

# MEHANOHEMIJSKA SINTEZA I MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNOG MAGHEMITA

Tadić M. *Marin*, Institut za nuklearne nauke „Vinča“,  
Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku  
kondenzovane materije, Beograd,  
Čitaković M. *Nada*, Vojna akademija, Katedra  
prirodno-matematičkih nauka, Beograd

UDC: 553.31 ; 622.7.017

OBLAST: Materijali (Nanomaterijali)

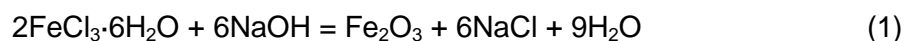
## Sažetak:

*U radu je dato istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnog ferioksida,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita), koji ispoljava superparamagnetno ponašanje tj. superparamagnetizam. Uzorci nanočestičnog maghemita dobijeni su mehanohemijskom metodom. Kristalna struktura uzoraka ispitana je pomoću difrakcije elektrona i x-zraka i pokazano je da se radi o monofaznim uzorcima maghemita. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je veličine čestica. Kod uzoraka nanočestičnog maghemita jasno se vide promene magnetnih osobina sa promenom veličine čestica što nam ukazuje na velike mogućnosti menjanja magnetnih osobina kod istog materijala sa promenom veličine čestica.*

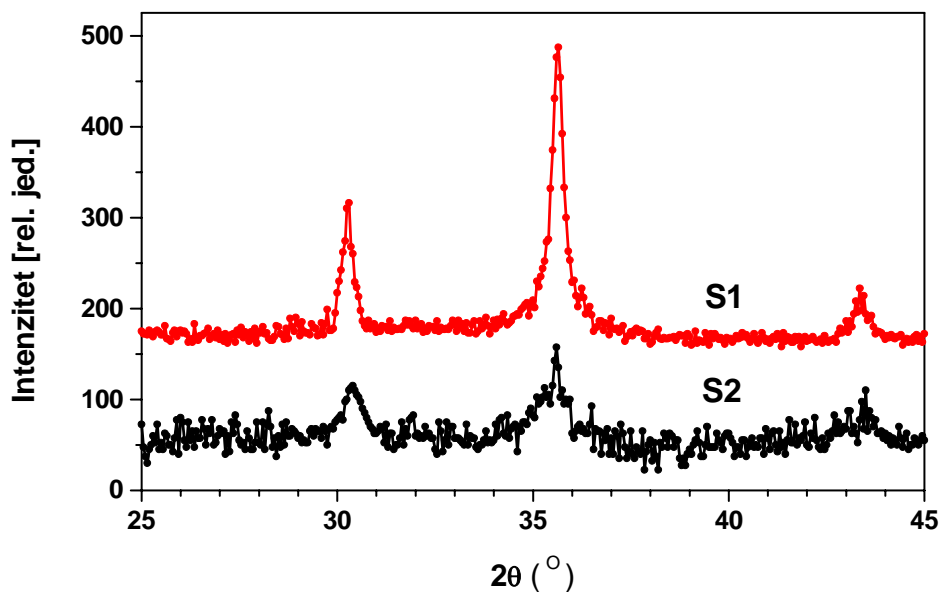
*Ključne reči: nanostrukturisani materijali, magnetizacija, magnetna merenja, mehanohemijska metoda, transmisiona elektronska mikroskopija – TEM, superparamagnetizam.*

## Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Nanočestični maghemit sintetisan je mehanohemijskim postupkom na sobnoj temperaturi koristeći kao polazne komponente gvožđe hlorid FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i natrijum hidroksid NaOH. Hemijska reakcija između polaznih komponenti može se predstaviti na sledeći način:



Mase polaznih komponenti izabrane su da zadovoljavaju prethodnu jednačinu. Posle sušenja na temperaturi 60°C prah je stavljen u mlin (Pulverisette 9, Fritsch), gde je izvršeno mlevenje. Vreme mlevenja prvog uzorka ( $S_1$ ) bilo je pet minuta, dok je za drugi uzorak ( $S_2$ ) mleven četiri sata. Ovako dobijeni uzorci su izmereni.



