrebu u analizi veličine kristalita na osnovu rendgenske difrakcije, ali se i često neadekvatno koristi tako što se β greškom zamenjuje za širenje koje potiče od ukupnog uticaja realnog kristala. Neadekvatnom upotrebom Šererove formule može se doći do veoma pogrešnih procena o veličini kristalita, koja može biti i nekoliko puta manja od stvarne vrednosti.

Uticaj strukturnih defekata

Svako odstupanje od idealne strukture dovodi do naprezanja kristalne rešetke. Uniformna (anizotropna) naprezanja javljaju se usled spoljašnjeg ili unutrašnjeg opterećenja i u tom slučaju dolazi do sistematskog odstupanja veličine međuravanskog rastojanja unutar samo jedne familije ravni. Ovakva vrsta naprezanja ne doprinosi širenju već samo dovodi do njihovog selektivnog pomeranja kao što je prikazano na slici 3.2 (b).



Slika 3.2. Uticaj različite vrste naprezanja na položaj refleksija u difraktogramu [41].

Neuniformno (izotropno) naprezanje nastaje u slučaju kada u strukturi postoji nasumični raspored defekata što dovodi do neodređenosti međuravanskih rastojanja Δd u svim pravcima u kristalu. U slučaju izotropnog naprezanja (eng. *microstrain*), kao mera naprezanja uzima se relativna neodređenost u dimenziji međuravanskog rastojanja $\Delta d/d$. Ona se može lako odrediti na osnovu samog Bragovog zakona (3.2), čijim diferenciranjem se dobija:

$$\Delta(2\theta) = 4 \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \tan \theta$$

odnosno

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta, \quad (3.13)$$

gde je ε označena veličina mikronaprezanja, dok je β deo integralne širine koji potiče od efekata mikronaprezanja.

Na osnovu izloženog može se videti da efekti konačne dimenzije kristala i efekti neuniformnog naprezanja (*microstrain-a*) imaju različitu zavisnost od Bragovog ugla (jednakosti (3.12) i (3.13)), što bi, u principu, moglo omogućiti izračunavanje dimenzije kristalita i vrednost parametra mikronaprezanja analizom većeg skupa refleksija. Međutim, pre toga moraju se razdvojiti doprinosi koje ova dva efekta imaju u širenju refleksija. Problem predstavlja to što se ukupna integralna širina refleksije β_{eksp} ne može tretirati kao prost zbir doprinosa u širenju od strane različitih uzroka (instrumentalnog širenja β_{inst} , konačne veličine kristalita β_{size} , i mikronaprezanja β_{strain}). Naime, eksperimentalno izmerene refleksije difraktograma zapravo predstavljaju rezultat konvolucije svih pomenutih efekata koji osim širine refleksija menjaju i njihov profil (slično instrumentalnom profilu koji se dobija konvolucijom uticaja instrumentalnih faktora kao što su tip zračenja, geometrija instrumenta, itd.). Ispostavlja se da među pomenutim integralnim širinama postoji kompleksna veza koju je u slučaju složenih profila refleksije nemoguće predstaviti analitičkom zavisnošću. To je moguće učiniti samo u slučaju prostih profilnih funkcija kao što su Lorencov ili Gausov profil. U slučaju Lorencovog profila refleksije, njena ukupna integralna širina određena je prostim zbirom integralnih širina koje potiču od svakog efekta ponaosob:

$$\beta_{eks} = \beta_{inst} + \beta_{size} + \beta_{strain} , \quad (3.14)$$

dok u slučaju Gausovog profila postoji sledeća relacija između njih:

$$\beta_{eks}^2 = \beta_{inst}^2 + \beta_{size}^2 + \beta_{strain}^2 . \quad (3.15)$$

Ako se refleksije eksperimentalnog difraktograma zaista mogu u dobroj meri aproksimirati jednim od ova dva profila, onda se na osnovu relacija (3.14) ili (3.15) može primeniti tzv. Vilijams-Holov (eng. *Williamson-Hall*) grafički metod pomoću izraza [42]:

$$(\beta_{size} + \beta_{strain}) \cos \theta = \frac{\lambda}{D_v} + 4\varepsilon \sin \theta , \quad (3.16)$$

u slučaju Lorencovog profila, gde je D_v srednja veličina kristalita a ε veličina mikronaprezanja iz jednakosti (3.11) odnosno

$$(\beta_{size}^2 + \beta_{strain}^2) \cos^2 \theta = \frac{\lambda^2}{D_v^2} + 16\varepsilon^2 \sin^2 \theta , \quad (3.17)$$

u slučaju Gausovog profila. Iz linearnog podešavanja eksperimentalnih podataka na jednakosti (3.16) i (3.17), moguće je iz odsečka na y osi dobiti vrednost srednje veličine kristalita D_v , i veličinu mikronaprezanja ε iz nagiba prave.

Kada su profili refleksija složeniji, Vilijams-Holov metod se ne može primeniti, ali se u tom slučaju može iskoristiti Ritveldov metod. Naime, pogodnim odabirom profilne funkcije moguće je izdvojiti „širine“ refleksije koje potiču od Gausovog i Lorencovog udela u Foiktovom profilu (jednakost (3.7)). U tom pogledu uobičajeni izbor pseudo-Foiktove funkcije (3.8) nije adekvatan, budući da se u toj aproksimaciji dva parametra profila-poluširine H_G i H_L zamenjuju parom (η, H_k) . Umesto toga, analiza mikrostrukture u FullProf programu sprovodi se pomoću TCH (*Thompson-Cox-Hastings*) pseudo-Foiktove funkcije [43] na osnovu koje se može izvršiti preslikavanje između parova $(H, \eta) = f(H_G, H_L)$. Ugaone zavisnosti poluširina Gausove (H_G) i Lorencove (H_L) mogu se tada predstaviti izrazima [36]:

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} , \quad (3.18)$$

odnosno

$$H_L = X \operatorname{tg} \theta + \frac{[Y + F(S_z)]}{\cos \theta}, \quad (3.19)$$

gde su parametri U i X vezani za neuniformno mikronaprezanje, a I_G i Y za veličinu kristalita. Pored njih figurišu i popravke na anizotropiju oblika kristalita $F(S_z)$ i uniformno naprezanje D_{ST} .

Na osnovu celokupne prethodne diskusije treba uočiti da, za razliku od analize kristalne strukture, analiza mikrostrukturnih parametara zapravo nije vezana za detalje strukturnog modela već pre svega za analizu profila i širine refleksija. U tom smislu, detaljni podaci o atomskim parametrima, odnosno atomskom sadržaju kristala, za ovu vrstu analize nisu neophodni. S tim u vezi, postoje procedure koje koriste princip Ritveldove metode i koje takođe mogu poslužiti u svrhu mikrostrukturne analize, a u kojima se izostavlja izračunavanje integralnih intenziteta refleksija. Takav je, na primer, i metod profilnog podešavanja (eng. *profile matching*), poznat i pod imenom Le Bejlov metod (*Le Bail*) [44]. U ovom pristupu koristi se isti mehanizam procene eksperimentalnih intenziteta kao i u Ritveldovoj metodi, s tim što se u Le Bejlovom pristupu integralni intenziteti ne izračunavaju već se tretiraju slično ostalim parametrima utičnjavanja. Prednost ovakvog pristupa je očigledna u slučaju kada je reč o kristalu čija je struktura nedovoljno poznata ili veoma razuređena, ili pak u slučaju kada treba analizirati isključivo profilne parametre, kao u mikrostrukturnoj analizi. Njegov osnovni nedostatak je daleko veća numerička nestabilnost u odnosu na Ritveldov metod, s obzirom na mnogo manja ograničenja za vrednosti parametara, uključujući intenzitete refleksija. Ipak, njegova upotreba veoma je pogodna za izračunavanje vrednosti profilnih parametara koje se zatim koriste kao startne vrednosti u analizi Ritveldovom metodom. U okviru ove teze korišćene su obe metode, Ritveldova i Le Bejlova, s tim što je prednost Le Bejlovom pristupu data kod analize mikrostrukture uzoraka dobijenih mehanohemijskim metodom.

3. 2. Magnetne karakteristike nanočestičnih sistema

3. 2. 1. Magnetne interakcije

Magnetne osobine manganita retkih zemalja određene su transferom elektrona između manganovih i kiseonikovih orbitala. Budući da je direktno preklapanje između manganovih orbitala ($3d-3d$) malo, izmenska interakcija se realizuje posredstvom $2p$ elektrona kiseonika. Kada su u pitanju mešoviti manganiti retkih zemalja, najznačajnije izmenske interakcije koje su odgovorne za magnetno uređenje ovih materijala jesu superizmena i dvojna izmena.

Izmenska interakcija

Izmenska interakcija odgovorna je za fenomen dugodometnog magnetnog uređenja i kvantomehaničkog je porekla [45]. Kao posledica preklapanja orbitala sa nesparenim elektronima, između susednih magnetnih momenata atoma u kristalnoj rešetki, javlja se velika korelaciona energija koja je u osnovi elektrostatičke prirode pri čemu dolazi do razmene orijentacije susednih spinova. Energija interakcije izmene može se fenomenološki opisati Hajzenbergovim hamiltonijanom:

$$H_{exc h} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \quad (3.20)$$

gde su sa \vec{S}_i i \vec{S}_j označeni spinski momenti i -tog i j -tog atoma, a J_{ij} je izmenska konstanta (integral izmene) između spinova i i j . Vrednost integrala izmene zavisi od stepena preklapanja talasnih funkcija susednih atoma koje je određeno među-jezgarnim rastojanjem. Kada je $J_{ij} > 0$, paralelna orijentacija spinova je energijski povoljnija što vodi feromagnetnom sprezanju spinova, dok je u slučaju $J_{ij} < 0$, antiferomagnetno uređenje spinova energijski povoljnije.

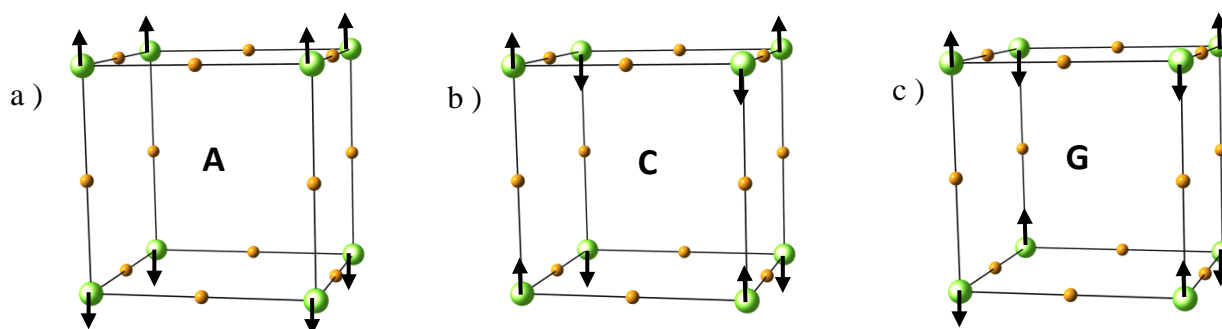
Superizmena

Izmenska interakcija u antiferomagnetnim jonskim kristalima odvija se putem mehanizma indirektno izmene koja se još naziva i *superizmena* [46]. Superizmena je dominantan tip izmenske interakcije koja se susreće kod oksida i fluorida prelaznih metala. Prilikom formiranja hemijske veze između prelaznog metala i kiseonika dolazi i

do delimične hibridizacije $3d$ orbitala metalnog katjona i $2p$ orbitala kiseonika. Kao posledica toga, interakcija između nesusednih magnetnih jona prenosi se nemagnetnim jonom (kiseoničnim anjonom) koji se nalazi između magnetnih jona. Superizmena se takođe opisuje Hajzenbergovim hamiltonijanom (3.20), pri čemu je znak integrala izmene J_{ij} određen veličinom ugla metal-kiseonik-metal (M-O-M) veze i konfiguracijom d -elektrona prelaznog metala. U slučaju da ugao M-O-M veze iznosi 180° , superizmena između dva magnetna jona sa delimično popunjenim d -nivoima vodi antiferomagnetnom sprezanju magnetnih momenata, dok u slučaju da ugao veze iznosi 90° superizmenska interakcija biće po karakteru feromagnetna i slabija po intenzitetu. Na osnovu semiempirijskih pravila *Goodenough-Kanamori-Anderson* [47, 48], moguće je predvideti tip superizmenske interakcije:

- kada se p -orbitale anjona preklapaju sa do pola (ili više od pola) popunjenim d -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;
- kada se p -orbitale anjona preklapaju sa manje od pola popunjenim d -orbitalama susednih katjona, veza je antiferomagnetna;
- kada se jedno „vreteno“ p -orbitale anjona preklapa sa polupopunjenom, a drugo „vreteno“ sa nepopunjenom d -orbitalom, veza je feromagnetna.

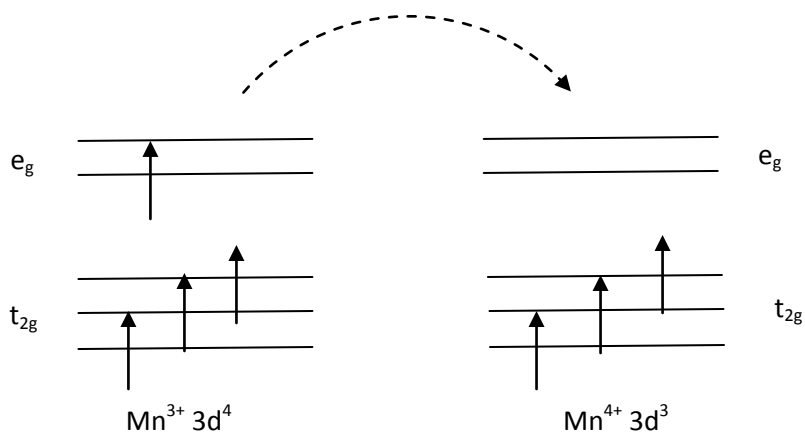
Superizmena u čistim manganitima koji nemaju mešovitu valencu je antiferomagnetna i na slici 3.3 prikazani su mogući tipovi AF sprezanja magnetnih momenata manganovih jona kod ovih jedinjenja.



Slika 3.3. Različite magnetne konfiguracije za manganovu podrešetku u okviru perovskitne strukture: a) A – tip antiferomagnetnog uređenja u LaMnO_3 ($x = 0$); b) C – tip antiferomagnetne strukture; c) antiferomagnetna konfiguracija G – tipa favorizovana superizmenskom interakcijom Mn^{4+} -O- Mn^{4+} u CaMnO_3 ($x = 1$). Zelenim sferama označeni su manganovi joni, dok strelice prikazuju smer magnetnih momenata manganovih jona.

Dvojna izmena

Mehanizam dvojne izmene može biti prisutan kod onih magnetnih oksida kod kojih magnetni jon postoji u dva različita oksidaciona stanja i u tom slučaju odgovoran je za feromagnetno sprezanje magnetnih momenata jona [49]. Ovo je upravo slučaj kod predmetnog oksida $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Koncept dvojne izmene uvodi Zener [50] u cilju kvalitativnog objašnjenja magnetno-provodnih osobina kod dopiranih manganita. Zener je predložio mehanizam po kom se skok elektrona sa jednog manganovog jona $3d^4 \text{Mn}^{3+}$ ($t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{1\uparrow}, S = 3/2$) na manganov jon $3d^3 \text{Mn}^{4+}$ ($t_{2g}^{3\uparrow}e_g^0, S = 2$) odvija posredstvom O^{2-} jona smeštenog između njih. Pošto su $2p$ orbitale O^{2-} jona popunjene ($2p^6$), ovaj transfer elektrona se odigrava u dva koraka: premeštanjem elektrona sa kiseonikovog na e_g nivo manganovog jona Mn^{4+} , uz istovremeni prelaz e_g elektrona manganovog jona Mn^{3+} u sada delimično popunjenu orbitalu kiseonika. Treba naglasiti da se transfer e_g elektrona Mn^{3+} na e_g nivo Mn^{4+} dešava bez promene orijentacije spina elektrona, odnosno do realizacije skoka elektrona dolazi samo ako su spinovi unutrašnjih d -nivoa oba manganova jona (t_{2g}) međusobno paralelni (slika 3.4). Stoga, feromagnetna orijentacija susednih jona je neophodna kako bi se održala visoko-spinska konfiguracija ($S = 2$) oba jona koja učestvuju u dvojnoj izmeni. Sistem se feromagnetno uređuje kako bi snizio ukupnu energiju sistema. Jasno je da se paralelno sa ovim procesom dešava i promena valentnog stanja Mn^{3+} i Mn^{4+} jona pri čemu nastaju pokretne šupljine koje su odgovorne za provodljivost $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ na temperaturama ispod Kirijeve temperature ($T_c \approx 230$ K).



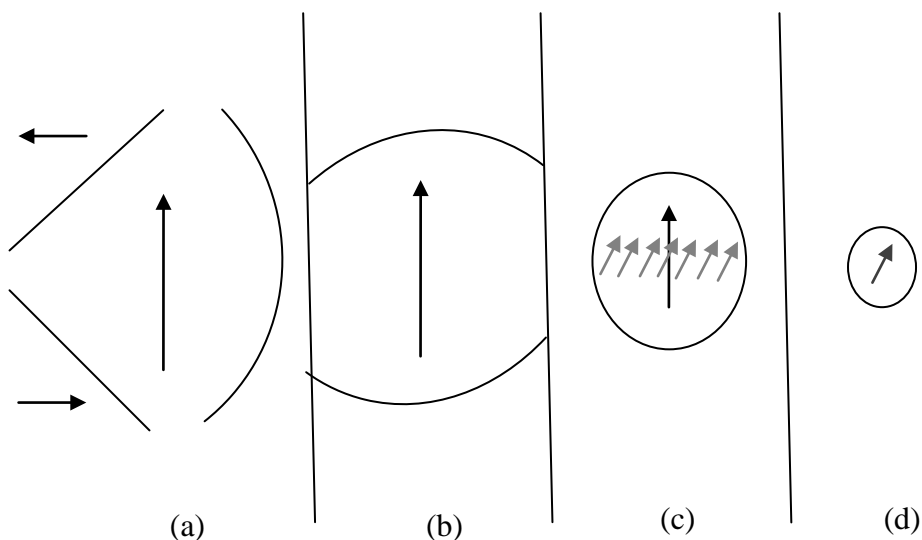
Slika 3.4. Mehanizam dvojne izmene koji je odgovoran za feromagnetno sprezanje magnetnih momenata Mn^{3+} i Mn^{4+} jona kod $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [49].

3. 2. 2. Magnetizam nanočestičnih sistema

Jedna od glavnih odlika nanomaterijala uslovljena je činjenicom da njihova mikroskopska struktura koja je određena načinom sinteze, u velikoj meri utiče na makroskopske osobine što dovodi do pojave velikog broja novih fenomena [51]. Magnetno ponašanje uzorka nanometarskih dimenzija razlikovaće se od ponašanja masivnog uzorka istog materijala pri čemu je ta razlika uslovljena uticajem dva ključna efekta:

- efekat konačne veličine kristala, usled koga pretpostavka o uslovima periodičnosti beskonačne kristalne rešetke (primenljiva kod masivnih materijala) više ne važi.
- površinski efekti, koji postaju značajni sa uvećanjem odnosa površine i zapremine kristala.

Od najvećeg interesa su magnetno uređeni materijali koji mogu biti feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni. Masivni feromagnetni materijali odlikuju se postojanjem multidomenske strukture odnosno oni se spontano dele na oblasti uniformne magnetizacije (domene) koje su međusobno razdvojene domenskim



Slika 3.5. Mehanizam obrtanja magnetizacije u zavisnosti od veličine neinteragujućih čestica: a) višedomenska struktura-reorijentacija vektora magnetizacije pomeranjem domenskih zidova; b) jednodomenska struktura- koherentna rotacija magnetizacije ($KV \gg k_B T$); c) nekoherentna rotacija magnetizacije ($KV \sim k_B T$); d) superparamagnetizam-termalne fluktuacije su dovoljne da izvrše reorijentaciju spinova ($KV \ll k_B T$) [52].

zidovima kako bi redukovali magnetostatičku energiju (slika 3.5 a). Generalno, energija magnetnog sistema pored magnetostatičkog člana uključuje doprinose koji potiču od energije izmene, energije anizotropije, Zemanove energije kao i energije formiranja domenskih zidova. Veličina i oblik domena određeni su uzajamnim delovanjem pomenutih energija. Smanjenje veličine kristala uslovljava promene u širini i strukturi domenskih zidova i dovodi do smanjenja veličine domena. Za ovo postoji ograničenje budući da formiranje domenskih zidova povećava energiju sistema. Stoga, postojaće minimalna veličina domena ispod koje utrošak energije za formiranje domena prevazilazi dobitak usled snižavanja magnetostatičke energije, i čestica veličine uporedive sa minimalnom veličinom domena biće zaseban domen odnosno imaće jednodomensku strukturu (slika 3.5 b).

Iz jednakosti magnetostatičke energije $\sim M_S^2 d^3$ (M_S - saturaciona magnetizacija) i energije potrebne za formiranje domenskih zidova $\sim \gamma d^2$ (γ – energija domenskog zida po jedinici površine) moguće je proceniti kritičnu vrednost dijametra čestice d_c , ispod koje čestica neće formirati domene [53]:

$$d_c \approx \frac{\gamma}{M_S^2}. \quad (3.20)$$

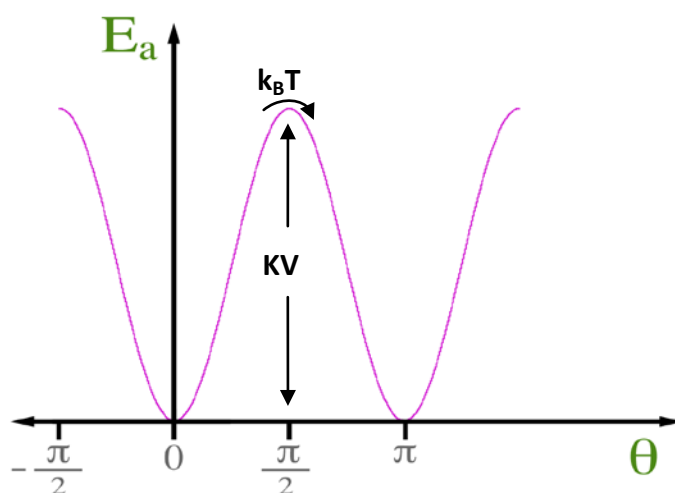
Tipične vrednosti kritičnog dijametra kreću se u opsegu od 20-800 nm [54] zavisno od vrste materijala.

Magnetna anizotropija

U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, usmerenost vektora spontane magnetizacije jednodomske fero/ferimagnetne čestice određen je tzv. magnetnom anizotropijom. Energija koja uslovljava fiksiranost vektora magnetizacije duž specifičnog kristalografskog pravca, odnosno ose lake magnetizacije, naziva se energija anizotropije. Postoji nekoliko različitih doprinosa energiji magnetne anizotropije koji se klasifikuju prema njihovom fizičkom poreklu. Kod nanočestičnih sistema tri najčešće prisutna tipa anizotropije jesu: magnetokristalna anizotropija, anizotropija oblika i površinska anizotropija. U osnovi magnetokristalne anizotropije je spin-orbitalna interakcija [44] koja je odgovorna za sprezanje orbitalnog ugaonog \vec{L} i spinskog momenata \vec{S} atoma posredstvom njima pridruženih magnetnih momenata $\vec{\mu}_L$ i $\vec{\mu}_S$ u ukupni ugaoni moment atoma \vec{J} koji je usmeren u tačno određenom pravcu. U slučaju

jona prelaznih (3d) metala dolazi do sprezanja orbitalnog dela ugaonog momenta jona \vec{L} sa kristalnim ligandnim poljem koje okružuje dati jon. Naime, elektroni 3d orbitala prelaznih metala direktno su izloženi dejstvu kristalnog okruženja (4s orbitale imaju nižu energiju od 3d orbitala). Kristalno polje je kod ovih elemenata dovoljno jako da delimično ili potpuno raspregne orbitalni i spinski moment 3d elektrona i da dovede do tzv. zamrzavanja orbitalnog dela momenta ($\vec{L} = 0$) [55]. Zbog toga je magnetni moment 3d jona u kristalu određen uglavnom spinskim delom \vec{S} ukupnog ugaonog momenta jona \vec{J} i vrednost efektivnog magnetnog momenta jona može se izračunati na osnovu izraza $\mu_{eff} = 2\mu_B[S(S + 1)]^{1/2}$, gde je μ_B Borov magneton ($\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$) a S kvantni broj spinskog momenta jona. U slučaju magnetokristalne anizotropije pravci osa lake magnetizacije određeni su simetrijom kristala.

U slučaju da oblik čestice odstupa od sfernog oblika postojaće doprinos ukupnoj anizotropiji sistema koji potiče od anizotropije oblika. Anizotropija oblika ili magnetostatička anizotropija javlja se kao posledica dipol-dipol interakcija koje potiču od slobodnih magnetnih polova na površini uzorka. Polje demagnetizacije je najslabije



Slika 3.6. Energije anizotropije u zavisnosti od ugla koji vektor magnetizacije zaklapa sa osom lake magnetizacije.

duž najduže ose uzorka, i vektor magnetizacije se tada usmerava duž ovog pravca u kristalu.

Osim magnetokristalne i anizotropije oblika kod jednodomenskih čestica je od značaja i površinska anizotropija, budući da sa smanjenjem veličine čestica raste broj atoma na površini čestice. Tada magnetni doprinos površine čestice postaje značajniji od magnetnog ponašanja unutrašnjosti čestice, a samim tim će i površinska anizotropija dominirati u odnosu na magnetokristalnu i anizotropiju oblika.

Energija anizotropije jednodomenske čestice, u prvoj aproksimaciji proporcionalna je zapremini čestice V . Za najjednostavniji slučaj jednoosne simetrije, energija magnetne anizotropije može se predstaviti u pojednostavljenom obliku:

$$E_a = KV \sin^2 \theta, \quad (3.21)$$

gde je K konstanta anizotropije koja se izražava u jedinicama Jm^{-3} , a θ ugao između vektora magnetizacije \vec{M} i pravca ose lake magnetizacije. Proizvod KV zapravo predstavlja potencijalnu barijeru koja se suprotstavlja reorijentaciji vektora magnetizacije i koja razdvaja dve ravnotežne orijentacije određene minimumom energije anizotropije za $\theta = 0$ i $\theta = \pi$ (slika 3.6). Za $\theta = \pi/2$ energija anizotropije imaće maksimalnu vrednost. U slučaju dovoljno malih čestica, KV postaje uporedivo sa termalnom energijom $k_B T$ (k_B – Bolcmanova konstanta) tako da termalne fluktuacije mogu da izazovu reorijentaciju magnetnog momenta čestice, kao što je to slučaj kod atomskih spinova paramagnetika.

