

# SINTEZA, DIFRAKCIONI EKSPERIMENTI, TRANSMISIONA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA I MAGNETNE OSOBINE NANOKOMPOZITNOG UZORKA $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Marin M. Tadić<sup>a</sup>, Nada M. Čitaković<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Beograd,

<sup>b</sup> Univerzitet odbrane u Beogradu, Vojna akademija, Katedra prirodnomatematickih nauka, Beograd

DOI: 10.5937/vojtehg62-4383

OBLAST: materijali, fizika  
VRSTA ČLANKA: originalni naučni članak

## Sažetak:

*Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnog feri-oksida  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), u amorfnoj matrici silicijum-dioksida.*

*Ispitivani uzorak nanokompozitnog feri-oksida dobijen je sol-gel metodom. Kristalna faza uzorka određena je pomoću difrakcije elektrona i X-zraka. Na osnovu TEM (transmisiona elektronska mikroskopija) snimaka utvrđena je veličina čestica.*

*Ispitivanja magnetnih osobina uzorka obuhvatila su 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 da se pokaže da je sol-gel metoda pogodna za sintezu nanočestičnog hematita i da se potvrdi nanočestično ponašanje ispitivanog uzorka. Utvrđeno je postojanje međučestičnih interakcija, kao i uticaj širine distribucije nanočestica na magnetne karakteristike nanokompozitnog uzorka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Magnetne karakteristike uzorka poređene su sa magnetnim karakteristikama drugih uzoraka nanočestičnog hematita i ukazano je na mogućnosti njegove primene.*

*Ključne reči: superparamagnetizam, temperatura blokiranja, transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), sol-gel sinteza, nanočestični hematit.*

## Uvod

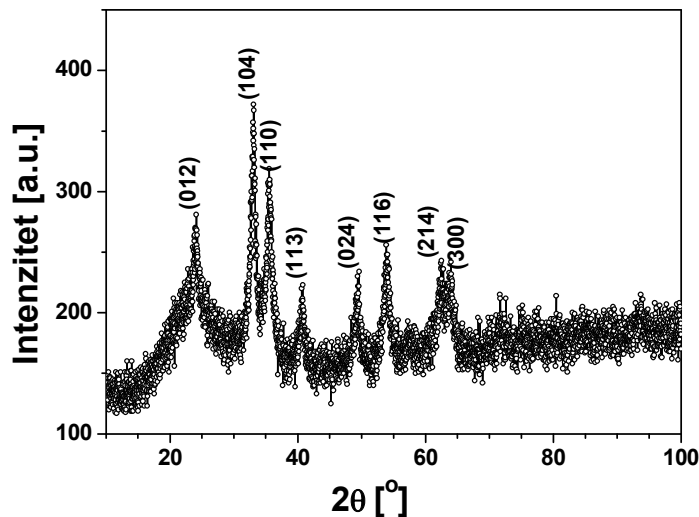
Ispitivani uzorak hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> pokazao je sve osobine koje poseduju nanočestični superparamagnetni materijali. Magnetizacija uzorka zavisi od njegove magnetne istorije, tj. merenja temperature zavi-

snosti 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). Uočena je temperatura blokiranja- $T_B$ , postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja, kao i njeno odsustvo iznad temperature ireverzibilnosti- $T_{irr}$ .

U ovom radu predstavljeni su eksperimentalni rezultati i data diskusija na osnovu njih za nanočestični hematit ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) u amorfnoj matrici silicijum-dioksida sa međučestičnim interakcijama srednje jačine. Rezultati su poređeni sa neinteragujućim, slabo interagujućim i jako interagujućim sistemima sa hematitom.

## Sinteza i difrakcioni eksperimenti nanočestičnog hematita

Nanočestični hematit sintetisan je sol-gel postupkom korišćenjem gvožđe-nitrata  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , etanola  $CH_3CH_2OH$ , TEOS-a (tetraetilortosilikat,  $Si(OCH_2CH_3)_4$ ) i azotne kiseline  $HNO_3$  kao polaznih supstanci. Molarni odnosi etanola prema TEOS-u i vode prema TEOS-u uzeti su 4:1 i 11,67:1, respektivno. Izabrano je da konačni maseni udeo hematita u uzorku bude 45%. Posle mešanja rastvora podešena je pH vrednost na 2. Dobijeni gel je sušen deset dana na temperaturi do  $100^\circ C$ , zatim je uzorak žaren na temperaturi od  $200^\circ C$  u vazduhu 5 sati. Ovako dobijen uzorak je usitnjen u prah, a zatim su izvršena merenja.



Slika 1 – Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha$ - $Fe_2O_3/SiO_2$ , dobijen rasejanjem X-zraka  
Figure 1 – X-ray powder diffraction pattern of the nanocomposite  $\alpha$ - $Fe_2O_3/SiO_2$

Snimanje difraktograma izvršeno je na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Phillips PW 1710*, na osnovu kojeg je određena faza datog uzorka. Kao izvor X-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode  $K\alpha_{1/2}$ , talasnih dužina  $\lambda_1=1,5405 \text{ \AA}$  i  $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$ . Snimanje je izvršeno u intervalu  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 15 sekundi po koraku. Difrakciona slika ispitivanog uzorka koji je dobijen žarenjem na temperaturi  $200^\circ\text{C}$  prikazana je na slici 1.

