

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Novica M. Paunović

**MAGNETIZAM U OKSIDNIM
NANOMATERIJALIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Novica M. Paunović

**MAGNETISM IN OXIDE
NANOMATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Ova doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Zorana V. Popovića,
naučnog savetnika Instituta za fiziku u Beogradu.

Komisija:

Prof. dr Zoran V. Popović
Naučni savetnik
Institut za fiziku u Beogradu

Dr Zorana Dohčević-Mitrović
Naučni savetnik
Institut za fiziku u Beogradu

Prof. dr Milan Damnjanović
Redovni profesor
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Đorđe Spasojević
Vanredni profesor
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane

*Ovu doktorsku disertaciju posvećujem
mojoj majci*

Zahvalnica

Ova disertacija je urađena u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu, u okviru projekata ON171032 i III45018 koji su finansirani od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Zoranu V. Popoviću, na predloženoj temi, uloženom trudu i iskazanom strpljenju tokom izrade ove disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Zorani Dohčević-Mitrović, na korisnim savetima, diskusiji i velikoj pomoći u delu teze koji se odnosi na magnetizam u CeO_2 nanokristalima dopiranim prazeodimijumom.

Zahvaljujem se dr Branku Matoviću iz Instituta Vinča koji je sintetisao uzorake korišćene u disertaciji. Rendgenska merenja su izvršili dr Branko Matović i MSc Marija Prekajski, na čemu im se zahvaljujem.

XPS merenja su izvršili dr Rareş Scurtu i dr Petre Osiceanu sa Nacionalnog instituta za istraživanje i razvoj mikrotehnologija u Bukureštu, kojima se ovom prilikom posebno zahvaljujem.

Mesbauereova merenja su obavili dr Božidar Cekić i mr Valentin Ivanovski iz Instituta Vinča, na čemu im se iskreno zahvaljujem.

Zahvaljujem se kolegama mr Marku Radoviću i MSc Sonji Aškrabić, sa kojima sam razmenjivao uzorke i iskustva. MSc Sonji Aškrabić se zahvaljujem i na luminiscentnim merenjima i delu Ramanovih merenja, a mr Marku Radoviću na AFM merenjima.

Zahvaljujem se i svim kolegama iz Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku na pomoći, savetima i sugestijama.

Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima

Rezime

U ovoj disertaciji je proučavan fenomen feromagnetnog uređenja na sobnoj temperaturi u nanokristalnim uzorcima CeO_2 dopiranog gvožđem i prazeodimijumom. Razređeni magnetni oksidi, tj. oksidi dopirani malim procentom magnetnih elemenata, a koji pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi, u poslednjoj deceniji predstavljaju jednu od najaktuelnijih oblasti istraživanja u fizici čvrstog stanja. Ovi materijali su viđeni kao veoma pogodni materijali za upotrebu u spintronici. S druge strane, istraživanja su takođe stimulirana činjenicom da je fenomen feromagnetizma u ovim materijalima po mnogo čemu atipičan i u velikoj meri preispituje dosadašnje poznavanje magnetizma. Posebno je interesantna činjenica da se feromagnetizam u ovim materijalima javlja samo kada su oni u nano-fazi, tj. kod uzoraka u obliku tankih slojeva ili nanočestica, dok se u voluminoznim uzorcima ne javlja. Takođe, istraživanja pokazuju da je poreklo feromagnetnog uređenja povezano sa izraženim prisustvom defekata i kiseoničnih vakancija u nanouzorcima. Mogući mehanizmi uspostavljanja feromagnetnog uređenja u ovim materijalima se i dalje istražuju, pri čemu model vezanog magnetnog polarona ili mehanizam transfera naelektrisanja u ovom trenutku deluju kao najizgledniji kandidati.

U disertaciji su proučavani uzorci čistog i CeO_2 dopiranog gvožđem različitih valenci $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, kao i CeO_2 dopiranog prazeodimijumom, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ sa sadržajem $0 \leq x \leq 0.4$. Uzorci su dobijeni metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi. Dobijeni nanokristalni uzorci pokazuju postojanje feromagnetnog uređenja na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje i karakterizaciju uzoraka su korišćena magnetna merenja, Ramanova, infracrvena, XPS i Mesbauereova spektroskopija, AFM merenja i fotoluminescencija.

U slučaju $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopiranih CeO_2 nanokristala, magnetnim merenjima je dobijeno da uzorci pokazuju osobine superparamagnetizma. Krive magnetizacije u funkciji magnetnog polja na sobnoj temperaturi pokazuju vrlo malo koercitivno polje i

mogu se fitovati otežinjenom Lanževenovom funkcijom. Na osnovu merenja ZFC i FC krivih i zavisnosti koercitivnog polja sa temperaturom je dobijeno da je temperatura blokiranja oko 20 K. Raman merenja su pokazala da F_{2g} mod na 457 cm^{-1} pokazuje neočekivano omekšavanje i asimetrično širenje pri Fe dopiranju i porastu valence od Fe^{2+} ka Fe^{3+} , što se može objasniti efektom sprezanja elektrona i molekulskih vibracija. Ponašanje Ramanovog F_{2g} moda ukazuje da dolazi do delimične delokalizacije $\text{Ce } 4f^1$ i $\text{Fe } 3d$ elektrona, i njihovog transfera na $\text{Ce(Fe)-O(V}_\text{O})\text{-Ce(Fe)}$ veze, dovodeći do promene konstante sile i rezultujući u omekšavanju i širenju Ramanovog moda. Korišćenjem Alenove formule, određena je konstanta elektron-fonon sprezanja za nedopirane i Fe-dopirane uzorke, kao i gustina stanja na Fermijevom nivou. Na osnovu dobijene vrednosti gustine stanja na Fermijevom nivou se može zaključiti da je Stonerov kriterijum za feromagnetizam višestruko ispunjen, što sve znači da je zonska teorija feromagnetizma, odnosno model transfera naelektrisanja, primenjiv u Fe-dopiranim CeO_2 uzorcima, pri čemu se uspostavljen feromagnetno uređenje, usled nanometarskih dimenzija kristalita, ispoljava u formi superparamagnetizma.

U slučaju Pr-dopiranih CeO_2 nanokristala, magnetnim merenjima je ustanovljeno da uzorci pokazuju feromagnetizam na sobnoj temperaturi, pri čemu saturaciona magnetizacija drastično opada pri dopiranju. Istraživanja su pokazala da se Pr ugrađuje supstitucionalno u celom ispitivanom opsegu, delimično u obliku Pr^{4+} a delimično u obliku Pr^{3+} jona, pri čemu relativni udeo Pr^{3+} jona raste sa Pr dopiranjem. Takođe je ustanovljeno da na površini nanokristala dolazi do segregacije Pr, pri čemu je ta segregacija najizrazitija za male koncentracije dopiranja, kao i da se većina Pr na površini nanokristala nalazi u obliku Pr^{3+} jona. Istraživanja su pokazala da pri Pr dopiranju sadržaj kiseoničnih vakancija raste. Obzirom da kod razređenih magnetnih oksida porast sadržaja kiseoničnih vakancija tipično dovodi do jačanja feromagnetizma, ustanovljeno opadanje saturacione magnetizacije je bilo iznenađujuće. Da bi se ono objasnilo predloženo je objašnjenje bazirano na mehanizmu izmene preko F centara. Nedopirani nanokristali CeO_2 na sobnoj temperaturi ispoljavaju feromagnetizam koji se uspostavlja posredstvom kiseoničnih vakancija sa jednim zarobljenim elektronom (F^+ centara). Prisustvo Pr^{3+} jona u tankom površinskom sloju nanokristala, gde su kiseonične vakancije uglavnom smeštene, dovodi do drastične degradacije feromagnetizma. Do ovoga dolazi usled formiranja kompleksa kao što su $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$

ili $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Pr}^{3+}$, lokalizacije elektrona na vakancijama i kreiranja kiseoničnih vakancija bez zarobljenih elektrona (F^0 centara), ili sa dva zarobljena elektrona (F^{2+} centara), koje ne doprinose feromagnetizmu. Formiranje F^{2+} i F^0 centara smanjuje koncentraciju F^+ centara i narušava feromagnetizam u Pr-dopiranim CeO_2 uzorcima.

Rezultati istraživanja prikazani u disertaciji pokazuju da feromagnetizam u nanokristalnim oksidima može izrazito da zavisi od dopirajućeg elementa i njegovog valentog stanja, kao i od forme kiseoničnih vakancija i njihove mogućnosti odnosno nemogućnosti da prenose feromagnetizam.

Ključne reči: magnetizam, feromagnetizam, razređeni magnetni oksidi, razređeni magnetni poluprovodnici, cerijum oksid

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK broj: 538.9

Magnetism in oxide nanomaterials

Abstract

In this dissertation was investigated the phenomenon of room temperature ferromagnetic ordering in nanocrystalline CeO_2 samples doped with iron and praseodymium. Diluted magnetic oxides, i.e. the oxides doped with a small percent of magnetic elements, which show ferromagnetic ordering at room temperature, in the last decade have become one of the most interesting topics in the solid state physics. These materials are foreseen as very promising materials to be used in spintronics. On the other hand, the research is also stimulated by the fact that the ferromagnetism in these materials is in many ways atypical, and challenges our former understanding of magnetism. Especially interesting is the fact that the ferromagnetism in these materials appears only in nanophase, i.e. when the samples are prepared in the form of thin films or nanoparticles, whereas it is absent in the bulk counterparts. Also, the investigations have shown that the origin of ferromagnetic ordering is related with enhanced presence of defects and oxygen vacancies in the nanosamples. The possible mechanisms responsible for the ferromagnetic ordering in these materials are still investigated, but the model of bound magnetic polaron or the charge transfer model seem to be the most promising candidates.

In the dissertation were investigated samples of pure and CeO_2 doped with iron in different valence states $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, as well as CeO_2 doped with praseodymium, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ with $0 \leq x \leq 0.4$. The samples were prepared by the self-propagated room temperature synthesis method. The obtained nanocrystalline samples show existence of ferromagnetic ordering at room temperature. For the investigations and characterizations of the samples were used the magnetic measurements, Raman, infrared, XPS and Mössbauer spectroscopy, AFM measurements and photoluminescence.

In the case of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ doped CeO_2 nanocrystals, magnetic measurements showed that the samples demonstrate superparamagnetic behavior. Room temperature

magnetization vs. magnetic field show very small coercivity and can be fitted using the weighted Langevin function. Based on ZFC and FC measurements and temperature dependence of coercivity, the blocking temperature was estimated to be 20 K. The Raman measurements showed that the F_{2g} mode at 457 cm^{-1} shows an unexpected softening and asymmetrical broadening with Fe doping and valence increase from Fe^{2+} to Fe^{3+} , which can be explained by electron-molecular vibration coupling. The behavior of the F_{2g} mode implies that there is a partial delocalization of Ce $4f^1$ and Fe $3d$ electrons, and their transfer onto Ce(Fe)-O(V_O)-Ce(Fe) bonds, which changes the force constant and results in softening and broadening of the Raman mode. Using Allen's formula, it was calculated electron-phonon coupling constant for undoped and Fe-doped samples, as well as density of states at the Fermi level. Based on the obtained value of density of states it can be concluded that the Stoner criterion for ferromagnetism is fulfilled, which means that the zone theory of ferromagnetism and the charge transfer model is applicable in the case of Fe-doped CeO_2 samples, where the established ferromagnetic ordering, due to the nanometric sizes of the crystallites, manifests in the form of the superparamagnetism.

In the case of Pr-doped CeO_2 nanocrystals, magnetic measurements showed that the samples demonstrate ferromagnetism at room temperature, where the saturation magnetization drastically decreases with doping. The research showed that Pr incorporates substitutionally in the entire doping range, partially in the form of Pr^{4+} and partially as Pr^{3+} ions, where the relative content of Pr^{3+} ions increases with Pr doping. It was also found that there is a segregation of Pr on the surface of nanocrystals, mostly pronounced for the smallest concentrations of doping, and that the most of Pr ions on the surface is in form of Pr^{3+} ions. The research showed that the oxygen vacancy content increases with Pr doping. Considering that for the diluted magnetic oxides the increase of the oxygen vacancy content typically enhances the ferromagnetism, the observed saturation decrease was surprising. In order to explain this behavior, an interpretation based on the F-center exchange mechanism was proposed. The undoped CeO_2 nanocrystals at room temperature show ferromagnetism which originates from oxygen vacancies with one trapped electron (F^+ centers). The presence of Pr^{3+} ions in the thin surface layer of the nanocrystals, where the most of oxygen vacancies is located, leads to a drastic degradation of ferromagnetic ordering. This happens due to the formation of

complexes such as $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ or $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Pr}^{3+}$, localization of electrons on vacancies and creation of oxygen vacancies without trapped electrons (F^0 centers), or with two trapped electrons (F^{2+} centers), which do not contribute to the ferromagnetism. The formation of F^{2+} and F^0 decreases concentration of F^+ centers and degrades the ferromagnetism in the Pr doped CeO_2 samples.

The results of the research presented in the dissertation show that ferromagnetism in the nanocrystalline oxides can be strongly dependent on doping element and its valence state, as well as on the type of oxygen vacancies and their ability/disability to mediate ferromagnetism.

Key words: magnetism, ferromagnetism, diluted magnetic oxides, diluted magnetic semiconductors, cerium oxide

Scientific Field: Physics

Research Area: Condensed matter physics

UDC number: 538.9

Sadržaj

Skraćenice	xiv
1 Uvod	1
2 Osnove magnetizma makroskopskih i nanočestičnih sistema	6
2.1 Kratki istorijat magnetizma	6
2.2 Osnovne veličine magnetizma	8
2.3 Atomsko poreklo magnetizma	10
2.4 Glavni tipovi magnetnog ponašanja	13
2.4.1 Dijamagnetizam	13
2.4.2 Paramagnetizam	13
2.4.3 Feromagnetizam	14
2.4.4 Antiiferomagnetizam	15
2.4.5 Ferimagnetizam	15
2.5 Izmenske interakcije	17
2.5.1 Direktna izmena	17
2.5.2 Superizmenska interakcija	18
2.5.3 Dvostruka izmena	20
2.5.4 RKKY izmena	21
2.6 Lanževenova i Briluenova teorija paramagnetizma	22
2.7 Paulijev paramagnetizam i Landauov dijamagnetizam	25
2.8 Zonska teorija feromagnetizma i Stonerov kriterijum	27
2.9 Magnetna anizotropija	28
2.10 Feromagnetni domeni	30

2.11	Pomeranje domenskih zidova i magnetni histerezis	32
2.12	Jednodomske čestice i Stoner-Volfartov model	34
2.13	Superparamagnetizam	36
2.14	ZFC i FC krive	43
3	Razređeni magnetni poluprovodnici i oksidi	47
3.1	Istorijski pregled	47
3.2	Razređeni magnetni oksidi	51
3.4	Model vezanog magnetnog polarona	59
3.5	Model transfera naelektrisanja	62
3.6	Osobine cerijum oksida	63
4	Eksperiment	70
4.1	Sinteza uzoraka	70
4.2	Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom	71
4.3	Ostale korišćene eksperimentalne tehnike	75
5	Rezultati i diskusija	77
5.1	Cerijum oksid dopiran gvožđem u 2+ i 3+ valentnom stanju	77
5.2	Cerijum oksid dopiran prazeodimijumom	98
6	Zaključak	111
	Prilozi	114
	Prilog A: Osnovne veličine u SI i CGS sistemu jedinica	114
	Prilog B: Magnetni periodni sistem	115
	Literatura	116

Skraćenice

<i>AFM</i>	- Antiferomagnetizam; takode i: mikroskop na bazi atomskih sila (<i>atomic force microscope</i>)
<i>BE</i>	- Vezivna energija (<i>binding energy</i>)
<i>BMP</i>	- Model vezanog magnetnog polarona (<i>bound magnetic polaron</i>)
<i>CTM</i>	- Model transfera naelektrisanja (<i>charge-transfer model</i>)
<i>DMO</i>	- Razređeni magnetni oksidi (<i>diluted magnetic oxides</i>)
<i>DMS</i>	- Razređeni magnetni poluprovodnici (<i>diluted magnetic semiconductors</i>)
E_F	- Fermijeva energija
<i>FC</i>	- Hlađenje u magnetnom polju (<i>field cooling</i>)
<i>FCE</i>	- Izmena preko F-centara (<i>F-center exchange</i>)
<i>FM</i>	- Feromagnetizam
M_R	- Redukovana magnetizacija
M_S	- Saturaciona magnetizacija
T_B	- Temperatura blokiranja
T_C	- Kirijska temperatura
T_N	- Nelova temperatura
V_O	- Kiseonična vakancija
<i>VSM</i>	- Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (<i>vibrating sample magnetometer</i>)
<i>XPS</i>	- Fotoelektroska spektroskopija korišćenjem rendgenskog zračenja (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
<i>ZFC</i>	- Hlađenje u nultom magnetnom polju (<i>zero field cooling</i>)

1. Uvod

Prema legendi, Wolfgang Pauli je 1931. svoje prijatelje savetovao: “Ne treba se baviti poluprovodnicima, oni su prljavi bučkuriš; ne znamo ni da li oni uopšte i postoje”.¹ Pa ipak, upravo su poluprovodnici i mogućnost da se u njih ubacuju razne nečistoće omogućili razvoj tranzistora, integrisanih kola i kompjutera, bez kojih je moderan svet teško zamisliv. Osnivač Intela, Gordon Mur, je 1965. tadašnju tendenciju razvoja integrisanih kola sumirao izjavom da se gustina tranzistora udvostručava svake dve godine, i da će se tako nastaviti i u doglednoj budućnosti. Njegovo predviđanje se održavalo decenijama; procesori su svake godine bili brži, imali više tranzistora i bili moćniji. Oduvek je bilo jasno da taj zakon jednog dana mora prestati da važi, i da postoje neke fundamentalne i praktične granice minijaturizacije. Međutim, prilično neočekivano, mi već danas imamo prve prepreke na tom putu i po prvi put se radna frekvencija procesora više ne povećava: u periodu 2005-2013, frekvencija procesora je stala na granici od oko 4 GHz. Trenutni razvoj procesora je baziran na povećavanju broja jezgara i na unapređenju njihove arhitekture. Minijaturizacija koja je decenijama gurala razvoj procesora, danas omogućava izradu tranzistora u 22 nm tehnologiji, ali se i ona takođe približava svojim konačnim granicama; već sada su izolatorski slojevi tranzistora debeli samo jedan sloj molekula silicijum dioksida. Sasvim je izvesno da se polako približava vreme kada će biti potrebne fundamentalne promene u dizajnu procesora.

Spintronika predstavlja jedan od mogućih pravaca takvog razvoja, i predstavlja razvoj komponenti koje bi pored naelektrisanja koristile i spin elektrona. Jedna od prednosti takvih komponenti bi bila mogućnost da se memorijske informacije beleže u orijentaciji spina, koja ne bi zahtevala osvežavanje. Druga leži u tome, što bi

manipulacija spinom u principu mogla da se obavlja uz relativno mali utrošak energije, za razliku od današnjih tranzistora koji svoj rad baziraju na protoku naelektrisanja, što je proces koji je inherentno povezan sa velikom potrošnjom energije i disipacijom toplote.

Za potrebe spintronike, nužan uslov je razvoj magnetnih poluprovodnika, koji bi kombinovali poluprovodne i feromagnetne (FM) osobine. Istraživanje magnetnih poluprovodnika je započelo još šezdesetih godina dvadesetog veka, otkrićem FM u materijalima kao što su europijum halkogenidi oblika EuX ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Međutim, pored toga što imaju nisku Kirijevu temperaturu (T_C), kristalna struktura ovih sistema je nekompatibilna sa komercijalno korišćenim poluprovodnicima kao što su Si ili GaAs, zbog čega su ti sistemi napušteni. Dalja istraživanja su usmerena u pravcu razvoja razređenih magnetnih poluprovodnika, koji predstavljaju konvencionalne poluprovodnike dopirane malom količinom magnetnih jona kao što su Mn ili Co. Osamdesetih godina prošlog veka istraživanja su bila uglavnom usmerena na poluprovodnike tipa II-VI dopiranih Mn, kao što su CdMnSe ili HgMnTe , međutim T_C ovih sistema je ispod 5 K, što je isključivalo mogućnost praktičnih primena. Fokus istraživanja se devedesetih godina prošlog veka pomerio na poluprovodnike tipa III-V dopiranih Mn, kao što je GaMnAs , koji je imao T_C od 110 K. Iako je potonjim usavršavanjima ova temperatura podignuta na oko 185 K, ovo je i dalje daleko od široke komercijalne primene, koja zahteva T_C znatno iznad sobne temperature.

Dietl i saradnici,² su u svom radu iz 2000. godine, objavljenom u časopisu Science, dali predviđanje da bi se za 5% manganom p-dopirane GaN i ZnO mogla očekivati T_C iznad 300 K. Ovaj rad je izazvao pravu lavinu istraživanja FM u širokozonskim poluprovodnicima i oksidima. Matsumoto i saradnici³ 2001. otkrivaju FM na sobnoj temperaturi u Co-dopiranim tankim slojevima TiO_2 . Započinje intenzivno istraživanje FM u razređenim magnetnim oksidima, i ubrzo bivaju objavljeni brojni primeri FM u čitavom nizu oksida dopiranih prelaznim elementima, sa T_C i do 800 K. Štaviše, otkriveno je da se FM može javiti i u nedopiranim tankim slojevima⁴ ili nanočesticama⁵ oksida. Ovo je bilo potpuno neočekivano, obzirom da se magnetizam uvek povezivao sa prisustvom atoma sa d^n (ili f^n) elektronima u nepopunjenim orbitalama, pa se ova pojava magnetizma u nedopiranim oksidima često naziva i d^0 magnetizmom. FM u magnetnim oksidima se značajno razlikuje od FM u magnetnim poluprovodnicima; između ostalog, istraživanja ukazuju da je povezan sa prisustvom

vakancija, uglavnom kiseoničnih, a ne prisustvom slobodnih nosilaca naelektrisanja. Takođe, vrlo je karakteristično da se FM kod razređenih magnetnih oksida javlja samo kod nano-uzoraka (tankih slojeva ili nanočestica), a da se ne javlja kod voluminoznih uzoraka. Fenomen feromagnetizma u razređenim magnetnim oksidima predstavlja veliki izazov modernom razumevanju feromagnetizma, pošto uobičajeni mehanizmi izmenske interakcije kao što su superizmena ili RKKY ne mogu da ga adekvatno objasne. Uzrok feromagnetizma u ovim sistemima se i dalje istražuje, pri čemu tzv. mehanizam vezanih magnetnih polarona ili mehanizam transfera naelektrisanja deluju kao najizglednije mogućnosti.

U ovoj disertaciji je proučavan feromagnetizam u nanočestičnim uzorcima CeO_2 dopiranog gvožđem i prazeodimijumom. CeO_2 se istakao kao jedan od najzanimljivijih oksida, usled svojih izuzetnih svojstava koje ga čine korisnim u brojnim primena. Vrlo široko je rasprostranjena njegova upotreba kao katalizatora, koja proističe iz velike lakoće kojom kiseonik može da ulazi i napušta njegovu kristalnu strukturu. Takođe, CeO_2 je posebno interesantan jer ima visoku relativnu dielektričnu propustljivost, (pripada tzv. *high-k* materijalima), te je stoga potencijalni kandidat za zamenu SiO_2 kao izolacionog materijala u integrisanim kolima. Ispoljavanje FM na sobnoj temperaturi u CeO_2 ga tim više čini interesantnim za primenu u spintronici, jer bi u istom materijalu bile objedinjene dve vrlo poželjne osobine. Gvožđe kao dopant u CeO_2 je interesantno jer se može ugraditi kao Fe^{2+} ili Fe^{3+} i tako omogućiti ispitivanje uticaja valence. Većina dosadašnjih istraživanja je bila usmerena na dopiranje CeO_2 prelazim elementima, dok je daleko manje pažnje posvećeno dopantima iz grupe lantanoida. Prazeodimijum je u tom pogledu posebno zanimljiv, jer je najbliži cerijumu i može se ugraditi u stanju mešane valence. Za CeO_2 je karakteristično da vrlo lako formira kiseonične vakancije, a kako istraživanja ukazuju da su vakancije od centralne važnosti za ispoljavanje FM u nanočestičnim oksidima, CeO_2 je vrlo posebno pogodan za proučavanje njihovog uticaja na FM. U disertaciji je stoga poseban naglasak stavljen na proučavanje uticaja kiseoničnih vakancija na uspostavljanje feromagnetizma.

Glavna eksperimentalna tehnika korišćena za ispitivanje uzoraka su magnetna merenja, koja su vršena u temperaturnom opsegu 5-300 K i pri jačinama magnetnog polja do 8 T. Magnetna merenja predstavljaju novu tehniku u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, koja su omogućena nabavkom magnetometra sa vibrirajućim

uzorkom. U tom smislu, jedan od najvažnijih zadataka u disertaciji je bilo ovladavanje tehnikama magnetnih merenja, kao i korišćenjem i održavanjem samog magnetometra. Ovo je bio poseban izazov, obzirom da se radi o vrlo velikom i kompleksnom uređaju, koji pri tome radi 24 časa dnevno, 7 dana u nedelji, što je zahtevalo veliku dozu upornosti, strpljenja i inventivnosti, kako bi se obezbedilo da uređaj nesmetano funkcioniše. Pored magnetnih merenja, za ispitivanje uzoraka su korišćene i druge tehnike, kao što su Ramanova, infracrvena, XPS i Mesbauereova spektroskopija, rendgenska analiza, AFM merenja i fotoluminescencija

Disertacija je organizovana u šest poglavlja. Posle uvodnog dela, u drugom poglavlju je dat pregled najvažnijih pojmova važnih za razumevanje fenomena magnetizma u materijalima. U trećem poglavlju je dat prikaz feromagnetizma u razređenim magnetnim oksidima, kao i prikaz feromagnetizma u razređenim magnetnim poluprovodnicima kao njihovim istorijskim prethodnicima. Takođe, prikazane su i najvažnije osobine CeO_2 . U četvrtom poglavlju je opisan način sinteze nanočestičnih uzoraka korišćenih u disertaciji, i dat prikaz rada magnetometra sa vibrirajućim uzorkom. U petom poglavlju je dat prikaz dobijenih rezultata i njihova analiza. U šestom poglavlju su sumirani glavni zaključci istraživanja. Disertacija se završava sa dva priloga u kojima su dati postupak konverzije između veličina u SI i CGS sistemima jedinica, kao i periodni sistem elemenata sa njihovim magnetnim karakteristikama. Na kraju disertacije je dat pregled korišćene literature.

Iz istraživanja obavljenih u disertaciji su objavljeni sledeći radovi:

1)

Novica Paunović, Zorana Dohčević-Mitrović, Rareş Scurtu, Sonja Aškrabić, Marija Prekajski, Branko Matović and Zoran V. Popović
“Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO_2 nanocrystals”
Nanoscale **4**, 5469 (2012).

2)

N. Paunović, Z. V. Popović, and Z. D. Dohčević-Mitrović
“Superparamagnetism in iron-doped CeO_{2-y} nanocrystals”
J. Phys.: Condens. Matter **24**, 456001 (2012).

3)

Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović

“Evidence of charge delocalization in $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-y}$ nanocrystals ($x=0, 0.06, 0.12$)”

Phys. Rev. B **85**, 014302 (2012).

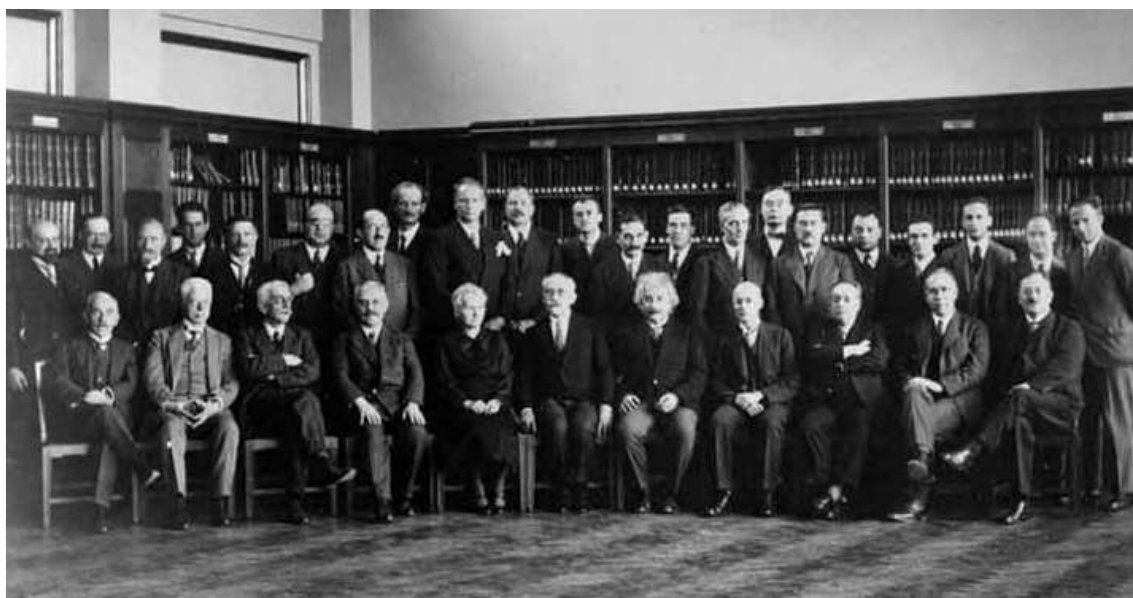
2. Osnove magnetizma makroskopskih i nanočestičnih sistema

2.1 Kratki istorijat magnetizma

Prvi poznati zapisi o magnetizmu potiču još iz antičkih vremena. Grčki filozof Tales iz Mileta je pisao o kamenu (magnetit, Fe_3O_4) iz oblasti Magnezija, današnja Turska, koji ima neobično svojstvo da privlači gvozdene predmete. On je takođe pisao i o osobini ćilibara, da kad se protrlja, privlači lake predmete poput paperja. U to vreme te pojave su bile poznate i u Kini. Kinezi su izmislili magnetni kompas u 11. veku, a vek kasnije on je bio poznat i u Evropi, i u velikoj meri je olakšao pomorska putovanja. Prvu naučnu raspravu o magnetizmu je 1269. godine napisao Peregrinus, i njemu je već bilo poznato da magnet ima dva pola, kao i da se istoimeni polovi odbijaju a raznoimeni privlače. Gilbert je 1600. pokazao da se Zemlja ponaša kao veliki magnet, i svojim polovima privlači iglu kompasa.

Veliki napredak u razumevanju magnetizma nastaje u 19. veku. 1820. godine Oersted otkriva da strujni provodnik proizvodi magnetno polje i utiče na magnetnu iglu, otkrivši prvu vezu između elektriciteta i magnetizma. Samo nekoliko nedelja potom, Amper objavljuje matematički opis tih pojava, daje formulu za silu između dva strujna provodnika, i pokazuje da se strujni solenoid ponaša kao magnet. 1821. Faradej konstruiše prvi jednostavni elektromotor, a 1831. otkriva elektromagnetnu indukciju. 1864. Maksvel objavljuje objedinjenu teoriju elektriciteta, magnetizma i svetlosti. U svojoj doktorskoj disertaciji odbranjenoj 1895. godine, Kiri ispituje svojstva dijamagnetika, paramagnetika i feromagnetika, ustanovljava da feromagnetizam iščezava na određenoj temperaturi karakterističnoj za materijal, kao i zavisnost

paramagnetizma od temperature. Tomson otkriva elektron 1897. godine. Lanževen 1905. daje svoju teoriju dijamagnetizma i paramagnetizma, a Plank uvodi koncept kvanta energije, i započinje razvoj kvantne mehanike. Vajs 1906. uvodi hipotezu o postojanju molekulskog polja, i objašnjava fazni prelaz iz paramagnetika u feromagnetik, a 1907. uvodi koncept feromagnetnih domena. Ulenbek i Gaudsmit 1925. uvode koncept spina elektrona. Radovima Hajzenberga iz 1925. i Šredingera iz 1926. kreće eksplozivan razvoj kvantne mehanike, koja je najvećim delom formirana do 1930. Između ostalog, Hajzenberg 1926. otkriva postojanje izmenske interakcije odgovorne za uspostavljanje feromagnetnog uređenja. 1930. godine u Parizu je održana 6. Solvejeva konferencija, posvećena magnetizmu. Nel 1936. uvodi koncept antiiferomagnetizma, 1947. ferimagnetizma, a 1949. i superparamagnetizma.



Slika 2.1: Učesnici 6. Solvejeve konferencije iz 1930. posvećene magnetizmu.

Prednji red, s leva na desno: [Th. De Donder](#), [P. Zeeman](#), [P. Weiss](#), [A. Sommerfeld](#), [M. Curie](#), [P. Langevin](#), [A. Einstein](#), [O. Richardson](#), [B. Cabrera](#), [N. Bohr](#), [W. J. De Haas](#)

Zadnji red, s leva na desno: [E. Herzen](#), [É. Henriot](#), [J. Verschaffelt](#), [C. Manneback](#), [A. Cotton](#), [J. Errera](#), [O. Stern](#), [A. Piccard](#), [W. Gerlach](#), [C. Darwin](#), [P.A.M. Dirac](#), [E. Bauer](#), [P. Kapitsa](#), [L. Brillouin](#), [H. A. Kramers](#), [P. Debye](#), [W. Pauli](#), [J. Dorfman](#), [J. H. Van Vleck](#), [E. Fermi](#), [W. Heisenberg](#)

Druga polovina dvadesetog veka je bila posvećena rasvetljavanju detalja magnetnih pojava, ali daleko više razvoju praktičnih uređaja, kao što su magnetne trake ili kompjuterski hard-diskovi. Fert i saradnici⁶ odnosno Grunberg i saradnici⁷ 1988.

otkrivaju džinovsku magnetootpornost u slojevitim nanostrukturama, koja predstavlja osnov rada magnetnih glava svih modernih hard-diskova, i era razvoja spintronike započinje. Radovima von Helmholtza i saradnika⁸ iz 1993. kao i Jina i saradnika⁹ iz 1994. počinje intenzivno proučavanje kolosalne magnetootpornosti u perovskitnim manganitima. Istraživanja razređenih magnetnih poluprovodnika su napredovala još od šezdesetih godina dvadesetog veka. Teorijskim predviđanjem Dietl-a i saradnika² iz 2000. započinje lavina istraživanja stimulirana perspektivom FM na sobnoj temperaturi, koji su Matsumoto i saradnici³ 2001. i otkrili u Co-dopiranim tankim slojevima TiO₂, nakon čega je FM na sobnoj temperaturi otkriven u čitavom nizu nanostrukturnih oksida.

2.2 Osnovne veličine magnetizma

Magnetno polje nastaje kao posledica kretanja naelektrisanja. Struja jačine I koja protiče kroz kružnu konturu poluprečnika r u centru konture proizvodi magnetno polje jačine H

$$H = \frac{I}{2r} \quad [\text{A/m}] \quad (2.1)$$

Ova kružna kontura ima magnetni moment μ

$$\mu = IS \quad [\text{Am}^2] \quad (2.2)$$

gde je S vektor površine te konture. Kada se magnetni moment nađe u spoljašnjem magnetnom polju, polje na magnetni moment deluje momentom sile $\mathbf{M} = \mu_0 \mu \times \mathbf{H}$, gde je μ_0 magnetna permeabilnost vakuumu, i teži da usmeri magnetni moment u pravcu magnetnog polja. Energija magnetnog momenta u magnetnom polju je $E = -\mu \mathbf{B} = -\mu_0 \mu \mathbf{H} = -\mu_0 \mu H \cos \theta$. Energija magnetnog momenta je minimalna kada je on paralelan polju, a razlika energije paralelne i antiparalelne orijentacije je $2\mu_0 \mu H$.

Magnetizacija $\mathbf{M}$ je ukupni magnetni moment po jedinici zapremine uzorka

$$\mathbf{M} = \frac{\mu}{V} \quad [\text{A/m}] \quad (2.3)$$

Magnetna susceptibilnost predstavlja odnos magnetizacije uzorka i magnetnog polja

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.4)$$

tj. predstavlja reakciju materijala na magnetno polje. Susceptibilnost je bezdimenziona veličina, i može biti pozitivna (paramagnetici, feromagnetici) ili negativna (diamagnetici). Tipične vrednosti susceptibilnosti su reda 10^{-5} : Al= $+2.07 \times 10^{-5}$, Si= -4.1×10^{-6} , H₂O= -9.14×10^{-6} , Bi= -1.65×10^{-4} .¹⁰ Superprovodnici tipa I imaju susceptibilnost -1 , tj. oni su savršeni diamagnetici.

Magnetna indukcija **B** predstavlja zbirni doprinos **H** i **M**

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(\mathbf{H} + \chi\mathbf{H}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (2.5)$$

gde je μ_r relativna magnetna permeabilnost. U vakuumu su magnetna indukcija i jačina magnetnog polja proporcionalni, $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$, međutim u materijalu, npr. nekom feromagnetiku unutar solenoida, **H** predstavlja polje koje bi poticalo samo od solenoida, dok je **B** realno polje unutar materijala koje uračunava i odgovor materijala na magnetno polje solenoida. Vrlo često se magnetna indukcija **B** takođe naziva magnetnim poljem, obzirom da se u vakuumu od jačine magnetnog polja **H** razlikuje samo u jedinicama. Jedinica za magnetnu indukciju je tesla.

Pored već definisane (zapreminske) magnetizacije, vrlo često se koristi i tzv. masena magnetizacija, koja predstavlja magnetni moment uzorka obračunat po jedinici mase

$$\sigma = \frac{\mu}{m} = \frac{M}{\rho} \quad [\text{Am}^2/\text{kg}] \quad (2.6)$$

gde je ρ gustina uzorka. U eksperimentalnim merenjima se najčešće koristi masena magnetizacija. Razlog za to je što se pri merenjima zapravo ne meri direktno magnetizacija, već magnetni moment. Zapreminska magnetizacija bi se mogla dobiti ukoliko bi se znala zapremina uzorka, međutim u praksi je obično vrlo nepraktično meriti zapreminu uzorka. S druge strane, masa uzorka se može lako izmeriti, te se masena magnetizacija lako dobija. Zbog toga se u prikazu eksperimentalnih rezultata najčešće masena magnetizacija prosto naziva magnetizacijom i koristi oznaka **M**.

Na analogan način se uvodi i masena susceptibilnost

$$\chi_\rho = \frac{\sigma}{H} = \frac{\chi_v}{\rho} \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \quad (2.7)$$

gde je χ_v prethodno uvedena zapreminska susceptibilnost koja je naglašena slovom v u indeksu.

U literaturi o magnetizmu još uvek je dominantno korišćenje CGS jedinica za prikaz rezultata, te će ove jedinice biti korišćene i u ovoj disertaciji. U prilogu A na kraju disertacije dat je rezime glavnih veličina u magnetizmu, njihovih jedinica u SI i CGS sistemima, kao i konverzionih faktora.

2.3 Atomsko poreklo magnetizma

Magnetne osobine atoma potiču od orbitalnog i spinskog stepena slobode elektrona. Orbitalno kretanje elektrona oko jezgra se može posmatrati kao kružna struja, i odatle sasvim prirodno proizilazi odgovarajući magnetni moment, koji se može povezati sa orbitalnim momentom impulsa l

$$\mu = -\frac{e}{2m} l \quad (2.8)$$

Magnetni moment i orbitalni moment elektrona su suprotno usmereni zbog negativnog naelektrisanja elektrona. Intenzitet magnetnog momenta je

$$|\mu| = \frac{e}{2m} |l| = \frac{e}{2m} \hbar \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.9)$$

gde je l orbitalni kvantni broj, a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ je tzv. Borov magneton.

Kao i u slučaju momenta impulsa s kojim je povezan, magnetni moment se može posmatrati kao vektor koji precesira oko z-ose. Pored intenziteta samog vektora magnetnog momenta, kvantovana je i njegova z-komponenta i iznosi

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} l_z = -\frac{e}{2m} m_l \hbar = -\mu_B m_l \quad (2.10)$$

gde je m_l magnetni kvantni broj, $m_l = -l, -l+1, \dots, l$.

Pored orbitalnog momenta impulsa, elektron poseduje i spinski moment impulsa čiji je intenzitet $|s| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$, gde je s spinski kvantni broj koji za elektron iznosi $s=1/2$ i takođe predstavlja vektor koji precesira oko z-ose. Projekcija spina na z-osu iznosi $s_z = \hbar m_s$ gde je $m_s = \pm 1/2$ spinski magnetni kvantni broj. Spin elektrona takođe proizvodi svoj magnetni moment, čiji je intenzitet

$$|s| = g\mu_B\sqrt{s(s+1)} \quad (2.11)$$

a njegova z-komponenta

$$s_z = -g\mu_B m_s \quad (2.12)$$

gde je $g= 2.002319$ tzv. g -faktor elektrona.

Magnetni moment atoma je suma magnetnih momenata svih njegovih elektrona, pri čemu se moraju uzeti u obzir i interakcije između njih. Magnetni momenti elektrona koji pripadaju zatvorenim elektronskim ljuskama se kao posledica Paulijevog principa potpuno anuliraju, tako da jedino elektroni iz nepopunjenih ljuski mogu dati krajnji doprinos. Spinovi s_i i orbitalni momenti impulsa l_i pojedinačnih elektrona imaju tendenciju međusobnog sprežanja u ukupni spin S odnosno ukupni orbitalni moment impulsa L

$$S = \sum_i s_i, \quad L = \sum_i l_i \quad (2.13)$$

Pored toga, spinski magnetni moment može da interaguje sa orbitalnim magnetnim momentom, što je poznato kao spin-orbit interakcija ili LS sprežanje. Uzrok ovog sprežanja je interakcija spinskog magnetnog momenta elektrona sa magnetnim poljem koje nastaje usled njegovog orbitalnog kretanja. Jačina ovog sprežanja raste proporcionalno sa Z^4 , gde je Z atomski broj elementa, te postaje vrlo značajna kod teških elemenata. Usled LS sprežanja, ukupni spin S i ukupni orbitalni moment impulsa L se sprežu i formiraju ukupni moment impulsa $J = L + S$ koji proizvodi magnetni moment čiji je intenzitet

$$|\mu| = g_L\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.14)$$

a z-projekcija

$$\mu_z = -g_L \mu_B m_J \quad (2.15)$$

gde je $m_J = -J, -J+1, \dots, J$, a g_L je tzv. Lande g-faktor koji iznosi

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

Treba pomenuti da kod najtežih elemenata, kao što su elementi iz grupe aktinoida, ova LS šema sprežanja nije validna, već da dolazi do tzv. *jj* sprežanja, pri kome usled vrlo jakih spin-orbitnih interakcija najpre dolazi do sprežanja oblika $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, a tek zatim sprežanja $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$.

LS šema sprežanja pre svega važi za izolovane atome. Međutim, u čvrstim telima, a posebno jedinjenjima prelaznih elemenata situacija je komplikovanija. Naime, iako bi se očekivalo da se za izračunavanje magnetnog momenta jona koristi J prema formuli 2.14, eksperimentalno dobijene vrednosti se najčešće mnogo bolje slažu sa formulom 2.11 u kojoj figuriše S , tj. ispostavlja se da orbitalni moment impulsa praktično uopšte ne daje doprinos magnetnom momentu jona. Ova pojava se naziva blokiranje (*quenching*) orbitalnog magnetnog momenta, i nastaje usled delovanja kristalnog polja, tj. električnog polja susednih jona, koje fiksira d -orbitale u određenom položaju u odnosu na kristal, blokirajući tako mogućnost njihove reakcije na magnetno polje i doprinos magnetnom momentu. Spinovi su pak spregnuti sa rešetkom vrlo slabo (posredstvom spin-orbit sprežanja sa orbitalama) i mogu da reaguju na magnetno polje i doprinose magnetnom momentu. Međutim, kod težih jona, a posebno lantanoida kao što je cerijum, orbitalni moment nije blokiran i mora se koristiti ukupni moment impulsa i formula 2.14. U slučaju lantanoida recimo, spin-orbitno sprežanje je prilično jako, a valentni elektroni se nalaze u f -ljuskama koje su okružene popunjenim d -ljuskama i na taj način u velikoj meri ekranirani od delovanja kristalnog polja, te i S i L lako mogu da rotiraju pod dejstvom magnetnog polja i daju doprinos magnetnom momentu jona.

2.4 Glavni tipovi magnetnog ponašanja

2.4.1 Dijamagnetizam

U dijamagnetnim materijalima, magnetizacija indukovana spoljašnjim magnetnim poljem je usmerena suprotno polju, te je polje u dijamagnetiku oslabljeno. Susceptibilnost dijamagnetika je negativna a relativna permeabilnost manja od jedinice (slika 2.2). Ako se kretanje elektrona u orbiti posmatra kao struja u strujnoj konturi, ponašanje dijamagnetika se može objasniti kao posledica Lencovog pravila: pri promeni magnetnog polja, u konturi će se indukovati struja koja se suprotstavlja promeni magnetnog polja. Klasična Lanževenova teorija objašnjava dijamagnetizam kao posledicu Larmorove precesije elektronskih orbita pod dejstvom magnetnog polja, što dovodi do indukcije malog magnetnog momenta usmerenog nasuprot polju. Dijamagnetizam je dakle fundamentalna posledica postojanja elektronskih orbita, i prisutan je kao komponenta u svim materijalima. Međutim, dijamagnetizam je znatno slabiji od drugih tipova magnetnog ponašanja, i obično se može manifestovati jedino ako je ukupni spin atoma ili jona jednak nuli, a u protivnom će biti maskiran drugim tipovima magnetnog ponašanja, npr. paramagnetizmom. Susceptibilnost dijamagnetika je nezavisna od temperature. Dijamagnetici istiskuju magnetno polje iz sebe te ih magnetno polje odbija, i stoga dijamagnetici poput bizmuta, pirolitičkog grafita ili vode mogu da levitiraju iznad dovoljno jakog magneta. Kao kuriozitet se može navesti da je Andre Geim, dobitnik Nobelove nagrade za otkriće grafena, svojevremeno dobio i šaljivu Ig Nobelovu nagradu, za eksperiment u kome je pomoću jakog superprovodnog magneta levitirao živu žabu, što je moguće usled dijamagnetizma vode u njenom telu.¹¹

2.4.2 Paramagnetizam

U paramagnetnim materijalima, magnetizacija indukovana spoljašnjim magnetnim poljem je usmerena u smeru polja, te je polje u paramagnetiku jače nego van njega. Susceptibilnost paramagnetika je pozitivna a relativna permeabilnost veća od jedinice (slika 2.2). Kod paramagnetnih materijala, neki od atoma ili jona imaju magnetni moment usled postojanja nesparenih elektrona. Magnetni momenti su nasumično usmereni usled razuređujućeg uticaja temperature, te je magnetizacija uzorka nula. Prisustvo magnetnog polja dovodi do usmeravanja magnetnih momenata u pravcu polja čemu se pak suprotstavlja delovanje temperature, i uspostavlja se ravnoteža u

kojoj su magnetni momenti delimično usmereni u pravcu polja. Temperaturna zavisnost susceptibilnosti paramagnetika se opisuje Kirijevim zakonom $\chi = C/T$ gde je C Kirijeva konstanta, mada je u većini realnih slučajeva adekvatniji opis Kiri-Vajsovim zakonom $\chi = C/(T - \theta)$. Nenulta vrednost konstante θ ukazuje na to da magnetni momenti nisu međusobno potpuno neinteragujući, već da među njima postoji i izvesno sprezanje, koje može biti paralelno ($\theta > 0$) ili antiparalelno ($\theta < 0$). Paramagnetna zavisnost susceptibilnosti se na graficima često prikazuje u linearizovanom obliku $1/\chi = T/C - \theta/C$ gde se znak θ lako uočava kao presek sa x-osom. Treba napomenuti da se ovakva temperaturna zavisnost javlja u slučaju paramagnetizma koji potiče od lokalizovanih elektrona u atomima. U metalima su elektroni delokalizovani što može dovesti do pojave tzv. Paulijevog paramagnetizma koji je temperaturno nezavisan.