Superparamagnetizam

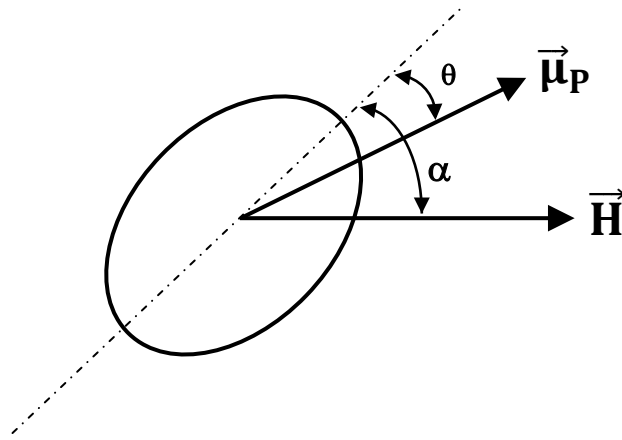
Magnetne osobine ansambla neinteragujućih jednodomenskih čestica mogu se objasniti u okviru superparamagnetne teorije [56]. Na osnovu ove teorije, ukupni magnetni moment čestice može se predstaviti jedinstvenim vektorom čiji je intenzitet $\mu_p = \mu_{at} N$ gde je μ_{at} atomski magnetni moment a N je broj magnetnih atoma koji ulaze u sastav čestice. Kod jednodomenskih čestica zbog toga što nema domenskih zidova koji se mogu pomerati, promena usmerenosti vektora magnetizacije u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja i na nultoj temperaturi odigrava se koherentnom rotacijom atomskih spinova [57], što rezultuje velikom vrednošću koercitivnosti. Tom prilikom,

spinovi unutar jednodomske čestice ostaju magnetno spregnuti (feromagnetno ili antiferomagnetno). Kao posledica ovakvog mehanizma rotacije magnetizacije može se kontrolisati koercitivnost magnetne nanočestice, što je dovelo do značajnih tehnoloških primena, posebno u oblasti skladištenja informacija (magnetne memorije). Dakle, fizička veličina koja je od interesa jeste magnetni moment μ_p jednodomske čestice zapremine V čija je vrednost reda veličine 10^3 - 10^5 Borovih magnetona (μ_B), zbog čega se naziva *supermoment*.

Ukoliko se primeni spoljašnje magnetno polje, energija izolovane jednodomske čestice sa jednoosnom simetrijom u okviru Stoner-Volfartovog (*Stoner-Wohlfarth*) modela [58, 59] može se predstaviti izrazom:

$$E_{tot} = KV \sin^2 \theta - M_S V H \cos(\alpha - \theta), \quad (3.22)$$

gde su sa uglovima α i θ određeni pravci spoljašnjeg magnetnog polja H odnosno magnetnog momenta čestice $\mu_p \sim M_S V$ u odnosu na osu lake magnetizacije (slika 3.7).



Slika 3.7. Shematski prikaz Stoner-Volfartove čestice-uniformno magnetizovan elipsoid jednoosne anizotropije (oblika ili magnetokristalne) u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja jačine H , koje je primenjeno pod uglom α u odnosu na osu lake magnetizacije (anizotropije) predstavljene isprekidanom linijom.

Minimiziranjem izraza (3.22) u odnosu na θ ($dE_{tot}/d\theta = 0$) uz uslov $H = 0$ dobijaju se dva simetrična energijska minimuma ($\theta = 0$ i $\theta = \pi$) kojima je određen ravnotežni pravac magnetizacije čestice \vec{M}_S . Primenom spoljašnjeg magnetnog polja jedna orijentacija magnetnog momenta čestice postaje energijski povoljnija od druge.

Već je napomenuto da u slučaju dovoljno malih čestica i na dovoljno visokoj temperaturi visina potencijalne barijere KV postaje uporediva sa termalnom energijom što izaziva superparamagnetnu relaksaciju odnosno spontane fluktuacije magnetnog momenta čestice $\mu_p \sim M_S V$ između dva suprotna smera duž ose lake magnetizacije. Nakon što je uklonjeno spoljašnje polje, remanentna magnetizacija će se smanjivati sledeći Arenijusovu eksponencijalnu zavisnost:

$$M_r(t) = M_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.23)$$

gde je M_S srednja magnetizacija čestice koja ne relaksira odnosno saturaciona magnetizacija, t je vreme proteklo nakon što je uklonjeno spoljašnje polje i τ je karakteristično relaksaciono vreme. Dakle, termalno ekscitovane fluktuacije supermomenta se dešavaju sa frekvencijom f odnosno sa karakterističnim vremenom relaksacije $\tau = (2\pi f)^{-1}$. Kvantitativan izraz za superparamagnetno relaksaciono vreme (vreme za koje se dogodi reorijentacija supermomenta) dobija se na osnovu Nel-Braunovog (*Neel-Brown*) modela [54, 60] koji takođe odražava zakon aktivacije Arenijusovog tipa:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (3.24)$$

gde je k_B Bolcmanova konstanta, τ_0 je karakteristično vreme potrebno za promenu usmerenosti vektora magnetizacije čestice i reda je veličine 10^{-9} - 10^{-10} s. Magnetno ponašanje sistema određeno je vrednošću karakterističnog vremena merenja τ_m koje zavisi od upotrebene eksperimentalne tehnike. U slučaju SQUID magnetometrije τ_m iznosi 100 s dok u slučaju npr. Mesbauerove (*Mössbauer*) spektroskopije karakteristično vreme merenja je reda veličine 10^{-9} s. Ukoliko je $\tau_m \gg \tau$, relaksacija magnetizacije je brža od orijentacije magnetizacije u posmatranoj eksperimentalnoj tehnici, što dozvoljava sistemu da dostigne termodinamičku ravnotežu. Ansambl nanočestica se tada ponaša kao paramagnetni sistem i nalazi se u superparamagnetnom stanju. Sa druge strane, ako je $\tau \gg \tau_m$, relaksacija sistema se odvija sporo i tada se zapažaju kvazistatične osobine koje su karakteristične za uređene magnetne sisteme. Nanočestice se tada nalaze u tzv. blokiranom režimu i tokom merenja se ne registruje relaksacioni proces. Temperatura koja razdvaja ova dva stanja (superparamagnetno i

blokirano) označava se kao temperatura blokiranja T_B i definiše se kao temperatura na kojoj je superparamagnetno relaksaciono vreme τ jednako vremenskoj skali (vremenu posmatranja/merenja) eksperimentalne tehnike τ_m . Treba napomenuti da proces blokiranja ne predstavlja fazni prelaz već označava kontinuiranu promenu vremena relaksacije magnetizacije τ sa temperaturom. Jasno je da temperatura blokiranja nije jednoznačno određena već se definiše u zavisnosti od primenjene eksperimentalne tehnike. Za vreme merenja u trajanju od $\tau_m \approx 100$ s (SQUID magnetometrija), temperatura blokiranja može se izračunati na osnovu izraza:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}, \quad (3.25)$$

odnosno

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B}. \quad (3.26)$$

U realnim sistemima, nanočestice najčešće nisu uniformne po veličini, već ansambl nanočestica karakteriše distribucija po veličini čestica $f(V)$ koja se pokorava logaritamsko-linearnoj raspodeli [51]:

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma V} \exp\left[-\frac{\ln^2(V/V_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (3.27)$$

gde je V_0 najverovatnija zapremina čestice i σ standardna devijacija od $\ln(V)$. Srednja temperatura blokiranja kao i informacija o raspodeli veličine čestica se u slučaju statičke (DC) magnetometrije može odrediti na osnovu merenja zavisnosti magnetizacije od temperature u nultom magnetnom polju – *ZFC* režim (*zero field cooled*) i u prisustvu slabog spoljašnjeg magnetnog polja – *FC* režim (*field cooled*). Srednja temperatura blokiranja obično odgovara temperaturi maksimuma *ZFC* magnetizacije $M_{ZFC}(T)$.

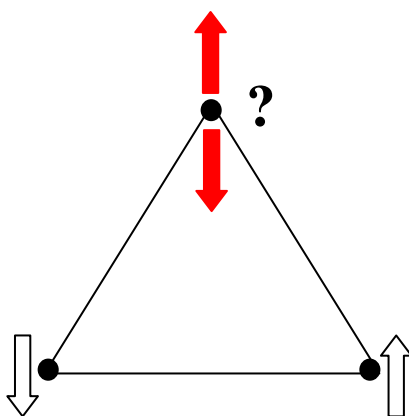
Pomenuti proces relaksacije magnetnih čestica razmatran je za slučaj zanemarljivo malih međučestičnih interakcija. Ukoliko su u sistemu prisutne međučestične interakcije, magnetno ponašanje ovakvog sistema ne može se u potpunosti objasniti u okviru Nel-Braunove teorije.

Na kraju, treba napomenuti da pojednostavljeni model jednodomske nanočestice postaje neprimenljiv ukoliko se uzme u obzir i uticaj površine, koji u slučaju magnetnih nanočestica može imati presudan uticaj na magnetno ponašanje sistema. Redukovana dimenzionalnost dovodi do smanjenja kristalne simetrije na površini koja zajedno sa raskinutim vezama prisutnim na površini čestice može proizvesti razlike u magnetnom ponašanju između površinskog sloja i unutrašnje magnetne strukture i pri tom, izmeniti ukupni odziv nanočestičnog sistema na primenjeno spoljašnje magnetno polje [61].

Stanje spinskog stakla

Spinska stakla su magnetni sistemi u kome dva susedna, lokalizovana magnetna momenta mogu da interaguju sa približno jednakom verovatnoćom ili preko feromagnetne interakcije (kod koje se energija sistema snižava ukoliko su spinovi međusobno paralelno orijentisani) ili posredstvom antiferomagnetne interakcije (kada je energijski povoljnija antiparalelna orijentacija magnetnih momenata). Ovakva situacija susreće se kod razblaženih magnetnih legura koje nastaju zamenom magnetnog elementa (npr. Fe ili Mn) unutar nemagnetne metalne matrice (Cu, Ag ili Au) kao što su npr. $Cu_{1-x}Mn_x$ i $Au_{1-x}Fe_x$ pri čemu je $x \ll 1$ [62-64]. Iako su u ovakvim sistemima magnetni momenti jona proizvoljno (slučajno) raspoređeni unutar nemagnetne matrice, sa snižavanjem temperature uočava se prelaz u stanje za koje je karakteristično odsustvo uobičajenog dugotometnog magnetnog uređenja a koje se ipak znatno razlikuje od visokotemperaturnog neuređenog stanja jer pokazuje karakteristike kolektivnog stanja. To se dešava usled velikih varijacija u međuatomskom rastojanju pa tako i tipu izmenschkih interakcija između magnetnih jona, što dovodi do toga da se umesto jednog osnovnog stanja u kristalu formira veliki broj stanja bliske energije (višestruka degeneracija). Stoga se stanje spinskog stakla definiše kao neuređeni magnetni sistem u kome se ipak javlja kolektivno zamrzavanje magnetnih momenata na određenoj temperaturi staklastog prelaza T_f (tzv. temperatura zamrzavanja) [63]. Ispod temperature zamrzavanja, sistem se nalazi u jednom od brojnih mogućih konfiguracija osnovnog stanja. Pored pomenutih nasumičnih varijacija u međuatomskim rasojanjima i izmenschkih interakcijama koje se obično realizuju u jako razblaženim magnetnim legurama, postoji još jedan važan uzrok koji može dovesti do formiranja spinskog stakla

i u koncentrovanim sistemima, a to je geometrijska frustracija. Tipičan primer takvog frustriranog sistema jeste trigonalna rešetka u kojoj su prisutne antiferomagnetne interakcije između susednih jona (slika 3.8) [49]. Dok dva magnetna jona antiferomagnetno interaguju, treći jon nije u stanju da ostvari ovakvu interakciju sa oba suseda istovremeno. Kao posledica toga, nastaje frustracija uređivanja spinova odnosno nemogućnost sistema da istovremeno minimizira energiju svih spregnutih parova spinova.



Slika 3.8. Antiferomagnetna interakcija između spinova u jednodimenzionalnoj trouganoj rešetki; geometrija rešetke dovodi do frustracije uređivanja spinova zbog toga što nije moguće orijentisati spin na trećem mestu tako da zadovoljava antiferomagnetnu interakciju sa dva najbliža suseda.

Analogno stanju spinskog stakla ustanovljenog kod već pomenutih razblaženih magnetnih legura (kanonična ili atomska spinska stakla), ovakav tip kolektivnog stanja može se zapaziti i u ansamblima interagujućih monodomenskih nanočestica. Kolektivno staklasto stanje ansambla nanočestica naziva se *superspinsko staklo* (eng. *superspin glass*).

Efekte međučestičnih interakcija

U odeljku posvećenom superparamagnetnom ponašanju nanočestica pokazano je da magnetne jednodomenske nanočestice predstavljaju važan model neinteragujućeg sistema u magnetizmu. Međutim, kada se čestice nalaze dovoljno blizu (kada su u međusobnom kontaktu) međučestične interakcije (dipol-dipol i/ili izmenske) tada značajno utiču na spinsku dinamiku ansambla čestica. Ove interakcije modifikuju

energijsku barijeru koja je uslovljena energijom anizotropije svake pojedinačne čestice. U ovom slučaju od značaja je ukupna slobodna energija ansambla dok energijske barijere pojedinačnih čestica prestaju da budu relevantne. Promena orijentacije magnetnog momenta samo jedne čestice može izazvati promenu svih ostalih energijskih barijera unutar ansambla što dovodi do sprežanja magnetnih momenata pojedinačnih čestica i kolektivnog ponašanja sistema. Kolektivna stanja ponekad u znatnoj meri odgovaraju fenomenologiji koja se pripisuje ponašanju karakterističnom za stanje spinskog stakla.

U suštini, efekti međučestičnih interakcija u nanočestičnim sistemima mogu biti u značajnoj meri slični onima koji nastaju kao posledica magnetnih interakcija zastupljenih u masivnim magnetnim materijalima. Mogući tipovi magnetnih interakcija u ansamblu nanočestica koji mogu dovesti do dugodometnog magnetnog uređenja su [65]:

- *Magnetostatička dipol-dipol interakcija* koja je uvek prisutna u sistemu magnetnih nanočestica, dugodometna je po karakteru i anizotropna ($E_{d-d} \sim -\mu^2/r^3$).
- (*Direktna*) *izmena* između magnetnih momenata atoma koji se nalaze na međusobnom rastojanju reda veličine nekoliko konstanti rešetke, odgovorna je za feromagnetno, odnosno antiferomagnetno sprežanje dve magnetne nanočestice posredstvom njihovih površinskih atoma.
- *Indirektna* ili *RKKY*^{3†} *izmena* prisutna je kod magnetnih nanočestica dispergovanih u metalnoj matrici koja obezbeđuje slobodne elektrone posredstvom kojih se ostvaruje interakcija između spinova magnetnih nanočestica [45].

Generalno, ansambl superparamagnetnih nanočestica ispoljavaće različita ponašanja zavisno od jačine međučestičnih interakcija. Sa porastom jačine interakcija ponašanje interagujućeg sistema može se klasifikovati prema načinu na koji je definisano relaksaciono vreme τ i razlikujemo [69]:

^{3†}Ruderman, Kittel [66], Kasuya [67], Yosida [68].

(i) Superparamagnetizam modifikovan interakcijama:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E^*}{k_B T}\right), \quad (3.28)$$

(ii) Ponašanje analogno spinskom staklu:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E^*}{k_B(T - T_0)}\right), \quad (3.29)$$

(iii) Stanje superspinskog stakla (SSG):

$$\tau = \tau_0^* \left(\frac{T - T_f}{T_f}\right)^{-z\nu}, \quad (3.30)$$

(iv) Superferomagnetizam (SFM):

$$\tau = \tau_0^* \left(\frac{T - T_C}{T_C}\right)^{-z\nu}, \quad (3.31)$$

gde ΔE^* predstavlja energijsku barijeru koja je modifikovana efektivnim doprinosom inter-čestičnih interakcija [54].

Slučaj (ii) opisuje zamrzavanje superspinova koje se susreće kod staklastog stanja i ono nije pravi fazni prelaz praćen kritičnim ponašanjem. U ovom slučaju, Nel-Braunov zakon superparamagnetne relaksacije (jednačina 3.24) modifikovan je uvođenjem člana T_0 u imenilac koji je mera efekta međučestične interakcije. Izraz 3.29 predstavlja tzv. Fogel–Fulherov (*Vogel-Fulcher*) zakon [54, 63] kojim se opisuje relaksaciono vreme sistema slabo interagujućih čestica.

U slučaju jačih međučestičnih interakcija (odnosno kraćih međučestičnih rastojanja) pri čemu je prisutan i značajan stepen frustracije magnetnih interakcija čestica, ispod kritične temperature T_f (temperature zamrzavanja) ovakav sistem ispoljavaće prelaz u fazu superspinskog stakla (3.30) [65].

Pogodnim izborom mernih procedura moguće je ispitati prirodu međučestičnih interakcija kao i različite aspekte kolektivnog ponašanja. Sa druge strane, analitički modeli susreću se sa poteškoćama u objašnjavanju magnetnog ponašanja interagujućih

nanočestičnih sistema zbog čega se dobar deo istraživanja oslanja na numeričke simulacije [60].

4. Eksperimentalne metode

U okviru ovog rada primenjivane su tri eksperimentalne metode namenjene ispitivanju morfologije i stepena aglomeracije čestica, karakterizaciji kristalne strukture i merenju magnetizacije (susceptibilnosti). Pomoću transmisiona elektronske mikroskopije dobijene su informacije o veličini i morfologiji čestica i ona predstavlja standardnu tehniku za karakterizaciju nanočestičnih uzoraka. Elektronska difrakcija je korišćena da bi se utvrdila kristalna struktura sintetisanog jedinjenja. Transmisioni elektronski mikroskop visoke rezolucije poslužio je za dobijanje uveličane slike uzorka što je omogućilo posmatranje kristalografskih ravni i na taj način se takođe može proučavati kristalna struktura. Parametri kristalne strukture uzoraka određivani su na osnovu podataka dobijenih difrakcijom x-zraka, pri čemu su merenja obavljena na difraktometru za polikristale sa tzv. Brag-Brentanovom fokusirajućom geometrijom. Merenja statičke (DC) magnetizacije u funkciji temperature i magnetnog polja kao i dinamičke (AC) susceptibilnosti dobijenih uzoraka izvršena su pomoću SQUID magnetometra (model MPMS XL-5, proizvođača Quantum Design). Pored osnovnih principa pomenutih metoda karakterizacije, niže je dat i kratak opis uređaja koji je korišćen za dobijanje nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ mehanohemijskim postupkom.

4. 1. Planetarni mlin Fritsch Pulverisette 7

Za potrebe pripremanja mešovito manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ u nanočestičnom obliku reaktivnim mlevenjem korišćen je komercijalni planetarni mikro-mlin Fritsch premium line Pulverisette 7 (prikazan na slici 4.1), dimenzija 400 x 520 x 600 mm sa maksimalnom ugaonom brzinom od 1100 obrtaja u minuti. Posude za mlevenje (2) pričvršćene su na rotirajući disk što omogućava veće brzine rotacije u odnosu na konvencionalne planetarne mlinove sa kuglama. Intenzitet mlevenja koji se postiže u ovakvom uređaju odgovara ubrzanju koje je deset puta veće od gravitacionog. Materijal koji se melje stavlja se u posude u kojima se već nalaze kuglice. Pre početka procesa mlevenja, prisustvo različitih senzora u uređaju omogućava uvid u poziciju svake od posuda, kao i da li je masa koja se nalazi u posudama izbalansirana. Ukoliko postoje bilo kakve nepravilnosti, mlin neće otpočeti sa radom dok se one ne otklone. Tokom procesa



Slika 4.1. Planetarni mikro-mlin Fritsch Pulverisette 7 korišćen za pripremanje nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

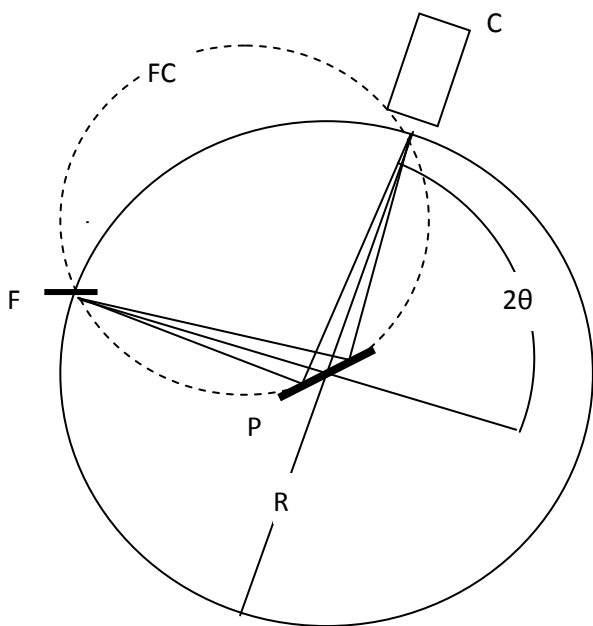
mlevenja, svaka od posuda rotira oko svoje ose uz istovremeno rotiranje oko centralne ose nosećeg diska.

Pomoću ekrana osetljivog na dodir, u ovom uređaju moguće je programirati dužinu trajanja mlevenja, brzinu rotacije nosećeg diska, zaustavljanje procesa mlevenja i promenu smera rotacije nosećeg diska. Pošto se tokom procesa mlevenja oslobađa velika količina toplote, neophodno je praviti pauze da ne bi došlo do pregrevanja. Reakcione posude su dizajnirane na takav način da omogućavaju i mehanohemijski tretman u odgovarajućoj atmosferi. U ovom radu kao alati za mlevenje korišćene su posude (zapremine 45 ml) i kuglice (prečnika 5 mm) od volfram karbida (93% WC + 6% Co) kako bi se izbegla kontaminacija magnetnim jonima (gvožđem) što se dešava ako se mlevenje izvodi u posudama od npr nerđajućeg čelika. Velika gustina ovog materijala (14.9 g/cm^3) čini ga otpornim na habanje, i omogućava mlevenje tvrdih i abrazivnih materijala. Zapremina uzorka koji se može mehanički tretirati u posudama zapremine 45 ml kreće se u intervalu od 3-20 ml.

4. 2. Difraktometar za polikristale - Brag - Brentanova fokusirajuća geometrija

Metoda difrakcije na prahu bazira se na tome da je pri jednom upadnom pravcu x-zraka Bragov difrakcioni uslov $2d \sin \theta = n\lambda$ ispunjen za sve međuravanske razmake svih familija kristalografskih ravni istovremeno, jer se praškasti uzorak odlikuje

ravnomernom (haotičnom) raspodelom svih kristalografskih pravaca. U osnovi, difrakciona slika kristala određena je dvema osnovnim karakteristikama: položajem difrakcionih maksimuma i njihovim intenzitetom. Položaj maksimuma zavisi od Bragovog uslova, dok njihov intenzitet zavisi od većeg broja različitih faktora vezanih za atomski sadržaj kristalografskih ravni i karakteristike samog uzorka.



Slika 4.2. Brag-Brentanova fokusirajuća geometrija na difraktometru refleksionog tipa.

U našim eksperimentima korišćen je difraktometar za prah refleksionog tipa, sa Brag-Brentanovom fokusnom geometrijom čiji je princip rada prikazan na slici 4.2. Ova metoda se oslanja na činjenicu da se divergentni snop x-zraka pri refleksiji od ravnog uzorka fokusira u tačku ako je rastojanje od fokusa cevi F do uzorka P jednako rastojanju od uzorka do te tačke. Pri tome osvetljeni deo uzorka mora biti dovoljno mali kako bi se mogao smatrati delom tzv. fokusnog kruga (isprekidana linija na slici). Fokus

cevi F i analitička pukotina detektora C nalaze se na ekvatorijalnoj kružnici poluprečnika R (puna linija), kroz čiji centar prolazi ravan pločastog uzorka P. Pri okretanju detektora C za ugao 2θ uzorak se sinhronizovano okreće za ugao θ tako da njegova površina sve vreme tangira fokusni krug FC čiji se radijus menja po zakonu

$$r = \frac{R}{2\sin\theta}.$$

Sušтина ovakve geometrijske postavke je u tome da se upadni snop x-zraka reflektovan sa uzorka u potpunosti fokusira u analitičkoj pukotini detektora, bez obzira na to što se i dužina osvetljenosti uzorka i radijus fokusnog kruga r menjaju sa promenom ugla θ . U postavci difraktometra korišćenog u našim merenjima, scintilacioni detektor C kreće se sinhrono sa uzorkom u koracima (pomeraj uzorka za ugao θ - pomeraj detektora 2θ), prikupljajući kvante x-zračenja određeno vreme po koraku (vreme ekspozicije). Ukupan odbroj sa svakog koraka beleži se u memoriji računara, a difrakcioni snimci u takvom

(digitalnom) obliku pogodni su za računarsku obradu. U našem slučaju, analiza dobijenih difraktograma urađena je na bazi Ritveldove profilne metode.

4. 3. Elektronska mikroskopija

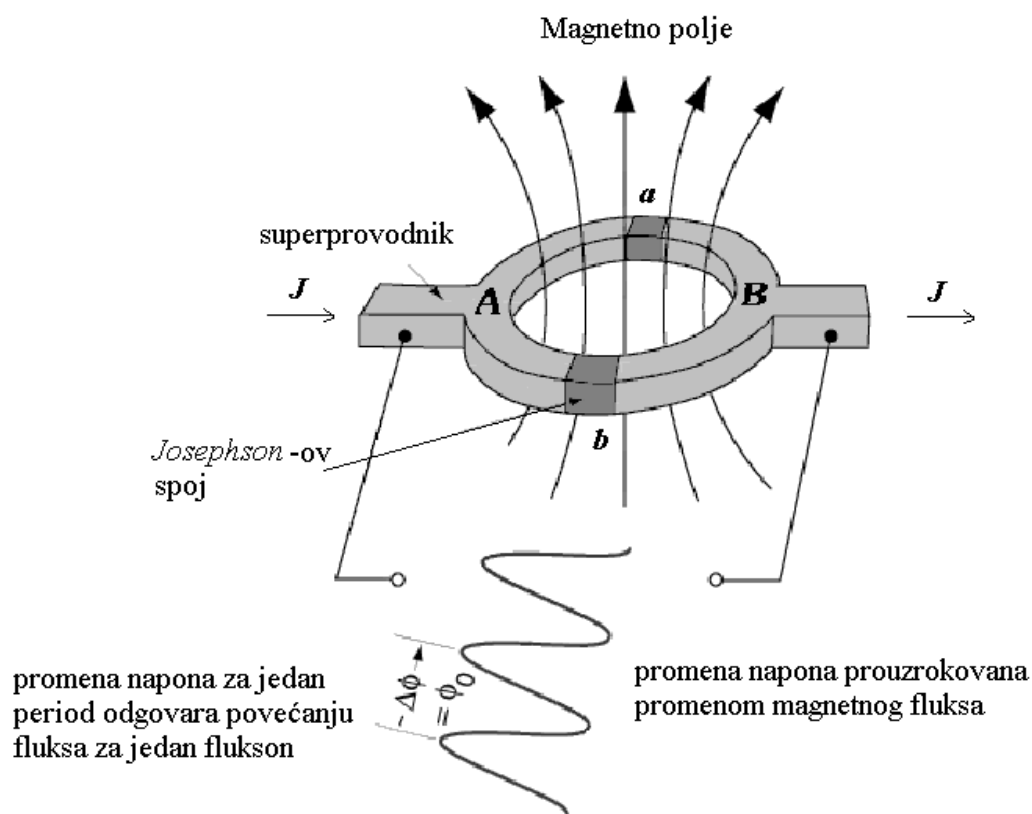
Transmisioni elektronski mikroskop (TEM)

Princip rada TEM mikroskopa sličan je principu rada optičkog mikroskopa [70]. Kod TEM mikroskopa slika uzorka dobija se difrakcijom elektrona koji prolaze kroz uzorak. Zahvaljujući maloj talasnoj dužini elektrona omogućena je hiljadu puta veća rezolucija od rezolucije optičkog mikroskopa, pa je pomoću TEM-a moguće posmatrati objekte veličine nekoliko angstrema. TEM mikroskop umesto običnih sočiva ima elektomagnetna sočiva. Snop elektrona prolazi kroz uzorak. Neki elektroni prolaze nerasejani, dok drugi bivaju difraktovani sa familije ravni koje se nalaze na međusobnom rastojanju d_{hkl} . Na dnu snopa nalazi se fluorescentni detektor koji detektuje one elektrone koji su prošli kroz uzorak bez rasejanja, kao i one koji su difraktovali. Transmisionom elektronskom mikroskopijom moguće je dobiti dve vrste informacija o uzorku: a) uveličanu sliku uzorka, i b) difrakcionu sliku. Prilikom posmatranja uzorka TEM mikroskopom potrebno je omogućiti dovoljnu transparentnost uzorka za snop elektrona, pa je sama priprema uzorka veoma važna.