Analizom difraktograma za ispitivani uzorak i poređenjem sa bazom podataka potvrđena je faza nanočestičnog hematita, bez prisustva neke druge faze. Svi pikovi na difraktogramu su indeksirani u skladu sa fazom hematita. Na difrakcionoj slici može se uočiti i visoka bazna linija (*background*) koja ukazuje na postojanje amornog materijala u ovom uzorku (amorfni silicijum dioksid). Srednja veličina kristalita određena je pomoću *Scherrer*-ove jednačine

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

gde je

$d_{hkl}$  – prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci ( $\text{\AA}$ ),

$K$  – faktor oblika (približno 1),

$\lambda$  – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja ( $\text{\AA}$ ),

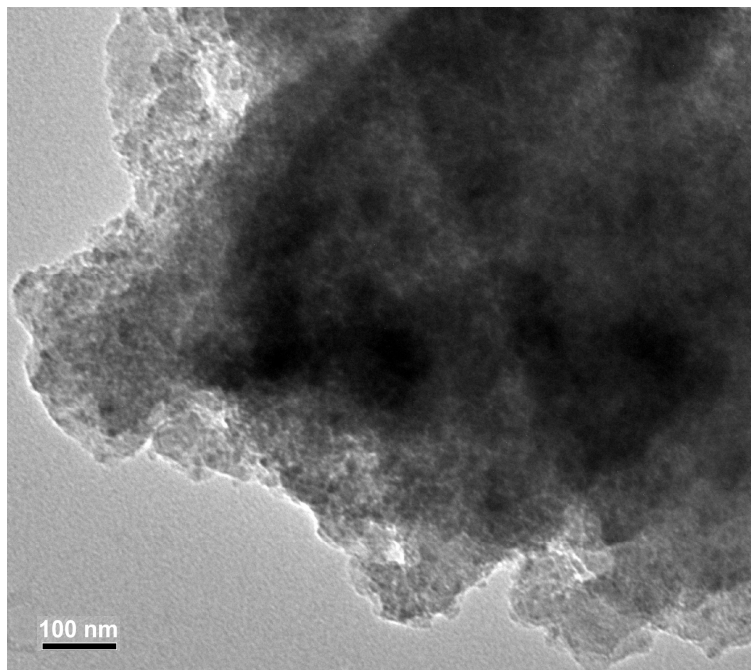
$\beta$  – širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora i

$\theta$  – *Bragg*-ov ugao. Dobijena vrednost za srednju veličinu kristalita je  $d_{sr} = 9 \text{ nm}$ .

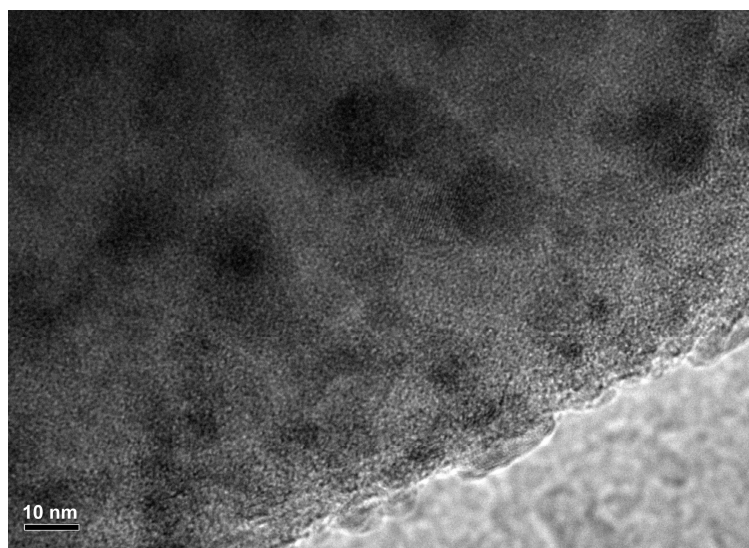
## Transmisiona elektronska mikroskopija nanočestičnog hematita

Veličina nanočestica, distribucija po veličinama i morfologija određena je pomoću TEM-a i visokorezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HRTEM). Fotografije koje su dobijene transmisionom elektronskom mikroskopijom prikazane su na slikama 2 i 3.

Na slici 2 vidi se komad amornog silicijum-dioksida u kojem su ravnomerno raspoređene nanočestice hematita. Mogu se primetiti delovi u kojima je došlo do aglomeracije nanočestica, kao i delovi u kojima su one jasno razdvojene. Slika 3 jasno pokazuje da se radi o nanočesticama sfernog oblika veličine oko 10 nanometara.

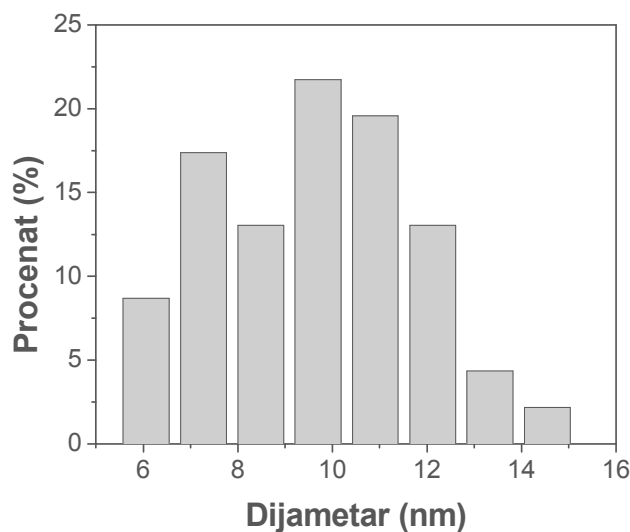


*Slika 2* – Fotografija dobijena pomoću TEM-a za nanokompozit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   
*Figure 2* – Transmission electron micrograph of nanocomposite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$



*Slika 3* – Fotografija dobijena pomoću HRTEM-a za nanokompozit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   
*Figure 3* – High resolution transmission electron micrograph of nanocomposite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Distribucija nanočestica po veličinama predstavljena je na slici 4, sa koje se može uočiti široka distribucija čestica po veličini oko srednje veličine  $d_{sr} = 10$  nm. Ova distribucija dobijena je merenjem pojedinačnih nanočestica sa slika 2 i 3. Pojava dva maksimuma na slici 4 verovatno je posledica ograničenog broja nanočestica koje su uzete u razmatranje.