2.4.3 Feromagnetizam

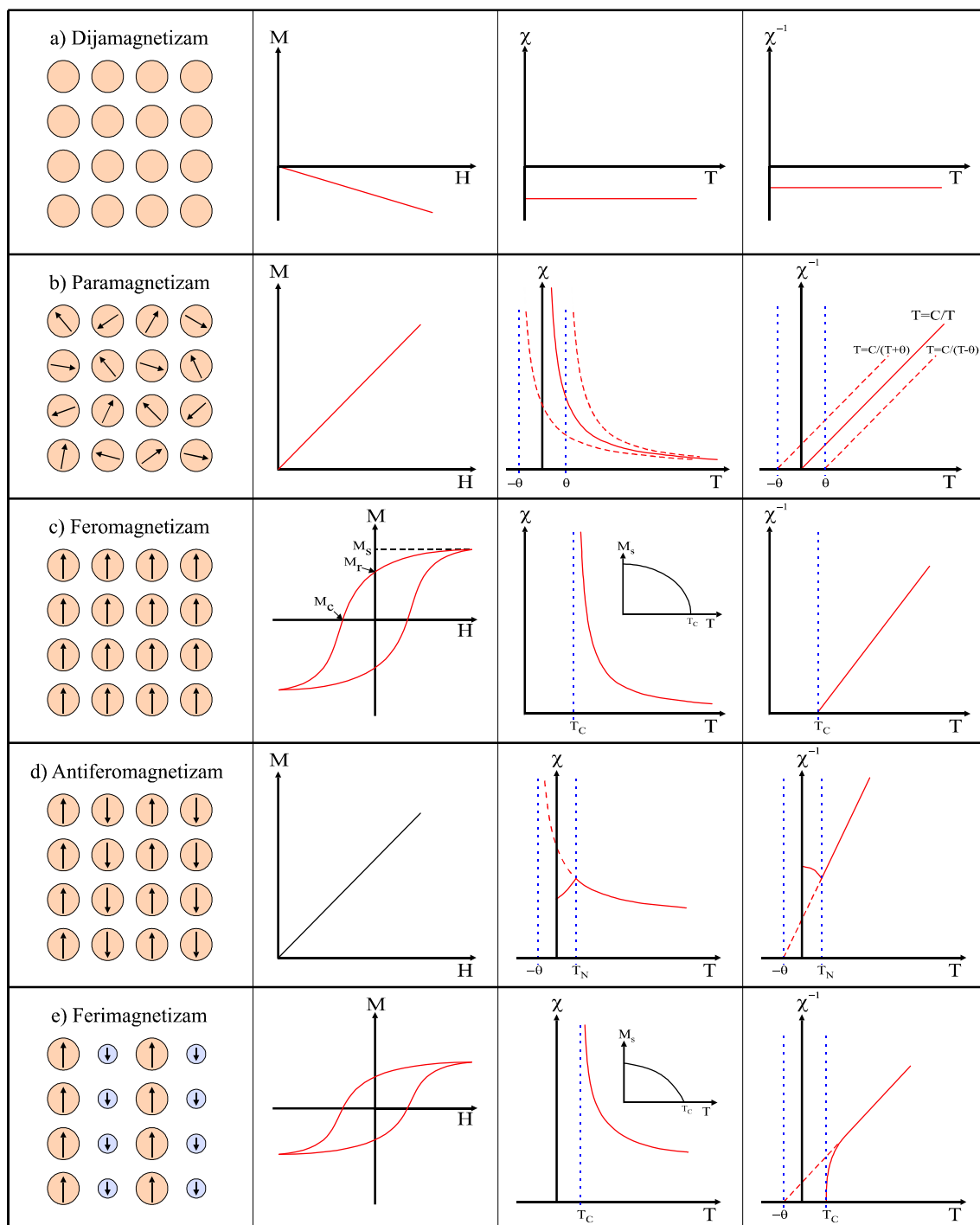
Feromagnetni materijali imaju spontanu magnetizaciju i u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, te mogu da služe kao magneti. Spoljašnje magnetno polje može lako da indukuje magnetizaciju i dovodi do privlačne sile između feromagnetika i izvora magnetnog polja. Kod feromagnetika postoji vrlo snažna interakcija između magnetnih momenata, tzv. izmenska interakcija, koja dovodi do njihovog sprezanja u paralelnu orijentaciju. Feromagnetni uzorak se sastoji iz mikroskopskih domena, oblasti u kojima su svi magnetni momenti paralelni i koje imaju maksimalnu magnetizaciju, dok se sami domeni obično međusobno u najvećoj meri kompenzuju. Pod dejstvom spoljašnjeg polja, domeni se preusmeravaju u pravcu polja, dovodeći do porasta magnetizacije celog uzorka. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja ima karakteristični oblik feromagnetne histerezisne krive (slika 2.2) koja je posledica njihove domenske strukture. Saturaciona magnetizacija feromagnetika opada sa porastom temperature, i iznad Kirijeve temperature (T_C) na kojoj feromagnetno uređenje unutar domena biva uništeno, saturaciona magnetizacija je nula. Iznad T_C feromagnetik se ponaša kao paramagnetik, a susceptibilnost zadovoljava Kiri-Vajsovu zavisnost $\chi = C/(T - T_C)$. Od elemenata, feromagnetici su kobalt, gvožđe i nikal, sa Kirijevim temperaturama od 1380, 1043 i 829 K respektivno, kao i gadolinijum (292 K) i još nekoliko lantanoida sa Kirijevim temperaturama znatno ispod sobne (prilog B).

2.4.4 Antiferomagnetizam

Kod antiferomagnetnih materijala postoji jaka interakcija koja nastoji da susedne magnetne momente orijentiše antiparalelno. To dovodi do postojanja dve suprotno usmerene podrešetke čije se magnetizacije poništavaju, te antiferomagnetici u odsustvu magnetnog polja nemaju magnetizaciju (slika 2.2). Izvesna neto magnetizacija se može pojaviti ukoliko susedni spinovi nisu orijentisani pod uglom od tačno 180° , već nekim bliskim (što je slučaj kod recimo hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), i to je tzv. ugaoni (*canted*) antiferomagnetizam. Antiferomagnetno uređenje nestaje iznad Nelove temperature T_N , iznad koje se antiferomagnetik ponaša kao paramagnetik sa susceptibilnošću koja zadovoljava zavisnost $\chi = C / (T + T_N)$. Ukupna temperaturna zavisnost susceptibilnosti antiferomagnetika ima karakterističan oblik, sa maksimumom na T_N (slika 2.2). Antiferomagnetizam je vrlo čest kod jedinjenja prelaznih elemenata, a posebno njihovih oksida, kao posledica prisustva tzv. superizmenske interakcije. Od elemenata, jedino je hrom antiferomagnetan iznad sobne temperature ($T_N=312\text{ K}$), dok su nikal i čitav niz lantanoida antiferomagnetici na niskim temperaturama (prilog B).

2.4.5 Ferimagnetizam

Kod ferimagnetika takođe postoje dve suprotno usmerene podrešetke, ali za razliku od antiferomagnetika, ove dve podrešetke se ne poništavaju u potpunosti, tako da preostaje neto magnetni moment (slika 2.2). Ferimagnetizam je stoga po ponašanju sličan feromagnetizmu, i pokazuje njegove tipične karakteristike kao što su Kirijeva temperatura, spontana magnetizacija i histerezis. Premer ferimagnetika su tehnički vrlo važna grupa magnetnih materijala, feriti (jedinjenja koja sadrže Fe_2O_3 kao osnovu), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), kao i od antičkih vremena poznati magnetit (Fe_3O_4) po kome je magnetizam i dobio ime.



Slika 2.2: Šematski prikaz uređenja spinova i zavisnosti $M(H)$ magnetizacije od polja, i susceptibilnosti $\chi(T)$ i $\chi^{-1}(T)$ od temperature za različite tipove magnetnog uređenja: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam. U umecima za feromagnetizam i ferimagnetizam prikazano je ponašanje saturacione magnetizacije M_s u funkciji temperature, ispod Kirijeve temperature T_c . Na histerezisnoj krivi za feromagnetizam su označeni saturaciona magnetizacija M_s , remanentno polje M_r i koercitivno polje H_c .

2.5 Izmenske interakcije

Kod feromagnetnih, ferimagnetnih i antiferomagnetnih materijala od suštinskog je značaja postojanje vrlo jake interakcije koja dovodi do sprežanja spinova. Ova interakcija se iz istorijskih razloga naziva izmenschkom interakcijom, zato što predstavlja čisto kvantnomehanički efekat i potiče od ponašanja talasne funkcije pri operaciji izmene pozicija elektrona. U najopštijem slučaju, izmenska interakcija se može opisati preko Hajzenbergovog modela, koristeći hamiltonijan

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.17)$$

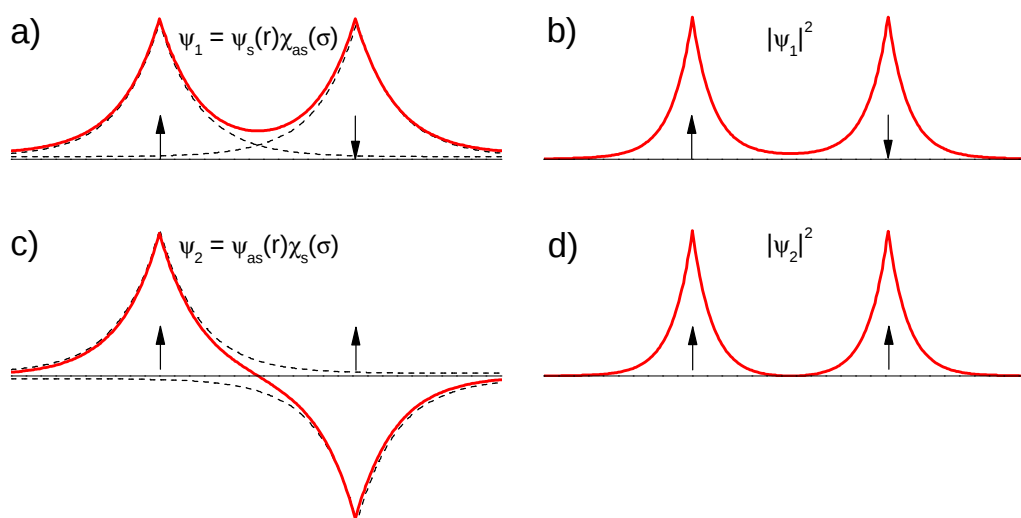
gde je J konstanta sprežanja. U slučaju $J > 0$ interakcija daje feromagnetizam, dok u slučaju $J < 0$ daje antiferomagnetizam. Postoji više tipova izmenskih interakcija, od kojih su najznačajnije direktna izmena, superizmenska interakcija, dvostruka izmena i RKKY interakcija.

2.5.1 Direktna izmena

Direktna izmena se javlja između spinova elektrona kada su oni međusobno dovoljno blizu da se njihove talasne funkcije preklapaju. Obzirom da su elektroni fermioni, ukupna dvo-elektronska talasna funkcija mora biti antisimetrična u odnosu na operaciju izmene pozicija elektrona. Talasna funkcija se sastoji od proizvoda prostornog i spinskog dela talasne funkcije, i ukupna talasna funkcija će biti antisimetrična ako je prostorni deo simetričan a spinski antisimetričan (spinovi antiparalelni), ili pak prostorni deo antisimetričan a spinski simetričan (spinovi paralelni), kao što je šematski prikazano na slici 2.3.

Kvadrat talasne funkcije ima smisao verovatnoće nalaženja elektrona u određenom delu prostora, i sa slike 2.3c vidimo da je antisimetrična prostorna funkcija nula u centru inverzije i da je tu nula i nakon kvadriranja, te da antisimetrična prostorna funkcija generalno daje manju verovatnoću nalaženja elektrana u centru inverzije. To zapravo znači da talasna funkcija koja se sastoji od antisimetričnog prostornog i simetričnog spinskog dela ima nižu energiju nego alternativna kombinacija sa antisimetričnim spinskim delom, što znači da je paralelna orijentacija spinova energetski povoljnija od antiparalelne, što je npr. fizički razlog za prvo Hundovo pravilo

koje govori o maksimizaciji spina u atomu. Vidimo da ova izmenska interakcija zapravo ima čisto kulonovsko poreklo, i nastaje usled specifičnosti uslova koje nameće kvantna mehanika. U opštem slučaju ovo se može prikazati u obliku Hajzenbergovog hamiltonijana, a konstanta izmene J se dobija kao izmenski integral, tj. integral prepokrivanja talasnih funkcija. Zavisno od konkretnog slučaja, može se dobiti $J > 0$ (kao u izloženom primeru karakterističnom za elektrone u atomu, gde je zbog ortogonalnosti orbitala integral prepokrivanja pozitivan), ili pak $J < 0$, kao recimo za elektrone u molekulu vodonika.

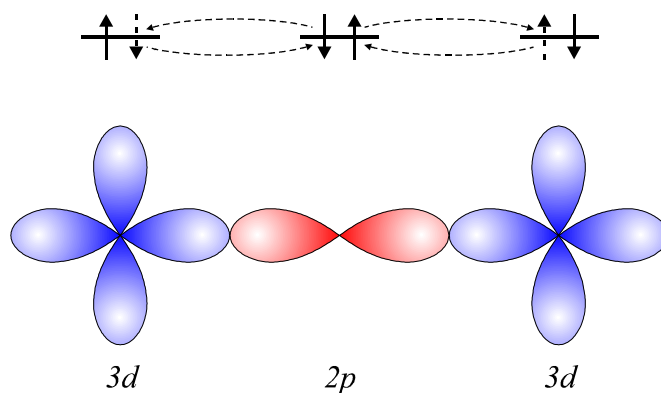


Slika 2.3: Šematski prikaz talasne funkcije sistema sa dva antiparalelna (a) ili paralelna (c) spina, i respektivni moduli talasne funkcije (b i d). AS i S označavaju antisimetrične odnosno simetrične delove talasne funkcije. (Adaptirano iz ref.¹²).

2.5.2 Superizmenska interakcija

U mnogim slučajevima, rastojanje između magnetnih jona je preveliko da bi se sprežanje spinova moglo uspostaviti putem direktne izmene koja zahteva preklapanje njihovih talasnih funkcija. Ovo je recimo vrlo čest slučaj kod magnetnih oksida, posebno oksida prelaznih elemenata i lantanoida, kod kojih su katjoni razdvojeni kiseoničnim anjonima. U njihovom slučaju, vrlo čest mehanizam sprežanja je tzv. superizmenska interakcija (*superexchange*), kod koje kiseonični anjon služi kao

prenosnik interakcije između magnetnih katjona. Superizmenska interakcija, baš kao i dvostruka izmena i RKKY, predstavljaju indirektni oblik izmenske interakcije.



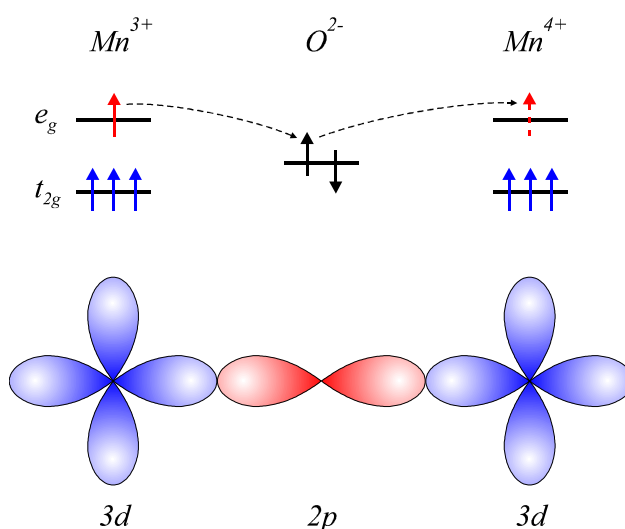
Slika 2.4: Šematski prikaz superizmenske interakcije.

Na slici 2.4 je šematski prikazan mehanizam superizmenske interakcije, gde su npr. dva katjona prelaznog elementa razdvojena O^{2-} anjonom. $2p$ orbitale kiseoničnog anjona se preklapaju i hibridizuju sa $3d$ orbitalama katjona. Zbog Paulijevog principa, elektroni u $2p$ orbitalama O^{2-} anjona su antiparalelni. Ovi elektroni nastoje da se što je moguće više delokalizuju, vršeći virtuelno preskakanje na susedne katjonske orbitale; naime, na osnovu Hajzenbergove relacije neodređenosti, njihova delokalizacija na većem prostoru dovodi do smanjivanja njihovog impulsa, a time i kinetičke energije. Međutim, zbog Paulijevog principa, preskačući elektroni moraju takođe da zauzmu i antiparalelnu konfiguraciju u odnosu na elektrone u $3d$ orbitalama katjona. U principu su moguće dve situacije, da su spinovi katjona paralelni ili antiparalelni. Međutim, u slučaju antiparalelne orijentacija, oba $2p$ elektrona mogu da se delokalizuju, dok u slučaju paralelne konfiguracije, zbog Paulijevog principa efektivno samo jedan elektron to može, te je antiparalelna konfiguracija energetski povoljnija.^{13, 14} Ovo je razlog zašto superizmenska interakcija u najvećem broju oksida dovodi do antiferomagnetnog uređenja. U realnom slučaju se mora uzeti u obzir i konkretan tip katjonskih orbitala i njihova međusobna orijentacija, što često komplikuje razmatranja. Različite takve mogućnosti su sumirane tzv. GKA (*Goodenough-Kanamori-Anderson*) pravilima, a najvažniji slučajevi su kada su katjon-anjon-katjon pod uglom od 180° , što tipično vodi ka (jakom) antiferomagnetnom sprezanju, i kada su katjon-anjon-katjon pod uglom od 90° , što tipično vodi (slabijem) feromagnetnom sprezanju.¹⁴ Superizmenska interakcija

je daleko najčešći uzrok magnetizma u jedinjenjima, posebno oksidima, i odgovorna je recimo za magnetne osobine tehnički vrlo važnih ferita.

2.5.3 Dvostruka izmena

Ovaj tip interakcije, prvobitno predložen od strane Zenera,¹⁵ je odgovoran za feromagnetizam velikog broja oksida, od kojih su najpoznatiji manganiti sa kolosalnom magnetootpornošću.^{16, 17} Neophodan uslov za ovaj tip izmene je postojanje mešane valence katjona, kao i lokalizovanih i delokalizovanih (provodnih) elektrona. Dvostruka izmena se najbolje može opisati na primeru $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, u kome pri supstituciji La dvovalentnim elementima, deo Mn^{3+} katjona prelazi u Mn^{4+} katjone, što efektivno dovodi do pojave šupljina u e_g zoni, a to predstavlja osnov za pojavu provodnosti. Gde god su Mn^{3+} i Mn^{4+} na susednim Mn pozicijama, postoji mogućnost da e_g elektron skoči sa Mn^{3+} na Mn^{4+} katjon, ali on to ne može direktno, već preko O^{2-} anjona koji se nalazi između njih i čije se $2p$ orbitale prepokrivaju sa $3d$ orbitalama $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ katjona.



Slika 2.5: Šematski prikaz mehanizma dvostruke izmene.

Za ovaj proces je neophodno da elektron sa Mn^{3+} skoči na O^{2-} uz istovremen skok jednog elektrona sa O^{2-} na Mn^{4+} , zbog čega se ovaj mehanizam i naziva dvostrukom izmenom. Zbog jakog Hundovog sprezanja, t_{2g} elektroni su međusobno feromagnetno spregnuti, i iz istog razloga e_g elektron je feromagnetno spregnut sa t_{2g} elektronima. Ovo dovodi do toga da je skok sa Mn^{3+} na Mn^{4+} posredstvom dvostruke izmene moguć jedino u slučaju kada su ukupni spinovi Mn^{3+} i Mn^{4+} međusobno

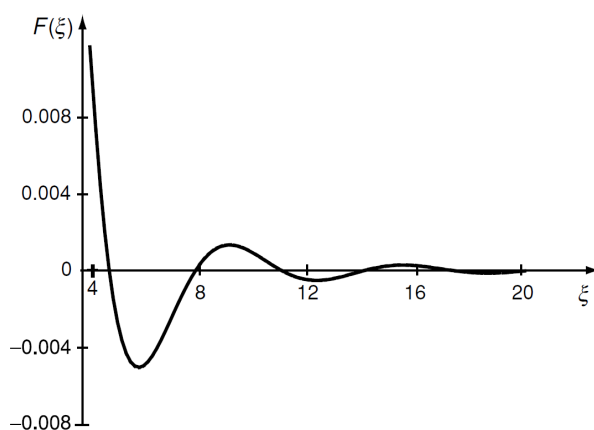
paralelni, tj. feromagnetno uređeni. Dvostruka izmena u izvesnoj meri nalikuje na superizmu, međutim postoje suštinske razlike. Dok je kod superizme izmena elektrona virtuelna, kod dvostruke izmene ona je realna i dovodi do prenosa naelektrisanja sa jednog Mn katjona na drugi; kod superizme katjoni imaju istu valencu, dok za dvostruku izmenu moraju imati različitu valencu; dvostruka izmena je uvek feromagnetna, za razliku od superizme koja je najčešće anti feromagnetna.

2.5.4 RKKY izmena

RKKY izmena, nazvana prema svojim tvorcima (Ruderman,¹⁸ Kittel,¹⁸ Kasuya,¹⁹ Yosida²⁰), predstavlja vid indirektno izmene putem koje magnetne primese u metalu mogu međusobno da se sprežu posredstvom provodnih elektrona. Prisustvo magnetnog jona u metalu, dovodi do magnetne polarizacije provodnih elektrona u njenoj blizini, i ova polarizacija se menja oscilatorno sa udaljavanjem od jona i opada sa rastojanjem kao

$$F(\xi) = \frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^4}, \quad \xi = 2k_F r \quad (2.18)$$

gde je k_F Fermijev talasni vektor, a r udaljenost (slika 2.6). Znak sprežavanja se menja oscilatorno sa periodom reda nanometra, i omogućava i feromagnetno i anti feromagnetno sprežavanje, zavisno od udaljenosti magnetnih jona. Ovakvo ponašanje spinske polarizacije je u suštini povezano sa Fridelovim oscilacijama gustine naelektrisanja oko primese, koje predstavljaju kvantnomehanički analogon klasičnog ekraniranja naelektrisanja.



Slika 2.6: Ponašanje RKKY funkcije $F(\xi)$.¹²

Pored sprezanja magnetnih primesa u metalima, RKKY je odgovorna i za feromagnetizam magnetnih poluprovodnika kao što je $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{As}$. U lantanoidima, valentni $4f$ elektroni su ekranirani spoljašnjim $5s$ i $5p$ elektronima, te je direktno sprezanje među njima zanemarljivo, i upravo je indirektno sprezanje preko provodnih elektrona odgovorno za njihov magnetizam. Takođe, RKKY je odgovorna za sprezanje između magnetnih slojeva razdvojenih nemagnetnim provodnim slojevima, i efekat džinovske magnetootpornosti u njima.^{6, 7}

2.6 Lanževenova i Briluenova teorija paramagnetizma

Lanževenova teorija paramagnetizma je klasična teorija paramagnetizma koja objašnjava temperaturnu zavisnost susceptibilnosti od temperature, kao i zavisnost od magnetnog polja, i daje fizički smisao Kirijevoj konstanti. U Lanževenovoj teoriji, paramagnetik se sastoji od neinteragujućih lokalizovanih momenata koji su haotično usmereni usled razuređujućeg dejstva temperature. Pri primeni magnetnog polja H , magnetni momenti μ nastoje da se usmere u pravcu polja, i njihova energija će biti data sa

$$E(\theta) = -\mu_0 \mu H \cos \theta \quad (2.19)$$

gde je μ_0 magnetna permeabilnost vakuuma. Svaki moment doprinosi ukupnom magnetnom momentu u pravcu polja projekcijom $\mu \cos \theta$, te će ukupna magnetizacija uzorka M biti proporcionalna momentu μ , broju momenata po jedinici zapremine n , i stepena uređenosti koji se meri srednjom vrednošću $\langle \cos \theta \rangle$

$$M = n\mu \langle \cos \theta \rangle \quad (2.20)$$

Verovatnoća da moment zauzme položaj između uglova θ i $\theta + d\theta$ u odnosu na polje je određena proizvodom Bolcmanovog faktora $e^{-E(\theta)/k_B T}$ i geometrijskog faktora $d\theta = 2\pi \sin \theta$ (slika 2.7a) te će nakon normalizacije biti

$$M = n\mu \frac{\int_0^\pi e^{\frac{\mu_0\mu H}{k_B T} \cos\theta} \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu_0\mu H}{k_B T} \cos\theta} \sin\theta d\theta} \quad (2.21)$$

i nakon integracije

$$M = n\mu L(x) = M_{sat} L(x), \quad x = \frac{\mu_0\mu H}{k_B T} \quad (2.22)$$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.23)$$

gde je M_{sat} saturaciona magnetizacija, a $L(x)$ je tzv. Lanževenova funkcija, prikazana na slici 2.8. Iz oblika funkcije se može videti da je na fiksiranoj temperaturi magnetizacija paramagnetika nelinearna funkcija magnetnog polja koja pri jakim poljima ulazi u saturaciju. Međutim, kada je parametar x koji predstavlja odnos energije magnetnog momenta u magnetnom polju i njegove termalne energije dovoljno mali, tj. pri relativno slabim poljima, visokim temperaturama i malim momentima, Lanževenova funkcija se može razviti u red i aproksimirati linearnom zavisnošću $L(x) \approx x/3$ te se dobija

$$M = \frac{\mu_0 n \mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.24)$$

odakle se za susceptibilnost dobija

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 n \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.25)$$

tj. Kirijev zakon, uz Kirijevu konstantu $C = \mu_0 n \mu^2 / 3k_B$.

Briluenova teorija predstavlja kvantnomehaničko unapređenje Lanževenove teorije. Magnetni moment je kvantovan, i magnetni moment koji odgovara ukupnom momentu impulsa J može da uzme samo diskretan skup projekcija na z-osu, određenih skupom $m_J = -J, -J+1, \dots, J$ (slika 2.7a). Nakon ove korekcije, dalji matematički tretman je sličan, i nakon integracije po svim mogućim stanjima se dobija¹²

$$M = ngJ\mu_B B_J(x) = M_{sat} B_J(x), \quad x = \frac{g_L J \mu_B \mu_0 H}{k_B T} \quad (2.26)$$

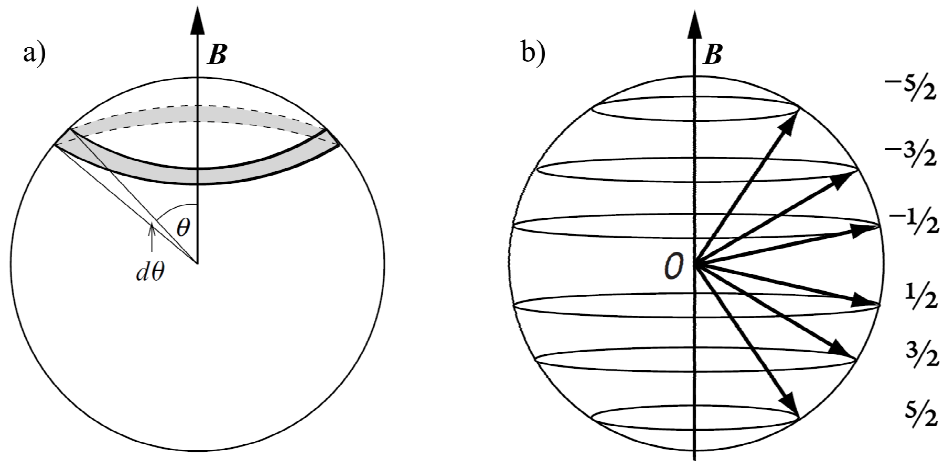
gde je $B_J(x)$ tzv, Briluenova funkcija

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (2.27)$$

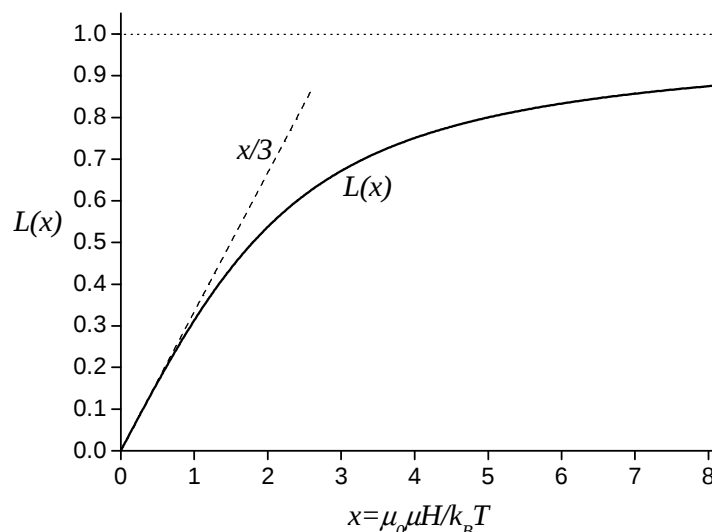
koja se u limesu $J \rightarrow \infty$ svodi na Lanževenovu funkciju. U slučaju $x \ll 1$, što je skoro uvek slučaj na sobnoj temperaturi za tipična magnetna polja, posle razvoja Briluenove funkcije u red i aproksimacije $B_J(x) \approx (J+1/3J)x$ se dobija

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 n J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.28)$$

tj. Kirijev zakon. Relacija 2.28 je efektivno ekvivalentna relaciji 2.25 ukoliko se (iskoristivši 2.14) stavi $\mu_{eff} = g_L \mu_B \sqrt{J(J+1)}$, tj. klasični intenzitet momenta impulsa zameni kvantnomehaničkim analogonom.



Slika 2.7: a) Magnetni moment u klasičnoj slici može zauzeti sve orijentacije prema polju. Udeo momenata sa orijentacijama između θ i $d\theta$ je proporcionalan površini pojasa ograničenog sa $d\theta$.²¹ b) Magnetni moment u kvantnoj slici može zauzeti samo diskretan skup orijentacija prema polju, primer za $J=5/2$.¹²



Slika 2.8: Zavisnost Lanževenove funkcije od parametra x . (Adaptirano iz ref.²²).

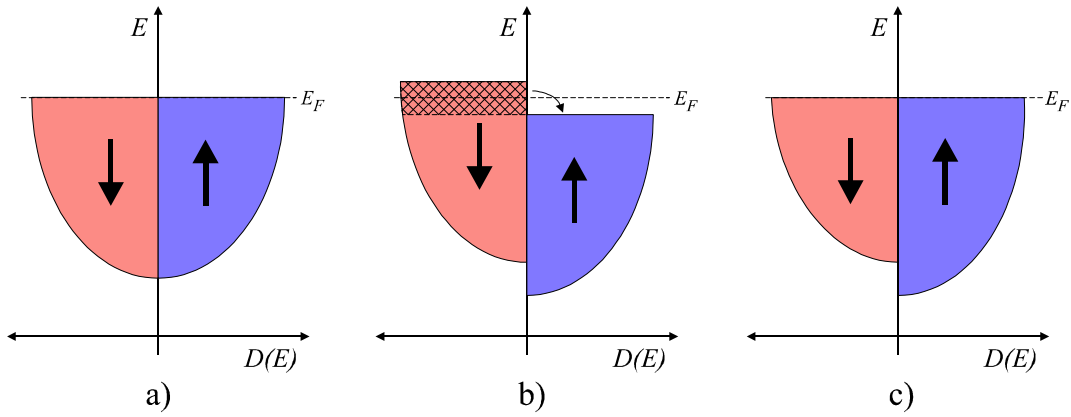
Na kraju treba istaći i eksperimentalnu posledicu zavisnosti Lanževenove i Brillouenove funkcije od parametra $x \propto H/T$: u slučaju paramagnetika (i kao što ćemo videti u glavi 2.13, i superparamagnetika), čitav skup merenja magnetizacije u funkciji magnetnog polja, na različitim temperaturama, će se svesti na samo jednu univerzalnu krivu ukoliko se prikaže kao zavisnost M/M_{sat} u funkciji odnosa H/T .

2.7 Paulijev paramagnetizam i Landauov dijamagnetizam

U prethodnim slučajevima elektroni odnosno njihov spin/magnetni moment su bili lokalizovani na individualnim atomima. U metalima međutim, elektroni i njihov magnetni moment su delokalizovani, tj. kolektivizirani, i pripadaju kristalu kao celini. U razmatranju magnetnih osobina provodnih elektrona moraju se uzeti u obzir parametri kao što su zonska struktura, popunjenost zona, gustina stanja, Paulijev princip ili ponašanje elektrona u blizini Fermijevog nivoa. Na slici 2.9a je dat šematski prikaz gustine stanja u aproksimaciji slobodnog elektronskog gasa. Pošto svaki elektronski nivo u zoni mogu da nasele najviše dva elektrona sa suprotno usmerenim spinovima, koji će u magnetnom polju imati različitu energiju, pri razmatranju dejstva magnetnog polja je pogodno je da se zona posmatra kao da se sastoji iz dve podzone, jedne sa spinovima u smeru polja, a druge suprotno polju. Pri delovanju magnetnog polja, dolazi do pomeranja ovih podzona za energiju $\pm\mu_B B$ (slika 2.9b), i nakon izjednačavanja nivoa obe podzone na Fermijev nivo (slika 2.9c), može se videti da podzona sa spinovima u

pravcu polja sadrži veći broj elektrona, zbog čega se često naziva i većinskom podzonom (*majority subband*), od manjinske podzone (*minority subband*) sa spinovima suprotnim polju. Ova razlika popunjenosti dve podzone daje indukovani magnetni moment u metalu pod dejstvom magnetnog polja, i predstavlja Paulijev paramagnetizam. Indukovana magnetizacija se može dobiti kao $M = (n^\uparrow - n^\downarrow)\mu_B = 2D(\varepsilon_F)\mu_B^2 B$, gde su $n^\uparrow$ i $n^\downarrow$ koncentracije elektrona u podzonama, a $D(\varepsilon_F)$ je gustina stanja na Fermijevom nivou, odakle se može dobiti¹² susceptibilnost

$$\chi_P = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (2.29)$$



Slika 2.9: Šematski prikaz elektronskih gustina stanja u metalu i pomeranja podzona pod dejstvom magnetnog polja. Slike a), b) i c) su objašnjene u tekstu. (Adaptirano iz ref.^{10, 12}).

Može se videti da je Paulijeva susceptibilnost nezavisna od temperature. Paulijev paramagnetizam je za dva reda veličine slabiji od tipičnog paramagnetizma izolovanih spinova, tj. od paramagnetizma koji bi se mogao očekivati samo na osnovu koncentracije slobodnih elektrona u metalu, upravo zato što se elektroni nalaze u elektronskoj zoni i ogromna većina njih je usled Paulijevog principa kompenzovana, a realan doprinos magnetizmu daju samo elektroni u blizini Fermijevog nivoa. Pored doprinosa paramagnetizmu, slobodni elektroni daju i specifičan doprinos dijamagnetizmu, tzv. Landauov dijamagnetizam. Naime, pod dejstvom magnetnog polja, trajektorije elektrona se krive i izvide kvantovano kružno kretanje koje indukuje slabo kontrapolje i daje dijamagnetni doprinos. Koristeći aproksimaciju slobodnih

elektrona, može se dobiti da Landauov dijamagnetizam ima 1/3 intenziteta Paulijevog paramagnetizma.¹² Međutim, ukoliko se uzmu u obzir realne gustine stanja i efektivne mase elektrona u materijalima, to više ne mora biti slučaj, i Landauov dijamagnetizam može biti znatno jači, te npr. predstavlja razlog za vrlo jak dijamagnetizam grafita i bizmuta.

2.8 Zonska teorija feromagnetizma i Stonerov kriterijum

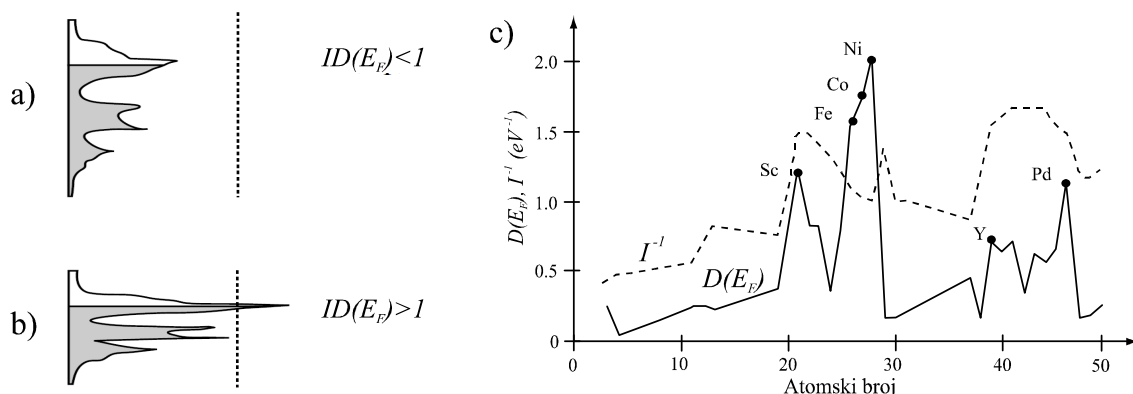
Zonska teorija feromagnetizma se direktno oslanja na ideje iznete u prethodnom odeljku o Paulijevom paramagnetizmu, kao što je disbalans spinova u blizini Fermijevog nivoa. Međutim, za razliku od Paulijevog paramagnetizma, gde je indukovani magnetni moment usled spinskog disbalansa energijski nepovoljan, i nakon uklanjanja magnetnog polja se vraća na nulu, kod zonske teorije se uvodi u igru i izmenska interakcija koja deluje stabilizujuće na uspostavljeni moment, i pod određenim uslovima može da dovede do uspostavljanja spontane magnetizacije tj. feromagnetizma. Ako se pri izvođenju susceptibilnosti elektronskog gasa (izraz 2.29) pride pretpostavi i međusobna interakcija između elektrona (koja zapravo odgovara Vajsovom molekulskom polju) i odgovarajuća energija interakcije $-(I/4)(n^\uparrow - n^\downarrow)^2$, gde je I parametar izmenske interakcije, tzv. Stonerov izmenski integral, za susceptibilnost se dobija²³

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - ID(\varepsilon_F)} \quad (2.30)$$

odakle se vidi da za $ID(\varepsilon_F) = 1$ susceptibilnost divergira, i za

$$ID(\varepsilon_F) > 1 \quad (2.31)$$

paramagnetizam postaje nestabilan, tj. prelazi u feromagnetizam, što predstavlja tzv. Stonerov kriterijum za feromagnetizam. Ovaj uslov može biti ispunjen ukoliko je Stonerov integral I dovoljno veliki, međutim on iznosi oko 1 eV u većini slučajeva, te je glavni parametar od uticaja zapravo gustina elektronskih stanja u blizini Fermijevog nivoa, a dovoljno visoka gustina stanja na Fermijevom nivou se može javiti ukoliko je Fermijev nivo u blizini nekog lokalnog maksimuma u gustini stanja (slika 2.10b)



Slika 2.10: Šematski prikaz ispunjenosti Stonerovog kriterijuma: gustina stanja na Fermijevom nivou $D(E_F)$ je a) nedovoljna ili b) dovoljna za ispunjavanje kriterijuma. c) Gustina stanja $D(E_F)$ i inverzna vrednost Stonerovog integrala I^{-1} za različite elemente; Stonerov kriterijum je ispunjen za elemente za koje je $D(E_F)$ linija iznad I^{-1} linije, a to su Fe, Co i Ni. (Adaptirano iz ref.^{12, 23}).

Zonska teorija feromagnetizma, između ostalog, uspešno objašnjava zašto je kod feromagnetnih metala kao što su Fe, Co i Ni, dobijeni magnetni momenti po atomu (2.2, 1.7 i 0.6 μ_B respektivno) znatno manji od očekivanog na osnovu broja nesparenih elektrona: razlozi leže u detaljima preklapanja 4s i 3d zona i načinu preraspodeljivanja elektrona u njima.^{12, 24} Takođe, ona pruža objašnjenje i zašto se feromagnetizam javlja samo u slučaju elemenata sa nepopunjenim *d* i *f* orbitalama: jedino te orbitale grade uske zone sa visokom gustinom stanja neophodnom za ispunjavanje Stonerovog kriterijuma.

2.9 Magnetna anizotropija

Feromagnetici (kao i fenomenološki slični ferimagnetici) su daleko najvažnija klasa magnetnih materijala za praktične primene, te će njima biti posvećena posebna pažnja. Pored postojanja spontane magnetizacije, vrlo karakteristična osobina feromagnetika je i njihova histerezisna kriva, odnosno postojanje remanentne magnetizacije, što omogućava njihovu primenu kao permanentnih magneta. Oblik histerezisne krive, kao i remanentna magnetizacija i koercitivno polje, jako zavise od magnetne anizotropije. Magnetna anizotropija znači da magnetne osobine zavise od pravca u kome se mere, a ovo pak potiče od toga što energija magnetnog momenta zavisi od njegovog pravca u kristalu. Zbog postojanja magnetne anizotropije, magnetni

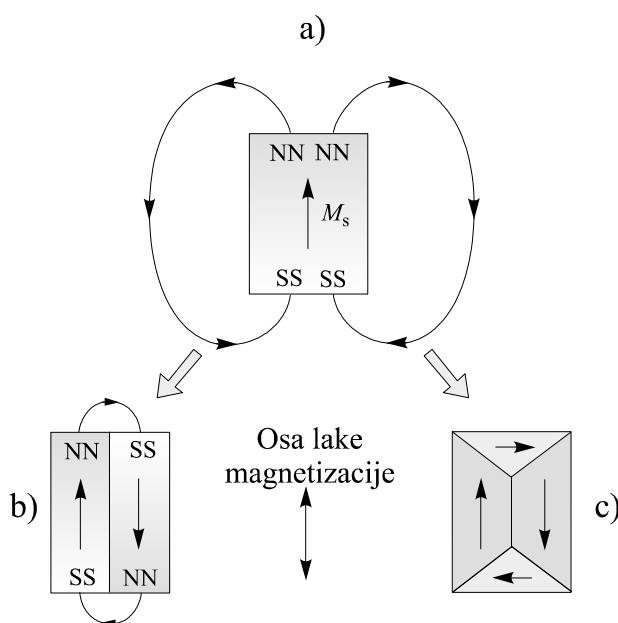
moment nastoji da se postavi duž pravca u kome je njegova energija minimalna, i to je tzv. osa lake magnetizacije (*easy axis*). Otklanjanje magnetnog momenta od tog pravca zahteva energiju, i promena gustine energije povezane sa orijentacijom magnetnog momenta je data izrazom

$$E = K \sin^2 \theta \quad (2.32)$$

gde je θ ugao između magnetnog momenta i ose lake magnetizacije, a K je konstanta anizotropije koja je specifična za dati materijal i ima dimenzije J/m³. Energija anizotropije je minimalna za $\theta=0^\circ$ i $\theta=180^\circ$ a maksimalna za $\theta=90^\circ$. Postoji više uzroka koji dovode do anizotropije, a najvažniji tipovi su magnetokristalna anizotropija i anizotropija oblika. Magnetokristalna anizotropija je inherentno svojstvo kristala, i potiče od spin-orbitnog sprežanja spina sa orbitalama, koje su pak spregnute sa kristalom putem kristalnog polja, što dovodi do sprežanja magnetnog momenta sa kristalom i postojanja ugaone zavisnosti njegove energije, a time i preferencijalnog pravca. Upravo jaka spin-orbitna interakcija u lantanoidima omogućava njihovu upotrebu u nekim od najjačih permanentnih magneta, kao što su magneti na bazi neodimijuma i samarijum-kobalta. Anizotropija oblika znači da u česticama nesferičnog oblika, npr. oblika elipsoida, postoji anizotropija koja nastaje usled asimetričnosti demagnetizujućeg polja samog tog kristalita (tj. polja koje magnetizacija kristalita kreira u samom kristalitu, a koje je usmereno suprotno spoljašnjem polju).²¹ U izduženim česticama osa lake magnetizacije leži duž duže ose čestice, a anizotropija drastično raste sa izduženošću čestice. Ovo dovodi do toga da metalurški procesi koji kreiraju igličaste kristalite u feromagnetiku, po pravilu dovode do vrlo visoke anizotropije oblika. Pored ova dva najvažnija, postoje i drugi vidovi anizotropije, kao što su anizotropija naprezanja, anizotropija usled magnetnog odgrevanja, plastične deformacije, zračenja...^{12, 24}

2.10 Feromagnetni domeni

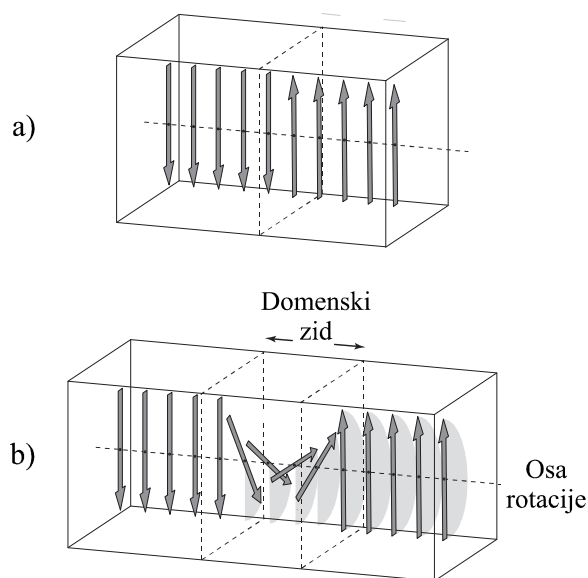
U feromagnetiku kao što je recimo gvožđe, izmenska interakcija dovodi do sparivanja magnetnih momenata u makroskopski magnetni moment, te se gvožđe pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja lako magnetiše i ponaša kao parmanentni magnet. Međutim, u odsustvu magnetnog polja, gvožđe nema magnetni moment. Ovakvo ponašanje je posledica postojanja magnetnih domena u materijalu. Magnetni domeni su mikroskopske oblasti koje su namagnetisane do saturacije, pri čemu se magnetizacija menja od domena do domena i domeni se međusobno kompenzuju, te makroskopski uzorak kao celina nema magnetni moment. Domenska struktura se spontano uspostavlja u feromagnetiku kada se on ohladi ispod Kirijeve temperature.