4. 4. SQUID magnetometar

SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) je uređaj koji se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala i zbog svoje osetljivosti ubrzo postao jedan od standardnih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti ili magnetnog polja. SQUID susceptometri se danas komercijalno koriste u mernoj tehnici visoke rezolucije, jer mogu meriti magnetni fluks čiji kvant (tzv. flukson) iznosi $\Phi_0 = h/2e \approx 10^{-15}$ Wb, tako da se ovim uređajem mere magnetne indukcije reda veličine $B \approx 10^{-14}$ T, kao i naponi od oko 10^{-14} V, što je milion puta veća preciznost od klasičnih uređaja do sada korišćenih u tim oblastima merne tehnike. Ovo je naročito značajno pri merenju malih signala (biofizičkih u okolini mozga, geoloških u blizini nalazišta nafte, itd.)

Osnova funkcionisanja SQUID-a leži u činjenici da kvantno-mehaničko stanje (talasni paket) kojim se opisuje sistem nosilaca superstruje tj. Kuperovih parova ima veliku dužinu fazne koherencije, što ga čini fazno uređenim sistemom (slično laserskom zraku u optici). To dopušta mogućnost da se odredi fazna razlika između dve tačke koje se nalaze na jednoj zatvorenoj kružnoj konturi kojom teče superstruja gustine \mathbf{j} .



Slika 4.3. Princip rada SQUID-a

Pomenuta fazna razlika u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja zavisice od gustine struje \mathbf{j} i magnetne indukcije \mathbf{B} , tako da se merenjem ukupne fazne razlike može meriti i magnetni fluks. Merenje fazne razlike izvodi se u praksi merenjem superstruje kroz tanke izolatorske membrane (10^{-9} m), tzv. Džozefsonove spojeve. Pomeraj u fazi koji izaziva prisustvo membrane direktno je vezan sa jačinom superstruje koja prolazi kroz nju $J = J_C \sin \delta$, gde je J_C tzv. kritična struja koja karakteriše samu barijeru. Ukoliko bi se istovremeno iskoristio još jedan identičan spoj na istoj strujnoj konturi (a koji bi bio van magnetnog polja), mogao bi se izdvojiti deo fazne razlike koji potiče od samog magnetnog fluksa. To je osnovni princip rada SQUID-a, tj. superprovodnog prstena sa dva Džozefsonova spoja, kao što je prikazano na slici 4.3. Struja se u tački A

superprovodnog prstena deli na dva identična dela od kojih svaki sadrži po jedan Džozefsonov spoj (oba su identična). U blizini jednog od Džozefsonovih spojeva stavlja se uzorak čija magnetizacija menja magnetni fluks kroz taj spoj i tako menja faznu razliku superstruja u dve grane konture, pa će se u tački B superponirati fazno pomerene struje. Ukupna struja je koherentni zbir struja kroz svaki spoj posebno $J = J_a + J_b$ i data je izrazom [71]:

$$J = 2J_c \cos \frac{2\pi e \Phi}{h} \sin \delta = J_{max} \sin \delta.$$

Vidi se da je amplituda rezultujuće superstruje J_{max} periodična funkcija magnetnog fluksa Φ koji potiče od magnetizacije uzorka, što znači da promena magnetnog fluksa izaziva oscilatornu promenu ukupne struje J . Ona ima maksimalnu vrednost kada je ispunjen sledeći uslov [71]:

$$\frac{2\pi e}{h} \Phi = n\pi$$

odakle je

$$\Phi = \frac{h}{2e} n = \Phi_0 n,$$

gde je n ceo broj, dok je sa Φ_0 označen kvant magnetnog fluksa, tzv flukson koji iznosi $2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ (ili 1 Wb). U praksi, kao izlaznu veličinu SQUID-a dobijamo sinusoidni naponski signal (slika 4.3). Pomoću broja oscilacija (N) napona na izlazu SQUID-a moguće je odrediti ukupnu promenu magnetnog fluksa usled prisustva uzorka. Promena napona za jedan period odgovara promeni fluksa za jedan flukson Φ_0 . Ukupna promena fluksa onda je data kao $\Phi = N\Phi_0$.

Od problema vezanih za ovu metodu treba pomenuti to da je senzor potrebno održavati na konstantnoj niskoj temperaturi, često značajno različitoj od temperature uzorka. Kao i kod svih visokoosetljivih metoda, i ovde postoji značajan problem zaštite od spoljašnjih smetnji različitog magnetnog ili elektromagnetnog porekla.

5. Rezultati i diskusija

5.1. Nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen mehanohemijskim tretmanom

Među svim fizičkim osobinama nanočestičnih manganita njihove magnetne osobine posebno privlače pažnju zbog velike mogućnosti raznovrsnih primena: magnetni senzori i memorije, permanentni magneti, ferrofluidi. Iako su manganiti sa mešovitom valencom u polikristalnom obliku detaljno proučavani i njihove magnetne osobine relativno dobro istražene, još uvek postoje mnoga otvorena pitanja koja se tiču sinteze i magnetnih svojstava nanočestičnih manganita, pogotovo kada su u takvom sistemu prisutne i međučestične interakcije koje značajno utiču na magnetno ponašanje nanočestičnih sistema [72].

Mehanohemija počinje intenzivnije da se koristi za dobijanje mešovitih manganita počevši od 2006. godine, kada je objavljen veći broj naučnih radova u kojima se više pažnje poklanja preciznijoj karakterizaciji strukturnih, morfoloških, magnetnih i provodnih osobina tako dobijenih materijala.

Sistematsku analizu morfologije i magnetnih osobina čestica $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ i $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ u zavisnosti od dužine reaktivnog mlevenja pod standardnim uslovima sproveli su Phuc i saradnici [73]. Autori su zaključili da se čestice veličine 10–15 nm odlikuju značajnim prisustvom defekata, kako u površinskom sloju, tako i u unutrašnjosti čestica, kao i da se sastoje od uniformnih sfernih aglomerata dijametra 100–200 nm. Ova aglomeracija usled prisustva dipo-dipol magnetnih interakcija dovodi do magnetnog ponašanja koje odgovara sistemu interagujućih superparamagnetnih nanočestica. Zaključci ove ekipe autora potvrđeni su i u istrživanju Manh-a i saradnika [22]. Takođe je ustanovljeno da nanočestice sintetisanog manganita ispoljavaju superparamagnetno ponašanje sa temperaturom blokiranja T_B koja opada sa porastom vremena mlevenja.

Već je istaknuto da jedan od glavnih nedostataka mehanohemijske metode sinteze predstavlja kontaminacija praha materijalom od koga je sačinjen medijum za mlevenje. U tom smislu, Bolarin i saradnici [74] su ispitivali uticaj produženog vremena mlevenja na kristalnu strukturu $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijenog nakon 3 h mlevenja smeše oksida La_2O_3 , CaO i Mn_2O_3 u vibracionom mlinu, pri čemu je odnos mase

prekursorskog praha prema masi kugli iznosio 1:12. Ustanovljeno je da se dobijeni prah sastoji od čestica nepravilnog oblika koje obrazuju aglomerate prosečne veličine oko 400 nm. Pored toga, utvrđeno je i da produženo vreme mlevenja (> 9 h) izaziva distorziju u ortorombičnoj strukturi, što se pripisuje prisutvu nečistoća u obliku Fe jona koje potiču od materijala od koga su napravljene kuglice i posude (nerđajući čelik). Ista grupa autora je kasnije ispitivala promene u kristalnoj strukturi $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ za različit stepen supstitucije kalcijumom ($0 < x < 1$) u uzorcima dobijenim na isti način [75]. Tada je Ritveldovom analizom ustanovljeno da svi manganiti kristališu sa ortorombičnom strukturom, u prostornoj grupi *Pnma*. Uočeno je da sadržaj kalcijuma modifikuje parametre ćelije koji opadaju sa porastom sadržaja kalcijuma, i izaziva distorziju ortorombične strukture koja je najizraženija u slučaju kada je koncentracija kalcijuma manja od $x = 0.2$ i veća od $x = 0.8$.

Pojedine grupe autora bavile su se i ispitivanjem uticaja mehanohemijske sinteze na magnetootpornost nanočestičnih čvrstih rastvora manganita. Promena magnetootpornosti sa temperaturom kod uzoraka LCMO dobijenih mehanohemijским postupkom kao i analiza uticaja veličine zrna na magnetootpornost pri malim spoljašnjim poljima kod ovih uzoraka ispitivani su u radovima Manh-a i saradnika [76, 77]. U cilju objašnjenja promene magnetootpornosti sa temperaturom kod mehanohemijski dobijenog LCMO (čestice veličine oko 16 nm) [76], autori su primenili model fazne separacije, što je dovelo do dobrog slaganja sa eksperimentom u čitavom opsegu temperatura. Pored toga, zapaženo je da sa porastom temperature odgrevanja prosečna veličina kristalita raste do približno 70 nm u uzorcima koji su odgrevani na temperaturama (700–1000) °C. Relativna neosetljivost temperature magnetnog faznog prelaza, i istovremeno velika osetljivost temperature prelaza metal-izolator sa promenom veličine čestica objašnjena je modelom fazne separacije. Ista ekipa autora je pomenute uzorke analizirala i sa stanovišta uticaja međučestičnih interakcija na magnetne osobine [78], i došla do zaključka da se ovaj sistem može tretirati kao sistem jako interagujućih superparamagnetnih čestica. Ova interakcija je uspešno opisana i modelom koji se oslanja na teoriju srednjeg polja.

Uticaj koncentracije kalcijuma i strukturnih parametara na ukupnu provodljivost (kombinovanu jonsko-elektronsku) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) čvrstih rastvora sintetisanih reaktivnim mlevenjem smeše odgovarajućih oksida u vibracionom mlinu

proučavali su Sanchez i saradnici [79]. Utvrđeno je da provodljivost raste sa porastom koncentracije kalcijuma i dostiže najvišu vrednost za $x = 0.8$. Zapažen je i porast provodljivosti sa temperaturom, naročito u oblasti od 1000-1200 K, što omogućava upotrebu ovih materijala za katode gorivnih ćelija.

Na osnovu pregleda literature koji se tiče mehanohemijske sinteze stroncijumom i kalcijumom dopiranih manganita lantana i njihovih strukturnih i magnetnih karakteristika, jasno je da struktura materijala nakon mehanohemijskog tretmana uvek ispoljava visok stepen neuređenosti uz postojanje velikog broja strukturnih defekata različitog tipa. Takođe, za prahove dobijene mehanohemijskim tretmanom karakteristično je prisutvo velike aglomeracije čestica, usled čega su u ovakvim sistemima zastupljene značajne međučestične interakcije.

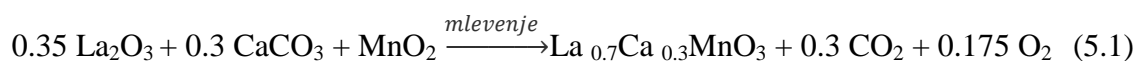
Kod manganita, posebno u slučaju kada između magnetnih momenata jona preovladava feromagnetna interakcija, ispod neke kritične veličine čestice kojom je definisan superparamagnetni limit, svaka nanočestica poseduje veliki magnetni moment (supermoment). Zavisno od vrste i jačine interakcija koje postoje između superspinova ovakvi sistemi se mogu podeliti u dve grupe. U slučaju razblažene disperzije nanočestica (kao npr. kod nanokompozita, čestice su dispergovane u matrici) međučestične interakcije se mogu zanemariti i sistem ispoljava superparamagnetizam (SPM) za koji je karakteristično oscilovanje superspinova oko osa lakih magnetizacija, i njihova blokiranost duž pravaca ovih osa na temperaturama ispod temperature blokiranja T_B . Za koncentrovane disperzije nanočestica situacija je složenija zbog toga što proces blokiranja svake nanočestice postaje zavisn od njenog okruženja. Tada postoje i značajne interakcije između superspinova koje dovode do njihove frustracije, imajući u vidu različite raspodele čestica po veličini i/ili obliku kao i raspodele međučestičnog rastojanja. Ovakva situacija odgovorna je za nastanak kolektivnog stanja – stanja superspinskog stakla (eng. *superspin-glass* SSG) ispod određene temperature zamrzavanja (eng. *freezing*) T_f [80]. Ponašanje superspinskog stakla zapaženo je kod mnogih nanočestičnih sistema sa dipol-dipol interakcijama srednje jačine. Ukoliko se posmatraju dva nanočestična sistema koji se razlikuju samo po jačini međučestičnih interakcija (razblaženi-neinteragujući i koncentrovani-interagujući), uobičajena je situacija $T_B < T_f$ pošto se doprinos međučestičnih interakcija superponira na proces blokiranja [80].

Treba napomenuti da oba stanja pokazuju slično ponašanje zavisnosti magnetizacije od temperature (M_{ZFC} , M_{FC}): razdvajanje ZFC i FC magnetizacije na određenoj temperaturi koja se naziva temperatura ireverzibilnosti T_{ir} i postojanje maksimuma u ZFC grani. U slučaju SPM ponašanja, ispod T_B FC magnetizacija konstantno raste sa smanjenjem temperature [81]. Za razliku od toga, u sistemu koji ispoljava SSG ponašanje ispod T_f uočava se saturacija $M_{FC}(T)$ krive, pa čak i njeno opadanje [81]. Međutim, dobro je poznato da SSG stanje opstaje samo u određenoj oblasti temperatura i spoljašnjih magnetnih polja. Pokazano je da čak i polja srednje jačine mogu ukloniti SSG stanje u slučaju kada su međučestične interakcije slabije od interakcija između superspinova i spoljašnjeg magnetnog polja [82, 83]. To znači da će superspinovi usled postojanja međučestičnih interakcija u određenoj oblasti temperature T i pri određenoj jačini spoljašnjeg magnetnog polja H ispoljavati kolektivno ponašanje odnosno stanje superspinskog stakla, dok će se u slučaju druge T-H oblasti manifestovati individualne osobine karakteristične za superparamagnetno stanje. Jedan od kriterijuma za razlikovanje ova dva stanja predstavlja tzv. Almeida-Tule (*Almeida-Thouless*) (AT) kriva u T-H faznom dijagramu [84]. Usled postojanja značajnih razlika u magnetnim parametrima između SPM i SSG stanja, postoji realan interes vezan za razumevanje međusobnog odnosa između oblika AT krive i drugih nanočestičnih osobina kao što su veličina i oblik nanočestica, raspodela čestica po veličini, međučestične interakcije itd. [85, 86].

U tekstu koji sledi predstavljeni su rezultati ispitivanja uticaja međučestičnih interakcija u širokom opsegu temperatura i magnetnog polja mehanohemijski dobijenog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Za ovakav koncentracioni odnos La/Ca utvrđeno je da preovlađuju feromagnetne interakcije između atomskih spinova [87] tako da se može očekivati ponašanje vezano za individualne superspinove (SPM), kao i razni oblici ponašanja vezani za značajne međučestične interakcije. Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita opseg temperatura i jačine spoljašnjeg magnetnog polja u kojima ispitivani sistem ispoljava ponašanje u skladu sa karakteristikama SPM, odnosno SSG sistema.

5. 1. 1. Sinteza

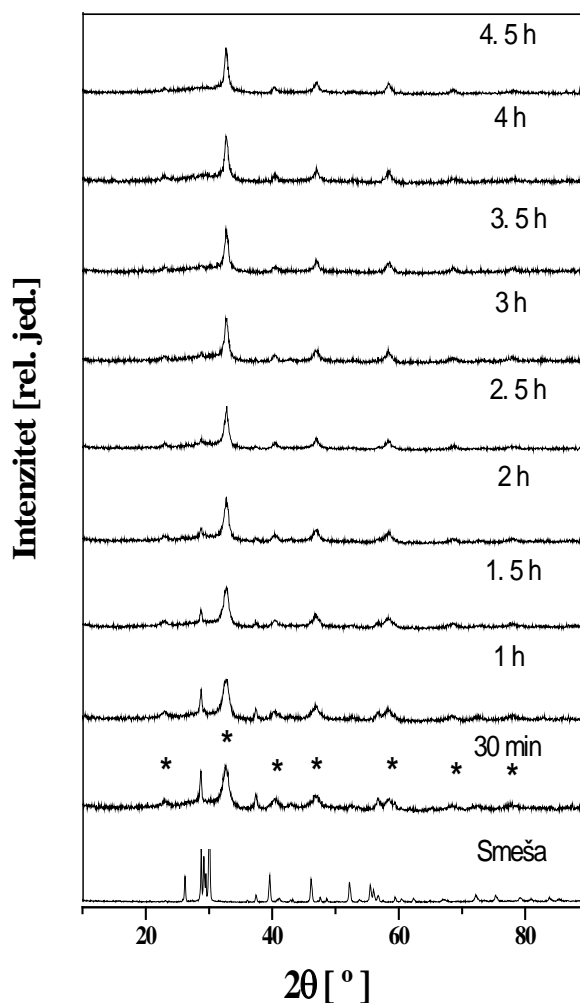
Nanočestični čvrsti rastvor $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen je mehanohemijским mlevenjem 5 g smeše prahova lantan oksida (La_2O_3), kalcijum karbonata (CaCO_3) i mangan (IV) oksida (MnO_2) u planetarnom mikro mlinu (Fritsch Pulverisette 7) pri ambijentalnim uslovima [23]. Zbog higroskopnosti, La_2O_3 je pre vaganja sušen 1 h na $900\text{ }^\circ\text{C}$. Kao medijum za mlevenje korišćene su kuglice (prečnika 5 mm) i posude (zapremine 50 cm^3) od volfram-karbida (WC). Odnos masa kuglica prema masi reaktanata iznosio je 20:1 što obezbeđuje uslove za formiranje nanočestičnog produkta (visok prenos energije). Mase polaznih komponenti izabrane su da zadovoljavaju sledeću jednačinu:



Nakon homogenizacije početne smeše u trajanju od 5 min pri brzini rotacije nosećeg diska od $200\text{ obrt. min}^{-1}$, proces mlevenja je produžen sa ukupnim vremenom mlevenja od 15 h pri $1000\text{ obrt. min}^{-1}$. Proces mlevenja je prekidano za odabrana vremena mlevenja (u prva 4.5 h na svakih 30 min; zatim na 5, 10 i 15 satu) radi uzorkovanja praha za dalju analizu.

5. 1. 2. Rendgenostrukturalna analiza i TEM mikroskopija

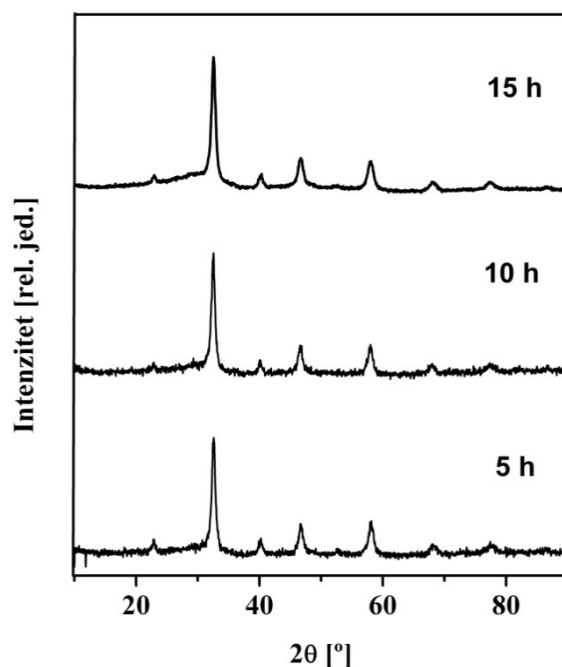
Fazni sastav smeše kontrolisan je difrakcijom x-zraka na sobnoj temperaturi za različita vremena mlevenja (0 h-15 h) koristeći difraktometar za polikristale Phillips PW-1710 sa Brag-Brentanovom fokusirajućom geometrijom. Ovaj difraktometar koristi karakteristično K_α zračenje bakarne antikatode talasne dužine $\lambda_1=1.5405\text{ \AA}$ i $\lambda_2=1.5443\text{ \AA}$ uz upotrebu Ni filtera i scintilacionog detektora zračenja. Podešene vrednosti napona i struje iznosile su 34 kV i 20 mA. Opseg snimanja je bio u intervalu uglova $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, na svakih $0.02^\circ 2\theta$ a vreme zadržavanja po koraku iznosilo je 5 s. Za potrebe utajnjavanja mikrostrukturnih parametara podaci su prikupljeni za isti opseg uglova ali sa korakom od 0.05° i vremenom ekspozicije 37 s.



Slika 5.1. Rendgenski difraktogrami početne smeše i produkata mlevenja: prikaz fazne transformacije tokom prvih 4.5 časa procesa mlevenja. Zvezdice označavaju refleksije perovskitne faze.

Evolucija fazne transformacije u prvih 4.5 časa mlevenja prikazana je na slici 5.1. Vidi se da difraktogram početne smeše pre mehanohemijskog tretmana sadrži refleksije pojedinačnih komponenti La_2O_3 , CaCO_3 , i MnO_2 . Već nakon 30 min mlevenja, pojavljivanje novog pika na uglu $2\theta = 32^\circ$ ukazuje na početak formiranja faze manganita. Pored pikova karakterističnih za perovskitnu fazu manganita, u ovom uzorku prisutni su i pikovi koji potiču od inicijalne smeše. Sa povećanjem vremena mlevenja, uočava se postepeno smanjivanje intenziteta pikova prekursorske smeše i jasno je da se reakcija indukovana mlevenjem odvija u pravcu obrazovanja LCMO.

U uzorku mlevenom 4.5 h prvi put izostaju refleksije početne smeše. Na slici 5.2 prikazani su karakteristični difraktogrami prahova posle različitih vremena mlevenja u intervalu 5 h-15 h. Vidi se da sa produžavanjem vremena mlevenja preko 10 h dolazi do širenja profila refleksije usled smanjenja veličine kristalita. Stoga su podaci dobijeni rendgenskom difrakcijom za uzorak mleven 10 h korišćeni za analizu veličine kristalita i mikronaprezanja (mikrostrukturna analiza) pomoću metode profilnog podešavanja (Le Bejlov metod) čiji princip je izložen u odeljku 3.1.3, upotrebom programskog paketa FullProf [36]. Utačnjeni difraktogram ispitivanog uzorka prikazan je na slici 5.3. Za



Slika 5.2. Rendgenski difraktogrami prekursorske smeše nakon 5 h, 10 h i 15 h mehanohemijskog tretmana u planetarnom mlinu.

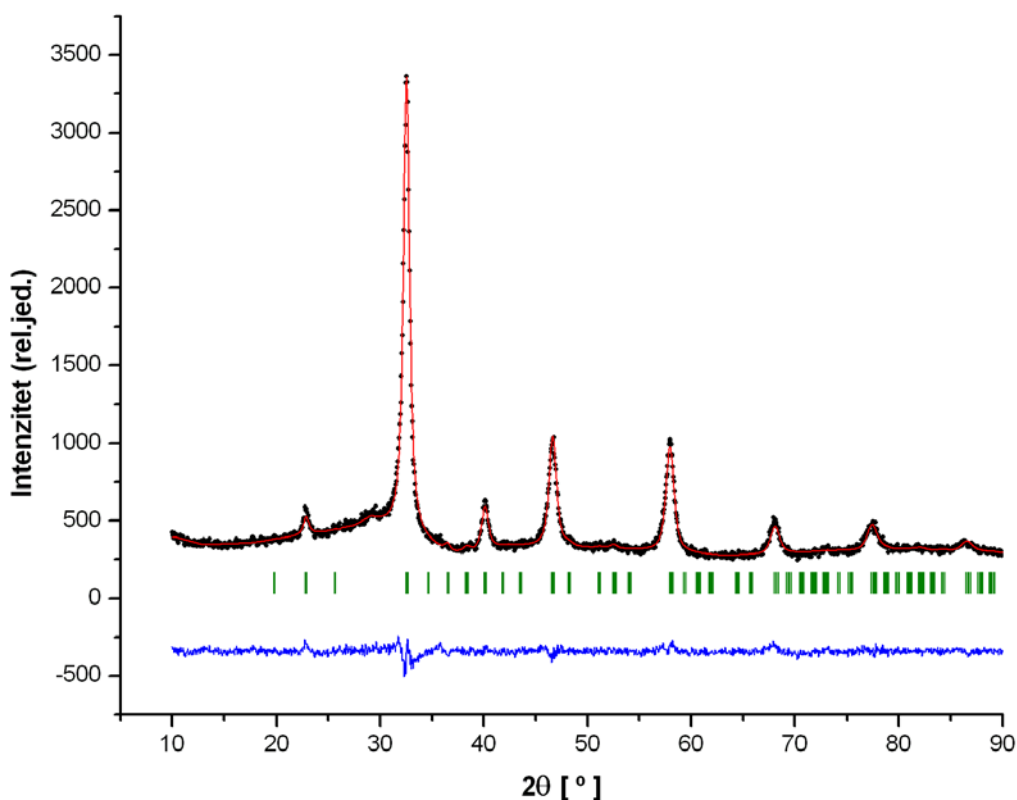
potrebe utučnjavanja mikrostrukturnih parametara (veličina kristalita i mikronaprezanja) profili refleksija opisani su TCH pseudo Foiktovom funkcijom. Budući da je analiza TEM mikrofotografija (Slika 5.4) ukazala na sferni oblik čestica, za analizu u Fullprof programu koristili smo izotropni model unutar kog je Lorencovo i Gausovo širenje linija predstavljeno jednačinama:

$$H_G^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}, \quad (5.2)$$

odnosno

$$H_L = X \operatorname{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta}, \quad (5.3)$$

gde je U parametar vezan za neuniformno naprezanje, a Y parametar za veličinu kristalita. Za razliku od jednačina (3.18) i (3.19) odeljka 3.1.3, gornje dve jednačine ne sadrže popravke na anizotropiju oblika kristalita. Primenom ovog modela dobijeno je dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima (slika 5.3) na šta ukazuju i vrednosti R -

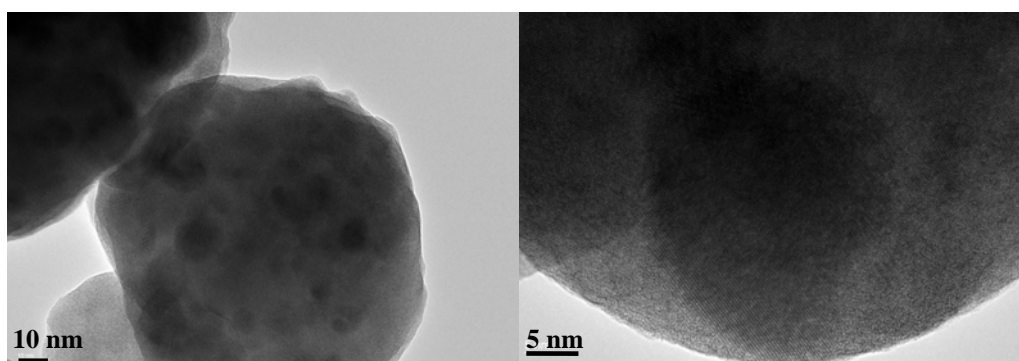


Slika 5.3. Izmerene (crno) i izračunate (crveno) vrednosti difrakcionih intenziteta mehanohemijski dobijenog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (10 h) i njihova razlika (plavo). Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

faktora (profilni $R_p = 3.5$, težinski profilni $R_{wp} = 4.7$). Utačnjene vrednosti parametara rešetke iznosile su: $a = 5.4944(23) \text{ \AA}$, $b = 7.8021(7) \text{ \AA}$ i $c = 5.5083(16) \text{ \AA}$, sa nešto većim vrednostima standardne devijacije, što je obično slučaj kada se analiziraju nanočestični uzorci. Srednja vrednost veličine kristalita dobijena na osnovu mikrostrukturne analize iznosila je $10.3(1) \text{ nm}$, pri čemu oznaka u zagradi ne predstavlja standardnu devijaciju već stepen anizotropije [36]. Dobijena vrednost parametra

mikronaprezanja od $37.22(3) \times 10^{-4}$ ukazuje na značajno unutrašnje mikronaprezanje usled velike koncentracije defekata unutar kristala.