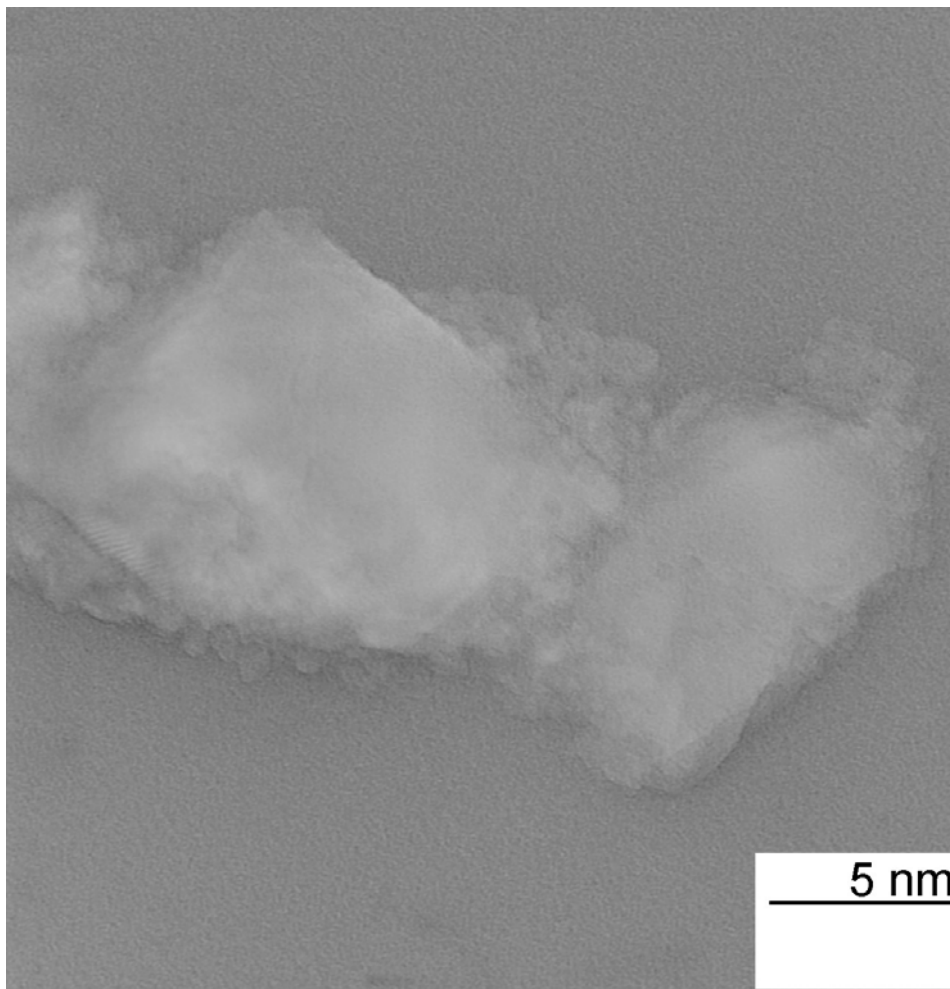
Slika 1 – Difraktogram nanočestičnih uzoraka  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dobijen rasejanjem x-zraka  
Figure 1 – X-ray powder diffraction patterns of the nanocomposite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Difraktogrami su snimljeni na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah Brucker D8. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode. Snimano je u intervalu  $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 4 s po koraku. Na difraktogramu (slika 1) se mogu videti široki maksimumi za koje je nakon analize utvrđeno da odgovaraju fazi maghemita [1]. Srednja vrednost veličine kristalita određena je pomoću Scherrer-ove jednačine

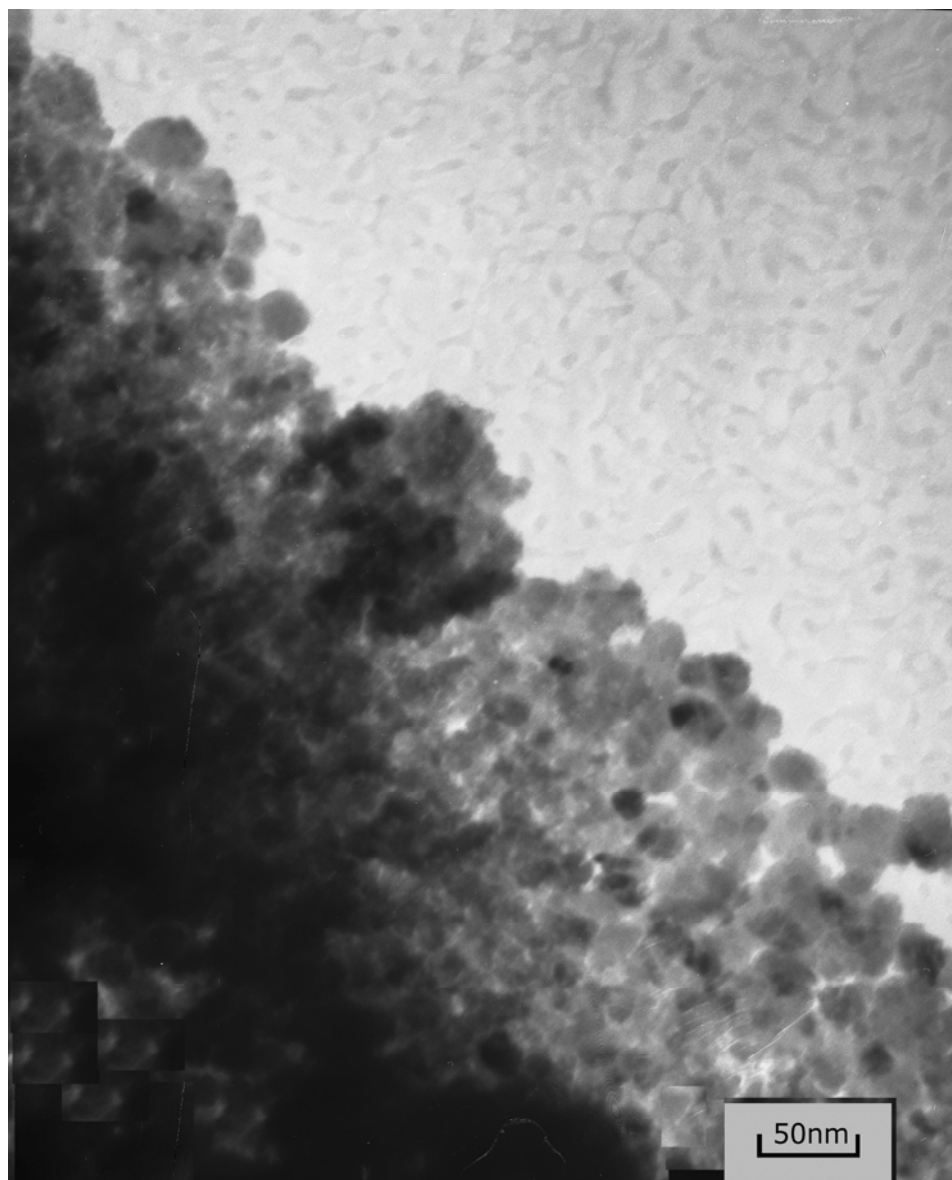
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

i dobijene su vrednosti 13 nm za  $S_1$  i 11 nm za  $S_2$ , što pokazuje da vremenski interval mlevenja utiče na veličinu kristalita tj. uređenog jezgra nanočestice (duži period mlevenja manji kristaliti).

