

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Tanja S. Barudžija

**ISPITIVANJE STRUKTURNIH I  
MAGNETNIH SVOJSTAVA RAZLIČITIH  
POLIMORFA MANGAN-DIOKSIDA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Tanja S. Barudžija

**STUDY OF STRUCTURAL AND  
MAGNETIC PROPERTIES OF  
DIFFERENT POLYMORPHS OF  
MANGANESE DIOXIDES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

**Mentori:**

---

**dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik**

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

---

**Prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

**Članovi komisije:**

---

**Prof. dr Ljiljana Damjanović-Vasilić, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Marija Perović, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

---

**Prof. dr Miloš Mojović, vanredni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

**Datum odbrane \_\_\_\_\_, Beograd.**

Ova doktorska disertacija osmišljena je i ostvarena pod vođstvom mentora dr Miodraga Mitrića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke “Vinča”, i Prof. dr Nikole Cvjetićanina, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Disertacija je urađena u okviru naučno-istraživačkog projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, br. III45015 pod nazivom “Magnetni i radionuklidima obeleženi nanostrukturni materijali za primenu u medicini” čiji je rukovodilac dr Vojislav Spasojević, a čiji je nosilac Institut za nuklearne nauke “Vinča”. Istraživanje predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji najvećim delom je realizovano u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije (020), Instituta za nuklearne nauke “Vinča”, uz veliku pomoć dr Vladana Kusigerskog, dr Marije Perović, dipl. fizičara Marka Boškovića, dr Ane Mraković i naravno dr Miodraga Mitrića. Svim saradnicima koji su učestvovali u realizaciji ovog istraživanja neizmerno sam zahvalna.

Ispitivani uzorci analizirani u ovom radu sintetisani su na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na čemu sam posebno zahvalna Prof. dr Nikoli Cvjetićaninu i dipl. fizikohemičaru Saši Šorgiću. Na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu urađena su merenja skenirajuće elektronske mikroskopije, kao i kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata ispitivanih materijala metodom energetski disperzivne spektrometrije, u saradnji sa dr Nikolom Vukovićem. Ramanska spektroskopija ispitivanih uzoraka urađena je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu u saradnji sa dr Danicom Bajuk-Bogdanović. Infracrveni spektri u dalekoj infracrvenoj oblasti izmereni su na Institutu za fiziku u saradnji sa dr Novicom Paunovićem. Merenja elektronske paramagnetne rezonancije urađena su na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu u saradnji sa Prof. dr Milošem Mojovićem, vanrednim profesorom Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, kojem se zahvaljujem i na korisnim savetima i sugestijama. Prof. dr Ljiljani Damjanović-Vasilić, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem na korekcijama i korisnim sugestijama.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici što su mi pružili neophodno razumevanje, strpljenje i ogromnu podršku prilikom izrade ove disertacije.

## Naslov doktorske disertacije:

Ispitivanje strukturnih i magnetnih svojstava različitih polimorfa mangan-dioksida

## Sažetak:

Predmet rada ove doktorske disertacije usmeren je na detaljno ispitivanje strukturnih, morfoloških, i magnetnih svojstava različitih polimorfa mangan-dioksida sintetisanih hidrotermalnom metodom. Proučavani su polimorfi  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> tetragonalne rutilne strukture i  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> tetragonalne holanditne strukture. Ispitivani materijali dobijeni su različitim postupcima sinteze i oni su ispitivani rendgenostrukturnom analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, metodom energetski disperzivne spektrometrije, ramanskom i infracrvenom spektroskopijom, metodom elektronske paramagnetne rezonancije i primenom merenja magnetizacije pomoću SQUID-magnetometra u konstantnom (DC) i promenljivom (AC) spoljašnjem magnetnom polju.

Na osnovu merenja skenirajuće elektronske mikroskopije utvrđeno je da svi ispitivani materijali poseduju morfologiju nanoštapića, što je potvrđeno i mikrostrukturnom karakterizacijom na osnovu rendgenostrukturnih merenja. Na osnovu merenja vibracione spektroskopije potvrđene su strukturne karakteristike ispitivanih materijala. Kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> materijala koji poseduje jednostavniju rutilnu strukturu, infracrvenom spektroskopijom detektovana je dodatna traka koja potiče od čestica drugačije veličine i/ili oblika, dok su ramanskom spektroskopijom uspešno detektovane dve dodatne trake koje potiču od strukturno neuređenog i nestehiometrijskog regiona MnO<sub>2- $\delta$</sub>  na površini nanoštapića. Potvrđeno je da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> materijal ima antiferomagnetni prelaz na 93 K, a za  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materijale ustanovljeno je kompleksnije niskotemperatursko ponašanje.  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materijali holanditne strukture ispoljavaju *reentrant* ponašanje spinskog stakla: stanje spinskog stakla se javlja na temperaturama nižim od temperature na kojoj se javlja slabo feromagnetno uređenje. Stanje superspinskog stakla na niskim temperaturama kod oba  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materijala nedvosmisleno je potvrđeno kroz ispitivanje magnetnih relaksacija, starenja i memorijskih efekata. Merenja elektronske paramagnetne rezonancije kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> materijala pokazala su prisustvo dva tipa Mn<sup>4+</sup> jona koja se nalaze u

različitim lokalnom katjonskom okruženju: (i)  $Mn^{4+}$  joni u čijem su lokalnom katjonskom okruženju uglavnom samo  $Mn^{4+}$  joni i (ii)  $Mn^{4+}$  joni oko kojih je mešovito  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  okruženje. Region sa mešovitim valencom mangana kod  $\beta$ - $MnO_2$  materijala potiče od nestehiometrijskog sloja  $MnO_{2-\delta}$  na površini nanoštapića, a kod  $\alpha$ - $K_{0,15}MnO_2$  materijala, lokalno katjonsko okruženje sa mešovitim valencom mangana javlja se u neposrednoj blizini tunelnih kalijumovih katjona.

Rezultati dobijeni u ovoj disertaciji značajni su za bolje razumevanje strukturnih i magnetnih karakteristika nanostrukturnih mangan-dioksida, naročito nedovoljno istraženih magnetnih karakteristika  $\alpha$ - $K_xMnO_2$  holanditne strukture.

**Ključne reči:**

Mangan-dioksidi, hidrotermalna sinteza, rendgenska difrakcija, Ritveldova analiza, magnetna svojstva, spinska stakla, ramanska spektroskopija, infracrvena spektroskopija, elektronska paramagnetna rezonancija.

**Naučna oblast:**

Fizička hemija

**Uža naučna oblast:**

Fizička hemija materijala

**UDK broj:**

**Title:**

Study of structural and magnetic properties of different polymorphs of manganese dioxides

**Abstract:**

The research topic of this doctoral dissertation is a detailed study of structural, morphological and magnetic properties of different polymorphs of manganese dioxides that are hydrothermally synthesized. Polymorphs  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> with tetragonal rutile-type structure and  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> with tetragonal hollandite-type structure were studied. Investigated materials have been obtained by different synthesis pathways and they were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman and infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR) and DC and AC magnetization measurements.

SEM images showed nanorod shape of all specimens, while microstructure characterization done by XRD measurements revealed that crystallites have an elongated rod-like shape and hence, it confirmed the anisotropic morphology. Based on vibrational spectroscopic measurements, structural characteristics of investigated materials have been confirmed. In the infrared spectrum of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> with a simpler rutile-type structure, the additional band that originates from particles of different shape and/or size has been obtained, while in the Raman spectrum, additional bands that originate from the presence of nonstoichiometric and disordered MnO<sub>2- $\delta$</sub>  on the surface of nanorods, have been obtained. Magnetic ordering of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> is antiferromagnetic below 93 K, while  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materials possess more complicated low-temperature behaviour of the reentrant spin-glass type: the onset of the spin-glass state occurs at temperatures below the weak ferromagnetic ordering. Low-temperature superspin-glass state has been confirmed through the investigations of magnetic relaxations, aging and memory effects. EPR measurements of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -K<sub>0.15</sub>MnO<sub>2</sub> show the appearance of two types of Mn<sup>4+</sup> ions having different local cationic environment: (i) Mn<sup>4+</sup> ions in Mn<sup>4+</sup>-rich environment and (ii) Mn<sup>4+</sup> ions in mixed-valence Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> environment. For  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> material mixed-valence Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> environment match up with nonstoichiometric MnO<sub>2- $\delta$</sub>  at the surface of the nanorods, while for  $\alpha$ -K<sub>0.15</sub>MnO<sub>2</sub>

material local mixed-valence  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  environment appears close to the tunnel potassium cations.

The results obtained in this dissertation are important for a better understanding of the structural and magnetic properties of nanostructured manganese dioxides, in particular the insufficiently investigated magnetic properties of the  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  with hollandite-type structure.

**Keywords:**

Manganese dioxides; Hydrothermal synthesis; X-ray diffraction; Rietveld refinement; Magnetic properties; Spin glasses; Raman spectroscopy; Infrared spectroscopy; Electron paramagnetic resonance.

**Scientific field:**

Physical Chemistry

**Scientific subfield:**

Physical Chemistry of Materials

**UDC number:**



# Sadržaj

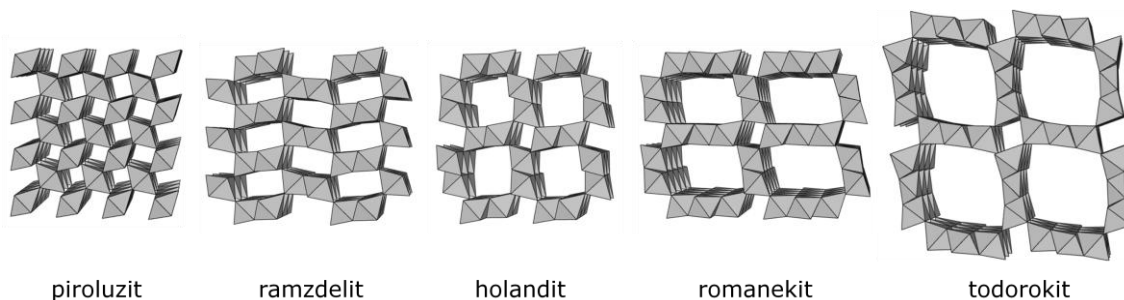
1. Uvod .....	1
2. Teorijski deo .....	5
2.1. Rutilna i holanditna struktura mangan-dioksida.....	5
2.2. Elektronska i magnetna struktura mangan-dioksida .....	8
2.3. Stanje spinskog stakla .....	15
2.4. Hidrotermalna sinteza mangan-dioksida .....	22
2.5. Eksperimentalne metode .....	23
2.5.1. Difrakcija rendgenskih zraka na prahu.....	24
2.5.2. Ritveldova metoda profilnog utičnjavanja .....	27
2.5.3. Mikrostruktorna analiza Ritveldovom metodom.....	32
2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	37
2.5.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom .....	39
2.5.6. Ramanska spektroskopija.....	41
2.5.7. Elektronska paramagnetna rezonancija.....	42
2.5.8. SQUID magnetometrija .....	44
3. Cilj rada.....	50
4. Eksperimentalni deo.....	52
4.1. Sinteza .....	52
4.2. Uređaji i metode .....	53
4.2.1. Rendgenska difrakciona analiza na prahu.....	53
4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	54
4.2.3. Vibraciona spektroskopija .....	54
4.2.4. Elektronska paramagnetna rezonancija.....	54
4.2.5. SQUID magnetometrija .....	55
5. Rezultati i diskusija .....	56
5.1. Hidrotermalno sintetisani $\beta$ -MnO <sub>2</sub> rutilne strukture .....	56
5.1.1. Morfološka i struktorna svojstva.....	56
5.1.2. Vibraciona spektroskopija .....	59
5.1.2.1. Ramanska spektroskopija .....	62
5.1.2.2. Infracrvena spektroskopija .....	63
5.1.3. Magnetna svojstva .....	65

5.1.4. Elektronska paramagnetna rezonancija .....	68
5.2. Hidrotermalno sintetisani $\alpha$ -K <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> holanditne strukture .....	73
5.2.1. Morfološka i strukturna svojstva .....	73
5.2.2. Vibraciona spektroskopija .....	80
5.2.2.1. Ramanska spektroskopija .....	82
5.2.2.2. Infracrvena spektroskopija .....	83
5.2.3. Magnetna svojstva .....	85
5.2.4. Neravnotežna dinamika stanja spinskog stakla .....	95
5.2.4.1. ZFC memorijski efekat .....	95
5.2.4.2. Termalni upis digitalne informacije .....	100
5.2.4.3. Efekat podmlađivanja sistema .....	102
5.2.4.4. FC memorijski efekat .....	104
5.2.5. Elektronska paramagnetna rezonancija .....	107
6. Zaključak .....	110
7. Literatura .....	113
Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije .....	124
Biografija autora .....	125
Izjava o autorstvu .....	126
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije dokorskog rada .....	127
Izjava o korišćenju .....	128

# 1. Uvod

Mangan-dioksidi imaju relativno dugu primenu u baterijama [1], ali su i dalje aktuelni materijali koji privlače pažnju i čija je primena moguća u različitim oblastima, kao što su kataliza, litijumske baterije, baterije na bazi magnezijuma, elektrohemijski superkondenzatori, jonska i molekulska sita [2–9]. Minerali manganovih oksida su prisutni u većini geoloških sistema, jer se formiraju pod širokom lepezom hemijskih i temperaturnih uslova, ali i putem bioloških interakcija, a korišćeni su već hiljadama godina kao pigmenti i u postupku prečišćavanja stakla [10]. Mangan-dioksidi su pogodni materijali za širu upotrebu zbog niske cene i male toksičnosti, pogotovo kada se porede sa drugim oksidima metala kao što su nikel oksidi i kobalt oksidi.

Mangan-dioksidi se mogu sintetisati u više kristalnih i neuređenih formi i često su nestehiometrijski, usled prisustva dodatnih metalnih katjona, molekula vode i strukturnih vakancija. Dobro je poznato da mangan-dioksid postoji u više polimorfnih struktura, jer se njegove osnovne strukturne jedinice ( $\text{MnO}_6$  oktaedri) mogu povezivati na različite načine gradeći pritom tunelne, slojevite ili spinelne strukture. Polimorfi mangan-dioksida sa tunelnom strukturom sastoje se od jednostrukih, dvostrukih ili trostrukih lanaca  $\text{MnO}_6$  oktaedara koji dele zajedničke ivice. Među polimorfima tunelne strukture sa regularnom kristalnom rešetkom izdvajaju se piroluzit ili  $\beta\text{-MnO}_2$ , ramzdelit ili  $R\text{-MnO}_2$ , holandit ili  $\alpha\text{-MnO}_2$ , romanekit i todorokit (Slika 1.1). Od polimorfa mangan-dioksida značajni su još i  $\gamma\text{-MnO}_2$  koji nema regularnu kristalnu rešetku, jer predstavlja spoj domena piroluzitne i ramzdelitne strukture uz najčešće veliki broj defekata,  $\delta\text{-MnO}_2$  koji ima slojevitou strukturu i  $\lambda\text{-MnO}_2$  koji ima spinelnu strukturu. Od svih polimorfa samo piroluzit i ramzdelit predstavljaju prave modifikacije mangan-dioksida, a ostali kristalni varijeteti su nestehiometrijske strukture koje sadrže strane metalne katjone, molekule vode, a vrlo često i strukturne vakancije.



**Slika 1.1.** Šematski prikaz tunelnih struktura mangan-dioksida.

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> rutilne strukture predstavlja najstabilniji od svih polimorfa mangan-dioksida. Kod njega se MnO<sub>6</sub> oktaedri udružuju u jednostruke lance deleći zajedničke ivice. Ovi lanci se povezuju bočno preko temena oktaedara formirajući uzane tunele koji nisu dovoljno veliki da bi se u njih smestili neki strani katjoni [11]. Mangan-dioksid holanditne strukture se sastoji od MnO<sub>6</sub> strukturnih jedinica koje se povezuju preko zajedničkih ivica tako da grade dvostruke cik-cak lance koji se dalje povezuju bočno preko temena oktaedara formirajući relativno velike tunele unutar kojih se mogu smestiti jednovalentni ili dvovalentni strani katjoni koji se obeležavaju kao A u hemijskoj formuli  $\alpha$ -A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> [11]. Male količine velikih katjona, kao što su K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ili H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, su najverovatnije i neophodne za stabilizovanje tunela u holanditnoj strukturi. Prisustvo katjona u tunelima holanditne strukture prouzrokuje pojavu mešovite valence mangana Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> koja nastaje kao posledica očuvanja elektroneutralnosti sistema. Tačan sastav ovakvih jedinjenja je teško odrediti, pogotovo potencijalni udeo molekula vode. Električna i magnetna svojstva  $\alpha$ -A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> zavise od tipa i koncentracije tunelnih katjona A.

Mangan-dioksidi su interesantni i sa fundamentalne tačke gledišta, jer još nisu tačno objašnjena njihova vrlo složena električna i magnetna svojstva.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ima složeno magnetno uređenje zavrtnajskog tipa duž c ose ispod Nelove temperature oko 92 K [12]. Proučavanjem magnetnih svojstava  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> materijala koji imaju specifičnu morfologiju, poput štapićastih mikrokristala, mikrostruktura nalik maslačcima, nanoštapića i mikrostruktura nalik cvetovima, zapažena je viša Nelova temperatura nego kod masivnih (engleski *bulk*) materijala [13–15].

Magnetne karakteristike  $\alpha$ -A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> holanditne strukture još uvek nisu dovoljno istražene i shvaćene. Dodatnu konfuziju uvodi činjenica da se kod različitih  $\alpha$ -A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>

materijala javljaju različite vrste magnetnog uređenja poput antiferomagnetnog (AFM), slabog feromagnetnog (engleski *weak FM*), uređenja zavrtnajskog tipa, a u nekim slučajevima se javlja i stanje spinskog stakla (engleski *spin glass*, SG). Magnetno ponašanje mangan-dioksida holanditne strukture najviše je proučavano u slučaju  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  (u mineralnoj formi poznat kao kriptomelan), kod koga su joni kalijuma smešteni unutar holanditnih tunela. Jamamoto i saradnici su 1974. godine prvi merili temperaturnu zavisnost magnetne susceptibilnosti  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  monokristala ( $x < 0,070$ ) i odredili da ima antiferomagnetno uređenje ispod 24,5 K [16]. Strobel i saradnici su 1984. godine takođe pokazali da monokristal  $\alpha\text{-K}_{0,166}\text{MnO}_2$  ima antiferomagnetno uređenje ispod 18 K [17]. Tačno poreklo ovog antiferomagnetnog uređenja još uvek nije poznato. Suib i saradnici [18] su proučavali magnetno ponašanje spinskog stakla koje se javlja kod  $\alpha\text{-K}_{0,125}\text{MnO}_2$  ispod temperature zamrzavanja spinova oko 12–13 K. Sato i saradnici [19,20] su pokazali da  $\alpha\text{-K}_{0,187}(\text{H}_3\text{O})_y\text{MnO}_2$  ima slabo feromagnetno uređenje između 20 i 52 K, a predložili su da je drugačije magnetno uređenje koje se javlja ispod 20 K ustvari magnetno uređenje zavrtnajskog tipa. Luo i saradnici [21,22], eksperimentalno su pokazali da se kod  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzoraka sa manjim koncentracijama  $\text{K}^+$  katjona ( $x \leq 0,125$ ) javlja stanje slično spinskom staklu, a sa većim koncentracijama  $\text{K}^+$  katjona ( $x > 0,125$ ) stanje slično spinskom staklu iščezava, a umesto njega se javlja antiferomagnetno uređenje. Tseng i saradnici su ispitivali hidrotermalno sintetisani  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  sa različitim koncentracijama kalijuma [23]. Oni su pokazali da pri koncentracijama kalijuma ispod 12 at%  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzorci pokazuju uređenje nalik feromagnetnom ispod 50 K, a pri koncentracijama kalijuma iznad 12 at% se javlja antiferomagnetno uređenje. Različite magnetne uređene i neuređene faze koje se javljaju kod uzoraka sintetisanih različitim metodama sinteze su rezultat prisustva magnetne frustracije, različite koncentracije kalijumovih katjona u tunelima i složenim izmenschkim interakcijama prvih, drugih i trećih katjonskih suseda. Magnetna frustracija u ovakvim sistemima je moguća zbog rasporeda manganovih jona u dvostrukim lancima u strukturu nalik cik-cak merdevinama. Takav raspored magnetnih jona dovodi do frustracije spina u slučaju antiferomagnetnih izmenschkih interakcija najbližih suseda [24].

Raznovrsno magnetno ponašanje materijala mangan-dioksida holanditne strukture može se bolje razumeti pomoću teorijskih modela ovih materijala. Krespo i saradnici

[25] su pomoću jednostavnog Izingovog modela kvalitativno objasnili moguću pojavu jednog feromagnetnog (FM) uređenja, tri različita antiferomagnetna uređenja i jedne faze spinskog stakla usled dopiranja tunelnim katjonima. Mandal i saradnici [26] su pomoću klasičnog Hajzenbergovog modela primenjenog na holanditnu kristalnu rešetku ispitili sve moguće magnetne interakcije spinova i pronašli da holanditna rešetka podržava mnoga različita osnovna stanja: različita FM/AFM magnetna uređenja i magnetno uređenje zavrtnjskog tipa. Može se reći da raznolikost magnetnih svojstava  $\alpha$ - $A_x$ MnO<sub>2</sub> materijala potiče od razlika u njihovom sastavu, strukturi, a vrlo verovatno i od razlika u morfologiji, a sve ove karakteristike zavise od načina sinteze. Zato je ispitivanje uticaja parametara sinteze na svojstva mangan-dioksida od ključnog značaja kako bi se kroz kontrolu sinteze prilagodile karakteristike materijala pogodne za praktične primene u određenim oblastima.

Na osnovu pregleda literature, jasno je da različiti materijali mangan-dioksida ispoljavaju vrlo raznovrsna magnetna ponašanja, ali mnoga od njih nisu dovoljno istražena, niti razjašnjena. Nije u potpunosti jasno šta sve utiče na raznovrsnost magnetnih svojstava ovih materijala. Upravo zbog toga, predmet rada ove doktorske disertacije je usmeren na detaljno ispitivanje strukturnih, morfoloških i magnetnih svojstava različitih materijala mangan-dioksida koji su sintetisani hidrotermalnom metodom, ali različitim postupcima sinteze.

## 2. Teorijski deo

### 2.1. Rutilna i holanditna struktura mangan-dioksida

Kristalnu strukturu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> polimorfa, tačnije njegove mineralne forme poznate kao piroluzit, među prvima je proučavao Sent Džon 1923. godine [27]. U Tabeli 2.1 dat je pregled prvih radova u kojima su određeni parametri jedinične ćelije  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> u periodu od dvadesetih do četrdesetih godina prošlog veka [27–30]. Nešto kasnije je Baur 1976. godine [31] objavio rezultate rendgenske difrakcije na hidrotermalno sintetisanom monokristalnom uzorku, dok su Bolcan i saradnici 1993. godine [32] ponovo odredili kristalnu strukturu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, ali ovog puta na osnovu Ritveldove analize neutronske difrakcije na prahu dobijenom dekompozicijom Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Tabela 2.1).

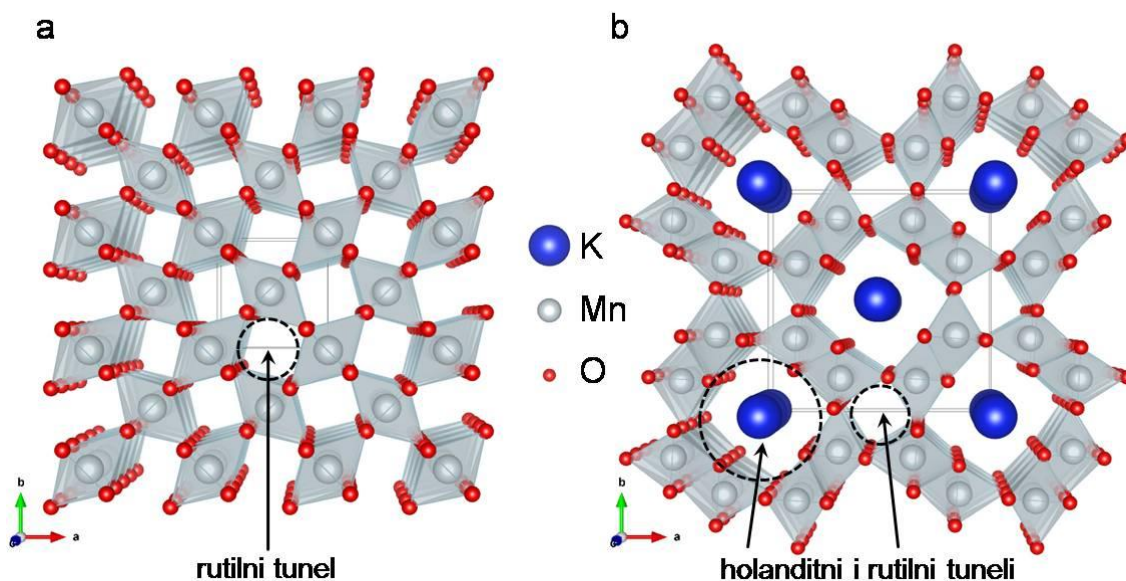
**Tabela 2.1**  
Kristalografski podaci za piroluzit i sintetički  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Uzorak	Kristalni sistem	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$a/c$	$Z$	Ref.
Piroluzit	Tetragonalni	4,44	2,89	0,651	2	[27]
Piroluzit	Tetragonalni	4,38	2,85	0,651	2	[28]
Piroluzit	Tetragonalni	4,38	2,86	0,653	2	[29]
Piroluzit	Tetragonalni	4,38	2,88	0,657	2	[30]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	Tetragonalni	4,3983	2,8730	0,6532	2	[31]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	Tetragonalni	4,4041	2,8765	0,6531	2	[32]

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> je izomorfan sa rutilnom fazom TiO<sub>2</sub>. Rutilni tip tetragonalne strukture se dosta često sreće kod MO<sub>2</sub> sistema (gde je  $M$  prelazni metal), iako se kod velikog broja dioksida prelaznih metala javlja distorzija strukture kao rezultat odbojnih interakcija metal-metal što rezultuje pojavom monoklinične strukture.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ima regularnu

rutilnu strukturu i kristališe u tetragonalnoj  $P4_2/mnm$  prostornoj grupi (br. 136, Šenflisova notacija  $D_{4h}^{14}$ ). Jedinična ćelija  $\beta$ - $MnO_2$  sadrži dve  $MnO_2$  jedinice, pri čemu manganovi katjoni zauzimaju  $2a$  specijalni kristalografski položaj sa lokalnom simetrijom  $mmm$  ( $D_{2h}$ ), dok kiseonikovi anjoni zauzimaju  $4f$  specijalni kristalografski položaj čija je lokalna simetrija  $m2m$  ( $C_{2v}$ ).

Pakovanje u rutilnoj strukturi je takvo da se  $MnO_6$  oktaedri udružuju u jednostruke lance duž  $c$  kristalografskog pravca deleći zajedničke ivice. Jednostruki lanci se dalje bočno povezuju sa po četiri susedna lanca, deleći temena oktaedara i formirajući na taj način tunele (Slika 2.1a). Tuneli približno kvadratnog poprečnog preseka imaju razmeru oko 2,3 Å [11]. Ovi tuneli nisu dovoljno široki da bi se u njih smestili neki strani katjoni i zato se  $\beta$ - $MnO_2$  smatra pravom modifikacijom mangan-dioksida. Primećeno je da se kod nekih  $\beta$ - $MnO_2$  materijala javlja deficit kiseonika što dovodi do mešovite valence mangana, odnosno pored četvorovalentnog mangana javlja se i mala količina trovalentnog mangana. Kod mangan-dioksida rutilne strukture  $MnO_6$  oktaedri su blago izduženi, što se često sreće i kod drugih dioksida rutilne strukture:  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $PbO_2$  i  $VO_2$  [31,33]. Distorzija  $MnO_6$  oktaedra je povezana sa skraćivanjem zajedničkih O–O ivica oktaedra u rutilnoj strukturi.



Slika 2.1. Kristalna struktura (a) tetragonalnog  $\beta$ - $MnO_2$  i (b) tetragonalnog  $\alpha$ - $K_xMnO_2$ .