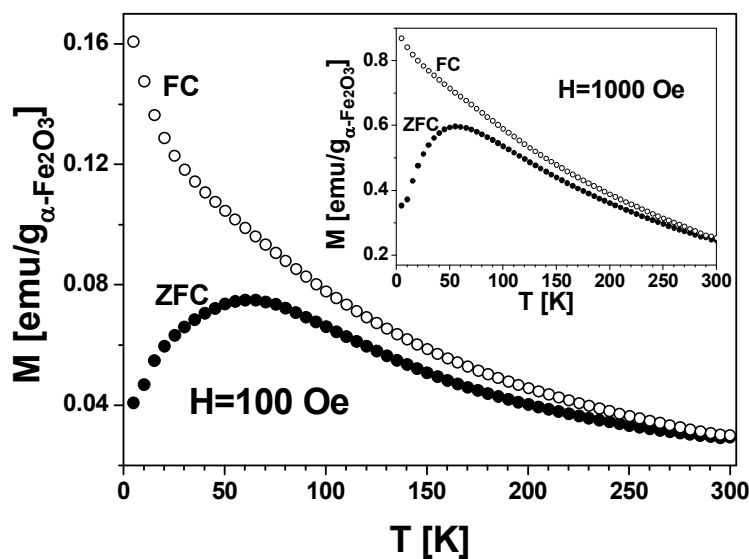
Slika 4 – Distribucija nanočestica hematita po veličini  
Figure 4 – Size distribution of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles

Rezultati dobijeni difrakcijom X-zraka i transmissionom elektronskom mikroskopijom u saglasnosti su i pokazuju formiranje nanočestičnog hematita u amorfnoj silicijumovoj matrici.

## Magnetne osobine nanočestičnog hematita

Magnetne osobine nanočestičnog hematita najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Merena je zavisnost magnetizacije uzorka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> od temperature  $T$ , pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H = 100$  Oe i  $H = 1000$  Oe, u temperaturnom intervalu 2-300 K. Merenje magnetizacije u zavisnosti od temperature je vršeno u dva režima rada. Prvo je izvršeno hlađenje uzorka bez polja, tzv. ZFC (*Zero-Field-Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na temperaturi iznad temperature blokiranja ( $T_B$ ), u ovom slučaju na sobnoj temperaturi, se prvo ohladi do niske temperature (2 K),  $T \ll T_B$ , izvan magnetnog polja, pa se na najnižoj temperaturi  $T$  (pošto se temperatura stabilizovala)

primeni konstantno magnetno polje željene jačine i meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. Zatim je izvršeno tzv. FC (*Field-Cooled*) merenje, tj. uzorak koji se nalazi iznad  $T_B$  (u ovom slučaju sobna temperatura) se hladi do niske temperature  $T = 2$  K u prisustvu istog polja koje je primenjeno pri ZFC merenju. Pošto se temperatura uravnotežila ne menjajući magnetno polje, merena je magnetizacija sa povećanjem temperature. Rezultati ZFC i FC merenja u primenjenim magnetnim poljima 100 Oe i 1000 Oe prikazani su na slikama 5 i 6. ZFC i FC merenja magnetizacije predstavljena su punim i praznim krugovima, respektivno.



Slika 5 – Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak nanočestičnog hematita ZFC i FC merenja) u magnetnim poljima jačine 100 Oe i 1000 Oe (umetak)  
 Figure 5 – Temperature dependence of the zero-field-cooled (ZFC, solid symbols) and field-cooled (FC, open symbols) magnetization measured in a field of 100 and 1000 Oe (inset)

Sa slike 5 može se uočiti tipično ponašanje magnetizacije za magnetne nanočestične sisteme (Zboril, et al, 2002, str. 969-982). ZFC kriva magnetizacije pokazuje rast do temperature 65 K, gde se nalazi širok maksimum koji odgovara temperaturi blokiranja  $T_B$ , posle koje magnetizacija počinje da opada.

Ispod temperature blokiranja ZFC i FC magnetizacione krive se značajno razdvajaju: ZFC magnetizacija oštro opada, dok FC magnetizacija konstantno raste. Temperatura na kojoj se razdvajaju ZFC i FC magnetizacione krive odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u sistemu. Ona se naziva temperatura ireverzibilnosti  $T_{irr}$  (Dormann, et al, 1988, str. 2015-2034), (Mydosh, 1993, str. 45-118), (Fernandez, et al, 2008, str. 4138-4142).

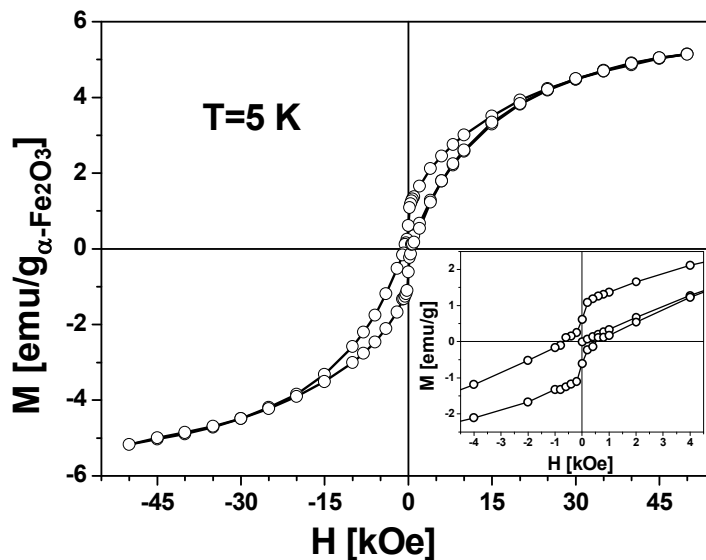
Na osnovu eksperimentalnih rezultata određena je vrednost temperature ireverzibilnosti za ispitivani sistem, i ona iznosi  $T_{irr} = 300$  K.

Merenja ZFC i FC magnetizacije u magnetnom polju 1000 Oe (slika 5 umetak) sa temperaturom blokiranja  $T_B = 62$  K i temperaturom ireverzibilnosti  $T_{irr} = 300$  K, pokazuju slično ponašanje merenjima magnetizacije u 100 Oe, što pokazuje slabu zavisnost magnetnih karakteristika ispitivanog uzorka od jačine magnetnog polja. Pojava *Morin*-ovog prelaza nije uočena u merenom opsegu 2-300 K i magnetnim poljima 100 Oe i 1000 Oe.