Slika 2.11: Nastanak domena usled smanjivanja magnetostatičke energije.²²

Razlog za spontanu pojavu magnetnih domena je smanjivanje ukupne magnetostatičke energije sistema. Sa slike 2.11a se vidi da ukoliko bi ceo uzorak bio uniformno namagnetisan, magnetne linije sila koje spajaju polove bi se rasprostirale u značajnoj zapremini prostora oko magneta, a pošto magnetno polje ima zapreminsku gustinu energije $B^2/2\mu_0$, to bi značilo da je znatan deo energije sistema sadržan u ovom polju. U slučaju da se uzorak podeli na dva suprotno usmerena domena kao na slici 2.11b, magnetno polje će se prostirati u znatno manjoj zapremini, samo između polova ova dva domena, te je ovakva konfiguracija energijski znatno povoljnija. U konfiguraciji prikazanoj na slici 2.11c, postoje i dodatni “zatvarajući” domeni, te je

prostiranje magnetnog polja izvan zapremine domena potpuno eliminisano i energija sistema dodatno snižena. Na taj način, za feromagnetni uzorak je energijski povoljno da se podeli u niz sitnih međusobno kompenzujućih magnetnih domena. Međutim, ova podela na sve sitnije domene ne može da se nastavi neograničeno, pošto u nekom trenutku drugi efekat, energija domenskih zidova, počinje da dominira i sprečava dalju fragmentaciju.



Slika 2.12: Promena orijentacije spinova na granici dva domena: a) hipotetička i b) realna situacija²¹

Na granici između dva magnetna domena mora da dođe do promene smera spinova. Međutim, ova promena nije nagla i oštra, jer je to energijski nepovoljno, obzirom da bi se to suprotstavljalo inherentnoj tendenciji izmenske interakcije da uspostavlja paralelnu orijentaciju spinova. Obzirom da energija izmenske interakcije između spinova zavisi od orijentacije spinova kao $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$, nagla promena od recimo 180° kao na slici 2.12a bi značila maksimalan utrošak energije. Energijski je mnogo povoljnije da se promena smera spina raspodeli na čitav niz malih sukcesivnih pomeranja kao na slici 2.12b, i ova međuoblást između domena u kojoj se odvija kontinualna promena spina predstavlja domenski zid. Sa stanovišta minimalizacije izmenske interakcije je povoljno da domenski zid ima što veću debljinu. Međutim, samo su dva krajnja međusobno antiparalelna spina u pravcu ose lake magnetizacije; svi ostali spinovi u domenskom zidu zaklapaju neki ugao sa njom, što je energijski manje

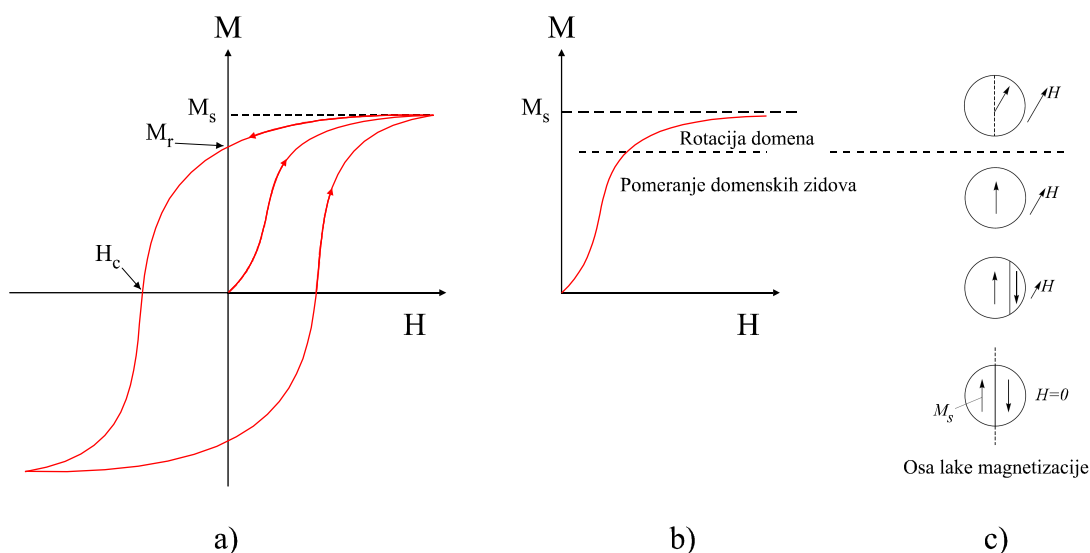
povoljno, te je sa stanovišta energije anizotropije energijski povoljno da domenski zid bude što tanji. Nadmetanje ove dve suprotstavljene tendencije dovodi do neke ravnotežne debljine domenskog zida za dati materijal, koja je tipično $\sim 10\text{-}100\text{ nm}$. Pošto kreacija domenskog zida znači utrošak energije, to se fragmentacija feromagnetika na sve sitnije domene nastavlja samo do tačke kada energijski dobitak usled kreacije domena biva poništen utroškom energije na kreaciju domenskih zidova. Zavisno od materijala, tipične dimenzije domena su $\sim 1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$.

2.11 Pomeranje domenskih zidova i magnetni histerezis

Kod feromagnetika, zavisnost magnetizacije od magnetnog polja ima karakteristični oblik feromagnetne histerezisne krive (slika 2.13a): pri porastu polja magnetizacija uzorka raste, i dostiže saturacionu magnetizaciju M_S pri poljima koja su tipično oko $0.1\text{-}1\text{ T}$; pri smanjivanju polja magnetizacija opada ali ne prati krivu inicijalne magnetizacije i pri nultom polju magnetizacija ima nenultu vrednost koja se naziva remanentna magnetizacija M_R (ili remanencija); pri daljem porastu polja u negativnom smeru, magnetizacija postaje nula tek pri primenjenom polju H_C koje se naziva koercitivno polje (ili koercitivnost); dalja promena polja u negativnom i pozitivnom smeru zatvara histerezisnu petlju.

Magnetni histerezis feromagnetika je posledica njihove domenske strukture. Kriva inicijalne magnetizacije, izdvojena na slici 2.13b, može se podeliti u dve oblasti, koje nastaju usled pomeranja domenskih zidova odnosno rotacije domena, a dinamika procesa magnetizacije je šematski prikazana na slici 2.13c. U početnom stanju, magnetizacija uzorka je nula, a magnetni domeni su usmereni duž ose lake magnetizacije i međusobno kompenzovani. Kada se primeni magnetno polje, koje u opštem slučaju zaklapa neki ugao sa osom lake magnetizacije, domeni koji su generalno usmereni u smeru polja su energijski povoljniji, te se ti domeni šire nauštrb suprotnousmerenih domena, što znači pomeranje zidova domena. Ovaj proces rasta domena kroz pomeranje zidova je u principu lak, te dovodi do brzog porasta magnetizacije i pri primeni relativno slabih polja. Pri nekom polju domeni u pravcu polja su se maksimalno proširili, i dalji porast magnetizacije uzorka je moguć samo kroz rotaciju magnetizacije domena. Međutim, ovaj proces rotacije se odvija nasuprot sila magnetne anizotropije, te je on mnogo teži od pomeranja domenskih zidova, i dovodi do

daljeg postepenog porasta magnetizacije do saturacione magnetizacije. Proces pomeranja domenskih zidova nije potpuno kontinualan, već se odvija kroz niz mikroskokova, koji se pak manifestuju kroz poznati Barkhausenov efekat.²⁴ Različite nepravilnosti u feromagnetiku, kao što su nečistoće, sekundarne ili strane faze, nehomogenosti, granice zrna, dislokacije, naprsline, pa čak i mikronaprezanja, deluju kao centri kačenja (*pinning*) domenskih zidova, tj. kada zid naiđe na njih, potreban je određeni utrošak energije da bi on nastavio svoje kretanje. Pri demagnetizaciji feromagnetika, kriva magnetizacije ne prati krivu inicijalne magnetizacije, i pri vraćanju polja na nulu magnetizacija nije nula, jer se zbog kačenja domenski zidovi nisu u potpunosti vratili u svoje ravnotežno stanje. Na taj način histerezisna kriva predstavlja manifestaciju ireverzibilnosti procesa kretanja domenskih zidova, a površina obuhvaćena histerezisnom krivom predstavlja meru rada koji je ireverzibilno utrošen na taj proces. U vrlo čistim i homogenim feromagnetnim uzorcima proces kretanja zidova je vrlo lak i to dovodi do vrlo uskih histerezisnih krivih (meki feromagnetici), dok će nasuprot tome vrlo nehomogeni uzorci imati znatno šire histerezisne krive (tvrđi feromagnetici). Konačan oblik histerezisne krive je posledica međuigre i mnogih dodatnih faktora, kao što je npr. odnos veličine magnetnih domena i kristalnih zrna.



Slika 2.13: a) Karakteristične tačke na histerezisnoj krivi feromagnetika: saturaciona magnetizacija M_s , remanentno polje M_r i koercitivno polje H_c . b) Delovi krive magnetizacije u kojima dominiraju pomeranje domenskih zidova ili rotacija domena, čija je dinamika prikazana na slici c). (Adaptirano iz ref.²²).

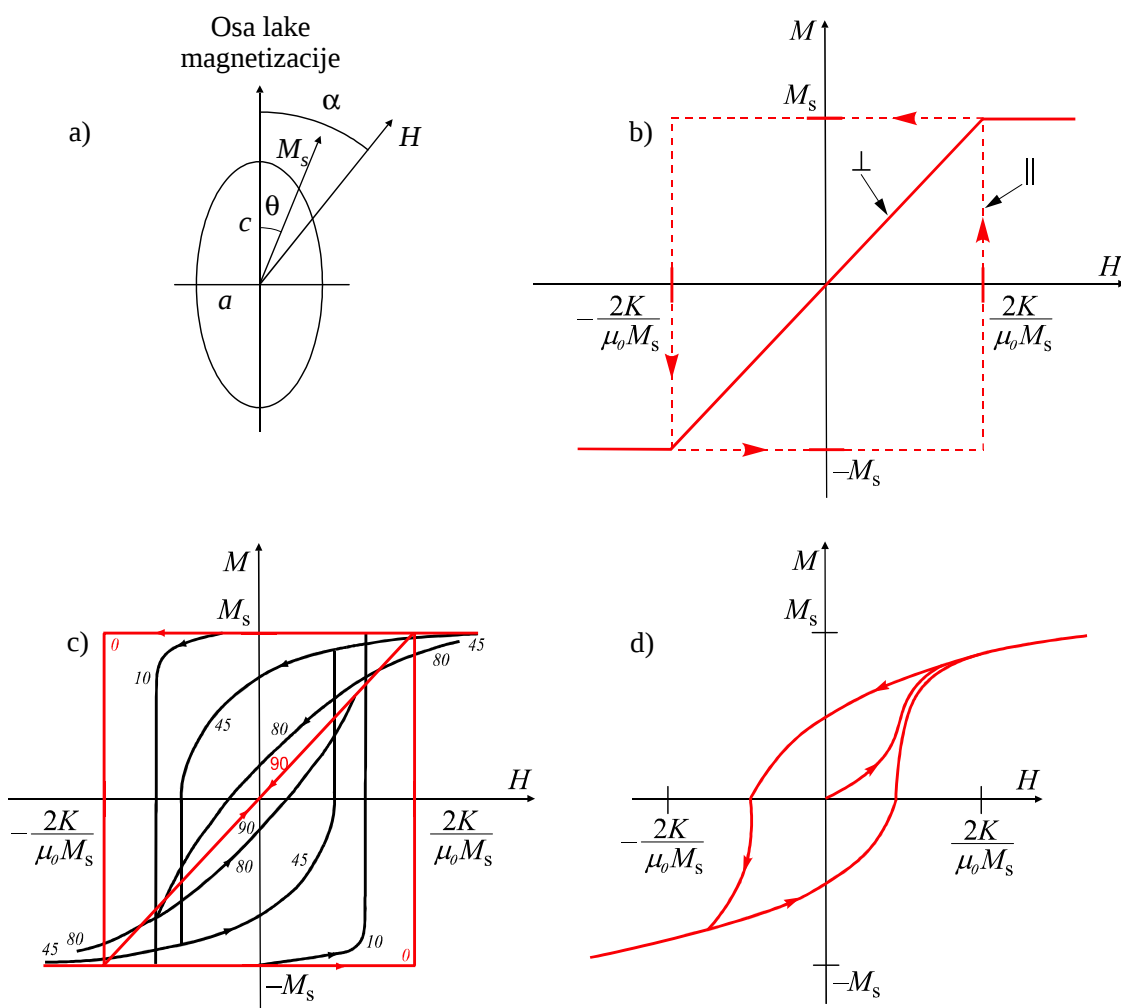
2.12 Jednodomenske čestice i Stoner-Volfartov model

Specifičnost feromagnetnih nanočestica (ili što je u većini slučajeva analogno, vrlo malih kristalita u makroskopskim uzorcima) je da kod njih nema fragmentisanja na domene, već cela čestica predstavlja jedinstven domen. Do toga dolazi usled toga što bi ispod nekog kritičnog prečnika D_{sd} utrošak energije na formiranje domenskog zida bio veći od dobitka u magnetostatičkoj energiji usled podele na domene, te se domenski zid ne formira. Kritični prečnik zavisi od više faktora, kao što su saturaciona magnetizacija ili oblik čestica, i tipično je manji od 100 nm, i za neke materijale je dat u tabeli 2.1. Dok se kod multidomenskih čestica magnetizacija može relativno lako promeniti putem pomeranja domenskih zidova, kod jednodomenskih čestica se ona može promeniti jedino putem rotacije magnetizacije magnetnih domena, što je energijski mnogo teži proces. Ovo dovodi do toga da jednodomenske čestice imaju veliko koercitivno polje i remanentnu magnetizaciju.

Tabela 2.1: Kritični prečnik D_{sd} sferičnih jednodomenskih čestica.^{22, 25, 26}

Materijal	D_{sd} (nm)
Fe	15
Co	60
Ni	55
Fe_3O_4	128
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	166
$Nd_2Fe_{14}B$	230
$SmCo_5$	750

Mehanizam rotacije jednodomenskih domena se može razmatrati Stoner-Volfartovim modelom.²⁷ U ovom modelu magnetni moment jednodomenske čestice rotira koherentno tj. kao celina, kao izvor anizotropije se uzima anizotropija oblika (dok se kristalna anizotropija ignoriše, obzirom da se može opisati istom zavisnošću $K \sin^2 \theta$), a za oblik čestica se uzima rotacioni elipsoid obzirom da dovoljno dobro može da aproksimira većinu karakteristika realnih oblika (slika 2.14a).



Slika 2.14: a) Osnovni parametri Stoner-Volfartovog modela. Histerezisne krive Stoner-Volfartovog modela za (b) polje primenjeno paralelno i ortogonalno na osu lake magnetizacije, (c) polje pod različitim uglovima u odnosu na osu lake magnetizacije, i (d) sistem čestica sa nasumičnim orijentacijama. (Adaptirano iz ref.^{12, 22, 24}).

Ukupna energija po jedinici zapremine je zbir energije anizotropije E_a i potencijalne energije E_p

$$E = E_a + E_p = K \sin^2 \theta - \mu_0 H M_s \cos(\alpha - \theta) \quad (2.33)$$

dok je komponenta magnetizacije u pravcu polja $M = M_s \cos(\alpha - \theta)$, a ravnotežno stanje se dobija iz minimuma energije $dE/d\theta = 0$. U slučaju kada je magnetno polje ortogonalno na osu lake magnetizacije, tj. $\alpha = 90^\circ$, može se dobiti²⁴ da je magnetizacija

linearna funkcija polja, bez histereza, a da se saturaciona magnetizacija dobija za vrednost polja

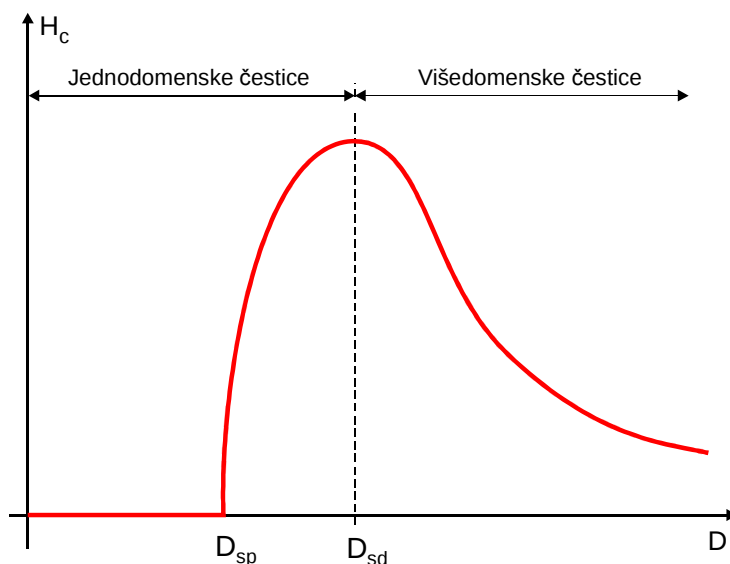
$$H_a = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \quad (2.34)$$

koje se naziva poljem anizotropije, što je prikazano na slici 2.14b. Drugi ekstremni slučaj je polje paralelno osi lake magnetizacije, $\alpha = 0^\circ$. U ovom slučaju polje ne deluje momentom sile na magnetizaciju i nema njene rotacije. Međutim, sa porastom polja, potencijalna energija $\mu_0 M_s H$ u nekom trenutku postaje dovoljna da magnetizacija preskoči preko potencijalne barijere, iz energijskog minimuma u pravcu antiparalelnom polju, u minimum u pravcu paralelnom polju, i ovaj skokoviti prelaz daje kvadratni histerezis prikazan na slici 2.14b. Na sličan način se mogu razmatrati i drugi uglovi između 0° i 90° , čime bi se dobile i prelazne histerezisne krive prikazane na slici 2.14c. Za realni uzorak se može pretpostaviti da su ose lake magnetizacije nasumično orijentisane, te se nakon usrednjavanja po svim orijentacijama dobija histerezisna kriva prikazana na slici 2.14d, koja jasno pokazuje osnovne karakteristike tipičnih histerezisnih krivih. Stoner-Volfartov model, iako predstavlja veliko pojednostavljenje stvarnih uslova, dosta dobro opisuje glavne karakteristike mehanizma histereza u realnim materijalima.

2.13 Superparamagnetizam

Ukoliko se dimenzije nanočestica dalje smanjuju ispod kritičnih dimenzija D_{sd} za jednodomenske čestice, pri nekim kritičnim dimenzijama D_{sp} energija anizotropije čestice će postati manja od toplotne energije magnetnog momenta, te će moment početi da fluktuiira i čestica će se efektivno ponašati slično paramagnetnom jonu vrlo velikog magnetnog momenta, te se ova pojava naziva superparamagnetizam. Na slici 2.15 je dat šematski prikaz promene koercitivnog polja H_c nanočestica sa promenom dimenzija. Velike čestice su multidomenske i promena magnetizacije se uglavnom odvija preko pomeranja domenskih zidova koje je relativno lako, te je koercitivno polje relativno malo. Sa smanjenjem dimenzija čestica, koercitivno polje raste, i postaje maksimalno kada čestice dostignu jednodomenske dimenzije D_{sd} , kada je jedini mehanizam promene magnetizacije energijski zahtevna rotacija domena. Ispod D_{sd} koercitivno polje opada usled toga što se sa smanjenjem dimenzija čestica smanjuje i energija anizotropne

barijere, te je termalna aktivacija preko ove barijere sve lakša. Kada se dimenzije čestica konačno smanje ispod granice D_{sp} za superparamagnetizam, barijera više ne može da spreči termalizujuće efekte i koercitivno polje pada na nulu.

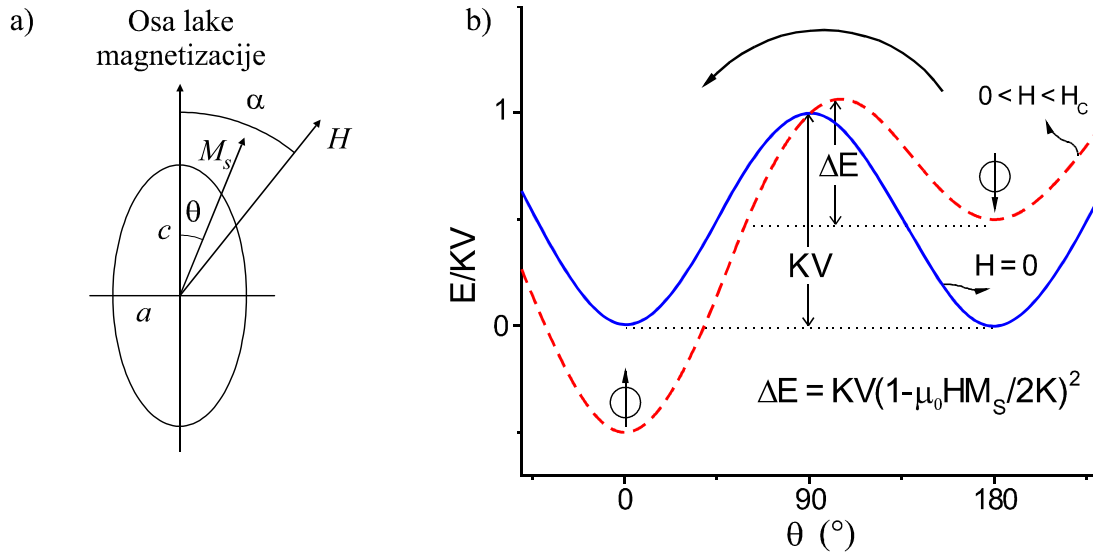


Slika 2.15: Šematski prikaz promene koercitivnosti čestica sa njihovim dimenzijama. D_{sd} je granica za jednodomenske čestice a D_{sp} za superparamagnetizam. (Adaptirano iz ref.²²).

Energija magnetnog momenta μ u jednodomenskoj čestici je data sa

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.35)$$

i prikazana je grafički na slici 2.16. U slučaju nultog magnetnog polja, minimumi energije su kada je moment usmeren duž ose magnetizacije ($\theta = 0^\circ$ i $\theta = 90^\circ$), i razdvojeni su potencijalnom barijerom KV koja predstavlja energiju anizotropije čestice. U prisustvu magnetnog polja, ova dva minimuma su neekvivalentna i orijentacija momenta paralelna polju ima nižu energiju od antiparalelne orijentacije, a takođe se može videti i da se visina barijere efektivno smanjuje. Ukoliko su dimenzije čestice dovoljno male, energija barijere KV će postati toliko mala da će toplotne fluktuacije biti dovoljne da prebace magnetni moment iz jednog u drugi minimum, tj. može doći do spontanog preokreta momenta čestice.



Slika 2.16: a) Koordinatni sistem korišćen za izvođenje energije nanočestice. b) Ugaona zavisnost energije magnetnog momenta nanočestice u slučaju nultog polja (puna linija) i nenultog polja uporedivog sa koercitivnim poljem (isprekidana linija).²⁸

Verovatnoća preskakanja momenta preko barijere je proporcionalna Bolcmanovom faktoru $e^{-KV/k_B T}$ koji određuje verovatnoću da čestica ima toplotnu energiju veću od neophodne, i učestanosti f_0 kojom čestica pokušava preskakanje preko barijere: $\sim f_0 e^{-KV/k_B T}$. Ukoliko se umesto učestanosti koristi tzv. relaksaciono vreme $\tau = 1/f$, to znači da će karakteristično vreme za uspešan preokret momenta biti dat Nel-Arenijusovim zakonom

$$\tau = \tau_0 e^{KV/k_B T} \quad (2.36)$$

gde je $\tau_0 = 1/f_0$ i tipično je reda 10^{-9} s. Zbog eksponencijalne zavisnosti, ovo relaksaciono vreme vrlo brzo opada sa smanjivanjem zapremine čestica: za kobaltnu česticu prečnika 10 nm to vreme iznosi 10^{12} godina, dok za tek nešto manju česticu prečnika 6 nm ono iznosi svega 1.9 ms.²⁴

Magnetni odgovor nanočestičnog sistema u velikoj meri zavisi i od vremenskog intervala τ_m tokom koga se vrši merenje, pri čemu se pod merenjem zapravo misli na konkretni proces uzorkovanja tokom koga materijal može da utiče na usrednjeni rezultat merenja. Zavisno od tipa merenja, ovaj interval može da se kreće u vrlo širokom opsegu, od vrlo dugih intervala reda 100 s kao kod magnetnih merenja, do vrlo kratkih intervala reda 10^{-8} s kao kod Mesbauerove spektroskopije. Ukoliko je $\tau_m \gg \tau$, termalna

relaksacija momenta čestice je brža od vremena uzorkovanja srednjeg momenta čestice, i moment čestice fluktuirá između dva minimuma u energiji na slici 2.16, a rezultat merenja je ishod njihove termodinamičke ravnoteže, i čestica se nalazi u superparamagnetnom režimu. Ukoliko je pak $\tau_m \ll \tau$, onda je za vreme merenja moment čestice u jednom od dva minimuma i rezultat merenja su kvazistatičke osobine materijala, a za čestice se kaže da su blokirane. Temperatura koja deli ova dva režima naziva se temperaturom blokiranja T_B , i zavisi od τ_m . Ako se u jednakost 2.36 stavi $\tau = \tau_m$, nakon logaritmovanja se dobija

$$\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) = \frac{KV}{k_B T} \quad (2.37)$$

i ako se kao tipične vrednosti uzmu $\tau_m=100$ s i $\tau_0=10^{-9}$ s, dobija se kritična zapremina za superparamagnetizam na datoj temperaturi i vremenskoj skali od 100 s

$$V_{sp} \approx \frac{25k_B T}{K} \quad (2.38)$$

Ukoliko je zapremina čestice manja od V_{sp} , čestica je u superparamagnetnom stanju, u protivnom je u blokiranom stanju. Na sobnoj temperaturi, kritični prečnik za superparamagnetizam sferičnih čestica gvožđa i kobalta iznosi 16 odnosno 7.6 nm.²² Ako se uzmu čestice fiksirane zapremine V_0 , pod istim pretpostavkama se za temperaturu blokiranja dobija

$$T_B \approx \frac{KV_0}{25k_B} \quad (2.39)$$

Ukoliko je temperatura viša od T_B , čestica je u superparamagnetnom stanju, u protivnom čestica je u blokiranom stanju. U superparamagnetnom stanju, $k_B T \gg KV$, i magnetni moment fluktuirá pod dejstvom toplote, dok će delovanje magnetnog polja dovesti do delimičnog usmeravanja momenata u pravcu magnetnog polja. Ovakvo ponašanje je u potpunosti ekvivalentno ponašanju paramagnetnih jona opisano u glavi 2.6, te se magnetizacija superparamagnetnog uzorka takođe opisuje Lanževenovom funkcijom

$$M = n\mu L(x) = M_{sat} L(x), \quad x = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \quad (2.40)$$

gde je n broj superparamagnetnih čestica po jedinci zapremine, a μ je magnetni moment superparamagnetnih čestica kao celine, i tipično iznosi više hiljada Borovih magnetona. Dok se kod običnih paramagnetika zakrivljenost Lanževenove funkcije može uočiti tek pri vrlo jakim poljima (>100 T) ili niskim temperaturama (<10 K), dotle je ta zakrivljenost kod superparamagnetika vrlo izražena i na sobnoj temperaturi i u umerenim poljima. Na isti način bi se za slaba polja (malo x) Lanževenova funkcija mogla aproksimirati sa $x/3$, čime bi se za inicijalnu susceptibilnost dobio istovetan izraz kao 2.25, tj. Kiriјеva zavisnost. Iako bi, u sličnoj masi uzorka, koncentracija superparamagnetnih čestica tipično bila nekoliko hiljada puta manja od tipičnih koncentracija paramagnetnih jona, zbog kvadratne zavisnosti susceptibilnosti od magnetnog momenta u formuli 2.25, dobilo bi se da superparamagnetni uzorak ima susceptibilnost koja je hiljadama puta veća nego kod tipičnih paramagnetika, otkuda i potiče naziv superparamagnetizam.

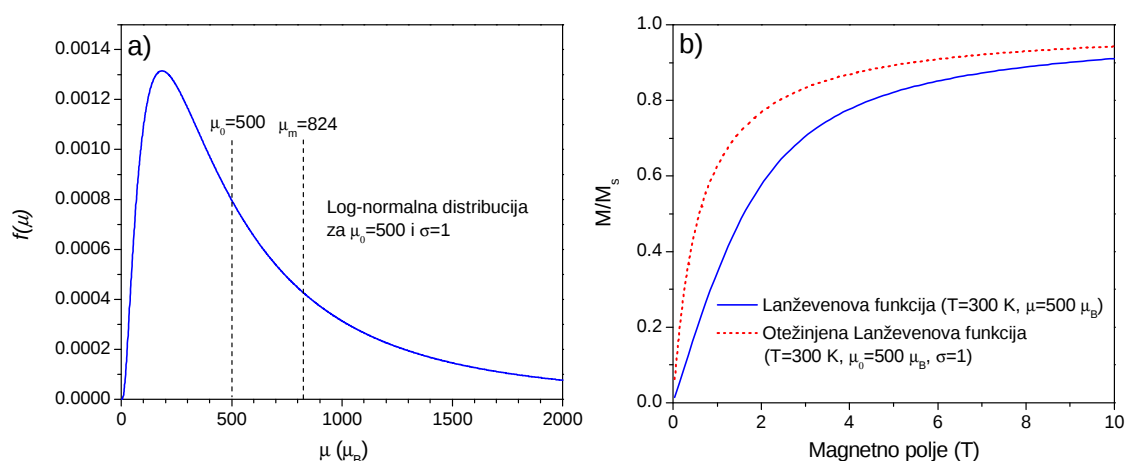
Za razliku od običnih paramagnetika, gde magnetni joni tipično imaju isti moment, kod superparamagnetika se mora uzeti u obzir da se uzorak sastoji od nanočestica različitih dimenzija i momenata, tj. da postoji neka distribucija čestica. U tom slučaju se magnetizacija superparamagnetnog uzorka može opisati tzv. otežinjenom Lanževenovom funkcijom, korišćenjem izraza

$$M(H, T) = Ms \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.41)$$

gde je $f(\mu)$ funkcija koja opisuje distribuciju čestica. Kod nanočestičnih sistema se raspodela čestica najčešće može opisati tzv. log-normalnom raspodelom

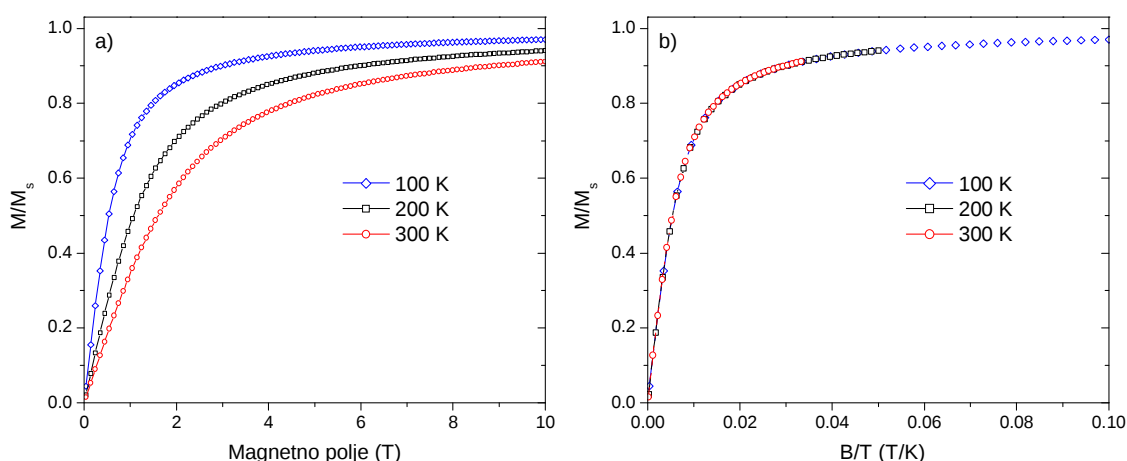
$$f(\mu) = \frac{1}{\mu \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\ln^2(\frac{\mu}{\mu_0})}{2\sigma^2}} \quad (2.42)$$

gde je σ širina distribucije, a μ_0 je medijan distribucije koji predstavlja vrednost od koje 50% čestica ima veći moment a 50% manji, i koji je sa srednjim magnetnim momentom μ_m (koji predstavlja aritmetičku sredinu) povezan kao $\mu_m = \mu_0 e^{\sigma^2/2}$.



Slika 2.17: a) Primer log-normalne distribucije. Isprekidanim linijama su označeni medijan μ_0 i srednji magnetni moment μ_m . b) Primer Lanževenove i otežinjene Lanževenove funkcije.

Kao i u slučaju individualnih paramagnetnih jona, zavisnost magnetizacije od Lanževenove funkcije (koja se parametrizuje odnosom H/T), znači da će se i kod superparamagnetika krive $M(H)$ merene na različitim temperaturama T , međusobno preklapati na istoj krivi ako se prikažu kao zavisnost M/M_s u funkciji od H/T (ili ekvivalentno B/T), što može da posluži kao indikator postojanja superparamagnetizma. U realnim sistemima ipak može doći do odstupanja od Lanževenove zavisnosti i ovakvog preklapanja, usled različitih faktora kao što je recimo magnetna interakcija između čestica.

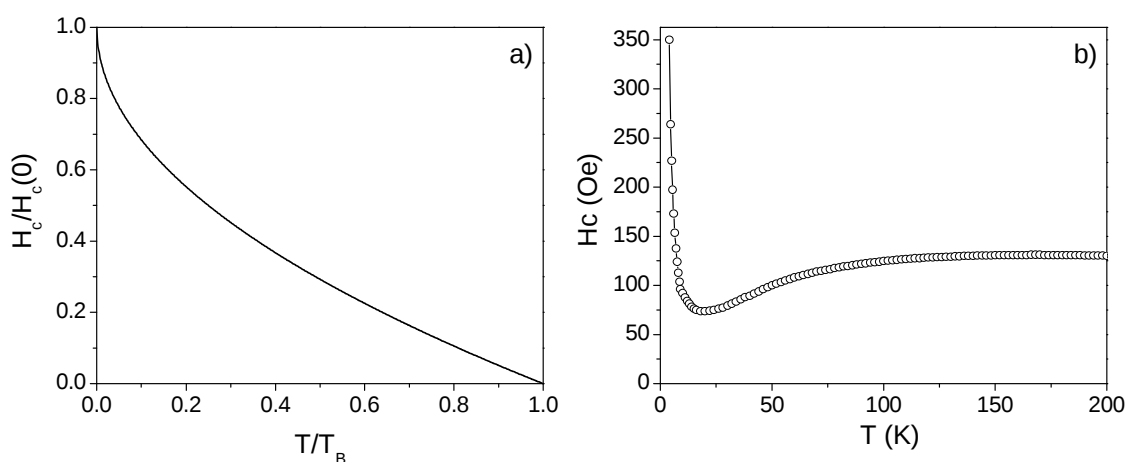


Slika 2.18: a) Lanževenove funkcije za nekoliko temperatura. b) Lanževenove funkcije skalirane u zavisnosti od odnosa magnetnog polja i temperature, B/T .

Pošto je u superparamagnetnom režimu $k_B T \gg KV$, to je uticaj kristalne anizotropije tada zanemarljiv, što dovodi to toga da krive magnetizacije superparamagnetika nemaju histerezis, tj. koercitivno polje H_c je nula, što predstavlja još jedan ključni indikator superparamagnetizma. S druge strane, superparamagnetne čestice na temperaturi $T=0$ K su zapravo opisane Stoner-Volfartovim modelom, za koji je karakterističan vrlo izražen histerezis. Zbog toga, sa snižavanjem temperature ispod T_B , u blokiranom stanju, histerezis se pojavljuje i raste kao^{24, 28}

$$H_c = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (2.43)$$

što je prikazano na slici 2.19a. U realnim sistemima, usled postojanja distribucije dimenzija čestica, a time i distribucije njihovih temperatura blokiranja, tipično ponašanje koercitivnosti je kao na slici 2.19b.



Slika 2.19: a) Teorijsko ponašanje koercitivnosti superparamagnetnih čestica ispod temperature blokiranja T_B . (Adaptirano iz ref.²⁴). b) Eksperimentalno ponašanje koercitivnosti superparamagnetnih čestica. (Adaptirano iz ref.²⁸).

2.14 ZFC i FC krive

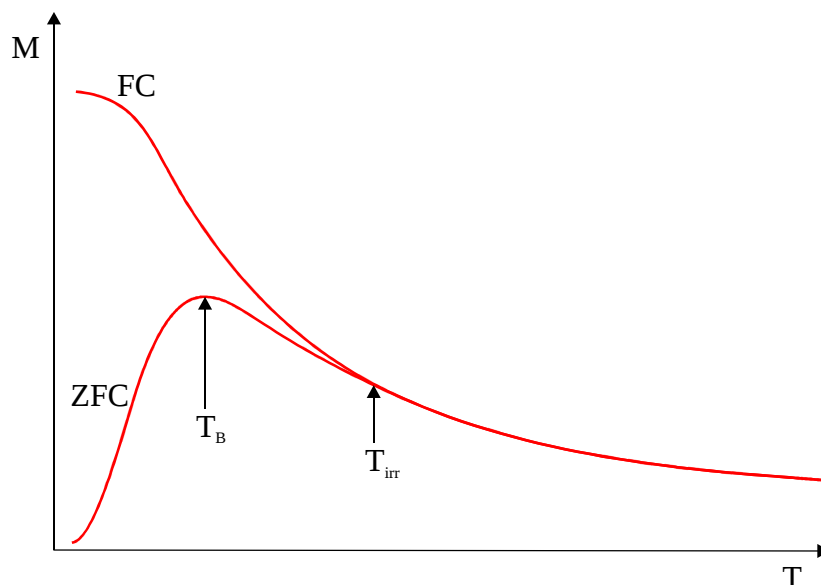
Važan metod za dobijanje informacija o sistemu superparamagnetnih čestica, i uopšte o feromagnetnim nanočestičnim sistemima, su tzv. ZFC-FC merenja, čiji nazivi predstavljaju skraćenice punih naziva na engleskom jeziku, *zero field cooling* (hlađenje pri nultom magnetnom polju) i *field cooling* (hlađenje u magnetnom polju). Procedura merenja ZFC-FC krivih je sledeća:

a) ZFC: Procedura počinje sa uzorkom na temperaturi znatno iznad T_B (da bi se osiguralo da je uzorak termalizovan i relaksiran) i u nultom magnetnom polju. Uzorak se u nultom magnetnom polju hladi do neke željene startne temperature, koja mora biti znatno ispod T_B . Na uzorak se primenjuje neko malo magnetno polje (tipično 1-50 mT, ili u CGS jedinicama, 10-500 Oe), i meri se ZFC kriva kao zavisnost $M(T)$ magnetizacije od temperature pri zagrevanju uzorka do neke željene temperature znatno iznad T_B .

b) FC: Polazeći od neke temperature znatno iznad T_B , i primenivši malo magnetno polje (isto kao za ZFC krivu), meri se kriva $M(T)$ pri hlađenju uzorka do neke željene temperature znatno ispod T_B . Alternativno, ukoliko postoje neki tehnički razlozi koji onemogućavaju merenje tokom procesa hlađenja, uzorak se može ohladiti u zadatom polju do željene startne temperature znatno manje od T_B , a zatim, i dalje u istom magnetnom polju, snimiti $M(T)$ kriva pri porastu temperature.²⁹

Obzirom da ZFC-FC krive zavise od relaksacionih procesa a time i anizotropne barijere, primenjeno magnetno polje treba da bude manje ili uporedivo sa poljem anizotropije (tj. energija magnetnog momenta μB manja ili uporediva sa energijom anizotropne barijere ΔE), inače će se veliki deo informacija o barijeri izgubiti. Brzina hlađenja i grejanja mora biti konstantna i ista pri merenju obe krive.

Na slici 2.20 prikazan je tipičan izgled ZFC-FC krivih za superparamagnetni sistem. ZFC i FC krive se razdvajaju na temperaturi ireverzibilnosti T_{irr} , ZFC kriva ima maksimum na temperaturi blokiranja T_B , a FC kriva leži iznad ZFC krive. Za razumevanje suštine ovih krivih, važno je imati na umu ponašanje energije nanočestice i anizotropne barijere prikazano na slici 2.16.



Slika 2.20: Tipičan izgled ZFC-FC krivih za sistem superparamagnetnih čestica. (Adaptirano iz ref.²⁹).

Prilikom ZFC merenja, polazi se sa temperature $T \gg T_B$ i $B=0$. U nultom polju, oba minimuma energije na slici 2.16 su na istom nivou, a toplotna energija $k_B T$ je mnogo veća od energije anizotropne barijere koja ih razdvaja, sistem je stanju termodinamičke ravnoteže, energijski nivoi koji odgovaraju stanjima spin-dole i spin-gore su podjednako popunjeni, i ukupna magnetizacija uzorka je nula. Kada se sistem ohladi na $T \ll T_B$, ova jednakost populacija se zadržava. Kada se primeni magnetno polje, dolazi do pomeranja energijskih nivoa koji odgovaraju orijentacijama momenata spin-dole i spin-gore za iznos $\pm \mu B$. Kada ne bi bilo anizotropne barijere, došlo bi do brzog uspostavljanja termodinamičke ravnoteže u skladu sa Bolcmanovom raspodelom, stanja spin-gore (u smeru polja) koja imaju nižu energiju bi bila populisanija od stanja spin-dole, i došlo bi do indukovanja magnetizacije u uzorku. Ovo zapravo predstavlja tipičan mehanizam uspostavljanja paramagnetizma opisan u poglavlju 2.6, iz koga bi sledila Kirijeva zavisnost, te bi na tako niskim temperaturama uspostavljena magnetizacija uzorka bila vrlo visoka. Međutim, usled postojanja anizotropne barijere, sistem ne može da uspostavi takvo stanje termodinamičke ravnoteže i preraspodela između spin-dole/spin-gore stanja se može uspostaviti samo kroz proces relaksacije preko barijere, koji je međutim na tako niskim temperaturama ($k_B T \ll KV$) vrlo spor.

Čestice su blokirane u svojim potencijalnim jamama, a populacija obe orijentacije spina ostaje manje-više podjednaka i posle uspostavljanja polja, te je ZFC kriva približno nula i nakon uključivanja magnetnog polja. Sa zagrevanjem uzorka, ovaj relaksacioni proces se eksponencijalno ubrzava i magnetizacija ZFC krive raste kako se sve više i više momenata poravnava pravcu magnetnog polja. Na temperaturi T_B ovaj proces ulazi u fazu ravnoteže ($k_B T_B \approx KV$), i nakon toga počinje da opada sledeći Kirijev zakon, te ZFC kriva ima maksimum na temperaturi blokiranja T_B .

Kod FC krive se pak polazi iz stanja $T \gg T_B$ i $B > 0$. Usled dejstva magnetnog polja energijski nivoi koji odgovaraju orijentacijama momenata spin-dole i spin-gore se takođe cepaju za iznos $\pm \mu B$, i pošto je sistem na temperaturi na kojoj je toplotna energija $k_B T$ mnogo veća od energije anizotropije, skoro momentalno se uspostavlja populacija ova dva nivoa u skladu sa Bolcmanovom raspodelom, te se spinovi usmeravaju u smeru magnetnog polja, tj. dešava se tipičan proces paramagnetizma. Sa snižavanjem temperature, magnetizacija raste sledeći Kirijevu zavisnost. Sa slike 2.20 se vidi da se ova Kirijeva zavisnost sledi i do temperatura nešto nižih od T_B , pošto je zbog prisustva magnetnog polja visina anizotropne barijere smanjena (kao što se može videti sa slike 2.16), te se relaksacija preko barijere može nastaviti i do nešto nižih temperatura. Međutim, sa snižavanjem temperature ispod T_B proces relaksacije se sve više usporava i konačno skoro potpuno zaustavlja; čestice su blokirane, proces depopulacije spin-dole orijentacije u korist spin-gore orijentacije se zaustavlja i magnetizacija uzorka više ne raste, a FC kriva ulazi u oblast stagnacije uočljive na najnižim temperaturama.

Ukoliko se nekoliko parova ZFC-FC krivih snimi u različitim poljima, primećuje se da se maksimum ZFC krive tj. T_B pomera ka nižim temperaturama, kao i da se ZFC kriva sve više približava FC krivi, i da pri nekom dovoljno jakom polju dolazi praktično do poklapanja ove dve krive. Do ovoga dolazi zbog toga što se energija anizotropne barijere smanjuje sa porastom polja, što prema formuli 2.39 znači i smanjivanje T_B za dati sistem čestica. Za dovoljno jako magnetno polje, barijera anizotropije će nestati, te će nestati i prepreka za relaksacione procese, i ZFC i FC kriva će postati međusobno slične, i sličnije Kirijevskoj zavisnosti i na niskim temperaturama. Ovo je i razlog zašto se ZFC-FC krive obično snimaju u relativno malim magnetnim poljima, ne većim od polja anizotropije čestica.