Proučavanje kristalne strukture sintetičkog  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> pojavljuje se prvo u radovima Kola i saradnika 1949. godine [34] i Bajstroma i saradnika 1950. godine [35]. Utvrđeno je da sintetički  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> zajedno sa nekim mineralima mangan oksida i titanijum oksida kao što su koronadit, kriptomelan, holandit, manjiroit, stronciomelan i priderit pripada holanditnoj grupi materijala sa tzv. holanditnim tipom strukture. Struktura mangan-dioksida holanditnog tipa se sastoji od dvostrukih lanaca MnO<sub>6</sub> oktaedara koji dele zajedničke ivice. Slično kao kod rutilne strukture ovi dvostruki lanci se povezuju bočno preko temena oktaedara i formiraju široke holanditne tunele razmere oko 4,6 Å i uske rutilne tunele razmere oko 2,3 Å (Slika 2.1b) [11]. Uski tuneli su prazni, dok su široki tuneli stabilizovani malom količinom jednovalentnih ili dvovalentnih stranih velikih katjona koji se označavaju sa *A* u hemijskoj formuli  $\alpha$ -A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub>, gde *x* predstavlja koncentraciju tunelnih katjona ( $x \leq 0,25$ ). Male količine prisutnih velikih katjona poput K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, amonijum ili hidronijum jona prouzrokuju nastanak mešovite valence mangana Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, da bi bio zadovoljen uslov elektroneutralnosti.

Simetrija  $\alpha$ -A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> zavisi od odnosa jonskih radijusa manganovog jona i tunelnog jona  $r_{\text{Mn}}/r_A$  [36]. Uglavnom važi pravilo da  $\alpha$ -A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> kristališe u tetragonalnoj *I4/m* prostornoj grupi (br. 87, Šenflisova notacija C<sub>4h</sub><sup>5</sup>) kada je  $r_{\text{Mn}}/r_A < 0,48$ ; a kada je  $r_{\text{Mn}}/r_A \geq 0,48$  tada  $\alpha$ -A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> kristališe u monoklinoj *C2/m* prostornoj grupi (br. 12, Šenflisova notacija C<sub>2h</sub><sup>3</sup>) [36]. Monoklinični holanditi se često opisuju u istoj ovoj prostornoj grupi, ali u nestandardnom setovanju koja se označava sa *I2/m*, umesto u standardnom setovanju *C2/m* [36–38], radi lakšeg poređenja monoklinoj strukture sa konvencionalnom tetragonalnom strukturom, jer je *I2/m* izvedena iz *I4/m* prostorne grupe zamenom ose četvrtog reda sa osom drugog reda. Jedinичne ćelije i tetragalnog i monoklinoj  $\alpha$ -A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> sadrže po osam A<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> jedinica.

U slučaju  $\alpha$ -K<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> sa kalijumom kao tunelnim katjonom odnos jonskih radijusa Mn<sup>4+</sup> i K<sup>+</sup> katjona iznosi 0,384 [39] i monoklinoj distorzija se ne očekuje razmatrajući čisto geometrijske uslove. Zato  $\alpha$ -K<sub>*x*</sub>MnO<sub>2</sub> najčešće kristališe u tetragonalnoj strukturi [38]. U tetragonalnoj holanditnoj strukturi manganovi katjoni zauzimaju 8*h* specijalni kristalografski položaj sa lokalnom simetrijom *m* (C<sub>*s*</sub>), dok kiseonikovi anjoni zauzimaju još dva različita 8*h* specijalna kristalografska položaja. Položaji tunelnih katjona i njihova zauzetost proučavana je kod mnogih jedinjenja holanditne strukture [35–38,40,41]. Obično su tunelne pozicije samo delimično zauzete, ali u mnogim

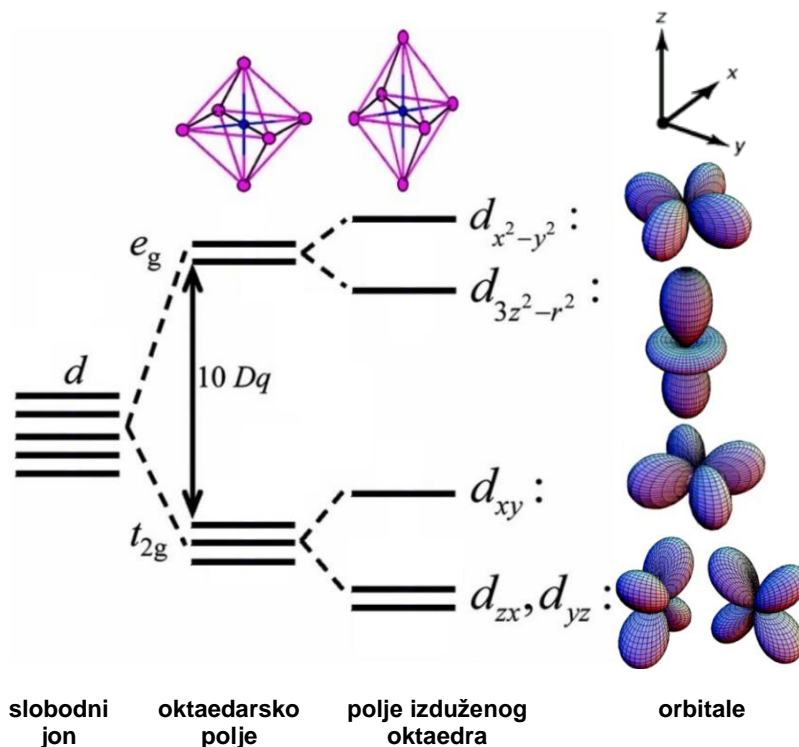
slučajevima se javlja uređenje tunelnih katjona duž individualnih tunela. U nekim slučajevima se pored uređenja katjona duž pojedinačnih tunela, javlja i trodimenzionalno uređenje tunelnih katjona između tunela [42]. Mn položaje bliske  $K^+$  jonima zauzimaju manje elektropozitivni  $Mn^{3+}$  joni, tako da uređenje tunelnih katjona dovodi i do uređenja  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , što je poznato kao pojava uređenja naelektrisanja (engleski *charge ordering*) [20]. Potpunu zauzetost tunelnih položaja, odnosno dobijanje materijala stehiometrijskog sastava  $K_{0,25}MnO_2$  nije moguće postići, mada ju je moguće postići kod nekih drugih holanditnih materijala u slučaju sinteze pod visokim pritiskom [38,43].

Idealno tunelni katjon  $K^+$  smešten je u specijalnom kristalografskom položaju  $2b$  sa koordinatama  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$  i lokalnom simetrijom  $4/m$  ( $C_{4h}$ ), što znači da se nalazi u centru prizmatične šupljine koju formira osam kiseonikovih anjona. Ipak u nekim slučajevima dolazi do potpunog ili delimičnog izmeštanja tunelnih katjona iz specijalnog kristalografskog položaja  $2b$  u specijalni kristalografski položaj  $4e$  sa lokalnom simetrijom  $4$  ( $C_4$ ) i koordinatama  $(0\ 0\ \pm z)$ , da bi se odbojna sila između tunelnih katjona svela na najmanju moguću meru [38,41].

## 2.2. Elektronska i magnetna struktura mangan-dioksida

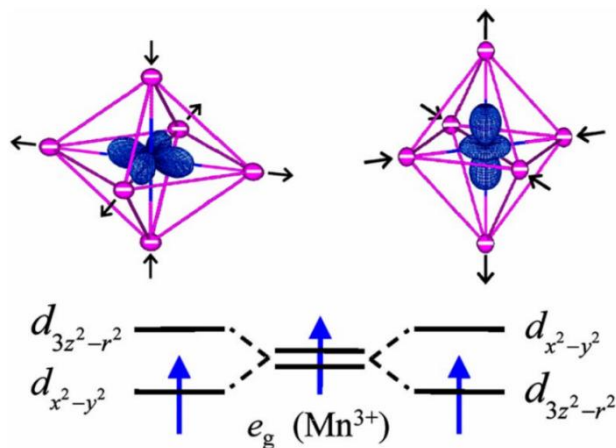
Za razumevanje magnetnih i elektronskih transportnih osobina mangan-dioksida ključno je uzeti u obzir prisutnost  $Mn^{4+}$  jona čija je elektronska konfiguracija  $3d^3$ , ali i  $Mn^{3+}$  jona, čija je elektronska konfiguracija  $3d^4$ , a koji se često javljaju u ovim sistemima zbog nestehiometrije jedinjenja i prisustva dodatnih metalnih katjona, hidronijum jona, amonijum jona i strukturnih vakancija.  $3d$  orbitale slobodnog jona mangana su petostruko degenerisane, ali se u oktaedarskom okruženju dele na  $t_{2g}$  orbitalni triplet ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) niže energije i  $e_g$  orbitalni dublet ( $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) više energije (Slika 2.2). U oktaedarskom okruženju  $e_g$  orbitale mangana su orijentisane ka negativno naelektrisanim jonima kiseonika i preklapaju se sa  $p_x$  orbitalama kiseonika tako da imaju veću Kulonovu energiju od  $t_{2g}$  orbitala koje su usmerene u pravcu između jona kiseonika. U  $Mn^{4+}$  jonu, tri elektrona, iz  $3d$  orbitale, iste spinske orijentacije popunjavaju energetski niže  $t_{2g}$  orbitale i ostaju lokalizovani, a njihov ukupni spin iznosi  $3/2$ . U odnosu na  $Mn^{4+}$  jon,  $Mn^{3+}$  jon ima jedan elektron više koji je iste spinske

orijentacije kao i elektroni smešteni u nižim  $t_{2g}$  orbitalama i smešten je u energetski višoj orbitali  $e_g$ . Zbog jakog preklapanja  $e_g$  orbitala mangana i  $p_x$  orbitala kiseonika dolazi do formiranja razvezujuće orbitale  $\sigma^*$ , zbog čega je elektron u  $e_g$  orbitali prilično delokalizovan. Vrlo značajna karakteristika elektronskih stanja mangan oksida sa mešovitom valencom mangana je upravo koegzistencija dva tipa  $d$  elektrona: lokalizovanih elektrona u  $t_{2g}$  orbitalama i prilično delokalizovanih elektrona u  $e_g$  orbitalama.



**Slika 2.2.** Cepanje  $d$ -orbitala u oktaedarskom polju i dodatno cepanje  $e_g$  i  $t_{2g}$  nivoa pod uticajem Jan-Telerove distorzije [44].

Prema Jan-Telerovoj teoremi, na dovoljno niskim temperaturama, struktura se deformiše u nižu simetriju što otklanja degeneraciju  $e_g$  i  $t_{2g}$  orbitala. Jan-Telerov efekat se javlja samo kod jona sa parnim brojem elektrona u nepopunjenoj  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  ili  $4f$  ljusci [45], te se zato javlja kod  $Mn^{3+}$  jona, a kod  $Mn^{4+}$  jona se ne javlja. Zbog toga, velika koncentracija  $Mn^{3+}$  jona ima tendenciju da proizvede distorziju  $MnO_6$  oktaedara, dok će velika koncentracija  $Mn^{4+}$  jona kočiti ovakvu distorziju. Kada se  $Mn^{3+}$  jon nađe u oktaedarskom okruženju, energetski je povoljnije da dođe do distorzije oktaedra, tj. oktaedri se izdužuju ili skraćuju u određenom pravcu, što vodi dodatnom uklanjanju degeneracije  $3d$  elektronskih nivoa (Slika 2.3).

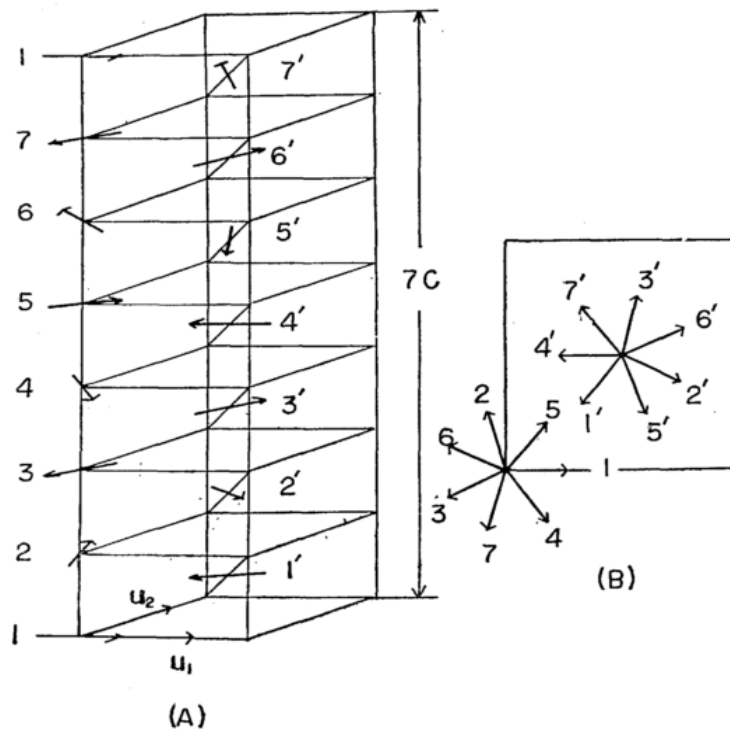


**Slika 2.3.** Efekat Jan-Telerove distorzije na elektronsku strukturu  $\text{Mn}^{3+}$   $e_g$  nivoa [44].

Da bi se razumela i objasnila magnetna svojstva mangan-dioksida potrebno je pre svega razmotriti moguće magnetne interakcije. Joni mangana su u ovim jedinjenjima međusobno razdvojeni anjonima kiseonika, tako da su rastojanja između jona mangana veća nego u metalima, pa se smatra da je dominantan tip interakcije superizmena. Superizmensku interakciju kod mangan-dioksida čini sprezanje spinova  $t_{2g}$  elektrona u susednim  $\text{Mn}^{4+}$  jonima preko nemagnetnog anjona kiseonika  $\text{O}^{2-}$ . Mehanizam superizmenske interakcije je zasnovan na pretpostavci da će elektron iz potpuno popunjene orbitale jona kiseonika neko vreme biti u orbitali susednog magnetnog jona, ako je ona prazna i usmerena ka orbitali kiseonika. U slučaju mangan-dioksida, elektron iz popunjenih  $2p$  orbitala kiseonika delimično će boraviti u polupopunjenoj orbitali mangana (deljenje ili virtuelni transfer elektrona). Preostali nesporeni elektron kiseonika tada stupa u direktnu izmensku interakciju sa drugim jonom mangana. Veličina i znak superizmenske interakcije generalno zavisi od stepena preklapanja orbitala, kao i od ugla veze  $\text{Mn-O-Mn}$ , što objašnjavaju Gudinaf-Kanamori-Andersonova pravila [46]. Prema ovim pravilima, kada je položaj manganovih katjona i anjona kiseonika takav da ugao veze  $\text{Mn-O-Mn}$  iznosi  $180^\circ$ , tada je preklapanje orbitala maksimalno i interakcija superizmene rezultuje antiferomagnetnom sprezanju  $\text{Mn}^{4+}$  jona, a u slučaju kada ugao veze  $\text{Mn-O-Mn}$  iznosi  $90^\circ$ , odnosno kada su orbitale katjona i anjona međusobno ortogonalne, tada će superizmenska interakcija biti feromagnetna. Feromagnetna superizmena zahteva veći utrošak energije nego antiferomagnetna superizmena, te je zato feromagnetna interakcija superizmene slabija i dešava se samo u pojedinačnim slučajevima.

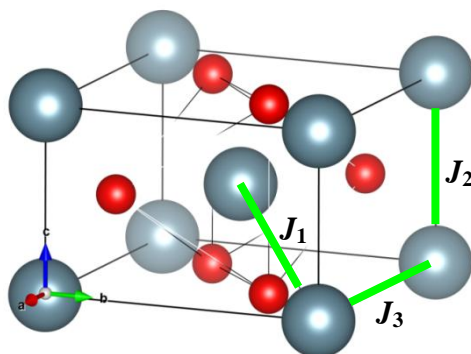
U pogledu elektronske strukture  $\beta\text{-MnO}_2$  bi trebao da se ponaša kao poluprovodnik zbog postojanja energetskog procepa između  $t_{2g}$  orbitala niže energije i  $e_g$  orbitala više energije, ali Sato i saradnici [47] su pokazali da  $\beta\text{-MnO}_2$  poseduje dobru električnu provodljivost gotovo metalnog karaktera oko sobne temperature koja nije očekivana za stehiometrijski mangan-dioksid. Za dobru električnu provodljivost su odgovorni  $e_g$  provodni elektroni koji potiču od  $\text{Mn}^{3+}$  jona, a koji su prisutni najverovatnije zbog male nestehiometrije, odnosno deficita kiseonika. Na osnovu merenja električne otpornosti, termoelektrične snage, Halovog efekta i magnetootpornosti Sato i saradnici [47] su još pokazali da na transportna svojstva  $\beta\text{-MnO}_2$  jako utiče magnetni fazni prelaz koji se javlja na Nelovoj temperaturi  $T_N \approx 92$  K, ispod koje se javlja magnetno uređenje zavrtnajskog tipa. Ispod Nelove temperature električna otpornost raste što ukazuje na izolatorsko ponašanje, a ovo je objašnjeno jakom Hundovom spregom provodnih  $e_g$  elektrona sa lokalizovanim  $t_{2g}$  elektronima.

Nelinearno magnetno uređenje zavrtnajskog tipa kod  $\beta\text{-MnO}_2$  teorijski je objasnio Jošimori još 1959. godine, prema kome su svi spinovi paralelni sa  $c$  ravni, a korak zavrtnanja duž  $c$  ose iznosi  $7/2c$  [48], kao što je prikazano na Slici 2.4.



**Slika 2.4.** Prikaz magnetnog uređenja  $\beta\text{-MnO}_2$ . (A) Zavrtnajski tip magnetnog uređenja duž  $c$  ose sa korakom od  $7/2c$ ; (B) Projekcija na  $c$  ravan [48].

Prema Jošimorijevom modelu poreklo zavrtnajskog magnetnog uređenja je kompeticija različitih superizmenskih interakcija lokalizovanih  $t_{2g}$  elektronskih spinova kojima odgovaraju integrali izmene  $J_1$ ,  $J_2$  i  $J_3$  (Slika 2.5), gde je  $J_1$  izmenski integral između manganovih jona duž pravca [111],  $J_2$  deluje između manganovih jona duž pravca [001], a  $J_3$  deluje između manganovih jona duž pravca [100] ili [010].

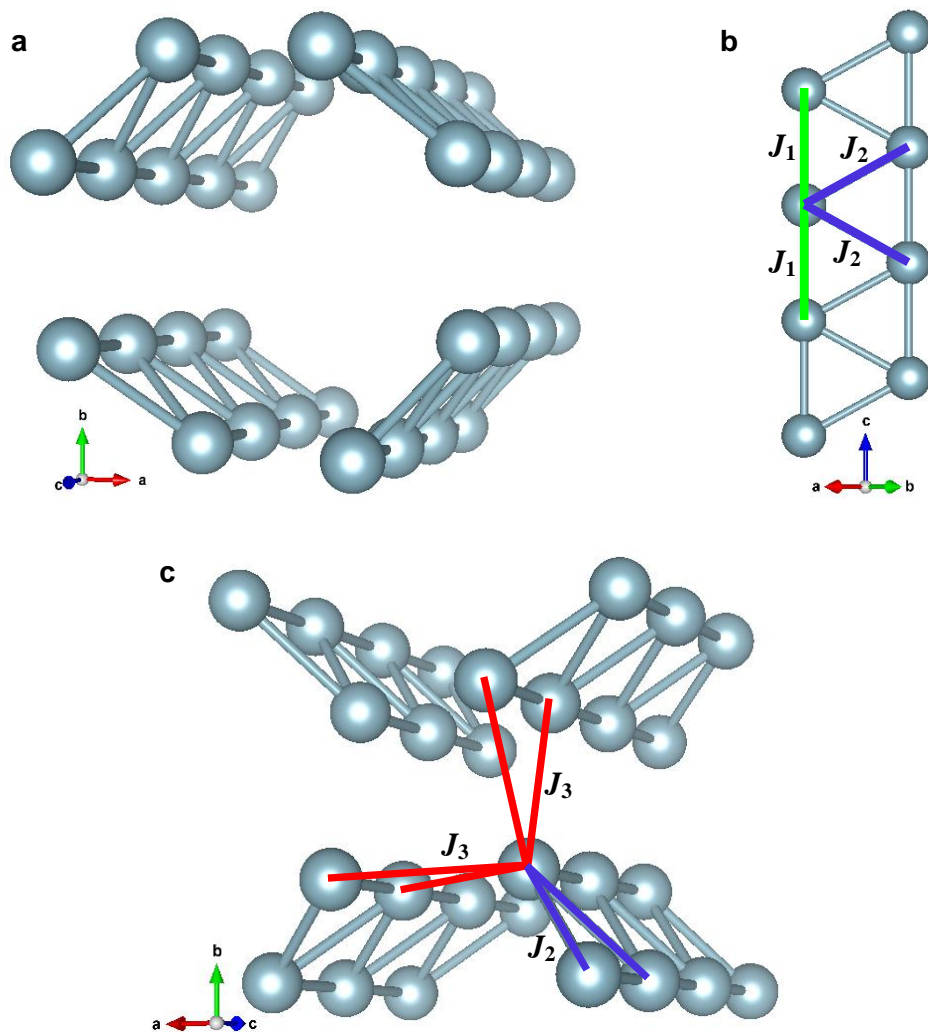


Slika 2.5. Rutilna struktura  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Jošimori je pretpostavio da su prve dve superizmenske interakcije antiferomagnetne i uz pretpostavku stabilnosti zavrtnajske magnetne strukture, pokazao da odnos  $J_2/J_1$  iznosi 1,60 i da je odnos  $J_3/J_1$  manji od 0,31. Jošimorijev model je naišao na neslaganje sa rezultatima istraživanja Regulskog i saradnika iz 2003. godine [12], u kojima je na osnovu merenja neutronske difrakcije pokazano da je korak zavrtnja oko 4% kraći od  $7/2c$ , tako da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> zapravo ima nekomenzurabilno magnetno uređenje. U radu Regulskog i saradnika iz 2004. godine pokazano je da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pored dugodometnog magnetnog uređenja zavrtnajskog tipa poseduje i kratkodometno magnetno uređenje u temperaturnom intervalu od 50 do 300 K [49].

Kao što je već rečeno, kod  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> jedinjenja K<sup>+</sup> tunelni katjoni prouzrokuju nastanak mešovite valence mangana, a magnetni Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> joni su raspoređeni u strukturu nalik cik-cak merdevinama (Slika 2.6). Takav raspored magnetnih jona dovodi do frustracije spina u slučaju antiferomagnetnih izmenskih interakcija najbližih suseda, a poznato je da je magnetna frustracija jedan od uzroka koji može dovesti do pojave stanja spinskog stakla. Sa druge strane raspodela Mn<sup>4+</sup> i Mn<sup>3+</sup> jona je u tesnoj vezi sa raspodelom tunelnih K<sup>+</sup> katjona, što zauzvrat utiče na osnovno magnetno stanje sistema, jer dovodi do fluktuacije u jačini magnetnih spin-spin interakcija narušavajući simetriju

sistema, jer svi manganovi joni više nisu ekvivalentni kao što bi bili u sistemu bez tunelnih katjona. Magnetizam kod ovih jedinjenja potiče od interakcija magnetnih momenata lokalizovanih na manganovim jonima koji interaguju preko superizmenskih interakcija. U holanditnoj strukturi uočavaju se tri grupe najbližih suseda manganovih jona kojima odgovaraju integrali izmene  $J_1$ ,  $J_2$  i  $J_3$ , čiji znak i relativna jačina nisu poznati (Slika 2.6). Rastojanja između prvih i drugih katjonskih suseda u dvostrukom lancu iznose  $\sim 2,86$  Å i  $\sim 2,92$  Å, dok rastojanje između trećih suseda, tj. između manganovih jona iz dva susedna dvostruka lanca, iznosi  $\sim 3,43$  Å [25].



**Slika 2.6.** Holanditna struktura  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  sa samo Mn jonima: (a) panoramski pogled na holanditni tunel; (b) cik-cak merdevine od manganovih jona; (c) panoramski pogled na rutilni tunel.

U zavisnosti od relativne jačine i znaka izmenskih integrala moguća su mnoga različita magnetna osnovna stanja, što je posledica komplikovane geometrije holanditne

rešetke. Holanditna rešetka podržava različita kolinearna FM/AFM magnetna uređenja kada dominira jedna superizemska interakcija, nekomenzurabilno magnetno uređenje zavrtnajskog tipa kada su sve tri superizemske interakcije uporedive jačine [26], ali i stanje spinskog stakla usled dopiranja tunelnim katjonima [25]. Smatra se da vrednosti izmernih integrala veoma variraju od sistema do sistema  $\alpha\text{-A}_x\text{MnO}_2$  i da je to razlog postojanja raznolikosti magnetnih faza kod materijala mangan-dioksida holanditne strukture. Raspon uglova veze Mn–O–Mn se kreće između  $80^\circ$  i  $130^\circ$  kod struktura holanditnog tipa [25], te stoga nije moguće jednostavno i direktno primeniti Gudinaf-Kanamori-Andersonova pravila [46] da bi se odredio znak superizemskih interakcija u ovim sistemima.

Proučavanjem elektronskih i magnetnih svojstava čistog  $\alpha\text{-MnO}_2$  pomoću *ab initio* proračuna pronađeno je da je osnovno stanje ovog sistema poluprovodno sa energetske procepe od 1,33 eV, dok je energetske procep kod sistema  $\alpha\text{-K}_{1/6}\text{MnO}_2$  nešto manji i iznosi 1,29 eV, a provodna zona je delimično popunjena [50]. Eksperimentalno je određena vrednost energetske procepa za  $\alpha\text{-K}_{0,11}(\text{H}_3\text{O})_{0,05}\text{MnO}_2$  koja iznosi 1,32 eV na osnovu merenja optičke apsorpcije [51]. Na osnovu ispitivanja elektronskih transportnih i magnetnih svojstava Sato i saradnici [20] su pokazali da  $\alpha\text{-K}_{0,187}(\text{H}_3\text{O})_y\text{MnO}_2$  poseduje fazni prelaz na temperaturi  $T_1$  (koja varira od 180 do 250 K, što zavisi od uslova sinteze) koji predstavlja prelaz iz usrednjenog valentnog stanja mangana (između  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$ ) u stanje razdvojenih i lokalizovanih naelektrisanja  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ) i  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S=3/2$ ), prilikom snižavanja temperature. Iznad temperature  $T_1$  ovaj sistem poseduje polaronsku provodljivost koja ima skoro aktivaciono ponašanje, za razliku od gotovo metalne provodljivosti koja se javlja kod  $\beta\text{-MnO}_2$ . Takođe iznad temperature  $T_1$  magnetna susceptibilnost se ponaša po Kiri-Vajsovom zakonu:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.1)$$

gde  $C$  predstavlja Kirijevu konstantu, a  $\theta$  Kiri-Vajsovu temperaturu. Ovakvo ponašanje je u saglasnosti sa objašnjenjem da na temperaturama iznad  $T_1$  svi magnetni momenti imaju vrednost usrednjenog efektivnog momenta koji je između vrednosti za efektivni magnetni moment samo za  $\text{Mn}^{4+}$  i samo za  $\text{Mn}^{3+}$ . Ispod temperature  $T_1$  provodnost opada što se objašnjava zarobljavanjem malih polarona na pozicijama koje favorizuju  $\text{Mn}^{3+}$  joni.



### 2.3. Stanje spinskog stakla

Spinska stakla se definišu kao neuređeni i frustrirani magnetni sistemi u kojima se javlja kolektivno zamrzavanje nasumično orijentisanih spinova na dobro definisanoj temperaturi staklastog prelaza  $T_f$  (tzv. temperatura zamrzavanja spinova) [52], pri čemu je za ovo stanje karakteristično odsustvo dugodometnog magnetnog uređenja. Ispod temperature zamrzavanja, sistem se nalazi u jednoj od mnogobrojnih mogućih konfiguracija osnovnog stanja, odnosno fluktuacije (reorijentacije) spinova ne mogu da uspostave termodinamičku ravnotežu u eksperimentalno prihvatljivoj vremenskoj skali. Stanje spinskog stakla se značajno razlikuje od visokotemperaturnog neuređenog stanja, jer pokazuje karakteristike kolektivnog stanja i odlikuje se mnogim neobičnim magnetnim fenomenima, kao što su magnetne relaksacije, starenje, memorijski efekti i podmlađivanje. Dva osnovna preduslova za nastanak stanja spinskog stakla su:

(i) kompeticija različitih izmenschkih interakcija (takva da nijedna konfiguracija ne može simultano da zadovolji sve izmenschke interakcije i dovede do jedinstvenog energetskog minimuma osnovnog stanja; ova pojava uobičajeno se zove frustracija) i

(ii) neuređenost prostornih položaja magnetnih momenata (engleski *site disorder*) ili neuređenost veza među njima (engleski *bond disorder*).