Analiza veličine i morfologije čestica dobijenog uzorka urađena je korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije uz pomoć uređaja JEOL 2010 F sa naponom ubrzanja od 200 keV. Uzorak je dispergovan u etanolu a kapljice suspenzije deponovane su na bakarnu mrežicu. Na slici 5.4 prikazane su TEM mikrografije mehanohemijski dobijenog LCMO. Dobijeni prah sastoji se od čestica pretežno sfernog oblika (5–15) nm koje obrazuju aglomerate prosečne veličine 100–300 nm (slika 5.4 levo). Nađena vrednost za veličinu čestica je u dobroj saglasnosti sa vrednošću dobijenom na osnovu mikrostrukturne analize (~ 10 nm).

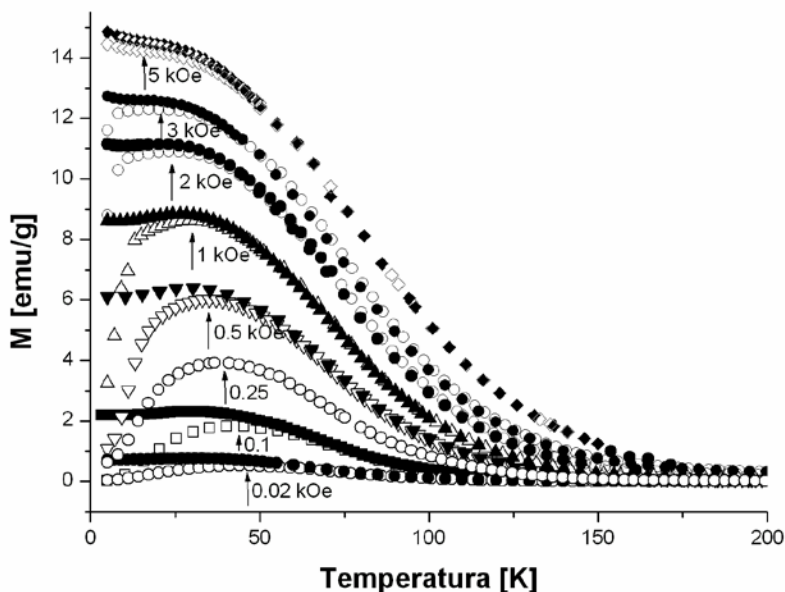


Slika 5.4. TEM mikrografije različitog uvećanja mehanohemijski dobijenog LCMO.

5. 1. 3. Magnetna karakterizacija

Sva magnetna merenja na LCMO uzorku mlevenom 10 h izvršena su pomoću SQUID magnetometra (model MPMS XL-5, Quantum Design). Zavisnosti magnetizacije od temperature LCMO uzorka mlevenog 10 h u intervalu od 2-300 K za različita spoljašnja magnetna polja (20 Oe, 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe, 1000 Oe, 2000 Oe, 3000 Oe i 5000 Oe) merena u ZFC (*zero field cooled*) i FC (*field cooled*) režimu, $M_{ZFC}(T)$ i $M_{FC}(T)$, prikazane su na slici 5.5. Procedura merenja magnetizacije u ZFC režimu podrazumeva hlađenje uzorka do niskih temperatura (~ 2 K) u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja ($H = 0$) nakon čega se primeni konstantno magnetno DC

polje (obično ~ 200 Oe i manje) i meri se magnetizacija pri zagrevanju uzorka do temperature od 300 K. Zatim se uzorak ponovo hladi, sada u prisustvu magnetnog polja i meri se njegova magnetizacija prilikom zagrevanja uzorka do sobne temperature. Na taj način dobija se FC kriva magnetizacije.



Slika 5.5. Temperaturna zavisnost ZFC (prazni simboli) i FC (puni simboli) magnetizacije nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ mlevenog 10 h za različite vrednosti polja. Strelicama su označene vrednosti temperature maksimuma T_P ZFC magnetizacije.

Dobijene krive magnetizacije $M(T)$ pokazuju ponašanja uobičajena za magnetne nanočestične sisteme. U ZFC grani uočava se postojanje maksimuma na temperaturi T_P koji se sa povećanjem jačine spoljašnjeg magnetnog polja pomera ka nižim vrednostima temperature. Usled jake magnetne anizotropije, dolazi do razdvajanja krivih ZFC i FC magnetizacije ispod određene temperature ireverzibilnosti $T_{ir} > T_P$, koje je prisutno i u polju od 5000 Oe. Istovremeno sa porastom jačine magnetnog polja, dolazi do sve većeg podudaranja ZFC i FC grana, dok se istovremeno razlika između T_{ir} i T_P smanjuje. Sa porastom jačine magnetnog polja zapaža se i promena u ponašanju FC krivih. Naime, za mala primenjena spoljašnja polja (20-500) Oe, FC magnetizacija za temperature $T < T_P$ saturiše, dok se za veće vrednosti polja ($H > 500$ Oe) uočava njen

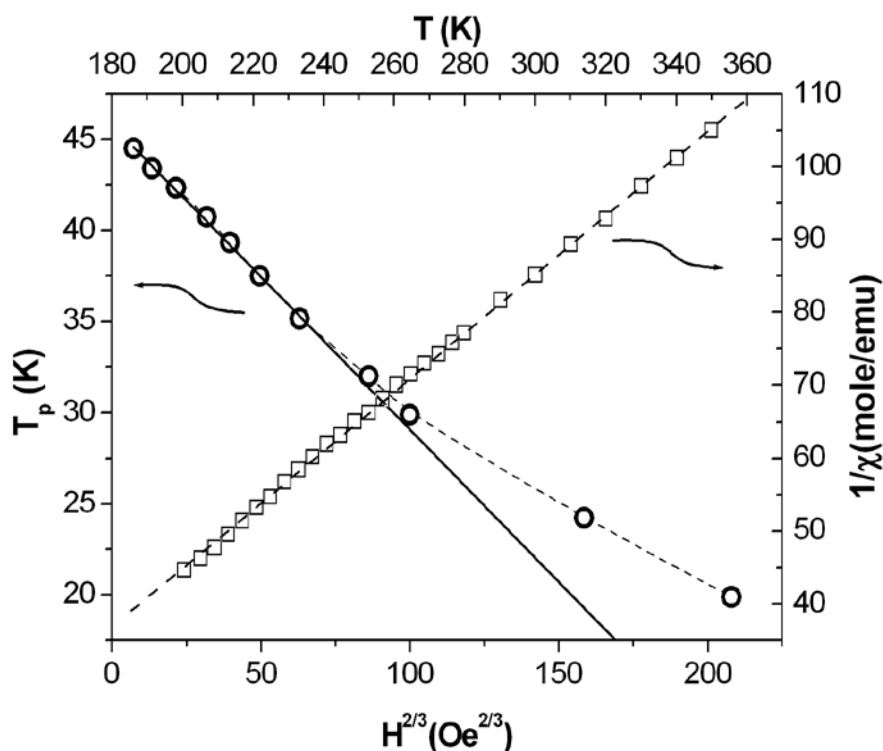
blagi porast sa snižavanjem temperature. Ovakvo ponašanje ZFC/FC magnetizacije ukazuje na postojanje određenog stepena međučestičnih interakcija koje su izraženije u slabijim poljima (prisutna saturacija M_{FC}). Ipak, u jačim poljima sistem ne pokazuje ponašanje koje bi bilo karakteristično za super-spinska stakla (zapaža se porast M_{FC}), a koje bi inače pokazivalo konstantnu magnetizaciju ispod temperature zamrzavanja. Ovakvo ponašanje ukazuje i na to da svaka čestica poseduje superspin koji pod dejstvom termalne energije osciluje oko pravca ose lake magnetizacije, ali i da su između superspinova prisutne interakcije koje su odgovorne za postojanje kolektivnog (SSG) ponašanja na niskim temperaturama i za male vrednosti spoljašnjeg magnetnog polja. Sa porastom jačine magnetnog polja, čini se da ovo kolektivno stanje iščezava (nestaje) dok individualne karakteristike jednodomenskih nanočestica postaju izraženije. Postojanje maksimuma na temperaturi T_P u ZFC grani kao i razdvajanje ZFC i FC krive magnetizacije rezultat je dva istovremena procesa: blokiranja momenata superparamagnetnih čestica (kada T_P odgovara temperaturi blokiranja, T_B), kao i njihovog kolektivnog zamrzavanja (u ovom slučaju govorimo o temperaturi zamrzavanja magnetnih momenata čestica, T_f) koje nastaje usled postojanja interakcija između čestica. Ispitivani sistem će, u zavisnosti od primenjenog polja i temperature, ispoljavati ili stanje superspinskog stakla ili superparamagnetno ponašanje. Dakle, sa smanjenjem jačine polja uočava se prelaz iz superparamagnetnog u stanje superspinskog stakla.

Postojanje stanja superspinskog stakla je dalje ispitivano i na osnovu zavisnosti temperature maksimuma ZFC krive (T_P) od primenjenog spoljašnjeg polja ($T_P \sim H^{2/3}$) koja se pokorava Almeida-Tuleovom (AT) zakonu za određene vrednosti spoljašnjeg polja kao što je prikazano na slici 5.6 (leva skala). Almeida-Tuleov zakon dat je izrazom:

$$T_P = T_f \left[1 - \left(\frac{H}{H_a} \right)^\alpha \right], \quad (5.4)$$

pri čemu je sa T_f označena temperatura zamrzavanja u nultom magnetnom polju ($H = 0$), dok je $H_a = 2K_{eff}/\rho M_s$ polje anizotropije, K_{eff} efektivna konstanta anizotropije, M_s saturaciona magnetizacija i ρ gustina uzorka. Parametar α zavisi od jačine interakcija i za neinteragujuće čestice $\alpha = 2$ [88], dok u slučaju interagujućih čestica njegova

vrednost iznosi $2/3$ [86]. Zavisnost temperature T_P od polja $H^{2/3}$ prikazana je na slici 5.6 (desna skala, otvoreni simboli). Podešavanjem izraza (5.4) na eksperimentalno dobijene podatke, postignuto je dobro slaganje samo za polja $H \leq 500$ Oe slika 5.6 (leva skala, puna linija). To znači da kolektivno ponašanje postoji za male vrednosti polja, dok kod jačih polja dolazi do iščezavanja kolektivnog ponašanja. Almeida-Tule kriva u T-H faznom dijagramu prikazana na slici 5.6 (leva skala) odgovara faznoj granici između superparamagnetne faze i faze superspinskog stakla. Na osnovu ovog podešavanja dobijena je vrednost temperature prelaza u stanje superspinskog stakla odnosno temperatura zamrzavanja koja iznosi $T_f = (45.8 \pm 0.1)$ K dok je vrednost polja anizotropije $H_a = (4500 \pm 100)$ Oe. Treba napomenuti da je vrednost magnetnog polja H pri kojoj nestaje kolektivno stanje nekoliko puta manja od vrednosti polja anizotropije H_a koje predstavlja unutrašnju osobinu jednodomenske čestice. Do istog zaključka došli



Slika 5.6. Temperatura maksimuma ZFC krive, T_P u funkciji jačine spoljašnjeg polja H (otvoreni simboli) i Almeida-Tule kriva za polja $H \leq 500$ Oe (puna linija), leva skala; Temperaturna zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti (otvoreni kvadrati) u polju od $H = 100$ Oe i podešavanje na Kiri-Vajsov zakon (isprekidana linija), desna skala.

su i Battle sa saradnicima ispitujući nanočestični $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ [89]. Gustina uzorka je računata po formuli $\rho = m/V$ gde V predstavlja zapreminu jedinične ćelije (izračunatu na osnovu parametara ćelije dobijenih utačnjavanjem mikrostrukture) sa $Z = 4$ jedinice formule i iznosi $\rho = 5.97 \text{ g/cm}^3$. Korišćenjem izraza $H_a = 2K_{\text{eff}}/\rho M_s$ za vrednost saturacione magnetizacije $M_s = 32.4 \text{ emu/g}$ (čija je vrednost određena na osnovu $M(H)$ zavisnosti, slika 5.7) izračunata je efektivna konstanta anizotropije $K_{\text{eff}} = 4.36 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Dobijena vrednost je za jedan red veličine veća od vrednosti K_{eff} kod masivnih manganita [90].

Na osnovu visokotemperaturne zavisnosti inverzne molarne susceptibilnosti $\chi^{-1}(T)$ moguće je proceniti tip magnetnih interakcija koji preovladava u ispitivanom sistemu. Da bismo dobili molarnu magnetnu susceptibilnost χ [$\text{mol} \cdot \text{Oe}/\text{emu}$], vrednost magnetizacije podeljena je sa jačinom magnetnog polja ($\chi = M/H$). Na slici 5.6 (desna skala, otvoreni simboli) prikazana je temperaturna zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti χ^{-1} u visokotemperaturnom opsegu (200-350) K i polju od 100 Oe. Isprekidanom linijom predstavljeno je podešavanje Kiri-Vajsovog (*Curie-Weiss*) zakona:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (5.5)$$

odnosno

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_p}{C}, \quad (5.6)$$

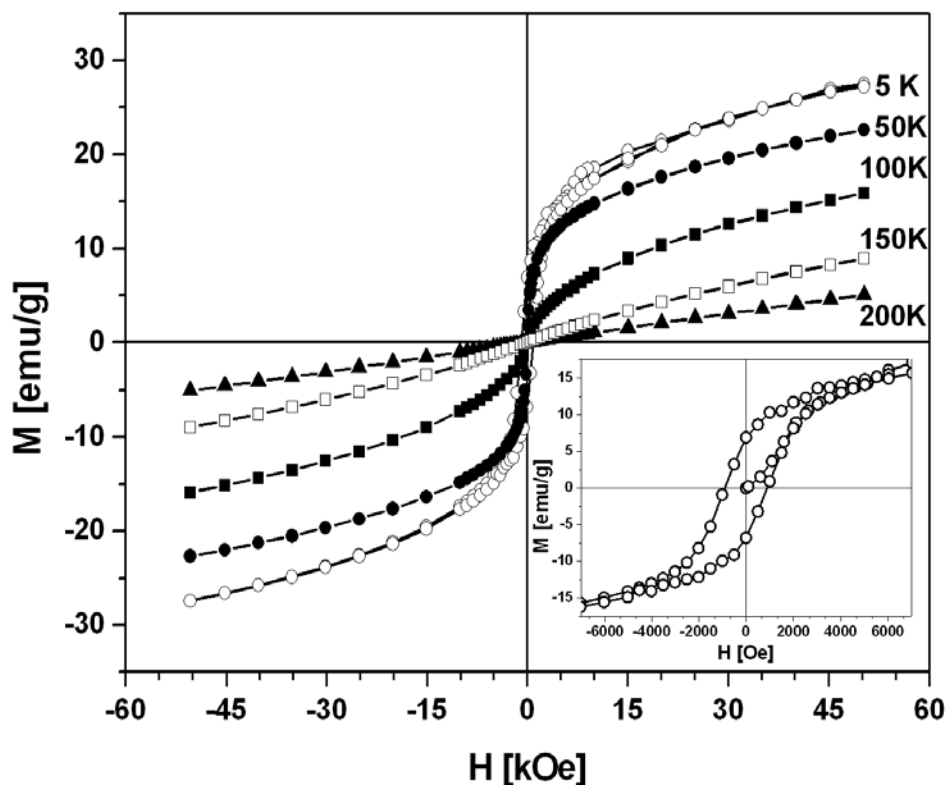
na eksperimentalne podatke, gde C označava Kirijevu konstantu, a θ_p Kiri-Vajsovu paramagnetnu temperaturu. Iz preseka linearne zavisnosti $\chi^{-1}(T)$ sa apscisom određena je vrednost Kiri-Vajsove paramagnetne temperature θ_p koja iznosi 71 K. Pozitivna vrednost Kiri-Vajsove temperature ukazuje na postojanje feromagnetne interakcije, što je takođe slučaj i kod masivnog LCMO [91]. Za postojanje feromagnetne interakcije odgovorna je dvojnja izmena između manganovih jona Mn^{3+} i Mn^{4+} . Iz nagiba prave $\chi^{-1}(T)$ određena je vrednost molarne Kirijeve konstante C_M . Na osnovu dobijene vrednosti C_M , izračunat je efektivni magnetni moment manganovog jona pomoću izraza $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot C_M}$. Dobijena vrednost iznosi $\mu_{\text{eff}} = 4.63 \mu_B$ i nalazi se između vrednosti magnetnih momenata koji potiču od čisto spinskog doprinosa za jone Mn^{3+} ($4.90 \mu_B$) i Mn^{4+} ($3.87 \mu_B$).

Udeo (x) svakog od manganovih jona sa različitim valentnim stanjima u efektivnom magnetnom momentu moguće je izračunati pomoću izraza:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (1 - x)\mu_{\text{Mn}^{3+}}^2 + x\mu_{\text{Mn}^{4+}}^2. \quad (5.7)$$

U ovom izrazu, μ_{eff} predstavlja eksperimentalno dobijenu vrednost efektivnog magnetnog momenta ($4.63 \mu_{\text{B}}$), dok su $\mu_{\text{Mn}^{3+}}$ i $\mu_{\text{Mn}^{4+}}$ spinski magnetni momenti Mn^{3+} odnosno Mn^{4+} jona. Dobijena vrednost $x = 0.29$ pokazuje da je odnos manganovih jona $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ blizak odnosu $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ što znači da je stehiometrija sintetisanog jedinjenja dobra. Prisutni višak kiseonika od $\delta = 0.01$ nalazi se u okviru eksperimentalne greške. Na osnovu svega navedenog, hemijska formula ispitivanog jedinjenja može biti zapisana kao $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$.

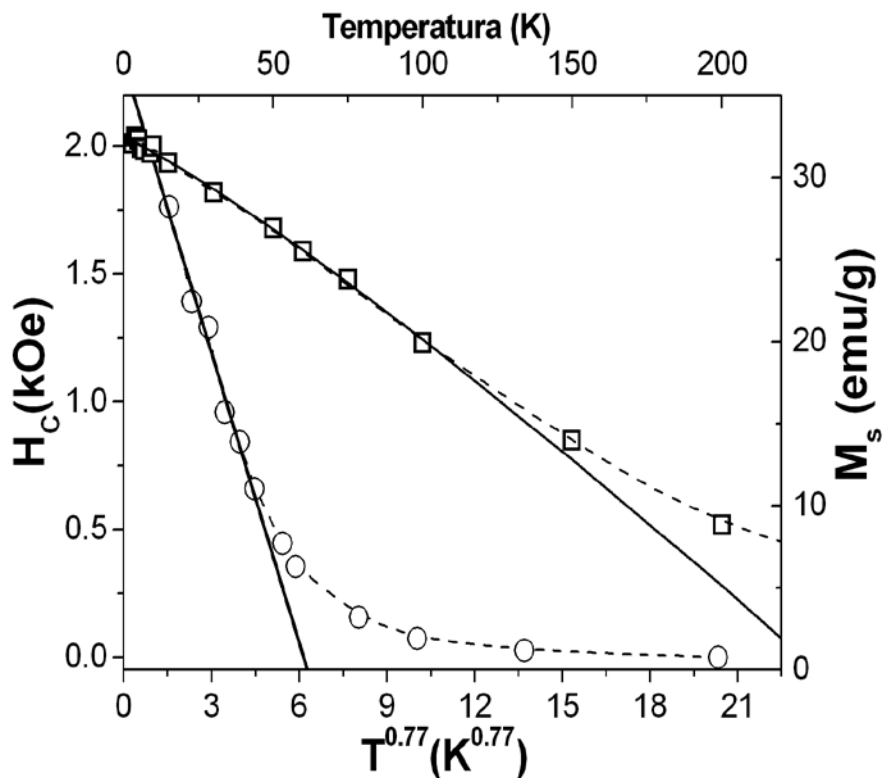
Na slici 5.7 prikazana je zavisnost magnetizacije u funkciji jačine spoljašnjeg



Slika 5.7. Histerezisne krive mehanohemijski dobijenog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ merene na nekoliko različitih temperatura. Umetak: $M(H)$ zavisnost u uskom opsegu magnetnih polja na temperaturi $T = 5 \text{ K}$.

polja, $M(H)$, izmerena na nekoliko različitih temperatura (5 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K) i u poljima -5 T do 5 T. Uzorak pokazuje histerezisno ponašanje na 5 K (slika 5.7, umetak). Uočava se da magnetizacija uzorka ne dostiže saturaciju u magnetnim poljima do 5 T. Odsustvo saturacije magnetizacije može se objasniti postojanjem neuređenog sloja na površini čestica i velikoj anizotropiji.

Vrednost saturacione magnetizacije uzorka M_S određena je linearnom ekstrapolacijom zavisnosti M od $1/H$ u oblast $1/H \rightarrow 0$, za polja $H > 30$ kOe. Dobijene vrednosti saturacione magnetizacije u funkciji temperature $M_S(T)$, za temperaturni opseg $T = 2-200$ K prikazane su na slici 5.8 (desna skala, otvoreni simboli). Prikazani eksperimentalni podaci fitovani su na Blohov (*Bloch*) zakon $M_S = M_0(1 - BT^b)$, gde je M_0 vrednost magnetizacije pri temperaturi $T = 0$ K, dok su sa B i b označene Blohova konstanta odnosno Blohov eksponent. Dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa



Slika 5.8. Promena koercitivnog polja H_C sa temperaturom $T^{0.77}$ (otvoreni simboli, leva skala) i podešavanje eksperimentalnih vrednosti za $T \leq 10$ K (puna linija, leva skala); Zavisnost saturacione magnetizacije M_S od temperature (otvoreni simboli, desna skala) i fitovanje eksperimentalnih podataka na Blohov zakon (puna linija, desna skala).

Blohovim zakonom postignuto je za temperature ispod 100 K dok je za više temperature uočeno znatno odstupanje od ovog zakona (Slika 5.8, desna skala). Za polikristalne materijale sa feromagnetnim uređenjem magnetnih momenata $b = d/2$, gde je d prostorna dimenzija i u slučaju masivnih feromagnetnih materijala $d = 3$. Kod nanokristalnih uzoraka vrednosti obe konstante (b i d) pokazuju zavisnost od veličine kristalita. Za nanočestične sisteme Zhang i saradnici [92] utvrdili su da je vrednost Blohove konstante B znatno veća, dok je vrednost Blohovog eksponenta $b < 3/2$. Isti autori pokazali su da sa povećanjem dijametra čestice vrednosti obe konstante (B i b) teže vrednostima nađenim kod masivnih uzoraka [92]. Iz podešavanja eksperimentalnih podataka na Blohov zakon utvrđeno je da vrednost Blohove konstante iznosi $B = (1,9 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-b}$ što je za dva reda veličine veće od vrednosti koja se dobija kod sličnih masivnih manganita retkih zemalja [93], dok je vrednost Blohovog eksponenta $b = 1.15 \pm 0.05$ manja od $3/2$. Ove vrednosti su u saglasnosti sa gore navedenim empirijskim opažanjima. Vrednosti ovih konstanti pokazuju da saturaciona magnetizacija znatno brže opada sa temperaturom nego što je to slučaj kod masivnog materijala. Vrednost M_0 od $(32 \pm 0.2) \text{ emu/g}$ je tri puta manja od vrednosti saturacione magnetizacije $M_S = 97 \text{ emu/g}$ [94] masivnog mešovitog manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ovakvo smanjenje magnetizacije može se objasniti uticajem delimično uređenog ili magnetno potpuno neuređenog površinskog sloja nanočestice. Poznato je da mehanohemijaska sinteza uvodi veliki broj defekata u strukturu, što dovodi do smanjenja magnetizacije i jačanja anizotropije, odnosno povećanja koercitivnog polja H_C . Takođe, vrednost M_0 nanočestičnog LCMO dobijenog mehanohemijaskim tretmanom je za 30% niža od vrednosti saturacione magnetizacije nađene kod nanočestičnog LCMO uzorka dobijenog glicin-nitratnim postupkom ($M_S = 46 \text{ emu/g}$) [87].