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja pri konstantnoj temperaturi ispod temperature blokiranja merena je u magnetnim poljima u intervalu od -5 T do 5 T i konstantnoj temperaturi 5 K. Rezultati merenja prikazani su na slici 6. Ispod temperature blokiranja pojavljuje se histerezisna petlja, što je karakteristično za nanočestične sisteme. Zapaža se da pri visokim vrednostima magnetnog polja magnetizacija ne pokazuje saturaciju (do 5 T), što je karakteristično za hematit. Sa slike 6 (umetak) može se uočiti sužavanje histerezisne petlje na malim vrednostima magnetnog polja. Dobljene vrednosti koercitivnog polja i remanentne magnetizacije sa histerezisne petlje merene na temperaturi 5 K su  $H_C = 610$  Oe i  $M_r = 0,435$  emu/g, respektivno.

Vrednost saturacione magnetizacije na temperaturi 5 K je određena ekstrapolacijom magnetizacije  $M$  u zavisnosti od  $1/H$  i dobijena je vrednost saturacione magnetizacije  $M_s = 6,1$  emu/g.

Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima dobijenim u drugim nanočestičnim sistemima sa hematitom (Zysler, et al, 2004, str. 171-175), (Xu, et al, 2005, str. 36-38). Za balk ova vrednost iznosi oko 2 emu/g.



Slika 6 – Histerezisna petlja magnetizacije na temperaturi  $T = 5$  K za uzorak nanočestičnog hematita

Figure 6 – Magnetization vs. field dependence recorded at 5 K. The inset shows low field magnetization behaviour

Na temperaturi 300 K magnetizaciona kriva ne pokazuje histerezis, tj. koercitivno polje je jednako nuli  $H_C = 0$  Oe, što je karakteristika za superparamagnetno stanje (slika 7) (Zhongquan, et al, 2008, str. 2335-2338), (Atwater, et al, 2008, str. 3131–3134), (Caizer, 2008, str. 1056-1062).

Superparamagnetizam nanočestičnih materijala se može opisati pomoću *Langevin*-ove teorije za paramagnetne materijale, gde se zavisnost magnetizacije –  $M$ , od temperature –  $T$  i polja –  $B$  može predstaviti jednačinom

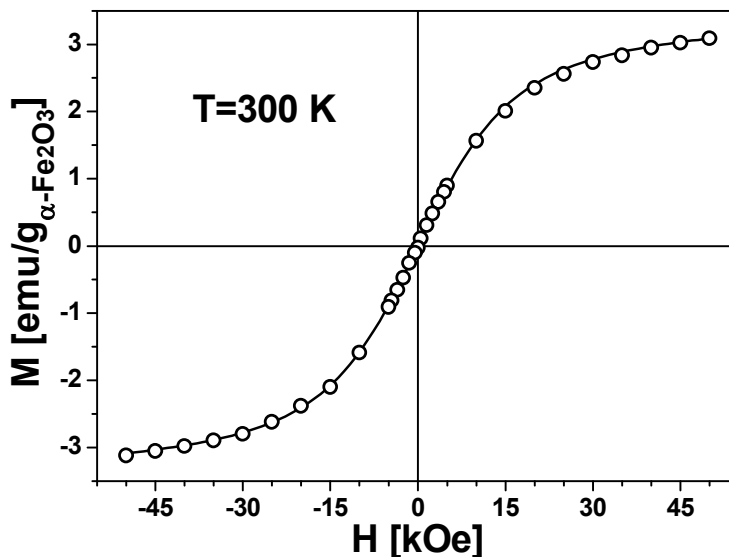
$$M = \frac{C}{T} B \quad (2)$$

gde je sa  $C$  označena *Curie*-jeva konstanta.

Podešavajući *Langevin*-ovu jednačinu na eksperimentalne podatke, gde su saturaciona magnetizacija ( $M_S$ ) i magnetni moment čestice ( $m_p$ ) uzeti za fitujuće parametre, može se dobiti informacija o veličini i magnetnom momentu superparamagnetnih čestica. Procena srednje veličine čestica iz magnetnih merenja može se dobiti pomoću izraza:

$$m_p = \frac{\pi d^3 M_S}{6} \quad (3)$$

gde  $d$  označava prečnik nanočestice.



Slika 7 – Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K. Punom linijom je prikazana Langevin-ova kriva dobijena podešavanjem izraza (2) na eksperimentalne vrednosti

Figure 7 – Weighted Langevin function fit (full line) to the  $M(H)$  data (dots) measured at 300 K



Podešavajući *Langeven*-ovu jednačinu (3) na podatke merene na temperaturi 300 K dobijena je funkcija prikaza na slici 7. Dobijene vrednosti fitujućih parametara su  $M_S = 3,5 \text{ emu/g}$ , i  $m_p = 570 \mu_B$ .