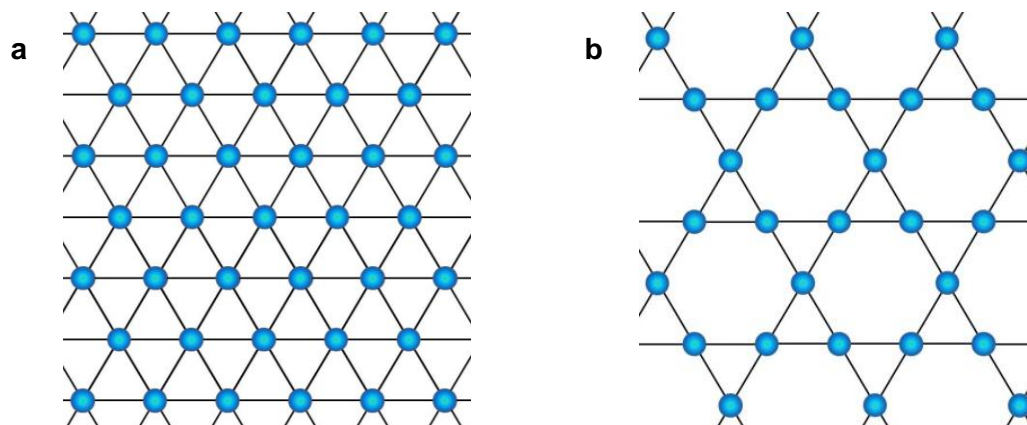
Prisustvo frustracije je svojstvo degenerisanog osnovnog stanja spinskog stakla koje dovodi do neravnotežne spinske dinamike u sistemima spinskih stakala i u sistemima sličnih spinskim staklima.

Pored običnog stanja spinskog stakla, kod nekih sistema se javlja *reentrant* stanje spinskog stakla koje je isto definisano kompeticijom različitih izmenschkih interakcija, zajedno sa nekim oblikom neuređenosti. Prilikom snižavanja temperature ovi sistemi prvo prelaze iz paramagnetnog u feromagnetno (ili antiferomagnetno) stanje na kritičnoj temperaturi  $T_C$  ( $T_N$ ), a zatim na nekoj nižoj temperaturi  $T_f$  ponovo ulaze (engleski *reenter*) u razuređeno magnetno stanje koje izgleda kao stanje spinskog stakla [53].

Istorijski, stanje spinskog stakla prvo je primećeno kod razblaženih magnetnih legura u kojima su magnetni joni nasumično raspoređeni u matrici nemagnetnog metalnog materijala, a to su tzv. kanonska spinska stakla poput Cu-Mn i Au-Fe [54,55]. Magnetna interakcija u ovim sistemima se prenosi provodnim elektronima matrice,

preko indirektne Ruderman-Kittel-Kasija-Josida (engleski *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*, RKKY) izmenske interakcije [56]. Ova interakcija je dugodometna i periodično se menja u prostoru, tako da može biti i feromagnetna i antiferomagnetna u zavisnosti od rastojanja među spinovima. U kombinaciji sa slučajnom prostornom raspodelom magnetnih jona, RKKY interakcija dovodi do frustracije i pojave stanja spinskog stakla u ovim sistemima. Stanje spinskog stakla je pronađeno i kod magnetnih izolatora kod kojih nije prisutna dugodometna RKKY izmenska interakcija, već su prisutne kratkodometne izmenske interakcije: feromagnetne izmenske interakcije najbližih suseda i antiferomagnetne izmenske interakcije sledećih najbližih suseda. Jedan takav primer je  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  [57], pri čemu kada je ovaj sistem bogat magnetnim jonima europijuma dominiraju feromagnetne izmenske interakcije što stabilizuje feromagnetno uređenje, ali pri zameni nekih jona europijuma nemagnetnim jonima stroncijuma, neke feromagnetne izmenske interakcije bivaju potisnute i efekat antiferomagnetnih izmenschkih interakcija tada biva povećan. Pri koncentracijama europijuma  $x < 0,5$  slučajna distribucija nemagnetnih jona stroncijuma na položajima europijuma dovodi do kompeticije različitih izmenschkih interakcija u sistemu i nastanka stanja spinskog stakla.

Kasnije je otkriveno vrlo slično stanje spinskog stakla kod geometrijski frustriranih antiferomagnetika koji predstavljaju sisteme gde specifična geometrija kristalne rešetke ne dozvoljava da sve izmenschke interakcije budu zadovoljene simultano. Ova pojava poznata je kao geometrijska frustracija. Najpoznatije su dve dvodimenzionalne rešetke, trigonalna i kagome rešetka, i trodimenzionalna pirohlorna rešetka kod kojih se javlja geometrijska frustracija kada su u njima raspoređeni magnetni joni i kada je prisutna antiferomagnetna izmenschka interakcija najbližih suseda. Trigonalnu rešetku sačinjavaju trouglovi koji dele zajedničke ivice (Slika 2.7a), kagome rešetku sačinjavaju trouglovi koji dele zajednička temena (Slika 2.7b), a trodimenzionalna pirohlorna rešetka je sagrađena od tetraedara koji dele zajednička temena.



**Slika 2.7.** Dva tipa dvodimenzionalnih rešetki: (a) trigonalna rešetka i (b) kagome rešetka.

Kod nekih magnetnih nanočestica takođe je primećena pojava neravnotežne spinske dinamike i neobičnih magnetnih fenomena [58–61], što se pripisuje efektu međučestičnih interakcija koje zavise od koncentracije nanočestica u odgovarajućem materijalu i stepena njihove aglomeracije. Na jačinu međučestičnih magnetnih interakcija značajno utiču i hemijski sastav materijala, kao i morfološke osobine nanočestica (veličina, oblik i struktura). Sve navedene karakteristike magnetnih nanočestica mogu se menjati pogodnim izborom metode sinteze, kao i varijacijom različitih hemijskih parametara tokom samog procesa sinteze. Poslednjih godina, brojne naučne studije u oblasti nanočestičnog magnetizma usmerene su na eksperimentalno i numeričko proučavanje uticaja međučestičnih interakcija na dinamiku nanočestičnog sistema, odnosno na magnetne relaksacije nanočestičnih super momenata. U zavisnosti od jačine međučestičnih interakcija, nanočestični materijal će svoje magnetno ponašanje menjati od superparamagnetnog (SPM), u slučaju slabih magnetnih interakcija, do ponašanja superspinskog stakla (engleski *superspin glass*, SSG) kakvo odlikuje jako interagujuće sisteme. Razumevanje mehanizama magnetne relaksacije otvara nove mogućnosti za primenu magnetnih nanomaterijala. Upravo ovo predstavlja osnov za kontrolu koercitivnosti, što je od ključne važnosti u razvoju magnetnih memorija i skladištenju informacija.

Neravnotežna spinska dinamika gore pomenutih magnetno frustriranih sistema definisana je kontinualnim usporavanjem spinskih fluktuacija (reorijentacija) prilikom snižavanja temperature, što podrazumeva postojanje relaksacionih procesa na svim vremenskim skalama, od mikroskopskih vremena ( $\sim 10^{-12}$  s u spinskim staklima) do

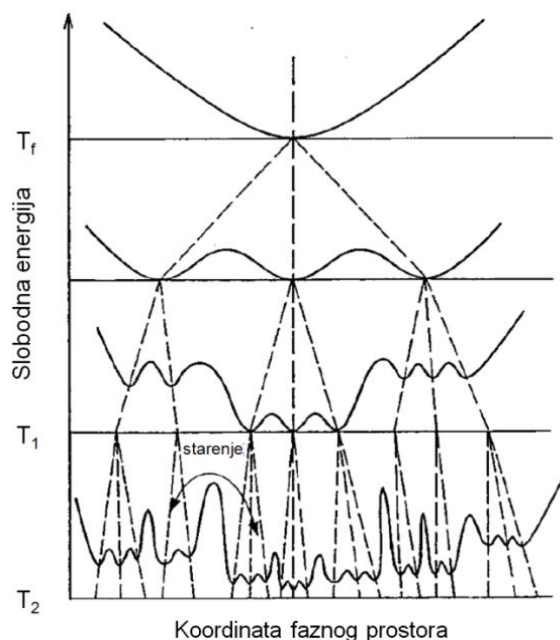
beskonačnog vremena [62]. Kod magnetno frustriranih sistema karakteristična je pojava određenih fenomena koji su posledica sporo relaksirajućih procesa. Eksperimentalno se najlakše uočavaju fenomeni kao što su: (i) veliko razdvajanje izmerene susceptibilnosti materijala prethodno hlađenog bez spoljašnjeg magnetnog polja (engleski *Zero Field Cooled*, ZFC) i prethodno hlađenog u spoljašnjem magnetnom polju (engleski *Field Cooled*, FC), ispod temperature  $T_f$  u slabom spoljašnjem magnetnom polju i (ii) frekventno zavisani maksimum ZFC susceptibilnosti koji je povezan sa frekventno zavisnom temperaturom zamrzavanja  $T_f(\nu)$ . Tokom eksperimentalne procedure u kojoj se uzorak zadržava neko konačno vreme  $t_w$  (tzv. vreme čekanja ili starenja sistema) pri stabilnim spoljašnjim uslovima, ekstremno spora relaksacija spinskog sistema dovodi do pojave fenomena poput veoma spore relaksacije termoremanentne magnetizacije.

Memorijski efekat i tzv. podmlađivanje sistema su možda najspektakularnije manifestacije neravnotežne dinamike frustriranih spinskih sistema. Kada se uzorak prvo hladi do temperature  $T_1 < T_f$ , a zatim ispitivani sistem ostaje na temperaturi  $T_1$  tokom vremena  $t_w$ , posle čega se nastavlja sa hlađenjem do temperature  $T_2 < T_1$ , uočava se memorijski efekat prilikom merenja magnetizacije tokom zagrevanja. Memorijski efekat predstavlja sposobnost sistema da “zapamti” stanje sistema koje je dostigao tokom čekanja (tzv. starenje sistema) na nekoj temperaturi  $T_1$  i da ovo zapamćeno stanje ponovo postigne tokom zagrevanja. Sa druge strane, mali pozitivan temperaturski ciklus, odnosno proces zagrevanja u temperaturskom opsegu koji ostaje ispod temperature  $T_f$ , “briše” prethodno starenje sistema tako da sistem postaje ponovo “mlad”.

Moguća primenljivost sistema spinskih stakala i superspinskih stakala u oblasti razvoja magnetnih memorija učinila je ovakve sisteme predmetom brojnih eksperimentalnih, numeričkih i teorijskih studija. Memorijski efekti koji se javljaju u sistemima sa neravnotežnom spinskom dinamikom, mogu se koristiti za skladištenje digitalnih informacija u materijalu, što omogućava konstruisanje termalnih memorijskih ćelija (engleski *thermal memory cells*, TMC). U termalne memorijske ćelije moguće je upisivanje i čuvanje bajt digitalne informacije postupkom koji podrazumeva samo termalnu manipulaciju materijalom [63]. Termalna inskripcija informacije podrazumeva specifičnu temperatursko-vremensku proceduru, koja uključuje kontinualno hlađenje kombinovano sa izotermalnim zaustavljanjem tokom određenih perioda vremena u odsustvu spoljašnjih magnetnih ili električnih polja. Na taj način je moguće upisati

proizvoljne ASCII karaktere u termalne memorijske ćelije napravljene od različitih materijala [63].

Eksperimentalni fenomeni koji se uočavaju kod sistema sa neravnotežnom spinskom dinamikom mogu se fenomenološki objasniti pomoću različitih teorijskih modela spinskih stakala. Priroda uređenja u spinskim staklima ispod temperature uređenja  $T_C$ , i dalje je otvoreno pitanje. Dva su modela o kojima se najviše raspravlja: Parisijev hijerarhijski model [64–66] i tzv. *droplet*<sup>#</sup> model Fišera i Hjuza [67–69]. Hijerarhijskim modelom je pretpostavljeno postojanje beskonačnog broja metastabilnih stanja koja su hijerarhijski organizovana u faznom prostoru i koja izgledaju kao lokalni minimumi razdvojeni energetske barijerama (Slika 2.8).



**Slika 2.8.** Šematski prikaz hijerarhijske organizacije stanja na različitim temperaturama [70].

Prema hijerarhijskom modelu metastabilna stanja se kontinualno dele u nova stanja kako se temperatura snižava, pri čemu se energetske barijere među njima povećavaju. Proces starenja bi podrazumevao spor prelazak sistema iz jednog u drugo energetski blisko stanje preskakanjem energetske barijere tokom vremena čekanja  $t_w$ . Statički eksperimenti se mogu dobro opisati u okviru hijerarhijskog modela, ali tipična

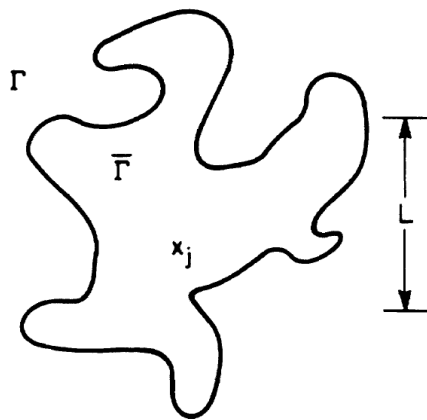
<sup>#</sup> koncept “kapljica” ili “klastera” uveden je prvo pri opisivanju kondenzacije u razređenim gasovima, a kasnije se ovaj koncept uspešno koristio i u interpretaciji statičkih i dinamičkih kritičnih fenomena, teorije nukleacije, fazne separacije itd.

nestacionarna dinamika koja se ispoljava kod memorijskih efekata i fenomena starenja teško se interpretira u okviru ovog modela.

Sa druge strane, *droplet* model se uglavnom odnosi na ekscitacije koje se dešavaju sa osnovnog stanja spinskog stakla (u kojem su zamrznuti spinovi prostorno potpuno nasumično orijentisani) na niskoenergetska stanja vrlo bliska osnovnom stanju, pri čemu ove ekscitacije predstavljaju kompaktne klastere ili *droplete* koherentno preokrenutih (engleski *flipped*) spinova. Prema ovom modelu, u uređenoj fazi spinskog stakla na konačnoj temperaturi postulira se postojanje tačno jednog osnovnog stanja  $\Gamma$  i tačno jednog njemu spinski inverznog stanja  $\bar{\Gamma}$  (stanje suprotno orijentisanih spinova). *Dropleti* se definišu kao klasteri karakteristične dužine  $L$  i zapremine  $L^D$  (gde  $D$  predstavlja dimenziju prostora), čija je površina zapravo fraktalna (Slika 2.9) i ima vrednost  $L^{D_s}$ , gde je  $D_s$  netrivialna fraktalna dimenzija čije se vrednosti kreću u intervalu  $D > D_s > (D-1)$ . Utrošak slobodne energije  $F_L$  za formiranje *dropleta* dužine  $L$  srazmeran je:

$$F_L \propto L^\theta, \quad (2.2)$$

gde je  $\theta$  eksponent stišljivosti, čije se vrednosti za stanje spinskog stakla kreću u intervalu  $0 < \theta \leq (D-1)/2$  (za  $\theta < 0$  stanje spinskog stakla ne postoji, već je sistem paramagnetan). Prema *droplet* modelu, na svakoj temperaturi (ispod temperature uređenja  $T_C$ ) ravnotežno stanje sistema je neka vrsta uređene faze spinskog stakla i ono se sastoji od osnovnog stanja sistema i termalno aktiviranih *droplet* ekscitacija različitih veličina i široke distribucije slobodnih energija  $F_L$ .



**Slika 2.9.** Šematski prikaz *dropleta* dužine  $L$  koji sadrži položaj  $j$ . Van *dropleta* spinovi su orijentisani kao u osnovnom stanju  $\Gamma$ , dok su unutar *dropleta* orijentisani kao u spinski inverznom stanju  $\bar{\Gamma}$ . Površina *dropleta* je zapravo fraktalna kao što sugeriše ovaj crtež [69].

Dinamika *droplet* ekscitacija reguliše se samo kroz termalno aktivirane procese. Da bi se formirao, odnosno da bi narastao veći *droplet* zapremine  $\geq L^D$ , sistem mora da prođe kroz konfiguracije većih slobodnih energija, tako što će savladati barijeru slobodne energije čija je tipična vrednost:

$$B_L \propto L^\psi, \quad (2.3)$$

gde je  $\psi$  eksponent barijere, čije se vrednosti kreću u intervalu  $\theta \leq \psi \leq (D-1)$ . *Droplet* je termalno aktiviran tokom karakterističnog vremena  $\tau_L$  i tada je njegova dužina  $L(t)$  vremenski zavisna.

Prilikom izotermalnog starenja spinskog stakla, proces počinje iz neravnotežnih početnih uslova, jer se sistem posle brzog hlađenja sa visoke temperature do temperature  $T < T_C$  uvek nalazi u neravnotežnom stanju. Tokom starenja sistem se relaksira ka ravnotežnom stanju kroz proces koji se može posmatrati kao ukрупnjavanje domenskih zidova, pri čemu domenski zidovi između dva ravnotežna stanja  $\Gamma(T)$  i  $\bar{\Gamma}(T)$  progresivno nestaju. Proces ukрупnjavanja je vođen sukcesivnom nukleacijom i anihilacijom *dropleta* u blizini domenskih zidova. Nakon vremena čekanja  $t_w$ , karakteristična dužina ravnotežnog uređenja *dropleta* biće  $L(t_w)$ .

Magnetni moment *dropleta* proporcionalan je  $L^{D/2}$ . U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja osnovno stanje spinskog stakla je dvostruko degenerisano, a pravci magnetnih momenata svih *dropleta* su simetrično raspoređeni i ukupna magnetizacija uzorka je jednaka nuli. U spoljašnjem magnetnom polju ova simetrija se narušava, jer *dropleti* čiji su magnetni momenti usmereni u pravcu polja postaju energetski povoljniji, zbog čega se povećava magnetizacija uzorka. Takođe, u spoljašnjem magnetnom polju uništava se uređena faza spinskog stakla. Kada se na sistem primeni slabo spoljašnje magnetno polje, magnetizacija će se javiti usled polarizacije *dropleta*. Kako je polarizacija isto termalno aktiviran proces, takođe će uticati na dužinu *dropleta*  $L(t)$ , gde u ZFC eksperimentu  $t$  predstavlja vreme koje prođe od trenutka primene spoljašnjeg magnetnog polja ili u AC eksperimentu  $t = 1/\omega$  na datoj angularnoj frekvenciji  $\omega$ .

## 2.4. Hidrotermalna sinteza mangan-dioksida

Hidrotermalna sinteza je značajna metoda sinteze materijala, a naročito nanomaterijala koji imaju široku upotrebu u elektronici, optici, katalizatorima, keramikama, magnetnim memorijama, biomedicini i mnogim drugim oblastima. Hidrotermalni proces se može definisati kao bilo koja heterogena reakcija u prisustvu rastvarača, pod visokim pritiskom i takvim temperaturskim uslovima da je omogućeno rastvaranje i prekrizalizacija materijala koji se slabije rastvaraju pri normalnim uslovima [71].

Sinteza materijala u hidrotermalnim uslovima zahteva posudu pod pritiskom, koja je otporna na visoko korozivne rastvarače na visokim temperaturama i pritiscima. Ovi uređaji se nazivaju hidrotermalni reaktori ili autoklavi. Hidrotermalni reaktori moraju posedovati određene karakteristike da bi bili bezbedni za korišćenje i da bi doveli do željenog ishoda sinteze, a te karakteristike su: inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacionim sredstvima; praktičan dizajn koji omogućava lako sastavljanje i rastavljanje uređaja; dovoljna dužina uređaja da bi se postigao željeni temperaturski gradijent; dobro zatvaranje reaktora, bez bilo kakvog curenja tečnosti i gasova u željenom opsegu temperatura i pritisaka; dovoljno snažna konstrukcija koja može podneti visoke pritiske i temperature u eksperimentima na duži vremenski period bez oštećenja. Hidrotermalni reaktori se najčešće izrađuju u obliku cilindara debelih zidova od stakla, kvarca ili legura visoke čvrstoće, a dodatno se koriste teflonski ulošci ili kivete od platine, zlata ili srebra, da bi se zaštitila unutrašnjost reaktora od visokokorozivnih sredina sa ekstremnim vrednostima pH.

Materijali ispitivani u ovoj disertaciji pripremljeni su hidrotermalnom metodom sinteze, jer je ova metoda sinteze vrlo pogodna za dobijanje jednodimenzionalnih nanostrukture kao što su nanovlakana, nanožice, nanoštapići, nanotrake i nanotube [72–80]. Glavna prednost ovakvog metoda sinteze naspram drugih metoda sinteze, poput redukcije, koprecipitacije, sol-gel metode, termalne dekompozicije i sinteze u mikrotalasnom polju, je zbog mogućnosti kontrole: izbora rastvarača, temperature, pritiska, dužine trajanja reakcije, molarnih odnosa reakcionih prekursora i proizvoda reakcije, a sve u cilju dobijanja čestica kontrolisane morfologije i dimenzija [71].



Poznato je da se jednodimenzionalne nanostrukture različitih polimorfa mangan-dioksida mogu uspešno sintetisati menjajući eksperimentalne parametre hidrotermalnog reakcionog sistema [81–84]. Razumevanje nukleacije i mehanizma kristalizacije mangan-dioksida usled hidrotermalnih uslova je vrlo važno da bi se unapredila kontrola veličine i anizotropije čestica, kristaliničnosti i stehiometrije. Ali to predstavlja izazovan zadatak, jer se pri hidrotermalnih uslovima mogu javiti brojni hemijski i fizički procesi koji se odvijaju simultano i koji su međusobno konkurentni.

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> rutilne strukture se može sintetisati hidrotermalno oksidoredukcijom reakcijom između mangan(II) sulfata i amonijum persulfata. U zavisnosti od temperature i dužine trajanja ove reakcije pored  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića [85] mogu se dobiti i modifikacije alfa, epsilon, gama i razdelit u obliku nanožica, ali najčešće uz pojavu aglomeracije u sferne mikrostrukture nalik morskim ježevima [86,87]. Gao i saradnici [85] su *in situ* i *ex situ* pratili ovu redoks reakciju i došli do zaključka da formiranje  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> faze uključuje dva različita procesa, nukleaciju i rast  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> kristalita koje prati proces fazne transformacije  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> u  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

$\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> se može dobiti direktnom hidrotermalnom dekompozicijom kalijum permanganata u kiselj sredini. Morfologija materijala dobijenih ovim postupkom sinteze zavisi od vrste korišćene kiseline. Korišćenjem koncentrovane sumporne kiseline dobija se materijal sa morfologijom nanoštapića [84], a prilikom korišćenja koncentrovane hlorovodonične kiseline dobija se materijal sa morfologijom nanotuba [88]. Još jedan način hidrotermalne sinteze  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> je reakcija kalijum permanganata sa mangan(II) sulfatom [89] kojom se zavisno od uslova sinteze mogu dobiti uzorci u obliku nanoštapića ili nanožica [81].

## 2.5. Eksperimentalne metode

Eksperimentalne metode koje su korišćene u ovom istraživanju su: rendgenska difrakcija, Ritveldova metoda profilnog utaćnjavanja, skenirajuća elektronska mikroskopija, energetski disperzivna spektroskopija, ramanska i infracrvena spektroskopija, elektronska paramagnetna rezonancija i magnetometrija.

### 2.5.1. Difrakcija rendgenskih zraka na prahu

Rendgenodifrakciona analiza kristalnih materijala zasniva se na difrakciji rendgenskih zraka (engleski *X-Ray Diffraction*, XRD) na ovim materijalima. Pomoću ove analize moguće je dobiti informacije o prisutnim kristalnim fazama u ispitivanom materijalu (rendgenofazna analiza), tačnim pozicijama atoma unutar jedinične ćelije kristalne rešetke (rendgenostruktorna analiza) i mikrostrukturnim parametrima: veličini kristalita i mikronaprezanju kristalne rešetke.

Do difrakcije rendgenskog zračenja na nekom materijalu će doći ako je zadovoljen Bragov uslov koji se formuliše preko Vulf-Bragove jednačine:

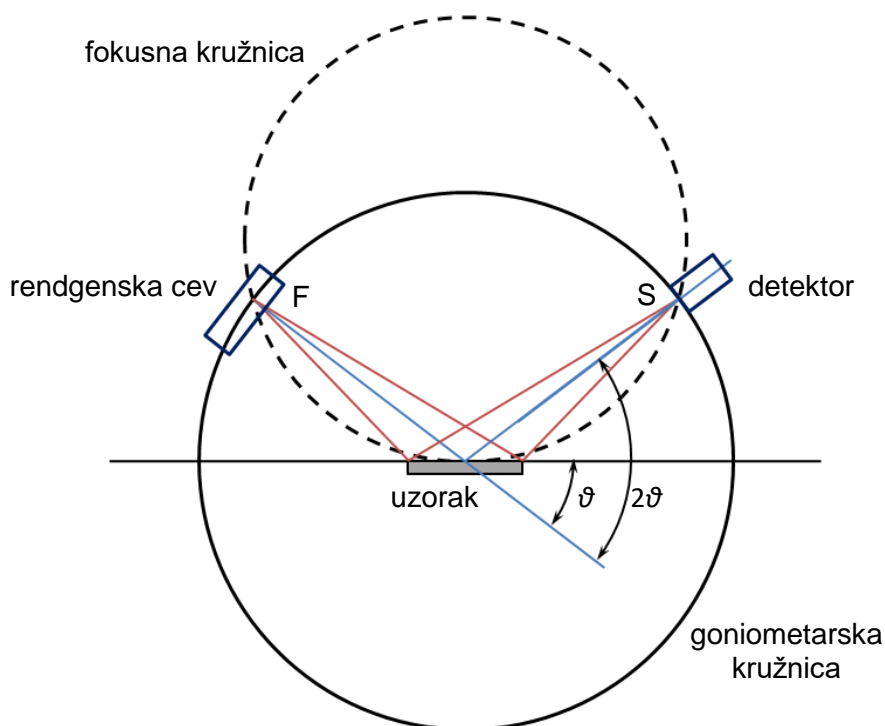
$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

gde je  $n$  ceo broj,  $\theta$  upadni ugao pod kojim rendgensko zračenje pada na odgovarajuću familiju kristalografskih ravni,  $d$  međuravansko rastojanje za odgovarajuću familiju ravni i  $\lambda$  talasna dužina rendgenskog zračenja.

Difrakcione metode se u osnovi dele na metode difrakcije na monokristalu i na prahu. Za obe difrakcione metode neophodan je izvor rendgenskog zračenja, detektor difraktovanog zračenja i naravno uzorak koji se ispituje. Kod difrakcione metode na prahu uglavnom se koristi monohromatsko zračenje, a uslov za difrakciju sa različitim kristalografskih ravni se ostvaruje na određenom uglu  $\theta$ . Polikristalni materijali se sastoje od velikog broja kristalita, odnosno oblasti koherentnog rasejanja, koji su u idealnom slučaju nasumično orijentisani i koji mogu biti međusobno čvrsto pripojeni kao u metalima, legurama i znima praškastih materijala, ali mogu predstavljati i monodisperzne čestice. Difraktovani rendgenski zraci rasejani sa kristalita orijentisanih tako da ispunjavaju Bragov uslov (2.4), trpe tzv. pozitivnu interferenciju i izlaze iz uzorka duž pojedinačnih koncentričnih konusa (sa ugovima  $2\theta$ ) čije se ose poklapaju sa pravcem upadnog snopa zračenja.

Parafokusna Brag-Brentanova metoda sa pločastim uzorkom koji rotira je široko rasprostranjena kod difraktometara za prah otkad je postala dostupna tehnologija sa detektorima kvanata rendgenskog zračenja i mogućnosti beleženja detektovanog zračenja u vidu intenziteta u funkciji od ugla rotiranja uzorka (Slika 2.10). Ova metoda se zasniva na činjenici da se divergentni upadni rendgenski zrak pri refleksiji od ravnog

uzorka približno fokusira u tački S, pri čemu se ova tačka S i tačka fokusa rendgenske cevi F uvek nalaze na istoj kružnici (goniometarska kružnica) kroz čiji centar prolazi ravan pločastog uzorka. Prema tome ispunjen je uslov simetričnosti upadnog i difraktovanog zraka u odnosu na ravan uzorka, pri čemu maksimalna dužina “osvetljenosti” uzorka mora biti dovoljno mala da bi se moglo smatrati da “osvetljeni” deo uzorka leži na fokusnoj kružnici koja je na Slici 2.10 prikazana isprekidanom linijom. Pri okretanju detektora za ugao  $2\theta$  uzorak se sinhronizovano okreće za ugao  $\theta$  tako da sve vreme njegova površina čini tangentu na fokusnoj kružnici.