Veličina čestica određena je i pomoću TEM-a. Sa TEM snimka za uzorak S<sub>1</sub> (slika 2) vidimo čestice prosečne veličine oko 15 nm, što se slaže sa difrakcijom x-zraka. TEM snimak za uzorak S<sub>2</sub> (slika 3) pokazuje široku distribuciju čestica po veličini (10–40 nm) i čestice su znatno veće od dobijenih vrednosti iz difrakcije x-zraka, što ukazuje na neuređenu strukturu površinskog sloja (kore) i defekte u nanočesticama.



Slika 2 – Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak S<sub>1</sub> nanočestičnog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Figure 2 – Transmission electron micrograph for the S<sub>1</sub> sample of the nanoparticle  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

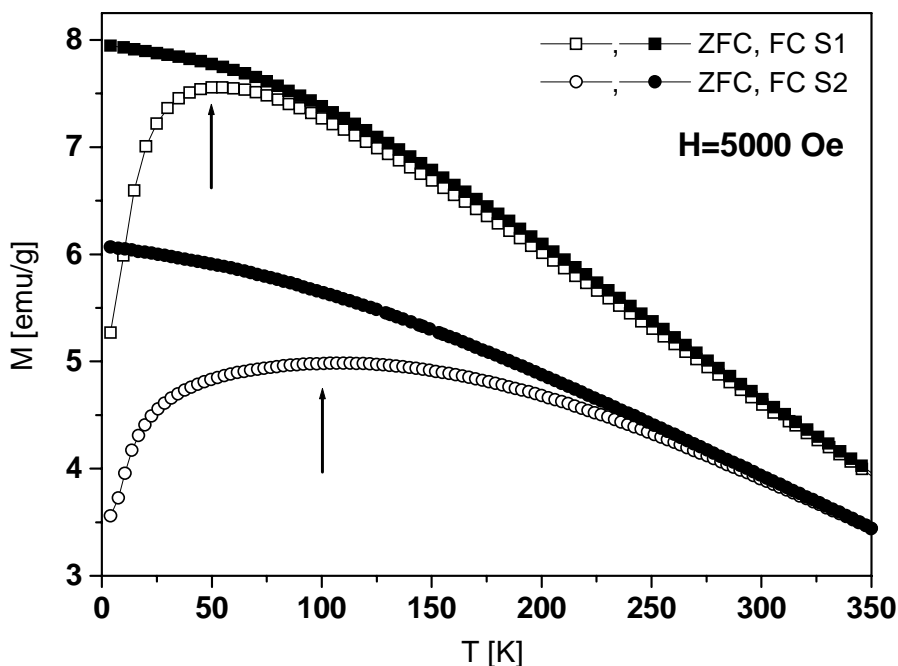


*Slika 3 – Fotografija dobijena pomoću TEM-a za uzorak S<sub>2</sub>  
nanočestičnog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
*Figure3 – Transmission electron micrograph for the S<sub>2</sub> sample  
of the nanoparticle  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

## Superparamagnetizam kod nanočestičnog maghemita

Magnetna merenja su urađena u Laboratoriji za fiziku kondenzovane materije INN „Vinča“ pomoću SQUID magnetometra. Merena je zavisnost magnetizacije uzoraka, nanočestičnog  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , od temperature  $T$  pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H=5000$  Oe, u temperaturnom intervalu 2–350 K. Dobijena zavisnost magnetizacije od temperature pri konstantnom magnetnom polju u ZFC i FC režimu za uzorke  $S_1$  i  $S_2$  prikazana je na slici 4. Na slici se može zapaziti ponašanje karakteristično za nanočestične materijale koje se može opisati na sledeći način:

1. razdvajanje ZFC i FC krive, temperature ireverzibilnosti (temperature na kojima dolazi do razdvajanja između ZFC i FC krive) su  $T_{\text{irr}}=240$  K za uzorak  $S_1$  i  $T_{\text{irr}}=280$  K za uzorak  $S_2$ .



Slika 4 – Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorke nanočestičnog maghemita (ZFC i FC merenja) u magnetnom polju jačine 5000 Oe