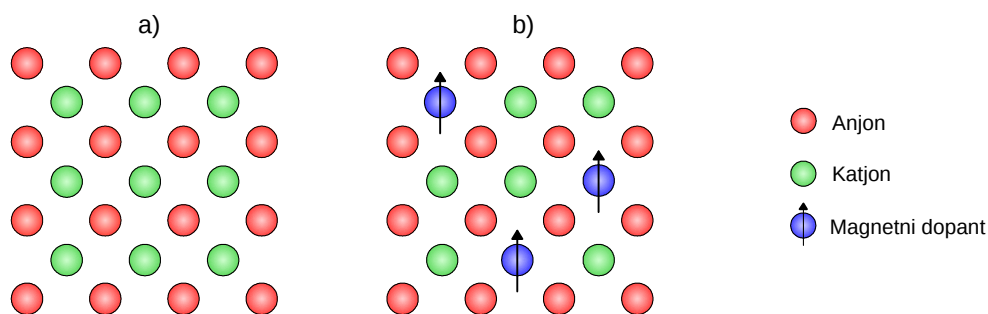
Širina maksimuma ZFC krive je korelisana sa širinom distribucije momenata (dimenzija) čestica u sistemu. Kada bi sve čestice imale isti magnetni moment, sve čestice bi imale istu T_B , i ZFC kriva bi imala oštar maksimum na T_B i nagli pad na nulu ispod nje. Međutim, zbog postojanja raspodele, različite čestice imaju različite T_B , što dovodi do širenja maksimuma, a sama T_B određena iz maksimuma ZFC krive predstavlja temperaturu na kojoj najveći broj čestica ulazi u blokirano stanje. Usled postojanja distribucije, ZFC i FC krive se razdvajaju na temperaturi ireverzibilnosti T_{irr} višoj od T_B . Na toj temperaturi neke čestice (tj. one najveće, sa najvećom T_B prema formuli 2.39), počinju da ulaze u blokirano stanje. Što je distribucija čestica šira to se T_B i T_{irr} više razlikuju. Na kraju treba reći da je merenje ZFC i FC krivih uobičajeno i kod drugih sistema u kojima su prisutni relaksacioni ili neravnotežni procesi, kao što su npr. spinska stakla.

3. Razređeni magnetni poluprovodnici i oksidi

3.1 Istorijski pregled

Istraživanje magnetnih poluprovodnika je započelo još šezdesetih godina prošlog veka, otkrićem feromagnetizma u EuO ($T_C=77$ K),³⁰ i ostalim europijum halkogenidima oblika EuX (X=O, S, Se, Te),³¹ a potom i hrom-halkogenidnim spinelima oblika ACr_2X_4 (A=Cd, Zn, Hg, X=S, Se) sa T_C i do 142 K.^{32, 33} Pored toga što su imali niske Kirijeve temperature, ovi sistemi su bili i teški za sintezu i dopiranje, ali su ipak poslužili kao važni inicijalni test sistemi, na kojima su principijelno demonstrirani efekti kao što je spinska polarizacija ili filtriranje. Međutim, kristalna struktura ovih sistema je nekompatibilna sa komercijalno korišćenim poluprovodnicima kao što su Si ili GaAs, zbog čega su ti sistemi napušteni.

Dalja istraživanja su potom usmerena u pravcu razvoja razređenih magnetnih poluprovodnika (*diluted magnetic semiconductors-DMS*), koji predstavljaju konvencionalne poluprovodnike dopirane malom količinom (nekoliko procenata) magnetnih jona kao što su Mn, Co, Cr ili Fe (slika 3.1). Osamdesetih godina prošlog veka istraživanja su bila uglavnom usmerena na poluprovodnike tipa II-VI dopiranih manganom, kao što su CdMnSe, CdMnTe, HgMnTe, ZnMnSe, PbSnMnTe i drugi.³⁴ Dobra strana ovih sistema je bila visoka rastvorljivost Mn, koja može ići i do 60%. S druge strane, interakcija između Mn atoma je u njima predominantno antiferomagnetnog tipa, što je često dovodilo do pojave paramagnetizma, antiferomagnetizma ili spinskog stakla. Problem je bila i ekstremno niska $T_C < 5$ K, što je otežavalo rad i isključivalo bilo kakvu komercijalnu perspektivu.



Slika 3.1: Šematski prikaz nemagnetnog poluprovodnika (a) i razređenog magnetnog poluprovodnika (b). (Adaptirano iz ref.³⁵).

Fokus istraživanja se devedesetih godina prošlog veka pomerio na poluprovodnike tipa III-V dopiranih manganom, kao što su InMnAs ^{36, 37} i GaMnAs ^{35, 38}. Ova grupa poluprovodnika je široko korišćena u visokofrekventnoj elektronici i optoelektronskim uređajima. Za razliku od II-VI poluprovodnika, rastvorljivost prelaznih elemenata u III-V poluprovodnicima je vrlo niska, onemogućavajući inkorporaciju većih koncentracija dopanata. Međutim, razvoj neravnotežne niskotemperaturne epitaksije molekulskim snopom i pulsne laserske depozicije, kojima su uzorci sintetisani daleko izvan opsega termodinamičke ravnoteže, omogućena je sinteza homogenih uzoraka sa daleko većim sadržajem dopanata. Pri tome je otkriće FM u p-dopiranom GaMnAs ³⁵ bilo od posebnog značaja, pošto je GaAs široko izučavan sistem sa brojnim optoelektronskim primenama, a inicijalno ostvarena $T_C=110$ K pri 5% Mn je bila vrlo obećavajuća i inicirala je brojna istraživanja kojima je T_C podignuta na 185 K.³⁹

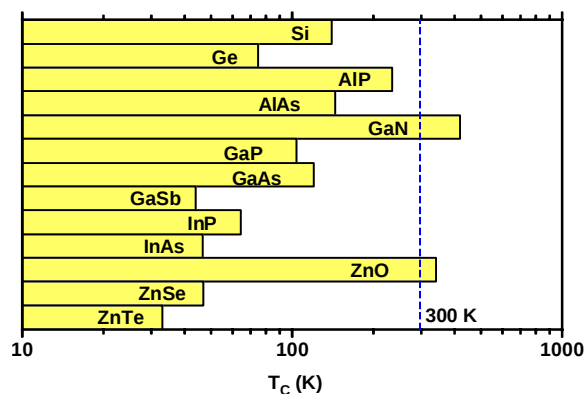
Feromagnetizam u II-VI i III-V sistemima se uspostavlja posredstvom slobodnih nosilaca,⁴⁰ i dosta dobro se može interpretirati na osnovu Zenerovog^{15, 41, 42}/RKKY modela, posebno u varijanti razvijenoj od strane Dietl-a i saradnika.² Mangan u ovim sistemima ima funkciju magnetnog jona, ali istovremeno i akceptora, dovodeći do stvaranja šupljina u valentnoj p -traci anjona. Kinetička p - d izmena između šupljina i d -elektrona mangana dovodi do AFM sprezanja spinova šupljina sa spinovima Mn, što efektivno dovodi do FM sprezanja između Mn spinova. Interakcija između slobodnih šupljina i Mn spinova se može tretirati Zenerovim modelom, i u slučaju poluprovodnika, zbog relativno male koncentracije slobodnih nosilaca se efektivno svodi na RKKY interakciju i može se tretirati u aproksimaciji srednjeg polja. Za niske koncentracije slobodnih nosilaca, znak RKKY je FM između magnetnih jona (AFM

između magnetnih jona i spinova slobodnih nosilaca), tj. opisuje se delom RKKY funkcije (slika 2.6) ispred prve nule funkcije, koja je zbog malih koncentracija nosilaca na mnogo većim rastojanjima od tipičnih rastojanja između magnetnih jona u DMS, te oscilatorni karakter RKKY interakcije ne dolazi do izražaja. U aproksimaciji srednjeg polja, može se dobiti da je T_C proporcionalna koncentraciji slobodnih nosilaca i koncentraciji magnetnih jona.⁴³

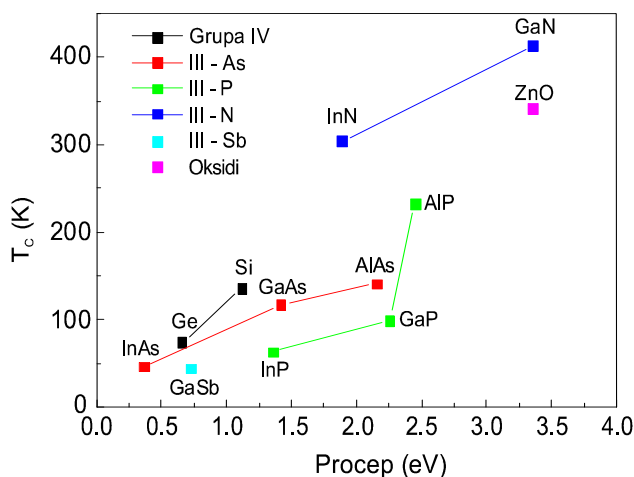
Jedan od možda najubedljivijih dokaza da se FM u ovim sistemima prenosi šupljinama potiče iz eksperimenata u kojima je InMnAs korišćen kao aktivni sloj u tranzistoru sa efektom polja.⁴⁴ Pri dovodenju napona na gejt, električno polje dovodi do promene koncentracije šupljina u InMnAs sloju, što dovodi do promene širine histerezisne krive i T_C , zavisno od primenjenog napona. Međutim, iako su slobodni nosioci opšte prihvaćeni kao osnov za pojavu FM kod ovih sistema, a Dietl-ov model pokazao značajnu prediktivnu moć, i dalje postoji puno nerazjašnjenih detalja i nastojanja za unapređenjem. Jedan od najznačajnijih pristupa u tom smeru je i model vezanog magnetnog polarona (*bound magnetic polaron-BMP*).⁴⁵ Prema ovom modelu, slobodni nosioci naelektrisanja su lokalizovani u oblast oko klastera magnetnih jona, pri čemu izmenska interakcija između jona i slobodnih nosilaca naelektrisanja polariše spin nosilaca, što pak dovodi do FM sprezanja između jona u klasteru i formiranja magnetnog polarona. Snižavanjem temperature, ovi polaroni ispod neke temperature T_C počinju da perkoliraju, uspostavljajući dugodometno FM uređenje. Ovaj model može recimo da objasni konkavnost magnetizacionih krivih u mnogim DMS sistemima sa malom koncentracijom slobodnih nosilaca.⁴³

Dietl i saradnici,² su na osnovu modifikovanog Zenerovog modela,^{15, 41, 42} koristeći realnu zonsku strukturu i spin-orbitno sprezanje, dali predviđanje da bi se za 5% manganom *p*-dopirani GaN i ZnO mogla očekivati T_C iznad 300 K (slika 3.2). Ovaj rad je izazvao pravu lavinu istraživanja FM u širokozonskim poluprovodnicima i oksidima. Matsumoto i saradnici³ 2001. otkrivaju FM na sobnoj temperaturi u Co-dopiranim tankim slojevima anataze TiO_2 . Započinje intenzivno istraživanje FM u razređenim magnetnim oksidima (*diluted magnetic oxides-DMO*), i ubrzo bivaju objavljeni brojni primeri FM u čitavom nizu oksida dopiranih prelaznim elementima, pri čemu T_C idu i preko 900 K.^{46, 47} Štaviše, otkriveno je da se FM može javiti i u nedopiranim tankim slojevima⁴ ili nanočesticama⁵ oksida. Ovo je bilo potpuno

neočekivano, obzirom da se magnetizam uvek povezivao sa prisustvom jona sa elektronima u nepopunjenim d (ili f) orbitalama, pa se ova pojava magnetizma u nedopiranim oksidima često naziva i d^0 magnetizmom.⁴⁸ Pokazuje se da se FM u DMO značajno razlikuje od FM u DMS: dok je u DMS on p -tipa, u DMO je on n -tipa, kao i da je povezan sa prisustvom vakancija, uglavnom kiseoničnih, a ne prisustvom slobodnih nosilaca. Takođe, vrlo je karakteristično da se FM kod DMO javlja samo kod nano-uzoraka (tankih slojeva ili nanočestica) i da se ne javlja kod voluminoznih uzoraka. Uzrok feromagnetizma kod DMO se i dalje istražuje, pri čemu tzv. mehanizam vezanih magnetnih polarona ili mehanizam transfera naelektrisanja deluju kao najizglednije mogućnosti.



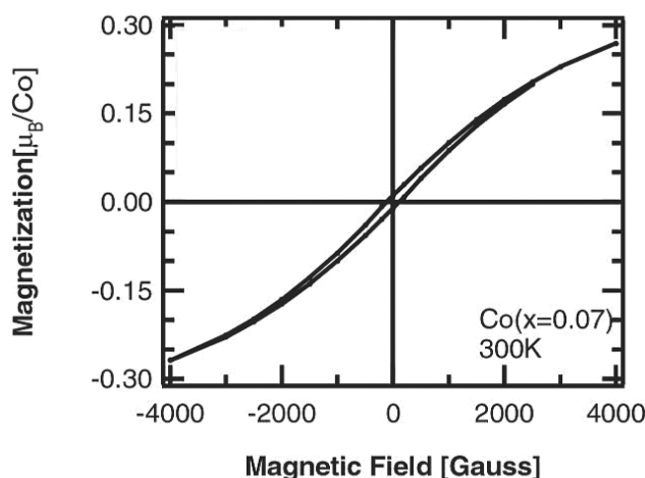
Slika 3.2: Predviđene Kirijeve temperature T_C za različite poluprovodnike dopirane sa 5% Mn. (Adaptirano iz ref.²).



Slika 3.3: Predviđene Kirijeve temperature T_C za poluprovodnike različitih familija, dopiranih sa 5% Mn, prikazane u zavisnosti od energijskog procepa. (Adaptirano iz ref.⁴⁹).

3.2 Razređeni magnetni oksidi

Ubrzo nakon predviđanja Dietl-a i saradnika² o mogućnosti FM u DMS i DMO na sobnoj temperaturi, započeta su intenzivna istraživanja FM u oksidima. Matsumoto i saradnici 2001. otkrivaju FM u 7% Co dopiranim tankim slojevima TiO_2 , sa T_C od preko 400 K (slika 3.4).⁵⁰ Ubrzo zatim, FM biva ustanovljen i u drugim oksidima kao što su ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Cu_2O , HfO_2 , CeO_2 , $(\text{In},\text{Sn})_2\text{O}_3$, sa T_C koje u nekim slučajevima idu i preko 900 K.^{46, 47}



Slika 3.4: Histerezisna petlja Co-dopiranih TiO_2 slojeva na sobnoj temperaturi, u kojima je po prvi put uočen FM u DMO.⁵⁰

Kada su se ovi rezultati pojavili, postojala je sumnja da bi FM ponašanje zapravo moglo poticati od sekundarnih faza, obzirom da su u prvo vreme uzorci najčešće dopirani elementima kao što su Co ili Fe. U nekim slučajevima FM je pripisan artefaktima pri merenju, ili čak kontaminaciji uzoraka usled rukovanja čeličnim pincetama.⁵¹ Međutim, nakon inicijalne skeptičnosti, postignuta je opšta saglasnost da je FM u DMO realan efekat. FM je detektovan u velikom broju oksida, od strane različitih grupa, dobijenih različitim postupcima. FM je dobijan za čitav niz dopanata kao što su Cr, Fe, Co, Mn, Ni, Cu, V ili Ti, od koji neki, kao što je V, ne samo da su nemagnetni već nemaju ni jednu poznatu FM oksidnu fazu. U nekim slučajevima, dobijeni magnetni moment po jonu dopanta je veći od maksimalno mogućeg za bilo koju metalnu ili oksidnu fazu dopanta.⁵² Takođe, u DMO su demonstrirani efekti kao što su modulacija magnetizacije putem električnog polja,⁵³ anomalni Holov efekat⁵⁴ ili tunelirajuća

magnetootpornost⁵⁵ koji se smatraju jakim potvrdama da je FM u ovim materijalima zaista njihovo inherentno svojstvo, a ne posledica postojanja stranih faza.

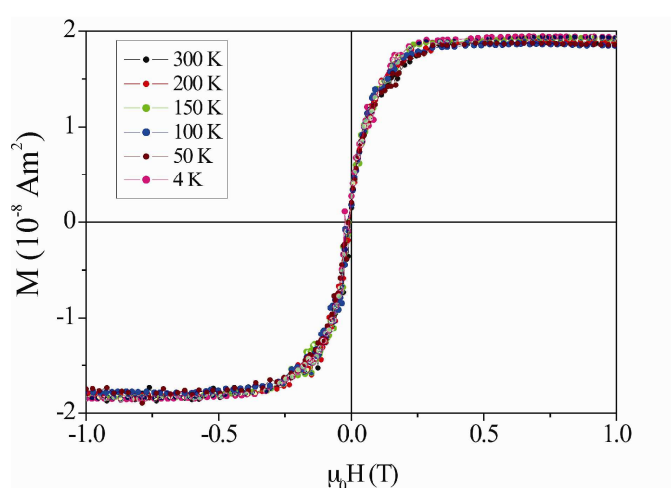
Tabela 3.1: Neki razređeni magnetni oksidi^{46, 47}

Materijal	E_g (eV)	Dopant	Moment po jonu dopanta (μ_B)	T_C (K)
TiO ₂	3.2	V – 5%	4.2	>400
		Co – 1–2%	0.3	>300
		Co – 7%	1.4	>650
		Fe – 2%	2.4	300
SnO ₂	3.5	Fe – 5%	1.8	610
ZnO	3.3	Co – 5%	7.5	650
		V – 15%	0.5	>350
		Mn – 2.2%	0.16	>300
		5%Fe+1%Cu	0.75	550
		Co – 10%	2.0	280–300
		Ni – 0.9%	0.06	>300
Cu ₂ O	2.0	Co – 5%, Al – 0.5%	0.2	>300
		Mn – 0.3%	0.6	>300
In ₂ O ₃	3.7	Fe – 5%	1.4	>600
		Cr – 2%	1.5	900
(In _{1-x} Sn _x) ₂ O ₃	3.5	Mn – 5%	0.8	>400
CeO ₂	3.4	Co – 3%	6.0	~800
HfO ₂	5.8	nedopiran	0.15	>500
(LaSr)TiO ₃	-	Co – 2%	3.0	>400

Dalja istraživanja su pokazala da je FM u DMO po mnogo čemu atipičan i da se razlikuju od FM u DMS. U tom smislu Dietl-ova teorija, iako je njeno predviđanje o pojavi visokotemperaturnog FM u oksidima potvrđeno, s druge strane se pokazala kao neadekvatna za objašnjenje FM u novootkrivenim DMO, obzirom da se zasniva na pretpostavci prisustva velike ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) koncentracije šupljina, dok je većina DMO *n*-tipa, najčešće sa vrlo niskom koncentracijom slobodnih nosilaca, ili su pak izolatori.

Vrlo karakteristično za FM u DMO je da se javlja samo kod nano-uzoraka u obliku tankih slojeva ili nanočestica. Analogni voluminozni (*bulk*) uzorci, kao i nanouzorci koji su dobro kristalizirali i slobodni od defekata i vakancija, pokazuju samo dijamagnetizam ili paramagnetizam. FM se javlja i pri koncentracijama od svega nekoliko procenata dopanta, pa čak i kod nedopiranih uzoraka. Srednji magnetni moment

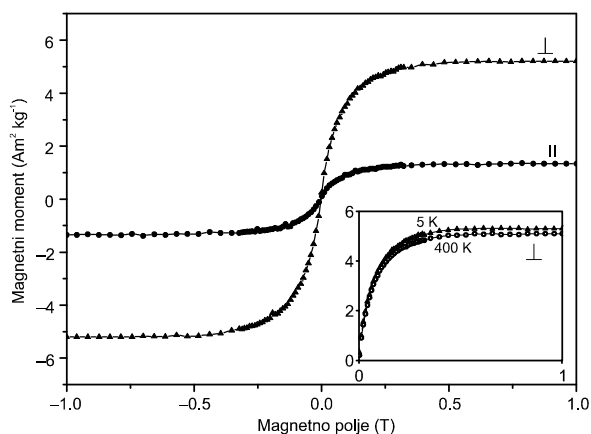
po jonu dopanta, za male koncentracije dopanta se približava vrednostima momenta izolovanih jona, i tipično pokazuje tendenciju smanjivanja pri većim koncentracijama dopanta. U nekim slučajevima, izmereni magnetni moment po jonu je i veći od maksimalnog momenta koji se može očekivati za izolovane jone dopanta. U prvom takvom zabeleženom slučaju, Ogale i saradnici⁵² su detektovali moment od $7.5 \mu_B$ po jonu u 5% Co dopiranom SnO_2 , što je znatno više od $1.67 \mu_B$ za metalni kobalt. Detektovane su čak i veće vrednosti magnetnog momenta po jonu, od $20 \mu_B$ u 0.3% Mn dopiranom SnO_2 ,⁵⁶ ili čak $30 \mu_B$ u 0.5% Co dopiranom HfO_2 ,⁵⁷ što sa jedne strane dokazuje da FM ne potiče od metalnih ili oksidnih klastera, a sa druge strane pokazuje da ne potiče sav magnetni moment od momenata jona dopanta, već i od nekih drugih izvora, kao što su npr. defekti. Treba napomenuti da se ove vrednosti odnose na tanke slojeve, i da nanočestice tipično pokazuju znatno manje vrednosti.⁵⁸ Kod tankih slojeva, ukupni magnetni moment praktično ne zavisi od debljine sloja, već samo od površine sloja, i tipično iznosi nekoliko stotina μ_B po nm^2 sloja. Takođe, postoji i vrlo izražena anizotropija saturacionog momenta pri merenjima sa poljem paralelnim i ortogonalnim na površinu sloja, što nije odlika uobičajenih feromagnetika. Izmereni magnetni moment sloja može biti i tri puta veći kada je polje ortogonalno na sloj nego kada je paralelno sloju.^{48, 59} Magnetizacione krive su često anhisteretične, ili pokazuju malu remanentnu magnetizaciju (5–10% od saturacione magnetizacije) i koercitivno polje reda 10 mT.⁴⁶ Takođe, magnetizacione krive su praktično nezavisne od temperature (slika 3.5).



Slika 3.5: Magnetizacione krive indijum-kalaj oksidnih tankih slojeva dopiranih sa 5% Mn na različitim temperaturama.⁵⁹

Kirijeve temperature kod DMO su znatno iznad sobne temperature, i tipično ne zavise od koncentracije dopanta, što je recimo u drastičnoj suprotnosti sa ponašanjem FM kod DMS. Treba napomenuti i da se T_C dosta retko mere. Razlozi su s jedne strane tehničke prirode, kao što je ograničen opseg rada magnetometara koji je najčešće ispod 400 K, smanjena osetljivost SQUID magnetometara u slučaju visokotemperaturnih merenja, ili pak nepostojanje adekvatnih nosača uzoraka na visokim temperaturama. S druge strane, zagrevanje uzoraka dovodi do promene sadržaja i distribucije defekata ili vakancija, ili rasta nanočestica, što suštinski menja svojstva samog uzorka.

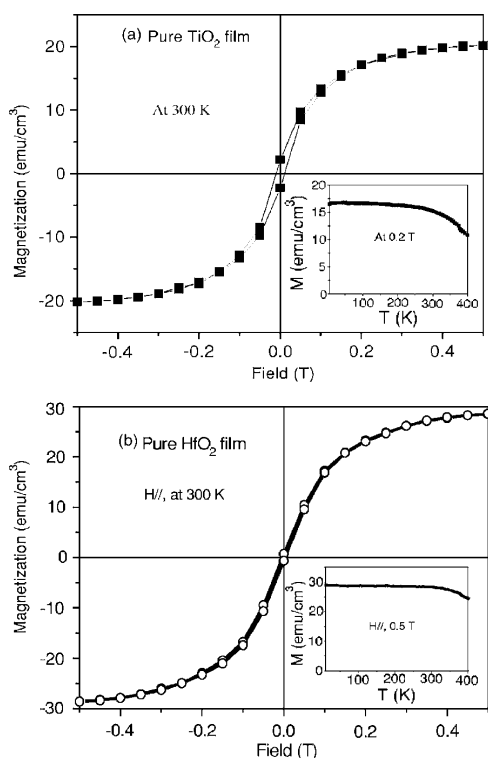
Osobine DMO uzoraka iste nominalne kompozicije u velikoj meri variraju u zavisnosti od metode dobijanja, ili kod uzoraka dobijenih istom metodom od različitih autora, ili čak od sinteze do sinteze kod istih autora. Male nekontrolabilne varijacije u uslovima sinteze često dovode do značajnih varijacija u osobinama krajnjih uzorka, pa čak i do pojave ili odsustva FM. Ovo dovodi do toga da je najčešće teško direktno porediti rezultate dobijene od strane različitih grupa istraživača. Takođe je primećeno da u nekim slučajevima, dobijeni magnetni moment uzorka ima tendenciju opadanja tokom perioda od nekoliko nedelja ili meseci.



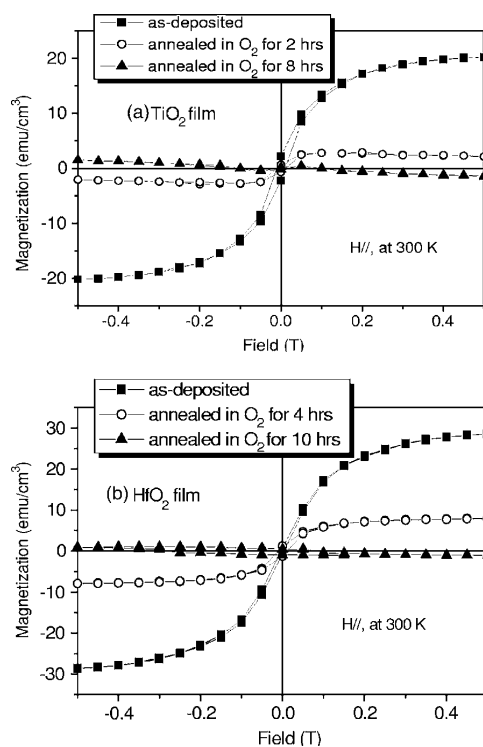
Slika 3.6: Magnetizacione krive nedopiranog tankog sloja HfO_2 . Može se uočiti izrazita anizotropija pri merenjima sa poljem paralelnim i ortogonalnim sloju. Umetak: Uzorak pokazuje vrlo malu promenu magnetnih krivih pri promeni temperature. (Adaptirano iz ref.⁴).

Ono što je posebno iznenađujuće, je da se FM javlja ne samo kod DMO dopiranih malim količinama primesa, već čak i kod nedopiranih nanouzoraka. Ovaj efekat je prvo uočen kod nedopiranih tankih slojeva HfO_2 (slika 3.6).^{4, 57} Zapaženi

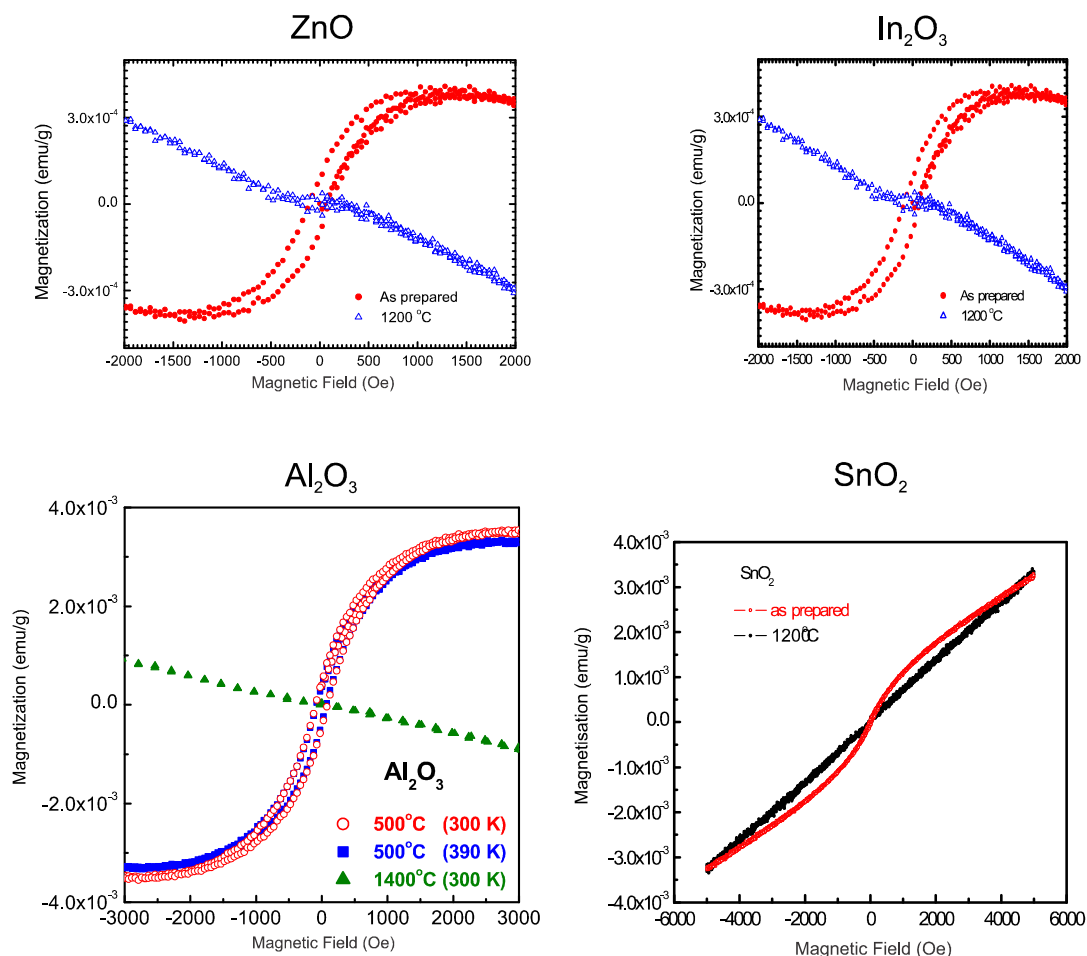
magnetni moment je bio oko $0.15 \mu_B$ po jediničnoj formuli, T_C preko 500 K, uz vrlo malu koercitivnost od 5 mT i vrlo izraženu anizotropnost u zavisnosti od orijentacije magnetnog polja u odnosu na površinu sloja. Ovo je bio rezultat bez presedana, pošto nikada ranije magnetizam nije bio zapažen u oksidima u kojima joni imaju potpuno zatvorene ljuske kao što su Hf^{4+} (konfiguracija $[Xe]4f^{14}$) i O^{2-} (konfiguracija $[Ne]$). FM je potom nađen i u drugim nedopiranim tankim slojevima oksida kao što su TiO_2 , HfO_2 , i In_2O_3 .⁶⁰ Štaviše, nađen je i nanočesticama čitavog niza nedopiranih oksida kao što su CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , ili SnO_2 .⁵ U svim ovim slučajevima, oksidni uzorci su dijamagnetni u svom uobičajenom voluminoznom stanju, a FM pokazuju samo u nanofazi. Takođe, pokazuje se da se FM u njima može drastično smanjiti pri odgrevanju u kiseoniku, a ponovo indukovati odgrevanjem u vakuumu ili redukcionoj atmosferi kao što je H_2 , što ukazuje na značaj kiseoničnih vakancija i defekata uopšte.



Slika 3.7: Magnetizacione krive za tanke slojeve TiO_2 i HfO_2 . U umecima je data temperaturna zavisnost magnetizacije.⁶⁰



Slika 3.8: Magnetizacione krive za tanke slojeve TiO_2 i HfO_2 nakon tretmana u kiseoniku. Odgrevanjem, FM u filmovima nestaje.⁶⁰

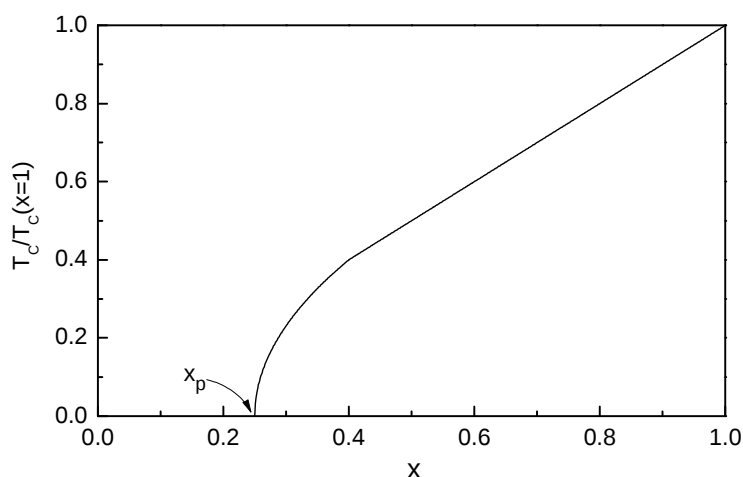


Slika 3.9: Magnetizacione krive različitih oksida u nanočestičnom obliku. FM iščezava kod uzoraka odgrevanih na visokoj temperaturi u vazduhu. (Adaptirano iz ref.⁵).

Pojava FM u nedopiranim oksidima se često naziva d^0 feromagnetizmom, što naglašava njegovu atipičnost.⁴⁸ U svim klasičnim manifestacijama FM je bio povezan sa d^n elektronima smeštenim u delimično popunjenim d ljuskama (ili pak f^n elektronima u f ljuskama), tako da oznaka d^0 ukazuje da se FM javlja u sistemima u kojima joni imaju potpuno prazne ljuske. Pored nedopiranih magnetnih oksida, u ovu klasu spadaju i drugi materijali, kao što su nitridi (GaN ili AlN), heksaboridi (AB_6 , $A = Ca, Ba, Sr$), nanočestice plemenitih metala obloženih organskim i polimernim jedinjenjima, ugljenik i njegove alotropske modifikacije, različita organska jedinjenja, pa čak i silicijum tretiran Si/Ar jonima ili neutronima.^{46, 48}

FM u DMO se javlja pri koncentracijama dopanata i od svega nekoliko procenata, daleko ispod perkolacionog praga za sprezanje preko najbližih suseda, što predstavlja veliki izazov za razumevanje FM. U oksidima, FM se tipično ostvaruje

posredstvom superizmenske interakcije ili preko mehanizma dvostruke izmene, koje ne mogu da uspostave dugodometno magnetno uređenje ukoliko je koncentracija magnetnih jona ispod perkolacionog praga x_p . Vrednost x_p je približno $2/z$, gde je z katjonski koordinacioni broj. Zavisno od kristalne strukture, z je između 6 i 12, a x_p između 17 i 33%, dok je kod DMO koncentracija magnetnih katjona tipično znatno ispod 10%, tako da je nemoguće ostvariti klasičnu magnetnu perkolaciju. U teorijama razređenih magnetnih sistema, T_C zavisi od koncentracije dopanta tipično kao x ili $x^{1/2}$, tako da T_C znatno iznad sobne temperature, u oksidu koji sadrži recimo $x=5\%$, implicira izmenschu interakciju koja je jača nego u bilo kom poznatom feromagnetiku. Takođe, srednji magnetni moment po magnetnom katjonu u feromagnetnim superizmenskim sistemima retko kada prelazi jedan Borov magneton, dok je kod DMO često zapažen mnogo veći odnos. Dvostruka izmena može da uspostavi FM sa znatnim magnetnim momentima po jonu, ali uslovi neophodni za njeno funkcionisanje, kao što su postojanje pokretnih elektrona i mešane valence magnetnih katjona, najčešće nisu ispunjeni.⁶¹ Većina DMO imaju nisku koncentraciju slobodnih nosilaca, ili su pak izraziti izolatori (kao npr. Co-dopirani anataze TiO_2 ^{53, 62}), te ni FM izmena preko slobodnih nosilaca ne može biti opšte objašnjenje.⁶³



Slika 3.10: Šematski prikaz očekivane promene Kirijeve temperature T_C u zavisnosti od koncentracije magnetnog dopanta x , u slučaju superizmenske interakcije. Ispod perkolacionog limita x_p , FM uređenje nije moguće. (Adaptirano iz ref.⁵⁹).

Dosadašnja istraživanja jasno pokazuju da voluminozni DMO uzorci, kao i vrlo pravilno iskristalizirani tanki slojevi, slobodni od defekata, pokazuju samo

paramagnetizam koji je očekivan u slučaju dopiranja oksida ispod perkolacionog praga. Postoji puno rezultata koji ukazuju na to da je FM u DMO povezan sa defektima i/ili vakancijama (pre svega kiseoničnim).⁴⁶ Istraživanja u kojima su uzorci tretirani u redukcionoj ili oksidacionoj atmosferi ili pak vakuumu/kiseoniku tipično pokazuju reverzibilnu pojavu/nestanak FM. Na primer, nađeno je da odgrevanje Co-dopiranih tankih slojeva ZnO u vakuumu, što dovodi do kreiranja kiseoničnih vakancija, dovodi do povećanja magnetizacije; s druge strane odgrevanje u vazduhu, što dovodi do difuzije kiseonika u sloj i smanjenja koncentracije kiseoničnih vakancija, pak dovodi do smanjenja magnetizacije.⁶⁴ Slično, u radu Sundaresan-a i saradnika,⁵ odgrevanje nanočestičnih oksida u vazduhu ili kiseoniku dovodi do uništenja FM i pojave samo dijamagnetizma. U drugim istraživanjima, sukcesivno odgrevanje ZnO u Zn pari odnosno kiseoniku dovodi do pojave ili nestanka FM.^{65, 66} S druge strane, istraživanja koja su se bavila povezivanjem FM sa koncentracijom slobodnih nosilaca naelektrisanja su mnogo nejasnija: dok neka pokazuju da nema korelacije FM i koncentracije slobodnih nosilaca, druga pak sugerišu da možda postoji veza.⁴⁷ Poslednjih godina, sve veći je broj radova koji se bave DFT (*density functional theory*) simulacijama, koje predstavljaju dosta efikasno oruđe za proučavanje različitih defekata i vakancija, pokazujući da oni zaista mogu da budu uzrok FM u DMO.^{46, 47}

Uzrok FM u DMO je predmet intenzivnih istraživanja. Prvobitni pokušaji objašnjenja su bili zasnovani na analogiji sa DMS, tj. modelima koji su bazirani na slobodnim nosiocima kao prenosnicima magnetne interakcija, kao što su RKKY ili Zener-ov odnosno Dietl-ov model, međutim, oni se sada uglavnom smatraju neadekvatnim, pre svega zbog inherentne potrebe za visokom koncentracijom slobodnih nosilaca, što nije zajednička karakteristika DMO. S druge strane, zajednička karakteristika DMO jesu defekti, pre svega kiseonični, za koje se iznova pokazuje da dominantno utiču na FM u DMO, te aktuelni modeli imaju vakancije u svojoj osnovi. Najčešće korišćeni model za (kvalitativno) objašnjenje je tzv. model vezanih magnetnih polarona, kao i model transfera naelektrisanja.

3.4 Model vezanog magnetnog polarona

Najčešće korišćeni model za objašnjenje FM u DMO je model vezanog magnetnog polarona (*bound magnetic polaron-BMP*), koji su predložili Coey i saradnici.⁶⁷ Važna karakteristika ovog modela je da on ne zahteva prisustvo slobodnih elektrona, niti velike koncentracije magnetnih dopanata, i inherentno se oslanja na prisustvo defekata kao što su vakancije. Prema ovom modelu, FM interakcija između magnetnih jona se prenosi preko lokalizovanih donorskih elektrona, koji se sprežu sa spinovima magnetnih jona i formiraju magnetne polarone između koji se javlja perkolacija.

Opšta formula oksida se može prikazati u obliku

$$(A_{1-x}M_x)(O\Box_\delta)_n \quad (3.1)$$

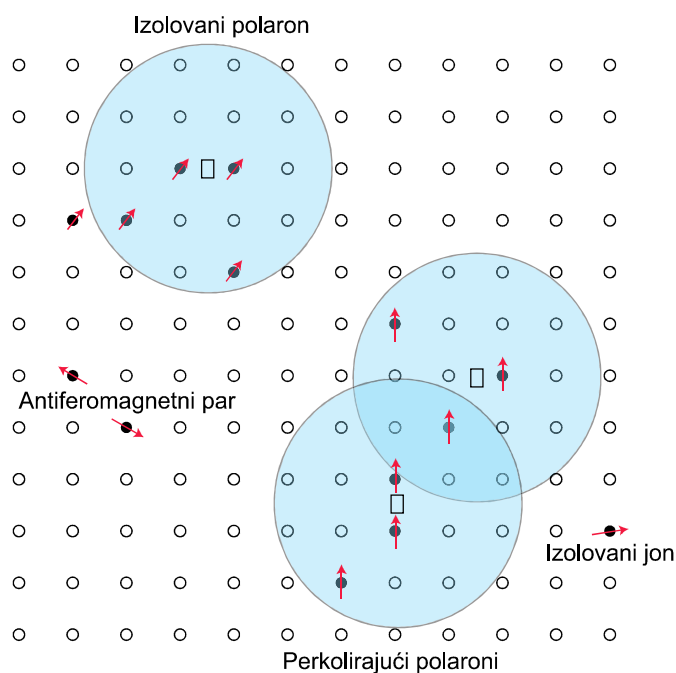
gde je A nemagnetni katjon, M magnetni katjon, O kiseonik, $\Box$ označava donorski defekt, a n je 1 ili 2. Elektron povezan sa donorskim defektom (tipično kiseonična vakancija, ili eventualno intersticijalni katjon), će biti zarobljen u vodoniku-nalik orbitali oko defekta. Poluprečnik ove orbitale je dat sa

$$r_H = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0 = \gamma a_0 \quad (3.2)$$

gde je ε visokofrekventna dielektrična konstanta, m je masa elektrona, m^* je efektivna masa donorskog elektrona u materijalu, a_0 Borov poluprečnik (53 pm). Sa porastom koncentracije defekata, ove orbitale počinju da se preklapaju, formirajući primesnu traku (*impurity band*). Zbog tipično visoke dielektrične konstante i smanjene efektivne mase elektrona u oksidima, poluprečnik ovih orbitala je dovoljno veliki da obuhvata veći broj magnetnih katjona (slika 3.11). Interakcija između elektrona u vodoniku-nalik orbitalama i spinova magnetnih katjona može biti FM ili AFM, međutim u oba slučaja to posredno dovodi do FM interakcije između spinova magnetnih katjona obuhvaćenih tom orbitalom, što predstavlja magnetni polaron. Porastom koncentracije defekata (a time i polarona), u nekom trenutku se dostiže perkolacioni prag polarona δ_p , pri kome dolazi do njihovog kontinualnog preklapanja, i uspostavljanja dugodometnog FM uređenja u uzorku.

Tabela 3.2. Parametri za neke okside: ε -visokofrekventna dielektrična konstanta, m^* -efektivna masa elektrona, $\gamma = \varepsilon(m/m^*)$, r_H -polaronski poluprečnik, δ_p -polaronski perkolacioni prag, x_p -katjonski perkolacioni prag.⁶⁷

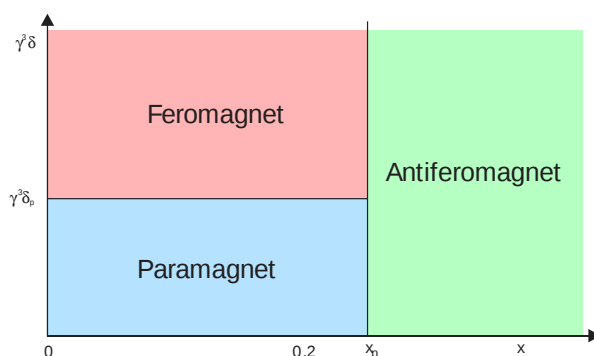
Materijal	ε	m^*/m	γ	r_H (nm)	δ_p (10^{-2})	x_p
ZnO	4.0	0.28	14	0.76	0.15	0.18
TiO ₂	9.0	1.0	9	0.48	0.59	0.25
SnO ₂	3.9	0.24	16	0.86	0.1	0.25
CeO ₂	4.0	0.3	13	0.71	0.2	0.25



Slika 3.11: Šematski prikaz magnetnih polarona. Donorski elektron u vodoniku-nalik orbitali (veliki krugovi) dovodi do FM sprežanja spinova magnetnih katjona sa kojima se preklapa i formiranja magnetnih polarona. Međusobno preklapanje magnetnih polarona dovodi do dugodometnog FM sprežanja. Mali otvoreni kružići predstavljaju nemagnetne katjone. Anjoni kiseonika nisu prikazani, dok kvadratići predstavljaju kiseonične vakancije. (Adaptirano iz ref.⁶⁷).

Pored polaronskog perkolacionog praga, važan je i katjonski perkolacioni prag x_p , koji nastaje kad koncentracija magnetnih katjona postane dovoljna za superizmensku interakciju između katjona posredstvom kiseoničnih anjona. Ta dva praga predstavljaju glavne graničnike magnetnog faznog dijagrama prikazanog na slici 3.12. FM se javlja

ako je koncentracija polarona $\delta > \delta_p$, a koncentracija magnetnih katjona $x < x_p$. Ukoliko je $\delta < \delta_p$ (uz $x < x_p$), koncentracija magnetnih polarona je nedovoljna za njihovu FM perkolaciju, i oni pokazuju samo paramagnetno ponašanje. Ukoliko je $x > x_p$, superizmenska interakcija između magnetnih katjona dovodi do antiferomagnetizma; u slučaju $x < x_p$ superizmenska AFM interakcija ne može da uspostavi dugodometno AFM uređenje, već može da deluje najviše na nivou izolovanih klastera međusobno bliskih magnetnih katjona.



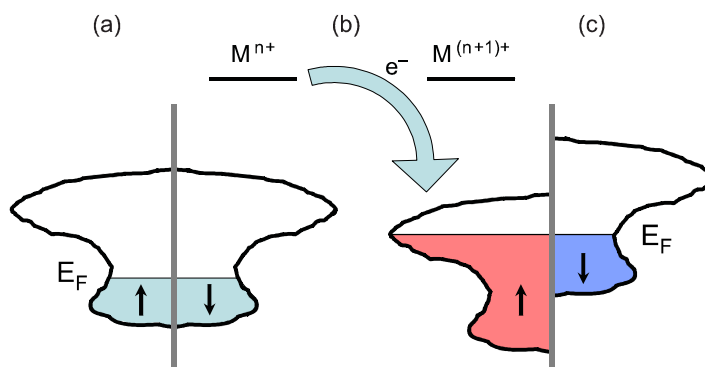
Slika 3.12: Magnetni fazni dijagram DMO prema BMP modelu. δ_p i x_p označavaju perkolacioni prag za polarone odnosno magnetne katjone. (Adaptirano iz ref.⁶⁷).