**Slika 2.10.** Brag-Brentanova parafokusna geometrija.

Metode difrakcije na prahu se prvenstveno koriste u rendgenofaznoj analizi, ali je moguće iskoristiti ove metode i za precizno određivanje parametara jedinične ćelije, stepena kristaliniteta uzorka, veličine kristalita i mikronaprezanja u kristalnoj rešetki. Svaka kristalna faza poseduje skup njoj svojstvenih međuravanskih rastojanja  $d_{hkl}$  koja se mogu izračunati preko Vulf-Bragove jednačine (2.4), tako što je prethodno snimljen rendgenski difraktogram analiziranog materijala. Rendgenski difraktogram se sastoji od više difrakcionih maksimuma koji imaju različite intenzitete na različitim  $2\theta$

položajima. Položaji difrakcionih maksimuma definisani su parametrima jedinične ćelije, odnosno geometrijom kristalne rešetke, dok na intenzitete difrakcionih maksimuma utiču različiti faktori koje možemo grupisati na:

- faktore koje određuje kristalna struktura,
- faktore koje određuju karakteristike uzorka i
- faktore koji zavise od korišćenog instrumenta.

Veličina koja najbolje opisuje intenzitet izmerenog difrakcionog maksimuma jeste integralni intenzitet koji se definiše površinom ispod difrakcionog maksimuma. Integralni intenzitet pojedinih Bragovih difrakcionih maksimuma  $I_{hkl}$  može se računati prema sledećoj formuli [90]:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2, \quad (2.5)$$

gde je:

- $K$  faktor skale koji je potreban da bi se normalizovali eksperimentalno izmereni integralni intenziteti sa apsolutnim izračunatim intenzitetima;
- $p_{hkl}$  faktor multipliciteta koji uračunava difrakciju sa više različitih familija kristalografskih ravni povezanih tačkastim simetrijskim transformacijama;
- $L_{\theta}$  Lorencov faktor koji je definisan geometrijom difrakcije;
- $P_{\theta}$  polarizacioni faktor koji uračunava delimičnu polarizaciju difraktovanog rendgenskog snopa;
- $A_{\theta}$  apsorpcioni faktor koji uračunava apsorpciju i upadnog i difraktovanog rendgenskog zračenja pri prolasku kroz materijal i uticaj mikroapsorpcije usled poroznosti praškastog uzorka;
- $T_{hkl}$  faktor preferentne orijentacije koji uračunava moguće odstupanje od potpuno nasumične raspodele orijentacija kristalita;
- $E_{hkl}$  faktor ekstinkcije koji uračunava odstupanje od kinematičkog difrakcionog modela, a koji je kod praha veoma mali i uglavnom se zanemaruje;
- $|F_{hkl}|^2$  strukturni faktor (gde je  $F_{hkl}$  strukturna amplituda) koji odražava sumarni efekat rasejanja rendgenskog zračenja po jediničnoj ćeliji kristala.

Strukturna amplituda uključuje više doprinosa koji su određeni položajima atoma u elementarnoj ćeliji i nekim drugim strukturnim karakteristikama. Strukturna amplituda je kompleksna veličina koja se računa pomoću relacije [90]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N g_j t_j(s) f_j(s) \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}, \quad (2.6)$$

gde:

- $N$  je ukupan broj atoma po jediničnoj ćeliji;
- $h, k, l$  predstavljaju Milerove indekse;
- $s$  je jednako  $\sin \theta_{hkl} / \lambda$  (gde je  $\theta_{hkl}$  Bragov ugao za određenu  $hkl$  refleksiju);
- $g_j$  je okupacioni faktor  $j$ -tog atoma ( $g_j = 1$  za potpunu zauzetost položaja);
- $t_j(s)$  je faktor pomeranja  $j$ -tog atoma koji uključuje termalne vibracije atoma u jediničnoj ćeliji oko nekog srednjeg položaja kao i deformaciju elektronske gustine oko atoma koja se može javiti iz više razloga (gde je  $t_j = \exp(-B_j s^2)$ , a  $B_j$  je parametar pomeranja  $j$ -tog atoma);
- $f_j(s)$  je atomski faktor rasejanja  $j$ -tog atoma koji opisuje interakciju upadnog rendgenskog zraka sa elektronskim omotačem  $j$ -tog atoma, a koji se pritom rasejava u svim pravcima;
- $x_j, y_j, z_j$  su relativne koordinate  $j$ -tog atoma unutar jedinične ćelije.

### 2.5.2. Ritveldova metoda profilnog utaćnjavanja

Kristalna struktura nekog materijala smatra se rešenom kada je rešen oblik njene jedinične ćelije, prostorna grupa simetrije i raspored atoma po kristalografskim pozicijama u jediničnoj ćeliji. Neminovno, određivanje bilo koje kristalne strukture započinje nalaženjem oblika i simetrije jedinične ćelije zajedno sa njenim dimenzijama (parametrima jedinične ćelije): dužinama ivica jedinične ćelije ( $a, b$  i  $c$ ) i vrednosti tri ugla ( $\alpha, \beta$  i  $\gamma$ ) između parova odgovarajućih vektora jedinične ćelije. Rešavanje ovog problema pomoću rendgenske difrakcije na prahu nije nimalo jednostavno, jer dobijeni eksperimentalni podaci predstavljaju jednodimenzionalnu projekciju trodimenzionalne recipročne rešetke u funkciji samo jedne nezavisne promenljive, Bragovog ugla. Određivanje parametara jedinične ćelije nepoznatog kristalnog sistema povezano je i sa problemom indeksiranja izmerenog difraktograma praha (dodeljivanja  $hkl$  Milerovih

indeksa odgovarajućim difrakcionim maksimumima). Kada je poznat kristalni sistem i parametri jedinične ćelije ispitivanog materijala, sledeći korak u rešavanju kristalne strukture je pronalaženje rasporeda atoma u jediničnoj ćeliji (strukturnog modela) što predstavlja nimalo trivijalan problem, pogotovo kada su dostupni samo podaci dobijeni iz difrakcije na prahu. Na kraju, određivanje kristalne strukture praha smatra se završenim kada su sve promenljive i kristalografski parametri strukturnog modela potpuno utačnjeni na osnovu izmerenih podataka dobijenih iz difraktograma praha. Ovaj proces se naziva utačnjavanje strukture.

Tehnike utačnjavanja koje se danas najviše koriste zasnivaju se na metodi koju je razvio Ritveld kasnih šesdesetih godina prošlog veka [91] koja je prvo primenjivana na strukturno utačnjavanje iz podataka dobijenih neutronsom difrakcijom, a šira primena i razvoj metode kod analize podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom počinje od ranih osamdesetih godina prošlog veka [92]. Važno je napomenuti da se Ritveldova metoda koja je poznata i kao metoda punoprofilnog utačnjavanja, uglavnom ne koristiti za rešavanje kristalne strukture, jer zahteva poznat ili bar pretpostavljen strukturni model. Ova metoda u suštini predstavlja metodu najmanjih kvadrata koja se koristi sve dok se ne dobije najbolje poklapanje između izmerenog  $Y_i^{izm}$  i izračunatog  $Y_i^{izr}$  intenziteta računajući pun profil difraktograma, na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela. Pri snimanju difraktograma praha neizbežno se detektuje i pozadinsko zračenje (engleski *background*) koje zavisi od upadnog snopa rendgenskog zračenja, pripreme uzorka i nekoherentnog rasejanja. Izračunata vrednost intenziteta  $Y_i^{izr}$  uključuje vrednost intenziteta pozadinskog zračenja  $Y_i^{bkg}$  i sumu doprinosa od  $m$  preklapajućih individualnih Bragovih difrakcionih maksimuma (pikova) u datoj tački difraktograma  $2\theta_i$ , pri čemu je doprinos svakog  $k$ -tog difrakcionog pika jednak proizvodu integralnog intenziteta pika  $I_k$  koji se javlja na uglu  $2\theta_k$ , i normalizovane funkcije  $\Omega_k$ , koja opisuje individualni profil difrakcionog pika:

$$Y_i^{izr} = Y_i^{bkg} + \sum_{k=1}^m I_k \Omega_k(2\theta_i - 2\theta_k) = Y_i^{bkg} + \sum_{k=1}^m const_k F_k^2 \Omega_k(2\theta_i - 2\theta_k). \quad (2.7)$$

Procedura utačnjavanja sastoji se u traženju minimuma funkcionala  $\Delta$  koji je dat sledećim izrazom [90]:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{izm} - Y_i^{izr})^2, \quad (2.8)$$

gde je  $w_i$  težinski faktor, a sumiranje se vrši po svim izmerenim tačkama difraktograma kojih ima ukupno  $n$ . Funkcional  $\Delta$  zavisi od mnogih promenljivih i ustvari predstavlja složenu površ u višedimenzionom prostoru. On poseduje mnogo tzv. lokalnih (lažnih) minimuma, a najmanji od svih minimuma se naziva globalni minimum i procedura utičnjavanja se sastoji u njegovom traženju. Konvergencija procedure utičnjavanja jako zavisi od početnih vrednosti traženih parametara. Ako je izračunati model daleko od eksperimentalnih podataka tada će u procesu utičnjavanja biti nađen jedan od lokalnih minimuma i kriterijum konvergencije će se u početku smanjivati, a zatim će početi da se povećava i na kraju će proces divergirati. U tom slučaju neophodno je izabrati korektnije početne uslove.

Proces utičnjavanja može divergirati i iz drugih razloga. Pri prvim iteracijama vrednosti izračunatih priraštaja variranih parametara mogu biti velike i procedura utičnjavanja može dospeti u neki od lokalnih minimuma. Da bi se izbegli takvi slučajevi koriste se koeficijenti za smanjenje priraštaja. Vrednosti priraštaja svih ili pojedinih varijabilnih parametara množe se tim koeficijentima posle svake iteracije. Proces utičnjavanja teče sporije, ali se obezbeđuje ostajanje u blizini globalnog minimuma.

Pri svakoj iteraciji utičnjavanja izračunava se korelaciona matrica. Nedijagonalni koeficijenti korelacione matrice (koeficijenti korelacije) pokazuju koliko varijabilni parametri korelišu jedan sa drugim. Korelaciona zavisnost je uzajamna veza dve ili više veličina koja pokazuje koliko promena jedne veličine dovodi do promene druge. Koeficijenti korelacije se menjaju u intervalu od 0 do 1. Ako su koeficijent korelacije bliski nuli može se smatrati da su varijabilni parametri praktično nezavisni međusobno, a ako su bliski jedinici tada su parametri jako korelisani. Npr. parametri pomeranja atoma i okupacioni faktori atoma jako korelišu i zato je ove veličine teško utičniti istovremeno.

Vrlo je važno odabrati odgovarajuću funkciju profila koja će što tačnije opisati realan profil pika koji je rezultat instrumentalnih efekata (uključujući i spektralnu distribuciju talasne dužine zračenja) i svojstava samog uzorka, naročito njegovih mikrostrukturnih svojstava (veličine kristalita i mikronaprezanja). Kod neutronske difrakcije Gausova funkcija  $G(x)$  daje dobar opis profila pika, ali kod rendgenske difrakcije profili difrakcionih maksimuma imaju složeniji oblik i najpogodnije se

opisuju Vojtovom funkcijom  $V(x)$  koja predstavlja konvoluciju Lorencove funkcije  $L(x)$  i Gausove funkcije  $G(x)$ :

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du, \quad (2.9)$$

gde  $L(x)$  i  $G(x)$  imaju različite poluširine pika  $H_L$  i  $H_G$  (poluširina pika se definiše kao širina pika na polovini njegove visine). Vojtova funkcija daje vrlo dobre rezultate prilikom analize mikrostrukturnih efekata, ali sama konvolucija je kompleksna procedura koja zahteva numeričku integraciju svaki put kada se jedan ili više parametara funkcije profila promeni, te se zato uglavnom koristi dosta jednostavnija linearna kombinacija Gausove i Lorencove funkcije koja je poznata kao pseudo-Vojtova funkcija (skraćeno  $pV$  od pseudo-Voigt):

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (2.10)$$

gde je  $\eta$  parametar mešanja Gausove i Lorencove funkcije koji varira od nule za čistu Gausovu funkciju do jedinice za čistu Lorencovu funkciju, a  $L(x)$  i  $G(x)$  imaju iste poluširine pika  $H$ .

Pored pomenutih analitičkih funkcija, Gausove, Lorencove i pseudo-Vojtove, u većini programa za Ritveldovo punoprofilno utičnjavanje dostupne su i druge analitičke funkcije kao što su: modifikovana Lorencova funkcija, funkcija Pirsona VII, trostruka pseudo-Vojtova funkcija i Tompson-Koks-Hastingsova pseudo-Vojtova funkcija (skraćeno  $TCH-pV$  od *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt*).

$TCH-pV$  funkcija [93] je identična funkciji (2.10), ali za razliku od obične  $pV$  funkcije kod ove modifikovane funkcije poluširina pika  $H$  i parametar mešanja  $\eta$  se modeluju na sledeći način [90]:

$$H = \left( \sum_{i=0}^5 a_i H_G^{5-i} H_L^i \right)^{1/5}, \quad (2.11)$$

$$\eta = \sum_{i=0}^5 b_i \left( \frac{H_L}{H} \right)^i, \quad (2.12)$$

gde su  $a_i$  i  $b_i$  koeficijenti dobijeni numeričkom aproksimacijom [93]. Najveća prednost korišćenja  $TCH-pV$  funkcije je mogućnost odvajanje doprinosa Gausove i Lorencove funkcije na funkciju profila pika.



Procena kvaliteta Ritveldovog utajnjavanja i ispravnost izabranog strukturnog modela može se pratiti na osnovu vrednosti tzv.  $R$ -faktora ili faktora dobrote, Najčešće se koriste sledeći  $R$ -faktori [90]:

◦ profilni faktor 
$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{izm} - Y_i^{izr}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{izm}}, \quad (2.13)$$

◦ težinski profilni faktor 
$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{izm} - Y_i^{izr})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{izm})^2} \right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

◦ integralni Bragov faktor 
$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{eksp} - I_j^{izr}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{eksp}}, \quad (2.15)$$

◦ strukturni faktor 
$$R_F = \frac{\sum_{j=1}^m |F_j^{eksp} - F_j^{izr}|}{\sum_{j=1}^m |F_j^{eksp}|} = \frac{\sum_{j=1}^m |\sqrt{I_j^{eksp}} - \sqrt{I_j^{izr}}|}{\sum_{j=1}^m \sqrt{I_j^{eksp}}}. \quad (2.16)$$

U izrazima za Bragov faktor  $R_B$  i strukturni faktor dobrote  $R_F$ ,  $I_j^{eksp}$  i  $I_j^{izr}$  predstavljaju eksperimentalni i izračunati integralni intenziteti  $j$ -tog difrakcionog pika, a sumiranje se vrši po svim pikovima difraktograma kojih ukupno ima  $m$ . Eksperimentalni integralni intenzitet  $I_j^{eksp}$  se zapravo računa prema sledećoj formuli:

$$I_j^{eksp} = I_j^{izr} \sum_i \left( \frac{\Omega_i (2\theta_i - 2\theta_j) (Y_i^{izm} - Y_i^{bkg})}{(Y_i^{izr} - Y_i^{bkg})} \right), \quad (2.17)$$

gde se sumiranje po  $i$  vrši u oblasti gde postoji teorijski udeo integralnog intenziteta.

Profilni faktori odražavaju kvalitet utajnjavanja na celom difraktogramu po svim tačkama (podacima) uključujući i pozadinsko zračenje, dok faktori  $R_B$  i  $R_F$  odražavaju usaglašenost dobijenog modela sa realnom kristalnom strukturom. Trebalo bi da je  $R_B$  uvek manji od  $R_F$  pošto je  $I \sim F^2$ . Osim  $R$ -faktora neophodno je obratiti pažnju na krivu koja pokazuje razliku između eksperimentalnog i izračunatog difraktograma. Njena karakteristična ponašanja na određenim položajima difrakcionog ugla mogu ukazati na

tipične greške kao što su netačan položaj difrakcionog maksimuma, loše opisan profil, nedovoljan ili prevelik intenzitet itd.

Utačnjavanje se može smatrati završenim kada promene utaćnjenih parametara postaju beznačajne od jednog do drugog ciklusa iteracija. Pri utaćnjavanju treba stremiti ka minimalnim vrednostima  $R$ -faktora i maksimalno ravnoj krivi razlike između eksperimentalnog i izračunatog difraktograma čije vrednosti na slučajan način osciluju oko globalnog toka ove krive. Međutim ni prvi, ni drugi kriterijum ne predstavljaju strogi kriterijum pravilnosti modela. Osnovni kriterijum pravilnosti utaćnjavanja je kristalno-hemijska korektnost dobijenog strukturnog modela: dužine i uglovi veza među atomima moraju biti u granicama normi za dati atom (jon); pri utaćnjavanju okupacionih faktora atoma (zauzetosti položaja) mora biti obezbeđena elektro-neutralnost kristalne rešetke; parametri pomeraja atoma ne smeju biti negativni, niti mnogo veći od uobičajenih vrednosti za dati atom (jon) itd.

Profilno utaćnjavanje zahteva smislenu početnu aproksimaciju mnogih slobodnih promenljivih poput parametara funkcije profila pika, parametara jedinične ćelije, frakcionih koordinata svih atoma u modelu kristalne strukture kao i zadavanje početnih vrednosti konstanti za: pozadinsko zračenje, faktor skale, uopšteni parametar pomeranja itd. Primenom Ritveldove metode na podatke dobijene redgenskom difrakcijom na prahu moguće je utaćnjavanje parametara elementarne ćelije, atomskih parametara, zatim kvantitativna fazna analiza i određivanje mikrostrukturnih parametara (veličine kristalita i mikronaprezanja).

### **2.5.3. Mikrostrukturna analiza Ritveldovom metodom**

Ritveldova metoda zajedno sa tehnikama analize difraktograma u celosti koje se zasnivaju na modelovanju profila difrakcionog pika može biti veoma korisna pri analizi realnih materijala kod kojih se usled smanjenja dimenzija kristalita i prisustva defekata u strukturi na karakterističan način menja širina i oblik difrakcionih pikova. Konačna veličina kristalita dovodi do neodređenosti u Bragovom uglu i što je veličina kristalita manja ova neodređenost je sve veća, što za rezultat ima pojavu širenja difrakcionih pikova sa smanjenjem veličine kristalita. Defekti kao što su dislokacije, vakancije, intersticije, greške tvinovanja i sl. dovode do pojave mikronaprezanja unutar kristala što

sa svoje strane dovodi do toga da elementarne ćelije duž kristalne rešetke nemaju potpuno iste parametre, već se oni pokoravaju određenim funkcijama raspodele (distribucione funkcije). Materijal kod kojeg su dobro definisane vrednosti parametara jedinične ćelije ima oštre difrakcione pikove, dok distribucija parametara jedinične ćelije dovodi do širenja difrakcionih pikova, što je poznato kao efekat mikronapreznja. Generalno defekti kristalne strukture dovode do širenja, pomeranja, a u nekim slučajevima i asimetrije difrakcionih pikova [94].

Na širinu difrakcionih pikova, pored defekata kristalne strukture i smanjenja dimenzija kristalita, utiču još instrumentalni efekti, uključujući i spektralnu distribuciju talasne dužine upadnog zračenja, a oba ova doprinosa su fiksirana za pojedinačni difraktometar, te se mogu posmatrati kao jedan doprinos koji će se odnositi na instrumentalni profil  $g(x)$ . Instrumentalni profil se dobija konvolucijom funkcije koja opisuje distribuciju talasne dužine upadnog zračenja i funkcije koja uračunava doprinos geometrije korišćenog goniometra. Prilikom mikrostrukturne analize neophodno je iz eksperimentalnog profila difrakcionog pika  $\Omega(x)$  ukloniti uticaj instrumentalnog profila  $g(x)$  i izdvojiti čist profil  $f(x)$  koji je posledica samo svojstava uzorka i koji sadrži podatke o mikronapreznju i veličini kristalita. U svrhu određivanja instrumentalnog profila snima se difraktogram standarda koji je dobro iskristalisao (poželjno je da bude monodisperzni prah) tako da su uticaji veličine kristalita i mikronapreznja na širinu njegovih difrakcionih pikova zanemarljivi. Potom se analitički određuju parametri instrumentalne rezolucione funkcije (ugaone zavisnosti komponenti Gausove funkcije i Lorencove funkcije u Vojtovoju funkciji koja se koristi u opisivanju instrumentalnog profila), što omogućava da se izvrši instrumentalna korekcija na bilo kom uglu kod difraktograma ispitivanog uzorka.

Generalno, postoje tri različita pristupa u opisivanju instrumentalnog profila i profila koji je posledica samo svojstava uzorka. Prvi, tzv. empirijski pristup koristi neku od analitičkih funkcija (poput Lorencove, Gausove, Vojtove, pseudo-Vojtove funkcije itd) pri fitovanju eksperimentalnog profila bez pokušaja da se parametri korišćene analitičke funkcije pridruže nekim realnim fizičkim veličinama. Drugi pristup je semiempirijski i kod njega se instrumentalni profil opisuje nekom analitičkom funkcijom, dok se svojstva uzorka modeluju realnim fizičkim parametrima. Treći pristup je poznat kao fundamentalni parametarski pristup u kojem se i instrumentalni

profil i profil koji je posledica samo svojstava uzorka modeluju realnim fizičkim veličinama: instrumentalnim i mikrostrukturnim parametrima.

Mikrostrukturni efekti se kod računarskog programa FullProf Suite [95] mogu tretirati tako što se i instrumentalni profil  $g(x)$  i profil koji je posledica samo svojstava uzorka  $f(x)$  tretiraju korišćenjem  $TCH-pV$  funkcije koja je pogodna jer je kod nje moguće odvajanje doprinosa Gausove i Lorencove funkcije kod funkcije profila pika, pri čemu za poluširine Gausove funkcije  $H_G$  i Lorencove funkcije  $H_L$  ukupnog profila važe sledeće poznate relacije:

$$H_G^2 = H_{fG}^2 + H_{gG}^2, \quad (2.18)$$

$$H_L = H_{fL} + H_{gL}, \quad (2.19)$$

koje generalno važe za konvoluciju bilo koje dve Gausove funkcije i bilo koje dva Lorencove funkcije. U jednačinama (2.18) i (2.19)  $H_{fG}$  i  $H_{fL}$  predstavljaju Gausovu i Lorencovu komponentu profila koji je posledica samo svojstava uzorka  $f(x)$ , a  $H_{gG}$  i  $H_{gL}$  Gausovu i Lorencovu komponentu instrumentalnog profila  $g(x)$ . Ugaone zavisnosti  $H_{fG}$  i  $H_{fL}$  se definišu na sledeći način [96]:

$$H_{fG}^2 = \left( U_{st} + (1 - \xi) D_{st}^2(a_{st}) \right) \tan^2 \theta + \frac{G_{sz} + \gamma F_{sz}^2(a_{sz})}{\cos^2 \theta}, \quad (2.20)$$

$$H_{fL} = \left( X_{st} + \xi D_{st}(a_{st}) \right) \tan \theta + \frac{Y_{sz} + (1 - \gamma) F_{sz}(a_{sz})}{\cos \theta}, \quad (2.21)$$

gde se parametri  $U_{st}$ ,  $X_{st}$ ,  $G_{sz}$ ,  $Y_{sz}$ ,  $\xi$  i  $\gamma$  utičnjavaju, a  $D_{st}$  i  $F_{sz}$  su analitičke funkcije koje zavise od dva seta dodatnih parametara  $a_{st} = \{a_{st1}, a_{st2}, \dots\}$  i  $a_{sz} = \{a_{sz1}, a_{sz2}, \dots\}$ . A kod instrumentalnog profila  $g(x)$  ugaone zavisnosti  $H_{gG}$  i  $H_{gL}$  se definišu na sledeći način:

$$H_{gG}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.22)$$

$$H_{gL} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + Z. \quad (2.23)$$

Parametri  $TCH-pV$  funkcije mogu se povezati sa fizičkim mikrostrukturnim veličinama. Parametri  $Y_{sz}$  i  $G_{sz}$  opisuju Lorencovu i Gausovu komponentu u širenju difrakcionih pikova usled izotropne veličine kristalita. Parametri  $X_{st}$  i  $U_{st}$  opisuju

Lorencovu i Gausovu komponentu u širenju difrakcionih pikova usled izotropnog mikronaprezanja. Funkcija  $D_{st}$  opisuje Gausovu komponentu u širenju difrakcionih pikova usled anizotropnog mikronaprezanja i zavisi od izabranog modela koji opisuje uticaj ovog efekta, dok funkcija  $F_{sz}$  opisuje Lorencovu komponentu u širenju difrakcionih pikova usled anizotropne veličine kristalita i isto zavisi od izabranog modela. Parametar  $\zeta$  predstavlja koeficijent mešanja koji opisuje Lorencov doprinos širenju pika usled anizotropnog naprezanja (najčešće se uzima da je ovaj parametar jednak nuli, ali njegov doprinos je moguć u nekim slučajevima), a parametar  $\gamma$  predstavlja koeficijent mešanja koji opisuje Gausov doprinos širenju pika usled anizotropne veličine kristalita (u literaturi se smatra da ovog doprinosa zapravo nema i zato se uzima da je on uvek jednak nuli).

Anizotropno širenje difrakcionih pikova ( $hkl$  zavisno) usled različite veličine kristalita u različitim pravcima može se modelovati na različite načine. Jedan od načina je elipsoidalni model pomoću kvadratne forme u recipročnom prostoru [97]. To je matematički model kod kojeg se oblik kristalita modeluje troosnim elipsoidom čija je simetrija u skladu sa simetrijom kristalne faze. Oblik elipsoida se definiše sledećom jednačinom:

$$b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl = \frac{9}{4L_{hkl}^2 d_{hkl}^2}, \quad (2.24)$$

gde je  $d_{hkl}$  međuravansko rastojanje za odgovarajuću  $\{hkl\}$  familiju ravni u kristalu,  $L_{hkl}$  je zapreminski usrednjen dijametar elipsoida duž vektora normalnog na  $\{hkl\}$  familiju ravni, a  $b_{ij}$  koeficijenti predstavljaju elemente simetričnog tenzora drugog reda  $\mathbf{b}$ . Određivanjem svojstvenih vrednosti i vektora tenzora  $\mathbf{b}$  dobijaju se dimenzije i orijentacije glavnih radijusa elipsoida u vrednostima recipročne rešetke. Primenom ovog modela za svaki difrakcioni pik kojem odgovaraju određeni  $hkl$  Milerovi indeksi, računa se integralna širina  $\beta_{hkl}$  pomoću sledeće relacije:

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cos\theta} = \frac{2\lambda d_{hkl}}{3\cos\theta} (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)^{1/2}. \quad (2.25)$$

Drugi veoma uspešan model za opisivanje širenja difrakcionih pikova usled anizotropne veličine kristalita jeste model linearnih kombinacija sfernih harmonika uz pretpostavku da ovaj efekat doprinosi samo Lorencovoj komponenti u ukupnoj  $TCH-pV$

funkciji. Kod ovog modela se za svaki difrakcioni pik kojem odgovaraju određeni  $hkl$  Milerovi indeksi, računa integralna širina  $\beta_{hkl}$  pomoću sledeće relacije [96]:

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl}), \quad (2.26)$$

gde je  $D_{hkl}$  veličina kristalita duž različitih  $[hkl]$  pravaca, funkcije  $y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl})$  su normalizovani realni sferni harmonici [98],  $\Theta_{hkl}$  i  $\Phi_{hkl}$  su sferne koordinate normale na  $(hkl)$  ravan, a  $a_{lmp}$  su koeficijenti koji se utičnjavaju, a koji zavise od odgovarajuće Laueove klase kojoj ispitivani sistem pripada. Nakon utičnjavanja  $a_{lmp}$  koeficijenata program računa veličinu kristalita duž različitih  $[hkl]$  pravaca što pruža mogućnost vizualizacije oblika kristalita pomoću programa GFourier [99] koji se nalazi u sklopu programskog paketa FullProf Suite. Treba napomenuti da se oblik kristalita koji se dobija ovakvom analizom ne odnosi na stvaran oblik kristalita, već predstavlja prilično grub i aproksimativan model.