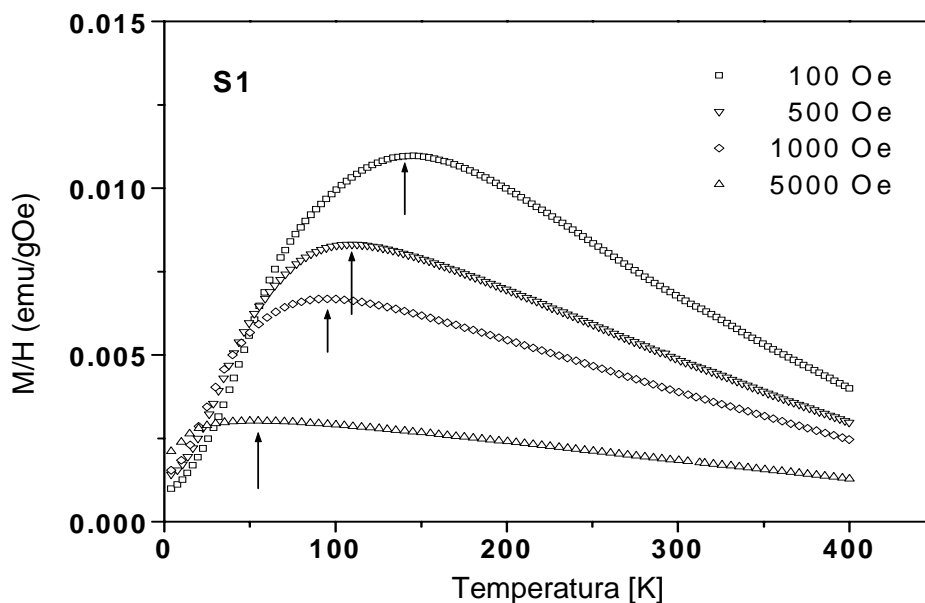
Figure 4 – Temperature dependence of the zero-field-cooled (ZFC, open symbols) and field-cooled (FC, solid symbols) magnetization of the nanoparticle  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  measured in a field of 5000 Oe

2. ZFC krive pokazuju široke maksimume koji odgovaraju temperaturama blokiranja ( $T_B$ ). Za uzorak  $S_1$   $T_B=50$  K, dok je za uzorak  $S_2$   $T_B=100$  K.

3. ZFC magnetizacione krive opadaju ispod  $T_B$ , dok FC krive nastavljaju da rastu.

Ovde ćemo napomenuti da široki maksimumi oko  $T_B$  i velika razlika između  $T_{irr}$  i  $T_B$  ukazuju na veoma široku distribuciju čestica po veličinama u oba uzorka. Viša temperatura blokiranja i širi maksimum u uzorku  $S_2$  u poređenju sa uzorkom  $S_1$  ukazuje na veću prosečnu veličinu čestica u uzorku  $S_2$  i na drugačiju distribuciju čestica po veličini.

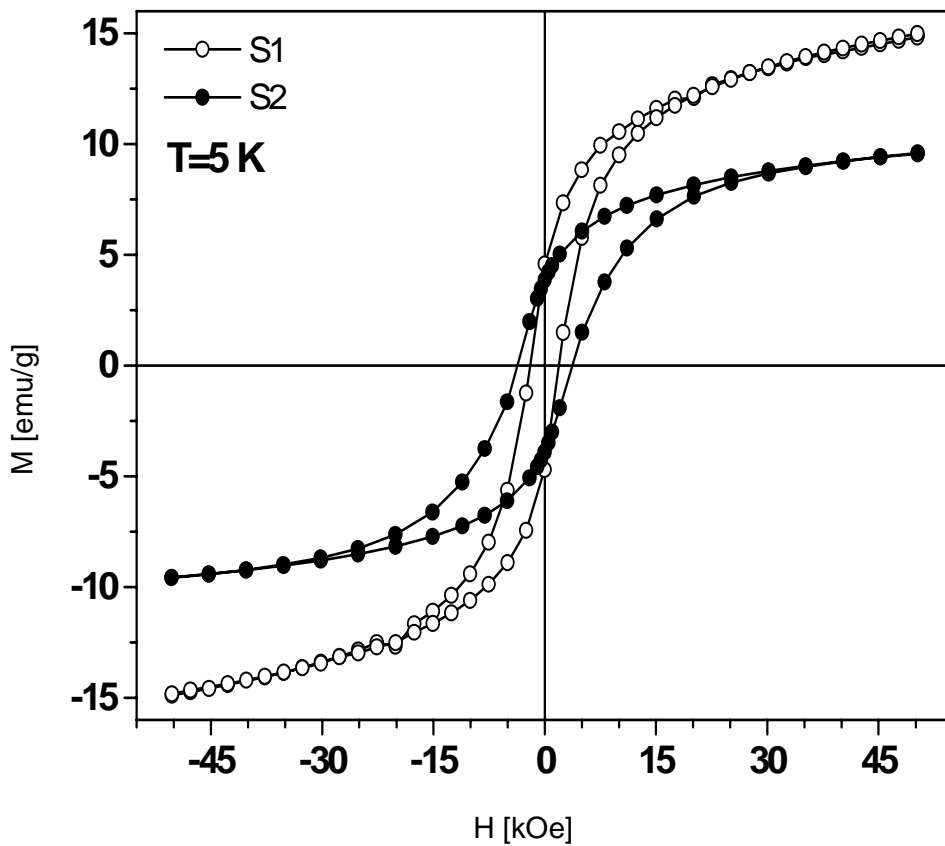
Jedno od svojstava superparamagnetnih čestica je promena vrednosti temperature blokiranja sa promenom jačine spoljašnjeg magnetnog polja. Zavisnost  $T_B$  od jačine spoljašnjeg magnetnog polja za uzorak  $S_1$  prikazana je na slici 5. Očigledno je da temperatura blokiranja opada sa porastom magnetnog polja, što se i očekuje za superparamagnetni uzorak [1, 10].



Slika 5 – Zavisnost temperature blokiranja od jačine magnetnog polja nanočestični maghemit (uzorak  $S_1$ )

Figure 5 – Nanoparticle  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  blocking temperature vs. the magnetic field dependence for the  $S_1$  sample

Zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja na temperaturi 5 K za oba uzorka prikazana je na slici 6. Sa slike su određene vrednosti koercitivnih polja  $H_C$  i ona iznose 1.800 i 3.500 Oe za uzorke  $S_1$  i  $S_2$ . Ove vrednosti su među najvećim koje su zabeležene za nanočestični maghemit.