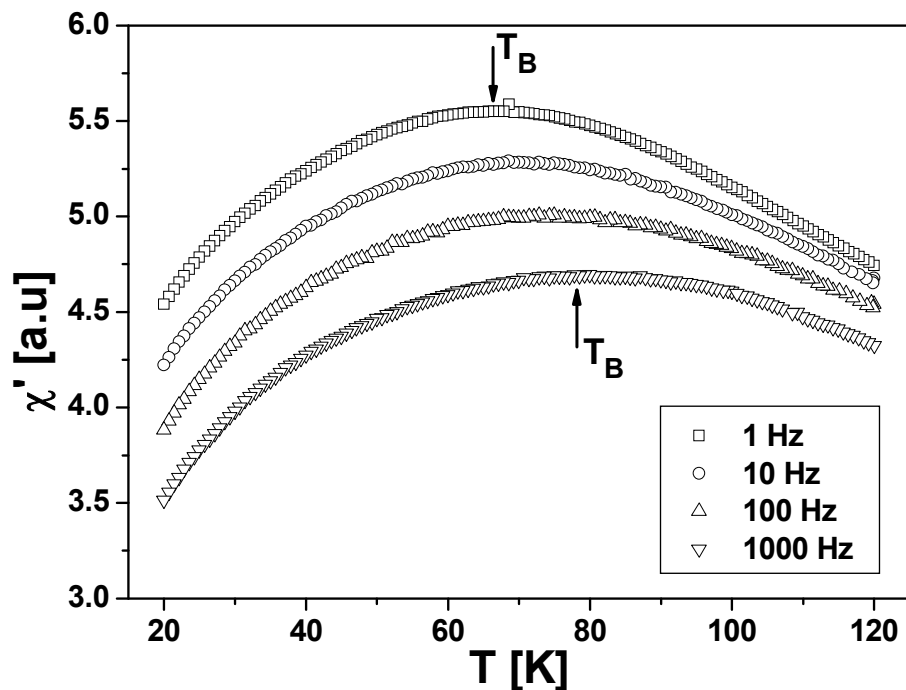
Glavni doprinos vrednosti magnetnog momenta kod  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica potiče od neuređene površinske magnetne strukture gde nema kompenzovanja spinskih magnetnih momenata (Zysler, et al, 2004, str. 171–175), (Zysler, et al, 2001, str. 5–11), (Tadić, et al, 2007, str. 291–296).

Takođe, za nanočestice postojanje nepotpune kompenzacije magnetnih momenata u antiferomagnetnom jezgru nanočestica je očekivano, što takođe daje doprinos vrednosti magnetnom momentu nanočestica  $m_p$  (Zysler, et al, 2001, str. 5-11). Od dobijenih vrednosti za  $M_S$  i  $m_p$  pomoću izraza (3) određen je srednji prečnik čestica, i on iznosi  $d = 8,2 \text{ nm}$ .

Ova vrednost dobijena pomoću magnetnih merenja i *Langevin*-ove teorije odlično se slaže sa srednjim prečnikom dobijenim pomoću XRPD, TEM i HRTEM merenja, što potvrđuje da se radi o superparamagnetnom sistemu na sobnoj temperaturi i pokazuje ispravnost *Langevin*-ove teorije o paramagnetizmu u slučaju nanočestičnih sistema.

## Merenja AC susceptibilnosti

Prisustvo i jačina interakcija između nanočestica hematita ispitivana su pomoću AC susceptibilnosti. Urađena su merenja AC susceptibilnosti za četiri različite frekvence magnetnog polja u opsegu od 1 do 1000 Hz. Merenja su vršena u temperaturskom opsegu koji uključuje temperaturu blokiranja (20-120 K) koja je određena iz ZFC merenja  $T_B = 65 \text{ K}$ . Sa slike 8 može se videti da realni deo susceptibilnosti  $\chi'(T)$  zavisi od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja. Maksimum krive koji odgovara temperaturi blokiranja pomera se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvence, dok visina maksimuma opada. Iznad temperature blokiranja susceptibilnost  $\chi'$  postepeno opada sa povećanjem temperature, zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere i magnetni momenti nanočestica postaju neuređeni kao kod paramagnetika van magnetnog polja. S druge strane, ispod temperature blokiranja  $\chi'$  opada sa smanjenjem temperature, zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije (Mydosh, 1993, str. 45–118).



Slika 8 – Temperaturna zavisnost realnog dela  $\chi'$  AC susceptibilnosti nanočestičnog hematita za različite frekvence primenjenog AC magnetnog polja

Figure 8 – Temperature dependence of the real part of AC susceptibility at different frequencies. Arrows denote positions of  $T_B$

U skladu sa *Neel*-ovom teorijom (Neel, 1949, str. 99–136), magnetni moment neinteragujućih monodomenskih čestica sa jednom osom lake magnetizacije fluktuiraju između dva smera sa relaksacionim vremenom  $\tau$  koje se pokorava Arrhenius-ovom zakonu:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (4)$$

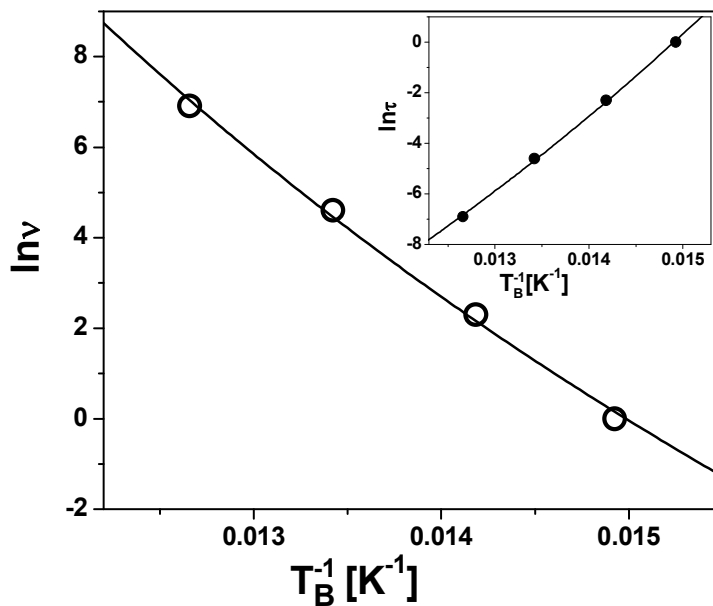
gde  $\Delta E$  predstavlja energetska barijeru, a  $\tau_0$  vreme za koje magnetni moment pokušava da preskoči barijeru. Pri AC merenjima  $\tau$  odgovara vremenu merenja i jednako je inverznoj vrednosti frekvence  $\tau = 1/\nu$ . U slučaju neinteragujućih čestica zavisnost  $\ln \tau$  od  $T_B^{-1}$  treba da bude linearna. Takođe, u slučaju neinteragujućih čestica  $\tau_0$  vrednost se obično nalazi između  $10^{-9}$  i  $10^{-13}$  s (Shtrikman, Wolfart, 1981, str. 467-470). Podešavajući *Arrhenius*-ov zakon na eksperimentalne podatke za nanočestični hematit dobija se znatno manja vrednost  $\tau_0 \approx 10^{-24}$ , što ukazuje na postojanje interakcija u ispitivanom sistemu (slika 9).