Specijalna potkategorija BMP modela je tzv. izmena preko F-centara (*F-center exchange, FCE*). FCE mehanizam su Coey i saradnici prvobitno predložili da bi objasnili FM u Fe-dopiranim SnO_2 tankim slojevima.⁶⁸ Prema ovom mehanizmu, elektron zarobljen na kiseoničnoj vakanciji (tzv. F-centar), gradi orbitalu koja se preklapa sa d orbitalama susednih magnetnih katjona. Spin elektrona u ovoj orbitali se AFM spreže sa spinovima susednih magnetnih katjona, efektivno dovodeći do FM sprezanja između samih katjona. Postoje zapravo tri moguća stanja u kojoj se može nalaziti vakancija: F^{2+} centar bez zarobljenih elektrona, F^+ centar sa jednim zarobljenim elektronom, i F^0 centar sa dva zarobljena elektrona. F^0 centar se nalazi u singletnom ($S=0$) stanju i formira plitki primesni nivo koji leži u blizini ivice provodne zone. On može da prenosi samo slabu AFM interakciju između magnetnih katjona. U pojedinim slučajevima, primesna zona koju on formira može da se hibridizuje sa $4s$ provodnom zonom oksida, što može dovesti do FM interakcije, ali vrlo slabog intenziteta.⁶⁹ Nasuprot tome, F^+ centar formira nivo koji leži duboko u zabranjenoj zoni i može da prenosi FM interakciju. F^{2+} centar je magnetno neaktivan.

3.5 Model transfera naelektrisanja

Pored BMP modela, Coey i saradnici^{63, 70} su takođe predložili i tzv. model transfera naelektrisanja (*charge-transfer model, CTM*). BMP model je model Hajzenbergovog tipa, tj. zasniva se na pretpostavci da su spinovi elektrona lokalizovani na pojedinim jonima i međusobno interaguju. S druge strane, CTM model je model Stonerovog (zonskog) tipa, tj. polazi od pretpostavke da su elektroni odgovorni za magnetizam delokalizovani, i da FM nastaje kao posledica neravnoteže spinski polarisanih podzona u blizini Fermijevog nivoa.

Kao i BMP, i CTM model se oslanja na postojanje defekata kao što su vakancije, ili drugih tipovi defekata, kao što su tačkasti ili planarni defekti, ili pak defekti na površinama ili granicama zrna. Ovi defekti kreiraju primesna stanja unutar zabranjene zone, koja se objedinjuju u primesnu traku. Ova traka može biti prazna, delimično ili potpuno popunjena. Gustina stanja u ovoj traci zavisi od broja najbližih suseda defekata, i ovaj broj može da varira, naročito na površini uzoraka ili granici zrna, i dovodi do postojanja varijacija u gustini stanja unutar trake, sa lokalnim minimumima i maksimumima, kao što je to šematski prikazano na slici 3.13. U zonskoj slici, da bi došlo do uspostavljanja FM, potrebno je da bude ispunjen Stonerov kriterijum $ID(\varepsilon_F) > 1$ (jednakost 2.31), što je jedino moguće ako je Fermijev nivo u blizini nekog lokalnog maksimuma u gustini stanja. Međutim, ovako nešto bi pre bila srećna okolnost, nego pravilnost, i ne bi se moglo uskladiti sa činjenicom da veliki broj različitih oksida, sa različitim dopantima, pokazuje FM. Druga ključna karakteristika ovog modela koja omogućava zaobilazanje ove prepreke je postojanje svojevrsnog rezervoara naelektrisanja (*charge reservoir*), iz koga bi se elektroni mogli preliti u defektnu traku i tako podići Fermijev nivo do nivoa lokalnog maksimuma u gustini stanja. Ukoliko to dovede do ispunjavanja Stonerovog kriterijuma, doći će do spontanog spinskog razdvajanja primesne trake i uspostavljanja FM. Kao prikladan rezervoar naelektrisanja mogu poslužiti joni dopanta u stanju mešane valence. Pri tome, treba istaći da uloga tih jona ne bi bila da doprinesu svojim spinom, već samo da predaju (ili pak prime) elektrone u defektnu traku i pomere Fermijev nivo. Na taj način, ovaj model fenomenološki može da objasni uspostavljanje FM u širokoj paleti materijala.



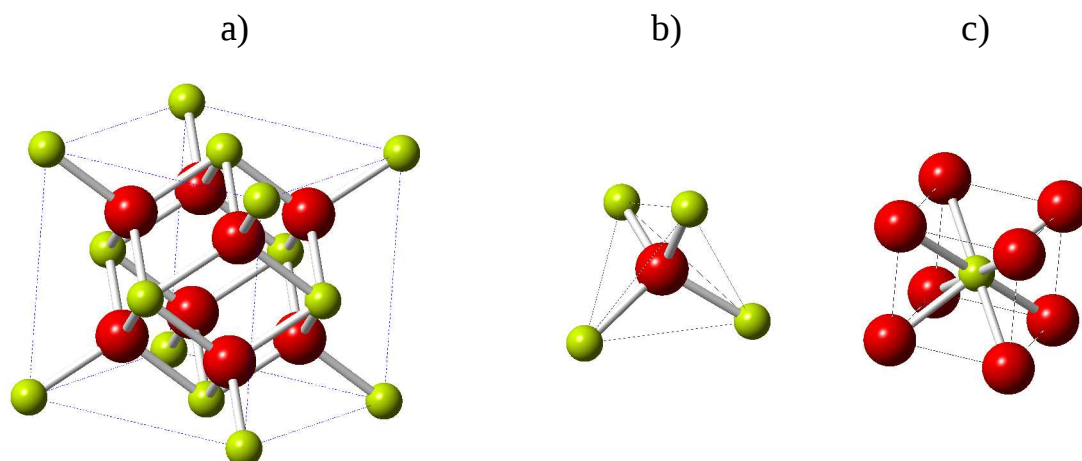
Slika 3.13: Model transfera naelektrisanja (CTM). (a) Gustina stanja primesne trake. (b) Rezervoar naelektrisanja (jon mešane valence). (c) Nakon premeštanja elektrona iz rezervoara u traku, dolazi do podizanja Fermijevog nivoa E_F ka maksimumu u gustini stanja, gde može da bude ispunjen Stonerov kriterijum i dođe do spontanog FM cepanja trake. (Adaptirano iz ref.⁷⁰).

3.6 Osobine CeO_2

Cerijum oksid je važan tehnološki materijal koji ima brojne primene. Zbog velike sposobnosti skladištenja i otpuštanja kiseonika, CeO_2 i složeniji sistemi izvedeni iz njega koriste se kao katalizatori, optičke prevlake, gasni senzori, ili u preradi sirove nafte i proizvodnji vodonika.⁷¹⁻⁷⁴ CeO_2 je transparentan u optičkoj oblasti i odlikuje se apsorpcijom ultravioletnog zračenja zbog čega se primenjuje u zaštiti od UV zračenja, u optičkoj i elektrooptičkoj tehnologiji.⁷⁵⁻⁷⁸ Vrlo važna je i upotreba kao elektrolita u čvrstim gorivnim ćelijama,⁷⁹⁻⁸¹ zahvaljujući njegovoj velikoj jonskoj provodnosti.⁸² U novije vreme cerijum oksid nalazi primenu i u biomedicinskim istraživanjima kao potencijalni agens koji sprečava starenje ćelija.⁸³ CeO_2 se koristi i u automobilske industriji kao aktivna komponenta za oksidaciju CO i CH_4 , kao i za redukciju $(\text{NO})_x$ u izduvnim gasovima.⁸⁴ CeO_2 ima visoku dielektričnu konstantu ($\epsilon=26$), pa se stoga istražuje i kao materijal za izradu izolacionih slojeva tranzistora. Konstanta rešetke bliska silicijumu ga čini posebno pogodnim za izradu različitih struktura postupkom epitaksije molekulskim snopom, npr. za upotrebe u spintronici.⁸⁵

CeO_2 ima fluoritnu kubnu strukturu (slika 3.14), prostorna grupa simetrije $Fm\bar{3}m$ (O_h^5), u kojoj su cerijumovi katjoni (manje sfere) površinski centrirani, dok su kiseonični anjoni (veće sfere) smešteni unutar tetraedara koje formiraju cerijumovi katjoni. Jedinična ćelija sadrži 4 cerijuma lociranih na 4a poziciji (0; 0; 0) i 8 kiseonika

lociranih na 8c poziciji ($\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}$). Joni cerijuma su tetraedarski koordinisani oko kiseoničnih jona dok su joni kiseonika kubično koordinisani oko cerijumovih jona. Parametar rešetke za monokristalni cerijum dioksid iznosi $a_0=0.5411$ nm.⁸⁶ Dužina Ce-O veze iznosi 0.234 nm, dok dužina Ce-Ce veze iznosi 0.3826 nm.⁸⁷

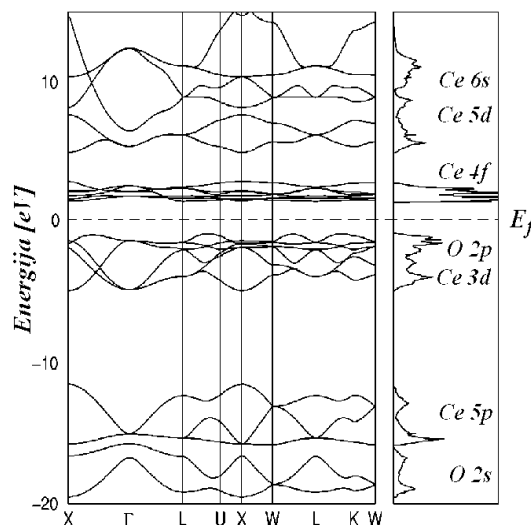


Slika 3.14: Fluoritna struktura cerijum oksida. a) Kristalna rešetka, b) tetraedarsko okruženje kiseonika, c) kubično okruženje cerijuma.

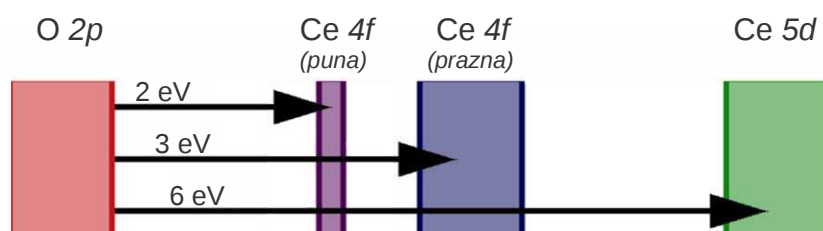
Opšta elektronska struktura osnovnog stanja lantanida je $[Xe]4f^n5d^16s^2$ ili $[Xe]4f^{n+1}6s^2$, za $n=0,1,2,\dots,14$, što u slučaju cerijuma znači $[Xe]4f^15d^16s^2$. Najstabilnije valentno stanje lantanida je $3+$, odnosno za cerijum to bi bilo $Ce^{3+} [Xe]4f^1$. Međutim, cerijum se odlikuje velikom slobodnom energijom formiranja oksida i najstabilnije valentno stanje cerijuma u oksidu je $Ce^{4+} [Xe]4f^0$. Kada se nađu u kristalnoj rešetki, $4f$ elektroni cerijuma su zaštićeni od dejstva kristalnog polja $5d$ i $6s$ orbitalama koje leže na nešto višim energijama. Relativno povećana stabilnost prazne $4f^0$ orbitale i velika energija fluoritne kubne rešetke obezbeđuju snažan stabilizujući faktor za četvorovalentno stanje cerijuma Ce^{4+} . Veze koje se grade u jedinjenjima cerijuma su pretežno jonskog karaktera.^{88, 89}

Na slici 3.15 prikazana je elektronska struktura CeO₂. Energijski najniža zona sastoji se od $2s$ stanja kiseonika (O $2s$) i $5p$ stanja cerijuma (Ce $5p$). Valentna zona se sastoji od O $2p$ stanja koja su hibridizovana sa Ce $3d$ stanjima i širina ove zone iznosi oko 4 eV. Iznad Fermijevog nivoa smeštena su $4f$ stanja koja potiču od cerijuma. Odstupanje od stehiometrije, što je najčešći slučaj kod nanokristalnog cerijuma, dovodi do promene valence cerijumovih jona $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ i popunjavanja $4f$ trake koja se cepa

na popunjenu i praznu (slika 3.16). Na većim energijama (6 eV od O 2p stanja), u provodnoj zoni nalaze se 5d i 6s stanja cerijuma.



Slika 3.15: Raspored energijskih nivoa u CeO₂ (levo) i elektronska gustina stanja (desno).⁹⁰



Slika 3.16: Šematski prikaz energijskih zona u defektnom CeO₂. Naznačene vrednosti energija između zona su aproksimativne i odgovaraju eksperimentalnim vrednostima. (Adaptirano iz ref.⁹¹).

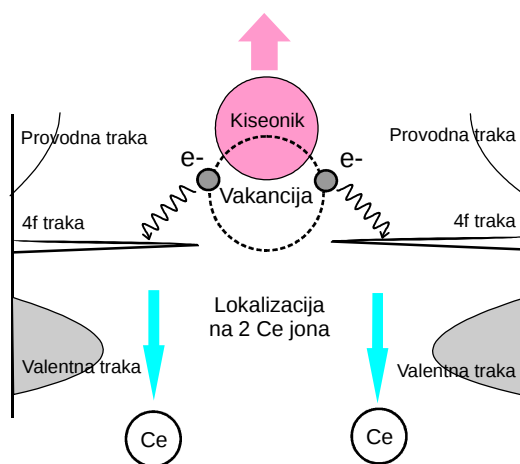
Elektronski prelaz iz O 2p stanja na Ce 4f stanja je u principu zabranjen, jer je narušeno selekciono pravilo za ugaoni momenat ($\Delta l=0, \pm 1$). Ipak, ovaj prelaz se vidi u optičkim spektrima zato što najviša valentna zona (O 2p traka) sadrži i doprinos od Ce 4d elektrona što joj daje delimičan d-karakter. Prema tome, elektronski prelaz na oko 4 eV je nominalno O 2p $\rightarrow$ Ce 4f prelaz, ali u osnovi ima izražen Ce 4d $\rightarrow$ Ce 4f karakter, što je dovoljan uslov da selekciona pravila budu zadovoljena. Izračunata vrednost za energijski procep između valentne O 2p zone i provodne zone Ce 5d iznosi oko 5.5 eV, a eksperimentalne vrednosti za ovaj prelaz su oko 6 eV. Izračunata vrednost energije

između O 2*p* zone i uske Ce 4*f* trake iznosi oko 2.5 eV što odgovara eksperimentalnoj vrednosti od 3-4 eV. Treba naglasiti da je u optičkim eksperimentima dominantan O 2*p*→Ce 4*f* prelaz, a zatim prelaz O 2*p*→Ce 5*d*, koji odgovara pravom procepu na oko 6 eV.⁸⁵

Katalitičke osobine CeO₂ potiču od njegove izrazite sposobnosti da formira kiseonične vakancije, što znači redukciju Ce⁴⁺ u Ce³⁺ i formiranje nestehiometrijskog oksida CeO_{2-y}. Pri sniženom parcijalnom pritisku kiseonika (P_{O2}) u okruženju, atomi kiseonika napuštaju svoja mesta u rešetki CeO₂ na površini kristala. Redukcija cerijum oksida se odvija prema reakciji:

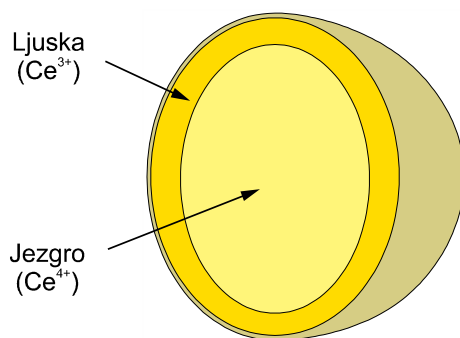


Kada atom kiseonika napusti rešetku cerijum oksida ostaju dva elektrona i kiseonična vakancija V_O. Ovi elektroni se lokalizuju na 4*f* orbitalama cerijuma, koje predstavljaju energijski najniža slobodna stanja (slika 3.17). Usled lokalizacije elektrona dolazi do promene valence cerijuma Ce⁴⁺→Ce³⁺. Ovaj proces redukcije je reverzibilan. Pri povišenom parcijalnom pritisku kiseonika, atomi kiseonika se apsorbuju na površini materijala i zauzimaju svoja mesta u rešetki cerijum oksida. Elektroni koji su bili lokalizovani na Ce³⁺ jonima prelaze na kiseonična 2*p* stanja i na taj način se formira stehiometrijski oksid CeO₂.

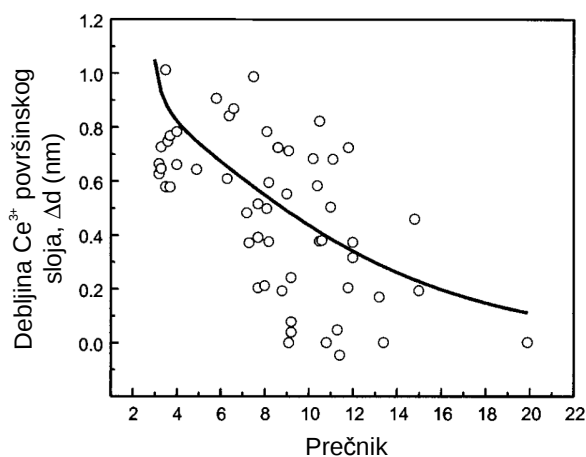


Slika 3.17: Proces nastajanja kiseoničnih vakancija u CeO₂.⁸⁵

Nanokristalni CeO_2 uzorci su, za razliku od monokristala, uvek nestehiometrijski, zahvaljujući opštoj osobini nanomaterijala da imaju veliki odnos površine prema zapremini kao i veliki broj površinskih nezasićenih veza. Smanjenjem dimenzija kristala dolazi do povećanja odnosa površine prema zapremini, tako da se nanokristalni sistemi odlikuju velikom efektivnom površinom. Model kojim se mogu opisati nanokristali CeO_2 , pod pretpostavkom da su sfernog oblika, jeste tzv. jezgro-ljuska model. Prema ovom modelu (slika 3.18), nanokristal cerijum oksida je izgrađen od jezgra, u kojem su koncentrisani Ce^{4+} joni u vidu CeO_2 i ljuske, u kojoj su koncentrisani Ce^{3+} joni u vidu nestehiometrijskog oksida CeO_{2-y} tj. redukovano oksida Ce_2O_3 .



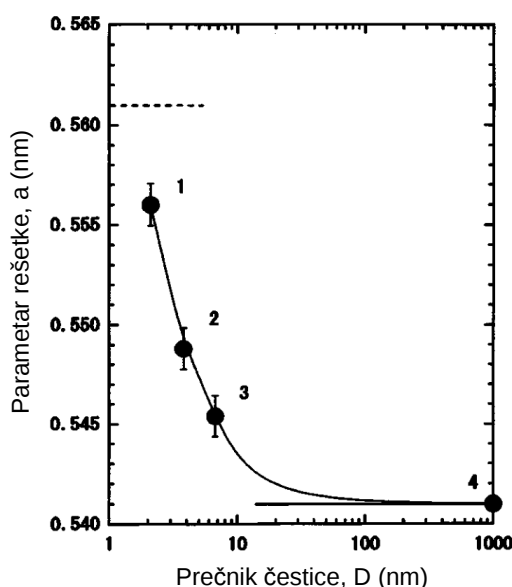
Slika 3.18: Jezgro-ljuska model kojim se opisuju sferni nanokristali CeO_{2-y} .^{85, 92}



Slika 3.19: Zavisnost debljine površinskog sloja bogatog Ce^{3+} jonima od veličine CeO_{2-y} nanokristala. (Adaptirano iz ref.⁹³).

Dimenzije jezgra i ljuske zavise od veličine nanokristala. Smanjenjem dimenzija nanokristala dolazi do sve veće redukcije CeO_2 i povećanja koncentracije Ce^{3+} jona čime se povećava debljina ljuske. Na slici 3.19 prikazan je grafik zavisnosti debljine površinskog sloja od veličine nanokristala.

Parametar rešetke za nanokristalni CeO_{2-y} takođe zavisi od dimenzija nanokristala. Smanjenjem dimenzija nanokristala dolazi do povećanja koncentracije Ce^{3+} jona u fluoritnoj kristalnoj rešetki. Jonski radijus Ce^{3+} jona (0.1143 nm) je veći od jonskog radijusa Ce^{4+} jona (0.097 nm) što dovodi do ekspanzije rešetke. Zavisnost parametra rešetke od veličine kristala prikazana je na slici 3.20.



Slika 3.20: Polu-logaritamski grafik zavisnosti parametra rešetke od veličine CeO_2 kristala. (Adaptirano iz ref.⁹⁴).

CeO_2 ima 6 optičkih fononskih grana. Analiza faktor grupe daje optičke vibracijske modove:

$$\Gamma_{opt} = F_{1u} + F_{2g} \quad (3.4)$$

gde je F_{2g} trostruko degenerisani Raman aktivni mod, a F_{1u} je trostruko degenerisani infracrveno aktivni mod ($\text{TO} = 272 \text{ cm}^{-1}$ i $\text{LO} = 595 \text{ cm}^{-1}$).⁸⁵ Raman aktivni F_{2g} mod potiče od istežućih (*stretching*) vibracija 8 kiseonikovih jona koji okružuju Ce. Ovaj mod se kod voluminoznih uzoraka nalazi na frekvenciji od 465 cm^{-1} .⁹⁵ U nanokristalnim

uzorcima CeO₂, ovaj mod je asimetrično proširen i pomeren ka nižim energijama ($\sim 457 \text{ cm}^{-1}$). Ovo se dešava usled faktora kao što su fononsko ograničenje, nehomogeno naprezanje rešetke, distribucija dimenzija čestica ili prisustvo defekata.^{85, 88, 96-98} Pored F_{2g} moda, kod nanokristalnog CeO₂ se tipično javlja i dodatni mod na oko 600 cm^{-1} .^{85, 88} Ovaj mod se javlja usled izražene nestehiometrije nanokristalnih uzoraka, tj. usled prisustva kiseoničnih vakancija i vibracija kompleksa koji ih sadrže.

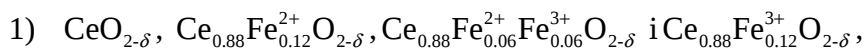
FM u CeO₂ su prvi saopštili Tiwari i saradnici.⁹⁹ On su pokazali da u tankim slojevima CeO₂ dopiranog sa 3-5% Co postoji FM sa vrlo visokom T_C od 875 K, uz čak $8.2 \mu_B/\text{Co}$, što je više i od najviših vrednosti mogućih za Co, ukazujući da deo magnetnog momenta mora poticati i od same CeO₂ rešetke. Sundaresan i saradnici⁵ su otkrili, da čak i nedopirane nanočestice različitih oksida, među njima i CeO₂, pokazuju FM na sobnoj temperaturi, i da FM nestaje pri odgrevanju u atmosferi kiseonika, ukazujući na uticaj vakancija. Za ovim je sledio čitav niz radova u kojima je ispitivan nedopiran i CeO₂ dopiran različitim prelaznim elementima.^{69, 100-108} Shah i saradnici⁶⁹ su u Co-dopiranim CeO₂ uzorcima dobili da odgrevanje uzoraka u redukcionoj atmosferi H₂ dovodi do pojačanja saturacione magnetizacije za dva reda veličine, povezujući to porastom sadržaja kiseoničnih vakancija i objašnjavajući FCE modelom. Analogne rezultate pri H₂ tretmanu su dobili i Singhal i saradnici u nedopiranom CeO₂.¹⁰⁹ Sacanell i saradnici su dobili da nanočestice Co-dopiranog CeO₂ pokazuju reverzibilnu pojavu FM nakon odgrevanja u vakuumu i njegov nestanak nakon odgrevanja u vazduhu.¹⁰⁸ Fernandes i saradnici su dobili da saturaciona magnetizacija raste sa porastom sadržaja Ce³⁺ jona.¹⁰³ U drugom radu, Fernandes i saradnici su našli da CeO₂ tanki slojevi dopirani sa 3% Mn, Fe, Co i Cu, pokazuju smanjenje saturacione magnetizacije u odnosu na nedopirani uzorak, sugerišući da je to možda usled perturbovanja elektronskih oblaka koji okružuju vakancije.¹¹⁰ Pored tankih slojeva i nanočestica, FM je nađen i CeO₂ nanopojasevima¹¹¹ i nanokockama¹¹². Započeta su i ispitivanja FM u uzorcima CeO₂ dopiranog elementima iz grupe lantanoida,^{113, 114} mada je daleko više radova koji se ne bave fenomenom FM, već su fokusirani na njihove strukturne, optičke, elektronske ili katalitičke osobine.¹¹⁵⁻¹²³

4. Eksperiment

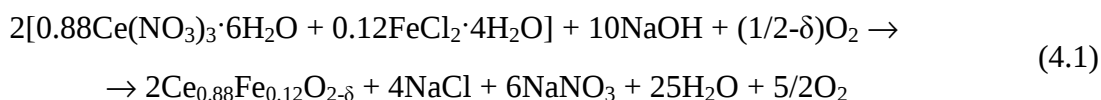
4.1 Sinteza uzoraka

Uzorci nanokristala CeO_2 dopiranog gvoždem i prazeodimijumom koji su proučavani u ovom radu, sintetisani su u Institutu za nuklearne nauke “Vinča” sa kojim Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale ima dugogodišnju saradnju. Uzorci su sintetisani metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi (*self propagating room temperature*-SPRT) koristeći metalne nitrate/hloride i natrijum hidroksid kao polazne materijale. Sinteza se odvija uz ručno mešanje polaznih materijala u aluminijumskom avanu 5-7 minuta, dok mešavina ne postane svetlo braon boje. Uvodeći mehaničku energiju u sistem, reakcija se ubrzano odvija na sobnoj temperaturi i u vazduhu. Oslobođanje vode čini ručnu homogenizaciju materijala lakšom i dovodi do stvaranja uslova za neposredni kontakt među interagujućim česticama čime se dodatno ubrzava reakcija. Mešavina se izlaže vazduhu 3 sata i rastvara u destilovanoj vodi. Oslobođanje nusprodukata reakcije (NaNO_3) vrši se pomoću centrifuge Centurion 1020D na 3500 obrtaja u minuti. Ova procedura se ponavlja 3 puta sa destilovanom vodom i dva puta sa etanolom. Kao rezultat sinteze dobija se CeO_2 u vidu svetložutog praškastog materijala.

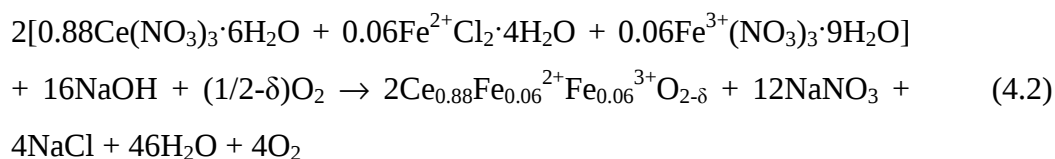
Sintetisane su 2 serije uzoraka:



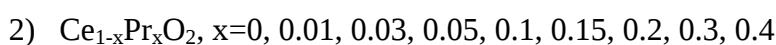
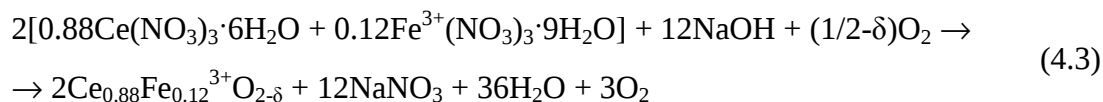
pri čemu je uzorak sa Fe^{2+} dobijen prema formuli



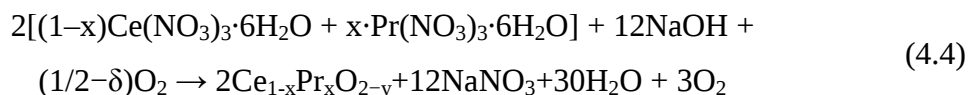
uzorak sa $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ prema formuli



a uzorak sa Fe^{3+} prema formuli



prema formuli



Nedopirani uzorci su sintetisani prema formuli

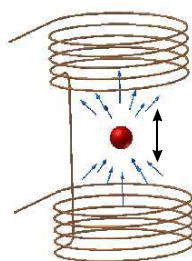


4.2 Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom

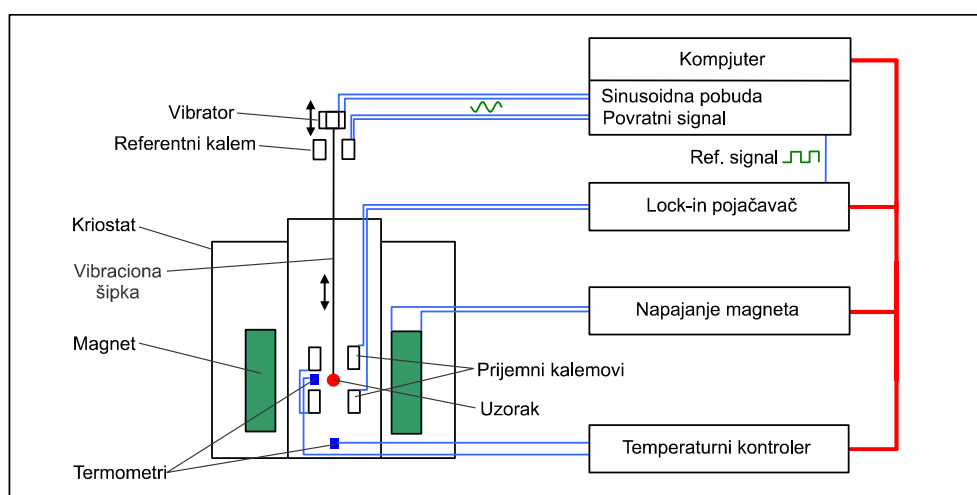
Za merenje magnetnih osobina korišćen je magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (*vibrating sample magnetometer-VSM*). Za razliku od SQUID magnetometara koji rade na principu merenja magnetnog fluksa koji prolazi kroz superprovodni prsten koji sadrži Džozefsonov spoj, VSM radi na principu indukcije napona u solenoidu usled oscilatornog kretanja magnetnog uzorka unutar njega (slika 4.1), a izmislio ga je Simon Foner 1959. godine.¹²⁴ VSM je manje osetljiv od SQUID magnetometara, ali je zato jednostavniji, jeftiniji i lakši za upotrebu.

Na slici 4.2 dat je šematski prikaz principa rada VSM magnetometra. Uzorak se nalazi u homogenom magnetnom polju i sinusoidalno vibrira sa fiksiranom frekvencijom i amplitudom. Vibracije uzorka namagnetisanog poljem indukuju sinusoidalni napon unutar prijemnih kalemova (*pick-up coils*) unutar kojih se uzorak nalazi. Signal iz prijemnih kalemova se pojačava u *lock-in* pojačavaču. Karakteristika ovog tipa pojačavača je da je on “zaključan” da radi na određenoj frekvenciji, u ovom

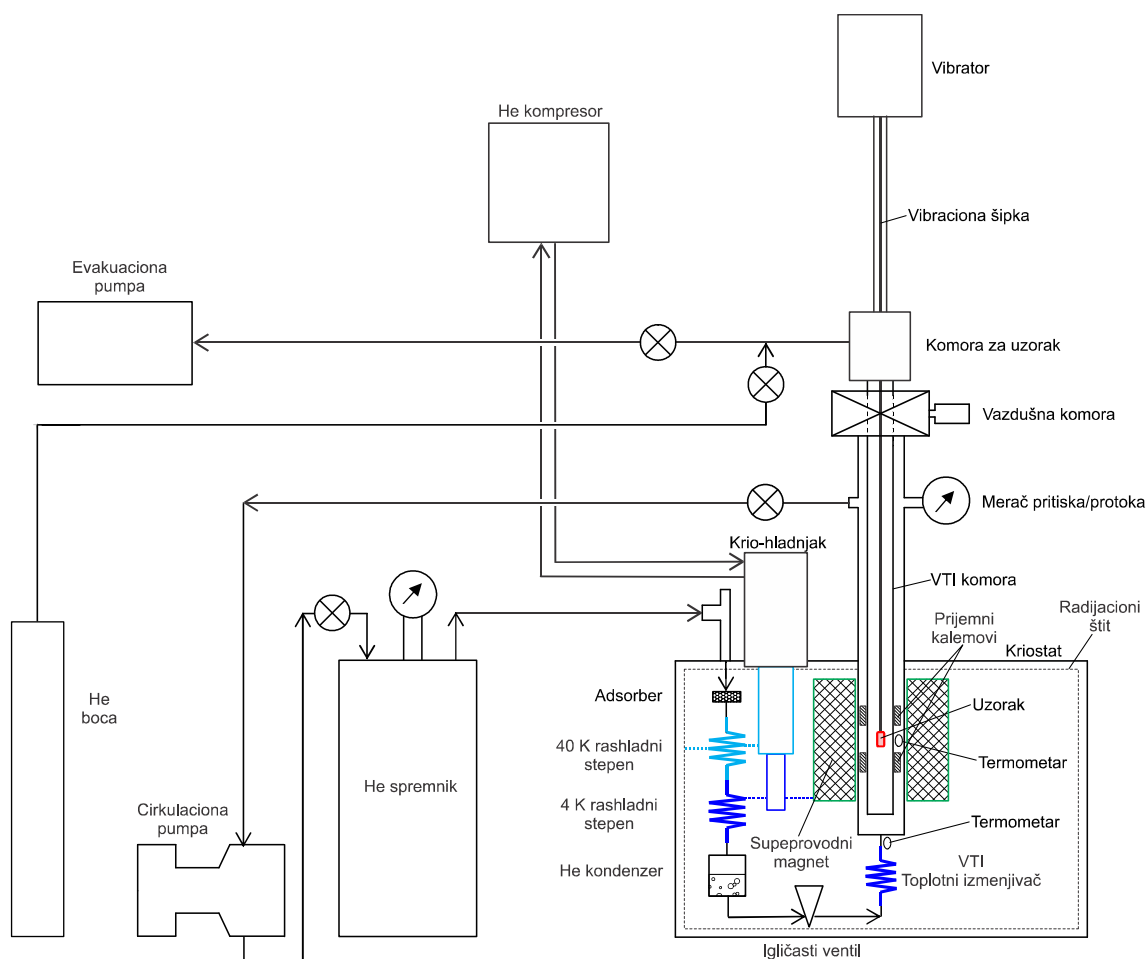
slučaju frekvenciji kojom osciluje uzorak (21 Hz), i pojačava samo signale koji imaju tu zadatu frekvenciju. Time se postiže značajno veća osetljivost, pošto se pojačava praktično samo signal od interesa a ne i šum koji ga prati, obzirom da vrlo mali deo šuma ima baš tu zadatu frekvenciju, a da je mnogo veći deo šuma statistički raspodeljen u širokom frekventnom opsegu koji *lock-in* ne pojačava. Sistem je kalibrisan u odnosu na kalibracioni uzorak poznatog magnetnog momenta, i poređenjem sa tom vrednošću kompjuter izračunava magnetni moment uzorka. U analizi signala koji se dobija od uzorka se koristi dipolna aproksimacija, te je stoga za što veću tačnost potrebno da uzorak bude malih dimenzija. U praksi to znači da uzorci ne bi trebalo da su veći od oko 3-5 mm.



Slika 4.1: Šematski prikaz uzorka unutar prijemnih kalemova (*pick-up coils*). Vibracija uzorka izaziva promenu fluksa (plave strelice) unutar kalemova i indukovanje struje proporcionalne magnetnom momentu uzorka.



Slika 4.2: Šematski prikaz rada magnetometra sa vibrirajućim uzorkom.



Slika 4.3: Šematski prikaz rada magnetometra VSM 2000 (Cryogenic, Ltd).

Na slici 4.3 dat je šematski prikaz rada magnetometra VSM 2000 (proizvođač Cryogenic Ltd. London), koji poseduje Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku. Ovaj uređaj je u stanju da meri uzorke u magnetnim poljima do 14 T i u temperaturnom opsegu 1.6-325 K. Osnovu sistema čini superprovodni magnet. Ovaj magnet se sastoji iz dva segmenta, unutrašnjeg koji je načinjen od Nb_3Sn legure koja može da ostane superprovodna i u vrlo jakim magnetnim poljima, ali je vrlo skupa te se koristi samo za unutrašnji deo magneta gde je polje najjače. Spoljašnji segment je načinjen od NbTi legure, koja je jeftinija i pogodna za manje opterećeni spoljašnji deo magneta. Magnet je smešten u kriostatu koji je vakuumiran. Da bi magnet bio u superprovodnom stanju, mora se ohladiti na temperaturu od oko 4 K. Za hlađenje celog sistema koristi se krio-hladnjak sa zatvorenim ciklusom. Kompresor ubacuje helijum u

krio-hladnjak, gde se helijum adijabatski širi i snižava temperaturu. Krio-hladnjak ima dva stepena, prvi stepen koji je na temperaturi od 40 K i koji je povezan sa radijacionim štitom koji blokira radijacioni priliv toplote iz okoline, i drugi stepen na temperaturi od 4 K koji hladi superprovodni magnet.

Uzorak se postavlja na nosač koji se montira na vrhu duge šipke, koja prenosi vibracije sa vibratora na uzorak. Postavljeni uzorak se smešta u komoru za uzorak, koja se zatvara i prolazi kroz nekoliko ciklusa vakuumiranja/ispiranja helijumom, čime se sprečava unos vazduha unutar mernog prostora. Ovo je posebno važno zato što je kiseonik u molekulskom stanju izrazito paramagnetan, i njegovo prisustvo u mernom prostoru može da dovede do paramagnetnih karakteristika u merenjima kao što je pik u magnetizaciji na oko 50 K. Otvaranjem vazdušne komore, vibraciona šipka se spušta i uzorak smešta u centru magneta, između osetnih kalemova. Vibrator preko vibracione šipke vrši vibriranje uzorka, što u osetnim kalemovima dovodi do indukovanja signala koji se dalje obrađuje i na kraju pretvara u informaciju o magnetnom momentu uzorka.

Magnetometar VSM 2000 omogućava merenja u širokom temperaturnom opsegu. Ovo se ostvaruje podesivom cirkulacijom helijuma kroz komoru sa varijabilnom temperaturom (*variable temperature insert-VTI*) unutar koje se nalazi uzorak. Ova cirkulacija se vrši pomoću pumpe, koja je bezuljna i radi na principu rotacione spirale (*scroll pump*), kako bi se sprečila kontaminacija i zagušenje kriogenog prostora. Ultračisti helijum iz helijumskog spremišta ulazi kriostat i prvo prolazi kroz adsorber na bazi aktivnog uglja koji adsorbuje eventualno prisutne tragove gasova koji bi mogli dovesti do kontaminacije i zagušenja linije. Helijum dalje prolazi kroz izmenjivač toplote koji je u kontaktu sa krio-hladnjakom i hladi se do 4 K i delimično kondenzuje u helijumskom kondenzeru. Iz helijumskog kondenzera helijum prolazi kroz igličasti ventil gde ekspandira i isparava, dalje snižavajući svoju temperaturu na oko 1.6 K i sa tom temperaturom ulazi u VTI toplotni izmenjivač, koji sadrži grejač i termometar. U ovom izmenjivaču se hladna struja helijuma može zagrejati na bilo koju potrebnu temperaturu, i tako zagrejana struja helijuma onda ulazi u VTI komoru u kojoj obliva komoru u kojoj se nalazi uzorak, održavajući ga na željenoj temperaturi koja se kontroliše pomoću drugog termometra koji se nalazi u neposrednoj blizini uzorka. Helijum se iz VTI komore vraća u helijumski spremnik i nastavlja cirkulaciju.



Slika 4.4: Magnetometar VSM 2000 u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu.

4.3 Ostale korišćene eksperimentalne tehnike

Pored magnetnih merenja, za istraživanja u disertaciji su korišćene i druge eksperimentalne tehnike i uređaji.

Ramanova merenja su vršena na tri Ramanova spektrometra koje poseduje Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku. Raman spektri uzoraka CeO_2 dopiranog gvožđem su vršena u konfiguraciji rasejanja unazad na Jobin Yvon T64000 spektrometru opremljenom CCD detektorom hlađenim tečnim azotom. Kao pobuda su korišćene 647.1, 514.5 i 488 nm linije Coherent Innova 70C Ar^+/Kr^+ mešanog jonskog lasera. Raman spektri uzoraka CeO_2 dopiranog prazeodimijumom su dobijeni korišćenjem TriVista 557 spektrometra u trostrukoj oduzimajućoj konfiguraciji i CCD detektora hlađenog tečnim azotom. Kao pobuda je korišćena 514.5 nm linija Ar^+ jonskog lasera. Merenja luminiscencije su izvršena na JobinYvon U1000 Ramanovom

spektrometru opremljenom RCA31034A fotomultiplikatorom kao detektorom, a za pobudu je korišćena 442 nm linija He-Cd lasera.

Merenje infracrvenih spektara su izvršena na Bomem DA-8 Furije-transform infracrvenom spektrometru, korišćenjem DTGS detektora i Hypersplitter delitelja snopa. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi, u opsegu 50-650 cm^{-1} i rezolucijom od 2 cm^{-1} . Snimanja površine uzoraka su vršena na mikroskopu na bazi atomskih sila (AFM) Omicron B002645 SPM PROBE VT AFM 25, na sobnoj temperaturi i u ultra-visokom vakuumu.

Rendgenska merenja su izvršena u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, korišćenjem Siemens D-500 difraktometra i Cu $K\alpha$ zračenja. Rengenski spektri su snimani na sobnoj temperaturi i u 2θ opsegu od 20 do 80°. Mesbauereova merenja su takođe izvršena u institutu „Vinča“. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi, u standardnoj transmisioj geometriji sa konstantnim ubrzanjem, korišćenjem izvora zračenja ^{57}Co u Rh (920 MBq).

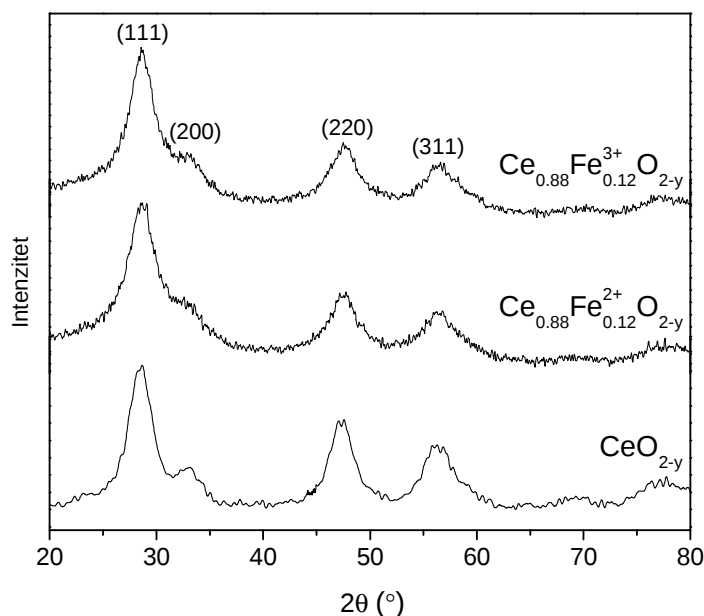
XPS merenja su urađena u Nacionalnom institutu za istraživanje i razvoj mikrotehnologija u Bukureštu. Ova merenja su izvršena na PHI Quantera uređaju, na sobnoj temperaturi i u vakuumu od 10^{-9} Torr. Kao rendgenski izvor je korišćeno monohromatizovano Al $K\alpha$ zračenje (1486.6 eV) uz rezolucija od 0.7 eV. Spektri su kalibrisani korišćenjem C 1s linije (284.8 eV) poreklom od ugljovodonika adsorbovanih na površini uzoraka.

5. Rezultati i diskusija

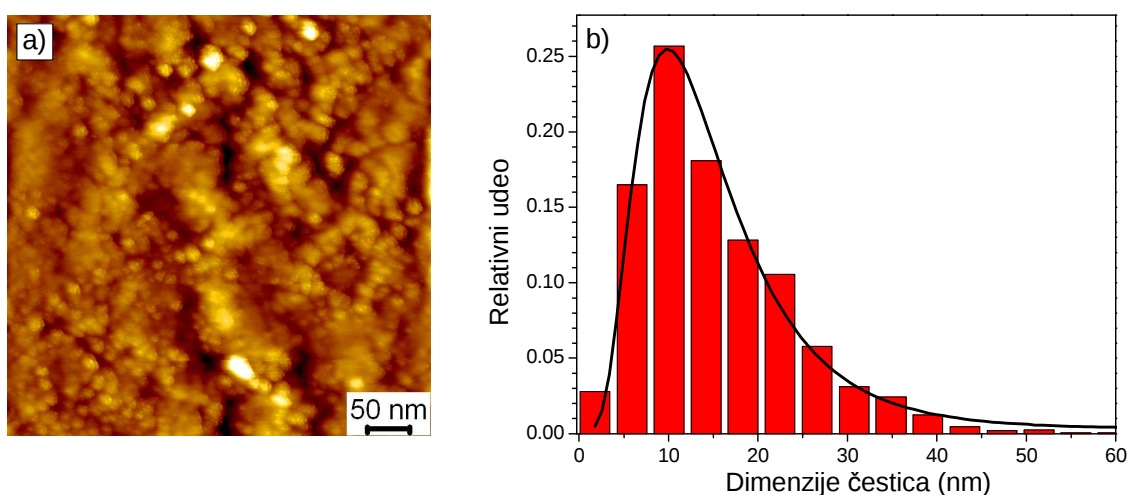
5.1 Cerijum oksid dopiran gvoždem u 2+ i 3+ valentnom stanju

Feromagnetizam u CeO_2 je ispitivan za čitav niz prelaznih elemenata kao dopanata.^{69, 100-108} Uz kobalt i nikal, gvožđe je svakako jedan od najpopularnijih dopanata. Naši uzorci CeO_2 dopiranog gvoždem su specifični po tome što je gvožđe inkorporirano u različitim valentnim stanjima $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, što je omogućilo da se ispita uticaj valence u nanokristalnom CeO_2 .