Slika 6 – Histerezisne petlje merene na temperaturi od 5 K za nanočestične uzorke  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Figure 6 – Magnetization vs. field dependence recorded at 5K for the nanoparticle  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Magnetizacija nije postigla saturaciju u poljima od 5 T, pa je saturaciona magnetizacija određena ekstrapolacijom zavisnosti  $M$  od  $1/H$ . Dobijene vrednosti su za uzorak  $S_1$   $M_S=17,1$  emu/g i za uzorak  $S_2$   $M_S=11,3$  emu/g. Dobijene vrednosti za saturacionu magnetizaciju su značajno manje od vrednosti za maghemit visokog kristaliniteta, koja iznosi  $M_S=80$  emu/g [5]. Glavni razlog ovog smanjenja su površinski efekti, odnosno neuređenost spinskih magnetnih momenata na površini čestica. Moraju se uzeti u obzir i defekti u unutrašnjosti čestica koji takođe utiču na smanjenje saturacione magnetizacije [4, 6, 7]. Debljina ovog površinskog neuređenog sloja (kore) može se proceniti pomoću izraza [8]:

$$M_s(d) = M_s(balk) \left( 1 - \frac{6t}{d} \right) \quad (3)$$

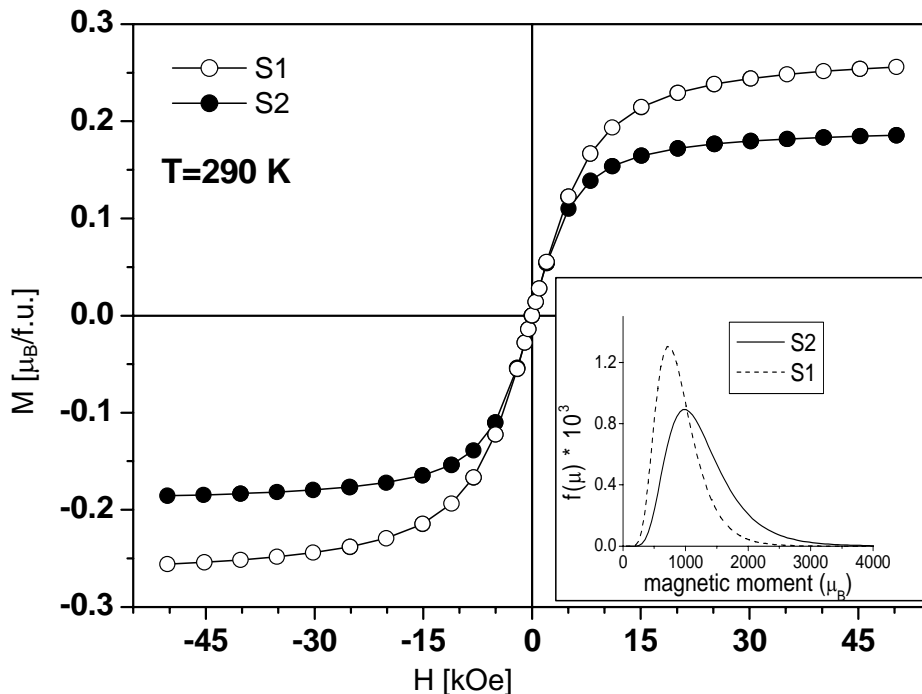
gde  $M_S(d)$  i  $M_S(balk)$  predstavljaju saturacione magnetizacije nanočestica prečnika  $d$  i balka,  $d$ -prečnik čestica i  $t$ -debljina kore. Koristeći vrednosti saturacione magnetizacije za balk i za nanočestične uzorke ( $S_1$  i  $S_2$ ) dobili smo debljinu kore (površinskog neuređenog sloja) za nanočestične uzorke i ona iznosi za uzorak  $S_1$   $t_1=1,2$  nm, a za uzorak  $S_2$   $t_2=2,8$  nm. Iz ovih vrednosti vidimo da uzorak  $S_2$  ima znatno deblju neuređenu koru, što je i očekivano na osnovu prethodnih rezultata. Odnos između remanentne i saturacione magnetizacije u slučaju neinteragujućih ferimagnetnih čestica iznosi  $M_R/M_S=0,5$ , u našem slučaju je niži i iznosi 0,3 i 0,4 za uzorke  $S_1$  i  $S_2$ , što ukazuje na postojanje interakcija između čestica [9], [10].

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi  $T=290$  K za oba uzorka prikazana je na slici 7. Ova zavisnost pokazuje da su oba uzorka na ovoj temperaturi u superparamagnetnom stanju ( $H_C=0$  Oe,  $M_R=0$  emu/g). Podešavana je *Lagevin*-ova funkcija

$$M = N\mu L(x) \quad (4)$$

(jednačina koja pretpostavlja da su svi magnetni momenti u uzorku jednaki) na eksperimentalne podatke.