Širenje difrakcionih pikova usled anizotropnog mikronaprezanja može se modelovati pomoću kvadratne forme u recipročnom prostoru. Ovakav model odgovara interpretaciji da mikronaprezanje u uzorku nastaje usled fluktuacija parametara elementarne ćelije i korelacija među njima. Pritom se koristi sledeća relacija kojom je  $d_{hkl}$  međuravansko rastojanje za odgovarajuću familiju  $(hkl)$  ravni definisano  $hkl$  Milerovim indeksima [100]:

$$M_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk = M(\alpha_i; hkl), \quad (2.27)$$

gde parametri  $\{\alpha_i\} = \{A, B, C, D, E, F\}$  predstavljaju direktne ili recipročne parametre jedinične ćelije (ili bilo koju njihovu kombinaciju). Smatra se da su  $\alpha_i$  parametri slučajne promenljive sa Gausovom raspodelom srednjih vrednosti  $\langle \alpha_i \rangle$  koja se karakteriše kovarijansnom matricom  $C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle$  u kojoj su dijagonalni elementi jednaki varijansi parametra  $\alpha_i$ , odnosno  $C_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$ . Kako je veličina  $M_{hkl}$  linearna po parametru  $\alpha_i$ , varijansa ove veličine data je sledećim izrazom [100]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_i \sum_j C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j}. \quad (2.28)$$

Ovaj izraz se može preformulisati grupisanjem članova tako da se dobije jednostavniji izraz [100]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{\substack{H,K,L \\ H+K+L=4}} S_{HKL} h^H k^K l^L, \quad (2.29)$$

gde su parametri  $S_{HKL}$  definisani za  $H + K + L = 4$ . U najopštijem slučaju (kakav je triklinični sistem) ima 15 nezavisnih  $S_{HKL}$  parametara koji se mogu utaćnjavati, u odnosu na 21 element  $C_{ij}$  kovarijansne matrice koji nisu svi međusobno nezavisni i koji ne mogu biti istovremeno određeni [100]. Sa porastom simetrije sistema opada broj  $S_{HKL}$  parametara.

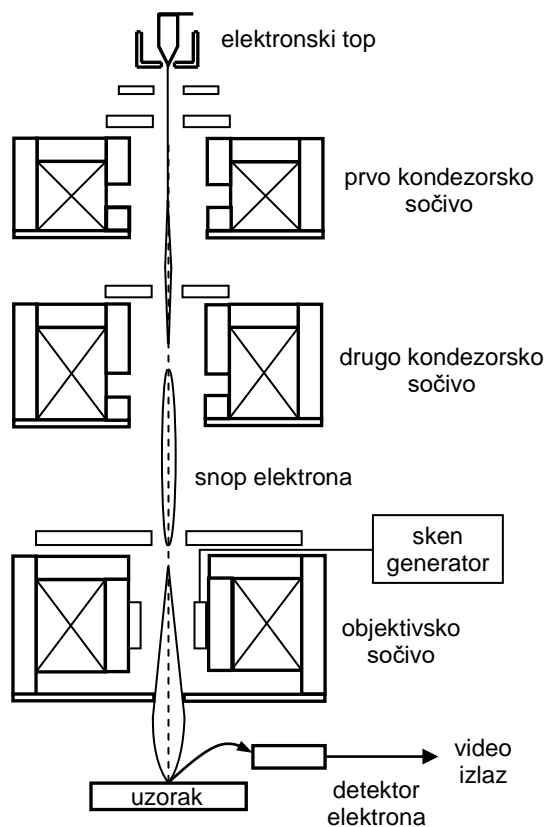
Gausova komponenta u širenju difrakcionih pikova koje se javlja usled anizotropnog mikronaprezanja povezana je sa varijansom  $\sigma^2(M_{hkl})$  tako da se izraz za funkciju  $D_{st}$  u programu FullProf Suite definiše na sledeći način [96]:

$$D_{st}^2(a_{st}) = 10^{-8} 8 \ln 2 \left( \frac{180}{\pi} \right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2}. \quad (2.30)$$

Maksimalno mikronaprezanje duž određenog  $[hkl]$  pravaca se računa za svaki difrakcioni maksimum pojedinačno, što takođe pruža mogućnost grafičkog prikaza mikronaprezanja pomoću programa GFourier [99].

#### 2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (engleski *Scanning Electron Microscopy*, SEM) se zasniva na skeniranju površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona i vrlo je pogodna metoda za analizu topografije površine uzorka i hemijskog sastava ispitivanog dela površine uzorka. Skenirajući elektronski mikroskopi mogu imati rezoluciju i do nekoliko nanometara, a rade na uvećanjima od 10 do 300 000 puta. Na Slici 2.11 prikazana je šema tipičnog skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a kolona duž koje se ubrzava snop elektrona se sastoji od elektronskog topa, dva kondezorska sočiva i objektivskog sočiva. Komora i kolona mikroskopa se za vreme rada nalaze pod niskim ili visokim vakuumom [101].



**Slika 2.11.** Šematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa [101].

Prilikom udarca elektronskog snopa o površinu uzorka dolazi do interakcije elektrona sa atomskim jezgrom i elektronskim omotačem atoma uzorka, pri čemu se javljaju različiti efekti koji se koriste za analizu površine uzorka. Najčešće se koristi tehnika detektovanja sekundarnih elektrona malih energija koji predstavljaju izbijene elektrone iz elektronskog omotača atoma uzorka usled neelastičnih sudara sa primarnim elektronima. Broj sekundarnih elektrona zavisi od ugla između upadnog snopa i površine uzorka, tako da se njihovim detektovanjem dobija informacija o topografiji površine uzorka. Povratno rasejani elektroni su elektroni visoke energije koji predstavljaju odbijene elektrone usled elastičnog sudara primarnih elektrona sa atomskim jezgrom atoma uzorka. Verovatnoća povratnog rasejanja je veća kod težih elemenata zbog čega se na slici površine uzorka javljaju značajni kontrasti između oblasti sačinjenih od različiti atoma (različiti atomskih brojeva). Prilikom nastanka sekundarnih elektrona javlja se i prateće karakteristično X-zračenje koje nastaje u rekombinacionim procesima u samom atomu. Energija ovako nastalog zračenja je karakteristična za svaki hemijski element što predstavlja osnovu metode energetske



disperzivne spektrometrije (engleski *Energy Dispersive Spectrometry*, EDS). Emitovani X-zraci se analiziraju pomoću energetski disperzivnog spektrometra što omogućava određivanje hemijskog sastava ispitivane površine uzorka [102].

Kako se analiza materijala vrši upotrebom elektronskog snopa poželjno je da ispitivani materijal bude provodan, jer u suprotnom dolazi do nagomilanja naelektrisanja i zagrevanja materijala. Da bi se ovakvi efekti izbegli kod neprovodnih materijala potrebno ih je prethodno prekriti tankim slojem elektroprovodnog materijala kao što su zlato, ugljenik, neki drugi provodni metal ili legura. Prekrivanje zlatom se često koristi, jer daje bolji kontrast na snimku, pri čemu se bolje ističu morfološke karakteristike uzorka [103].

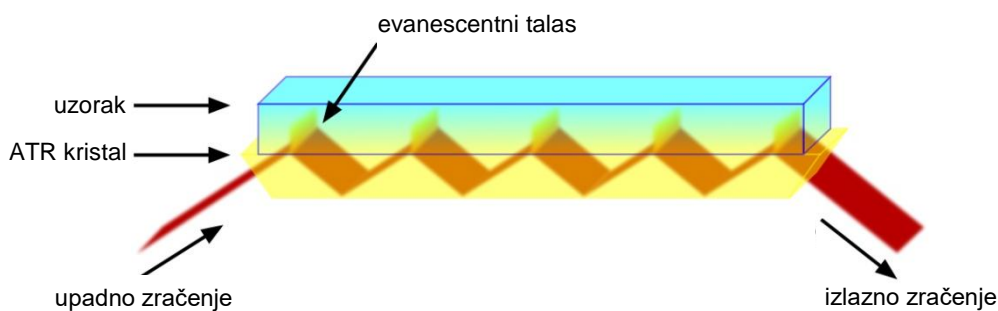
### **2.5.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom**

Infracrvena spektroskopija je vibraciona spektroskopska metoda koja proučava spektre nastale usled vibracija i rotacija molekula. Infracrveni spektar se dobija prilikom prolaska infracrvenog zračenja kroz uzorak i određivanja udela upadnog zračenja određenih energija koje je apsorbovano od strane uzorka. Pri ozračivanju materijala kontinualnim infracrvenim zračenjem molekuli mogu apsorbovati izvesnu količinu energije, koja odgovara energiji potrebnoj da molekul pređe u vibraciono pobuđeno stanje, tj. dolazi do pobuđivanja osnovnih molekularnih vibracija (vibracija hemijskih veza). Do apsorpcije infracrvenog zračenja dolazi kada se menja dipolni moment molekula usled sopstvenog vibracionog ili rotacionog kretanja. Infracrveni spektri su uvek vibraciono-rotacioni, ali se fini rotacioni prelazi jasno detektuju samo u gasovitoj fazi, dok je u tečnoj i čvrstoj fazi rotacija molekula sprečena, što dovodi do širenja traka u infracrvenim spektrima. Položaj trake zavisi od frekvencije vibracije hemijske veze, a njen intenzitet od veličine promene dipolnog momenta. Može se smatrati da intenziteti ovih vibracija zavise od prirode hemijske veze i koncentracije veza u materijalu, što omogućava i kvalitativnu i kvantitativnu analizu materijala [104].

Za dobijanje infracrvenih spektara ispitivanih materijala danas se uglavnom koriste spektrometri sa Furijeovom transformacijom (engleski *Fourier Transform Infrared Spectrometer*, FTIC spektrometar) [105]. Disperzioni element kod FTIC spektrometara je Majkelsonov interferometar koji omogućava da uzorak bude istovremeno izložen

svim talasnim dužinama koje emituje izvor, što omogućava brzo snimanje spektra. Spektar koji se snima pomoću Majkelsonovog interferometra zove se interferogram i predstavlja funkciju vremena, a primenom matematičkog postupka Furijeove transformacije interferogram se pretvara u spektar u funkciji frekvencije. Upotrebom FTIC spektrometara moguće je višestruko ponavljanje snimanja i sabiranje svih interferograma, čime se znatno povećava osetljivost merenja, odnosno poboljšava se odnos signal/šum. Pored velike brzine snimanja spektara i velike osetljivosti, FTIC spektrometre karakteriše i velika preciznost u određivanju frekvencija apsorpcionih maksimuma, dobra rezolucija i širok spektralni opseg koji obuhvataju [104].

Najčešće korišćene tehnike snimanja infracrvenih spektara su transmisiona, difuzno-refleksiona i tehnika prigušene totalne refleksije (engleski *Attenuated Total Reflection*, ATR) [105]. Kod ATR tehnike uzorak se stavlja direktno na ATR kristal velikog indeksa prelamanja (dijamant, cink selenid, germanijum, silicijum). Upadno infracrveno zračenje se fokusira pod određenim uglom na ATR kristal, reflektuje između uzorka i kristala više puta i na kraju usmerava na detektor (Slika 2.12). Uprkos gotovo potpunoj unutrašnjoj refleksiji na granici uzorka i kristala, zračenje ipak prodire unutar uzorka (koji je optički ređa sredina u odnosu na ATR kristal) što predstavlja pojavu poznatu kao evanescentni talas [106]. Dubina prodiranja je mala (od 0,5 do 2  $\mu\text{m}$ ) i zavisi od talasne dužine zračenja, indeksa prelamanja uzorka i ATR kristala i vrednosti upadnog ugla u odnosu na graničnu površinu između dve sredine. U oblastima infracrvenog spektra gde uzorak apsorbuje zračenje doći će do prigušenja evanescentnog talasa koji se potom vraća u kristal. Detektor na kraju beleži izlazno zračenje i sistem generiše infracrveni spektar.



**Slika 2.12.** Ilustracija procesa prigušene totalne refleksije [107].

### 2.5.6. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija (engleski *Raman Spectroscopy*, RS) je vibraciona spektroskopska metoda koja je bazirana na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti [104]. Nakon ozračivanja uzorka monohromatskom svetlošću iz ultraljubičaste, vidljive ili bliske infracrvene oblasti veći deo upadnog zračenja se rasipa tokom elastičnih interakcija i ima istu frekvenciju kao upadno zračenje i to je tzv. Rejljevo rasejanje, dok se jedan manji deo upadnog snopa rasipa u vidu slabog neelastičnog rasejanja koje se javlja na manjim ili na većim frekvencijama u odnosu na upadno zračenje i to je tzv. Ramanovo rasejanje. Komponenta koja ima nižu frekvenciju od frekvencije upadnog snopa zove se Stoksovo zračenje, a komponenta koja ima višu frekvenciju zove se Antistoksovo zračenje. Veličina promene frekvencije naziva se ramansko pomeranje (engleski *Raman shift*) koje ne zavisi od frekvencije upadnog zračenja, već je karakteristično za specifične vibracione prelaze molekula. Glavni nedostatak metode ramanske spektroskopije je mala verovatnoća za Ramanovo rasejanje. Zato se kod ramanskih spektrometara koriste intenzivni laseri da bi se povećao intenzitet rasejanog zračenja, ali ovo može biti problem, jer se onda površina uzorka zagreva tokom merenja što može dovesti do degradacije ili isparavanja uzorka [108]. Uslov za nastanak Ramanovog efekta je da određena vibracija ili rotacija molekula proizvodi promenu polarizabilnosti molekula. Polarizabilnost molekula je u opštem slučaju anizotropna veličina i opisuje se tenzorom polarizabilnosti.

Infracrvena i ramanska spektroskopija su komplementarne tehnike za dobijanje informacija o strukturi molekula na osnovu vibracionih spektara. Vibracije pri kojima se menja dipolni moment molekula dozvoljene su u infracrvenom, a zabranjene u ramanskom spektru, a vibracije pri kojima dolazi do promene polarizabilnosti molekula dozvoljene su u ramanskom, a zabranjene u infracrvenom spektru [104].

Primenom teorije grupa izračunavanjem po faktor grupama može se odrediti broj mogućih ramansko aktivnih i infracrveno aktivnih modova koji su dozvoljeni za određenu kristalnu strukturu. Frekvencije normalnih modova su veoma osetljive na strukturne varijacije koje se javljaju na atomskom nivou, poput promene međuatomskih rastojanja i uglova veza, pojave defekata i primesa itd. Zbog toga vibracioni spektri sadrže vrlo korisne informacije o strukturnim karakteristikama materijala [109].

### 2.5.7. Elektronska paramagnetna rezonancija

Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR) je spektroskopska metoda pomoću koje se detektuje proces rezonantne apsorpcije mikrotalasnog zračenja u homogenom spoljašnjem magnetnom polju, u sistemima koji poseduju bar jedan nespareni elektron [110]. Samo sistemi koji imaju nesparene elektrone i samim tim poseduju magnetne momente, mogu dati signal u EPR spektru.

Prema klasičnom pristupu individualni magnetni momenti pod uticajem spoljašnjeg statičkog magnetnog polja magnetne indukcije  $B$  počinju da precesiraju oko vektora  $\vec{B}$  ugaonom frekvencijom  $\nu$  (Larmorova frekvencija) koja je proporcionalna vrednosti magnetne indukcije. Klasična fizika dozvoljava mogućnost svih orijentacija magnetnih momenata u spoljašnjem magnetnom polju, ali po kvantnoj teoriji od svih mogućih orijentacija dopuštene su samo neke u odnosu na pravac magnetnog polja.

Magnetni moment atoma ili molekula potiče od ukupnog ugaonog momenta  $\vec{J}$  koji je jednak zbiru orbitalnog ugaonog momenta  $\vec{L}$  i spinskog ugaonog momenta  $\vec{S}$ . Pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja dolazi do cepanja multiplleta okarakterisanog kvantnim brojem  $J$  na  $2J+1$  podnivoa različitih energija, što predstavlja pojavu poznatu kao Zemanov efekat. Ako se očekuje da magnetni moment sistema potiče samo od spinskog ugaonog momenta onda ukupni spinski magnetni moment iznosi [24]:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B, \quad (2.31)$$

gde je  $S$  kvantni broj ukupnog spina, a  $\mu_B$  Borov magneton. U spoljašnjem magnetnom polju, vrednosti za ukupan spinski magnetni moment  $\mu_S$  se kvantuju i određene su ukupnim spinskim magnetnim kvantnim brojem  $M_S$ , tako da postoji  $2S+1$  dozvoljenih vrednosti za  $M_S$  (od  $-S$  do  $+S$ ), odnosno postoji  $2S+1$  dozvoljenih spinskih nivoa. Prelazi između ovih nivoa se mogu indukovati apsorpcijom kvanta zračenja kada je zadovoljeno izborna pravilo  $\Delta M_S = \pm 1$ . Da bi se ostvario rezonantni uslov, tj. prelaz između dva Zemanova nivoa, potrebno je primeniti mikrotalasno zračenje energije jednake energiji cepanja [24]:

$$h\nu = g\mu_B B, \quad (2.32)$$

gde je  $h$  Plankova konstanta,  $\nu$  je frekvencija mikrotalasnog zračenja,  $g$  je Landeov  $g$  faktor, a  $\mu_B$  je Borov magneton. EPR signal se može dobiti na dva načina. Jedan je da se

drži konstantna mikrotalasna frekvencija, a da se kontinualno menja spoljašnje magnetno polje (EPR spektrometar sa kontinualnim ozračivanjem). Drugi način je da se pri konstantnom spoljašnjem magnetnom polju primeni puls elektromagnetnih talasa, što je predstavlja princip rada pulsno EPR spektrometra.

EPR spektrometar sa kontinualnim ozračivanjem kao izvor monohromatskog mikrotalasnog zračenja koristi klistron, a vrednost spolašnjeg magnetnog polja menja se linearno u rezonatoru u kojem se nalazi uzorak. Fiksna frekvencija korišćenog mikrotalasnog zračenja kod komercijalnih EPR spektrometara može biti u oblasti: 0,8–1,2 GHz (L-oblast), 3,4–3,8 GHz (S-oblast), 9–10 GHz (X-oblast), oko 24 GHz (K-oblast), oko 34 GHz (Q-oblast) i oko 94 GHz (W-oblast). Pri rezonanciji dolazi do apsorpcije energije mikrotalasa što se registruje kao promena detektorske struje. Detektor je najčešće uređaj na bazi poluprovodnika kojim se konvertuju mikrotalasi u jednosmernu struju, a sistem za modulaciju primenom naizmeničnog spoljašnjeg magnetnog polja male amplitude ovaj jednosmerni signal prevodi u naizmenični, tako da EPR spektar predstavlja prvi izvod apsorpcione linije [110].

Položaj rezonantne linije određuje se prema  $g$  faktoru. Intenzitet rezonantne linije proporcionalan je koncentraciji nesparenih elektrona koji daju EPR spektar. Na širinu rezonantne linije utiče više faktora kao npr. spin-spin interakcija i spin-rešetka interakcija. Susedna jezgra sa nesprenim spinom utiču na cepanje linija i pojavu hiperfine strukture u EPR spektru (dubleti, tripleti, itd). Kada se paramagnetni jon nalazi u jakom kristalnom električnom polju moguća je pojava tzv. fine strukture u EPR spektru. Postoji pet glavnih parametara koji karakterišu EPR signal:  $g$  faktor, intenzitet, širina, hiperfino i fino cepanje rezonantne linije, i sve ove karakteristike koriste se ne samo za identifikaciju ispitivanog uzorka, već i za određivanje detalja o njegovoj strukturi, za karakterizaciju položaja, orijentacije i okruženja nesparenih elektrona, kao i za određivanje njihove koncentracije u ispitivanom materijalu. EPR se koristi za detekciju nesparenih spinova kod slobodnih radikala i paramagnetnih jona, zatim za detekciju defekata i delokalizovanih elektrona u materijalima [111], a veoma je korisna metoda za proučavanje kratkoživećih radikala u biološkim sistemima primenom metode spinskih zamki, za izučavanje strukture i dinamike proteina i bioloških membrana primenom metoda spinskog obeležavanja i spinske probe.

EPR je takođe efektivna metoda u proučavanju lokalnog katjonskog okruženja oko paramagnetnog jona, jer je ova metoda osetljiva na kratkodometne magnetne izmenske interakcije i na prisustvo mogućih različitih magnetnih faza sistema. Kod magnetno koncentrovanih sistema dipol-dipolne i izmenske interakcije prekrivaju pojavu hiperfine i fine strukture i dovode do pojave širokog i simetričnog EPR signala [112]. Dipol-dipolne interakcije se nadovezuju na Zemanovu interakciju i dovode do širenja EPR signala, dok izmenske interakcije usrednjavaju lokalno magnetno polje oko paramagnetnog jona i dovode do sužavanja EPR signala.

### 2.5.8. SQUID magnetometrija

Superprovodni kvantni interferometar (engleski *Superconducting Quantum Interference Device*, SQUID) predstavlja jedan od najosetljivijih uređaja za merenje magnetnog fluksa. Po svojoj osnovnoj konstrukciji SQUID magnetometri mere magnetni fluks, međutim mogu da mere i sve fizičke veličine čije se merenje može svesti na merenje magnetnog fluksa [113]. Na taj način pomoću ovih uređaja mogu se meriti: struja, napon, magnetno polje, gradijent magnetnog polja, magnetizacija, magnetna susceptibilnost.

U osnovi SQUID magnetometrije kombinuju se dva fizička fenomena: kvantizacija fluksa u zatvorenoj superprovodnoj konturi i Džozefsonov efekat [113]. Poznato je da kolektivnu superprovodnu struju formiraju Kuperovi parovi elektrona koji nastaju kao rezultat interakcije elektrona i fonona kristalne rešetke na niskim temperaturama. Elektroni u Kuperovom paru imaju suprotno orijentisane spinove, zbog čega ovi parovi imaju ukupan spin jednak nuli i samim tim poseduju bozonska svojstva. Zbog toga su Kuperovi parovi sposobni da obrazuju kondezovano stanje, pri čemu se svi parovi u kondezatu opisuju jednom makroskopskom talasnom funkcijom [113]:

$$\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)| \exp[i\varphi(\vec{r}, t)], \quad (2.33)$$

gde  $\varphi(\vec{r}, t)$  predstavlja fazu talasne funkcije. Makroskopska talasna funkcija  $\psi(\vec{r}, t)$  ima dobro definisanu fazu, što ima za posledicu dve važne pojave kod zatvorenih superprovodnih kola. Prva pojava je perzistentna superstruja u superprovodnom kolu u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja ili primenjene struje, kada faza talasne funkcije

ima istu vrednost za sve Kuperove parove u superprovodniku [114]; a druga pojava je kvantizacija magnetnog fluksa. Ako posmatramo superprovodni prsten kroz koji prolazi ukupan magnetni fluks  $\Phi$ , u superprovodnom prstenu će se javiti superstruja, a faza talasne funkcije  $\varphi(\vec{r}, t)$  moći će da se menja samo za  $2\pi n$  ( $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), da bi talasna funkcija svih Kuperovih parova ostala jedinstvena. Ovo za posledicu ima da se magnetni fluks unutar superprovodnog prstena ne može menjati kontinualno, već samo diskretno u koracima od jednog fluksona, odnosno važi relacija [113]:

$$\Phi = n\Phi_0, \quad (2.34)$$

gde je  $n$  broj prstenom okruženih kvanata magnetnog fluksa  $\Phi_0$  (fluksona), čija je vrednost jednaka [113]:

$$\Phi_0 = h/2e \approx 2,07 \times 10^{-15} \text{ Wb}, \quad (2.35)$$

gde je  $h$  Plankova konstanta, a  $e$  je naelektrisanje elektrona.

Džozefsonov efekat predstavlja slabu superprovodnost u situaciji u kojoj su dva superprovodnika spojena posredstvom nekog izolatorskog tankog sloja u strukturu koja se zove Džozefsonov spoj, odnosno ovaj efekat se sastoji u tunelovanju Kuperovih parova kroz tanku izolatorsku barijeru [115]. Talasna funkcija Kuperovih parova sa jedne strane spoja interferira sa talasnom funkcijom Kuperovih parova sa druge strane spoja. Kao posledica, Kuperovi parovi sa obe strane spoja opisuju se jedinstvenom talasnom funkcijom, što dovodi do njihovog tunelovanja kroz izolatorsku barijeru. Izolatorska barijera između dve superprovodne elektrode formira faznu razliku  $\delta = \varphi_1 - \varphi_2$  talasne funkcije koja i određuje intenzitet superprovodne struje  $I$  koja protiče kroz spoj [113]:

$$I = I_0 \sin \delta, \quad (2.36)$$

gde je  $I_0$  kritična struja u Džozefsonovom spoju koja karakteriše samu barijeru. Ova jednačina poznata je kao prva Džozefsonova jednačina i ona opisuje statičke (dc) osobine Džozefsonovog spoja. Ako se fazna razlika  $\delta$  menja sa vremenom, javlja se napon  $U$  između superprovodnih elektroda, što se opisuje drugom Džozefsonovom jednačinom [113]:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2eU}{\hbar} = \frac{2\pi U}{\Phi_0}, \quad (2.37)$$

koja opisuje dinamičke (ac) osobine Džozefsonovog spoja. Kritična struja  $I_0$  se moduliše usled spoljašnjeg magnetnog polja [113]:

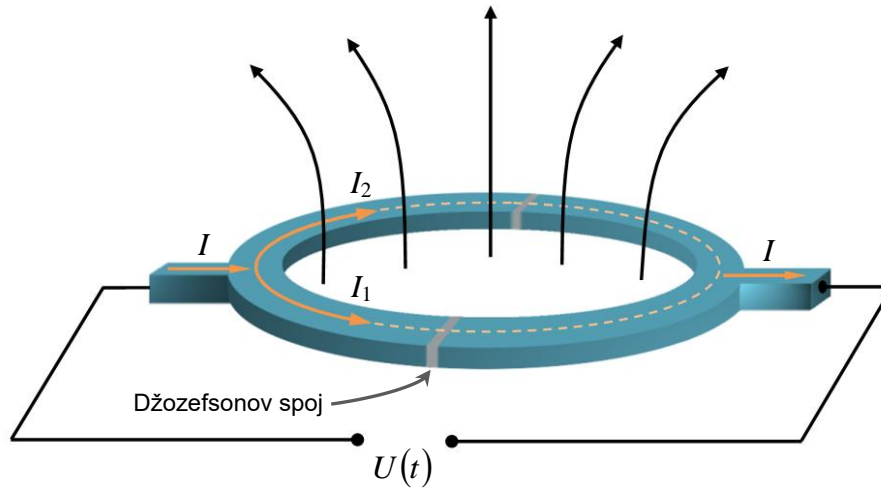
$$I_0(\Phi) = I_0(0) \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|. \quad (2.38)$$

Iz ove jednačine sledi da je kritična struja kroz Džozefsonov spoj jednaka nuli za svaki magnetni fluks koji je celobrojni umnožak  $\Phi_0$  ( $\Phi = n\Phi_0$ ;  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ).

Postoje dva glavna tipa superprovodnih kvantnih interferometara: RF-SQUID (radiofrekventni) koji se sastoji od zatvorene superprovodne konture sa jednim Džozefsonovim spojem i DC-SQUID koji se sastoji od zatvorene superprovodne konture sa dva paralelna Džozefsonova spoja. Konfiguracija DC-SQUID-a se sastoji od superprovodne kružne konture kroz koju je uspostavljena struja  $I$  koja se na ulazu deli u dve grane kružne konture, na struje  $I_1$  i  $I_2$ , a potom se ove dve struje superponiraju na izlazu dajući opet struju  $I$  (Slika 2.13). U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja struje  $I_1$  i  $I_2$  su jednake i imaju vrednost  $I/2$ , a prilikom primene slabog spoljašnjeg magnetnog polja u konturi javlja se struja ekraniranja  $I_S$  koja generiše magnetno polje suprotno spoljašnjem polju i tada je struja u jednoj grani konture povećana i iznosi  $I/2 + I_S$ , a u drugoj grani konture je smanjena i iznosi  $I/2 - I_S$ . Fazna razlika Džozefsonog spoja u jednoj grani konture je u koherentnoj vezi sa faznom razlikom drugog spoja u drugoj grani konture, preko uslova kvantizacije fluksa unutar zatvorene superprovodne konture. Maksimalna superstruja  $I_c$  koju može propustiti ovakav sistem (bez primenjenog napona) oscilovaće usled spoljašnjeg magnetnog fluksa. Modulaciju superstruje zapravo prouzrokuje kvantna interferencija talasne funkcije Kuperovih parova koji tuneluju kroz jedan spoj i talasne funkcije Kuperovih parova koji tuneluju kroz drugi spoj. Direktna način detekcije ove modulacije je očitavanje maksimalne superstruje  $I_c$ , odnosno pojačava se struja  $I$ , pri konstantnom magnetnom polju, sve dok struja u jednoj od grana konture ne dostigne kritičnu vrednost, kada dolazi do pojave napona  $U$  duž superprovodnog spoja. Drugi i jednostavniji način je da se održava konstantna struja koja je malo veća od maksimalne vrednosti  $I_c$ , pri čemu spoljašnji magnetni fluks  $\Phi$  uslovljava oscilacije napona  $U$  koji se javlja duž superprovodnog spoja. Prateći oscilacije napona moguće je odrediti promenu magnetnog fluksa, pri



čemu promena napona za jedan period odgovara povećanju fluksa za jedan flukson  $\Phi_0$  [113].