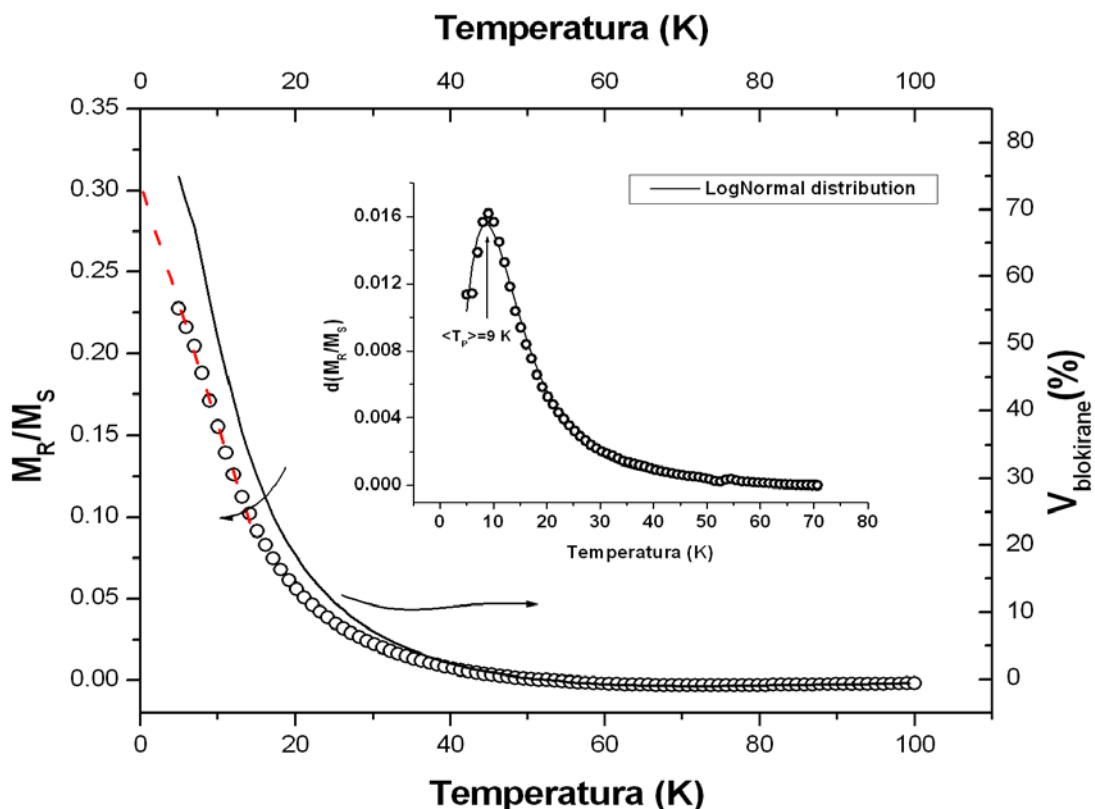
Promena vrednosti koercitivnog polja H_C mehanohemijaski dobijenog LCMO sa temperaturom prikazana je na slici 5.8 (leva skala, otvoreni kružni simboli). Koercitivnost H_C na temperaturi $T = 2 \text{ K}$ iznosi $1,800 \text{ Oe}$ i opada naglo sa povećanjem temperature. Vrednost koercitivnog polja u ovom slučaju znatno je veća od vrednosti koercitivnog polja nađenih kod masivnih sistema kao i od vrednosti nađenih kod nanočestičnih uzoraka istog hemijskog sastava i iste veličine čestica. Na primer, nanočestični LCMO dobijen glicin-nitratnim postupkom odlikuje se koercitivnošću od

samo $H_C = 550$ Oe [87]. Ovo se objašnjava većom magnetnom anizotropijom uzoraka dobijenih mehanohemijским tretmanom.

Pod pretpostavkom da se ispod određene temperature T_B , većina feromagnetnih nanočestica nalazi u blokiranom stanju, tada se za temperature niže od T_B koercitivnost može predstaviti izrazom [89]:

$$H_C(T) = H_C(0)(1 - AT^k). \quad (5.8)$$

$H_C(0)$ označava vrednost koercitivnosti za $T = 0$ K i A je konstanta. U slučaju ansambla uređenih čestica vrednost parametra k iznosi 0.5 [56] dok za proizvoljno orijentisane magnetne momente čestica [95, 89] njegova vrednost iznosi 0.77. Podešavanjem eksperimentalnih podataka $H_C(T)$ na izraz (5.8) uzimajući u obzir obe vrednosti parametra k , dobro slaganje postignuto je u slučaju $k = 0.77$ i za $T_B \leq 10$ K kao što je prikazano na slici 5.8 (leva skala, puna linija). Iz ovog podešavanja nađeno je da vrednost koercitivnosti pri temperaturi $T = 0$ K iznosi $H_C(0) = (2330 \pm 90)$ Oe dok je vrednost konstante $A = (0.16 \pm 0.03) K^{0.77}$. Dobro slaganje između eksperimentalnih podataka $H_C(T)$ i izraza (5.8) koje je postignuto u slučaju kada vrednost parametra k iznosi 0.77 govori u prilog pretpostavci o postojanju frustriranih međučestičnih interakcija koja proizilazi iz $M(T)$ merenja. Linearna zavisnost koercitivnog polja H_C od $T^{0.77}$ za temperature ispod 10 K (leva skala, puna linija) ukazuje na to da se u ovoj temperaturnoj oblasti većina nanočestica nalazi u blokiranom stanju i da je prosečna temperatura blokiranja $\langle T_P \rangle$ u blizini T_B . Treba naglasiti da je prosečna temperatura blokiranja $\langle T_P \rangle$ znatno niža od temperatura maksimuma ZFC krivih T_P prikazanih na slici 5.5. Na osnovu izraza $A = (30 \cdot k_B / K_{eff} V)^{0.77}$ preuzetog iz [89] dobijena je energija anizotropije $K_{eff} * V = 4.38 \times 10^{-14}$ erg, pri čemu je K_{eff} efektivna konstanta anizotropije dok je V zapremina čestice. Dobijena vrednost je u skladu sa vrednošću konstante anizotropije utvrđene kod $La_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$ sintetisanog mehanohemijским postupkom [96] koja iznosi 3.5×10^{-14} erg. Srednja vrednost temperature blokiranja može se proceniti na osnovu relacije $K_{eff} * V = 30 * k_B \langle T_P \rangle$ [89] koja daje $\langle T_P \rangle = 10.5$ K što je u saglasnosti sa gore navedenom pretpostavkom.



Slika 5.9. Odnos remanentne i saturacione magnetizacije (M_R/M_S) u funkciji temperature (otvoreni simboli) i ekstrapolacija eksperimentalnih vrednosti na $T = 0$ K (isprekidana linija), leva skala; Procentualni udeo blokiranih čestica u zavisnosti od temperature (puna linija), desna skala. Umetak: Prvi izvod $(M_R/M_S)(T)$ krive po temperaturi $d(M_R/M_S)/dT$ (otvoreni simboli) i podešavanje $d(M_R/M_S)/dT$ vs. T zavisnosti na lognormal raspodelu (puna linija).

Postojanje prosečne temperature blokiranja $\langle T_p \rangle$ (koja je znatno niža od temperature maksimuma ZFC krive T_p) može se utvrditi na osnovu odnosa temperature zavisnosti remanentne $M_R(T)$ i saturacione $M_S(T)$ magnetizacije. Merna procedura je u ovom slučaju podrazumevala hlađenje uzorka od sobne temperature do $T = 5$ K u polju od 50 kOe, pri čemu je $M_S(T)$ merena u istom polju dok je $M_R(T)$ merena u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja ($H = 0$). Odnos temperature zavisnosti remanentne i saturacione magnetizacije $M_R(T)/M_S(T)$ koji predstavlja deo blokiranih čestica na datoj temperaturi T , u temperaturnom opsegu $T = (5-100)$ K prikazan je na slici 5.9 (otvoreni simboli, leva skala). U okviru idealnog Stoner–Volfartovog modela odnos $M_R(T)/M_S(T)$ dat je izrazom [57]:

$$\frac{M_R}{M_S} = 0.5 \times C_B(T), \quad (5.9)$$

pri čemu $C_B(T)$ označava deo (frakciju) blokiranih čestica na određenoj temperaturi T . Na temperaturi $T = 0$, sve čestice nalaze se u blokiranom stanju što odgovara situaciji $C_B = 1$ i tada je odnos $(M_R/M_S)_{T=0} = 0.5$. Ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka $M_R(T)/M_S(T)$ kada $T \rightarrow 0$ (isprekidana linija, leva skala), utvrđeno je da odnos remanentne i saturacione magnetizacije iznosi $(M_R/M_S)_{T=0} = 0.3$ što je manje od vrednosti dobijene na osnovu Stoner–Volfartovog modela (0.5). Smanjenje $(M_R/M_S)_{T=0}$ objašnjava se postojanjem međučestičnih interakcija u ispitivanom sistemu, raspodele čestica po veličini (čestice uzoraka dobijenih mehanohemijским mlevenjem nisu uniformne po veličini) kao i prisustvom defekata koje nužno uvodi mehanohemijski tretman. Frakcija blokiranih čestica može se predstaviti u obliku izraza [89]:

$$C_B(T) = \frac{(M_R/M_S)}{(M_R/M_S)_{T=0}}, \quad (5.10)$$

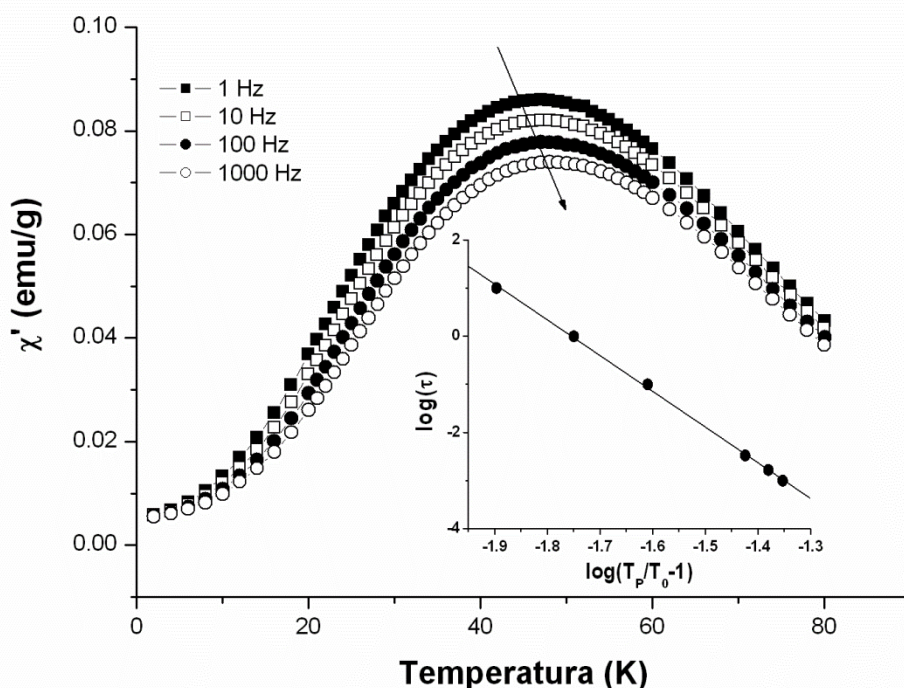
i za nanočestični LCMO sistem frakcija blokiranih čestica u funkciji temperature prikazana je punom linijom na slici 5.9 (desna skala). Na $T = 5$ K udeo blokiranih čestica iznosi ~ 75 %, dok se na temperaturi $T_P = 42$ K, koja odgovara maksimumu ZFC krive merene u polju od 100 Oe samo ~ 2 % od ukupnog broja čestica nalazi u blokiranom stanju. Na osnovu ove procene, može se zaključiti da temperatura T_P koja je određena iz $M_{ZFC}(T)$ merenja odgovara temperaturi na kojoj je većina čestica deblokirana, odnosno T_P predstavlja temperaturu na kojoj počinje proces blokiranja magnetnih momenata čestica ispitivanog LCMO nanočestičnog sistema. Ovakvo tumačenje je u saglasnosti sa zapažanjima Ibrahim i saradnika [97] i Battle i saradnika [89]. U cilju određivanja raspodele temperatura blokiranja koja bi odgovarala raspodeli zapremine čestica $f(V)$ (na slici 5.9 - umetak) prikazan je prvi izvod $(M_R/M_S)(T)$ krive po temperaturi $d(M_R/M_S)/dT$. Raspodela temperature blokiranja može se opisati pomoću log-normalne funkcije sa disperzijom od $\sigma = 6$ K, i ona je na slici 5.9. prikazana punom linijom. Prvi izvod $(M_R/M_S)(T)$ krive po temperaturi $d(M_R/M_S)/dT$ ispoljava maksimum na temperaturi $\langle T_P \rangle = 9$ K koja odgovara prosečnoj temperaturi blokiranja nanočestica. Prema kriterijumu koji su dali Ibrahim i saradnici [97], kao i Bina i Livingstona [56], temperatura na kojoj odnos $M_R(T=0)/M_S(T=0)$ opadne na polovinu svoje vrednosti

odgovara prosečnoj temperaturi blokiranja $\langle T_P \rangle$, što se pokazalo ispravnim i u našem razmatranju (slika 5.9.).

Raspodele temperatura blokiranja i zapremine čestica povezane su relacijom $K_{eff} * V = 30 * k_B T_P$ i ukoliko u ovu zavisnost uvrstimo $\langle T_P \rangle = 9$ K dobićemo vrednost srednje energije anizotropije $K_{eff} * V = 3.73 \times 10^{-14}$ erg. Izračunata vrednost je u skladu sa vrednošću 4.38×10^{-14} erg dobijenom na osnovu zavisnosti koercitivnog polja od temperature $H_C(T)$ kao i sa literaturnim podacima [96]. Ovaj podatak nam govori da se ispod $\langle T_P \rangle$ većina nanočestica nalazi u blokiranom stanju (oko ~ 60 %, slika 5.9, desna skala) što potvrđuje pretpostavku izvedenu na osnovu H_C od $T^{0.77}$ zavisnosti. Do sličnih zaključaka došlo se i u slučajevima nanočestičnog barijum-ferita (takođe iz odnosa M_R/M_S) [89], kao i nanočestičnog γ -Fe₂O₃, na osnovu razlike magnetizacije $M_{FC} - M_{ZFC}$ [97].

Na osnovu celokupne analize mogu se sumirati rezultati dobijeni za konstantu anizotropije $K_{eff} = 4.36 \cdot 10^5$ erg/cm³ (izračunata na osnovu $T_P(H)$ merenja (A-T kriva)), kao i vrednosti dobijene za srednje energije anizotropije čestice $K_{eff} * V$ od 3.73×10^{-14} erg (zavisnost $\langle T_P \rangle(H)$) odnosno 4.38×10^{-14} erg (na osnovu $H_C(T)$ zavisnosti). Poznavanje ovih vrednosti omogućava procenu srednjeg dijametra čestice $\langle d \rangle$ (≈ 6 nm). Na ovaj način procenjena prosečna vrednost dijametra čestice znatno je niža od vrednosti procenjene na osnovu analize TEM mikrofotografija (5-15 nm) i rendgenske difrakcije (10 nm). Ovakva razlika u procenjenoj veličini čestice posledica je činjenice da u većini slučajeva, magnetno merenje nanočestičnog sistema registruje samo unutrašnjost čestice dok je spoljašnji sloj čestice često delimično ili potpuno magnetno neuređen. Postojanje razlike u veličini čestice određene na osnovu različitih metoda (TEM, XRD i SQUID) omogućava određivanje srednje debljine površinskog sloja čestice koja u našem slučaju iznosi $t = 1.5$ nm, što čini oko 30% ukupnog dijametra čestice. Tako velika debljina površinskog sloja karakteristična je za nanočestične sisteme dobijene mehanohemijским mlevenjem. Takođe, procenjena vrednost je prilično veća od vrednosti debljine površinskog sloja nanočestičnog La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ dobijenog npr. glicin-nitratnim postupkom u kom slučaju površinski sloj iznosi 10% od ukupnog dijametra čestice [87].

Dalji uvid u dinamiku relaksacionog procesa i procenu jačine međučestičnih interakcija može se dobiti analiziranjem dinamičke (AC) susceptibilnosti (χ_{AC}) u funkciji temperature. AC magnetna susceptibilnost predstavlja jednu od standardnih mernih procedura na osnovu koje se dobijaju informacije o dinamičkim osobinama magnetnih nanočestica. Prilikom merenja dinamičke magnetne susceptibilnosti, magnetizacija sistema se ispituje primenom slabog promenljivog spoljašnjeg magnetnog polja $H(t) = H_{AC}\sin(\omega t)$. U osnovi ove vrste merenja je određivanje relaksacionog



Slika 5.10. Temperaturna zavisnost realne komponente AC susceptibilnosti χ' merene u opsegu temperatura 2–80 K u slabom AC magnetnom polju $H_{AC} = 40e$, i za različite frekvencije oscilovanja magnetnog polja ($1 \text{ Hz} \leq \nu \leq 1000 \text{ Hz}$); Umetak- podešavanje frekventne zavisnosti T_p na jednačinu (5.12).

vremena τ magnetnog momenta čestice, koje predstavlja vreme neophodno za prevazilaženje potencijalne barijere uslovljene energijom anizotropije E_a . Različiti odnos τ prema karakterističnom vremenu uzorkovanja (merenja) je detaljnije opisan u odeljku 3.2.2. U nanočestičnim sistemima gotovo je uvek prisutna, u izvesnom stepenu, raspodela čestica po veličini kao i obliku (morfologiji), koja je odgovorna za postojanje raspodele energijskih barijera što posledično dovodi i do raspodele relaksacionih

vremena. Relaksacioni proces može se pratiti na osnovu merenja dinamičke AC susceptibilnosti, pri čemu se primenjuju različite frekvencije oscilovanja AC magnetnog polja koje obično ima malu vrednost ($\sim 4-6$) Oe. Sa promenom frekvencije magnetnog polja menja se i broj nanočestica koji prati promenu oscilovanja magnetnog polja menjajući na taj način magnetni odziv sistema. Zarad još jednog dokaza o postojanju stanja superspinskog stakla u mehanohemijski dobijenom $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ kao i procene stepena intenziteta međučestičnih interakcija, merena je zavisnost AC susceptibilnosti u funkciji temperature (2-80) K za šest različitih frekvencija oscilovanja ν magnetnog polja (4 Oe) – 1, 10, 100, 300, 600 i 1000 Hz [98]. Rezultati merenja za četiri frekvencije prikazani su na slici 5.10. Vidi se da krive $\chi'(T)$ ispoljavaju maksimum na određenoj temperaturi T_P kao i da su ove temperature frekventno zavisne, odnosno da se maksimum krivih pomera ka višim temperaturama sa porastom frekvencije. Pomeraj maksimuma $\chi'(\nu, T)$ sa promenom frekvencije karakterističan je i za superparamagnetne i za sisteme superspinskog stakla [99, 54, 100]. Slično ponašanje ac susceptibilnosti sa temperaturom nađeno je i kod nanočestičnog $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ dobijenog sol-gel postupkom [101]. Poznavanjem veličine ovog pomeraja moguće je izvršiti procenu jačine međučestičnih interakcija na osnovu empirijske konstante [63]:

$$C_1 = \frac{\Delta T_P}{(T_P \Delta \log(\nu))}, \quad (5.11)$$

gde ΔT_P predstavlja promenu T_P u merenom opsegu frekvencija, T_P je srednja vrednost $T_P(\nu)$. Vrednost parametra C_1 koja je nezavisna od upotrebljenog modela, predstavlja relativnu promenu temperature maksimuma ac susceptibilnosti po dekadi frekvencije. Za neinteragujuće (superparamagnetne) nanočestice $C_1 > 0.1$, dok u slučaju interagujućih nanočestica $0.005 < C_1 < 0.5$ [63]. Izračunata vrednost konstante C_1 u našem slučaju iznosila je 0.04, što ukazuje na postojanje značajnih međučestičnih interakcija i uzimajući u obzir razmatranje da svaka nanočestica poseduje superspin, može se zaključiti da se ispitivani sistem ponaša kao superspinsko staklo (SSG). Pored toga, mogućnost postojanja stanja superspinskog stakla provereno je i primenjujući model kritičnog usporavanja relaksacionog vremena [65]. Po ovom modelu, ponašanje karakterističnog vremena relaksacije pojedinačnih magnetnih momenata čestica

$\tau = (2\pi f)^{-1}$ u blizini prelaza iz superparamagnetnog stanja u stanje spinskog stakla slediće zakon:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_P}{T_0 - 1} \right)^{-z_v}, \quad (5.12)$$

gde je z_v dinamički kritični eksponent, τ_0 relaksaciona konstanta a T_0 karakteristična temperatura koja je mera efekta međučestičnih interakcija. Za spinska stakla z_v uzima vrednosti 7–14, a vrednosti τ_0 nalaze se u opsegu 10^{-11} – 10^{-15} s [102]. U umetku slike 5.10 tačkama su prikazane vrednosti temperature maksimuma ac susceptibilnosti T_P za različite frekvencije, a punom linijom predstavljeno je podešavanje frekventne zavisnosti T_P na jednačinu (5.12), odnosno zavisnost logaritma karakterističnog vremena relaksacije $\log(\tau)$ u funkciji $\log(T_P/(T_0 - 1))$. Najbolje slaganje između eksperimentalnih i izračunatih podataka dobijeno je za sledeće vrednosti parametara: $\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-13}$ s, $z_v = 7.4(1)$ i $T_0 = 46.9(2)$ K. Dobijene vrednosti dodatno potvrđuju da se naš $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ponaša kao superspinsko staklo (SSG).

5. 2. Nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijen modifikovanom SHS metodom

Sinteza sagorevanjem ili sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja (SHS) predstavlja jednu od metoda sinteze koja ispunjava dva protivna zahteva neophodna za dobijanje mešovutih manganita u nanočestičnom obliku (kao i nanočestičnih čvrstih rastvora uopšte): potrebno je ograničiti rast čestica uz istovremeno razvijanje dovoljno visoke temperature koja je nužna za jonsku difuziju, odnosno obrazovanje čvrstih rastvora. Različite varijante metoda sinteze sagorevanjem primenjuju se u velikom broju za sintezu nanočestičnih čvrstih rastvora, o čemu postoje iscrpni literaturni podaci nastali tokom dužeg vremenskog perioda. Međutim, veoma malo pokušaja je učinjeno da se SHS metoda u čvrstoj fazi prilagodi sintezi nanočestičnih sistema uopšte, a do sada ova metoda još uvek nije iskorišćena za sintezu nanočestičnih mešovutih manganita. Do sada je načinjeno nekoliko iskoraka u smeru unapređenja sinteze samosagorevanjem rastvora [87], objedinjenja principa sinteze samosagorevanjem

rastvora i SHS metode [103], ili modifikacije samog SHS postupka [104, 105] u smeru sinteze nanočestičnih čvrstih rastvora. Takođe, pregledni rad S. T. Aruna i A. S. Mukasyan [106] raspravlja o različitim modifikacijama konvencionalne SHS reakcije u čvrstom stanju za dobijanje nanočestičnih materijala i daje kritičku procenu dosadašnjeg napretka i novih trendova u sintezi nanomaterijala sagorevanjem iz rastvora.

Unapređenje glicin-nitratnog postupka opisano je u radu D. Marković i saradnika [87] koji su ispitivali mogućnost dobijanja nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ u jednostepenom procesu samosagorevanja vodenih rastvora nitrata katjona i goriva (glicin $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$). Podešavanjem molarnog odnosa glicina prema nitratima na 0.54 uspešno je dobijen monofazni manganit željenog sastava u jednostepenom procesu, bez naknadnog odgrevanja.

Jedan od pokušaja da se izbegnu nedostaci glicin-nitratnog postupka i da se taj tip sinteze približi koncepciji SHS procesa u čvrstoj fazi prikazan je u radu C. C. Hwang i saradnika [103]. Autori su iskoristili higroskopnost metalnih nitrata koja omogućava maksimalnu homogenizaciju reaktanata tokom procesa mešanja. Koristeći smešu nitrata metala i različitih organskih goriva (limunsku kiselinu, ureu ili glicin) sinteza sagorevanjem je sprovedena nakon sušenja i naknadnog paljenja ove smeše reaktanata u čvrstom stanju. Na ovaj način dobijen je nanočestični prah (veličina sfernih čestica se kretala u opsegu 30–40 nm) nikel cink ferita, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ u jednostepenom procesu, bez naknadnog termičkog tretmana.

Mogućnost izmene koncepta aluminotermijske reakcije u okviru SHS metode u čvrstoj fazi uvođenjem nezavisnog oksidacionog sredstva ispitivali su M. Kuznetsov i saradnici [107]. Autori su pratili uslove odigravanja SHS reakcije u čvrstom stanju za dobijanje kalcijumom i stroncijumom dopiranih manganita lantana u prisustvu natrijum perhlorata (NaClO_4) kao primarnog oksidacionog sredstva. Reakcija je pokrenuta egzotermnom oksidacijom metalnog mangana kiseonikom koji se izdvaja dekompozicijom NaClO_4 . Na ovaj način dobijeni su monofazni, polikristalni uzorci predviđenog sastava.

Još jedna modifikacija SHS metode u cilju smanjenja dimenzija čestica, bazirana na korišćenju ugljeničnog praha kao goriva, nekih jedinjenja metala (karbonata, oksida ili nitrata) i slobodnog kiseonika, razmatrana je od strane K. S. Martirosyana i saradnika [104]. Oni su takvu postavku iskoristili za sintezu submikronskih (0.2–1 μm) oksida

BaTiO₃ i LaGaO₃. U jednom od narednih radova, K. S. Martirosyan i saradnici nadalje ispituju mogućnosti sinteze nanostrukturnih perovskitnih materijala [105], koristeći kao gorivo nanočestični ugljenik. Utrvrđeno je da niže koncentracije ugljeničnog praha u reakcionoj smeši stvaraju niže temperature sagorevanja, što za posledicu ima smanjenje veličine čestica produkata (80–1000 nm).

Dobijanje nanoprahova Mo SHS metodom u prisustvu rastopa soli alkalnog halogenida ispitali su H. Nersisyan i saradnici [108]. Redukcija MoO₃ pomoću NaBH₄ u struji argona, odvija se u prisustvu NaCl koji ima višestruku ulogu tokom procesa sinteze - kao inertni rastvarač, NaCl ne učestvuje direktno u hemijskoj reakciji, već zahvaljujući toploti koja se oslobađa sagorevanjem počinje da se topi i na taj način snižava temperaturu sagorevanja. Pored toga, rastop NaCl stvara zaštitni sloj oko primarnih Mo čestica, sprečavajući nadalje njihov rast. Ovom metodom uspešno su sintetisani i nanoprahovi W [109] i Ti-C [110].

U cilju smanjenja veličine zrna prahova dobijenih primenom SHS metode u čvrstom stanju koristi se i naknadno usitnjavanje pomoću visoko-energijskog mlevenja sa kuglama [111]. Ova metoda može da posluži i za mehaničku aktivaciju prahova koji će se kasnije koristiti kao reaktanti u SHS sintezi [112], kao i za mehaničko indukovanje SHS reakcija i mehaničku aktivaciju SHS sinteze [113].