Slika 7 – Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 290 K. Punom linijom su prikazane modifikovane Langevin-ove krive dobijene podešavanjem izraza (5) na eksperimentalne vrednosti za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>

Figure 7 – M(H) behavior of the samples S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> at the temperature T = 290 K: experimental data (dots) and weighted Langevin function fit (full lines). Inset: log-normal distribution functions f(μ) of the particle magnetic moments μ for both samples

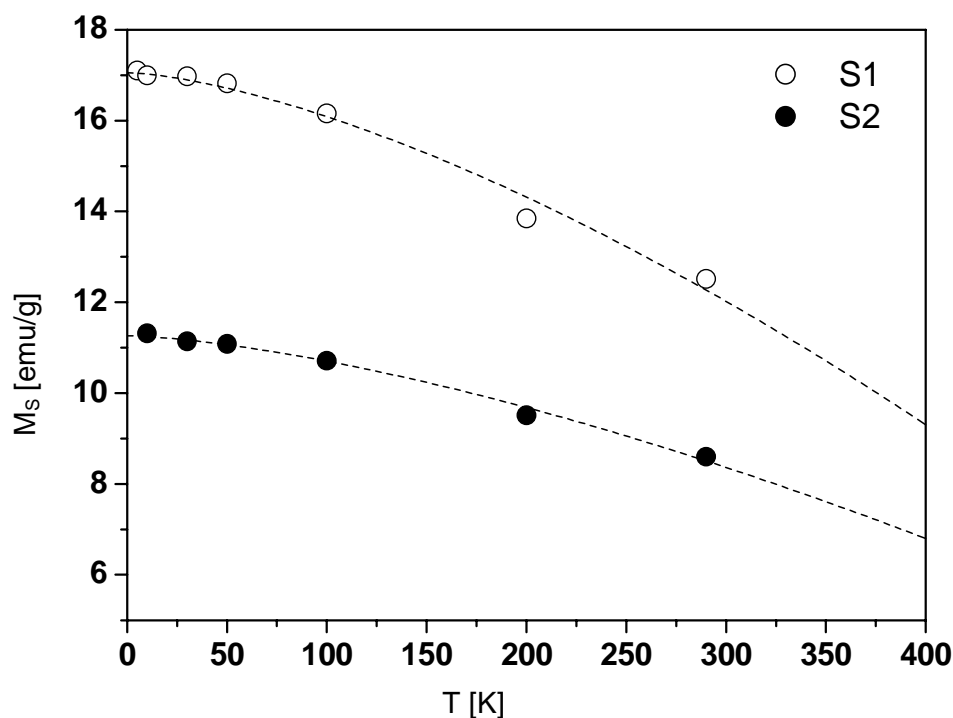
Uočeno je slabo slaganje, što je i očekivano, zbog velike distribucije čestica po veličini (ne ispunjava pretpostavke iz *Langevin*-ove teorije). Zbog toga smo izvršili podešavanje modifikovane *Lagevin*-ove funkcije

$$M = \int_0^{\infty} L(x) f(\mu) d\mu \quad (5)$$

(jednačina koja pretpostavlja distribuciju čestica odnosno magnetnih momenata) na eksperimentalne podatke (puna linija) i dobijeno je odlično slaganje. Dobijene su vrednosti za magnetne momente čestica i oni iznose 848 μ<sub>B</sub> i 1033 μ<sub>B</sub> za uzorke S<sub>1</sub> i S<sub>2</sub>. Vrednosti za magnetne momente čestica opadaju sa porastom veličine čestica (TEM merenja), što ukazuje na povećanje debljine neuređene kore i povećanje defekata unutar čestice. Na slici 7 (umetak) predstavljena je distribucija magnetnih momenata

nanočestica koja pokazuje široku distribuciju, što je u skladu sa prethodnim merenjima (TEM i magnetna merenja).

Da bismo pokazali temperaturnu zavisnost saturacione magnetizacije, za oba uzorka, izvršena su merenja magnetnog dipolnog momenta u zavisnosti od magnetnog polja na različitim temperaturama ( $T=5-290$  K). Saturaciona magnetizacija je određena ekstrapolacijom zavisnosti  $M$  od  $1/H$ . Temperaturnu zavisnost saturacione magnetizacije možemo opisati pomoću *Bloch*-ovog zakona [2]:



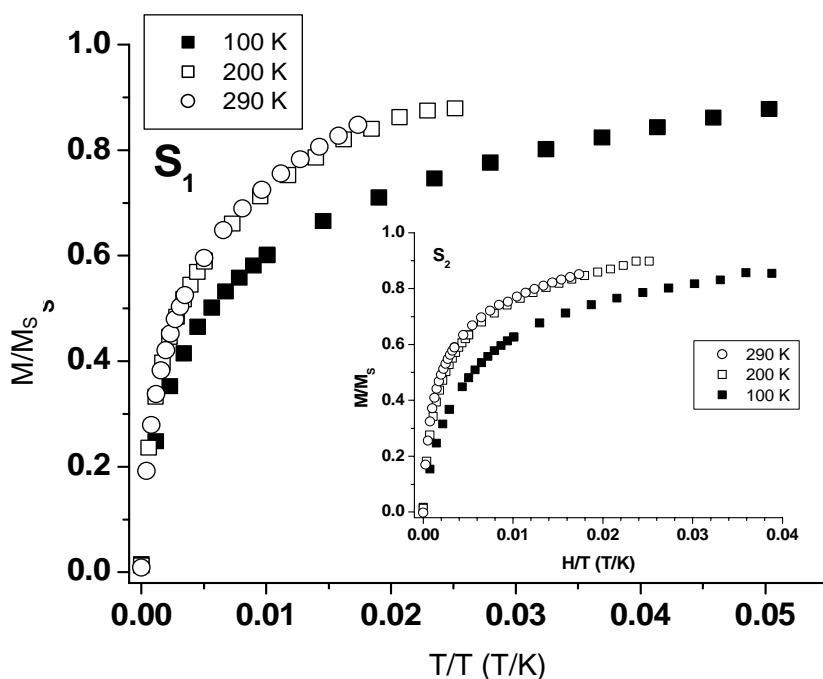
Slika 8 – Zavisnost saturacione magnetizacije od temperature. Isprekidanom linijom su prikazane krive dobijene podešavanjem izraza (6) na eksperimentalne vrednosti za uzorke  $S_1$  i  $S_2$