Na slici 5.1 su prikazani rendgenski spektri nanokristalnih $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{CeO}_{2-\delta}$ uzoraka. Difraktogram se sastoji iz širokih pikova, što je karakteristično za vrlo male čestice. Difrakcioni pikovi odgovaraju fluoritnoj strukturi CeO_2 , bez prisustva drugih faza. Srednja dimenzija nanokristala je određena korišćenjem Šererove formule, i iznosi približno 3 nm. Radi nezavisne potvrde nanočestičnih dimenzija uzoraka, urađeni su AFM snimci površine uzoraka. Na slici 5.2 a je kao primer dat snimak površine $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka, i sa njega se takođe može videti da se uzorak sastoji od vrlo malih nanočestica. Na slici 5.2b je dat histogram raspodele dimenzija čestica, dobijen softverskom analizom AFM snimka. Puna linija na slici predstavlja fit dobijen korišćenjem log-normalne raspodele, pri čemu su dobijeni parametri fita: medijan $\mu_0=13.3$ nm, širina distribucije $\sigma=0.55$, dok je maksimum na oko 10 nm. Dimenzije čestica dobijene sa AFM slike su značajno veće od vrednosti dobijenih rendgenskom analizom, što je posledica toga što se rendgenskom analizom dobijaju dimenzije pojedinačnih kristalita, dok dimenzije dobijene pomoću AFM predstavljaju dimenzije čestica, koje u velikoj meri predstavljaju aglomerate kristalita.



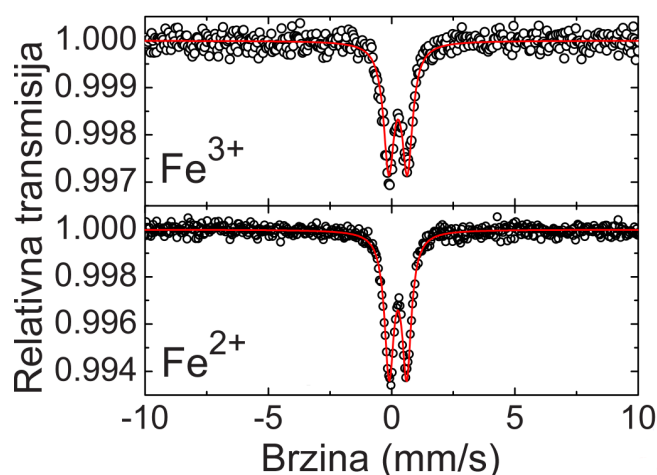
Slika 5.1. Rendgenski spektar $\text{CeO}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ nanokristalnih uzoraka.



Slika 5.2. a) AFM snimak površine $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka. b) Distribucija dimenzija nanočestica uzorka, na osnovu softverske analize AFM snimka. Puna linija predstavlja fit dobijen korišćenjem log-normalne distribucije.

U cilju provere lokalnog uređenja jona gvožđa, izvršena su merenja Mesbauerovih spektara $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi, u standardnoj transmisioj geometriji sa konstantnim ubrzanjem. Dobijeni Mesbauerovi spektri su prikazani slici 5.3 i pokazuju postojanje paramagnetnog dubleta.

Slične vrednosti izomerskog pomaka ($\delta=0.087$ mm/s za Fe^{2+} i 0.090 mm/s za Fe^{3+} dopirani uzorak) u odnosu na elementarno gvožđe, kao i kvadrupolnog cepanja ($\epsilon=0.721$ mm/s za Fe^{2+} i 0.763 mm/s za Fe^{3+} dopirani uzorak), ukazuju da Fe^{2+} i Fe^{3+} joni ulaze u rešetku supstituciono, mada se izvesna količina gvožđa ugrađuje i intersticijalno. Prisustvo izraženih dubleta ukazuje da su na sobnoj temperaturi joni gvožđa magnetno neuređeni, i potvrđuje odsustvo magnetno uređenih faza, kao što su klasteri gvožđa ili njegovi feromagnetni oksidi.

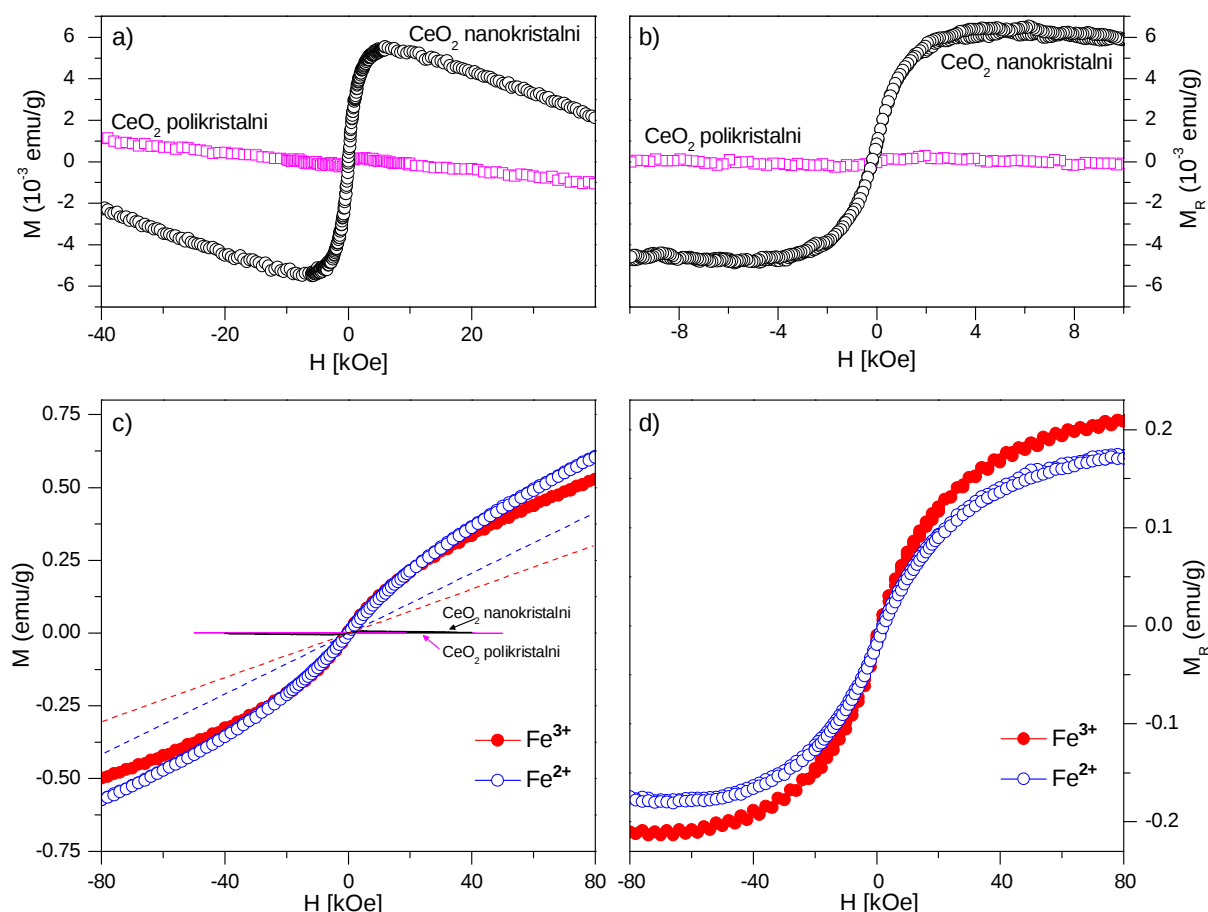


Slika 5.3. Mesbauerovi spektri $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ nanokristala.

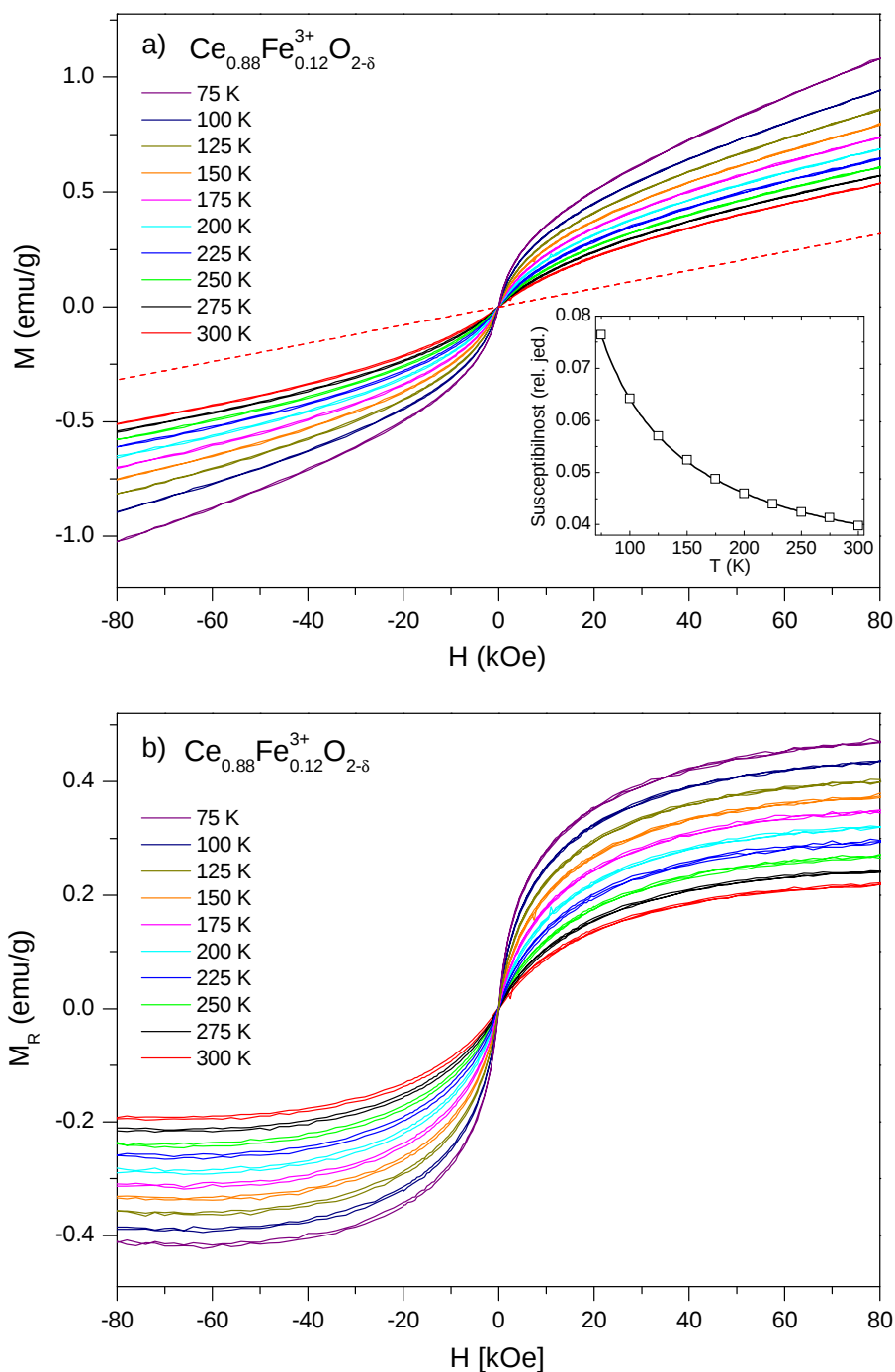
Na slici 5.4 su date krive magnetizacije (M) u funkciji magnetnog polja (H), za nedopirani nanokristalni i polikristalni (tj. voluminozni) CeO_2 , kao i za $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopirane CeO_2 nanokristale, merene na sobnoj temperaturi. Nedopirani polikristalni CeO_2 (slika 5.4a), pokazuje očekivani dijamagnetizam zatvorenih Ce^{4+} ljuski, što je karakteristično za stehiometrijske CeO_2 uzorke. S druge strane, nanokristalni CeO_2 , za koji je karakteristična izražena nestehiometrija tj. prisustvo kiseoničnih vakancija i Ce^{3+} jona, pokazuje jasno FM ponašanje, superponirano na dijamagnetnu komponentu. Na slici 5.4b su prikazane magnetizacione krive nakon oduzimanja linearne dijamagnetne komponente. Saturaciona magnetizacija nanokristalnog CeO_2 je oko 6×10^{-3} emu/g, što je slično vrednostima dobijenim u drugim radovima o FM u nano- CeO_2 .^{102, 125}

Magnetizacione krive $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka su prikazane na slici 5.4c. Magnetizacija dopiranih uzoraka je daleko jača nego kod nedopiranih uzoraka (radi poređenja takođe prikazanih na slici 5.4c), i pokazuje karakteristike

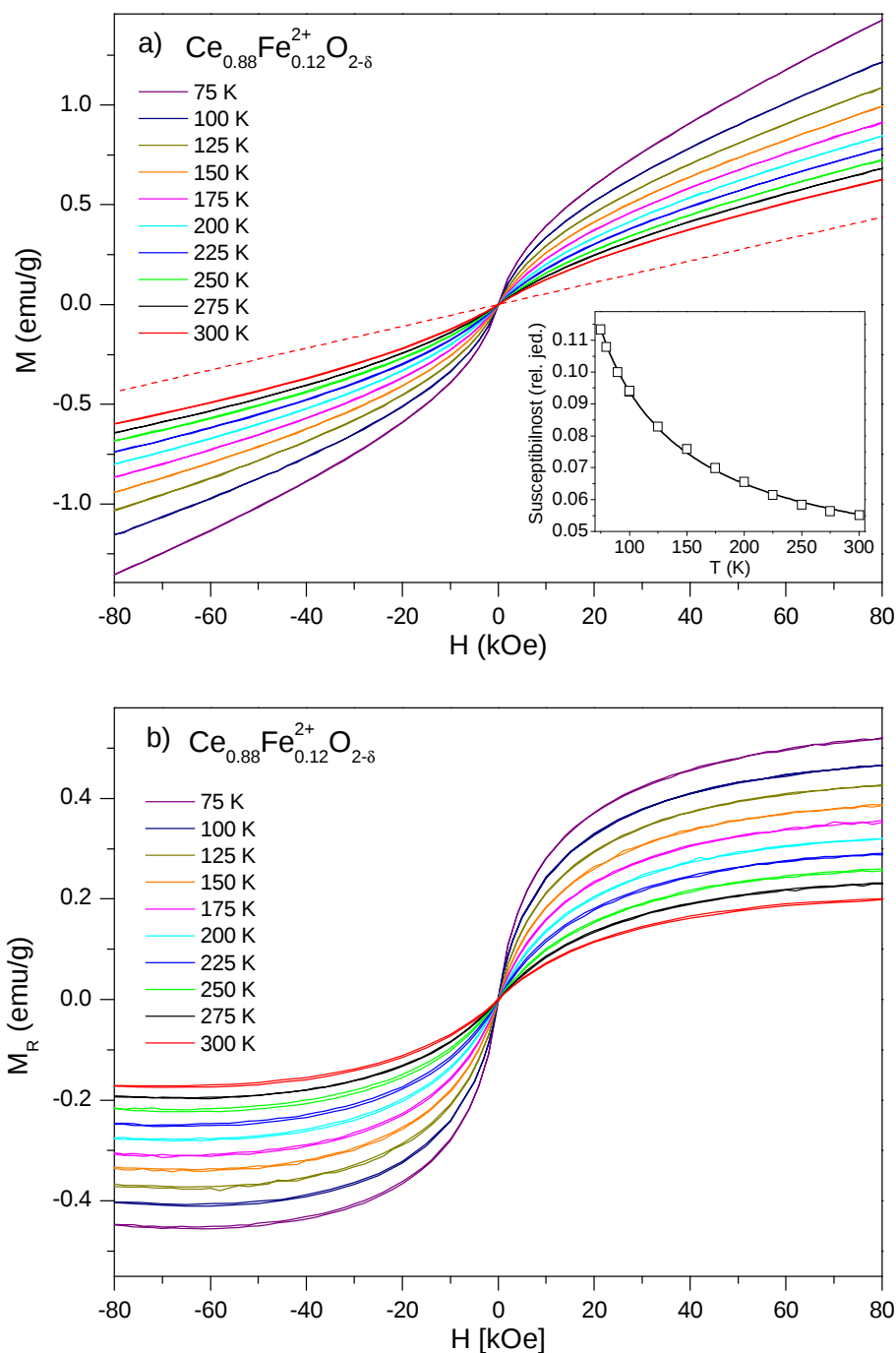
superparamagnetnog ponašanja, superponiranog na jaku paramagnetnu komponentu. Nakon oduzimanja ove paramagnetne komponente, redukovane magnetizacione krive M_R su prikazane na slici 5.4d. Magnetizacione krive imaju vrlo malo koercitivno polje, i ulaze u saturaciju pri vrlo visokim poljima od preko 8 T, što predstavlja karakteristike superparamagnetizma. Vrednost saturacione magnetizacije je oko 0.2 emu/g.



Slika 5.4. (a) Magnetizacija (M) u zavisnosti od magnetnog polja (H) za nedopirani CeO_2 (nanokristalni i polikristalni uzorak). (b) Redukovana magnetizacija (M_R) nedopiranih CeO_2 uzoraka, dobijena oduzimanjem linearnog dijamagnetnog doprinosa od magnetizacionih krivih sa slike (a). (c) Magnetizacija u zavisnosti od magnetnog polja za $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzorak. Radi poređenja, prikazane su i magnetizacione krive sa slike (a) za nedopirani CeO_2 . (d) Redukovana magnetizacija $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka, dobijena oduzimanjem linearnih paramagnetnih doprinosa od magnetizacionih krivih sa slike (c); paramagnetne komponente su prikazane isprekidanim linijama na slici (c).



Slika 5.5. (a) Magnetizacione $M(H)$ krive $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka na različitim temperaturama. Isprekidana prava linija predstavlja procenjeni paramagnetni doprinos za krivu snimljenu na 300 K. Umetak: Susceptibilnost paramagnetne komponente u funkciji temperature. Puna linija predstavlja Kirijev zakon (b) Redukovane magnetizacije M_R dobijene oduzimanjem paramagnetnih doprinosa.



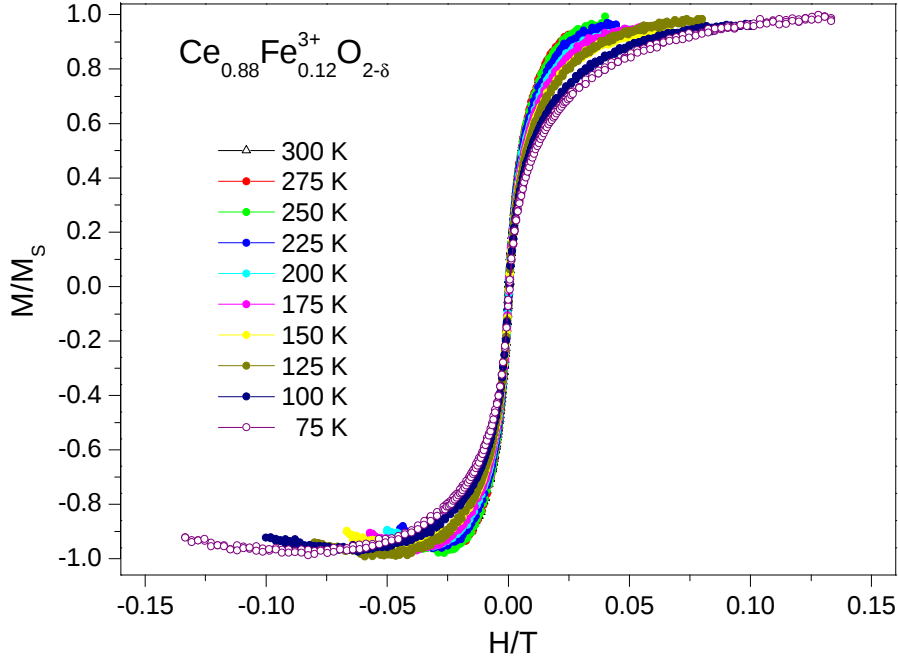
Slika 5.6. (a) Magnetizacione $M(H)$ krive $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka na različitim temperaturama. Isprekidana prava linija predstavlja procenjeni paramagnetni doprinos za krivu snimljenu na 300 K. Umetak: Susceptibilnost paramagnetne komponente u funkciji temperature. Puna linija predstavlja Kirijev zakon (b) Redukovane magnetizacije M_R dobijene oduzimanjem paramagnetnih doprinosa.

Na slici 5.5a su prikazane magnetizacione krive $M(H)$ $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka, merene na različitim temperaturama u opsegu od 75 do 300 K, i u magnetnom polju do 8 T. Odgovarajuće redukovane magnetizacije M_R su prikazane na slici 5.5b. Redukovane magnetizacije su dobijene oduzimanjem odgovarajućeg paramagnetnog doprinosa za svaku pojedinačnu temperaturu. Ovaj paramagnetni doprinos je procenjen na osnovu nagiba krajnjih delova magnetizacionih krivih (koji odgovaraju visokim poljima); na slici 5.5a je, kao primer, isprekidanom linijom prikazan procenjeni paramagnetni doprinos za magnetizacionu krivu na 300 K. Na umetku na slici 5.5a je prikazana promena susceptibilnosti ovako procenjenih paramagnetnih doprinosa za različite temperature, i može se videti odlično poklapanje sa fitom dobijenim na osnovu Kirijevog zakona, što predstavlja potvrdu da su paramagnetni doprinosi dobro procenjeni. Potpuno analogni rezultati su dobijeni u slučaju $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka, što je prikazano na slici 5.6.

Kod superparamagnetnih materijala, zavisnost magnetizacije od magnetnog polja se može opisati Lanževenovom funkcijom

$$\frac{M}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

gde je M_S saturaciona magnetizacija, k_B Bolcmanova konstanta, H jačina magnetnog polja, a μ magnetni moment superparamagnetnih čestica. U tom smislu, redukovane magnetizacione krive za uzorak $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ (slika 5.5b), su na slici 5.7 prikazane kao normalizovani odnos M/M_S u funkciji od H/T . U slučaju idealnog superparamagnetika, zbog zavisnosti magnetizacije od Lanževenove funkcije, očekuje se da se magnetizacione krive na različitim temperaturama svedu na jednu univerzalnu krivu (ukoliko su merenja vršena iznad temperature ireverzibilnosti). Dobijene normalizovane magnetizacione krive na slici 5.7 ne svode u potpunosti na jednu krivu. U realnim sistemima kao što je što su $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$, može biti značajnog odstupanja od idealne Lanževenove funkcije, posebno na nižim temperaturama, usled efekata kao što su postojanje distribucije dimenzija čestica, distribucije orijentacije ose anizotropije, postojanja površinske anizotropije ili pak postojanja magnetne interakcije između superparamagnetnih čestica.²⁸



Slika 5.7: Normalizovana magnetizacija M/M_S u zavisnosti od H/T odnosa, za $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorak.

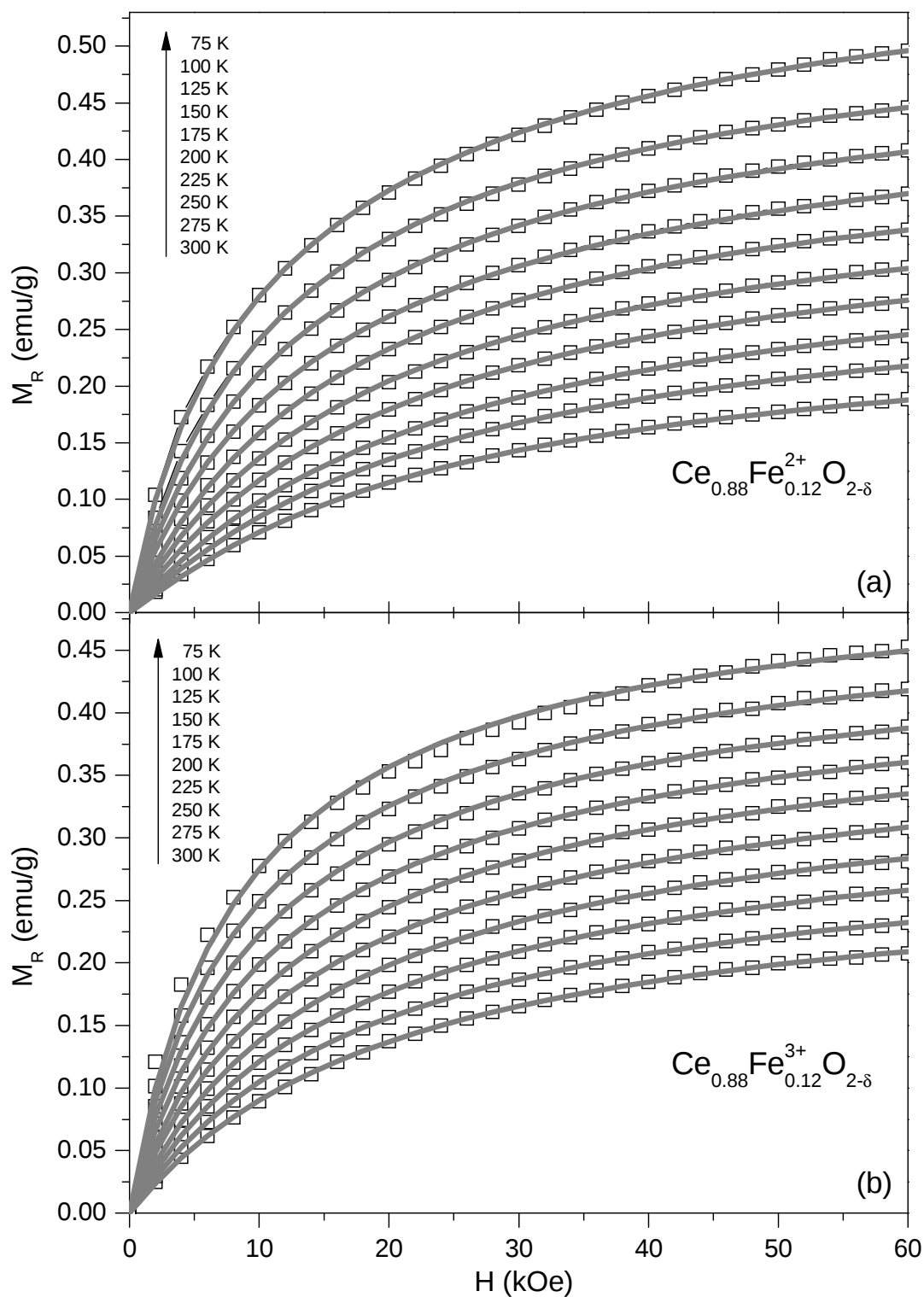
U realnim sistemima, dimenzije nanočestica obično nisu uniformne i najčešće se opisuju log-normalnom distribucijom. U magnetnim sistemima, postojanje distribucije dimenzija čestica znači i postojanje distribucije $f(\mu)$ magnetnih momenata. Magnetizacija realnih nanočestičnih sistema se može modelovati otežinjenom Lanževenovom funkcijom²⁸

$$M(H, T) = Ms \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (5.2)$$

gde je $f(\mu)$ funkcija koja opisuje distribuciju čestica, u ovom slučaju log-normalna distribucija, oblika

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\ln^2(\frac{\mu}{\mu_0})}{2\sigma^2}} \quad (5.3)$$

gde je σ širina distribucije, dok je μ_0 je medijan distribucije koji predstavlja vrednost od koje 50% čestica ima veći moment a 50% manji, i koji je sa srednjim magnetnim momentom μ_m (koji predstavlja aritmetičku sredinu) povezan kao $\mu_m = \mu_0 e^{\sigma^2/2}$.



Slika 5.8. Redukovana magnetizacija M_R u zavisnosti od magnetnog polja, za različite temperature, za (a) $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ i (b) $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorke. Izmerene vrednosti su prikazane kvadratićima, a pune linije su otežinjene Lanževenove $M(H)$ krive dobijene korišćenjem jednačine 5.2.

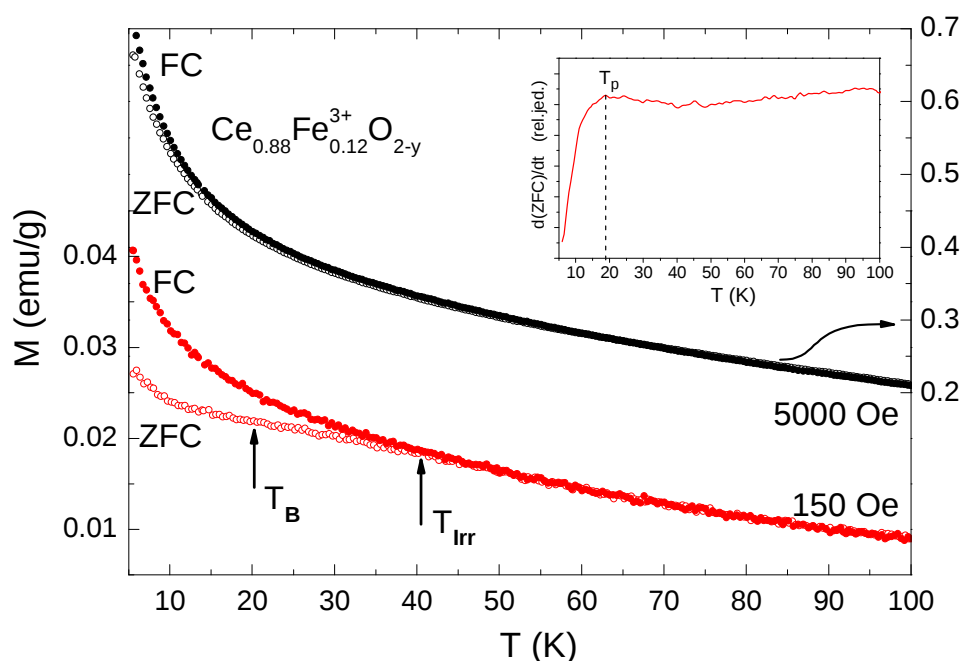
Na slici 5.8 su prikazane magnetizacione krive $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka zajedno sa fitovima dobijenih korišćenjem otežinjene Lanževenove funkcije 5.2, odakle se može zaključiti da je slaganje vrlo dobro. Parametri fita su dati u tabeli 5.1. Može se videti da sa snižavanjem temperature medijan distribucije opada, dok širina distribucije blago raste. Ovo odstupanje od uobičajenog superparamagnetnog ponašanja, gde se ne očekuje promena distribucije sa temperaturom, može biti posledica vrlo široke distribucije čestica u uzorku. U takvom slučaju, deo čestica može biti ne u superparamagnetnom, već u FM stanju. Na taj način, ono što izgleda kao promena distribucije, zapravo može predstavljati posledicu deformacije superparamagnetnih krivih usled superpozicije male FM komponente.

Tabela 5.1. Parametri otežinjenog Lanževenovog fita na slikama 5.8a i 5.8b. μ_0 je medijan, a σ širina distribucije korišćene u otežinjenoj Lanževenovoj funkciji.

Temperatura (K)	Fe^{2+}		Fe^{3+}	
	μ_0	σ	μ_0	σ
300	178	0.78	159	0.94
275	154	0.82	159	0.94
250	152	0.82	138	0.99
225	150	0.83	130	1.02
200	145	0.84	119	1.05
175	144	0.83	125	1.01
150	121	0.90	107	1.06
125	104	0.93	95	1.08
100	96	0.92	83	1.09
75	58	1.05	81	1.00

Na slici 5.9 su prikazane temperaturne zavisnost magnetizacije u poljima od 150 Oe i 5000 Oe, dobijene pri hlađenju u magnetnom polju (FC krive) i hlađenju u nultom magnetnom polju (ZFC krive). Na ZFC/FC krivama dobijenim pri polju od 150 Oe, može se videti postojanje razdvajanja između ZFC i FC krivih, koje se javlja na temperaturi ireverzibilnosti $T_{\text{irr}} \sim 35$ K. S druge strane, ZFC kriva ne pokazuje izražen maksimum koji bi odgovarao temperaturi blokiranja T_B , već pokazuje samo postojanje prevojne tačke. Ovo se dešava zbog postojanja jakog paramagnetnog doprinosa koji je superponiran na ZFC/FC krive, i koji postaje dominantan na nižim temperaturama, efektivno dovodeći do podizanja i deformisanja ovih krivih, i pretvaranja ZFC krive sa

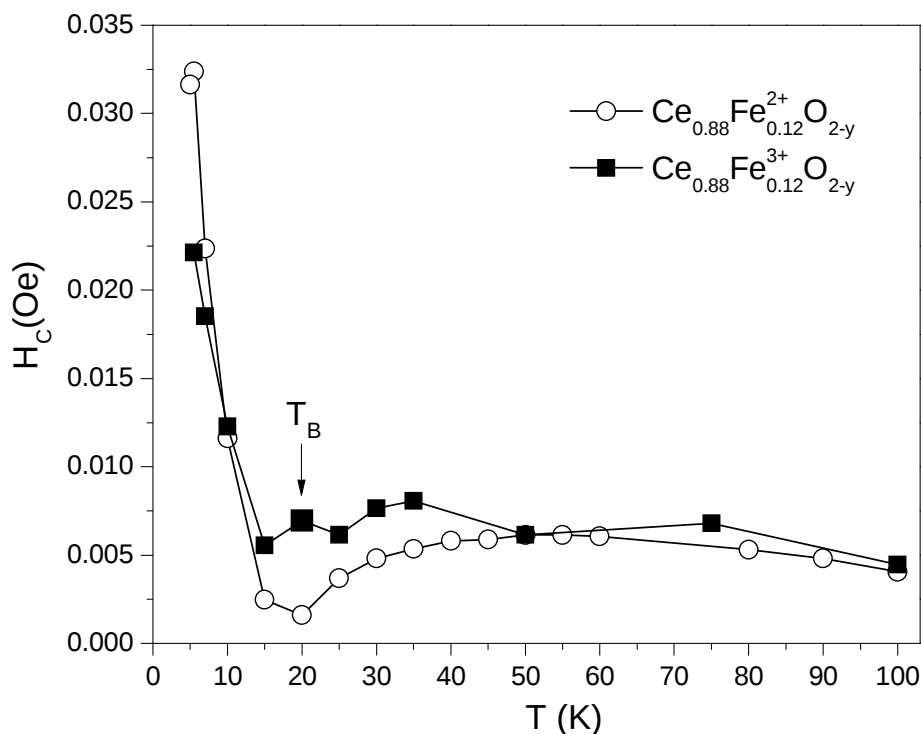
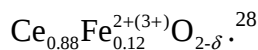
maksimumom u krivu sa prevojnou tačkom. U skupu superparamagnetnih čestica sa širokom distribucijom dimenzija čestica kao što je naš slučaj, može se očekivati da temperatura blokiranja bude 2-3 puta niža od temperature ireverzibilnosti. Na umetku slike 5.9 dat je prvi izvod ZFC krive snimane u polju od 150 Oe. Može se videti da je prevojna tačka (definisana kao tačka gde drugi izvod funkcije menja znak, tj. prvi izvod ima lokalni maksimum) $T_p \sim 20$ K, što odgovara očekivanjima za vrednost T_B . Na slici 5.9 su takođe prikazane i ZFC i FC krive merene u polju od 5000 Oe, gde se može videti da se one praktično poklapaju. Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.14, spajanje ZFC i FC krivih pri jačim magnetnim poljima je karakteristično za superparamagnetne čestice.



Slika 5.9. ZFC i FC magnetizacione krive $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ uzorka, u dva različita polja. Umetak: prvi izvod ZFC krive u polju od 150 Oe.

Magnetizacione krive prikazane na slikama 5.5 i 5.6 imaju vrlo malo koercitivno polje, što je karakteristično za superparamagnetizam. Na slici 5.10 je prikazana promena $H_c(T)$ koercitivnog polja sa temperaturom za $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopirane uzorke. Koercitivno polje superparamagnetika naglo počinje da raste ispod T_B , i sa slike 5.10 se može proceniti da je $T_B \sim 20$ K, što se odlično slaže sa prethodnom procenom prikazanom na umetku slike 5.9. Takođe, $H_c(T)$ pokazuje i karakterističan minimum u okolini T_B

(prikazan takođe na slici 2.19b). Ovakvo ponašanje predstavlja posledicu temperaturne zavisnosti srednje temperature blokiranja i superparamagnetne susceptibilnosti čestica koje nisu blokirane, i predstavlja vrlo jak dokaz o pojavi superparamagnetizma u

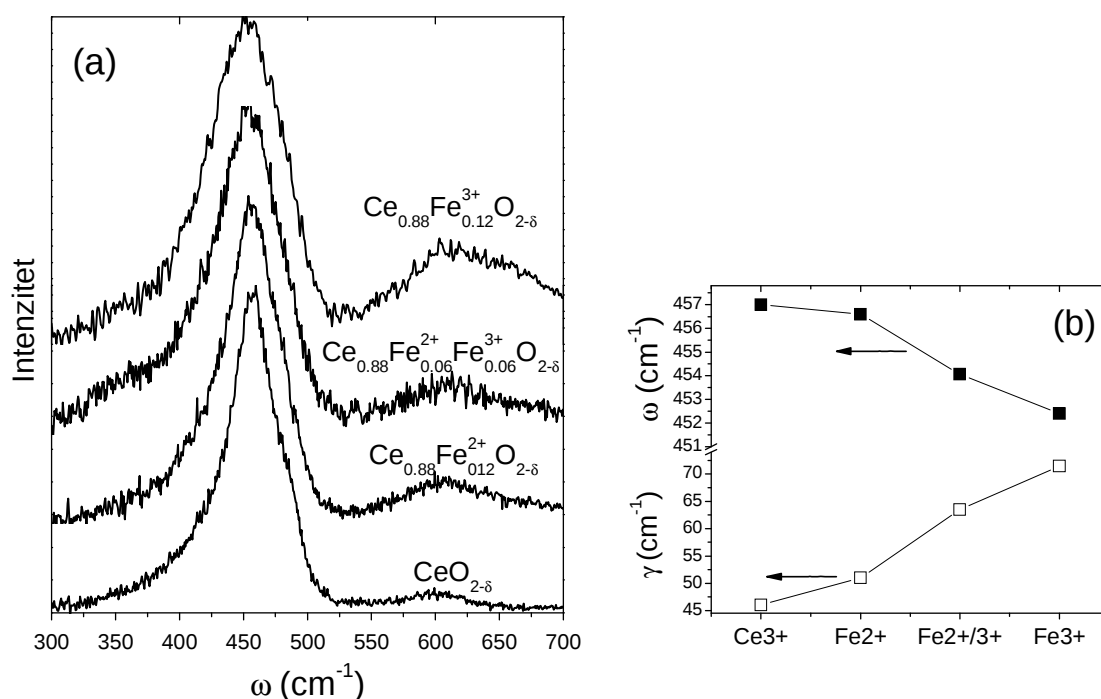


Slika 5.10. Koercitivno polje u funkciji temperature za $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ uzorke.

Uočeni superparamagnetizam u $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopiranim $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristalima zapravo znači da u uzorcima postoji FM uređenje, koje se potom zbog vrlo malih dimenzija nanokristalita manifestuje kao superparamagnetizam. FM je nađen u tankim slojevima i nanočesticama nedopiranog i CeO_2 dopiranog $3d$ i $4f$ elementima,^{5, 69, 100-108, 113, 114} i brojna istraživanja pokazuju da vakancije igraju ključnu ulogu u uspostavljanju FM.^{69, 100-103, 125} Takođe brojni radovi ukazuju da su posebno značajne vakancije na površini nanočestica.^{100, 101, 125, 126}

Za ispitivanje kiseoničnih vakancija je posebno pogodna Ramanova spektroskopija, obzirom da je vrlo osetljiva na male strukturne promene koje vakancije unose. Ovo je posebno izraženo u slučaju sistema baziranih na CeO_2 , obzirom na lakoću kojom se u CeO_2 kreiraju vakancije. Na slici 5.11a prikazani su Ramanovi spektri

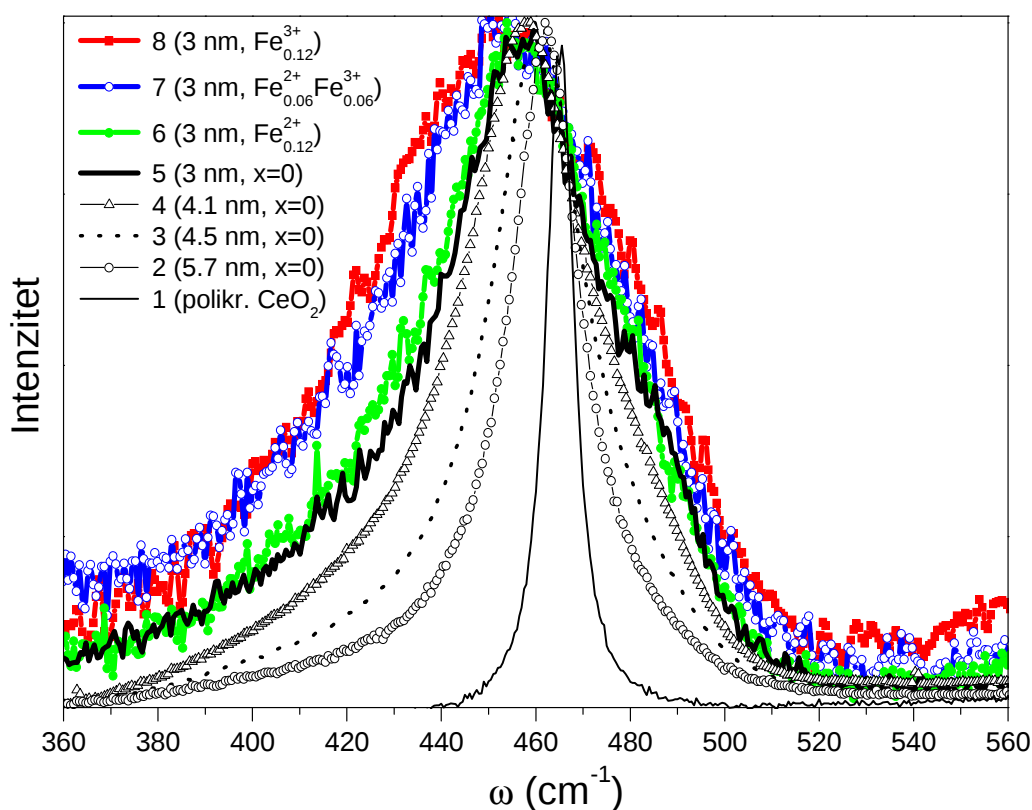
$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.06$ i 0.12) uzoraka. F_{2g} mod, koji potiče od vibracija kiseoničnih jona koji okružuju Ce, nalazi se na oko 457 cm^{-1} . Mod je pomeren ka nižim energijama i asimetrično proširen u odnosu na svoj položaj na 465 cm^{-1} u voluminoznom CeO_2 .^{95, 127} Sa slike 5.11b se može videti da se kod dopiranih uzoraka, pri porastu valence gvožđa F_{2g} mod izrazito širi i pomera ka nižim frekvencijama u odnosu na nedopiran uzorak. Pored dominantnog F_{2g} moda, na oko 600 cm^{-1} postoji i dodatni mod koji potiče od vibracija kompleksa koji sadrže kiseonične vakancije (V_O), a koji se javlja usled izražene nestehiometrije nanokristalnih uzoraka CeO_2 . Može se videti da je ovaj mod izraženiji u dopiranim uzorcima nego u nedopiranom uzorku, i da postaje intenzivniji sa porastom valence gvožđa.



Slika 5.11. (a) Ramanovi spektri $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.06$ i 0.12) nanokristala na sobnoj temperaturi, dobijeni korišćenjem laserske linije $\lambda_L=514.5\text{ nm}$. (b) Promena frekvencije i širine F_{2g} moda sa slike (a).

Kako bi se uporedili efekti koji nastaju usled Fe dopiranja sa efektima koji nastaju čisto usled vrlo malih dimenzija nanokristala, na slici 5.12 je dat detaljniji prikaz F_{2g} moda $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.06$ i 0.12) uzoraka (spektri 5-8), zajedno sa

Ramanovim spektrima nedopiranih $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristala (spektri 2-4) različitih dimenzija, preuzetih iz rada Aškrabić i saradnika,¹²⁸ kao i spektar polikristalnog CeO_2 . Može se videti da smanjenje dimenzija nanokristala dovodi do omekšavanja, širenja i povećanja asimetrije F_{2g} moda. Više faktora kao što su fononsko ograničenje, naprezanje rešetke, distribucija dimenzija čestica ili defekti, mogu da doprinesu promenama položaja i širine F_{2g} moda,^{95, 96} međutim dodatno omekšavanje i asimetrično širenje se javlja kod $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopiranih uzoraka. Ovakvo ponašanje pri dopiranju gvoždem nije se očekivalo. Dopiranje CeO_2 jonima manjeg jonskog poluprečnika od Ce^{4+} , kao što su $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dovodi do kontrakcije elementarne ćelije,¹²⁹ što bi uzrokovalo pomeranje F_{2g} moda ka višim energijama. Pored toga, svi Fe-dopirani uzorci imaju slične srednje dimenzije nanokristalita (3 nm), pa se može zaključiti da fononsko ograničenje nije uzrok omekšavanja i dodatnog širenja F_{2g} moda u Fe dopiranim uzorcima.

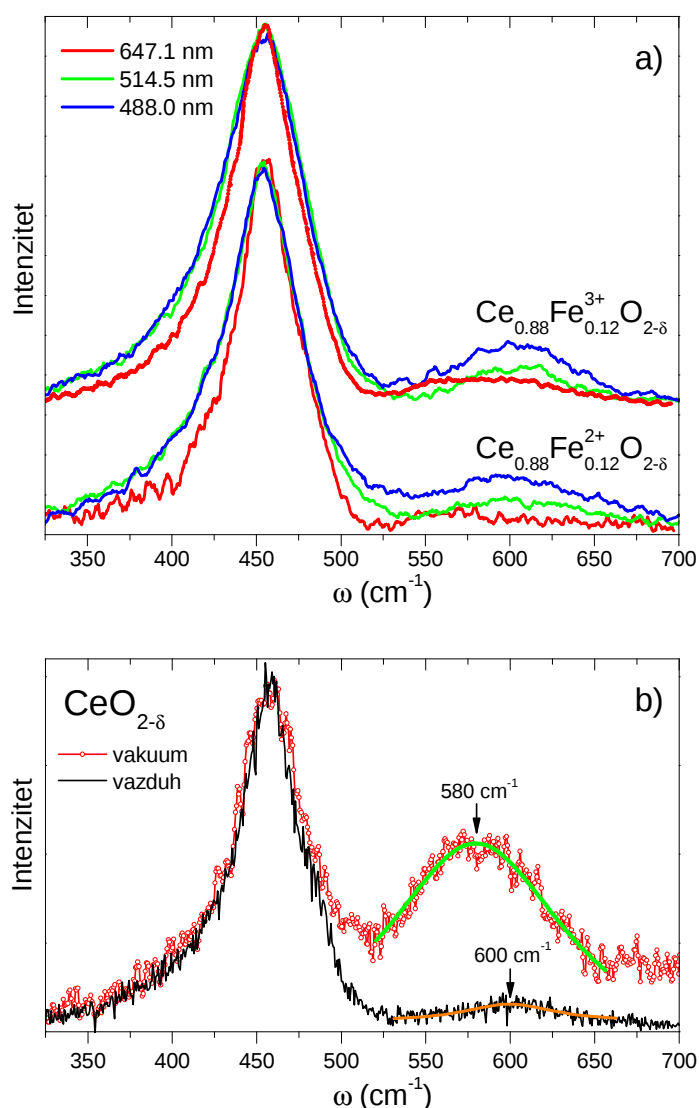


Slika 5.12. Raman spektar F_{2g} moda $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.06$ i 0.12) nanokristala (spektri 5-8), kao i $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristala različitih dimenzija (2-4) preuzetih iz rada Aškrabić i saradnika¹²⁸. Prikazan je takođe i spektar polikristalnog CeO_2 (1).