Kao što je već navedeno u odeljku 2.2.2 bilo da je u pitanju metoda sinteze samosagorevanjem rastvora (npr. glicin-nitratni postupak) ili metoda sinteze sagorevanjem koja se odvija između reaktanata u čvrstom stanju (SHS), soli metala ili nemetali u elementarnom obliku su istovremeno uključeni u dva paralelna procesa - oni služe i kao oksidaciono sredstvo goriva (najčešće glicin, limunska kiselina, urea, šećeri, alkoholi itd.) i kao izvor katjona metala za reakciju u čvrstom stanju koja će dovesti do formiranja konačnog produkta. Iako takav koncept donekle pojednostavljuje celokupnu proceduru, formiranje produkta zahteva realizaciju kritičnog odnosa gorivo/oksidant u uskom intervalu, što dovodi do toga da su i temperatura i brzina reakcije sagorevanja jako zavisne od izbora polaznih jedinjenja. Zbog toga je mogućnost fleksibilnije kontrole nad oba parametra znatno ograničena. Ograničenom promenom odnosa gorivo/oksidant može se u izvesnoj meri uticati na dinamiku sagorevanja ali to takođe dovodi do nepotpunog sagorevanja ili do nepotpunog formiranja produkta. Stoga se naš osnovni cilj sastojao u razdvajanju dva gore pomenuta procesa sagorevanja i reakcije u

čvrstom stanju. To bi praktično značilo da takav koncept obezbeđuje dva istovremena mada hemijski nezavisna procesa, i kao takav može da ponudi fleksibilniju kontrolu nad temperaturom i brzinom reakcije sagorevanja.

Glavni cilj modifikacije metode sagorevanja u čvrstom stanju do koje smo došli jeste uspostavljanje jednostavnog, ali efikasnog jednostepenog procesa sagorevanja koji kombinuje prednosti sinteze sagorevanja u rastvoru (maksimalna homogenizacija inicijalne smeše reaktanata) sa prednostima SHS metode (bolja kontrola nad procesom sagorevanja, visoka kristaliničnost produkta).

U narednom odeljku biće predstavljeni rezultati koji se odnose na strukturne i magnetne osobine nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ koji je prvi put sintetisan metodom samorasprostrućeg talasa sagorevanja koristeći KNO_3 kao oksidaciono sredstvo i glukozu kao organsko gorivo.

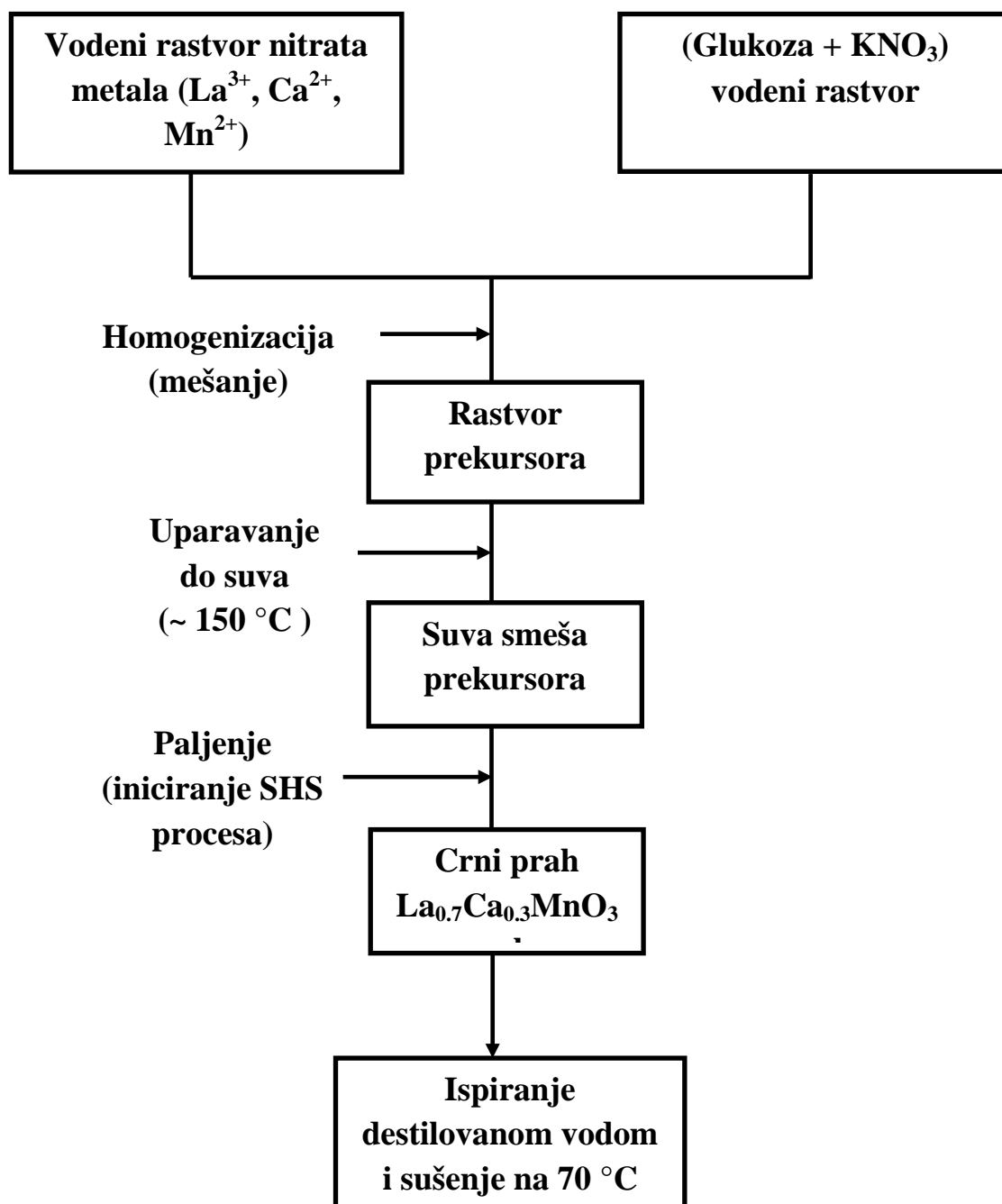
5. 2. 1. Sinteza i transmisiona elektronska mikroskopija

Modifikacija sinteze sagorevanja u čvrstoj fazi u cilju jednostepenog dobijanja nanočestičnog mešovitog manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, sastojala se u dodatku kalijum nitrata (KNO_3) rastvoru nitrata metala, koji bi služio kao primarno oksidaciono sredstvo organskog goriva, u ovom slučaju glukoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) [114]. Koncept primenjene metode sinteze prikazan je šematski na slici 5.11. Najpre su pripremljeni 1 M vodeni rastvori $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Katjon lantana uveden je u obliku lantan oksida (La_2O_3) koji je sušen na $900\text{ }^\circ\text{C}$ pre vaganja (0.5371 g) a zatim je rastvoren u koncentrovanoj azotnoj kiselini (specifične težine) kako bi se nagradio odgovarajući nitrat lantana. Dobijeni lantan nitrat je rastvoren u destilovanoj vodi pri čemu je koncentracija ovog rastvora iznosila približno $\sim 1\text{ M}$. Koncentracije Ca^{2+} i Mn^{2+} jona (1.0875 mol/dm^3 odnosno 1.0313 mol/dm^3) određene su kompleksometrijskom titracijom sa etilendiamintetrasirćetnom kiselinom (EDTA) koristeći eriohrom crno T kao indikator. Vodeni rastvori metalnih nitrata pomešani su u stehiometrijskom odnosu koji odgovara sastavu konačnog jedinjenja $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ovom rastvoru dodat je vodeni rastvor oksido-redukcionne smeše koja se sastojala iz kalcijum nitrata i glukoze. Ukupan broj molova metalnih nitrata iznosio je 2.02, dok je molarni odnos metalni nitrati/glukoza/ KNO_3 iznosio 1.01/0.28/1. Rastvor prekursora (rastvor nitrata metala, KNO_3 i glukoze) je uparavan na temperaturi $\sim 150\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ sve dok se nije obrazovala

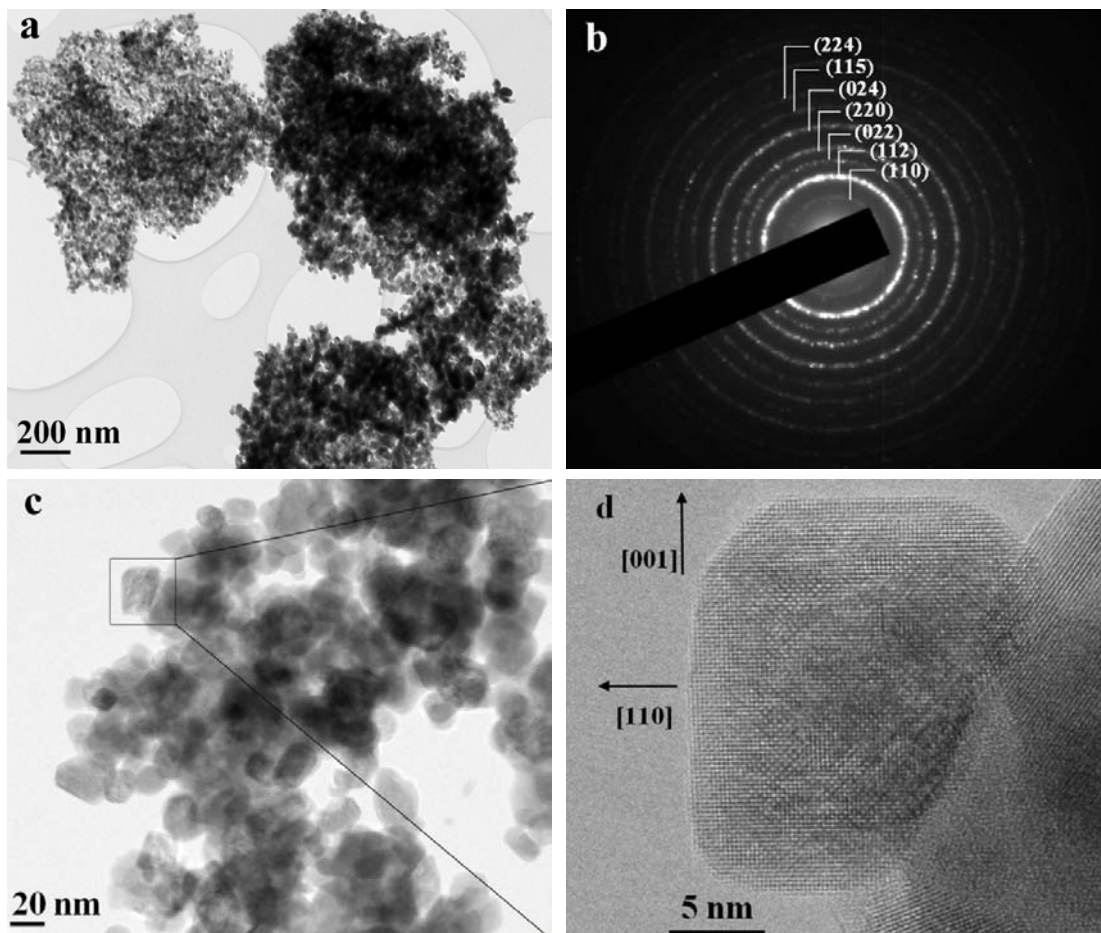
masa braon boje. Suva smeša prekursora oblikovana je u cilindričnu formu (dijametra 0.5 cm u prečniku, dužine 4 cm) i zapaljena u vazduhu pri normalnim uslovima. Na taj način, inicirano je pokretanje samoodržive reakcije, lokalno, paljenjem jednog kraja suve smeše pomoću otvorenog plamena što je izazvalo stvaranje talasa sagorevanja koji se širi konstantnom brzinom (≈ 1 cm/min) ostavljajući za sobom proizvod reakcije u obliku crnog praha. Dobijeni produkt reakcije sagorevanja višestruko je ispiran destilovanom vodom, sušen na 70 °C i kao takav korišćen za dalju karakterizaciju (XRD, TEM, SQUID).

Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM) korišćena je za analizu veličine i morfologije čestica dobijenog praha pomoću uređaja JEM-2010F pri radnom naponu od 200 keV. Prah je pripremljen mlevenjem u ahatnom avanu i dispergovanjem u acetonu. Dispergovane čestice potom su nanete na bakarnu mrežicu.

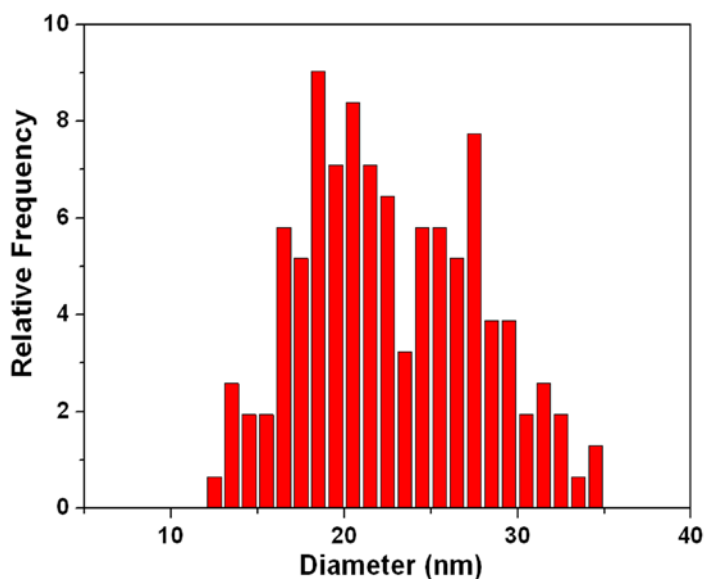
Na slici 5.12 (a, b, c, d) prikazane su TEM, HRTEM mikrofotografije i odgovarajuća elektronska difrakcija LCMO uzorka dobijenog modifikovanom sintezom sagorevanja. Uzorak se sastoji od aglomerisanih čestica oblika kvadra zaobljenih ivica (Slika 5.12 c). Elektronska difrakcija potvrdila je da je reč o fazi ortorombičnog perovskita (Slika 5.12 b). Raspodela čestica LCMO praha po veličini prikazana je na slici 5.13. Uočava se da veličina čestica varira u opsegu od 12 nm do 35 nm sa prosečnom veličinom dijametra čestice $d = (22 \pm 6)$ nm. S obzirom na to da je približno 90 % čestica raspoređeno između 16 nm i 28 nm, može se smatrati da je raspodela veličina čestica LCMO uzorka dobijenog sintezom sagorevanja relativno uska. HRTEM snimak jedne nanočestice pokazuje odsustvo amornog sloja na površini čestice (Slika 5.12 d). Uprkos maloj veličini (~ 20 nm), elektronska difrakcija i HRTEM snimci pokazali su da se nanočestice LCMO odlikuju visokim stepenom kristaliničnosti. Takođe, vidi se da čestice ne pokazuju izrazitu anizotropiju oblika.



Slika 5.11. Shema dobijanja nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ modifikovanom sintezom sagorevanja u čvrstoj fazi.



Slika 5.12. (a) TEM mikrofotografija $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ uzorka dobijenog modifikovanim SHS postupkom; (b) Šema elektronske difrakcije oblasti uzorka prikazanog pod (a); (c) TEM mikrofotografija $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ uzorka snimljena pod većim uvećanjem; (d) HRTEM snimak jedne nanočestice ukazuje na odsustvo amornog sloja na površini čestice; strelicama su označeni pravci kristalografskih ravni.

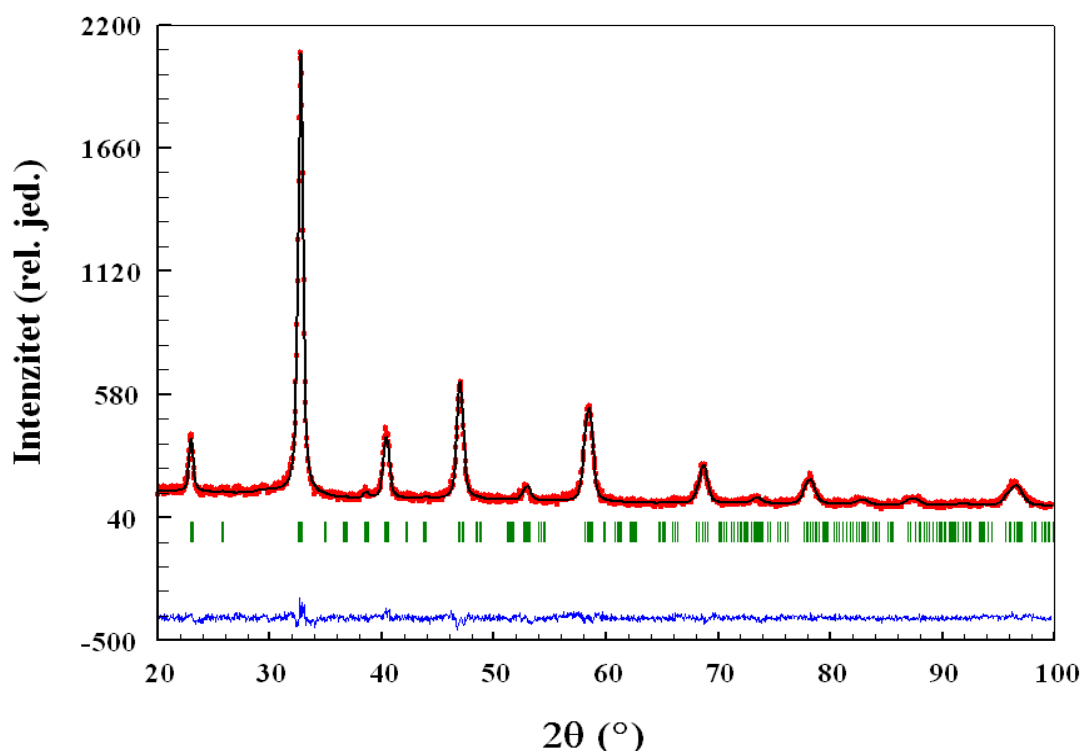


Slika 5.13. Raspodela veličina čestica $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ praha određena na osnovu TEM snimaka; prosečna veličina čestica kreće se od 12 nm do 35 nm; srednji dijametar čestice iznosi $d = (22 \pm 6)$ nm.

5. 2. 2. Utačnjavanje kristalne strukture i mikrostrukture $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

U cilju određivanja kristalne strukture dobijenog uzorka sprovedeno je difrakciono merenje na difraktometru za prah Phillips PW-1710 (CuK_α zračenje talasne dužine $\lambda_1=1.5405 \text{ \AA}$ i $\lambda_2=1.5443 \text{ \AA}$) sa anodnim naponom od 34 kV i anodnom strujom od 20mA. Ugaoni interval snimanja bio je $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ sa korakom od 0.05° i ekspozicijom od 15 s. Koristeći difraktogramске podatke, utičnjavanje strukturnih i mikrostrukturnih parametara izvršeno je pomoću Ritveldove pune profilne metode upotrebom programskog paketa *Fullprof* [36].

Difrakciono merenje pokazalo je da nanočestični $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ kristališe u ortorombičnoj strukturi (prostorna grupa *Pnma*) u kojoj se katjoni La^{3+} i Ca^{2+} nalaze u specijalnim kristalografskim položajima 4c ($x, 1/4, z$) dok su katjoni mangana ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) u specijalnim položajima 4b ($0, 0, 1/2$). Anjoni kiseonika O^{2-} zauzimaju specijalne 4c i opšte 4d položaje čije su frakcione koordinate ($x, 1/4, z$) odnosno (x, y, z). Utačnjavanje strukture podrazumevalo je određivanje strukturnih (parametri jedinične ćelije; frakcione koordinate atoma) i mikrostrukturnih parametara (veličina



Slika 5.14. Rendgenski difraktogram nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Tačke predstavljaju eksperimentalne intenzitete, linije izračunate (utačnjene), dok je na dnu slike data razlika između izmerenih i utaćnjenih intenziteta. Vertikalne crte ispod rendgenograma predstavljaju pozicije dozvoljenih Bragovih refleksija.

kristalita i mikronaprezanja) koristeći TCH aproksimaciju pseudo Foiktove funkcije za opisivanje profila refleksija. Instrumentalno širenje refleksija određeno je pomoću cerijum oksida kao standarda. Izmereni i utaćnjeni difraktogram LCMO uzorka prikazani su na slici 5.14. Rezultati utaćnjavanja potvrdili su da je uzorak monofazan bez prisustva primesa ili drugih strukturnih faza. Treba napomenuti da ni difrakcija x-zraka ni magnetna merenja (prikazana u poglavlju 5. 2. 3) nisu otkrila prisustvo tragova Mn_3O_4 ili MnO_2 koji predstavljaju najčešće nečistoće prilikom sinteze mešovitih manganita [11, 115, 116]. Naša iskustva u sintezi mešovitih manganita retkih zemalja ukazuju da se nečistoće u vidu Mn_3O_4 veoma lako mogu eliminisati naknadnim žarenjem u atmosferi kiseonika, te se odsustvo Mn_3O_4 u našem uzorku može objasniti prisustvom kiseonika u višku usled raspadanja metalnih nitrata.

Utačnjavani su sledeći profilni parametri: faktor skale, nula brojača, tačke koje opisuju baznu liniju (pozadina difraktograma), parametar vezan za poluširinu difrakcionog maksimuma U kao i parametar vezan za veličinu kristalita Y . Od strukturnih parametara utičnjavani su: parametri rešetke (a , b , c), frakcione koordinate atoma, srednji izotropni temperaturni faktor B_{iso} i okupacioni brojevi mangana. Utačnjene vrednosti atomskih pozicija predstavljene su u tabeli 5.1. Vrednosti parametara rešetke $a = 5.45348$ (55) Å, $b = 7.70490$ (73) Å i $c = 5.50525$ (53) zadovoljavaju relaciju $a \approx c \approx b/\sqrt{2}$ što znači da je reč o ortorombičnoj distorziji O' tipa što je i očekivano za ovakav koncentracioni odnos La/Ca [5, 117]. Vrednosti Bragovog profilnog i integralnog faktora slaganja iznosili su $R_{\text{wp}} = 16.1\%$ odnosno $R_{\text{B}} = 4.06\%$.

Važno je napomenuti da nije bilo moguće podesiti relativan intenzitet difrakcionih maksimuma sve dok oko $\sim 7.5\%$ jona mangana nije izmešteno iz standardnog 4b položaja u drugi položaj sa istom lokalnom simetrijom 4a (tabela 5.1). To se može tumačiti brzim procesom hlađenja, odnosno odsustvom vremena potrebnog za relaksaciju kristalne strukture nakon visokotemperaturske reakcije u čvrstom stanju, što je posledica velike količine oslobođenih gasova pomoću kojih se odvodi toplota iz sistema.

Tabela 5.1. Utačnjene vrednosti atomskih pozicija ortorombičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (prostorna grupa $Pnma$).

Jon	Položaj	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Okupacije
La	4(c)	-0.00747(81)	0.25	0.99764(218)	2.8
Ca	4(c)	-0.00747(81)	0.25	0.99764(218)	1.2
Mn	4(b)	0	0	0.5	3.65(6)
Mn	4(a)	0	0	0	0.35(6)
O(1)	4(c)	0.50375(349)	0.25	0.08813(71)	4.0
O(2)	8(d)	0.21054(456)	0.02104(397)	0.75100(663)	8.0

Pošto je analiza TEM snimaka pokazala da ne postoji značajna anizotropija oblika čestica, analiza veličine mikronaprezanja i veličine kristalita pomoću Ritveldovog utičnjavanja izvršena je koristeći model sfernih harmonika [36]. Nađeno je da srednja vrednost dijametra kristalita iznosi 22.0(2) nm, dok je vrednost parametra

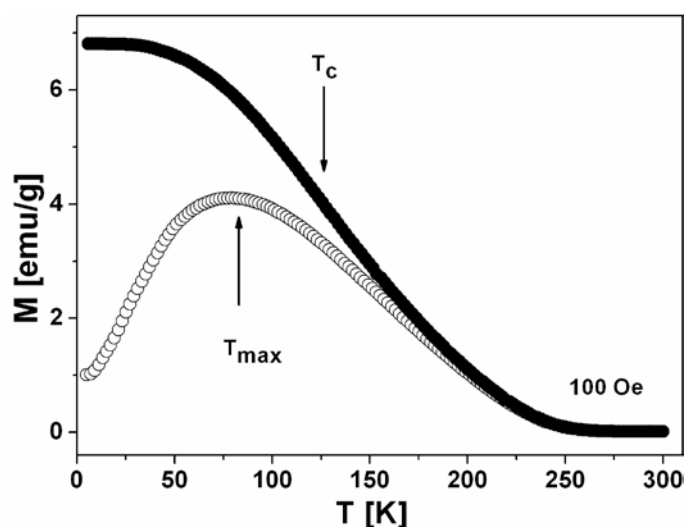
mikronaprezanja $35.53(6) \times 10^{-4}$. Prosečna veličina čestica od 22 nm je u dobroj saglasnosti sa procenjenom veličinom čestica na osnovu TEM mikrofotografija (~ 20 nm). Međutim, nešto veće vrednosti mikronaprezanja nisu u skladu sa visokim stepenom kristaliničnosti koji je ustanovljen na osnovu analize TEM snimaka visoke rezolucije (Slika 5.12 d). Veća vrednost mikronaprezanja može se objasniti prisustvom katjonskog razuređenja tj. postojanjem raspodele manganovog jona između 4a i 4b položaja unutar jedinične ćelije. Interesantno je napomenuti da su vrednosti za parametre mikronaprezanja dobijene u slučaju uzorka sintetisanog SHS postupkom i ovog sintetisanog mehanohemijским postupkom veoma bliske ($35.53(6) \times 10^{-4}$ odnosno $37.22(3) \times 10^{-4}$) i pored očigledne razlike u stepenu kristalizacije i koncentracije defekata. Takva situacija može se objasniti pre svega različitim tipom uzroka koji dovodi do unutrašnjeg mikronaprezanja kristala, a koji su u ova dva slučaja potpuno različiti i direktno uslovljeni različitim uslovima sinteze. Defekti unutar uzorka sintetisanog mehanohemijским metodom su karaktera vezanog za nepotpunu kristalizaciju (vakancije, intersticije, dislokacije, itd.), dok je naprezanje u kristalu sintetisanom SHS metodom izazvano katjonskim razuređenjem.

5. 2. 3. Magnetne osobine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Magnetna karakterizacija uzorka LCMO dobijenog modifikovanom metodom sagorevanja izvršena je pomoću SQUID magnetometra (model MPMS XL-5, Quantum Design). Analiza magnetnih merenja LCMO uzorka pokazuje da ispitivani materijal ispoljava interesantan spoj osobina koje su karakteristične i za masivne i za nanočestične sisteme, a koje potiču od kombinacije visokog stepena kristaliničnosti sa jedne, i male veličine čestica sa druge strane. Neke od magnetnih osobina koje ispoljava ispitivani uzorak karakteristične su za nanočestične manganite kao što su: smanjenje temperature magnetnog faznog prelaza T_C (Kirijeve temperature), postojanje širokog maksimuma ZFC magnetizacije (slika 5.15) i odsustvo saturacije u histerezisnim krivama merenim u poljima do 5 T (slika 5.16).

Temperaturna zavisnost ZFC i FC magnetizacije, $M_{ZFC}(T)$ i $M_{FC}(T)$, merena u intervalu temperatura 2-300 K i u magnetnom polju jačine 100 Oe prikazana je na slici 5.15.