**Slika 2.13.** Superprovodna zatvorena kontura sa dva paralelna Džozefsonova spoja.

Pojava napona narušava faznu koherentnost talasnih funkcija u dvema granama superprovodne konture, tako da se na izlazu superponiraju fazno pomerene talasne funkcije, pri čemu fazne razlike kroz jedan i drugi spoj  $\delta_1$  i  $\delta_2$  zadovoljavaju sledeću relaciju [113]:

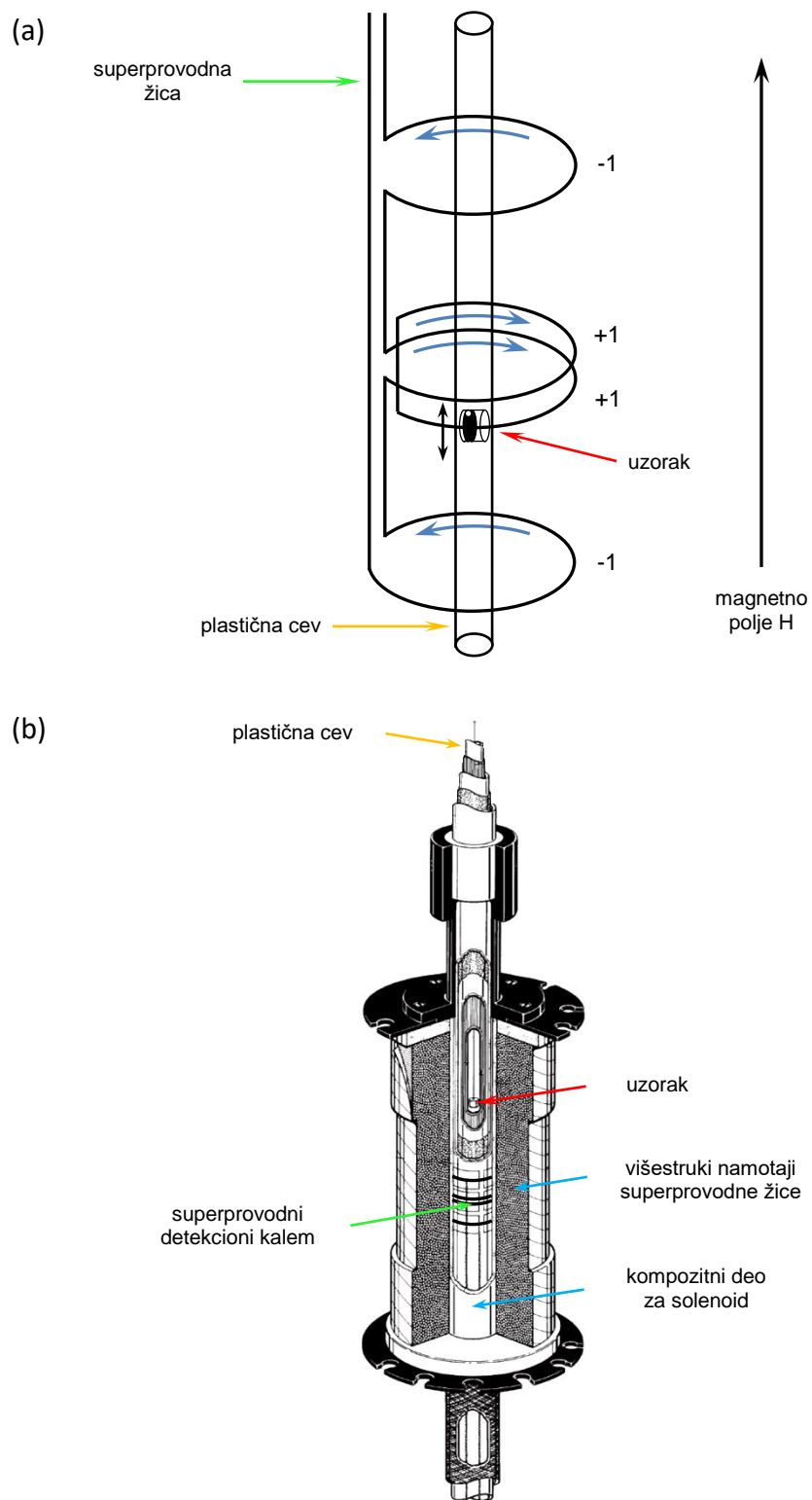
$$\delta_1 - \delta_2 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_U, \quad (2.39)$$

gde je  $\Phi_U$  ukupan magnetni fluks koji sumira doprinose spoljašnjeg magnetnog polja i polja koje generiše struja ekraniranja  $I_S$ .

Pomoću DC-SQUID-a moguće je praktično meriti magnetizaciju materijala, tako što se oba Džozefsonova spoja postavljaju u isto stacionarno magnetno polje, pri čemu se uzorak postavlja u blizini jednog spoja, tako da magnetizacija uzorka utiče na fluks polja u okolini tog spoja. Tada je sinusoidalni signal napona koji se dobija proporcionalan magnetizaciji uzorka. Međutim tehnika merenja magnetizacije materijala kod većine magnetometara nije ovako jednostavna. Komercijalni Quantum Design MPMS (Magnetic Property Measurement System) XL-5 SQUID magnetometar kojim su izvršena magnetna merenja u ovom istraživanju, uključuje nekoliko različitih superprovodnih komponenti [116]:

- superprovodni magnet koji generiše jaka magnetna polja,
- superprovodni detekcioni kalem,
- superprovodni kvantni interferometar (SQUID) koji je induktivno spregnut sa detekcionim kalemom,
- superprovodni magnetni zaštitni oklop koji okružuje SQUID.

SQUID u MPMS instrumentu je izvor velike osetljivosti ovog instrumenta, ipak magnetizacija uzorka se ne meri direktno njime. Deo instrumenta koji direktno registruje magnetni moment uzorka je detekcioni kalem (pick-up kalem) koji se sastoji od tri superprovodna kalema (Slika 2.14a). Ovi kalemovi zajedno funkcionišu kao gradiometar drugog reda i nalaze se u središtu superprovodnog magneta. Uzorak se postavlja u plastičnu cev koja se uvlači kroz središte detekcionog kalema (Slika 2.14b). Princip merenja magnetizacije uzorka je sledeći: kako se uzorak pomera kroz sistem superprovodnih kalemova, tako magnetni moment uzorka indukuje struju u njima. Kako detekcioni kalemovi, superprovodne žice, i SQUID-ov ulazni kalem formiraju zatvorenu superprovodnu konturu, promena magnetnog fluksa u ovoj konturi uslovljava promenu perzistentne struje koja je proporcionalna promeni fluksa. Na taj način se struja u superprovodnim kalemovima induktivno spreže sa SQUID detektorom. Sam SQUID se nalazi ispod superprovodnog magneta unutar superprovodnog oklopa i funkcioniše kao ekstremno osetljivi linearni konvertor struje u napon, jer varijacije u struji kroz detekcione kalemove uzrokuju odgovarajuće varijacije u izlaznom naponu SQUID-a koji je tako direktno srazmeran magnetnom momentu uzorka. Superprovodni oklop služi da štiti SQUID od fluktuacija ambijentalnog magnetnog polja i od jakih magnetnih polja koje generiše superprovodni magnet. Kod pravilno kalibrisanog sistema, merenje varijacija napona SQUID detektora prilikom pomeranja uzorka kroz detekcione kalemove, obezbeđuje vrlo precizno merenje magnetnog momenta uzorka. Sistem se kalibriše korišćenjem malog uzorka materijala poznate mase i poznate magnetne susceptibilnosti [116].



**Slika 2.14.** (a) Konfiguracija i (b) lokacija superprovodnog detekcionog kalema [116].

### 3. Cilj rada

Poslednjih godina jednodimenzionalne nanostrukture poput nanovlakana, nanožica, nanoštapića, nanotraka i nanotuba privlače pažnju zbog svojih jedinstvenih optičkih, električnih, katalitičkih i magnetnih svojstava [117]. Različiti jednodimenzionalni nanostrukturni materijali mangan-dioksida se mogu uspešno sintetisati različitim postupcima sinteze, kao npr. oksidacijom  $\text{Mn}^{2+}$  ili redukcijom kalijum permanganata. Dosad su uspešno sintetisane različite jednodimenzionalne nanostrukture mangan-dioksida:  $\alpha\text{-A}_x\text{MnO}_2$  nanožice, nanoštapići i nanotube,  $\beta\text{-MnO}_2$  nanoštapići i nanotube,  $\gamma\text{-MnO}_2$  nanožice i nanotube i  $\delta\text{-MnO}_2$  nanovlakna [84]. Kod nekih sistema sa holanditnom strukturom:  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  nanotuba (za  $x \leq 0,125$ ) [21,22] i  $\text{Ba}_{0,135}\text{MnO}_2$  nanotraka [118], otkriveno je magnetno ponašanje slično spinskom staklu na niskim temperaturama. Nije poznato tačno poreklo ovakvog ponašanja i podeljeno je mišljenje da li se stanje slično spinskom staklu u ovim sistemima javlja zbog površinskih efekata koji se karakteristično javljaju kod nanočestičnih materijala ili zbog magnetne frustracije, kompleksnih interakcija između dvostrukih lanaca  $\text{MnO}_6$  oktaedara i postojanja mešovite valence mangana  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

Prema podacima iz dosadašnje literature očigledno je da raznovrsnost magnetnih svojstava različitih struktura mangan-dioksida potiče od njihovih različitosti u sastavu, strukturi i morfologiji koje su direktna posledica različitih metoda i uslova sinteze [13–23]. Hidrotermalna metoda sinteze se u literaturi pokazala kao pogodan način sinteze za dobijanje jednodimenzionalnih nanostrukturnih materijala mangan-dioksida. Upravo zato su materijali ispitivani u ovoj disertaciji sintetisani hidrotermalnom metodom, ali različitim postupcima sinteze. Sintetisani su materijali rutilne strukture ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) i holanditne strukture ( $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ ), za koje se pokazalo da poseduju morfologiju nanoštapića. U cilju boljeg razumevanja magnetnih svojstava ispitivanih materijala i

uticaja kristalne strukture i mikrostrukture na njihova magnetna svojstva sistematično su ispitivane njihove rendgenostrukturne karakteristike pomoću rendgenske difrakcione analize i magnetne karakteristike pomoću SQUID magnetometrije. Pored ovih tehnika karakterizacije korišćene su i ramanska i infracrvena spektroskopija, jer je poznato da su ove tehnike osjetljive na prisustvo amorfnih komponenta, komponentata sa kratkodomnim uređenjem, strukturne defekte, oblik i veličinu čestica materijala. U cilju dobijanja više informacija o lokalnom katjonskom okruženju manganovih jona u ispitivanim materijalima urađena su i merenja elektronske paramagnetne rezonancije.

## 4. Eksperimentalni deo

### 4.1. Sinteza

U postupcima hidrotermalnih sinteza  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> uzoraka kao polazni materijali korišćene su komercijalne hemikalije ( $\geq 98$ –99%, Sigma-Aldrich) koje su korišćene direktno bez daljeg prečišćavanja. U svim sintezama korišćen je hidrotermalni reaktor od nerđajućeg čelika i teflonski ulošci zapremine od 32 ml.

Uzorak  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> je sintetisan hidrotermalno redoks reakcijom između mangan(II) sulfata (MnSO<sub>4</sub>) sa amonijum persulfatom ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) koji je korišćen kao oksidirajući reagent [85]. U našem postupku sinteze, 0,9656 g mangan(II) sulfata monohidrata (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) je rastvoreno u 25 ml destilovane vode mešanjem 15 minuta pomoću magnetne mešalice na sobnoj temperaturi. Zatim je dodato 1,304 g amonijum persulfata i nastavljeno je sa mešanjem sve dok se rastvor nije izbistrio. Dobijen rastvor je potom presut u pripremljeni hidrotermalni reaktor sa teflonskim uloškom koji je čvrsto zatvoren i smešten u sušnicu na 135 °C tokom 12 h.

Uzorak  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) je pripremljen direktnom hidrotermalnom dekompozicijom kalijum permanganata (KMnO<sub>4</sub>) u kiseloj sredini [84]. U tipičnoj sintezi 0,2808 g KMnO<sub>4</sub> i 0,88 ml koncentrovane sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) su dodati u 20,44 ml destilovane vode uz mešanje pomoću magnetne mešalice 15 minuta na sobnoj temperaturi. Nakon toga rastvor je presut u hidrotermalni reaktor sa teflonskim uloškom. Hidrotermalni reaktor je zatvoren i smešten u sušnicu na temperaturu od 150 °C tokom 8 h.

Uzorak  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B) je dobijen reakcijom kalijum permanganata (KMnO<sub>4</sub>) sa mangan(II) sulfatom monohidratom (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) [89]. U 23 ml destilovane vode rastvoreno je 0,2589 g KMnO<sub>4</sub> i 0,1117 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, uz mešanje na magnetnoj

mešalici 15 minuta na sobnoj temperaturi kao i u dve prethodne sinteze. Dobijeni rastvor je presut u hidrotermalni reaktor koji je zatvoren i potom smešten u sušnicu na 180 °C tokom 16 h.

U sve tri sinteze nakon što je reakcija završena, hidrotermalni reaktor je izvađen iz sušnice i ostavljen da se postepeno hladi do sobne temperature. Procedura centrifugiranja i ispiranja destilovanom vodom nekoliko puta bila je ista za sva tri dobijena crno-smeđa taloga. U poslednjem ispiranju umesto destilovane vode korišćen je etanol, nakon čega su dobijeni uzorci sušeni u vakuumskoj sušnici na 60 °C preko noći.

## **4.2. Uređaji i metode**

### **4.2.1. Rendgenska difrakciona analiza na prahu**

Strukturna i mikrostrukturna analiza ispitivanih materijala urađena je na osnovu rezultata rendgenske difrakcije na praškastim uzorcima. Podaci su prikupljeni na sobnoj temperaturi pomoću automatskog difraktometra za prah Philips PW 1050 korišćenjem  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  zračenja talasne dužine  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}_{\beta}$  linija je eliminisana Ni filterom) i scintilacionog detektora. Intenziteti svake tačke difraktograma prikupljeni su u  $2\theta$  opsegu 10–120°, sa korakom od 0,02° i ekspozicijom od 10 s po koraku. Podaci prikupljeni ovom metodom poslužili su dalje za Ritveldovu metodu profilnog utačnjavanja koristeći programski paket FullProf Suite [95]. Primenjena analiza uključivala je strukturnu i mikrostrukturnu karakterizaciju, pri čemu je za opisivanje oblika difrakcionih pikova korišćena Thompson-Koks-Hastingsova pseudo-Vojtova funkcija (*TCH-pV*). Zbog primećenog anizotropnog širenja difrakcionih pikova kod sva tri uzorka, korišćen je model linearne kombinacije sfernih harmonika da bi se uključio uticaj anizotropnog oblika kristalita, što je omogućilo i vizualizaciju oblika kristalita pomoću programa GFourier [99] koji se nalazi u sklopu programskog paketa FullProf Suite. Korišćena je instrumentalna rezoluciona funkcija čiji su utačnjeni parametri određeni na osnovu difraktograma standarda  $\text{LaB}_6$ .

#### **4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija**

Ispitivanje morfologije i veličine čestica urađene su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dok je sadržaj elemenata u ispitivanim materijalima izmeren metodom energetski disperzivne spektrometrije (EDS). Merenja su urađena na uređaju JEOL JSM-6610LV opremljenom sa energetski-disperzivnim spektrometrom X-Max SDD. Uzorci su pre početka merenja prekriveni tankim slojem zlata pomoću uređaja za neparivanje LEICA SCD005.

#### **4.2.3. Vibraciona spektroskopija**

Od metoda vibracione spektroskopije korišćene su metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIC) i ramanske spektroskopije (RS). Za snimanje infracrvenih spektara na sobnoj temperaturi korišćena je tehnika prigušene totalne refleksije (ATR) u srednjoj infracrvenoj oblasti, tačnije u spektralnom opsegu  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Merenja su izvršena pomoću Thermo Scientific Nicolet IS50 spektrometra opremljenog sa ugrađenim ATR dodatkom. Infracrveni spektri u dalekoj infracrvenoj oblasti mereni su pomoću BOMEM DA-8 spektrometra koji je opremljen sa DTGS detektorom, na sobnoj temperaturi u opsegu  $50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Ramanski spektri su snimljeni pomoću Thermo Scientific DXR ramanskog spektrometra opremljenog mikroskopom u spektralnom opsegu  $90\text{--}3394\text{ cm}^{-1}$  na sobnoj temperaturi. Za pobuđivanje korišćena je laserska linija na 532 nm, pri čemu je vreme izlaganja trajalo 20 s, broj izlaganja je bio 30, a za vreme merenja bio je primenjen slit od 50  $\mu\text{m}$ . Laserski snop je bio fokusiran na uzorak koristeći objektiv uvećanja 50 $\times$ . Merenja su urađena pri snazi lasera od 1 mW. Thermo Scientific OMNIC softver je korišćen za prikupljanje i manipulaciju i FTIC i ramanskih spektara. Svi vibracioni spektri podvrgnuti su dekonvoluciji pikova uzimajući da je oblik pikova dobro definisan pseudo-Vojtovom funkcijom.

#### **4.2.4. Elektronska paramagnetna rezonancija**

Merenja elektronske paramagnetne rezonancije (EPR) izvršena su pomoću Bruker Biospin Elexsys II E540EPR spektrometra opremljenog sa Oxford Instruments ESR900 helijum kriostatom. EPR spektri su snimani korišćenjem mikrotalasnog zračenja



frekvencije oko 9,4 GHz (X-oblast) na više različitih temperatura (5, 20, 35, 50, 65, 80, 110 i 295 K). Eksperimentalni uslovi su bili sledeći: mikrotalasna snaga od 3,17 mW, modulaciona amplituda od 5 G, modulaciona frekvencija od 100 kHz i vreme konverzije od 60 ms. Spektralna simulacija i analiza EPR spektara izvršena je pomoću EasySpin softverskog paketa [119]. Svi EPR spektri podvrgnuti su dekonvoluciji uzimajući da je oblik rezonantnih apsorpcionih linija dobro definisan prvim izvodom Lorencove funkcije, čiji su parametri utičajavanja položaj rezonantne linije  $B_0$ , njena poluširina  $\Delta B$  i površina ispod apsorpcione linije. Vrednosti  $g$  faktora registrovanih rezonantnih EPR linija (signala) su računati pomoću izraza za rezonantni uslov (2.25) na osnovu određenog položaja rezonantne linije  $B_0$  i poznate frekvencije korišćenog mikrotalasnog zračenja.

#### 4.2.5. SQUID magnetometrija

Magnetna merenja izvršena su pomoću Quantum Design MPMS (Magnetic Property Measurement System) XL-5 SQUID magnetometra kojim je moguće meriti magnetizaciju uzorka u intervalu temperatura od 1,8 do 400 K i opsegu magnetnog polja od  $-5$  do 5 T. Urađena su merenja magnetizacije u ZFC i FC režimu, za različite vrednosti spoljašnjeg statičkog DC magnetnog polja. Merenje izotermalne magnetizacije u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja urađeno je na nekoliko različitih temperatura. Dinamička ili AC susceptibilnost uzoraka u funkciji temperature merena je za različite frekvencije i amplitude spoljašnjeg oscilujućeg AC magnetnog polja. Primenjivani su različiti protokoli (protokoli merenja ZFC i FC memorijskog efekta, protokol merenja efekta podmlađivanja i protokol upisa termalnog upisa digitalne informacije) prilikom merenja magnetizacije u statičkom spoljašnjem magnetnom polju da bi se proučavala neravnotežna dinamika  $\alpha$ - $K_x$ MnO<sub>2</sub> sistema u memorijskim eksperimentima i eksperimentima podmlađivanja sistema.

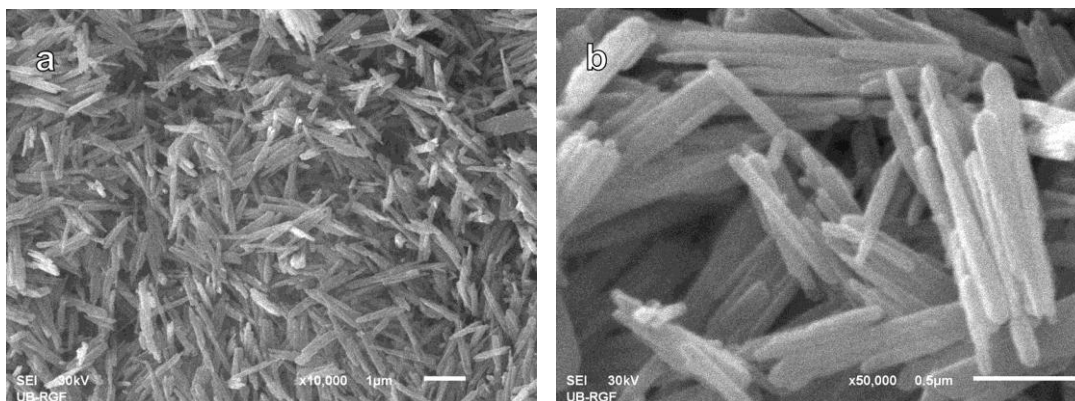
## 5. Rezultati i diskusija

### 5.1. Hidrotermalno sintetisani $\beta$ -MnO<sub>2</sub> rutilne strukture

Od svih polimorfa mangan-dioksida,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> rutilne strukture je najstabilniji i smatra se pravom modifikacijom mangan-dioksida, jer ne sadrži strane metalne katjone, niti molekule vode. Međutim kod njega je moguća nestehiometrija kiseonika što utiče na njegova transportna i magnetna svojstva. Takođe je primećeno da na njegova magnetna svojstva utiče i morfologija čestica, pogotovo kada su u pitanju nanostrukture poput nanoštapića i nanožica. U tekstu koji sledi prikazani su rezultati ispitivanja strukturnih, vibracionih i magnetnih svojstava hidrotermalno sintetisanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [120,121].

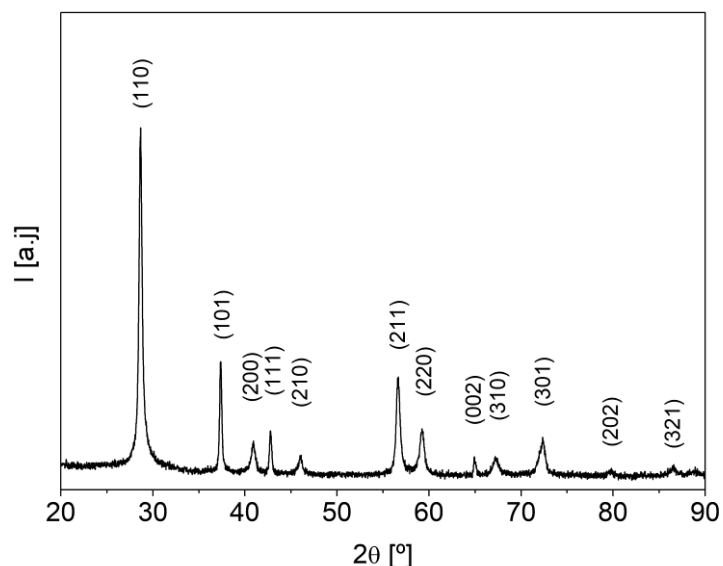
#### 5.1.1. Morfološka i strukturna svojstva

Analiza veličine i morfologije čestica ispitivanog uzorka  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> urađena je korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije. Na Slici 5.1 prikazane su SEM mikrografije sa kojih se vidi da se uzorak  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> sastoji od uniformnih nanoštapića dužine ispod 2  $\mu$ m i prečnika između 50 i 200 nm, pri čemu su nanoštapići aglomerisani u manje snopove.



**Slika 5.1.** SEM mikrografije uzorka  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pri uvećanjima od (a) 10000 i (b) 50000 puta.

Rendgenski difraktogram uzorka  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> sadrži samo difrakcione pikove karakteristične za tetragonalni rutilni-tip strukture bez prisustva pikova nekih drugih faza ili nečistoća, što ukazuje na to da je dobijen monofazni uzorak (Slika 5.2).



Slika 5.2. Rendgenski difraktogram uzorka  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Ritveldovo utajnjavanje strukture ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka rađeno je u prostornoj grupi  $P4_2/mnm$  (br. 136, Šenflisova notacija  $D_{4h}^{14}$ ), pri čemu su za početne vrednosti parametara jedinične ćelije i atomskih frakcionih koordinata uzete literaturne utajnjene vrednosti Ritveldovom metodom iz merenja neutronske difrakcije na prahu [32]. Utačnjene vrednosti parametara jedinične ćelije i vrednosti  $R$ -faktora date su u Tabeli 5.1.

**Tabela 5.1**

Kristalografski podaci za  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Kristalni sistem; prostorna grupa	Tetragonalni; $P4_2/mnm$
Parametri jedinične ćelije	$a = 4,40898(9) \text{ \AA}$ ; $c = 2,87137(6) \text{ \AA}$
Zapremina jedinične ćelije	$V = 55,817(2) \text{ \AA}^3$
Broj formula po jediničnoj ćeliji	$Z = 2$
Profilni $R$ -faktor	$R_{wp} = 23,8 \%$
Bragov $R$ -faktor	$R_B = 7,79 \%$

Standardne devijacije su date u zagradama.

Utačnjene vrednosti parametara jedinične ćelije (Tabela 5.1) i atomskih frakcionih koordinata (Tabela 5.2) dobro se slažu sa prethodno objavljenim rezultatima [32]. U

Tabeli 5.2 prikazane su i izračunate vrednosti međuatomskih rastojanja i uglova veza za ispitivani uzorak  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Kao što se može videti na osnovu vrednosti Mn–O dužina veza, MnO<sub>6</sub> oktaedar je blago izdužen. Dva aksijalna Mn–O rastojanja su za 0,024 Å duža od četiri ekvatorijalna Mn–O rastojanja. Distorzija MnO<sub>6</sub> oktaedra je rezultat skraćivanja zajedničkih O–O ivica oktaedra u jednostrukom lancu usled odbojnih interakcija između jona mangana i česta je pojava kod velikog broja dioksida prelaznih metala rutilne strukture.

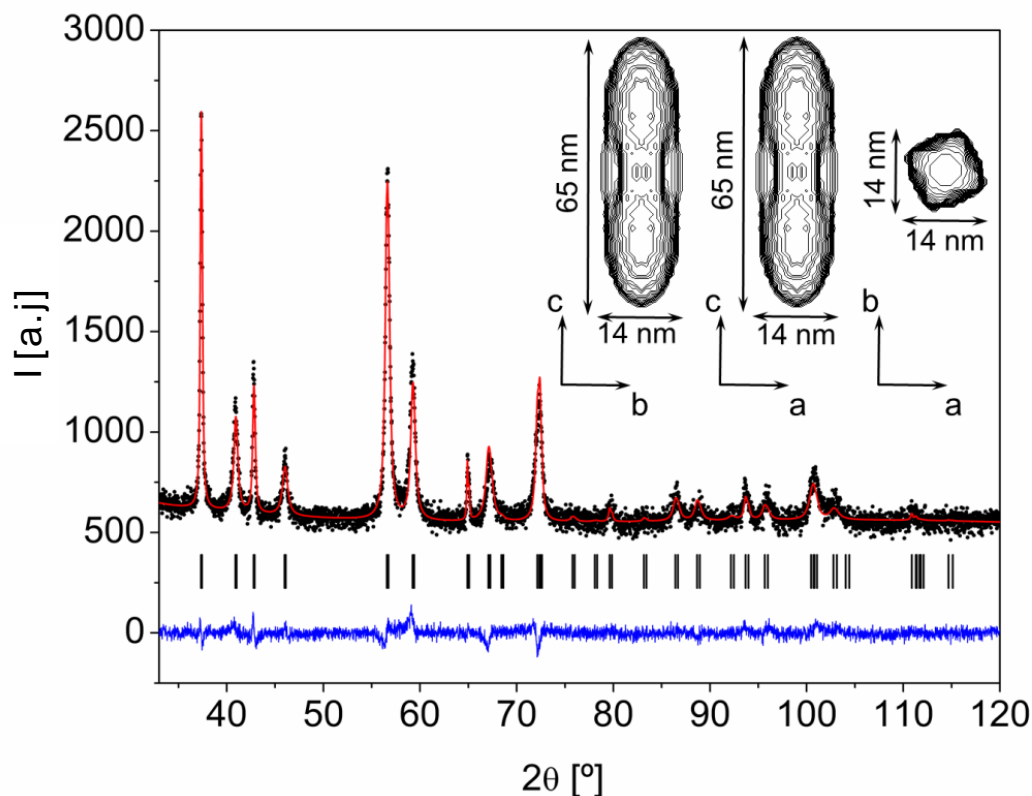
**Tabela 5.2**

Utačnjene vrednosti: atomskih frakcionih koordinata, izotropnih parametra pomeranja atoma, Mn–O dužina veza i O–Mn–O uglova veza kod MnO<sub>6</sub> oktaedra i Mn–O–Mn uglova veza za  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Atom	Položaj	x	y	z	$B_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Mn	2a	0	0	0	2,55(7)
O	4f	0,3054(7)	0,3054(7)	0	3,12(11)
Atomi	Dužina veze [Å]	Atomi	Ugao veze [°]	Atomi	Ugao veze [°]
Mn–O	1,904(4) x 2	O–Mn–O	90 x 8	Mn–O–Mn	99,59(13)
Mn–O	1,880(2) x 4	O–Mn–O	99,59(11) x 2	Mn–O–Mn	130,20(7)
		O–Mn–O	80,41(11) x 2		

Standardne devijacije su date u zagradama.