Omekšavanje i širenje Raman moda se može javiti i kao posledica sprezanja elektrona i molekulskih vibracija (*electron-molecular vibration (e-mv) coupling*). Kao primer mogu poslužiti Na i Ca vanadati.^{130, 131} U slučaju α' - NaV_2O_5 , konstanta sile Raman moda na 448 cm^{-1} (koji potiče o vibracija jona kiseonika), je promenjena pod uticajem naelektrisanja elektrona delokalizovanog na V-O-V vezama. Usled toga, ovaj mod se javlja na nižoj energiji u odnosu na isti mod u čistom V_2O_5 (485 cm^{-1}) ili CaV_2O_5 (470 cm^{-1}), gde su elektroni lokalizovani na V^{4+} jonima. Takođe, ovaj mod u α' - NaV_2O_5 pokazuje izraženo širenje i asimetriju. E-mv sprezanje je takođe vrlo često korišćeno za objašnjenje ponašanja Ramanovih modova u jedinjenjima fullerena.^{132, 133} Pomeranje i asimetrično širenje F_{2g} moda može se dakle objasniti postojanjem e-mv sprezanja i delimične delokalizacije Ce $4f^1$ i Fe $3d$ elektrona, i njihovog transfera na Ce(Fe)-O(V_O)-Ce(Fe) veze, što dovodi do promene konstante sile a manifestuje se kao omekšavanje i širenje F_{2g} moda. Izraženije pomeranje i širenje F_{2g} moda sa porastom sadržaja Fe^{3+} jona može biti posledica postojanja većeg broja nesparenih Fe^{3+} elektrona dostupnih za delokalizaciju na okolne veze. Naime, u slučaju kristalnog polja kubne simetrije, u visoko-spinskom (*high-spin*) stanju, četiri od ukupno šest valentnih elektrona Fe^{2+} jona su nespareni (spin $S=2$), dok su u slučaju Fe^{3+} jona svih pet elektrona nespareni ($S=5/2$). Uočena delokalizacija je u skladu i sa teorijskim radovima Castleton-a i saradnika,⁹¹ koji su koristeći LDA+U aproksimaciju, pokazali da je lokalizacija elektrona na Ce $4f$ nivoima nekompletna, kao i Han-a i saradnika,¹³⁴ koji su koristeći LSDA+U metod, pokazali da se sa povećanjem deficita kiseonika, elektroni koji preostaju pri uklanjanju kiseonika, ne lokalizuju samo na Ce $4f$ orbitalama, već i na vakancijama.

Raman merenja se mogu iskoristiti i za ispitivanje distribucije vakancija u nanokristalima. Naime, prodiranje laserske pobude zavisi od talasne dužine kao i koeficijenta apsorpcije ispitivanog uzorka. Što je upotrebljena talasna dužina kraća, to je prodiranje manje, i dobijene informacije se više odnose na površinu nego na unutrašnjost nanočestica. Na slici 5.13a su prikazani Ramanovi spektri $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ nanokristala merenih korišćenjem tri različite laserske linije: 647.1, 514.5 i 488 nm. Može se uočiti da intenzitet vakantnog moda raste pri smanjenju talasne dužine pobude, što jasno demonstrira da su kiseonične vakancije lokalizovane na površini nanokristala. Takođe se može videti i da je širenje F_{2g} moda najveće za pobudu

od 488 nm, kao posledica visokog sadržaja vakancija u površinskom sloju nanočestica i lokalizacije elektrona na njima. Da bi se demonstriralo koliko je cerijum dioksid podložan stvaranju kiseoničnih vakancija, na slici 5.13b su prikazani Ramanovi spektri nedopiranih $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristala, merenih u vazduhu i u vakuumu od 10^{-4} Torr-a, i korišćenjem laserske linije $\lambda_L=514.5$ nm. CeO_2 lako otpušta kiseonik, i može se videti da u spektru uzorka merenog u vakuumu dolazi do širenja F_{2g} moda, kao i da vakantni mod pokazuje drastičan porast intenziteta, uz izvesno smanjenje energije i porast širine.



Slika 5.13. a) Raman spektri $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ nanokristala mereni korišćenjem tri različite laserske linije. b) Raman spektri $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristalnog uzorka mereni u vazduhu i u vakuumu od 10^{-4} Torr i korišćenjem laserske linije $\lambda_L=514.5$ nm.

Za opis zavisnosti između širine Ramanovog moda i e-mv konstanti može se koristiti Alenova formula,¹³⁵ u obliku

$$\gamma_i = \frac{1}{g_i} \frac{\pi}{2} D(\varepsilon_F) \lambda_i \omega_{bi}^2 \quad (5.4)$$

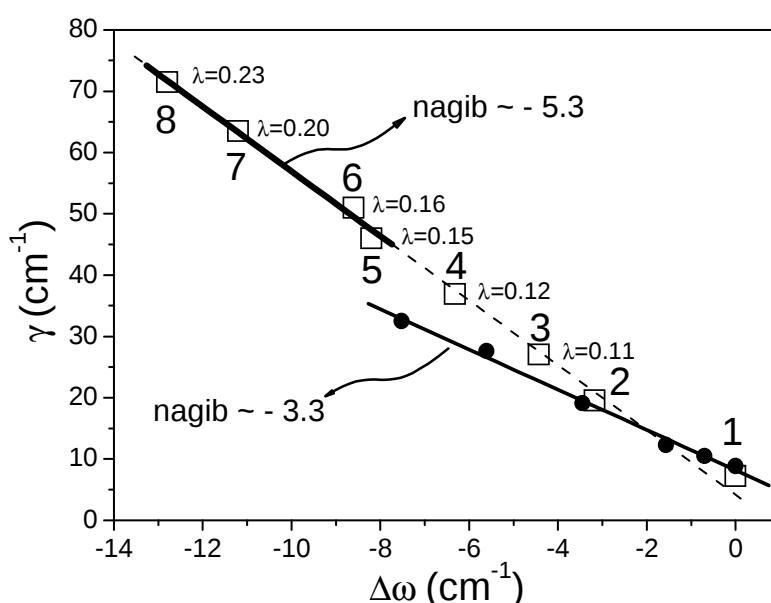
gde je za svaki od modova γ širina moda na polovini visine, $D(\varepsilon_F)$ je gustina stanja na Fermijevom nivou, λ_i je bezdimenziona konstanta elektron-fonon sprežanja, g_i je degeneracija moda, a ω_{bi} je frekvencija nespregnutog fonona (*bare phonon*), tj. frekvencija bez e-mv doprinosa.¹³² Alenova formula je uspešno korišćena za analizu omekšavanja Ramanovih modova usled e-mv sprežanja u brojnim sistemima.^{132, 133} U okviru Alenove teorije, može se uspostaviti¹³² linearna veza između širine moda (γ) i razlike između frekvencije Raman moda bez i sa e-mv doprinosom ($\Delta\omega$)

$$\gamma = -\frac{\pi}{2} D(\varepsilon_F) \omega_b \Delta\omega \quad (5.5)$$

Eksperimentalno dobijene vrednosti širine F_{2g} moda u zavisnosti od $\Delta\omega$ su prikazane na slici 5.14. Frekvencija F_{2g} moda od 465 cm^{-1} kod polikristalnog uzorka je uzeta za frekvenciju nespregnutog fonona. Može se videti da u slučaju $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.06$ i 0.12) uzoraka (označenih 5-8), koji svi imaju iste dimenzije (3 nm), postoji linearna zavisnost između γ i $\Delta\omega$, što je u skladu sa formulom 5.5 i opravdava upotrebu Alenovog modela. Staviše, i ostali prikazani nedopirani nanokristalni uzorci (označeni 2-4) takođe slede ovu linearnu zavisnost.

Alenova teorija može poslužiti da se izračuna gustina stanja $D(\varepsilon_F)$ i konstanta sprežanja λ . Fitovanjem $\gamma(\Delta\omega)$ zavisnosti sa slike 5.14 linearnom funkcijom ($\gamma=A+Bx$), dobija se koeficijent pravca $B = -5.3 (\pm 0.25)$. Ovaj koeficijent se može razložiti na dve komponente: B_1 , koji predstavlja čist e-mv doprinos širenju moda, i B_2 koji predstavlja doprinos širenju moda usled uticaja efekata dimenzija nanokristala, kao što su fononsko ograničenje ili naprezanje. Da bi se ova dva doprinosa razdvojila, izvršena je procena uticaja dimenzija nanokristala, na osnovu zavisnosti širine i položaja F_{2g} moda koja je data u radu Spanier-a i saradnika⁹⁸ za nedopirane $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanokristalne uzorke bez uticaja e-mv sprežanja. Ovako dobijene $\gamma(\Delta\omega)$ vrednosti su na slici 5.14 predstavljene punim tačkama i odgovarajućim linearnim fitom, koji daje koeficijent pravca $B_2 = -3.3 (\pm 0.25)$. Znajući vrednost B_2 , može se odrediti koeficijent pravca $B_1 = B - B_2 = -2 (\pm 0.5)$

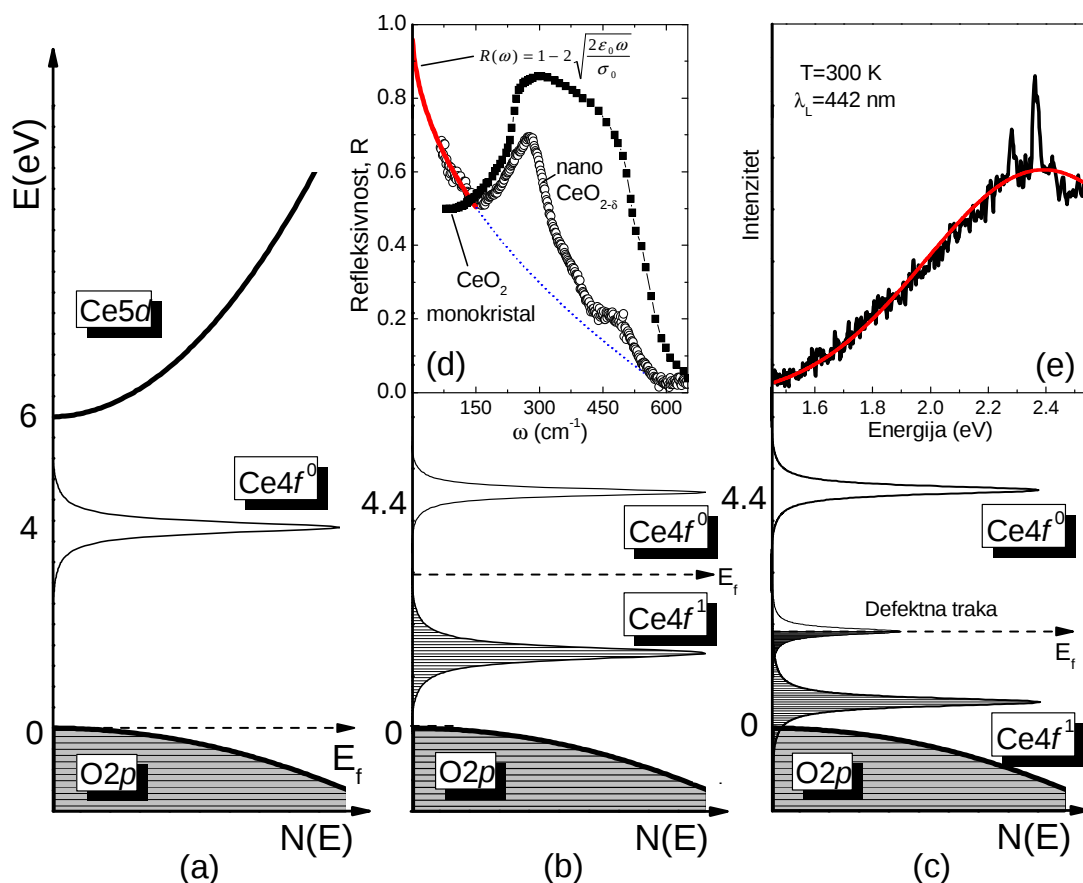
koji odgovara čistom e-mv doprinosu. Korišćenjem formule 5.5 se dobija $D(\varepsilon_F)=22 \text{ (eV)}^{-1}$. Ova relativno visoka vrednost gustine stanja je u okviru opsega vrednosti dobijanih za druge materijale.^{132, 133} Dalje, korišćenjem formule 5.4, može se dobiti konstanta sprezanja λ . U slučaju nedopiranog $\text{CeO}_{2-\delta}$ uzoraka ($\omega_b=465 \text{ cm}^{-1}$, uz $D(\varepsilon_F)=22 \text{ (eV)}^{-1}$ i $g=3$) dobija se $\lambda=0.15$. U slučaju Fe-dopiranih uzoraka (slika 5.14), λ raste i dostiže vrednost $\lambda=0.23$ za Fe^{3+} dopirani uzorak. Ovaj porast konstante sprezanja λ je u potpunom skladu sa uočenim ponašanjem F_{2g} moda, ukazujući da je e-mv sprezanje najjače u slučaju Fe^{3+} dopiranog uzorka.



Slika 5.14. Grafik zavisnosti širine (γ) od pomeraja frekvencije ($\Delta\omega$) F_{2g} moda u slučaju nedopiranih (2-5), odnosno Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ i Fe^{3+} dopiranih (6-8) uzoraka. Punim kružićima su predstavljene vrednosti dobijene na osnovu rada Spanier-a i saradnika.⁹⁸

Stehiometrijski CeO_2 je izolator, sa procepom od oko 6 eV između valentne zone (formirane od O $2p$ stanja) i gornje provodne zone (formirane od Ce $5d$ stanja), dok je unutar procepa smeštena donja provodna zona formirana od Ce $4f^0$ stanja (slika 5.15a). U nestehiometrijskim uzorcima, usled prisustva kiseoničnih vakancija i Ce^{3+} jona, dolazi do promene zonske strukture, i cepanja $4f^0$ zone na popunjenu $4f^1$ i praznu $4f^0$ zonu (slika 5.15b).^{136, 137} U nanokristalima, nestehiometrija je još izraženija što dovodi do porasta sadržaja Ce^{3+} jona. Usled delokalizacije elektrona na Ce $4f$ -O $2p$ -Ce $4f$ orbitalama (f - p hibridizacija), dolazi do transfera elektrona sa Ce^{3+} jona na kiseonična

$2p$ stanja u valentnoj zoni i delimičnog preklapanja valentne i $4f^1$ zone (slika 5.15c).¹³⁸ S druge strane, kao što je to uobičajeno u poluprovodnicima, postojanje strukturnih defekata kao što su vakancije dovodi do formiranja dodatnih defektnih nivoa u zabranjenoj zoni. U veoma defektnom CeO_2 , preklapanje ovih nivoa dovodi do formiranja uske defektne trake (slika 5.15c). Pri višim koncentracijama vakancija, preklapanje talasnih funkcija elektrona ima tendenciju njihove delokalizacije, dovodeći do delimičnog popunjavanja defektne trake i smeštanja Fermijevog nivoa unutar nje, čime materijal poprima metalične osobine.¹³⁹ Postojanje uske (~ 200 meV) defektne trake unutar CeO_2 procepa je nedavno takođe potvrđeno korišćenjem STM spektroskopije.¹³⁶



Slika 5.15. Šematski prikaz evolucije zonske strukture i gustine stanja u CeO_2 pri porastu deficita kiseonika; (a) stehiometrijski uzorak, (b) nestehiometrijski uzorak, (c) nanokristalni uzorak. (d) Daleki infracrveni deo spektra nanokristalnog CeO_2 , upoređen sa monokristalnim spektrom (ref.¹⁴⁰). Puna crvena linija u niskofrekventnom delu predstavlja doprinos reflektivnosti izračunat Hagen-Rubensovom formulom za metale. (e) Fotoluminescentni spektar nanokristalnog CeO_2 , zajedno sa Gausijanskim fitom (puna crvena linija).

U cilju testiranja ovog scenarija izolator-metal prelaza u nanokristalnom CeO₂ pri povećanju sadržaja vakancija, izvršena su dodatna merenja metodama infracrvene spektroskopije i fotoluminescencije. Na slici 5.15d je prikazan daleki infracrveni spektar refleksije nanokristalnog CeO₂ i upoređen sa spektrom monokristalnog CeO₂ koji su dobili Marabelli i Wachter.¹⁴⁰ Kao što se na slici može videti, infracrveno aktivni F_{1u} mod koji se prostire između 270 cm⁻¹ (TO frekvencija) i 570 cm⁻¹ (LO frekvencija), u nanokristalnom uzorku je ekraniran prisustvom intenzivnog elektronskog doprinosa koji je karakterističan za metale. Ovaj doprinos se u niskofrekventnom delu spektra može dobro fitovati Hagen-Rubensovom formulom $R(\omega) = 1 - 2\sqrt{2\varepsilon_0\omega/\sigma_0}$, koja je često korišćena za frekventnu zavisnost refleksivnosti u metalima. Fotoluminescentni spektar istog uzorka je prikazan na slici 5.15e. Korišćena je energija pobude 2.8 eV (laserska linija 442 nm). Ova energija je dovoljna da pobudi jedino prelaze između defektne i 4f⁰ trake, obzirom da je razlika energija između 4f⁰ i 4f¹ oko 3.5 eV.¹³⁶ U fotoluminescentnom spektru na slici 5.15e postoji pik na energiji od oko 2.4 eV koji može da predstavlja deekscitaciju elektrona sa 4f⁰ trake na defektnu traku, i ova vrednost je u skladu sa istraživanjima rađenim pomoću STM.¹³⁶

Postojanje delimično popunjene vakantne trake ukazuje da se poreklo feromagnetnog sprežanja u Fe-dopiranim CeO₂ nanokristalima može objasniti u sklopu modela transfera naelektrisanja (CTM) koji su predložili Coey i saradnici.^{63, 70} CTM model predstavlja varijantu zonske teorije FM, tj. polazi od pretpostavke da FM nastaje kao posledica neravnoteže spinski polarisanih podzona u blizini Fermijevog nivoa. Za primenu CTM modela, tri faktora su od ključnog značaja: (a) postojanje defektne trake sa visokom gustinom stanja u blizini Fermijevog nivoa, (b) izvor naelektrisanja koji može da preda elektrone u defektnu traku (ili pak primi elektrone iz nje), i (c) ispunjenost Stonerovog kriterijuma $ID(\varepsilon_F) > 1$.⁶³ Prema CTM modelu, ukoliko izvor elektrona preda elektrone u defektnu traku i približi Fermijev nivo ka nivou lokalnog maksimuma u gustini elektronskih stanja, i ukoliko je zadovoljen Stonerov kriterijum, može da dođe do uspostavljanja FM.

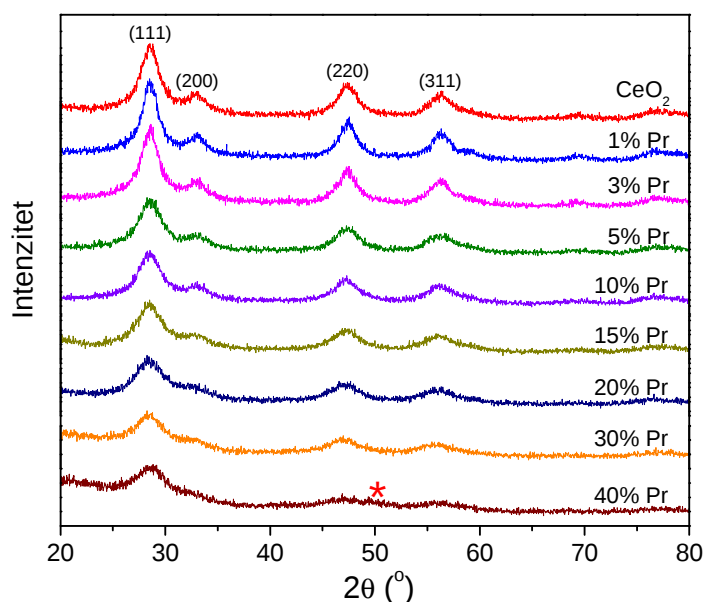
Od ovih uslova, postojanje defektne trake je već demonstrirano. Kao izvor naelektrisanja mogu da posluže Fe joni. U predlogu CTM modela, Coey i saradnici su istakli da bi kao pogodan izvor naelektrisanja mogli da posluže joni dopanta mešane valence, i eksplicitno kao mogući primer pomenuli Fe³⁺/Fe²⁺.⁶³ Elektron dobijen iz

izvora naelektrisanja se premešta ka lokalnom maksimumu u gustini stanja, koji su naročito izraženi u blizini pojedinih defekata, na površini nanokristala (usled smanjenog broja najbližih suseda) ili pak na granici zrna. Drugim rečima, ukoliko je dobitak energije usled spinskog cepanja dovoljno veliki, biće povoljno da se spinovi na površini nanokristala feromagnetno urede. Na taj način, može se očekivati da se površinska sloj nanokristala uredi feromagnetno, dok jezgro ostaje u paramagnetnom stanju.⁶³ Na osnovu Alenove teorije je dobijena gustina stanja na Fermijevom nivou od oko 22 (eV)^{-1} . Ako se uzme u obzir da je Stonerov integral I u većini slučajeva oko 1 eV ,⁷⁰ dobijena vrednost gustine stanja $D(\epsilon_F)=22 \text{ (eV)}^{-1}$ je više nego dovoljna za ispunjenje Stonerovog kriterijuma i uspostavljanje FM uređenja, koje se onda usled nanometarskih dimenzija nanokristalita ispoljava u formi superparamagnetizma.

5.2 Cerijum oksid dopiran prazeodimijumom

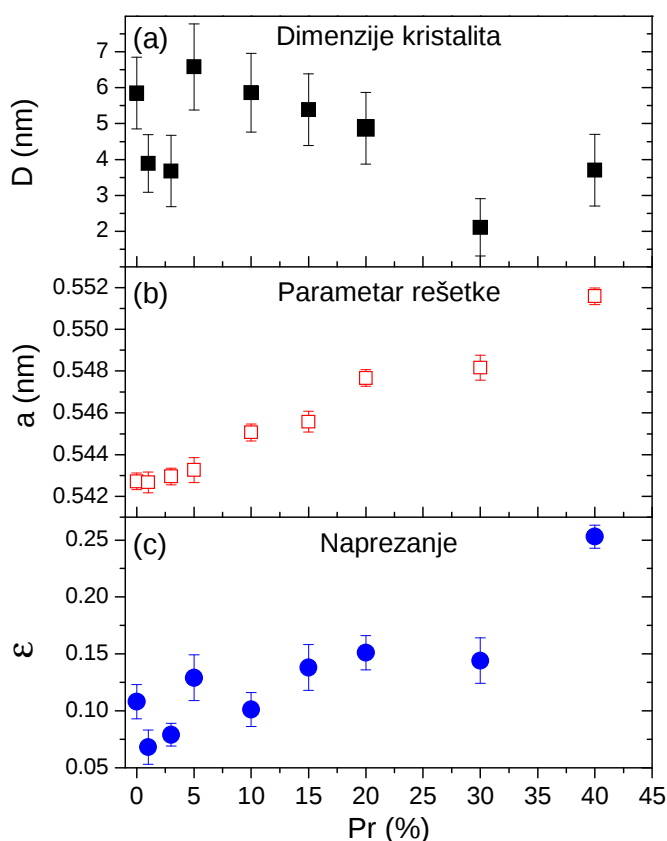
U većini dosadašnjih istraživanja posvećenih feromagnetizmu u CeO_2 , pažnja je bila uglavnom posvećena dopiranju prelazim elementima.^{69, 100-108} Započeta su i ispitivanja feromagnetizma u uzorcima CeO_2 dopiranog elementima iz grupe lantanoida,^{113, 114} ali ne i prazeodimijumom. Prazeodimijum je posebno zanimljiv kao dopant u CeO_2 . S jedne strane zato što je u pitanju *f* element kao i cerijum, u periodnom sistemu elemenata se nalazi odmah iz cerijuma i ima sličan poluprečnik i većinu osobina kao i cerijum, i takođe gradi fluoritnu kristalnu rešetku, te se moglo očekivati da će od svih lantanoida upravo prazeodimijum najmanje perturbovati CeO_2 matricu. S druge strane, za razliku od svih ostalih lantanoida koji se ugrađuju u trovalentnom stanju, prazeodimijum je specifičan po tome što se može ugraditi u stanju mešane valence $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, što omogućava da se ispita uticaj valence na feromagnetizam u CeO_2 .

Rendgenski spektri $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) nanokristalnih uzoraka su prikazani na slici 5.16 i odgovaraju fluoritnoj strukturi CeO_2 , bez prisustva drugih faza. Jedino u slučaju uzorka sa sadržajem $x=0.4$ postoji indikacija (označena zvezdicom) da se pojavljuje Pr_2O_3 faza. Ovi rezultati su u saglasnosti sa nalazima Luo-a i saradnika koji su kod Pr-dopiranih CeO_2 uzorka primetili pojavu sekundarne Pr_6O_{11} faze tek pri Pr sadržaju $x \geq 0.5$.¹²³



Slika 5.16. Rendgenski spektri nedopiranih i Pr-dopiranih CeO_2 nanokristalnih uzoraka. Zvezdicom je označena pojava Pr_2O_3 faze.

Srednje dimenzije kristalita (D), parametar rešetke (a) i naprezanje rešetke (ϵ) za nanokristalne uzorke $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ su određeni Ritveldovom metodom i prikazani na slici 5.17. Može se videti da postoji tendencija smanjivanja dimenzija kristalita sa Pr dopiranjem, posebno za veće koncentracije (slika 5.17a). Ovo sugerše da povećanje koncentracije Pr dopanta ima inhibitorni efekat na rast kristalita, slično kao što je uočeno za okside dopirane prelaznim elementima, kao što su Ni-dopirani CeO_2 ili pak SnO_2 dopiran Fe ili Co.^{107, 141-143}



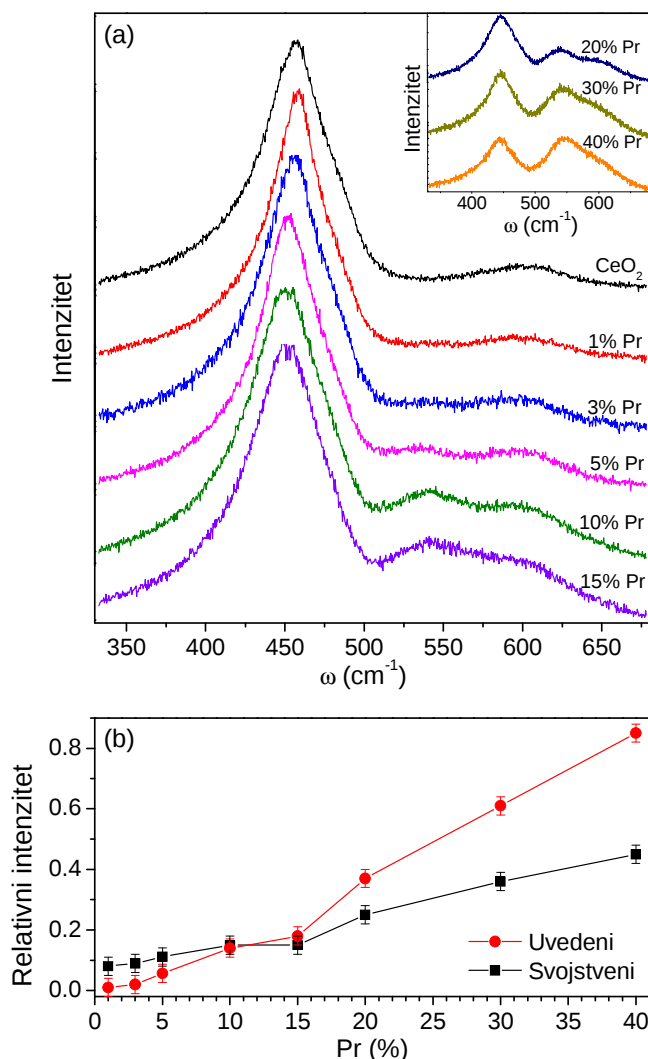
Slika 5.17. Dimenzije kristalita (a), parametar (b) i naprezanje (c) rešetke nedopiranog i Pr-dopiranih CeO_2 uzoraka.

Na slici 5.17b je prikazana promena parametra rešetke kod $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka. Parametar rešetke nedopiranog nanokristalnog CeO_2 uzorka (0.5427 nm) je veći nego u slučaju voluminoznih uzoraka (0.541 nm) kao posledica povećanog sadržaja kiseoničnih vakancija i Ce^{3+} jona.^{94, 144, 145} Parametar rešetke linearno raste sa porastom Pr sadržaja, u skladu sa Vegardovim zakonom. Jonski poluprečnik Pr^{4+} (96 pm) je neznatno manji od poluprečnika Ce^{4+} (97 pm), te se ne bi očekivala bitnija promena

parametra rešetke ako bi Ce^{4+} bio zamenjen sa Pr^{4+} . Pošto Pr^{3+} ima veći poluprečnik (112.6 pm) od Ce^{4+} , porast parametra rešetke sa sadržajem Pr znači da pri dopiranju raste sadržaj Pr^{3+} jona. Sa slike 5.17c se takođe može videti da nedopirani CeO_2 uzorak ima izraženo naprezanje rešetke, što je u skladu sa drugim radovima o nanokristalnom CeO_2 .¹⁴⁴ Ovo naprezanje potiče od prisustva Ce^{3+} jona i deficita kiseonika u rešetki. U dopiranim uzorcima, naprezanje raste usled porasta sadržaja većih Pr^{3+} jona. Sa porastom Pr sadržaja takođe dolazi do širenja difrakcionih pikova, usled smanjenja dimenzija kristalita i porasta naprezanja rešetke.

Ramanovi spektri $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka su prikazani na slici 5.18a. Radi preglednosti, Ramanovi spektri uzoraka sa sadržajem Pr većim od 15% su prikazani na umetku slike 5.18a. Najistaknutija karakteristika u spektrima je F_{2g} mod na 456 cm^{-1} . U nanokristalnim uzorcima CeO_2 , ovaj mod je asimetrično proširen i pomeren ka nižim energijama u odnosu na svoj položaj u voluminoznim uzorcima.⁹⁵ Ovi efekti se javljaju usled fononskog ograničenja, nehomogenog naprezanja rešetke i prisustva defekata.⁹⁵⁻⁹⁷ U Pr dopiranim uzorcima CeO_2 , rešetka se širi pri porastu koncentracije Pr^{3+} jona, što dovodi do pomeranja F_{2g} moda ka nižim energijama. Kontinualno pomeranje F_{2g} moda pri porastu Pr sadržaja ukazuje da se Pr ugrađuje u rešetku u obliku čvrstog rastvora.^{120, 122, 146}

U Ramanovom spektru Pr-dopiranih uzoraka, pored F_{2g} moda postoje i dva dodatna moda na $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 600\text{ cm}^{-1}$. Ovi modovi su povezani sa vibracijama različitih kompleksa koji sadrže kiseonične vakancije (V_O). Mod na 600 cm^{-1} potiče od $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{O}$ kompleksa u rešetki i naziva se svojstvenim vakantnim modom.¹⁴⁷ Mod na 540 cm^{-1} je tzv. uveden vakantni mod koji se pojavljuje u dopiranim CeO_2 uzorcima i potiče od različitih kompleksa sa kiseoničnim vakancijama, a koji se formiraju pri dopiranju.^{122, 147} Promena intenziteta ova dva moda, relativno u odnosu na F_{2g} mod, data je na slici 5.18b. Povećanjem Pr sadržaja, intenzitet uvedenog moda raste znatno brže od intenziteta svojstvenog moda, što ukazuje na brži rast uvedenih vakancija. Odavde se može zaključiti da koncentracije oba tipa vakantnih kompleksa rastu pri Pr-dopiranju, i da u nekom trenutku, vakantni kompleksi uvedeni prisustvom Pr počinju da dominiraju u odnosu na $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{O}$ komplekse.



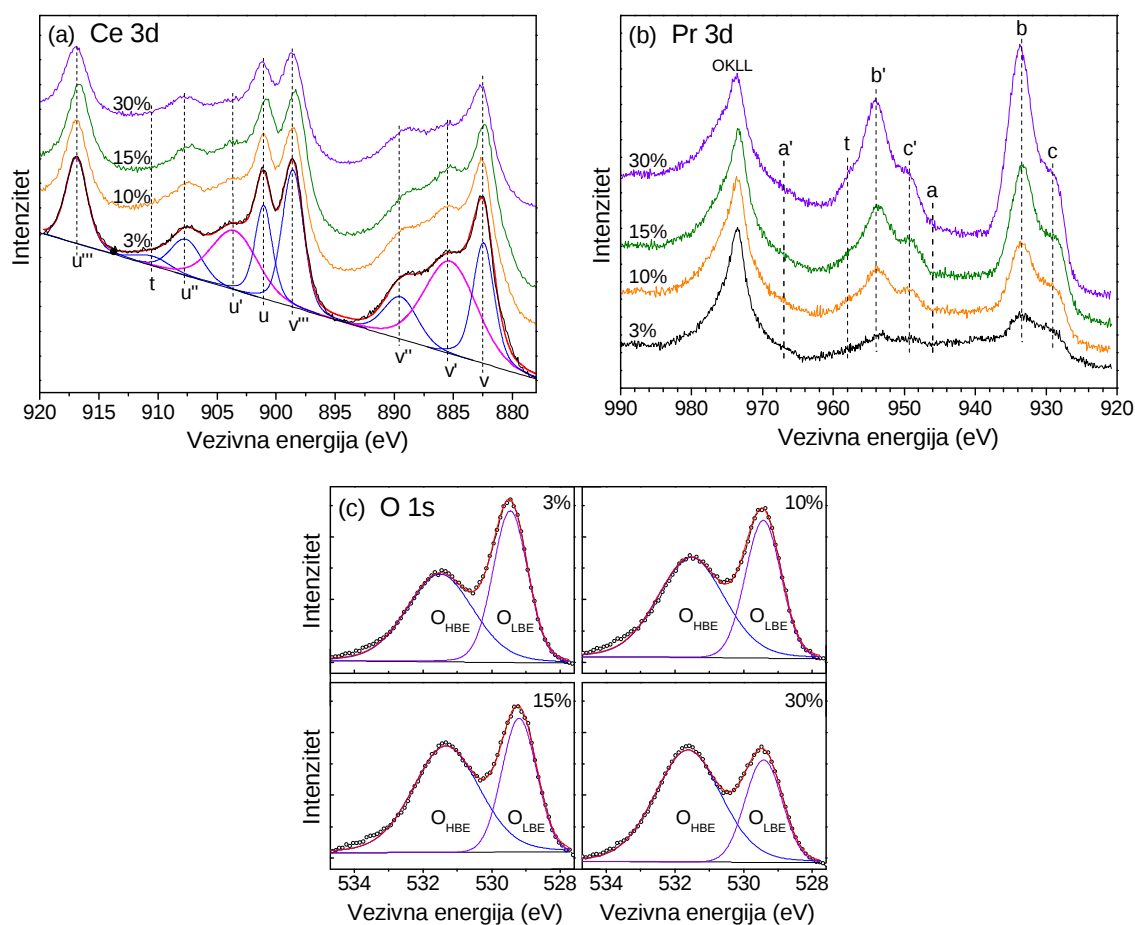
Slika 5.18. (a) Ramanovi spektri nedopiranih i Pr-dopiranih CeO_2 nanokristala. Umetak: Ramanovi spektri $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka sa višim sadržajem Pr ($x > 15\%$). (b) Intenzitet svojstvenih i uvedenih vakantnih modova (relativno u odnosu na intenzitet F_{2g} moda), u zavisnosti od Pr sadržaja.

Na slici 5.19a je prikazana Ce $3d$ oblast XPS spektra $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ uzoraka za $x = 0.03, 0.1, 0.15$ i 0.3 . Fitovanje spektara je vršeno Voigt-ovim profilom, a primer fita je prikazan za uzorak sa 3% Pr. Dekonvolucija spektra daje četiri spin-orbit dubleta ($3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$) označena $v-v'''$ i $u-u'''$ koristeći asignaciju Ce pikova koju su uveli Burroughs i saradnici,¹⁴⁸ kao i dodatni pik označen t koji može biti posledica cepanja multipleta (*multiplet splitting*).^{148, 149} Položaji pikova i njihove vezivne energije (*binding energies*-BE) su date u tabeli 5.2. Dubleti u/v , u''/v'' i u'''/v''' potiču od Ce^{4+} , dok

u'/v' potiče od Ce^{3+} . Relativna koncentracija Ce^{3+} jona se može izračunati iz površina (A_i) ispod odgovarajući pikova kao

$$[Ce^{3+}]/[Ce^{3+} + Ce^{4+}] = (A_{u'} + A_{v'}) / (A_u + A_v + A_{u'} + A_{v'} + A_{u''} + A_{v''} + A_{u'''} + A_{v'''}) \quad (5.6)$$

i dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 5.3. Može se videti da se relativna koncentracija Ce^{3+} jona praktično ne menja, ukazujući da se Pr dopiranjem ne menja značajnije Ce^{3+}/Ce^{4+} odnos u uzorcima.



Slika 5.19. XPS spektri (a) Ce 3d, (b) Pr 3d i (c) O 1s oblasti za nekoliko $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ nanokristalnih uzoraka. Radi preglednosti, dekonvolucija Ce 3d spektra je data za 3% Pr-dopirani uzorak, dok je za O 1s oblast prikazana i za ostale ispitivane uzorke. Takođe su prikazane i pozicije dodatnih pikova a/a' očekivanih za PrO_2 , kao i Ožeoov pik (OKLL).

Tabela 5.2. Vezivne energije (eV) pikova u Ce 3d spektru za nekoliko Pr-dopiranih uzoraka nanokristalnog CeO₂.

Uzorak	$3d_{5/2}$				$3d_{3/2}$				<i>t</i>
	<i>v</i>	<i>v'</i>	<i>v''</i>	<i>v'''</i>	<i>u</i>	<i>u'</i>	<i>u''</i>	<i>u'''</i>	
3% Pr	882.4	885.2	889.4	898.5	901.0	903.5	907.6	916.8	910.4
10% Pr	882.5	885.5	889.0	898.5	901.0	903.4	907.7	916.9	911.0
15% Pr	882.2	885.2	889.0	898.3	900.8	903.4	907.6	916.6	910.8
30% Pr	882.5	885.4	889.1	898.5	901.1	903.2	907.6	916.9	911.2

Tabela 5.3. Atomski udeo Ce i Pr jona za nekoliko Pr-dopiranih uzoraka nanokristalnog CeO₂, kao i relativni udeo koncentracije Ce³⁺ jona U poslednjoj koloni je dat odnos intenziteta O_{HBE}/O_{LBE} pikova prikazanih na slici 5.19. Procenjena relativna greška za atomske udele je oko 10%.

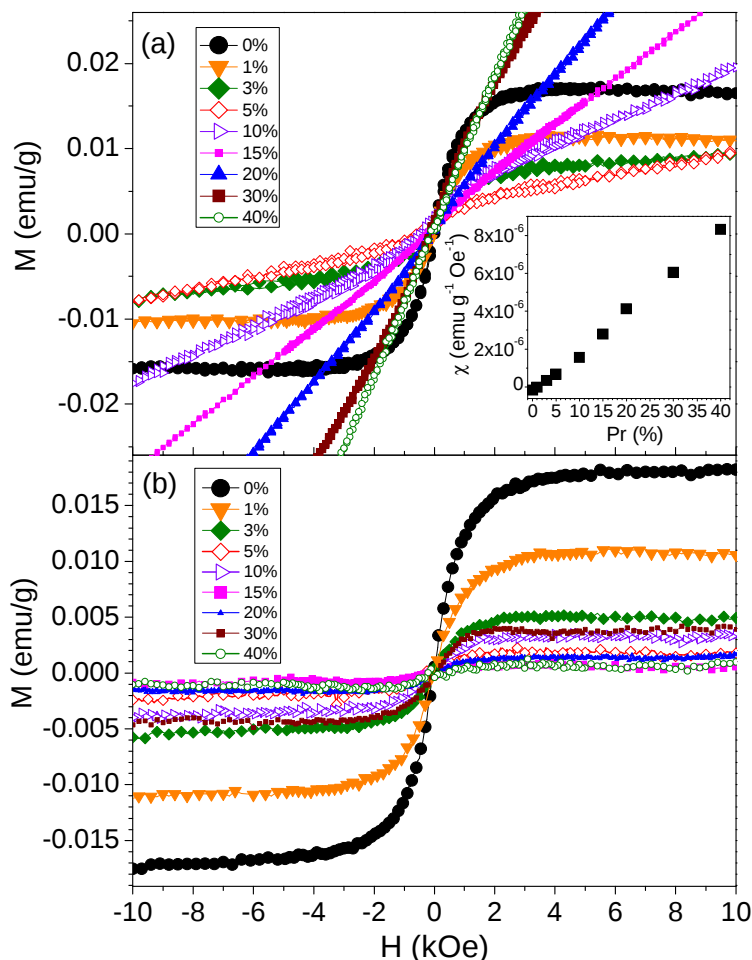
Uzorak	Pr	Ce	[Ce ³⁺]/[Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺]	O _{HBE} /O _{LBE}
3% Pr	9.5	90.5	33.3	53.3
10% Pr	13.0	87.0	36.4	59.2
15% Pr	17.0	83.0	34.8	62.4
30% Pr	31.0	69.0	31.7	68.0

Na Pr 3d delu spektra prikazanom na slici 5.19b, najistaknutije karakteristike su dva spin-orbit dubleta označena *c/c'* i *b/b'* sa približnim energijama 929/949 eV i 933/954 eV respektivno. Ovi dubleti predstavljaju $3d_{5/2}$ (*c*, *b*) i $3d_{3/2}$ (*c'*, *b'*) komponente spektra. Dodatna struktura *t* je prisutna u $3d_{3/2}$ komponenti i može se objasniti efektom multiplleta.¹⁴⁹ Karakteristični Ožeev pik kiseonika označen OKLL je takođe prisutan na spektru. Za razliku od Ce 3d spektra, u slučaju Pr 3d spektra ne postoji precizan i pouzdan metod za kvantitativnu analizu oksidacionih stanja putem dekonvolucije spektra. Dubleti *c/c'* i *b/b'* su prisutni¹⁵⁰ i u PrO₂ i u Pr₂O₃, te se stoga ne mogu isključivo dodeliti bilo Pr⁴⁺ bilo Pr³⁺ jonu. S druge strane u XPS spektru PrO₂ javlja se dublet *a/a'* sa energijama ~946/967 eV. Ovaj dublet je isključiva karakteristika PrO₂ a time i Pr⁴⁺ jona.^{118, 149-153} Pik *a* na 946 eV je vrlo blizu pika *c'* te je teško uočljiv. Nasuprot tome, pik *a'* na 967 eV je vrlo uočljiv i može se iskoristiti za kvalitativnu procenu prisustva Pr⁴⁺ jona.^{118, 150-152} Očekivani položaji ova dva pika su takođe prikazani na slici 5.19b. Sa slike se može videti da je pik *a'* odsutan, pa je ukupan izgled spektra sličniji spektru Pr₂O₃ nego PrO₂.^{149, 150} Ova kvalitativna analiza ukazuje da je na površini nanokristala većina Pr jona u Pr³⁺ stanju, mada se mali udeo Pr⁴⁺ jona ne može potpuno isključiti.

U cilju procene relativnog sadržaja Pr i Ce u uzorcima, ukupne površine Pr 3d i Ce 3d pikova su podeljene i korigovane za faktore atomske osetljivosti koji su uzeti iz literature.¹⁵⁴ Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 5.3. Mora se istaći da ove vrednosti odgovaraju površinskom sloju debljine oko 1 nm za koji je XPS najosetljivija. Ovako procenjeni nominalni sastavi se sasvim dobro slažu za veće sadržaje Pr. S druge strane, pri nižim koncentracijama Pr, izmereni Pr sadržaj je veći od nominalnog, pa je u slučaju uzorka sa nominalno 3% Pr, izmereni sadržaj skoro tri puta veći. Ovo ukazuje da pri nižim koncentracijama Pr postoji visoka tendencija segregacije Pr u površinskom sloju nanokristala.

Na slici 5.19c je prikazana O 1s oblast XPS spektra, gde se mogu uočiti dva pika. Pik sa nižom vezivnom energijom BE=529.2 eV je označen O_{LBE}, dok je pik sa višom vezivnom energijom BE=531.1 eV označen sa O_{HBE}. Može se videti da O_{HBE} pik raste sa Pr dopiranjem. Relativni porast O_{HBE}/O_{LBE} odnosa je dat u tabeli 5.3. O_{LBE} pik potiče od O²⁻ jona u rešetki.^{118, 155-157} O_{HBE} pik je kontraverzan, i u literaturi je pripisivan kiseoniku u obliku OH grupe, O^{δ-}, CO ili CO₂.^{118, 156, 158} Međutim, ovaj pik takođe može da se poveže sa prisustvom kiseoničnih vakancija.^{69, 104, 155, 157, 159, 160} Na primer, Shah i saradnici⁶⁹ su zaključili da O_{LBE} pik pripada kiseoniku u O–Ce⁴⁺ vezi, dok O_{HBE} potiče od kiseonika u O–Ce³⁺ vezi. Ovo je zato što je 1s elektron u kiseoniku jače vezan za kiseonik u slučaju 3+ oksidacionog stanja cerijuma (O–Ce³⁺ veza) nego u slučaju cerijuma u 4+ stanju (O–Ce⁴⁺ veza). Na taj način, O_{HBE} pik se može povezati sa prisustvom Ce³⁺ jona i kiseoničnih vakancija. Naši rezultati su potpuno kompatibilni sa ovakvim objašnjenjem. U našim uzorcima, O_{HBE} pik delimično potiče od kiseonika u O–Ce³⁺ vezama a delimično od kiseonika u O–Pr³⁺ vezama, dok O_{LBE} pik potiče od kiseonika u O–Ce⁴⁺ i O–Pr⁴⁺ vezama. Ovo znači da je O_{HBE}/O_{LBE} odnos proporcionalan odnosu koncentracija $[Ce^{3+} + Pr^{3+}]/[Ce^{4+} + Pr^{4+}]$. O_{HBE} pik je često manje izražen nego u našim uzorcima,^{69, 155, 159} prikazujući se samo kao pregib u O 1s delu spektra. U našim Pr-dopiranim uzorcima ovaj pik je vrlo izražen čak i u uzorcima sa malom koncentracijom Pr, usled postojanja značajnog doprinosa od O–Ce³⁺ veza. Kao što smo videli, dopiranje prazeodimijumom ne menja bitnije koncentraciju Ce³⁺ jona, te je doprinos od O–Ce³⁺ i O–Ce⁴⁺ veza približno konstantan. Takođe smo videli da je na površini nanokristala većina Pr jona u Pr³⁺ stanju dok je prisustvo Pr⁴⁺ jona zanemarljivo, što znači da je koncentracija $[Ce^{4+} + Pr^{4+}]$ takođe približno konstantna.