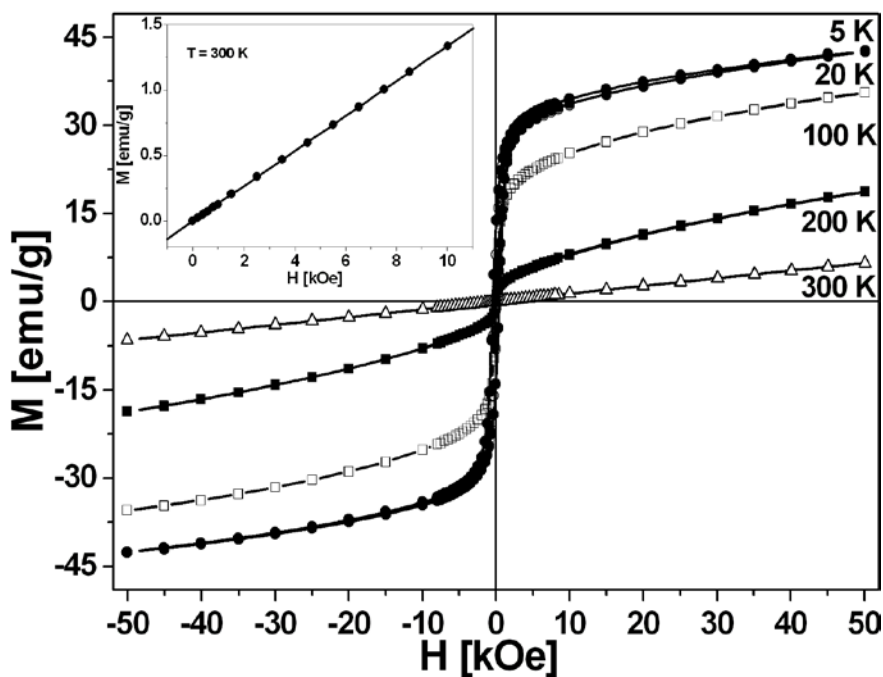
Temperatura feromagnetnog faznog prelaza T_C (Kirijeva temperatura) određena je na osnovu izmerene zavisnosti magnetizacije od temperature, nalaženjem položaja minimuma izvoda krive FC magnetizacije dM_{FC}/dT . Nađeno je da vrednost Kirijeve temperature iznosi $T_C \sim 125$ K, što je znatno niže od vrednosti Kirijeve temperature koja je ustanovljena kod masivnih manganita istog sastava i koja iznosi 280 K [118]. Sa slike 5.15 vidi se da FC magnetizacija kontinuirano raste sa smanjenjem temperature, dok ZFC magnetizacija ispoljava široki maksimum na temperaturi $T_{max} \sim 80$ K koji



Slika 5.15. Zavisnost ZFC magnetizacije (prazni simboli) i FC magnetizacije (puni simboli) od temperature nanočestičnog $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ merene u polju od $H = 100$ Oe.

ukazuje na postepeno blokiranje/zamrzavanje magnetnih momenata čestica. Sa druge strane, FC magnetizacija ispod T_{max} teži konstantnoj vrednosti (saturiše). Ovakvo ponašanje FC magnetizacije na niskim temperaturama kao i aglomeracija čestica koja je zapažena na TEM mikrofotografijama (Slika 5.12 c) ukazuje da su u ovom sistemu prisutne međučestične interakcije.

Zavisnosti izotermalne magnetizacije od polja na temperaturama 5 K, 20 K, 100 K, 200 K i 300 K merene u magnetnim poljima od -5T do +5T prikazane su na slici 5.16. Pri temperaturi od 300 K $M(H)$ kriva je reverzibilna (odsustvo histerezisa), a sa snižavanjem temperature krive zavisnosti magnetizacije od primenjenog polja postaju ireverzibilne odnosno javlja se magnetni histerezis. Primećuje se odsustvo saturacije magnetizacije u magnetnim poljima do 5 T. Sa povećanjem temperature histerezisne

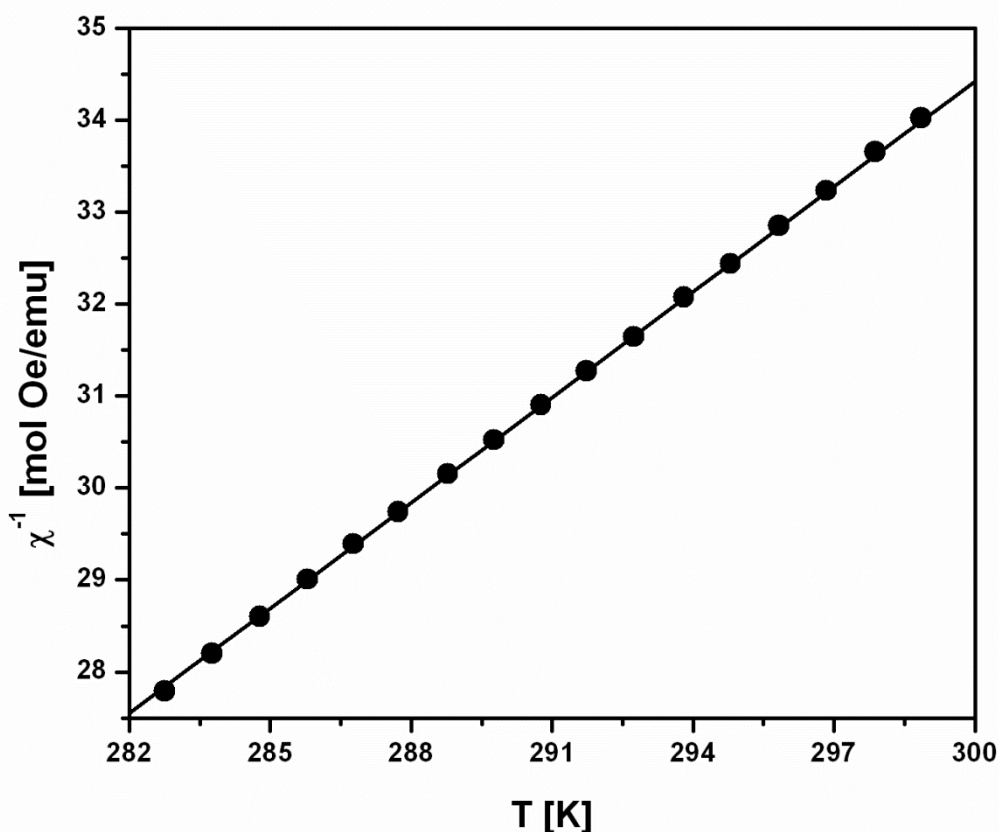


Slika 5.16. Zavisnost magnetizacije od polja (histerezis) nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ merena na nekoliko različitih temperatura (5 K, 20 K, 100 K, 200 K i 300 K) i u poljima od $-5T$ do $+5T$; umetak: linearno podešavanje jednačine (5.13) (puna linija) na eksperimentalne podatke zavisnosti magnetizacije od temperature $M(H)$ snimljene na 300 K i u opsegu jačine polja od $0-1T$.

krive postaju sve uže i niže, koercitivno polje se smanjuje kao i remanentna magnetizacija. Vrednosti koercitivnog polja, remanentne i saturacione magnetizacije za $M(H)$ krive merene na različitim temperaturama prikazane su u tabeli 5.2.

Tabela 5. 2. Promena vrednosti parametara histerezisnih krivih od temperature.

Temperatura [K]	H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]
5	428	14	47
20	175	8	47
100	35	1	41
200	0	0	24
300	0	0	9

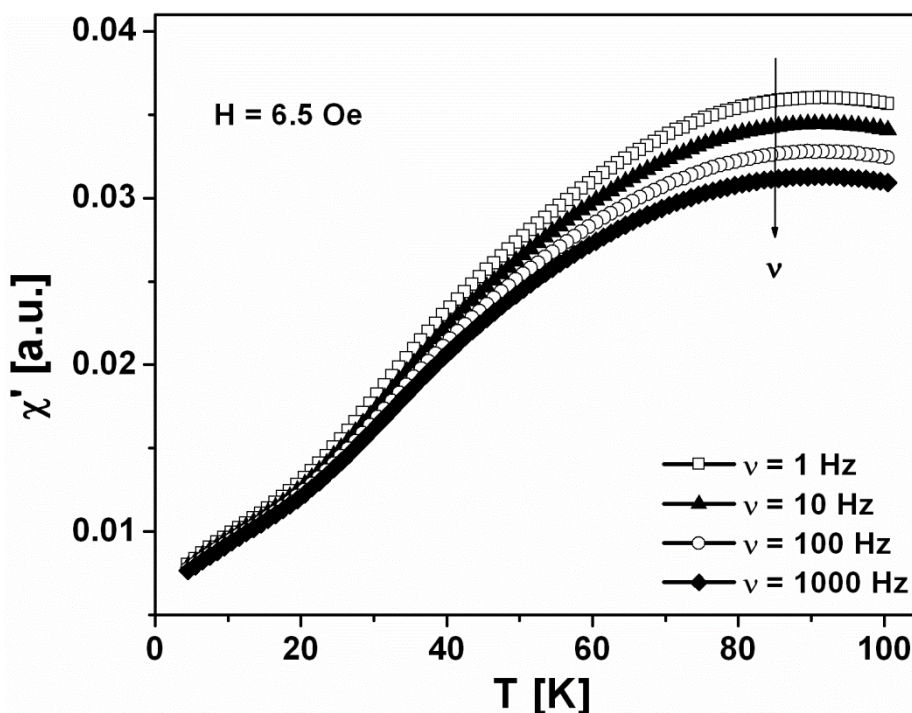


Slika 5.17. Inverzna molarna susceptibilnost nanočestičnog $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ u funkciji temperature.

Vrednost efektivnog magnetnog momenta manganovog jona, dobijena podešavanjem Kiri-Vajsovog zakona $\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_P}{C}$ na temperaturnu zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti u visokotemperaturnom opsegu (280-300) K (slika 5.17), iznosila je $\mu_{\text{eff}} = (4.7 \pm 0.1) \mu_B$. Ova vrednost je u dobroj saglasnosti sa teorijskom vrednošću od $4.62\mu_B$ koja odgovara stehiometrijskoj smeši od 70% Mn^{3+} ($4.5 \mu_B$) i 30% Mn^{4+} ($3.87 \mu_B$) izračunatoj na osnovu izraza $\mu_{\text{eff}}^2 = 0.7 \mu^2(Mn^{3+}) + 0.3\mu^2(Mn^{4+})$. Dobijena vrednost efektivnog magnetnog momenta, zajedno sa rezultatima rendgenostrukturne analize potvrđuje ispravan La/Ca odnos kao i odgovarajući sadržaj kiseonika u uzorku. Međutim, temperaturni interval (280-300) K nije bio dovoljno širok za precizno određivanje Kiri-Vajsove temperature θ_P koja je procenjena tačnije koristeći linearni deo zavisnosti magnetizacije od temperature $M(H)$ snimljene na 300 K i u poljima do 1T (umetak slika 5.16.):

$$M = \frac{C}{T - \theta_p} H. \quad (5.13)$$

Uzimajući u obzir vrednost efektivnog magnetnog momenta od $4.7 \mu_B$, za Kiri-Vajsovu temperaturu θ_p na osnovu izraza (5.13) dobijena je vrednost od (202 ± 1) K koja je niža od vrednosti $\theta_p = 275$ K nađene kod masivnog uzorka istog sastava [118]. Budući da je vrednost Kiri-Vajsove temperature velika i pozitivna, ona ukazuje na prisustvo jakih feromagnetnih interakcija između atomskih magnetnih momenata u ovom nanočestičnom sistemu.



Slika 5.18. Zavisnost linearnog dela AC susceptibilnosti od temperature (5-100) K za nekoliko različitih frekvenci (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz i 1000 Hz) oscilovanja magnetnog polja jačine $H_{ac} = 6.5$ Oe.

U cilju daljeg ispitivanja prirode ZFC maksimuma, sprovedena su merenja ac susceptibilnosti. Temperaturna zavisnost realnog dela ac magnetne susceptibilnosti $\chi'(T)$ za nekoliko frekvencija ν oscilujućeg magnetnog polja iz intervala 1-1000 Hz i za amplitudu magnetnog polja od 6.5 Oe prikazana je na slici 5.18. Sa slike se vidi da $\chi'(T)$ pokazuje maksimum na temperaturi $T \sim 91$ K kao i da se pozicija ovog maksimuma ne menja sa promenom frekvencije ν , već primećujemo opadanje intenziteta pika sa povećanjem frekvencije. Slično ponašanje eksperimentalno izmerenih ac krivih nađeno

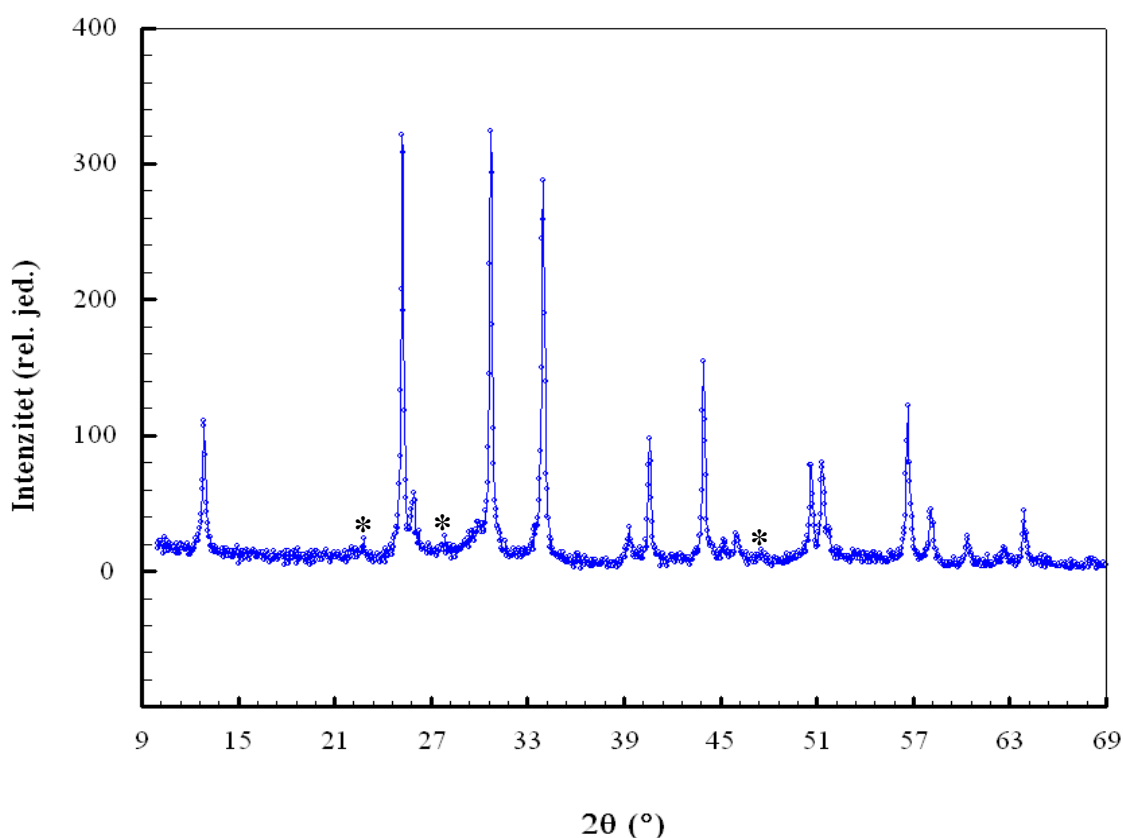
je kod nanočestičnog manganita istog sastava [119] koji je sintetisan glicin-nitratnim postupkom uz naknadni termalni tretman na 600 °C. Ovakvo ponašanje kod magnetnih nanočestičnih sistema pripisuje se u velikoj meri stepenu kristaliniteta ispitivanog uzorka [120].

Mogućnosti daljeg razvoja modifikovane SHS sinteze

Modifikovana SHS metoda, primenjena na način opisan u prethodnom odeljku, namenski je osmišljena za sintezu nanočestičnog LCMO sistema. Međutim, do takvog rešenja došlo se na osnovu velikog broja testiranja, uključujući i drugačije izbore kako oksido-redukcionih sredstava tako i agregatnog stanja polaznih komponenti. Ovakav empirijski razvoj nove metode omogućio je da se pored formulisanja već opisanog rešenja uoče i važne dopunske karakteristike ovakvog koncepta, zahvaljujući kojima se primena modifikacije može proširiti i na sintezu drugih materijala, bez obzira da li se radi o njihovoj nanočestičnoj ili polikristalnoj formi.

Naime, prvi eksperimenti u pracu ispitivanja mogućnosti za razdvajanje sagorevanja i hemijske reakcije načinjeni su u okviru klasičnog pristupa SHS sintezi, tj. korišćenjem polaznih komponenti u čvrstom stanju (mešavine prahova). Uzimajući u obzir da su nehomogenost takve smeše i mikronske veličine zrna jedna od osnovnih prepreka primeni SHS-a u sintezi nanomaterijala, pokušano je sa smešama nano-prahova prethodno aktiviranih mehaničkim mlevenjem. Pri tome su korišćene različite kombinacije oksido-reduktivnih supstanci, pre svega grafita i saharoze kao goriva sa jedne, odnosno kalijum-perhlorata i kalijum-nitrata kao oksidanata sa druge strane.

Kasnije je ovakav koncept napušten i prešlo se na homogenizaciju polaznih komponenti u rastvoru. Međutim, oba pristupa dala su pojedine interesantne rezultate koji su ukazali na veoma važnu osobinu ove modifikacije SHS-a: da je osim regulacije temperature i brzine, moguće podešavati i oksido-redukcione uslove reakcije. Drugim rečima, u normalnim atmosferskim uslovima bilo je moguće dobiti i jedinjenja čija bi sinteza inače zahtevala regulisano prisustvo redukcione ili oksidacione atmosfere. Ovakav ishod može se donekle razumeti, budući da je uvođenje zasebnog oksidacionog sredstva omogućilo veliku slobodu u variranju molarnog odnosa gorivo/oksidant. Daleko važnije je, međutim, to što se pokazalo da su oksido-redukциони uslovi u zoni

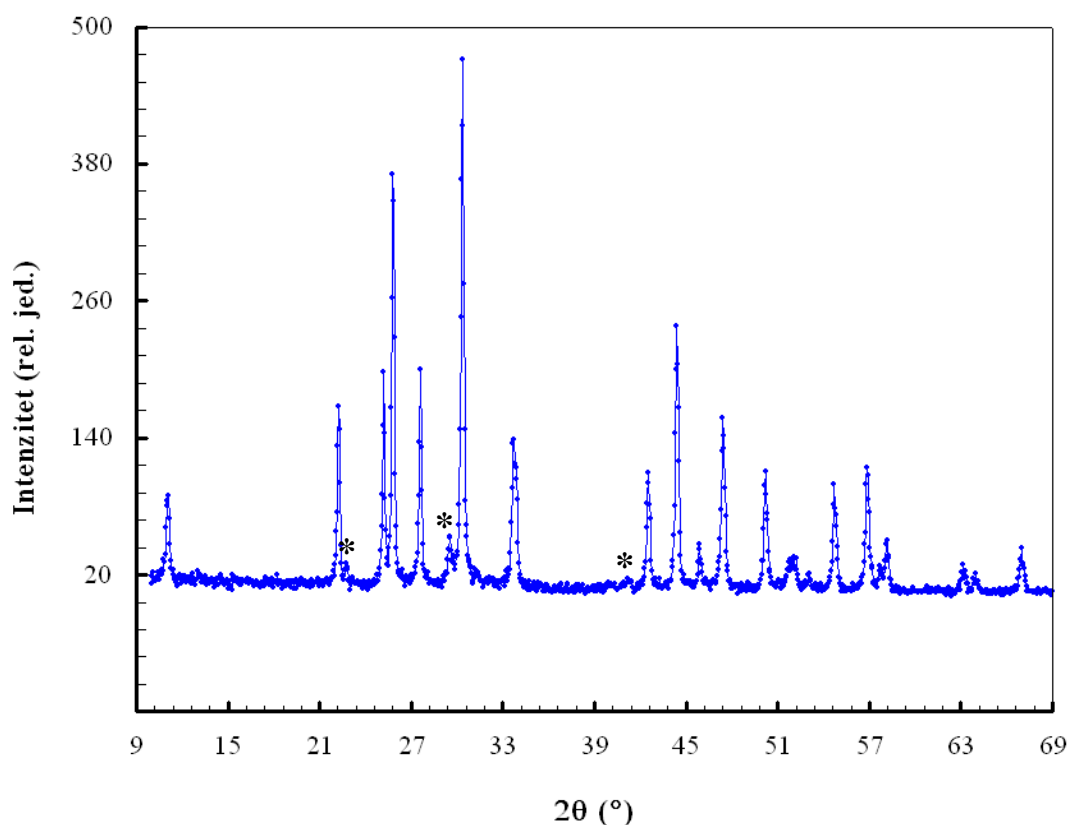


Slika 5.19. Difraktogram lantan oksihlorida (LaOCl) dobijenog sagorevanjem smeše $\text{La}(\text{OH})_3$, saharoze i KClO_4 . Zvezdicama su označene refleksije koje potiču od prisustva nečistoće.

sagorevanja određeni pre svega sastavom smeše i da je u tom pogledu sistem relativno neosetljiv na uslove spoljašnje sredine.

Pomenute mogućnosti će biti ilustrovane pomoću nekoliko primera. U jednom od početnih eksperimenata, ispitivana je mogućnost dobijanja lantan oksida (La_2O_3) paljenjem suve smeše koja se sastojala od 0.5 g lantan hidroksida ($\text{La}(\text{OH})_3$), kalijum perhlorata (KClO_4) kao oksidanta i saharoze ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) kao goriva u masenom odnosu 4:1 u korist perhlorata. Ova smeša je homogenizovana upotrebom planetarnog mlina pri 200 obrtaja/min (10 ciklusa po 5 min), oblikovana u formi pastile i zapaljena na vazduhu pri normalnim uslovima. Finalni produkt reakcije sagorevanja je ispran destilovanom vodom i difraktogram ovog uzorka prikazan je na slici 5.19. Umesto očekivanog La_2O_3 , faza koja je dobijena u ovakvim oksidativnim uslovima odigravanja reakcije, identifikovana je kao lantan oksihlorid, LaOCl .

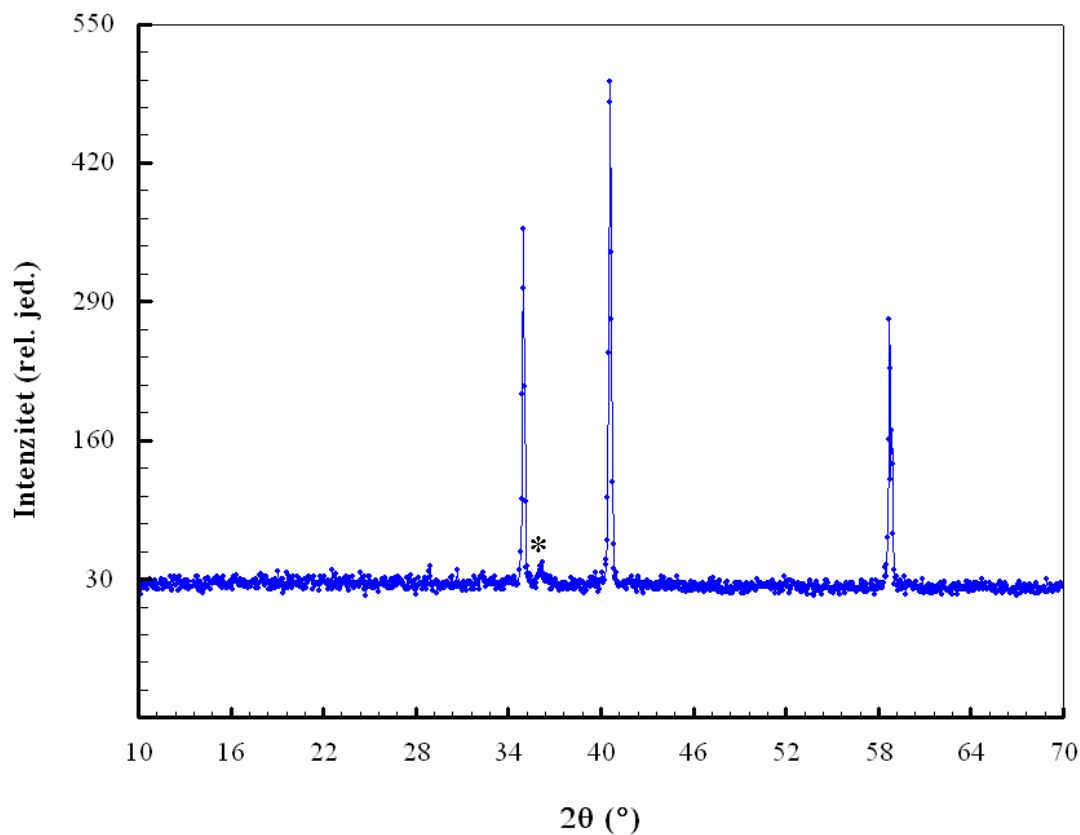
Drugom prilikom, mogućnost dobijanja lantan oksida ispitivana je paljenjem suve smeše koja se sastojala od 1g $\text{La}(\text{OH})_3$ i 3 g redoks smeše sastavljene od kalijum



Slika 5.20. Difraktogram lantan dioksid karbonata ($\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$) dobijenog sagorevanjem smeše $\text{La}(\text{OH})_3$, ugljenika i KNO_3 . Zvezdicama su označene refleksije koje potiču od prisustva nečistoće.

nitrate (oksidant) i ugljenika (gorivo) u masenom odnosu 3:1. Nakon homogenizacije reakcione smeše u planetarnom mlinu, smeša je oblikovana u formi pastile i zapaljena na vazduhu pri normalnim uslovima. Kao produkt ove reakcije identifikovan je lantan dioksi-karbonat $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ čiji difraktogram je prikazan na slici 5.20.

Verovatno najilustrativniji primer reduktivnih uslova koji se mogu postići novom metodom je dobijanje MnO u jednostepenom postupku i u normalnim ambijentalnim uslovima. Poznato je da se ova faza manganovog oksida dobija u izrazito reduktivnim uslovima koja podrazumeva žarenje nekog od viših manganovih oksida u atmosferi vodonika i na temperaturi do $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, prilikom upotrebe grafitnog praha kao goriva, paljenje 1.5 g redoks smeše (ugljenik i KNO_3) u masenom odnosu 1:4 ($\text{KNO}_3:\text{C}$) i 0.5 g mangan hidroksida $\text{Mn}(\text{OH})_2$ rezultovalo je u dobijanju mangan (II) oksida što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom (slika 5.21).



Slika 5.21. Difraktogram mangan monoksida (MnO) dobijenog sagorevanjem smeše $Mn(OH)_2$, ugljenika i KNO_3 . Zvezdica označava refleksiju koja potiče od prisustva nečistoće.