Prisustvo međučestičnih interakcija i njihova jačina u uzorcima mogu se proceniti pomoću empirijskog parametra  $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log v)$ , gde  $T_B$  predstavlja srednju vrednost temperatura blokiranja za date frekvence,  $\Delta T_B$  razliku između maksimalne i minimalne vrednosti za  $T_B$ , dok  $\Delta \log v$  označava razliku između maksimalnog i minimalnog dekadnog logaritma frekvence (Mydosh, 1993, str. 45–118).

U slučaju interagujućih čestica zavisnost  $T_B$  od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja ponaša se u skladu sa *Vogel-Fulcher*-ovim zakonom:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (5)$$

$T_0$  predstavlja vrednost u koju su uključene međučestične interakcije. Podešavajući eksperimentalne podatke na *Vogel-Fulcher*-ov zakon (slika 9) dobijeni su sledeći parametri:  $\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-12}$  s,  $\Delta E/k_B = 330$  K i  $T_0 = 44$  K.



Slika 9 – Korelacija između temperature blokiranja  $T_B$  i frekvencije primenjenog magnetnog polja  $v$ : punom linijom su prikazane krive dobijena podešavanjem izraza za Arrhenius-ov i Vogel-Fulcher-ov (umetak) zakon na eksperimentalne vrednosti  
Figure 9 – Change of blocking temperature  $T_B$  with AC field frequency  $v$  fitted to the Arrhenius function. Inset: fit to the Vogel-Fulcher function

Vrednost parametra  $\Delta E/k_B$  može se iskoristiti za određivanje vrednosti konstante anizotropije  $K$ , pomoću izraza  $KV = \Delta E$  ( $V$  predstavlja zapreminu čestice). Za sferne čestice prečnika  $d = 10$  nm (dobijeno iz TEM merenja) dobija se vrednost  $K = 2,9 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>.

Ova vrednost je za red veličine veća od vrednosti za hematit visokog kristaliniteta  $K = 8 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$  (Morrish, 1994), što je posledica površinskih efekata kod nanočestičnih materijala. Koristeći vrednost dobijenu za  $T_0$ , može se izračunati vrednost parametra  $C_2 = (T_B - T_0)/T_B$ , na osnovu koje se takođe može izvršiti procena međučestičnih interakcija. Vrednost parametra  $C_2$  iznosi 0,57.

U slučaju neinteragujućih nanočestičnih magnetnih sistema, temperatura razdvajanja ZFC i FC magnetizacionih krivih ( $T_{\text{irr}} = 300 \text{ K}$ ) odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u uzorku i zove se temperatura ireverzibilnosti, dok maksimum ZFC magnetizacione krive ( $T_B = 65 \text{ K}$  u ispitivanom uzorku) odgovara temperaturi blokiranja čestica srednje veličine (Zysler, et al, 2004, str. 171–175), (Tadić, et al, 2007, str. 291–296), (Tadić, et al, 2009, str. 12–16), (Tadić, Čitaković, 2010, str. 47–64) (Tadić, Čitaković, 2011, str. 91–105).

Širok maksimum u ZFC magnetizacionoj krivoj koji odgovara  $T_B$  i velika razlika  $T_{\text{irr}} - T_B = 235 \text{ K}$  (slika 5) ukazuju na široku distribuciju čestica po veličinama (Tadić, et al, 2009, str. 12–16), (Tadić, Čitaković, 2010, str. 47–64).

U literaturi je pokazano da međučestične interakcije takođe imaju veliki uticaj na temperature blokiranja i da mogu proizvesti povećanje temperature blokiranja sistema  $T_B$  i širenje maksimuma u ZFC magnetizaciji, kao i porast razlike  $T_{\text{irr}} - T_B$  (Bødker, et al, 2000, str. 32–36).

Na osnovu podataka iz literature poznato je da neinteragujuće nanočestice hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) prosečne veličine  $d = 4 \text{ nm}$  imaju temperaturu blokiranja  $T_B = 21 \text{ K}$  (Zysler, et al, 2004, str. 171–175), dok je za slučaj jako interagujućih nanočestica hematita prosečne veličine  $d = 3 \text{ nm}$  temperatura blokiranja  $T_B = 145 \text{ K}$  (Zysler, et al, 2001, str. 5–11).

Ovi primeri potvrđuju izuzetno veliki uticaj međučestičnih interakcija na temperaturu blokiranja  $T_B$ . U slučaju slabo interagujućih sistema ovaj efekat nije uočen i za nanočestice prosečne veličine  $d = 4 \text{ nm}$  dobijena je temperatura blokiranja  $T_B = 19 \text{ K}$  (Tadić, et al, 2007, str. 291–296).

Efekat povećanja razlike  $T_{\text{irr}} - T_B$  takođe je direktno povezan sa međučestičnim interakcijama, što je eksperimentalno potvrđeno (Bødker, et al, 2000, str. 32–36). Prema tome, magnetne karakteristike ispitivanog nanokompozita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , kao što su širok maksimum u ZFC magnetizaciji, visoke vrednosti temperature blokiranja  $T_B = 65 \text{ K}$  i temperature ireverzibilnosti  $T_{\text{irr}} = 300 \text{ K}$ , kao i njihova velika razlika  $T_{\text{irr}} - T_B = 235 \text{ K}$  posledica su kompleksne kombinacije individualnih blokirajućih fenomena čestica i međučestičnih interakcija. Vrednosti empirijskih parametara  $C_1 = 0,55$  i  $C_2 = 0,057$  znatno su manje od vrednosti dobijenih za neinteragujuće nanočestične sisteme ( $C_1 = 0,1 - 0,13$  i  $C_2 = 1$ ), tako da je prisustvo međučestičnih interakcija potvrđeno za ispitivani uzorak (Mydosh, 1993, str. 45–118), (Dormann, et al, 1997, str. 283–494). Dobijene vrednosti empirijskih parametara su manje i od vrednosti koje su dobijene za slabo interagujući sistem koje iznose  $C_1 = 0,08$  i  $C_2 = 0,82$  (Tadić, et al, 2007, str. 291–296), što ukazuje na jače

međučestične interakcije između nanočestica ispitivanog uzorka. U poređenju sa spin-glas sistemima ( $C_1 = 0,005 - 0,05$  i  $C_2 = 0,07 - 0,5$ ) ovi parametri su veći, što isključuje spin-glas stanje u ispitivanom uzorku (Mydosh, 1993, str. 45–118), (Goya, Sagredo, 2001, str. 235–241).