Figure 8 – Saturation magnetizations dependence on the temperature. Dashed lines show curves fitted to the expression (6) for the experimental values for the samples  $S_1$  and  $S_2$

$$M_s = M_0 \left( 1 - BT^{\frac{3}{2}} \right) \quad (6)$$

gde je  $M_0$  saturaciona magnetizacija za temperaturu  $T=0$  K,  $B$ -spinsko talasna konstanta.

Podešavajući jednačinu (6) na eksperimentalne podatke (slika 8) dobijene su za uzorak  $S_1$  vrednosti saturacione magnetizacije na 0 K  $M_0=17,1$  emu/g, dok je za uzorak  $S_2$  dobijeno  $M_0=11,31$  emu/g. Iz  $M_0$  vrednosti izračunat je magnetni moment po formulskoj jedinici i dobijene su vrednosti za uzorke  $S_1$  i  $S_2$  0,68 i 0,18  $\mu_B/f.$  j. Poredeći ove vrednosti sa vrednostima iz literature za nanočestični maghemit, pronađeno je zadovoljavajuće slaganje sa vrednostima u literaturi koje se kreću između 0,14  $\mu_B$  [4] do 2,2  $\mu_B$  [3] po formulskoj jedinici. Ovakav veliki raspon posledica je različitih veličina čestica, defekata unutar nanočestica i različite debljine neuređene kore.



Slika 9 – Zavisnost  $M/M_s$  od  $H/T$  za uzorke nanočestičnog maghemita  
 Figure 9 – Dependence  $M/M_s$  on the  $H/T$  for the nanoparticle  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Kao što je već rečeno, za sistem u superparamagnetnom stanju zavisnosti magnetizacije  $M$  od  $H/T$  treba da se poklope na jednu krivu [2], to je i pokazano za temperature 200 i 290 K. Možemo videti da podaci za 100 K odstupaju, jer postoji veliki broj čestica koje su u blokiranom stanju tj. nisu u superparamagnetnom stanju (slika 9).

## Zaključak

Nanočestični maghemit predstavlja jedan od najinteresantnijih magnetnih materijala zbog svojih potencijalnih primena, među kojima su najzanimljivije u kompjuterskoj tehnici, medicini, magneto-optičkim uređajima, ferrofluidima. Magnetne osobine nanočestičnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  istražuju se intenzivno i uzorci se sintetišu različitim metodama. Pokazano je da se magnetne osobine maghemita znatno razlikuju u zavisnosti od metoda sinteze. Pretpostavlja se da različite metode sinteze utiču na različitu strukturnu neuređenost koja se javlja u površinskom sloju i u unutrašnjosti čestica, prouzrokujući velike razlike u magnetnim osobinama. Neke od karakteristika nanočestičnog maghemita su smanjenje saturacione magnetizacije i povećanje koercitativnog polja u poređenju sa dobro iskristalisanim maghemitom.

Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnih ferioksida,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), koji ispoljava superparamagnetno ponašanje tj. superparamagnetizam.

Uzorci nanočestičnog maghemita dobijeni su mehanohemijskom metodom. Kristalna struktura uzoraka je ispitana pomoću difrakcije elektrona i x-zraka i pokazano je da se radi o monofaznim uzorcima maghemita. Na osnovu TEM snimaka utvrđena su veličine čestica, koje za nanočestični maghemit iznose oko 15 i 25 nm za uzorke  $S_1$  i  $S_2$  (široka distribucija po veličini čestica).

Ispitivanja magnetnih osobina uzoraka su obuhvatila merenja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti u opsegu temperatura od 2 K do 300 K i magnetnih polja od  $-5$  T do 5 T. Merenja su urađena na SQUID magnetometru. Cilj je bio pokazati nanočestično ponašanje uzoraka, uporediti karakteristike nanočestičnog materijala sa materijalom visokog kristaliniteta i pokazati uticaj veličine nanočestica na magnetne karakteristike.

Kao kod svih superparamagnetnih materijala, nanočestični maghemit pokazuje da magnetizacija uzoraka zavisi od magnetne istorije, tj. merenja temperaturne zavisnosti magnetnog dipolnog momenta pri nekom konstantnom magnetnom polju daju različite rezultate za uzorak ohlađen bez polja (ZFC merenja) i za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja). Uočeno je pojavljivanje maksimuma u ZFC krivoj kod svih nanočestičnih uzoraka, koji odgovara temperaturi blokiranja. Ona iznosi 50 K i 100 K (široki maksimumi odgovaraju širokim distribucijama po veličini) za uzorke nanočestičnog maghemita  $S_1$  i  $S_2$ . Ovo se potpuno slaže sa rezultatima dobijenim pomoću TEM merenja (veličine čestica i distribucije po veličinama čestica). Takođe, pokazano je postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja- $T_B$ , kao i njeno odsustvo iznad

temperature ireverzibilnosti- $T_{irr}$ , što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Zavisnost magnetizacije od  $H/T$  iznad temperature ireverzibilnosti  $T_{irr}$  poklapa se kod svih uzoraka, što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da uzorci nanočestičnog maghemita imaju karakteristike nanočestičnih magnetnih materijala (superparamagnetizam).