Preferentna orijentacija kristalita je uključena u model, jer su izmereni intenziteti ( $hk0$ ) difrakcionih pikova veći nego izračunati intenziteti kada se pretpostavi slučajna orijentacija kristalita. Na osnovu SEM mikrografija preferentna orijentacija kristalita je bila očekivana, jer se vidi na Slici 5.1b da se nanoštapići slepljuju u snopove i da su orijentisani uglavnom paralelno sa podlogom nosača uzorka. Takođe je primećeno da je (002) difrakcioni pik na 64,9° značajno uži od ( $hk0$ ) difrakcionih pikova, što ukazuje na anizotropni rast kristalita [51], na šta potencijalno ukazuje i skenirajuća elektronska mikroskopija. Mnogo bolje utučnjavanje se postiže kada je anizotropno širenje difrakcionih pikova usled izraženog anizotropnog rasta kristalita modelovano linearnom kombinacijom sfernih harmonika (Slika 5.3). Prema mikrostrukturnoj analizi izračunata usrednjena veličina kristalita kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka iznosi 24 nm. Pretpostavljeni oblik kristalita je dobijen na osnovu izračunatih vrednosti dimenzija kristalita duž različitih [ $hkl$ ] pravaca. Ove izračunate vrednosti pokazuju značajno različite vrednosti duž [001] pravca i pravca normalnih na njega, iz čega se vidi da kristaliti imaju izdužen oblik duž [001] pravca (Slika 5.3).



**Slika 5.3.** Eksperimentalni (crne tačke) i izračunati (crvena linija) intenziteti difraktograma  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Plava linija na dnu grafika predstavlja razliku između eksperimentalnog i izračunatog difraktograma. Vertikalne crtice pokazuju pozicije dozvoljenih Bragovih difrakcionih pikova. Ubačena slika u gornjem desnom uglu prikazuje pretpostavljeni oblik kristalita  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

### 5.1.2. Vibraciona spektroskopija

Kao što je već ranije pomenuto,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> kristališe u tetragonalnoj strukturi koja pripada  $D_{4h}$  tačkastoj grupi simetrije. Manganov jon se nalazi na specijalnom kristalografskom položaju  $2a$  lokalne simetrije  $D_{2h}$  i kao doprinos ukupnim osnovnim vibracijama sistema daje četiri vibraciona moda:  $A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$ . Kiseonikov jon se vezuje za tri manganova jona i ima lokalnu simetriju  $C_{2v}$ , te doprinosi sa devet vibracionih modova:  $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + B_{1u} + E_g + 2E_u$ . Izračunavanjem po faktor grupama dobija se da reprezentaciju svih dozvoljenih vibracija u centru Brilluinove zone ( $\Gamma$  tačka) čini suma ireducibilnih reprezentacija koje odgovaraju svakom simetričnom položaju (Tabela 5.3). Četiri ramansko aktivna moda su samo parni modovi (nemački *gerade*) i obeležavaju se ideksom  $g$ :  $A_{1g}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$ ,  $B_{1g}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$ ,  $B_{2g}(\alpha_{xy})$  i  $E_g(\alpha_{xz}, \alpha_{yx})$ , dok su četiri infracrveno aktivna moda samo neparni modovi (nemački *ungerade*) i obeležavaju

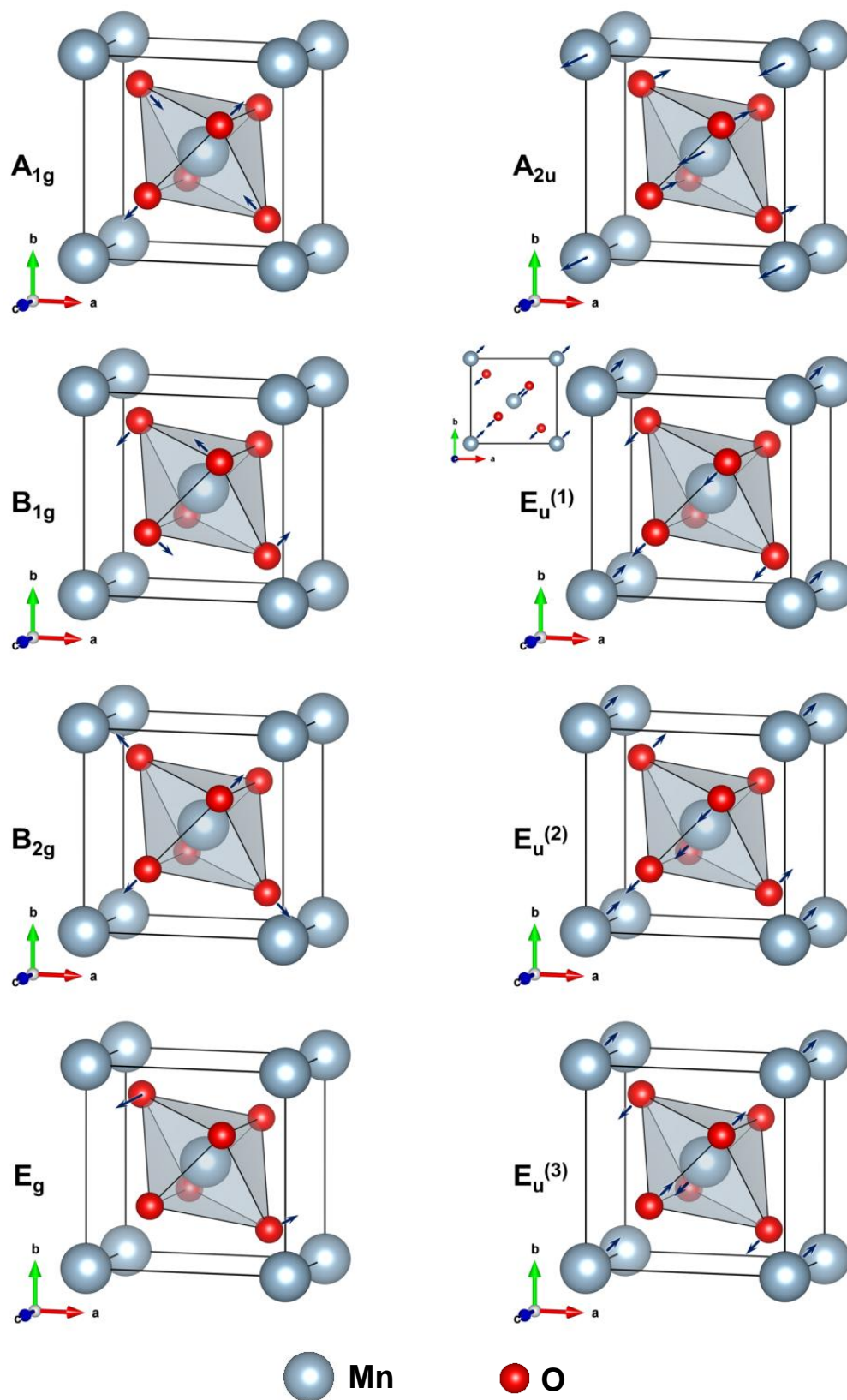
se indeksom  $u$ :  $A_{2u}(T_z)$  i  $3E_u(T_x, T_y)$ . Tri moda su neaktivna,  $A_{2g}$  i  $2B_{1u}$ , a dva moda su akustična,  $A_{2u}$  and  $E_u$ .

**Tabela 5.3**

Mogući vibracioni modovi određeni analizom po faktor grupama za  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> tetragonalnu rutilnu strukturu.

Atom	Položaj	Simetrija $D_{4h}$	Doprinos
Mn	$2a$	$D_{2h}$	$A_{2u}+B_{1u}+2E_u$
O	$4f$	$C_{2v}$	$A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2g}+B_{1u}+E_g+2E_u$
Svi vibracioni modovi			$\Gamma = A_{1g}+A_{2g}+2A_{2u}+B_{1g}+B_{2g}+2B_{1u}+E_g+4E_u$
Ramansko aktivni modovi			$\Gamma^R = A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$
Infracrveno aktivni modovi			$\Gamma^{IR} = A_{2u}+3E_u$
Neaktivni modovi			$\Gamma^S = A_{2g}+2B_{1u}$
Akustični modovi			$\Gamma^{AC} = A_{2u}+E_u$

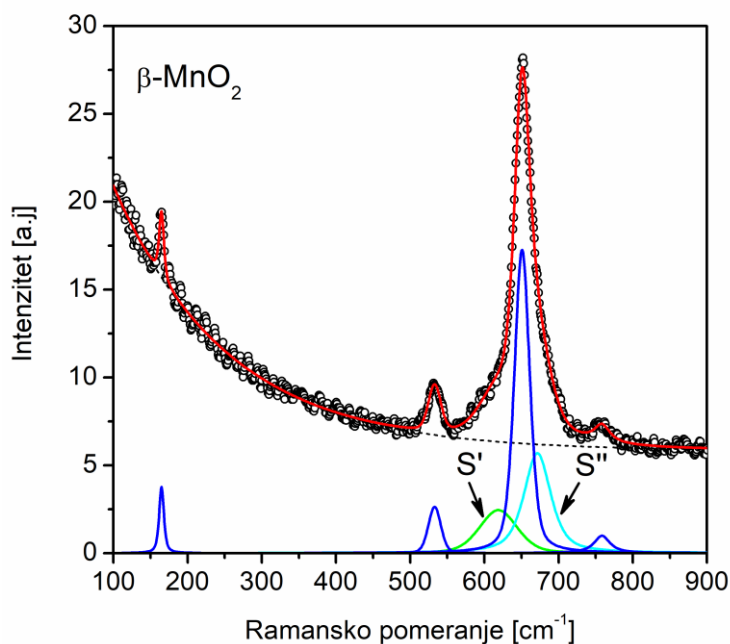
Očekivano je da ramanski i infracrveni spektri  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> budu slični spektrima dioksida prelaznih metala rutilne strukture, poput TiO<sub>2</sub> i SnO<sub>2</sub>, jer su oni izostrukturalni sa  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Kod oksida rutilne strukture metalni joni se nalaze na centrosimetričnom mestu i zbog toga se ne pomeraju u parnim modovima, zbog čega ramansko aktivni modovi uključuju samo vibracije kiseonika (leva kolona na Slici 5.4). Zato su ramanski spektri svih dioksida rutilne strukture vrlo slični, osim što se javlja pomeranje frekvencija registrovanih traka usled promene parametara jedinične ćelije i/ili dužina veza [122]. Ramansko aktivni modovi  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  i  $B_{2g}$  vibriraju u ravni koja je normalna na  $c$  osu, dok  $E_g$  mod (jedini dvostruko degenerisani ramansko aktivni mod) vibrira duž pravca koji je paralelan sa  $c$  osom. Kod  $A_{2u}$  infracrveno aktivnog moda, joni mangana i kiseonika vibriraju u pravcu paralelnom  $c$  osi, a kod dvostruko degenerisanih modova  $E_u^{(1)}$ ,  $E_u^{(2)}$  i  $E_u^{(3)}$ , joni mangana i kiseonika vibriraju u ravni normalnoj na  $c$  osu (desna kolona na Slici 5.4).



Slika 5.4. Vibracioni normalni modovi u centru Brilluinove zone kod rutilne strukture: ramansko aktivni modovi (leva kolona) i infracrveno aktivni modovi (desna kolona).

### 5.1.2.1. Ramanska spektroskopija

Na Slici 5.5 prikazan je ramanski spektar ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka u spektralnoj oblasti 100–900 cm<sup>-1</sup>. Na osnovu dekonvolucije eksperimentalnog ramanskog spektra određene su četiri trake na 165, 533, 651 i 758 cm<sup>-1</sup> koje su prepoznate kao osnovni modovi tetragonalnog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (plavi pikovi na Slici 5.5) i dve dodatne, nešto šire trake koje su označene kao  $S'$  na 619 cm<sup>-1</sup> (zeleni pik na Slici 5.5) i  $S''$  na 671 cm<sup>-1</sup> (svetlo plavi pik na Slici 5.5). Položaji traka pripisanih osnovnim modovima se dobro slažu sa podacima iz literature [85,123]. Oštra traka na 165 cm<sup>-1</sup> pripisana je energetski najnižem  $B_{1g}$  modu rutilne strukture koji se sastoji od rotacija jona kiseonika oko  $c$  ose. Ramanska traka na 533 cm<sup>-1</sup> može biti pripisana  $E_g$  modu. Najintenzivnija traka na 651 cm<sup>-1</sup> pripisana je  $A_{1g}$  modu, a slaba traka na 758 cm<sup>-1</sup> je pripisana  $B_{2g}$  modu. Ovakvo pridruživanje izmerenih ramanskih traka određenim modovima rutilne strukture slaže se sa izmerenim Mn–O vibracijama kristalne rešetke [123].



**Slika 5.5.** Eksperimentalni (otvoreni crni simboli) i simulirani (crvena linija) ramanski spektar ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, simulirana bazna linija (isprekidana crna linija) i simulirane trake dobijene dekonvolucijom eksperimentalnog ramanskog spektra (plavi, zeleni i svetlo plavi pikovi).

Dve dodatne trake  $S'$  i  $S''$  (Slika 5.5) su najverovatnije aktivirane zbog neke vrste strukturnog neuređenja. U oblastima kristalnog materijala u kojima je narušeno dugodometno strukturno uređenje, menja se lokalna simetrija što dovodi do promene



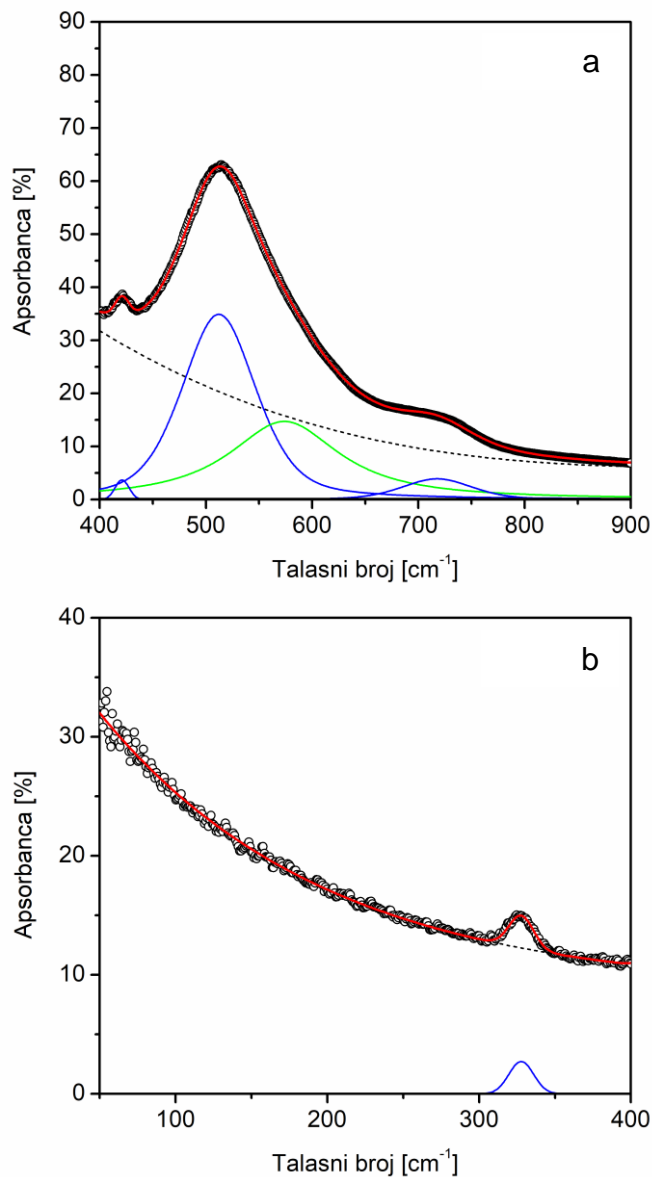
nekim komponenata tenzora polarizabilnosti, te može doći do pojave novih fonona, tj. novih vibracionih modova koji su inače zabranjeni. Nanostrukturni materijali se karakterišu značajnim udelom atoma koji se nalaze u oblastima sa narušenim strukturnim uređenjem. Kod nanokristalnih materijala koji se sastoje od velikog broja kristalografskih zrna nanometarskih dimenzija (nanokristalita), strukturno neuređene oblasti se nalaze na granicama između zrna. A kod nanočestičnih materijala strukturno neuređene oblasti se nalaze na površini nanočestica. Sa smanjenjem dimenzija nanokristalita, odnosno nanočestica povećava se udeo strukturno neuređene komponente.

Moguće je da se trake  $S'$  i  $S''$  (Slika 5.5) u ramanskom spektru javljaju zbog prisustva strukturno neuređene površine  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića. Strukturna neuređenost površine  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića može se javiti i zbog prisutva kiseoničnih vakancija, što posledično dovodi do pojave površinskog nestehiometrijskog sloja MnO<sub>2- $\delta$</sub> , slično kao kod nanočestičnog rutilnog SnO<sub>2</sub> [124]. Naravno, simetrija takvog nestehiometrijskog sloja se razlikuje od simetrije strukturno uređenog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Postojanje defekata u vidu kiseoničnih vakancija kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, zbog čega se javlja redukcija Mn<sup>4+</sup> do Mn<sup>3+</sup> jona, spominjano je i ranije u literaturi da bi se objasnila metalna provodljivost [47] i neslaganje između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti efektivnog magnetnog momenta [13]. Takođe, Tompset i saradnici [125] su teorijski izračunali stabilnost i elektronsku strukturu površine kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> materijala pomoću proračuna zasnovanim na teoriji funkcionala gustine (engleski *Density Functional theory*, DFT) i demonstrirali da su energije formiranja kiseoničnih vakancija na površini kristalita male i značajno manje nego kod sličnih materijala poput rutilnog TiO<sub>2</sub>.

### 5.1.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> u srednjoj i dalekoj infracrvenoj oblasti prikazani su na Slici 5.6a i 5.6b, redom. Prema literaturi i na osnovu izračunavanja po faktor grupama, u srednjoj infracrvenoj oblasti očekuju se do tri trake koje potiču od modova:  $E_u^{(2)}$ ,  $A_{2u}$  i  $E_u^{(3)}$ , dok se traka od  $E_u^{(1)}$  moda očekuje u dalekoj infracrvenoj oblasti, jer se ona obično registruje oko 330 cm<sup>-1</sup> [126]. Postoje velike varijacije infracrvenih spektara  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> sintetisanih različitim metodama i postupcima sinteze, a vrlo često se javljaju i dodatne vibracione trake u srednjoj infracrvenoj oblasti koje nisu

predviđene teorijom [127–131]. Kai i saradnici [126] su objasnili da na varijacije infracrvenih spektara  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> dosta utiče morfologija čestica, odnosno oblik i veličina čestica, slično kao kod nekih drugih rutilnih dioksida, poput SnO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> [132,133].



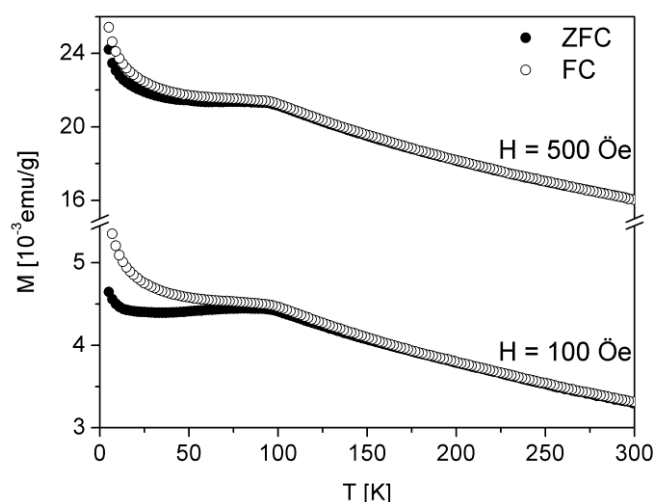
**Slika 5.6.** Eksperimentalni (otvoreni crni simboli) i simulirani (crvene linije) infracrveni spektri ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> u (a) srednjoj i (b) dalekoj infracrvenoj oblasti. Isprekidane crne linije predstavljaju simulirane bazne linije, a u donjem delu slika prikazane su simulirane trake dobijene dekonvolucijom eksperimentalnih infracrvenih spektara (plavi i zeleni pikovi).

Urađena je dekonvolucija eksperimentalnih infracrvenih spektara  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića u srednjoj i dalekoj infracrvenoj oblasti na pikove koje dobro opisuje pseudo-Vojtova funkcijom. Dekonvolucijom su rekonstruisane četiri trake u srednjoj infracrvenoj oblasti, čiji su položaji na: 421, 512, 574 i 718 cm<sup>-1</sup>. Tri trake na 421, 512 i 718 cm<sup>-1</sup> (plavi pikovi na Slici 5.6) su prepoznate kao osnovni modovi  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića:  $E_u^{(2)}$ ,  $A_{2u}$  i  $E_u^{(3)}$ , redom. Dodatna široka traka na 574 cm<sup>-1</sup> (zeleni pik na Slici 5.6) potiče najverovatnije od  $A_{2u}$  moda, ali ne od nanoštapića, već od čestica drugačijeg oblika i/ili veličine, najverovatnije kratkih nanoštapića. Ovakvo objašnjenje pojave dodatnog pika se slaže sa podacima iz literature, jer se  $A_{2u}$  mod kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> dugačkih nanovlakana javlja oko 514 cm<sup>-1</sup>, dok je kod čestica u obliku kratkih štapića  $A_{2u}$  mod pomeren i javlja se oko 576 cm<sup>-1</sup> [126]. Infracrvena traka registrovana u dalekoj infracrvenoj oblasti na 328 cm<sup>-1</sup> odgovara  $E_u^{(1)}$  modu.

Ispitivanjem vibracionih spektara  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića registrovane su trake koje odgovaraju osnovnim normalnim modovima koje predviđa izračunavanje po faktor grupama, ali se javljaju i dodatne trake u ramanskom spektru koje su osetljive na prisustvo strukturnog neuređenja i dodatna traka u infracrvenom spektru na koju utiču oblik i veličina čestica.

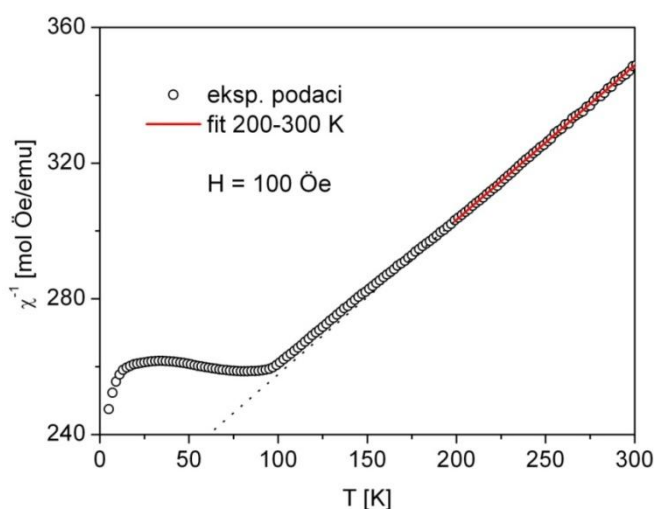
### 5.1.3. Magnetna svojstva

Merenje magnetizacije u funkciji temperature  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka izvedeno je u širokom temperaturskom intervalu od 5 do 300 K u dva različita konstantna spoljašnja magnetna polja, 100 i 500 Öe (Slika 5.7). Merenja su izvedena u dva različita režima: hlađenjem u nultom polju (ZFC režim) i hlađenjem u polju (FC režim). ZFC režim podrazumeva hlađenje uzorka u nultom magnetnom polju od sobne temperature, gde je uzorak  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> u paramagnetnom stanju, do temperature od 5 K. Nakon hlađenja, uspostavlja se konstantno spoljašnje magnetno polje određene jačine, a zatim započinje merenje magnetizacije tokom zagrevanja uzorka. U FC režimu uzorak se isto prvo hladi od sobne temperature do 5 K, ali u spoljašnjem magnetnom polju, a zatim počinje merenje magnetizacije sa porastom temperature u istom spoljašnjem magnetnom polju.



**Slika 5.7.** ZFC i FC krive magnetizacije  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka u različitim spoljašnjim magnetnim poljima.

Izmerene krive magnetizacije  $M(T)$  ispitivanih  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića kvalitativno se slažu sa onima publikovanim za  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorke koji poseduju sličnu morfologiju [13–15]. ZFC kriva magnetizacije u spoljašnjem magnetnom polju od 100 Öe, prilikom snižavanja temperature od 300 K prvo raste i dostiže maksimum oko 93 K, što je u saglasnosti sa Nelovim prelazom oko 92 K [12], zatim blago opada, dok se ispod 35 K ponovo javlja porast magnetizacije (Slika 5.7). ZFC i FC krive počinju da se razdvajaju na ~160 K. Razlika između ZFC i FC krive se smanjuje kada se primeni jače spoljašnje magnetno polje, kao što se vidi sa Slike 5.7, kada je  $H=500$  Öe. U visokotemperaturskoj oblasti magnetna susceptibilnost ispitivanog uzorka u skladu je sa Kiri-Vajsovim zakonom (Slika 5.8).



**Slika 5.8.** Izmerena inverzna magnetna susceptibilnost  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka (otvoreni crni simboli) i izračunata inverzna magnetna susceptibilnost u temperaturskoj oblasti 200–300 K na osnovu Kiri-Vajsovog zakona (crvena linija).

Inverzna molarna magnetna susceptibilnost u temperaturskoj oblasti 200–300 K, izmerena u ZFC režimu, iskorišćena je za utučnjavanje Kirijeve konstante i Kiri-Vajsove temperature kao varirajućih parametara u Kiri-Vajsovom zakonu:

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C}. \quad (5.1)$$

Na osnovu ovog fitovanja određene su vrednosti Kirijeve konstante i Kiri-Vajsove temperature:  $C = 2,202(9)$  emuK/molÖe,  $\theta = -468(9)$  K. Velika negativna vrednost Kiri-Vajsove temperature ukazuje na predominantne antiferomagnetne izmenske interakcije.

Prema teoriji srednjeg polja, dobijena vrednost Kirijeve konstante  $C$  može se iskoristiti za izračunavanje usrednjenog efektivnog magnetnog momenta  $\mu_{eff}^{exp}$  prema sledećoj relaciji:

$$\mu_{eff}^{exp} = \sqrt{\frac{3kC}{N\mu_B^2}} \mu_B \approx \sqrt{8C} \mu_B, \quad (5.2)$$

gde je  $k$  Bolcmanova konstanta, a  $N$  Avogadrov broj.