U jako interagujućim sistemima dobijene su vrednosti empirijskog parametra  $C_1$  oko 0,1, što je znatno manje od dobijenih vrednosti u ispitivanom sistemu (Dormann, et al, 1997, str. 283–494.). Sužavanje histeretske petlje pri slabim magnetnim poljima (slika 6) primećeno je kod sistema sa jakim interakcijama, i ovaj efekat je objašnjen kao kolektivno zamrzavanje spinova na površini nanočestica (Zysler, et al, 2001, str. 5–11).

Konstantan rast magnetizacije sa opadanjem temperature i nepojavljivanje platoa i/ili pika u FC magnetizaciji izdvaja magnetne karakteristike ispitivanog sistema od jako interagujućih sistema i pokazuje da ispitivani sistem ne spada u grupu jako interagujućih sistema (Zysler, et al 2001, str. 5–11), (Xu, et al, 2005, str. 36–38).

U tabeli 1 uporedo su date vrednosti dobijene za ispitivani uzorak sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa nanočestičnim hematitom. Uočeno je da na vrednost  $T_B$  veliki uticaj imaju veličina čestica i interakcije između čestica (tabela 1). Takođe, primećena je zavisnost  $T_M$ ,  $m_p$ , i  $K$  od veličine čestica.

Tabela 1 – Pregled magnetnih parametara za neke nanočestične sisteme sa nanočesticama hematita

Table 1 – Review of magnetic properties for some nanoparticle systems with hematite nanoparticles

Uzorak	Veličina čestica (nm)	$T_B$ (K)	$T_M$ (K)	$m_p$ ( $\mu_B$ )	$K$ (erg/cm)	Interakcija čestica	Ref.
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u polimernoj matrici	d≈5	≈22	Nema	≈80	$8 \cdot 10^5$	Ne	Zysler, Vasquez Mansil, Fiorani (2004)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanožice	d≈10-20 l≈10-20 $\mu$ m	≈120	<4	-	-	Da	Xu,Rui,Fu, Zhang (2005)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u alumini	d≈3	≈145	<5	≈40	-	Da	Zysler, Fiorani, Testa (2001)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -bez odgrevanja -odgrevan	d≈40	≈390	177	≈13200	$1,1 \cdot 10^5$	Da	Artman, Murphy, Foner (1965)
	d≈40	≈845	205	≈11500	$2,6 \cdot 10^5$	Da	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u SiO <sub>2</sub> matrici	d≈4	≈19	Nema	≈120	$1,6 \cdot 10^6$	Da	Tadić, Marković et al (2007)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u SiO <sub>2</sub> matrici	d≈10	≈65	Nema	≈570	$2,9 \cdot 10^5$	Da	Ovaj rad

## Zaključak

Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnog feri-oksida  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), u amorfnoj matrici silicijum-dioksida, tj. nanokompozitnog feri-oksida.

Ispitivani uzorak nanokompozitnog feri-oksida dobijen je sol-gel metodom. Kristalna faza uzorka određena je pomoću difrakcije elektrona i X-zraka. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je veličina čestica, koja iznosi oko 10 nm (široka distribucija čestica po veličini).

Ispitivanja magnetnih osobina uzorka obuhvatila su 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 da se pokaže da je sol-gel metoda pogodna za sintezu nanočestičnog hematita, zatim da se opiše nanočestično ponašanje ispitivanog uzorka, da se utvrdi postojanje i uticaj međučestičnih interakcija na magnetne karakteristike, kao i uticaj širine distribucije nanočestica na njih, da se uporede magnetne karakteristike i ukaže na velike mogućnosti za primenu ispitivanog nanočestičnog feri-oksida.

Kao kod svih superparamagnetnih materijala, nanočestični hematit pokazuje da magnetizacija uzorka zavisi od magnetne istorije, tj. merenja temperaturne zavisnosti magnetizacije pri nekom konstantnom magnetnom polju, te da daju različite rezultate za uzorak ohlađen bez polja i za uzorak ohlađen u magnetnom polju. Uočeno je pojavljivanje maksimuma u ZFC magnetizacionoj krivoj, koji odgovara temperaturi blokiranja. Ona iznosi 65 K (širok maksimum odgovara širokoj distribuciji nanočestica po veličini). Dobijene vrednosti iz magnetnih merenja potpuno se slažu sa rezultatima dobijenim pomoću TEM merenja (veličina čestica i distribucija po veličini čestica). Takođe, pokazano je postojanje histerezisne petlje ispod temperatura blokiranja  $T_B$ , kao i odsustvo iznad temperatura ireverzibilnosti  $T_{irr}$ , što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da uzorak nanočestičnog hematita ima tipične karakteristike nanočestičnih magnetnih materijala. Urađena su i merenja AC susceptibilnosti, koja su pokazala da položaj maksimuma u  $\chi'(T)$ , zavisi od frekvencije primenjenog magnetnog polja  $\omega$ . Primenom *Arrhenius*-ovog i *Vogel-Fulcher*-ovog zakona dobijene su vrednosti parametara koje odgovaraju srednje interagujućim nanočestičnim sistemima. Vrednost saturacione magnetizacije iznosi 3,5 emu/g.