Odavde se može zaključiti da porast O_{HBE} pika sa Pr dopiranjem u suštini reflektuje porast koncentracije Pr^{3+} jona i kiseoničnih vakancija, što je u potpunoj saglasnosti sa analizom rendgenskih i Ramanovih spektara.

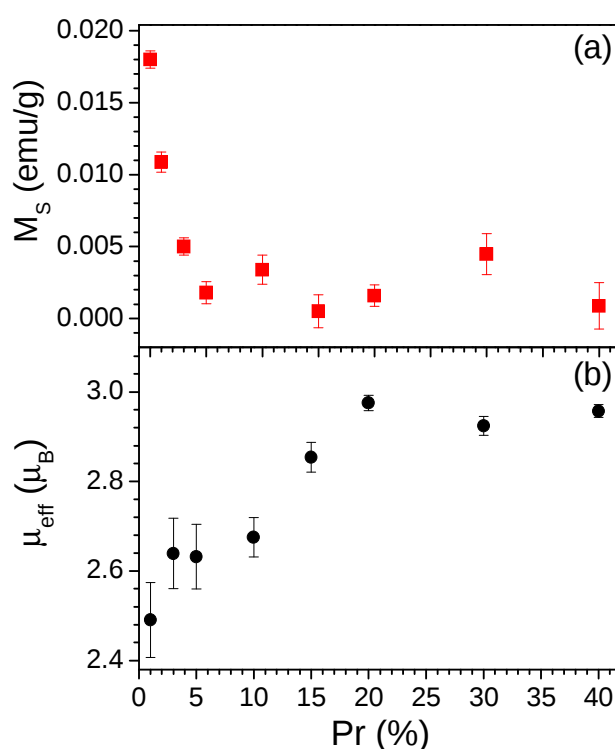


Slika 5.20. Magnetizacija (M) u funkciji magnetnog polja (H) za nedopirane i Pr-dopirane CeO₂ nanokristale na sobnoj temperaturi: (a) izvorne magnetizacione krive (b) magnetizacija nakon oduzimanja linearne paramagnetne komponente. Umetak: Susceptibilnost oduzete pozadinske komponente.

Zavisnost magnetizacije (M) od magnetnog polja (H) za nedopirane i Pr-dopirane CeO₂ nanokristale izmerena na sobnoj temperaturi je prikazana na slici 5.20a. Uzorci pokazuju postojanje FM, pri čemu FM drastično opada sa porastom Pr sadržaja. FM komponenta je superponirana preko linearne pozadine, koja je dijamagnetna za nedopirani i 1% dopirani uzorak, a paramagnetna za ostale. Sa umetka na slici 5.20a se može videti da susceptibilnost ove pozadinske komponente raste

linearno sa sadržajem Pr. Stehiometrijski CeO_2 je dijamagnetik, ali prisustvo magnetnih Ce^{3+} jona (elektronska konfiguracija $4f^1$) u nedopiranom nanokristalnom uzorku dovodi do smanjenja dijamagnetičnosti uzorka tj. porasta susceptibilnosti u odnosu na stehiometrijski CeO_2 . Pr^{4+} (elektronska konfiguracija $4f^1$) i Pr^{3+} (elektronska konfiguracija $4f^2$) joni takođe imaju magnetni moment što dovodi do daljeg porasta paramagnetne komponente sa Pr dopiranjem.

Na slici 5.20b je data zavisnost magnetizacije od magnetnog polja nakon oduzimanja linearne pozadine, gde se jasno vide histerezijske krive. Vrednosti saturacione magnetizacije (M_s) u funkciji sadržaja Pr dopanta su prikazane na slici 5.21a. U slučaju nedopiranog CeO_2 uzorka, M_s ima vrednost od 0.018 emu/g, što je uporedivo sa drugim radovima o FM u CeO_2 nanočesticama.^{100, 125, 161, 162} M_s vrlo brzo opada sa Pr-dopiranjem i već za uzorak sa 5% Pr pada na vrednost od 0.002 emu/g što je 10 puta manje nego za nedopirani CeO_2 . Dalje povećanje sadržaja Pr ne menja bitnije M_s . Može se zaključiti da čak i mala količina prazeodimijuma drastično redukuje saturacionu magnetizaciju tj. slabi FM uređenje u CeO_2 nanočesticama.

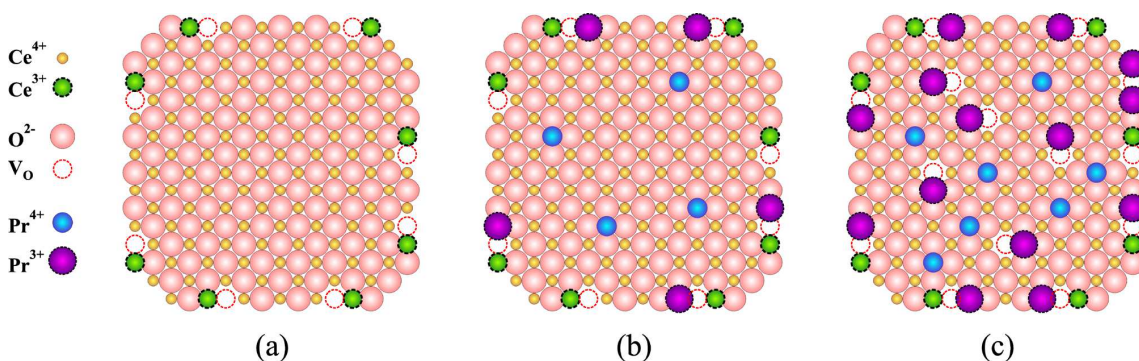


Slika 5.21. (a) Saturaciona magnetizacija M_s nedopiranih i Pr-dopiranih CeO_2 nanokristala. (b) Magnetni moment μ_{eff} po Pr jonu, izračunat korišćenjem jednakosti 5.7.

Efektivni magnetni moment μ_{eff} po Pr jonu, prikazan na slici 5.21b, izračunat je iz susceptibilnosti korišćenjem jednakosti²⁴

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B T M_{\text{mol}} \chi_c}{x N_A}} \quad (5.7)$$

gde je x udeo Pr u jediničnoj formuli, M_{mol} je molarna masa, T je temperatura (300 K), k_B je Bolcmanova konstanta, a N_A je Avogadrov broj. U jednakosti 5.7, χ_c je korigovana susceptibilnost, dobijena tako što je od izmerenih susceptibilnosti dopiranih uzoraka oduzeta susceptibilnost nedopiranog uzorka. Ovo je urađeno kako bi se eliminisao dijamagnetni doprinos samog CeO_2 , kao i paramagnetni doprinos Ce^{3+} jona, i tako adekvatnije izračunao paramagnetizam koji nastaje kao posledica Pr dopiranja. Sa slike 5.21b se može videti da magnetni moment pri Pr dopiranju raste od $2.49 \mu_B$ do $2.96 \mu_B$. Usled postojanja jakog LS sprezanja, kod lantanoida orbitalni moment nije blokiran, te se za izračunavanje magnetnog momenta mora koristiti ukupni moment impulsa $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$: $\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$, gde je g_J Landeov g-faktor. U slučaju Ce^{3+} jona (osnovno stanje $^2F_{5/2}$, $S=1/2$, $L=3$, $J=5/2$, $g_J=6/7$) magnetni moment je $\mu_{\text{eff}}=2.54 \mu_B$. Ista vrednost se dobija i za Pr^{4+} jon. Za Pr^{3+} jon (3H_4 , $S=1$, $L=5$, $J=4$, $g_J=4/5$) dobija se $\mu_{\text{eff}}=3.58 \mu_B$.¹² Na taj način, povećanje magnetnog momenta po Pr jonu pri dopiranju znači da sa povećanjem Pr sadržaja, odnos $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ raste. Ovakav zaključak je u skladu i sa rezultatima rendgenskih i XPS merenja.

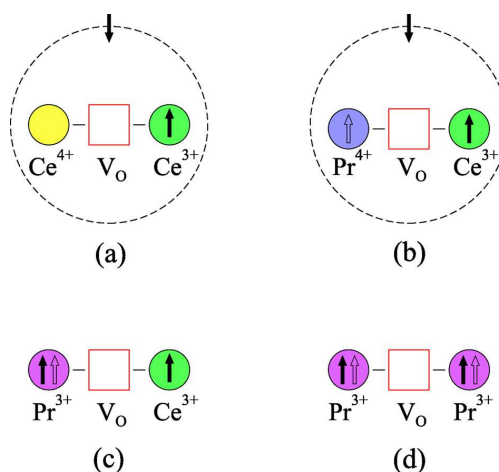


Slika 5.22. Šematski prikaz CeO_2 nanokristala: (a) nedopiranih i dopiranih (b) nižim i (c) višim Pr koncentracijama.

Dosadašnja istraživanja DMO su pokazala da kiseonične vakancije igraju ključnu ulogu u uspostavljanju FM u ovim materijalima. Pokazuje se da postoji izražena korelacija između saturacione magnetizacije i koncentracije kiseoničnih vakancija.^{69, 100-103, 125} Jedan od često korišćenih mehanizama za objašnjenje FM uređenja u nanokristalnom CeO₂ je mehanizam izmene preko F centara (FCE).^{67, 68, 163, 164} Prema ovom mehanizmu, elektron zarobljen na kiseoničnoj vakanciji (F centar) dovodi do FM sprezanja između magnetnih Ce³⁺ jona, dovodeći do formiranja magnetnih polarona koji se preklapaju ukoliko je njihova koncentracija dovoljno velika, što pak dovodi do dugodometnog FM uređenja. Kiseonična vakancija može zapravo da se nalazi u tri stanja: (a) F²⁺ centar bez zarobljenih elektrona, (b) F⁺ centar koji ima jedan zarobljeni elektron, i koji može da prenosi FM sprezanje, i (c) F⁰ centar koji ima dva zarobljena elektrona koji su u singletnom (S=0) stanju, i koji može da prenosi samo slabo AFM sprezanje.^{67, 69} S druge strane, teorijska proračuni predviđaju da vakancije imaju tendenciju migriranja iz unutrašnjosti ka površini nanočestica.¹⁶⁵ Ovakvi proračuni su podržani brojnim radovima u kojima je pokazano da FM uglavnom potiče sa površinskog sloja nanočestica.^{100, 101, 125, 126}

Naši rezultati pokazuju da čak i mali sadržaj prazeodimijuma dovodi do narušavanja FM uređenja u nanokristalima CeO₂. Na slici 5.22 je šematski prikazan mogući mehanizam degradacije FM uređenja pri Pr dopiranju. U nedopiranom uzorku (slika 5.22a), postoji značajna koncentracija kiseoničnih vakancija i Ce³⁺ jona koji su uglavnom locirani na površini nanokristala. Oni dovode do FM uređenja putem FCE mehanizma. Kada se CeO₂ nanokristali dopiraju prazeodimijumom, pri nižim koncentracijama dopiranja (slika 5.22b), Pr joni segregiraju na površini nanokristala u obliku Pr³⁺ jona. Usled ove segregacije, koncentracija Pr³⁺ jona u tankom površinskom sloju je nekoliko puta veća nego što bi se očekivalo prema nominalnom sastavu. Prisustvo Pr³⁺ jona u ovom sloju slabi FM uređenje i drastično smanjuje saturacionu magnetizaciju. Pri daljem dopiranju (slika 5.22c), Pr⁴⁺ i Pr³⁺ joni ulaze u jezgro nanokristala sa sve većim udelom Pr³⁺ jona. Povećana koncentracija većih Pr³⁺ jona je odgovorna za povećanje parametra rešetke, pomeranje F_{2g} moda ka nižim energijama, i povećanje susceptibilnosti i magnetnog momenta po Pr jonu. Raman i XPS rezultati su pokazali da koncentracija kiseoničnih vakancija raste pri Pr dopiranju. Međutim, porast sadržaja vakancija ne dovodi do jačanja FM kako je to obično viđano. Može se

zaključiti da je ovo zbog inhibirajućeg efekta Pr^{3+} jona koji može da dovede do pretvaranja F^+ centara u F^{2+} ili F^0 centre. Dopiranje prazeodimijumom može da proizvede različite magnetne odnosno nemagnetne komplekse u CeO_2 matrici. Kao primer se mogu navesti neki tipovi kompleksa koji mogu biti odgovorni za degradaciju FM uređenja.



Slika 5.23. Kompleksi (a) i (b) prenose FM uređenje posredstvom F^+ centara, dok kompleksi (c) i (d) ne prenose, usled formiranja F^{2+} centara. Tamne strelice označavaju elektrone koji su preostali nakon kreacije kiseonične vakancije (V_O).

Kada u CeO_2 rešetki nastane kiseonična vakancija, preostaju dva elektrona viška. Ako se jedan od njih lokalizuje na Ce^{4+} jonu kreirajući $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ kompleks, a drugi bude zarobljen u vodoniku-nalik orbitali oko V_O , to će dovesti do kreiranja F^+ centra odgovornog za uspostavljanje FM. U dopiranim uzorcima, na sličan način, formiranje $\text{Pr}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ kompleksa favorizuje FM uređenje. Međutim, ako se oba elektrona lokalizuju na katjonima, može doći do kreiranja značajnog broja $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ i $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Pr}^{3+}$ kompleksa. Vakancije u ovakvim kompleksima predstavljaju F^{2+} centre koji nemaju zarobljenih elektrona i ne prenose FM uređenje. Prethodno izložena istraživanja na CeO_2 dopiranom gvožđem, su pokazala da su u nanokristalnom CeO_2 sa visokim deficitom kiseonika, elektroni lokalizovani ne samo na Ce^{3+} ili jonima dopanata, već i na pozicijama vakancija. Ugrađivanje Pr^{3+} jona u CeO_2 rešetku unosi dodatne vakancije i višak elektrona. Ako se dva elektrona koji preostanu, lokalizuju na kiseoničnoj vakanciji, ona će onda biti dvostruko zauzeta (F^0 centar). Nasuprot jednostruko zauzetim vakancijama koje uspostavljaju FM, dvostruko zauzete vakancije

mogu da prenose samo slabu AFM interakciju.⁶⁷ Kreiranje F^{2+} i F^0 centara dovodi do smanjenja broja F^+ centara, i što je još važnije, do smanjenja njihove koncentracije ispod perkolacionog limita magnetnih polarona, dovodeći do onemogućavanja uspostavljanja dugodometnog FM uređenja. Na taj način, inhibirajući efekat Pr^{3+} jona na FM uređenje u CeO_2 rešetki se manifestuje kroz pojavu F^{2+} i F^0 centara koji ne prenose FM interakciju. Neki mogući magnetni odnosno nemagnetni kompleksi su prikazani na slici 5.23.

Treba napomenuti da se pored FCE mehanizma, može razmatrati i pristup preko zonske teorije feromagnetizma, tj. model transfera naelektrisanja (CTM).⁶³ Prema ovom pristupu, ako se Fermijev nivo (E_F) nalazi u blizini lokalnog maksimuma u gustini stanja neke elektronske zone, i ispunjen je Stonerov kriterijum (jednakost 2.31), doći će do spontanog spinskog cepanja zone i uspostavljanja FM uređenja. Na taj način, za FM u CeO_2 može biti odgovorna defektna zona formirana usled postojanja kiseoničnih vakancija.^{63, 166} Uticaj Pr dopiranja bi se mogao manifestovati putem podizanja E_F ako Pr joni predaju elektrone u kiseoničnu defektnu zonu. S druge strane, Pr dopiranje bi moglo dovesti do pojave dodatne prazne (ili delimično prazne) defektne zone smeštene ispod kiseonične defektne zone. U tom slučaju može doći do transfera elektrona iz kiseonične defektne zone u ovu zonu, što bi dovelo do snižavanja E_F . U oba slučaja, pomeranje E_F iz oblasti maksimuma gustine stanja bi dovelo do narušavanja Stonerovog kriterijuma i uništavanja FM.

Dalje, u slučaju velikih koncentracija Pr, slabljenje FM uređenja se može objasniti i kao posledica AFM superizemske interakcije između obližnjih katjona, posredstvom kiseoničnih anjona između njih.⁶⁷ Sve ovo može imati negativan uticaj na uspostavljanje FM u CeO_2 nanokristalima.

6. Zaključak

U ovoj disertaciji je proučavan fenomen feromagnetizma na sobnoj temperaturi u nanočestičnim oksidima tj. razređenim magnetnim oksidima. Proučavani su uzorci CeO_2 dopirani gvožđem različitih valenci $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{2+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}^{3+}\text{O}_{2-\delta}$, i uzorci CeO_2 dopirani prazeodimijumom, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ sa sadržajem $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4$. Uzorci su dobijeni metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi. Dobijeni nanočestični uzorci pokazuju postojanje feromagnetne interakcije na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje i karakterizaciju su korišćena magnetna merenja, Ramanova, infracrvena, XPS i Mesbauereova spektroskopija, rendgenska analiza, AFM merenja i fotoluminescencija.

U slučaju $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dopiranih CeO_2 nanočestica, magnetnim merenjima je dobijeno da uzorci pokazuju osobine superparamagnetizma. Krive magnetizacije u funkciji magnetnog polja na sobnoj temperaturi pokazuju vrlo malo koercitivno polje, i mogu se fitovati otežinjenom Lanževenovom funkcijom. Temperature zavisnosti magnetizacije dobijene pri hlađenju u magnetnom polju (FC krive) i hlađenju u nultom magnetnom polju (ZFC krive), pokazuju razdvajanje na temperaturi ireverzibilnosti $T_{\text{irr}} \sim 40$ K, i postojanje temperature blokiranja $T_B \sim 20$ K. Promena koercitivnog polja sa temperaturom pokazuje nagli porast ispod $T_B \sim 20$ K što sve predstavlja karakteristične odlike superparamagnetizma. Raman merenja su pokazala da F_{2g} mod na 457 cm^{-1} pokazuje neočekivano omekšavanje i asimetrično širenje pri Fe dopiranju i porastu valence od Fe^{2+} ka Fe^{3+} , kao posledica sprežavanja elektrona i molekulskih vibracija. Ponašanje F_{2g} moda ukazuje da dolazi do delimične delokalizacije Ce $4f^1$ i Fe $3d$

elektrona, i njihovog transfera na Ce(Fe)-O(V_O)-Ce(Fe) veze, dovodeći do promene konstante sile i rezultujući u omekšavanju i širenju Ramanovog moda. Korišćenjem Alenove formule, određena je konstanta elektron-fonon sprezanja za nedopirane i Fe-dopirane uzorke, kao i gustina stanja na Fermijevom nivou. Delokalizacija elektrona je praćena izolator-metal prelazom, što je potvrđeno i infracrvenom spektroskopijom, koja je pokazala prisustvo metaličnog ponašanja u niskofrekventnom delu dalekog infracrvenog dela spektra. U datoj interpretaciji, Fermijev nivo se nalazi unutar defektne trake koja se formira usled prisustva kiseoničnih vakancija. Na osnovu dobijene vrednosti gustine stanja na Fermijevom nivou se može zaključiti da je Stonerov kriterijum za feromagnetizam višestruko ispunjen, što sve znači da je zonska teorija feromagnetizma, odnosno model transfera naelektrisanja, primenjiva u Fe-dopiranim CeO₂ uzorcima, pri čemu se uspostavljenom feromagnetno uređenje, usled nanometarskih dimenzija kristalita, ispoljava u formi superparamagnetizma.

U slučaju Pr-dopiranih CeO₂ uzoraka, ispitivanja su pokazala da se Pr ugrađuje supstitucionalno u celom ispitivanom opsegu, i da pri tome dolazi do porasta parametra rešetke, odakle se može zaključiti da se Pr ugrađuje ne samo u formi Pr⁴⁺, već i u obliku većih Pr³⁺ jona. U Ramanovim spektrima, pored F_{2g} moda na 456 cm⁻¹, uočeni su i svojstveni vakantni mod na 600 cm⁻¹ i uvedeni vakantni mod na 540 cm⁻¹, pri čemu oba moda rastu sa dopiranjem, pokazujući da sadržaj vakancija raste pri Pr dopiranju. Ispitivanje Ce 3d oblasti XPS spektra je pokazalo da Pr dopiranje ne menja značajnije Ce³⁺/Ce⁴⁺ odnos u uzorcima. Na osnovu analize Pr 3d dela XPS spektra zaključeno je da se na površini nanokristala većina Pr jona nalazi u Pr³⁺ stanju. S druge strane, poređenjem Pr 3d i Ce 3d dela spektra, ustanovljeno je da postoji tendencija segregacije Pr na površini nanokristala, i da je ona najizrazitija za male koncentracije dopiranja. U O 1s oblasti XPS spektra, uočeno je da O_{HBE} pik sa energijom 531.1 eV pri dopiranju raste relativno u odnosu na O_{LBE} pik sa energijom 529.2 eV, što se može interpretirati kao indikator porasta koncentracije Pr³⁺ jona i kiseoničnih vakancija pri Pr dopiranju, što je u saglasnosti sa analizom rendgenskih i Ramanovih spektara. Magnetnim merenjima je ustanovljeno da uzorci pokazuju feromagnetizam na sobnoj temperaturi, pri čemu saturaciona magnetizacija drastično opada pri dopiranju, i da je već 5% Pr dovoljno da praktično u potpunosti priguši pojavu feromagnetizma. Magnetizacione krive uzoraka sadrže feromagnetnu i paramagnetnu komponentu, i analizom

susceptibilnosti paramagnetne komponente, dobijeno je da efektivni magnetni moment po jonu Pr raste pri dopiranju, što takođe potvrđuje porast sadržaja Pr^{3+} jona pri dopiranju.

Iako svi rezultati pokazuju da pri Pr dopiranju sadržaj vakancija raste, što kod magnetnih oksida tipično dovodi do jačanja feromagnetizma, ustanovljeno opadanje saturacione magnetizacije pri dopiranju je iznenađujuće. Da bi se ovo objasnilo predloženo je objašnjenje bazirano na mehanizmu izmene preko F centara. Nedopirani kristali CeO_2 na sobnoj temperaturi ispoljavaju feromagnetizam koji se uspostavlja posredstvom kiseoničnih vakancija sa jednim zarobljenim elektronom (F^+ centara). Rezultati su pokazali da se Pr ugrađuje u rešetku u stanju mešane valence i segregira na površini nanokristala, dominantno u Pr^{3+} stanju. Prisustvo Pr^{3+} jona u tankom površinskom sloju, gde su kiseonične vakancije uglavnom smeštene, dovodi do drastične degradacije feromagnetizma. Formiranje kompleksa kao što su $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ce}^{3+}$ ili $\text{Pr}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Pr}^{3+}$ favorizuje kreiranje kiseoničnih vakancija bez zarobljenih elektrona (F^{2+} centara) koje ne prenose feromagnetno uređenje. Lokalizacija elektrona na vakancijama može dovesti do formiranja kiseoničnih vakancija sa dva zarobljena elektrona (F^0 centara) koje mogu prenositi samo slabu anti feromagnetnu interakciju. Formiranje F^{2+} i F^0 centara smanjuje broj F^+ centara i narušava feromagnetizam u Pr-dopiranim CeO_2 uzorcima. Za visoke koncentracije prazeodimijuma, anti feromagnetno superizmensko sprezanje između susednih katjona, posredstvom kiseoničnih anjona između njih, može da vodi daljem slabljenju feromagnetnog uređenja. S druge strane, sa stanovišta zonske teorije feromagnetizma, odnosno modela transfera naelektrisanja, Pr dopiranje može da dovede do udaljavanja Fermijevog nivoa od lokalnog maksimuma u gustini stanja u vakantnoj defektnoj zoni, i do narušavanja Stonerovog kriterijuma za feromagnetizam, što takođe vodi nestajanju feromagnetnog uređenja.

Rezultati istraživanja obavljenih u disertaciji pokazuju da feromagnetizam nanočestičnim oksidima može izrazito da zavisi od dopirajućeg elementa i njegovog valentog stanja, kao i od forme kiseoničnih vakancija i njihove mogućnosti odnosno nemogućnosti da prenose feromagnetizam.

Prilog A

Osnovne veličine u SI i CGS sistemu jedinica

Tabela konverzije između SI i CGS jedinica.

Veličina	Simbol	SI	CGS	Konverz. faktor
Magnetna indukcija	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Magnetno polje	H	A/m	Oersted (Oe)	$1 \text{ A/m} = 4\pi/10^3 \text{ Oe}$
Magnetizacija	M	A/m	emu/cm ³	$1 \text{ A/m} = 10^{-3} \text{ emu/cm}^3$
Masena magnetizacija	σ, M	Am ² /kg	emu/g	$1 \text{ Am}^2/\text{kg} = 1 \text{ emu/g}$
Magnetni moment	μ, m	Am ²	emu	$1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ emu}$
Zapreminska susceptibilnost	χ, χ_v, κ	bezdim.	bezdim.	$4\pi(\text{SI}) = 1 (\text{cgs})$
Masena susceptibilnost	χ_ρ	m ³ /kg	emu/Oe·g	$1 \text{ m}^3/\text{kg} = 10^3/4\pi \text{ emu/Oe}\cdot\text{g}$
Magnetna permeabilnost	μ_0	H/m	bezdim.	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} = 1 (\text{cgs})$

Borov magneton (μ_B) iznosi $9.27400968(20) \times 10^{-24} \text{ J/T}$ u SI jedinicama, odnosno $9.27400968(20) \times 10^{-21} \text{ erg/G}$, ($\text{erg/G} = \text{emu}$), u CGS jedinicama.

Prilog B: Magnetni periodni sistem¹²

Atomski broj → 66 ← Atomski simbol Najčešće oksidaciono stanje → 162.5 ← Relativna atomska masa Antiferomagnetna $T_N(K)$ → 3 + 4^f ← Feromagnetna $T_C(K)$ 179 85																	

Literatura

- 1 L. Hoddeson, E. Braun, J. Teichmann, and S. Weart, *Out of the crystal maze: chapters from the history of solid state physics* (Oxford University Press, USA, 1992).
- 2 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- 3 Y. Matsumoto, et al., *Science* **291**, 854 (2001).
- 4 M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey, *Nature* **430**, 630 (2004).
- 5 A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **74**, 161306 (2006).
- 6 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- 7 G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- 8 R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- 9 S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- 10 R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials* (Springer New York, 2011).
- 11 M. V. Berry and A. K. Geim, *European Journal of Physics* **18**, 307 (1997).
- 12 J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2010).
- 13 P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, 1999).
- 14 D. Khomskii, in *Spin Electronics*, edited by M. Ziese and M. Thornton (Springer Berlin Heidelberg, 2001), Vol. 569, p. 89.
- 15 C. Zener, *Physical Review* **82**, 403 (1951).
- 16 J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Advances in Physics* **48**, 167 (1999).
- 17 N. Paunović, "Uticaj dopiranja na infracrvene spektre $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A=Ba,Sr; B=Cu,Zn,Sc) manganata", Magistarska teza, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2003.
- 18 M. A. Ruderman and C. Kittel, *Physical Review* **96**, 99 (1954).
- 19 T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- 20 K. Yosida, *Physical Review* **106**, 893 (1957).

- 21 N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, 2010).
- 22 C. M. Sorensen, in *Nanoscale Materials in Chemistry*, edited by K. J. Klabunde (John Wiley & Sons, Inc., 2002), p. 169.
- 23 R. Skomski, *Simple Models of Magnetism* (OUP Oxford, 2008).
- 24 B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (Wiley-IEEE Press, 2008).
- 25 B. Xavier and L. Amílcar, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R15 (2002).
- 26 D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, Chem. Mater. **8**, 1770 (1996).
- 27 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **240**, 599 (1948).
- 28 M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, J. Nanosci. Nanotechnol. **8**, 2836 (2008).
- 29 X. X. Zhang, in *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, edited by Y. Liu, D. Sellmyer and D. Shindo (Springer US, 2006), p. 147.
- 30 B. T. Matthias, R. M. Bozorth, and J. H. Van Vleck, Phys. Rev. Lett. **7**, 160 (1961).
- 31 T. Kasuya and A. Yanase, Reviews of Modern Physics **40**, 684 (1968).
- 32 P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, and M. Robbins, Phys. Rev. Lett. **15**, 493 (1965).
- 33 N. Menyuk, K. Dwight, R. J. Arnett, and A. Wold, J. Appl. Phys. **37**, 1387 (1966).
- 34 J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- 35 H. Ohno, Science **281**, 951 (1998).
- 36 H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
- 37 H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- 38 H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- 39 M. Wang, R. P. Champion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher, Appl. Phys. Lett. **93**, 132103 (2008).
- 40 T. Dietl, Nat. Mater. **9**, 965 (2010).
- 41 C. Zener, Physical Review **81**, 440 (1951).
- 42 C. Zener, Physical Review **83**, 299 (1951).
- 43 S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, Solid State Commun. **127**, 99 (2003).
- 44 H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, Nature **408**, 944 (2000).
- 45 A. Kaminski and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **88**, 247202 (2002).
- 46 J. M. D. Coey, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **10**, 83 (2006).
- 47 N. Izyumskaya, Y. Alivov, and H. Morkoç, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **34**, 89 (2009).
- 48 J. M. D. Coey, Solid State Sci. **7**, 660 (2005).
- 49 S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, Semicond. Sci. Technol. **19**, R59 (2004).
- 50 Y. Matsumoto, et al., Science **291**, 854 (2001).

- 51 D. W. Abraham, M. M. Frank, and S. Guha, Appl. Phys. Lett. **87**, 252502
(2005).
- 52 S. B. Ogale, et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 077205 (2003).
- 53 T. Zhao, S. R. Shinde, S. B. Ogale, H. Zheng, T. Venkatesan, R. Ramesh, and S.
Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **94**, 126601 (2005).
- 54 H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T.
Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Nat. Mater. **3**, 221 (2004).
- 55 H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki, Japanese
Journal of Applied Physics **44**, L896.
- 56 C. B. Fitzgerald, et al., Phys. Rev. B **74**, 115307 (2006).
- 57 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald, and L. S.
Dorneles, Phys. Rev. B **72**, 024450 (2005).
- 58 A. Punnoose, J. Hays, V. Gopal, and V. Shutthanandan, Appl. Phys. Lett. **85**,
1559 (2004).
- 59 J. Coey, in *Handbook of Spin Transport and Magnetism* (Chapman and
Hall/CRC, 2011), p. 405.
- 60 N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, Phys. Rev. B **73**, 132404 (2006).
- 61 J. M. D. Coey, in *Local-Moment Ferromagnets*, edited by M. Donath and W.
Nolting (Springer Berlin Heidelberg, 2005), Vol. 678, p. 185.
- 62 K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald, and K. M. Krishnan,
Phys. Rev. Lett. **94**, 157204 (2005).
- 63 J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, and K. Paul, New
J. Phys. **12**, 053025 (2010).
- 64 X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, X. B. Wang, and F. Pan, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**,
1608 (2007).
- 65 D. A. Schwartz and D. R. Gamelin, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **16**, 2115
(2004).
- 66 N. Khare, M. J. Kappers, M. Wei, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll,
Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **18**, 1449 (2006).
- 67 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, Nat. Mater. **4**, 173 (2005).
- 68 J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, Appl. Phys.
Lett. **84**, 1332 (2004).
- 69 L. R. Shah, A. Bakhtyar, Z. Hao, W. G. Wang, Y. Q. Song, H. W. Zhang, S. I.
Shah, and J. Q. Xiao, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 486004 (2009).
- 70 J. M. D. Coey, W. Kwanruthai, J. Alaria, and M. Venkatesan, J. Phys. D: Appl.
Phys. **41**, 134012 (2008).
- 71 S. D. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, Nature **404**, 265 (2000).
- 72 Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, Science **301**, 935 (2003).
- 73 K. Otsuka, T. Ushiyama, and I. Yamanaka, Chem. Lett. **22**, 1517 (1993).
- 74 G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, and X. E. Verykios, Science **303**, 993
(2004).
- 75 S. Yabe and S. Momose, Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan **32**,
372 (1998).
- 76 G. Atanassov, R. Thielsch, and D. Popov, Thin Solid Films **223**, 288 (1993).
- 77 R. P. Netterfield, W. G. Sainty, P. J. Martin, and S. H. Sie, Appl. Opt. **24**, 2267
(1985).
- 78 N. Özer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **68**, 391 (2001).
- 79 B. C. H. Steele, Solid State Ionics **129**, 95 (2000).

- 80 H. Inaba and H. Tagawa, Solid State Ionics **83**, 1 (1996).
- 81 H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, Solid State Ionics **36**, 71 (1989).
- 82 E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, Nature **400**, 649 (1999).
- 83 B. A. Rzigalinski, Technology in cancer research & treatment **4**, 651 (2005).
- 84 B. Skårman, L. R. Wallenberg, P.-O. Larsson, A. Andersson, J.-O. Bovin, S. N. Jacobsen, and U. Helmersson, J. Catal. **181**, 6 (1999).
- 85 Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. G. Brojčin, and Z. V. Popović, *Optička svojstva nanomaterijala* (Akademska Misao, Beograd, 2011).
- 86 S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa, Phys. Rev. B **38**, 7755 (1988).
- 87 Y. Wang, H. Kageyama, T. Mori, H. Yoshikawa, and J. Drennan, Solid State Ionics **177**, 1681 (2006).
- 88 M. Radović, "Strukturne i vibracione osobine of $Ce_{1-x}A_xO_{2-y}$ (A=Nd, Gd, Ba) nanokristala", Magistarska teza, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2008.
- 89 N. Lazarević, "Fonon-fonon interakcije i defektna stanja u nanokristalima $Ce_{0.85}Nd(Gd)_{0.15}O_{2-\delta}$ proučavana metodom Raman spektroskopije", Diplomski rad, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2008.
- 90 S. Miladinović, "Odredjivanje energetskog procepa u čistom i Fe dopiranom CeO_2 nanomaterijalu spektroskopskom elipsometrijom", Diplomski rad, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2010.
- 91 C. W. M. Castleton, J. Kullgren, and K. Hermansson, The Journal of Chemical Physics **127**, 244704 (2007).
- 92 B. S. Stojadinović, "Ispitivanje elektronske strukture nanokristala cerijum dioksida skenirajućom tunelskom mikroskopijom", Master rad, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2012.
- 93 L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, and M. Suenaga, Phys. Rev. B **69**, 125415 (2004).
- 94 S. Tsunekawa, S. Ito, and Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **85**, 3845 (2004).
- 95 Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. U. Grujić-Brojčin, Z. V. Popović, S. B. Bošković, B. M. Matović, M. V. Zinkevich, and F. Aldinger, Solid State Commun. **137**, 387 (2006).
- 96 Z. V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, and S. Aškračić, Ann. der Physik **523**, 62 (2011).
- 97 I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- 98 J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I. P. Herman, Phys. Rev. B **64**, 245407 (2001).
- 99 A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, and A. Gupta, Appl. Phys. Lett. **88**, 142511 (2006).
- 100 M. Y. Ge, H. Wang, E. Z. Liu, J. F. Liu, J. Z. Jiang, Y. K. Li, Z. A. Xu, and H. Y. Li, Appl. Phys. Lett. **93**, 062505 (2008).
- 101 S.-Y. Chen, Y.-H. Lu, T.-W. Huang, D.-C. Yan, and C.-L. Dong, J. Phys. Chem. C **114**, 19576 (2010).
- 102 Q.-Y. Wen, Z. Huai-Wu, S. Yuan-Qiang, Y. Qing-Hui, Z. Hao, and Q. X. John, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 246205 (2007).
- 103 V. Fernandes, et al., J. Phys.: Condens. Matter **22**, 216004 (2010).
- 104 Y.-Q. Song, Z. Huai-Wu, W. Qi-Ye, P. Long, and Q. X. John, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 255210 (2008).

- 105 S. Maensiri, S. Phokha, P. Laokul, and S. Seraphin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**,
6415 (2009).
- 106 S. Kumar, G. W. Kim, B. H. Koo, S. K. Sharma, M. Knobel, H. Chung, and C.
G. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 555 (2011).
- 107 A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J.
Hays, and A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **76**, 165206 (2007).
- 108 J. Sacanell, M. A. Paulin, V. Ferrari, G. Garbarino, and A. G. Leyva, *Appl.*
Phys. Lett. **100**, 172405 (2012).
- 109 R. K. Singhal, S. Kumar, A. Samariya, M. Dhawan, S. C. Sharma, and Y. T.
Xing, *Mater. Chem. Phys.* **132**, 534 (2012).
- 110 V. Fernandes, P. Schio, A. J. A. de Oliveira, W. H. Schreiner, J. Varalda, and D.
H. Mosca, *J. Appl. Phys.* **110**, 113902 (2011).
- 111 G.-R. Li, D.-L. Qu, and Y.-X. Tong, *Electrochem. Commun.* **10**, 80 (2008).
- 112 M. Y. Ge, H. Wang, E. Z. Liu, J. F. Liu, J. Z. Jiang, Y. K. Li, Z. A. Xu, and H.
Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 062505 (2008).
- 113 G.-R. Li, D.-L. Qu, L. Arurault, and Y.-X. Tong, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1235
(2009).
- 114 M. C. Dimri, H. Khanduri, H. Kooskora, J. Subbi, I. Heinmaa, A. Mere, J.
Krustok, and R. Stern, *physica status solidi (a)* **209**, 353 (2012).
- 115 H. Guo and Y. Qiao, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1961 (2008).
- 116 M. A. Malecka, U. Burkhardt, D. Kaczorowski, M. P. Schmidt, D. Goran, and L.
Kepinski, *J Nanopart Res* **11**, 2113 (2009).
- 117 V. Belliere, G. Joorst, O. Stephan, F. M. F. de Groot, and B. M. Weckhuysen, *J.*
Phys. Chem. B **110**, 9984 (2006).
- 118 H. Borchert, et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 5728 (2005).
- 119 S. Rossignol, F. Gerard, D. Mesnard, C. Kappenstein, and D. Duprez, *J. Mater.*
Chem. **13**, 3017 (2003).
- 120 J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, *J. Appl. Phys.*
76, 2435 (1994).
- 121 Z.-Y. Pu, J.-Q. Lu, M.-F. Luo, and Y.-L. Xie, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18695
(2007).
- 122 M. Guo, J. Lu, Y. Wu, Y. Wang, and M. Luo, *Langmuir* **27**, 3872 (2011).
- 123 M.-F. Luo, Z.-L. Yan, L.-Y. Jin, and M. He, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13068
(2006).
- 124 S. Foner, *Rev. Sci. Instrum* **30**, 548 (1959).
- 125 A. Sundaresan and C. N. R. Rao, *Nano Today* **4**, 96 (2009).
- 126 X. Chen, L. Guangshe, S. Yiguo, Q. Xiaoqing, L. Liping, and Z. Zhigang,
Nanotechnology **20**, 115606 (2009).
- 127 Z. V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Cros, and A. Cantarero, *J. Phys.:*
Condens. Matter **19**, 496209 (2007).
- 128 S. Aškračić, Z. Dohčević-Mitrović, A. Kremenović, N. Lazarević, V.
Kahlenberg, and Z. V. Popović, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 76 (2012).
- 129 B. Matovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, Z. Brankovic, G. Brankovic, S.
Boskovic, and Z. V. Popovic, *J. Power Sources* **193**, 146 (2009).
- 130 Z. V. Popović, M. J. Konstantinović, R. Gajić, V. N. Popov, M. Isobe, Y. Ueda,
and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. B* **65**, 184303 (2002).
- 131 Z. V. Popović, M. J. Konstantinović, V. V. Moshchalkov, M. Isobe, and Y.
Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L139 (2003).

- 132 J. Winter and H. Kuzmany, Phys. Rev. B **53**, 655 (1996).
 133 A. Graja, R. Lipiec, and M. Polomska, J. Mol. Struct. **555**, 131 (2000).
 134 X. Han, J. Lee, and H.-I. Yoo, Phys. Rev. B **79**, 100403 (2009).
 135 P. B. Allen, Solid State Commun. **14**, 937 (1974).
 136 X. Shao, J.-F. Jerratsch, N. Nilius, and H.-J. Freund, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 12646 (2011).
 137 J.-F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, and J. Sauer, Phys. Rev. Lett. **106**, 246801 (2011).
 138 R. Fors, S. I. Khartsev, and A. M. Grishin, Phys. Rev. B **71**, 045305 (2005).
 139 X. Blase, E. Bustarret, C. Chapelier, T. Klein, and C. Marcenat, Nat. Mater. **8**, 375 (2009).
 140 F. Marabelli and P. Wachter, Phys. Rev. B **36**, 1238 (1987).
 141 A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan, Phys. Rev. B **72**, 054402 (2005).
 142 J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, and K. M. Reddy, Phys. Rev. B **72**, 075203 (2005).
 143 T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, K. A. Nasyrov, D. V. Gritsenko, V. A. Gritsenko, and V. M. Tapilin, in *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks*, edited by E. Gusev (Springer Netherlands, 2006), Vol. 220, p. 423.
 144 S. Deshpande, S. Patil, S. V. N. T. Kuchibhatla, and S. Seal, Appl. Phys. Lett. **87** (2005).
 145 F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, and I. P. Herman, Appl. Phys. Lett. **80**, 127 (2002).
 146 H. Li, G. Lu, Y. Wang, Y. Guo, and Y. Guo, Catal. Commun. **11**, 946 (2010).
 147 Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, B. Matović, M. Zinkevich, and F. Aldinger, J. Phys.: Condens. Matter **18**, S2061 (2006).
 148 P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1686 (1976).
 149 H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Sawatzky, and B. T. Thole, Phys. Rev. B **44**, 5465 (1991).
 150 S. Lütkehoff, M. Neumann, and A. Ślebarski, Phys. Rev. B **52**, 13808 (1995).
 151 M. Y. Sinev, G. W. Graham, L. P. Haack, and M. Shelef, J. Mater. Res. **11**, 1960 (1996).
 152 A. N. Kharlanov, L. N. Ikryannikova, V. V. Lunin, and A. Y. Stakheev, Russ. J. Phys. Chem. A **81**, 1117 (2007).
 153 A. Bianconi, A. Kotani, K. Okada, R. Giorgi, A. Gargano, A. Marcelli, and T. Miyahara, Phys. Rev. B **38**, 3433 (1988).
 154 J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992).
 155 A. Q. Wang, P. Panchaietch, R. M. Wallace, and T. D. Golden, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 1169 (2003).
 156 D. R. Mullins, S. H. Overbury, and D. R. Huntley, Surf. Sci. **409**, 307 (1998).
 157 A. E. C. Palmqvist, M. Wirde, U. Gelius, and M. Muhammed, Nanostruct. Mater. **11**, 995 (1999).
 158 J. El Fallah, L. Hilaire, M. Roméo, and F. Le Normand, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **73**, 89 (1995).

- 159 M. Naeem, S. K. Hasanain, M. Kobayashi, Y. Ishida, A. Fujimori, B. Scott, and
S. I. Shah, *Nanotechnology* **17**, 2675 (2006).
- 160 E. J. Preisler, O. J. Marsh, R. A. Beach, and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol.*
B 19, 1611 (2001).
- 161 K. Ackland, L. M. A. Monzon, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey, *IEEE Trans.*
Magn. **47**, 3509 (2011).
- 162 S.-Y. Chen, K.-W. Fong, T.-T. Peng, C.-L. Dong, A. Gloter, D.-C. Yan, C.-L.
Chen, H.-J. Lin, and C.-T. Chen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26570 (2012).
- 163 R. K. Singhal, P. Kumari, A. Samariya, S. Kumar, S. C. Sharma, Y. T. Xing,
and E. B. Saitovitch, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 172503 (2010).
- 164 S. Y. Chen, et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 8707 (2012).
- 165 J. C. Conesa, *Surf. Sci.* **339**, 337 (1995).
- 166 Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović, *Phys.*
Rev. B **85**, 014302 (2012).

Biografija

Novica Paunović je rođen 21.11.1974. u Požarevcu. Srednju školu je završio u Velikom Gradištu. Fizički fakultet u Beogradu, na smeru Teorijska i eksperimentalna fizika, završio je 1999. godine, sa prosekom 9,39. Diplomirao je na temi “Dielektrične osobine gama-zračenog polietilena i polipropilena niske gustine”. Od 2000. godine radi kao stipendista Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije u Institutu za fiziku u Zemunu, Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale. U Institutu za fiziku je formalno zaposlen od 2002. godine. Magistrirao je 2003. godine na Fizičkom fakultetu, sa temom “Uticaj dopiranja na infracrvene spektre $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{B}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sc}$) manganita”, za koji je dobio i nagradu Instituta za fiziku na najbolji magistarski rad. Odlukom Naučnog veća Instituta za fiziku od 11.maja 2004. godine stekao je zvanje istraživač-saradnik Instituta za fiziku.

Istraživački rad Novice Paunovića se do sada odvijao u okviru sledećih oblasti:

- Optičke, transportne i magnetne osobine manganita sa kolosalnom magnetootpornošću.
- Magnetne i optičke osobine nanočestičnih sistema
- Magnetizam u nanočestičnim oksidima

Novica Paunović ima 15 radova u međunarodnim časopisima.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Novica Paunović

broj indeksa D-40/2012

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 04.06.2013. godine

Novica Paunović

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Novica Paunović

Broj indeksa D-40/2012

Studijski program Fizika kondenzovane materije i statistička fizika

Naslov rada Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima

Mentor prof. dr Zoran V. Popović

Potpisani/a Novica Paunović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 04.06.2013. godine

Novica Paunović

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

①. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 04.06.2013. godine



1. **Autorstvo** - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo - deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.