Svi navedeni primeri pripadaju početnom stadijumu ispitivanja, te se usled neuskladenosti redoks smeše može u difraktogramima primetiti i prisustvo veoma malih količina parazitskih faza (nesagorelih produkata). Na sadašnjem nivou empirijskog iskustva, dalji pravci razvoja ove metode obuhvatili bi pre svega proširenje na sintezu drugih jedinjenja prelaznih metala i retkih zemalja, a zatim i na ispitivanje mogućnosti precizne regulacije oksido-reduktivnih uslova uvođenjem dodatnih komponenti.

6. Zaključak

Istraživanja u okviru ove teze obuhvataju ispitivanje uticaja metoda sinteze na strukturne, mikrostrukturne i magnetne karakteristike nanočestičnog mešovitog manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dobijenog primenom dveju metoda različitog koncepta: mehanohemijskom sintezom i modifikovanom sintezom samorasprostirućeg talasa sagorevanja (SHS) u čvrstom stanju.

Mehanohemijska sinteza sprovedena je intenzivnim suvim mlevenjem smeše prahova lantan oksida (La_2O_3), kalcijum karbonata (CaCO_3) i mangan (IV) oksida (MnO_2), u skladu sa prethodnim iskustvima primene ove metode u sintezi mešovitih manganita retkih zemalja. Druga primenjena metoda sinteze posebno je razvijena za potrebe istraživanja i predstavlja originalan doprinos u vidu modifikacije sinteze samorasprostirućim talasom sagorevanja (SHS). Kao reaktanti korišćeni su odgovarajući nitrati $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zajedno sa oksido-redukcijom smešom glukoza/ KNO_3 (gorivo/oksidant). Modifikacija SHS sinteze ostvarena je kroz: (i) uvođenje reaktanata u obliku vodenog rastvora čime je postignut maksimalan stepen homogenizacije i (ii) uvođenje zasebnog oksidacionog sredstva (KNO_3) što je omogućilo razdvajanje procesa sagorevanja od reakcije u čvrstom stanju. Primenom ove metode, finalni produkt uspešno je dobijen nakon uparavanja inicijalnog rastvora do suva i kontrolisanim paljenjem perkursorske suve smeše u jednostepenom procesu, što predstavlja veliku prednost u odnosu na većinu ostalih metoda sagorevanjem. Empirijski je utvrđeno da molarni odnos nitrata metala/glukoze/ KNO_3 od 1.01/0.28/1 dovodi do formiranja nanočestičnog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ u jednostepenom procesu. Pokazalo se da uvođenje zasebnog oksidacionog sredstva nudi velike mogućnosti za podešavanje temperature i brzine reakcije sagorevanja zbog toga što je moguće menjati odnos između redoks smeše (glukoza + KNO_3) i metalnih soli u širokom intervalu. Još jedna prednost ove modifikacije ogleda se u mogućnosti regulacije odnosa unutar same redoks smeše, i na taj način podešavanja oksido-redukcijonih uslova reakcije menjanjem odnosa gorivo/oksidant.

Struktura, mikrostruktura i morfologija dobijenih prahova ispitivana je difrakcijom x-zraka i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Obe tehnike potvrdile su nanočestični karakter sintetisanih materijala. Pokazano je da su

mehanohemijским tretmanom dobijene sferne čestice koje obrazuju aglomerate prosečne veličine 100–300 nm sa prisustvom neuređenog površinskog sloja i značajnim mikronaprežanjem, što je uobičajeno za uzorke dobijene na ovaj način. Sa druge strane, čestice praha dobijenog modifikovanim SHS postupkom su poliedarskog oblika, sa visokim stepenom kristaliniteta (bez prisustva amorfnog sloja na površini) i odlikuju se relativno uzanom distribucijom čestica po veličini (12-35) nm. Budući da su uzorci pokazali izrazito različit stepen kristalizacije, nije bilo moguće primeniti isti princip mikrostrukturne analize rendgenskom difrakcijom za oba slučaja. Stoga su difraktogrami prahova analizirani metodom profilnog podešavanja (Le Bejlov metod) za slučaj uzorka sintetisanog mehanohemijским tretmanom (pošto taj uzorak nije dovoljno dobro iskristalisao), odnosno Ritveldovom punom profilnom metodom u slučaju uzorka sintetisanog modifikovanim SHS metodom.

Rendgenostruktorna analiza pokazala je da su sintetisani uzorci jednofazni i da kristališu u prostornoj grupi *Pnma* (ortorombična distorzija perovskitne strukture *O'* tipa). Analiza kristalne strukture uzorka dobijenog modifikovanim SHS postupkom pomoću Ritveldove metode potvrdila je nominalni stehiometrijski odnos katjona (La, Ca, Mn), dok je dopunsku potvrdu ukupne stehiometrije oba dobijena uzorka dala analiza Kiri-Vajsove zavisnosti magnetne susceptibilnosti, koja je potvrdila odgovarajući odnos Mn^{3+}/Mn^{4+} jona. Utačnjavanjem mikrostrukturnih parametara nađeno je da srednja veličina kristalita i vrednost parametra mikronaprežanja iznose 10.3(1) nm i $37.22(3) \times 10^{-4}$ u slučaju uzorka dobijenog mehanohemijским mlevenjem, odnosno 22.0(2) nm i $35.53(6) \times 10^{-4}$ za uzorak dobijen SHS metodom. Dobijene vrednosti parametara mikronaprežanja ukazuju na značajno unutrašnje mikronaprežanje koje je u ova dva uzorka gotovo istog intenziteta, ali različitog porekla i direktno uslovljeno različitim načinom sinteze. U uzorku sintetisanom mehanohemijским postupkom mikronaprežanje je povezano sa amorfizacijom i velikom zapreminskom koncentracijom tačkastih defekata, dok je naprežanje u uzorku sintetisanom SHS metodom izazvano katjonskim razuređenjem koje nastaje usled velike brzine reakcije i naglog hlađenja, odnosno odsustva vremena potrebnog za relaksaciju kristalne strukture. Naime, detaljna analiza strukture uzorka sintetisanog SHS metodom pokazala je da se jedan deo (oko 8%) od ukupnog broja manganovih jona nalazi izmešten iz standardnog kristalografskog položaja *4b* u položaj *4a*.

Magnetna merenja u slučaju mehanohemijski dobijenog $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ pokazala su da je reč o koncentrovanom magnetnom sistemu nanočestica koji se može opisati kao ansambl interagujućih nanočestica u kome svaka čestica poseduje magnetni moment (superspin). Temperaturna zavisnost magnetizacije merena u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja (M_{ZFC}) i AC magnetne susceptibilnosti ispoljavaju karakteristični maksimum koji je svojstven procesu blokiranja/zamrzavanja superspinova jednog superparamagnetnog sistema, odnosno stanja super-spinskog stakla. Na osnovu odnosa remanentne i saturacione magnetizacije nađeno je da prosečna temperatura blokiranja iznosi $\langle T_p \rangle = 9 \text{ K}$ i da se blokiranje magnetnih momenata većine nanočestica dešava ispod ove temperature. Ova vrednost temperature blokiranja znatno je niža od temperature maksimuma ZFC krive ($T_p \approx 40 \text{ K}$) što ukazuje na postojanje značajnih interakcija između nanočestica. Stoga se temperatura T_p može razmatrati kao doprinos međučestičnih interakcija koji je superponiran na proces blokiranja izolovanih nanočestica. Ispod ove temperature sistem prelazi u stanje nalik superspinskiom staklu u kome su superspinovi blokirani u međusobno proizvoljnoj orijentaciji. Takođe, pokazano je da ovo kolektivno spinsko ponašanje koje odgovara stanju superspinskog stakla opstaje samo pri malim vrednostima spoljašnjeg polja ($H \leq 500 \text{ Oe}$), i da sa porastom jačine spoljašnjeg magnetnog polja dolazi do potiskivanja kolektivnog ponašanja kada dolaze do izražaja individualne karakteristike nanočestica. Upoređujući vrednosti konstante anizotropije K_{eff} procenjene na nekoliko različitih načina izračunat je prosečan dijametar čestice $\langle d \rangle \approx 6 \text{ nm}$ koji je manji od vrednosti procenjene na osnovu TEM mikroskopije (5-15) nm. Ova razlika pripisuje se postojanju površinskog sloja relativno velike debljine ($t = 1.5 \text{ nm}$) koja se formira tokom mehanohemijskog tretmana. Analiza AC magnetne susceptibilnosti na osnovu empirijskog kriterijuma i fenomenološkog modela kritičnog usporavanja relaksacionog vremena τ dodatno je potvrdila prisustvo značajnih međučestičnih interakcija i ponašanje analogno superspinskiom staklu kod mehanohemijski dobijenog mešovito manganovog oksida $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Magnetna karakterizacija $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ uzorka dobijenog modifikovanim SHS postupkom pokazala je da ispitivani materijal ispoljava dvojako ponašanje: (i) uočeno je tipično ponašanje za magnetne nanočestične manganite – smanjenje temperature magnetnog faznog prelaza T_C (Kirijeve temperature), postojanje širokog maksimuma

ZFC magnetizacije i odsustvo saturacije u histerezisnim krivama merenim u poljima do 5 T; (ii) usled visokog stepena kristaliniteta nanočestica i posledično odsustva neuređenog amorfno sloja na površini čestica minimizirani su površinski efekti što uzrokuje magnetno ponašanje koje je slično magnetnom ponašanju masivnih uzoraka. Saturacija FC magnetizacije na niskim temperaturama zajedno sa aglomeracijom čestica koja je zapažena na TEM mikrofotografijama ukazuju da su i u ovom sistemu prisutne međučestične interakcije.

7. Literatura

- [1] T. C. Ozawa, S. J. Kang, Balls & Sticks: Easy-to-Use Structure Visualization and Animation Creating Program, *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 679.
- [2] V. Goldschmidt, *Geochemistry* (Oxford University Press) 1958.
- [3] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, *Electronic and optical properties of d-band perovskites*, Cambridge University Press, 2006, (str. 4).
- [4] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta crystallogr.* **A32** (1976) 785.
- [5] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Mixed-valence manganites, *Advances in Physics* **48** (1999) 167–293.
- [6] P. R. Sagdeo, S. Anwar, N. P. Lalla, Powder X-ray diffraction and Rietveld analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$), *Powder Diffraction* **21** (2006) 40–44.
- [7] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica* **16** (1950) 337.
- [8] S. W. Cheong and H. Y. Hwang, „ Ferromagnetism vs. Charge/Orbital Ordering “, in Ch. 7 *Colossal Magnetoresistive Oxides – Monographs in Condensed Matter Science*, ed. by Y. Tokura, Monogr. In Condensed Matter Sci (Gordon & Breach, Reading, 2000).
- [9] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 413.
- [10] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* **264** (1994) 413.
- [11] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, Reverse micellar synthesis and properties of nanocrystalline GMR materials (LaMnO_3 , $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$): Ramifications of size considerations, *J. Chem. Sci.* **118** (2006) 513–518.
- [12] V. Uskoković, M. Drogenik, Synthesis of lanthanum-strontium manganites by oxalate-precursor co-precipitation methods in solution and in reverse micellar microemulsion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **303** (2006) 214–220.
- [13] S. M. Zhou, S.Y. Zhao, L.F. He, Y.Q. Guo, L. Shi, Facile synthesis of Ca-doped manganite nanoparticles by a nonaqueous sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics* **120** (2010) 75–78.

- [14] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing, *Solid State Sciences* **4** (2002) 125–133.
- [15] K. Shantha Shankar, A. K. Raychaudhuri, Low-temperature polymer precursor-based synthesis of nanocrystalline particles of lanthanum calcium manganese oxide ($\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$) with enhanced ferromagnetic transition temperature, *J. Mater. Res.* **21** (2006) 27–33.
- [16] Q. Zhang, T. Nakagawa, F. Saito, Mechanochemical synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ by grinding constituent oxides, *J. Alloys Compd.* **308** (2000) 121–125.
- [17] M. Muroi, R. Street, P. G. McCormick, Enhancement of critical temperature in fine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ particles prepared by mechanochemical processing, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3424–3431.
- [18] M. Muroi, R. Street, P. G. McCormick, Spin-glass behavior in ultrafine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z$ powders prepared by mechanical alloying, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5579–5581.
- [19] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, **46** (2001) 1–184.
- [20] M. Zdujić, Mehanohemijski tretman neorganskih materijala, *Hem. Ind.* **55** (2001) 191–206.
- [21] G. Heinicke, *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
- [22] D. H. Manh, N. C. Thuan, P. T. Phong, Magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by reactive milling, *J. Alloys Compd.* **479** (2009) 828–831.
- [23] V. Spasojevic, A. Mrakovic, M. Perovic, V. Kusigerski, J. Blanusa, Superspin-glass like behavior of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained by mechanochemical milling, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 763–771.
- [24] M. Muroi, P. G. McCormick, R. Street, Surface spin disorder and exchange bias in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesised by mechanochemical processing, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5** (2003) 76–81.
- [25] K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, Singapore: World Scientific 2008.
- [26] K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram, Combustion synthesis, *Current opinion in*

- solid state and materials science **2** (1997) 158–165.
- [27] A. G. Merzhanov, The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1779–1786.
- [28] A. E. Sytshev, A. G. Merzhanov, Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.* **73** (2004) 147–159.
- [29] J. A. Conkling, C. J. Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics-Basic Principles and Theory*, Taylor and Francis group, (2010).
- [30] L. Azaroff, M. Buerger, *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw-Hill New York (1958) str. 4–11.
- [31] Lj. Karanović, D. Poleti, *Rendgenska strukturna analiza*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Beograd (2003).
- [32] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography-Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011) str. 78.
- [33] H. Lipson and H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, Macmillan, London, (1970).
- [34] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [35] J. Rodríguez-Carvajal, Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF,
http://www.cdifx.univrennes1.fr/fps/Microstructural_effects.pdf
- [36] J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof program manual,
<http://diffraction.web.psi.ch/pdf/fullprof-manual.pdf>, (2001).
- [37] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum. Methods* **3** (1958) 223.
- [38] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials 2nd edition*, Springer Science+Business Media (2009) str. 168–179.
- [39] C. Weidenthaler, Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials, *Nanoscale* **3** (2011) 792.
- [40] P. Scherrer, Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen: Mathematisch-physikalische Klasse 1, **2** (1918) 98.

- [41] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1956) str. 264.
- [42] G. K. Williamson, W.H Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 22-31.
- [43] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 79–83.
- [44] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447.
- [45] J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Edward Arnold Publ., London, (1991).
- [46] R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York (2000) str. 123–125; 194.
- [47] P. W. Anderson, Chapter 2 (p. 25–83), in *Magnetism*, (Ed. G.T. Rado and H. Suhl), Academic Press, New York (1963).
- [48] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publisher, New York (1963).
- [49] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2001).
- [50] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.* **81** (1951) 440–444.
- [51] X. Batlle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) R15–R42.
- [52] M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, V. G. Harris, Chemically prepared magnetic nanoparticles, *International Materials Reviews* **49** (2004) 125–170.
- [53] C. M. Sorensen, Magnetism, *Nanoscale Materials in Chemistry*, (Ed. K. J. Klabunde), John Wiley & Sons, Inc. (2001), str. 201.
- [54] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Magnetic relaxation in fine-particle systems, *Advances in chemical physics* **98** (1997) 283–494.
- [55] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2010) str. 54.
- [56] C. P. Bean, J. D. Livingston, Superparamagnetism, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) S120–S129.
- [57] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Proc. R. Soc. London* **A240** (1948) 599– 642.

- [58] J. Stohr, H.C. Siegmann, *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006) str. 517.
- [59] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2009) str. 247.
- [60] D. Kechrakos, Magnetic Nanoparticle Assemblies, *Handbook of Nanophysics* (Ed. K. Sattler) vol. 3, Chapter 22, Taylor&Francis (2010).
- [61] R. H. Kodama, Magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** (1999) 359–372.
- [62] K.H. Fischer, J.A. Hertz, *Spin glasses*, Cambridge University Press, New York, 1993.
- [63] J. A. Mydosh, *Spin glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis (1993).
- [64] V. Canella, J.A. Mydosh, Magnetic ordering in gold-iron alloys, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4220–4237.
- [65] S. Bedanta, W. Kleemann, Supermagnetism, *J. phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 013001.
- [66] M. A. Ruderman, C. Kittel, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99–102.
- [67] T. Kasuya, A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45–57.
- [68] K. Yosida, Magnetic properties of Cu-Mn alloy, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893–898.
- [69] O. Petravic, Superparamagnetic nanoparticle ensembles, *Superlattices and Microstructures* **47** (2010) 569–578.
- [70] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd edition, Taylor&Francis, London, 1988.
- [71] L. P. Levi, *Magnetism and Superconductivity* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000).
- [72] G. C. Papaefthymiou, Nanoparticle magnetism, *Nano Today* **4**, (2009) 438–447.
- [73] N. X. Phuc, H. M. Nguyen, D. H. Manh, Perovskite nanoparticles: Preparation by reactive milling and magnetic characteristics, *J. Magn. Magn. Mater.* **304** (2006) 133–137.

- [74] A. M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares, J. A. Aguilar, G. Torres-Villasenor, Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis, *J. Alloys Compd.* **436** (2007) 335–340.
- [75] I. A. Lira-Hernandez, F. Sanchez, C. A. Cortes, A. M. Bolarin, Crystal structure analysis of calcium-doped lanthanum manganites prepared by mechanosynthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 3474–3477.
- [76] D. H. Manh, P. T. Phong, T. D. Thanh, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite synthesized by reactive milling method: The effect of particle size on the magnetic and electrical properties, *J. Alloys Compd.* **491** (2010) 8–12.
- [77] D. H. Manh, P. T. Phong, T. D. Thanh, L. V. Hong, N. X. Phuc, Low-field magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite synthesized by reactive milling method, *Journal of Alloys and Compounds* **499** (2010) 131–134.
- [78] D. H. Manh, P. T. Phong, T. D. Thanh, Size effects and interactions in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 1373–1377.
- [79] F. Sanchez, C. A. Cortes, A. M. Bolarin, Crystal structure and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) produced by mechanosynthesis, *Ceram. Int.* **38** (2012) 2139–2144.
- [80] M. Garcia del Muro, X. Battle, A. Labarta, Glassy behavior in magnetic fine particles, *J. Magn. Magn. Mater.* **221** (2000) 26–31.
- [81] M. Suzuki, S. I. Fullem, I. S. Suzuki, L. Wang, C. J. Zhong, Observation of superspin-glass behavior in Fe_3O_4 nanoparticles, *Physical Review B* **79**, (2009) 024418.
- [82] M. Garcia del Muro, X. Battle, A. Labarta, Erasing the glassy state in magnetic fine particles, *Physical Review B* **59** (1999) 13584–13587.
- [83] P. E. Jonsson, S. Felton, P. Svedlindh, P. Nordblad, Fragility of the spin-glass-like collective state to a magnetic field in an interacting Fe-C nanoparticle system, *Physical Review B* **64** (2001) 212402.
- [84] J. R. L. Almeida, D. J. Thouless, Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model, *J. Phys. A* **11** (1978) 983–990.
- [85] H. Szymczak, M. Baran, G. J. Babonas, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, R. Szymczak, Magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **285** (2005) 386–394.

- [86] H. Mamiya, I. Nakatani, Dynamic study of iron–nitride fine particle system: field dependence of the blocking temperature, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181** (1998) 966–967.
- [87] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, M. V. Antisari, V. Spasojevic, Magnetic properties of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ prepared by glycine–nitrate method without additional heat treatment, *Scripta Mater.* **59** (2008) 35–38.
- [88] M. El-Hilo, K. O’Grady, R.W. Chantrell, Susceptibility phenomena in a fine particle system: II Field dependence of the peak, *J. Magn. Magn. Mater.* **114** (1992) 307.
- [89] X. Batlle, M. Garcia del Muro, J. Tajeda, H. Pfeiffer, P. Gornert, E. Sinn, Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3333–3340.
- [90] R. V. Demin, L. I. Koroleva, R. Szymaszak, H. Szymaszak, Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites, *JETP Lett.* **75** (2002) 331–335.
- [91] E. Dagoto, J. Burgy, A. Moreo, Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates? *Solid State Commun.* **126** (2003) 9–22.
- [92] D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, Magnetization temperature dependence in iron nanoparticles. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14167–14170.
- [93] B. Padmanabhan, S. Elizabeth, H. L. Bhat, S. Roßler, K. Dorr, K. H. Muller, Crystal growth, transport and magnetic properties of rare-earth manganite $\text{Pr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* **307** (2006) 288–294.
- [94] H. Song, W. Kim, S. J Kwon, Magnetic and electronic properties of transition-metal-substituted perovskite manganites— $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), *J. Appl. Phys.* **6** (2001) 3398.
- [95] H. Pfeiffer, W. Schuppel, Investigation of magnetic properties of barium ferrite powders by remanence curves, *Phys. Status Solidi A* **119** (1990) 259.
- [96] H. Bahrami, P. Kameli, H. Salamati, Effect of annealing treatment on the magnetic properties of mechanochemical synthesized $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites, *Solid State Commun.* **149** (2009) 1950–1954.
- [97] M. M. Ibrahim, S. Darwish, S. Seehra, Nonlinear temperature variation of magnetic viscosity in nanoscale FeOOH particles, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2955–2959.

- [98] M. Perovic, A. Mrakovic, V. Kusigerski, J. Blanuša, V. Spasojevic, Spin-glass dynamics in interacting nanoparticle system $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained by mechanochemical milling, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 6805–6811.
- [99] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3520–3528.
- [100] S. K. Sharma, R. Kumar, S. Kumar, V. V. S. Kumar, M. Knobel, V. R. Reddy, A. Banerjee, M. Singha, Magnetic study of $\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles, *Solid State Communications* **141** (2007) 203–208.
- [101] A. Rostamnejadi, H. Salamati, P. Kameli, H. Ahmadvand, Superparamagnetic behavior of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared via sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 3126–3131.
- [102] T. Sato, P. Nordblad Dynamic scaling of reentrant spin glass Ni(Pt)Mn near multi-critical point. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** (2001) 1326–1328.
- [103] C. C. Hwang, T. Y. Wu, J. Wan, Design and modify the combustion synthesis method to synthesize ceramic oxide powders, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 4687–4691.
- [104] K. S. Martirosyan, D. Luss, Carbon combustion synthesis of complex oxides: process demonstration and features, *AIChE J.* **51** (2005) 2801–2810.
- [105] K. S. Martirosyan, M. Iliev, D. Luss, Carbon combustion synthesis of nanostructured perovskites, *Int. J. SHS* **16** (2007) 36–45.
- [106] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12** (2008) 44–50.
- [107] M. V. Kuznetsov, I. P. Parkin, D. J. Caruana, Combustion synthesis of alkaline-earth substituted lanthanum manganite; LaMnO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1377–1382.
- [108] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, C. W. Won, The synthesis of nanostructured molybdenum under self-propagating high-temperature synthesis mode, *Mater. Chem. Phys.* **89** (2005) 283–288.
- [109] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, C. W. Won, A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combust. Flame* **142** (2005) 241–248.

- [110] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 2859–2864.
- [111] T. Grigorieva, M. Korchagin, N. Lyakhov, Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies, *Kona* **20** (2002) 144–158.
- [112] A. S. Rogachev and A. S. Mukasyan, Combustion of Heterogeneous Nanostructural Systems (Review), *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **46**, (2010) 243–266.
- [113] P. Mossino, Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis, *Ceramics International* **30** (2004) 311–332.
- [114] A. Mraković, J. Blanuša, D. Primc, M. Perović, Z. Jagličić, V. Kusigerski, V. Spasojević, Modified self-propagating high-temperature synthesis of nanosized $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Ceramics International* **39** (2013) 3771–3777.
- [115] D. Das, P. Chowdhury, R. N. Das, C. M. Srivastava, A. K. Nigam, D. Bahadur, Solution sol–gel processing and investigation of percolation threshold in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{xSiO}_2$ nanocomposite, *J. Magn. Mater.* **238** (2002) 178–184.
- [116] J. R. Gebhardt, S. Roy, N. Ali, Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxides, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5390–5392.
- [117] N. G. Bebenin, Ferromagnetic Manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *The Physics of Metals and Metallography* **111** (2011) 236–252.
- [118] R. N. Bhowmik, A. Poddar, R. Ranganathan, C. Mazumdar, Magnetism of crystalline and amorphous $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 113909(1–11).
- [119] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanus, Z. Jaglicic, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic, The influence of the heat treatment on the structural and magnetic properties of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ prepared by glycine–nitrate method, *J. Alloys Compd.* **494** (2010) 52–57.
- [120] X. Batlle, N. Pérez, P. Guardia, O. Iglesias, A. Labarta, Magnetic nanoparticles with bulklike properties, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 07B524 (1–6).

Biografija

Ana Mraković rođena je 4.08.1981. godine u Beogradu gde je završila osnovnu školu i Treću beogradsku gimnaziju, prirodno-matematički smer. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2000/2001 godine gde je diplomirala oktobra 2005. godine sa prosečnom ocenom 8.33, odbranivši diplomski rad pod nazivom „*Ab initio računanje osnovnih elektronskih stanja homonuklearnih dvoatomnih molekula*“.



Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2006/2007 godine.

Od 1.09.2006. godine zaposlena je u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na projektu „Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala“ (2006-2010), čiji je rukovodilac dr Vojislav Spasojević. Takođe, bila je angažovana i na INCO-WBC projektu finansiranog u okviru Evropskog programa FP-6 (2006-2009). U sklopu ovog projekta, provela je mesec dana na Odseku za sintezu materijala K8 pri Institutu „Jožeš Štefan“, Ljubljana, Slovenija, radi stručnog usavršavanja u oblasti sinteze nanočestičnih magnetnih materijala. Pored toga, pohađala je nekoliko evropskih škola i radionica sa dugogodišnjom tradicijom poput European School on Magnetism. Trenutno je angažovana na projektu „Magnetni i radionuklidima obeleženi nanostrukturni materijali za primene u medicini“ Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije.

Oblast istraživanja kojom se bavi odnosi se na primenu i modifikaciju određenih metoda sinteze nanočestičnih oksida gvožđa i mešovitih oksida mangana, kao i na ispitivanje uticaja metoda sinteze na morfologiju, kristalnu strukturu i magnetne osobine pomenutih materijala. Autor i koautor je nekoliko radova u vodećim međunarodnim časopisima.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Ана Мраковић _____

број индекса _____ 314/06 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, структура и магнетне особине наночестичног лантан-калцијум манганита

- 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, 24.04.2013. године

А. Мраковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ана Мраковић

Број индекса 314/06

Студијски програм Докторске студије физичке хемије

Наслов рада Синтеза, структура и магнетне особине наночестичног лантан-калцијум манганита

Ментор др Никола Цвјетићанин, ванредни професор

Потписани/а Ана Мраковић

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, 24.04.2013. године

А. Мраковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, структура и магнетне особине наночестичног лантан-калцијум манганита

која је моје ауторско дело.

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

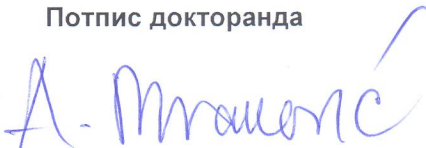
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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).

У Београду, 24.04.2013. године.

Потпис докторанда



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