Na osnovu rezultata (transmisiona elektronske mikroskopije, difrakcije X-zraka i magnetnih merenja) pokazano je da je dobijen kvalitetni nanočestični uzorak i da je sol-gel metoda izuzetno pogodna za sintezu nanočestičnog feri-oksida, hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ).

### Literatura

- Artman, J.O., Murphy, J.C., & Foner, S. 1965. *Phys. Rev. A*, 138, str. 912-917.
- Atwater, J.E., Akse, J.R., & Holtsnider, J.T. 2008. *Mater. Letters*, 62, str. 3131-3134.
- Bødker, F., Hansen, M.F., Koch, B.C., & Mørup, S. 2000. *J. Magn. Magn. Mater*, 221, str. 32-36.
- Caizer, C. 2008. *J. Magn. Magn. Mater*, 320, str. 1056-1062.
- Dormann, J.L., Bessais, L., & Fiorani, D. 1988. *J. Phys. C*, 21(10), str. 2015-2034. doi:10.1088/0022-3719/21/10/019.
- Dormann, J.L., Fiorani, D., & Tronc, E. 1997. Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Adv. Chem. Phys*, 98, str. 283-494. doi: 10.1002/9780470141571.ch4.
- Fernandez, C.J., Sangregorio, C., Innocenti, C., Mattei, G., & Mazzoldi, P. 2008. *Inorg. Chim. Acta*, 361, str. 4138-4142.
- Goya, G.F., & Sagredo, V. 2001. *Phys. Rev. B*, 64, str. 235-241.
- Morrish, A.H. 1994. *Canted antiferromagnetism: Hematite*. Singapore: World Scientific.
- Mydosh, J.A. 1993. *Spin glasses: An experimental introduction*. London: Taylor & Francis., str. 45-118.
- Neel, L. 1949. *Ann. Geophys*, 5, str. 99-136.
- Shtrikman, S., & Wolfart, E.P. 1981. *Physics Letters A*, 85(8-9), str. 467-470. doi:10.1016/0375-9601(81)90441-2.
- Tadić, M., Kusigerski, V., Marković, D., Milošević, I., & Spasojević, V. 2009. *J. Magn. Magn. Mater*, 321, str. 12-16.
- Tadic, M.M., Markovic, D.S., Spasojevic, V.V., Kusigerski, V.B., Remskar, M., Pirnat, J., & Jaglicic, Z. 2007. Synthesis and magnetic properties of concentrated alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (1-2), str. 291-296. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.099.
- Tadić, M.M., & Čitaković, N.M. 2010. Sol-gel sinteza i magnetne osobine nanočestičnog hematita. *Vojnotehnički glasnik*, 58(3), str. 47-64. Preuzeto sa <http://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=0042-84>.
- Tadić, M.M., & Čitaković, N.M. 2011. Mehanohemijska sinteza i magnetne osobine nanočestičnog maghemita. *Vojnotehnički glasnik*, 59(3), str. 91-105. Preuzeto sa <http://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=0042-84>.
- Xu, Y.Y., Rui, X.F., Fu, Y.Y., & Zhang, H. 2005. *Chemical Physics Letters*, 410(1-3), str. 36-38. doi:10.1016/j.cplett.2005.04.090.
- Zboril, R., Mashlan, M., & Petridis, D. 2002. *Chem. Mater*, 14, str. 969-982.
- Zhongquan, M., Dihu, C., & Zhenhui, H. 2008. *J. Magn. Magn. Mater*, 32, str. 2335-2338.
- Zysler, R.D., Fiorani, D., & Testa, A.M. 2001. *J. Magn. Magn. Mater*, 224(1), str. 5-11. doi:10.1016/S0304-8853(00)01328-7.
- Zysler, R.D., Vasquez, M.M., & Fiorani, D. 2004. *Eur. Phys. J. B*, 41(2), str. 171-175. doi:10.1140/epjb/e2004-00306-7.

SYNTHESIS, DIFFRACTION EXPERIMENTS, TRANSMISSION  
ELECTRON MICROSCOPY AND MAGNETIC PROPERTIES  
OF  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITE SAMPLE

FIELD: Materials, Physics  
ARTICLE TYPE: Original Scientific Paper

*Summary:*

*The sol-gel method was successfully utilized for the synthesis of the highly concentrated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite containing 45 wt% of hematite. TEM micrograph showed that spherical particles of 10 nm average size were evenly dissolved in glassy silica matrix. Both DC magnetization and AC susceptibility measurements indicated superparamagnetic behaviour of the system with the blocking temperature  $T_B \approx 65$  K. Magnetization vs. field data at 300 K was successfully fitted to a weighted Langevin's curve for superparamagnetic system and the particle size obtained from this fit was in excellent agreement with the TEM results. Several features evinced in the magnetic data pointed to the presence of non-negligible magnetic interaction between hematite nanoparticles: the weak field dependence of the magnetization as a function of temperature, narrowing of the hysteresis loop at low applied field below  $T_B$ , and high value of  $T_B$  for hematite nanoparticles of 10 nm in size. On the other hand, features like continuous increase of the ZFC magnetization with decreasing temperature and the absence of a plateau or a peak in the FC branch showed that no strong magnetic interactions were present in the system. The AC susceptibility study showed that the Vogel-Fulcher model for single-domain inter-acting particles was applicable, while the empirical parameters  $C_1 = 0,055$  and  $C_2 = 0,57$  that lie between values for strongly interacting systems and non-interacting systems obtained have pointed to the presence of the interactions of intermediate strength. On the basis of the above listed results, we can conclude that the system under consideration consists of interacting single-domain hematite nanoparticles with magnetic properties that are located between weakly and strongly interacting systems.*

*Key words: superparamagnetism, blocking temperature, transmission electron microscopy (TEM), sol-gel synthesis, hematite nanoparticles.*

Datum prijema članka/Paper received on: 29. 08. 2013.

Datum dostavljanja ispravki rukopisa/Manuscript corrections submitted on: 08. 10. 2013.

Datum konačnog prihvatanja članka za objavljivanje/ Paper accepted for publishing on:  
12. 10. 2013.