Kod uzoraka nanočestičnog maghemita jasno se vide promene magnetnih osobina sa promenom veličine čestica (temperatura blokiranja, saturaciona magnetizacija, koercitivno polje, magnetni moment čestice), što nam ukazuje na velike mogućnosti menjanja magnetnih osobina kod istog materijala sa promenom veličine čestica. Vrednosti koje su dobijene za koercitivno polje su među najvećim vrednostima dobijenim za nanočestični maghemit (veoma bitna karakteristika za primenu maghemita u kompjuterskoj tehnici), što je posledica velike debljine neuređene kore i defekata kod čestica.

Veličinu, oblik, distribuciju i magnetne karakteristike nanočestica ferioksida možemo kontrolisati načinom sinteze. Na osnovu rezultata (TEM, magnetna merenja) se jasno uočava da uzorak nanočestičnog maghemita dobijenog mehanohemijском metodom ima širu distribuciju čestica po veličini. Aglomeracija u uzorcima dobijenim mehanohemijском metodom je izražena. Međutim, sinteza mehanohemijском metodom je jednostavna i mnogo brža (za nekoliko minuta se dobija gotov uzorak).

### Literatura

- [1] Dutta, P., Manivannan, A., Seehra, M. S., Phys. Rev. B 70 (2004) 174428–1.
- [2] Sorensen, C. M., u: K. J. Klabunde (ed), Nanoscale Materials in Chemistry, Wiley-Interscience, New York, (2001).
- [3] Mukadam, M. D., Yusuf, S. M., Sharma, P., Kulshreshtha, S. K., J. Magn. Magn. Mater. 272 (2004) 1401.
- [4] Martinez, B., Obradors, X., Balcells, L., Rouanet, A., Monty, C., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 181.
- [5] Coey, J. M. D., Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1140.
- [6] Caizer, C., Physica B 327 (2003) 27.
- [7] Morales, M. P., Serena, C. J., Bodker, F., Morup, S., J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 5461.
- [8] Chen, J. P., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., Hadjipanayis, G. C., Devlin, E., Kostikas, A., Phys. Rev. B 54 (1996) 9288.
- [9] Stoner, E. C., Wohlfart, E. P., Philos. Trans. R. Soc. London A 240 (1948) 599.
- [10] Tadić, M., Čitaković, N., Sol-gel sinteza i magnetne osobine nanočestičnog hematita, *Vojnotehnički glasnik (Military Technical Courier)*, vol. 58, broj 3, pp. 47–64, ISSN 0042-8469, UDC 623+355/359, Beograd 2010.

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF MAGHEMITE

FIELD: Materials (Nanomaterials)

### Summary:

*This work presents the results of an investigation on maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles magnetic properties, which show superparamagnetic behavior i.e. superparamagnetism. Nanoscale maghemite samples were obtained by the mechanochemical method. The crystal structure of the samples was analyzed by the electron diffraction and the X-ray powder diffraction. The formation of monophasic maghemite was shown. The particle size was determined by the transmission electron microscopy (TEM). The shift of the blocking temperature  $T_B$  towards lower values with increasing field strength is significant, which is the indication of the superparamagnetism in the system under consideration.*

### 1. Synthesis, diffraction experiments and the transmission electron microscopy (TEM)

*The synthesis of nanometric  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder was performed by a mechanochemically activated solid-state displacement process. The samples so obtained were analyzed by the X-ray powder diffraction. The particle size and morphology were determined by the TEM. The particles were spherical in shape, with an average size of 15 nm for the sample  $S_1$  and 25 nm for the sample  $S_2$ .*

### 2. Nanosized $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetism

*The shift of the blocking temperature towards lower values with increasing field strength is significant, which is the indication of the superparamagnetism in the system under consideration. The absence of both coercivity and remanence points to the superparamagnetic behavior at the temperature  $T=300$  K for both samples.*

### Conclusion

*The nanoparticle maghemite samples were synthesized by the mechanochemically activated solidstate displacement reaction. The influence of the milling time duration (30 min for the  $S_1$  sample and 4 h for the  $S_2$  sample) on the structural and magnetic properties has been investigated. The complementary results obtained by the TEM analysis and magnetic measurements showed that the mean particle size range was 15–25 nm with the large size distribution. The prolonged milling time resulted in particle growth accompanied by an increase in lattice disorder. The blocking temperature  $T_B$  is shifted towards a considerably*

*higher value for the  $S_2$  sample, while both  $S_1$  and  $S_2$  are superparamagnets at the room temperature. The decrease in the saturation magnetization  $M_S$  with a simultaneous increase in both the anisotropy constant  $K$  and the coercive field  $H_c$  for the  $S_2$  sample points to the high importance of the lattice disorder in the particle core on the magnetic properties of the nanosized maghemite. The obtained value of  $H_c \approx 3300$  Oe for the  $S_2$  sample is among the highest cited so far in the literature concerning nanoparticle maghemite systems.*

*Key words: nanostructured materials, magnetization, magnetic measurements, mechanochemical processes, transmission electron microscopy-TEM, superparamagnetism*

Datum prijema članka: 04. 01. 2011.

Datum dostavljanja ispravki rukopisa: 22. 01. 2011.

Datum konačnog prihvatanja članka za objavljivanje: 24. 01. 2011.