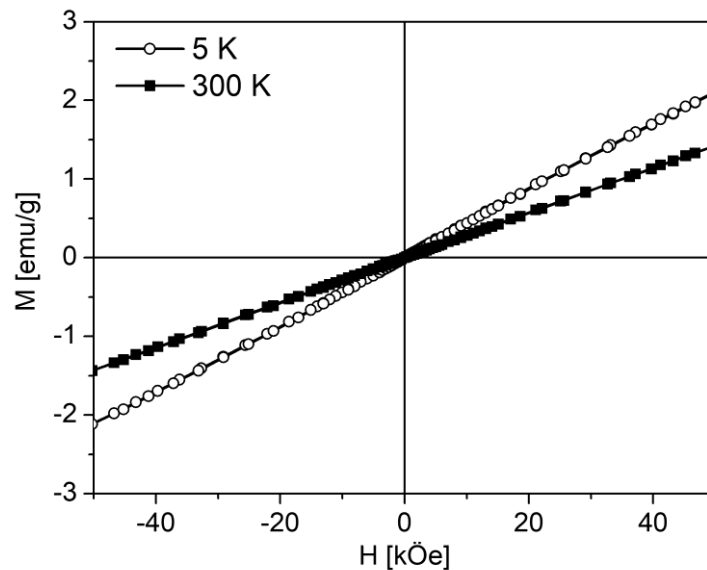
Izračunata eksperimentalna vrednost efektivnog magnetnog momenta iznosi  $4,20(3)\mu_B$  i nešto je veća (oko 8 %) od vrednosti magnetnog momenta koji potiče od čisto spinskog doprinosa za  $Mn^{4+}$  jon ( $3,87\mu_B$ ). Veća vrednost efektivnog magnetnog momenta kod  $\beta$ - $MnO_2$  uzorka može poticati od prisustva male količine  $Mn^{3+}$  jona, jer je čisto spinski magnetni moment za  $Mn^{3+}$  jon u visokospinskom stanju  $4,90\mu_B$ . Joni  $Mn^{3+}$  se javljaju zbog deficita kiseonika, na šta ukazuju i rezultati ramanske spektroskopije. Temperatursku zavisnost magnetne susceptibilnosti  $\beta$ - $MnO_2$  merili su različiti autori i dobijali različite rezultate utučnjavanja Kirijeve konstante i Kiri-Vajsove paramagnetne temperature u skladu sa eksperimentalnim podacima u visokotemperaturskoj oblasti, što je prikazano u Tabeli 5.4 [13,47,134]. U svim citiranim radovima još je veće neslaganje između eksperimentalnog efektivnog magnetnog momenta i očekivanog čisto spinskog magnetnog momenta za  $Mn^{4+}$  jon. Poreklo ovakvog neslaganja nije tačno utvrđeno, ali vrlo je verovatno da pravo paramagnetno stanje nije dostignuto ispod 300 K koja je maksimalna temperatura na kojoj je merena magnetna susceptibilnost i kod našeg uzorka i kod  $\beta$ - $MnO_2$  uzorka u pomenutim radovima [13,134]. Sato i saradnici [47] su merili magnetnu susceptibilnost do 700 K, ali su uzeli da već iznad 250 K magnetna susceptibilnost dobro prati Kiri-Vajsov zakon.

**Tabela 5.4**

Nelova temperatura  $T_N$ , Kirijeva konstanta  $C$ , Kiri-Vajsova temperatura  $\theta$  i eksperimentalni efektivni magnetni moment  $\mu_{eff}^{exp}$  za različite uzorke  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Uzorak	$T_N$ [K]	$C$ [emu K/molÖe]	$\theta$ [K]	$\mu_{eff}^{exp}$ [ $\mu_B$ ]	Ref.
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	92	3,78	-1050	5,52	[134]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	94	2,46	-783	4,44	[47]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	92	2,52	-792	4,49	[13]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	93	2,202	-468	4,20	Ovaj rad

Na Slici 5.9 prikazana je magnetizacija u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja  $M(H)$  merena na dve temperature, 5 i 300 K. Na obe temperature magnetizacija ima linearnu zavisnost od spoljašnjeg magnetnog polja. Linearnost magnetizacije i odsustvo histerezisa na 5 K potvrđuje antiferomagnetno stanje  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, dok na 300 K linearnost magnetizacije ukazuje da se uzorak nalazi u paramagnetnom stanju, kao što je i očekivano obzirom da je Nelova temperatura registrovana na 93 K.



**Slika 5.9.** Magnetizacija  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja merena na različitim temperaturama.

#### 5.1.4. Elektronska paramagnetna rezonancija

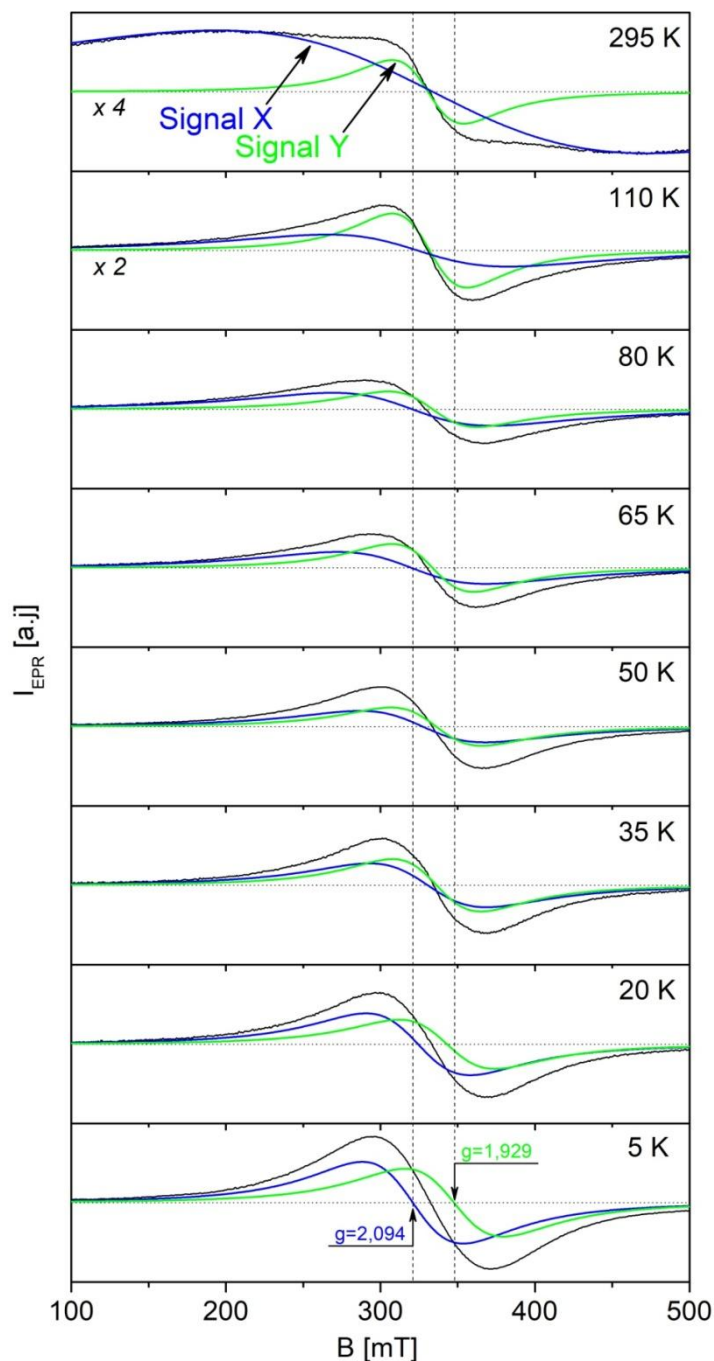
EPR spektroskopija je retko korišćena pri proučavanju mangan-dioksida [135–139]. Kod ovih materijala često je prisutna mešovita valenca mangana, a prisustvo oba

paramagnetna  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  jona dovodi do pojave složenog EPR spektra. EPR spektar  $\text{Mn}^{4+}$  jona u oktaedarskom kristalnom polju ( ${}^4\text{A}_{2g}$ ) se vrlo lako registruje već na sobnoj temperaturi. Položaj njegove EPR rezonantne linije obično odgovara vrednosti  $g$  faktora bliskoj vrednosti za slobodan elektron ( $g_e=2,00232$ ), a njegova elektronska konfiguracija je takva da je cepanje u nultom polju (engleski *zero field splitting*) uglavnom manje od  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  [140]. Upravo zbog toga su  $\text{Mn}^{4+}$  joni ukupnog spina  $S=3/2$  posebno pogodni za izučavanje pomoću EPR spektroskopije na konvencionalnoj mikrotalasnoj frekvenciji (9,3 GHz, X-oblast). Međutim,  $\text{Mn}^{3+}$  jon ukupnog spina  $S=2$  uglavnom ne daje EPR signal u X-oblasti zbog činjenice da je njegov parametar cepanja u nultom polju veći nego raspoloživa energija mikrotalasnog zračenja i zbog prisustva jake spin-rešetka interakcije [141], ali može da utiče na EPR spektar susednog  $\text{Mn}^{4+}$  jona.

EPR spektri ispitivanog  $\beta\text{-MnO}_2$  uzorka snimljeni su na različitim temperaturama kao što je prikazano na Slici 5.10. Na osnovu dekonvolucije eksperimentalnih EPR spektara vidi se da se oni sastoje od dve preklapajuće rezonantne linije (dva signala) koje se mogu dobro simulirati prvim izvodom Lorencove funkcije. Ova dva signala razlikuju se međusobno po vrednosti  $g$  faktora i širini rezonantne linije. Lorencova funkcija dobro opisuje EPR apsorpcionu rezonantnu liniju kada na nespareni spin delujuju susedni nespareni spinovi koji svojim magnetnim poljem menjaju fluktuirajuće magnetno polje oko posmatranog spina, što jeste slučaj kod magnetno koncentrovanih sistema kakav je  $\beta\text{-MnO}_2$ .

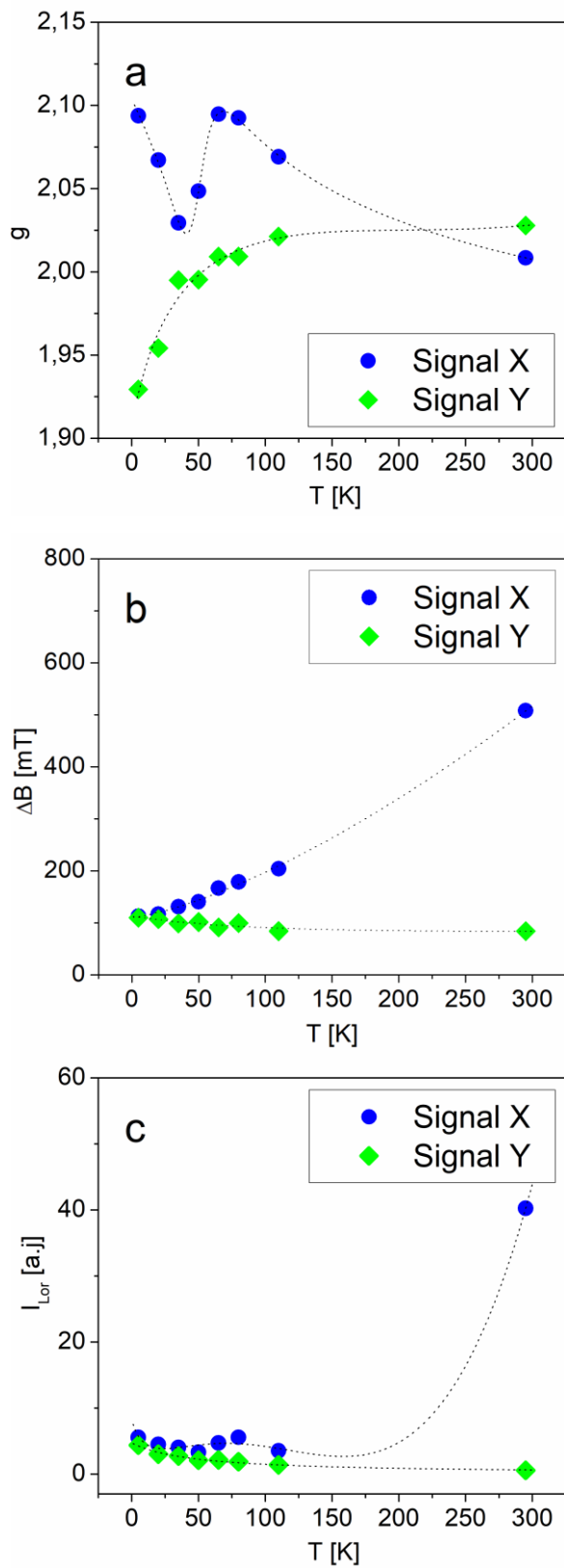
Radi pogodnosti, simulirani široki i uski signal na 295 K, označeni su redom kao signal X (plava linija na Slici 5.10) i signal Y (zelena linija na Slici 5.10). Na Slici 5.11 prikazane su temperaturske zavisnosti sledećih utičnijavajućih parametara signala X i signala Y:  $g$  faktora, poluširine  $\Delta B$  (koja se određuje kao širina Lorencove funkcije na polovini visine, engleski *Full Width at Half Maximum*, FWHM) i integralnog intenziteta Lorencove funkcije  $I_{Lor}$  (koja se definiše kao površina ispod apsorpcione linije). U temperaturskoj oblasti 5–50 K,  $g$  faktor signala Y se prvo naglo povećava pri porastu temperature od vrednosti 1,929 do 1,995, a zatim nastavlja da raste, ali znatno sporije i dostiže vrednost 2,028 pri temperaturi od 295 K (Slika 5.11a). Međutim  $g$  faktor signala X ima komplikovaniju temperatursku zavisnost. Pri porastu temperature od 5 K vrednost  $g$  faktora prvo opada i dostiže vrednost 2,029 na 35 K, zatim počinje da raste i

dostiže maksimalnu vrednost 2,095 na 65 K i dalje opada pri zagrevanju do 295 K gde dostiže vrednost 2,008 (Slika 5.11a). Poluširine signala X i Y različito se menjaju sa promenom temperature (Slika 5.11b). Poluširina signala Y blago opada, dok poluširina signala X značajno raste pri porastu temperature.



**Slika 5.10.** Eksperimentalni EPR spektri (crne linije) ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka snimljeni na različitim temperaturama i simulirani signali X i Y (plave i zelene linije) dobijeni dekonvolucijom eksperimentalnih EPR spektara.





**Slika 5.11.** Temperaturna zavisnost utajnjavajućih parametara simuliranih signala X i Y ispitivanog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> uzorka: (a) g faktora, (b) poluširine i (c) integralnog intenziteta Lorencove funkcije.

Prisutnost dva signala u EPR spektru  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> može se objasniti postojanjem Mn<sup>4+</sup> jona u dva različita lokalna katjonska okruženja. Da bi se odredilo poreklo ovih signala potrebno je objasniti temperatursku zavisnost poluširine i integralnog intenziteta signala X i Y. Integralni intenzitet (odnosno površina ispod apsorpcione rezonantne EPR linije) proporcionalan je statičkoj magnetnoj susceptibilnosti kada su spinovi paramagnetne supstance lokalizovani, a njegova vrednost sa promenom temperature treba da prati Kiri-Vajsov zakon. Širina EPR signala kod lokalizovanih kondenzovanih spinova definisana je spin-spin relaksacijom, za razliku od izolovanih spinova koji ne osećaju prisustvo susednih spinova i kod kojih je širina signala definisana uglavnom spin-rešetka relaksacijom. Kod većine sistema spin-spin relaksaciono vreme je mnogo kraće od relaksacionog vremena spin-rešetka. Širina EPR signala kod lokalizovanih kondenzovanih spinova se obično povećava sa snižavanjem temperature usled izmenske interakcije spinova. Međutim kada u sistemu postoje nosioci delokalizovanih spinova poput provodnih elektrona onda se preko njih odvija još brža relaksacija u tzv. režimu “uskog grla” (engleski *bottleneck regime*). Ovaj režim je prvo teorijski opisan za metale i odnosi se na EPR lokalizovanih spinova koji su izmenski spregnuti sa provodnim elektronima [142]. Stojanova i saradnici [140] su u slučaju spinelnog Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> interpretirali EPR spektar Mn<sup>4+</sup> jona preko mehanizma relaksacije u režimu uskog grla, gde izmereni EPR signal odgovara kolektivnom ukupnom magnetnom momentu Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> spinskog sistema. U takvom režimu direktna spin-rešetka relaksacija Mn<sup>4+</sup> spina nije dovoljno efikasna i javlja se nova relaksacija spina od Mn<sup>4+</sup> jona preko Mn<sup>3+</sup> jona do rešetke. U režimu uskog grla temperaturska zavisnost integralnog intenziteta signala generalno ne prati Kiri-Vajsov zakon, a temperaturska zavisnost širine, tj. poluširine signala se ponaša prema sledećoj relaciji [140]:

$$\Delta B = a + bT + cT^d . \quad (5.3)$$

gde je  $a$  rezidualna širina EPR linije,  $bT$  je doprinos Koringa relaksacije (engleski *Korringa relaxation*) i  $cT^d$  je doprinos relaksacije u režimu uskog grla, pri čemu parametar  $d$  uzima vrednost 1, 3/2 ili 2. Na rezidualnu širinu EPR linije mogu uticati različite pojave: spin-spin interakcije lokalizovanih spinova, prisutni kristalni defekti, distribucija vrednosti  $g$  faktora i nerazložena hiperfina i fina struktura EPR spektra. Koringa relaksacija je određena termalnim fluktuacijama izmenske interakcije lokalizovanih spinova i provodnih elektrona [143].

Razmatrajući mehanizam relaksacije u režimu uskog grla moguće je objasniti temperaturnu zavisnost poluširine signala X (Slika 5.11b), sa sledećim utačnjenim parametrima jednačine (5.3):  $a = 110(4)$  mT,  $b = 0,16(8)$  mT/K,  $c = 0,069(6)$  mT/K<sup>3/2</sup> i parametrom  $d = 3/2$ . Ovakvo ponašanje poluširine signala X sa promenom temperature ukazuje da signal X odgovara EPR signalu Mn<sup>4+</sup> jona u okruženju mešovite valence mangana Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>. Postojanje regiona mešovite valence Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, poklapa se sa rezultatima na koje ukazuju merenja ramanske spektroskopije i magnetne susceptibilnosti, te se može zaključiti da se ovaj region poklapa sa nestehiometrijskim MnO<sub>2-δ</sub> na površini nanoštapića.

Signal Y je znatno uži od signala X na temperaturama iznad 80 K, što se može pripisati prisustvu izmenschkih interakcija koje usrednjavaju lokalno magnetno polje oko paramagnetnog jona i dovode do pojave užeg EPR signala. Primetno je blago sužavanje signala Y prilikom porasta temperature i na 295 K njegova poluširina dostiže minimalnu vrednost od 84 mT (Slika 5.11b). Kod β-MnO<sub>2</sub> dominantne su antiferomagnetne Mn<sup>4+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup> superizmenske interakcije i one su zaslužne za sužavanje EPR signala sa porastom temperature [112]. Kod temperaturne zavisnosti g faktora signala Y (Slika 5.11a) primećuje se nagli pad njegove vrednosti ispod oko 100 K, što se može objasniti pojavom magnetnog uređenja β-MnO<sub>2</sub> ispod 93 K. Iz svih ovih rezultata može se zaključiti da signal Y potiče od Mn<sup>4+</sup> jona koji se nalaze u regionu kod kojeg je dominantan doprinos okolnih Mn<sup>4+</sup> jona, a zanemarljiv doprinos Mn<sup>3+</sup> jona.

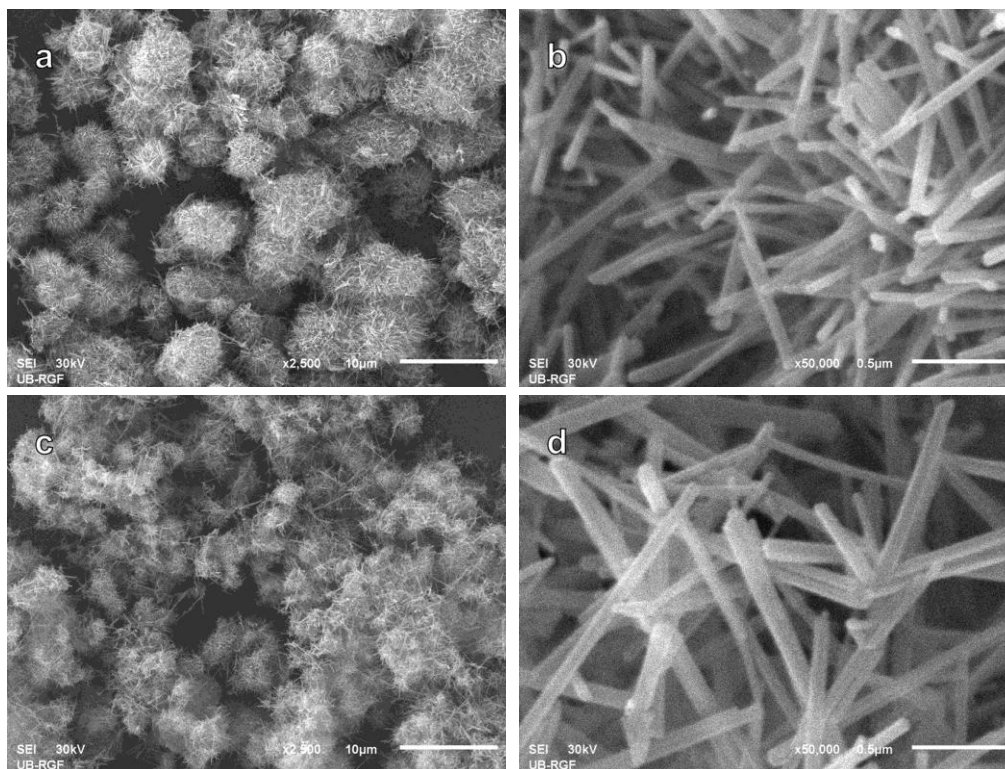
## 5.2. Hidrotermalno sintetisani α-K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> holanditne strukture

U tekstu koji sledi prikazani su rezultati ispitivanja strukturnih i magnetnih svojstava hidrotermalno sintetisanih α-K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> holanditne strukture [120,121].

### 5.2.1. Morfološka i strukturna svojstva

Na osnovu mikrografija dobijenih korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije urađena je analiza veličine i oblika čestica ispitivanih uzoraka α-K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) i α-K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B) dobijenih različitim postupcima sinteze. Na Slici 5.12 prikazane su SEM mikrografije sa kojih se vidi da se oba uzorka sastoje od uniformnih nanoštapića. Kod α-K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) uzorka nanoštapići aglomerišu u nepravilne mikrosfere prečnika 4–10

$\mu\text{m}$  koje podsećaju oblikom na morske ježeve, dok su nanoštapići dužine oko  $1\ \mu\text{m}$  i prečnika između  $50$  i  $80\ \text{nm}$ . Kod  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$  uzorka nanoštapići takođe aglomerišu u mikrostrukture nalik morskim ježevima, a individualni nanoštapići imaju obično prečnik između  $60$  i  $100\ \text{nm}$  i dugački su oko  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ .



**Slika 5.12.** SEM mikrografije uzoraka: (a, b)  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i (c, d)  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ .

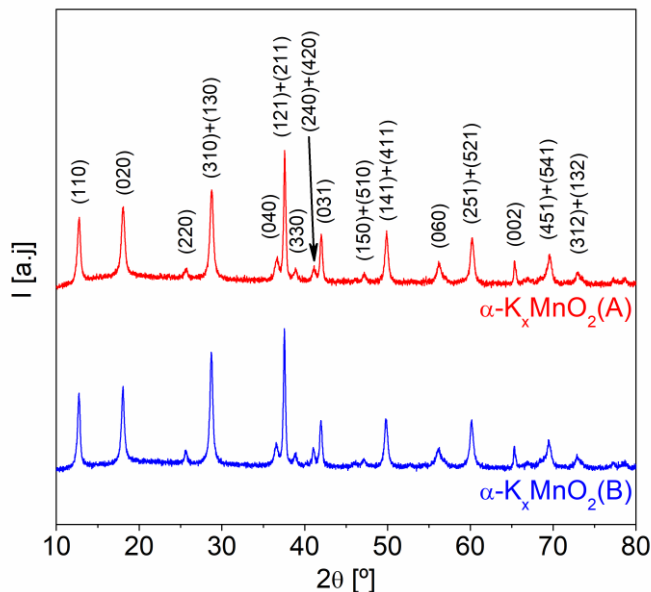
Da bi se potvrdilo prisustvo katjona kalijuma i odredio njihov udeo u holanditnoj strukturi urađena je analiza sadržaja elemenata u ispitivanim uzorcima metodom energetski disperzivne spektrometrije (EDS) i rezultati ove analize prikazani su u Tabeli 5.5. Na osnovu dobijenih rezultata izračunat je broj atoma kalijuma u jediničnoj ćeliji uzorka (u at.% preračunat na 8 atoma mangana unutar jedinične ćelije), na osnovu čega su određene stehiometrije analiziranih materijala, što se vidi u Tabeli 5.5. U ovoj tabeli prikazane su i stehiometrije uzoraka izračunate na osnovu vrednosti okupacionih faktora dobijenih Ritveldovom metodom (detaljnije u tekstu koji sledi).

**Tabela 5.5**

Sadržaja elemenata u ispitivanim materijalima određen EDS i Ritveldovom metodom.

Uzorak	Mn [tež.%]	K [tež.%]	O [tež.%]	EDS analiza	Ritveldova analiza
$\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$	59,5(2)	5,81(8)	34,7(2)	$\text{K}_{0,14}\text{MnO}_2$	$\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2$
$\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$	58,7(2)	7,06(8)	34,2(2)	$\text{K}_{0,17}\text{MnO}_2$	$\text{K}_{0,18}\text{MnO}_2$

Rendgenski difraktogrami uzoraka  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$  sadrže samo difrakcione pikove karakteristične za holanditnu strukturu, bez prisustva pikova nekih drugih faza ili nečistoća (Slika 5.13). Cepanje određenih pikova koje bi ukazivalo na monokliničnu simetriju nije uočeno, što je i očekivano, jer je odnos jonskih radijusa  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{K}^+$  katjona 0,384 [39] i razmatrajući čisto geometrijske uslove ne očekuje se monoklinična distorzija.



**Slika 5.13.** Rendgenski difraktogrami uzoraka  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ .

Ritveldovo utajčnjavanje strukture ispitivanih uzoraka holanditne strukture rađeno je u tetragonalnoj prostornoj grupi  $I4/m$  (br. 87, Šenflisova notacija  $C_{4h}^5$ ), pri čemu su za početne vrednosti parametara jedinične ćelije i atomskih frakcionih koordinata za atome Mn, O(1) i O(2) uzete literaturne vrednosti za strukturu monokristala  $\alpha\text{-K}_{0,167}\text{MnO}_2$  [38]. Kao početni hemijski sastav uzete su stehiometrije određene na osnovu EDS analize (Tabela 5.5). Kao početni položaj katjona kalijuma izabran je specijalni kristalografski položaj  $2b$ .

Za uzorak  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  bolje utajčnjavanje je dobijeno kada se katjoni kalijuma smeste u specijalni kristalografski položaj  $2b$ , a ne u specijalni kristalografski položaj  $4e$ . Međutim, kada se za uzorak  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$  katjoni kalijuma smeste u specijalan položaj  $2b$ , dobijaju se neočekivano velike vrednosti izotropnog parametra pomeranja za kalijum  $B_{iso}(\text{K})$ , što ukazuje da se katjoni kalijuma možda ne nalaze u specijalnom položaju  $2b$  ili da se možda nalaze u dva susedna kristalografska položaja duž

holanditnog tunela,  $2b$  i  $4e$ . Zato su u drugom strukturnom modelu katjoni kalijuma postavljeni u dva susedna položaja  $2b$  i  $4e$ , a strukturno utacnjavanje je pokazalo da skoro svi katjoni kalijuma zauzimaju položaj  $4e$ , a skoro nijedan ne zauzima položaj  $2b$  (u okviru greške merenja). Stoga su u finalnom strukturnom utacnjavanju za uzorak  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ , katjoni kalijuma fiksirani u specijalnom kristalografskom položaju  $4e$  i takva modifikacija strukturnog modela dovela je do značajno niže vrednosti izotropnog parametra pomeranja  $B_{iso}(\text{K})$  uz neznatnu promenu  $R$ -faktora. Konačne utacnjene vrednosti: parametara jedinične ćelije, atomskih frakcionih koordinata, izotropnih parametara pomeranja atoma, faktora zauzetosti položaja za katjone kalijuma i vrednosti  $R$ -faktora za uzorke  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ , date su u Tabeli 5.6 i Tabeli 5.7, a konačni Ritveldovi dijagrami prikazani su na Slici 5.14.

**Tabela 5.6**

Kristalografski podaci za  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ .

Uzorak	$\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$	$\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$
Hemijska formula	$\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2$	$\text{K}_{0,18}\text{MnO}_2$
Prostorna grupa	$I4/m$	$I4/m$
Parametri jedinične ćelije	$a = 9,8185(2) \text{ \AA}; c = 2,85450(5) \text{ \AA}$	$a = 9,8301(2) \text{ \AA}; c = 2,85659(5) \text{ \AA}$
Zapremina jedinične ćelije	$V = 275,181(11) \text{ \AA}^3$	$V = 276,035(9) \text{ \AA}^3$
Broj formula po jediničnoj ćeliji	$Z = 8$	$Z = 8$
Profilni $R$ -faktor	$R_{wp} = 16,5 \%$	$R_{wp} = 16,0 \%$
Bragov $R$ -faktor	$R_B = 3,60 \%$	$R_B = 3,65 \%$

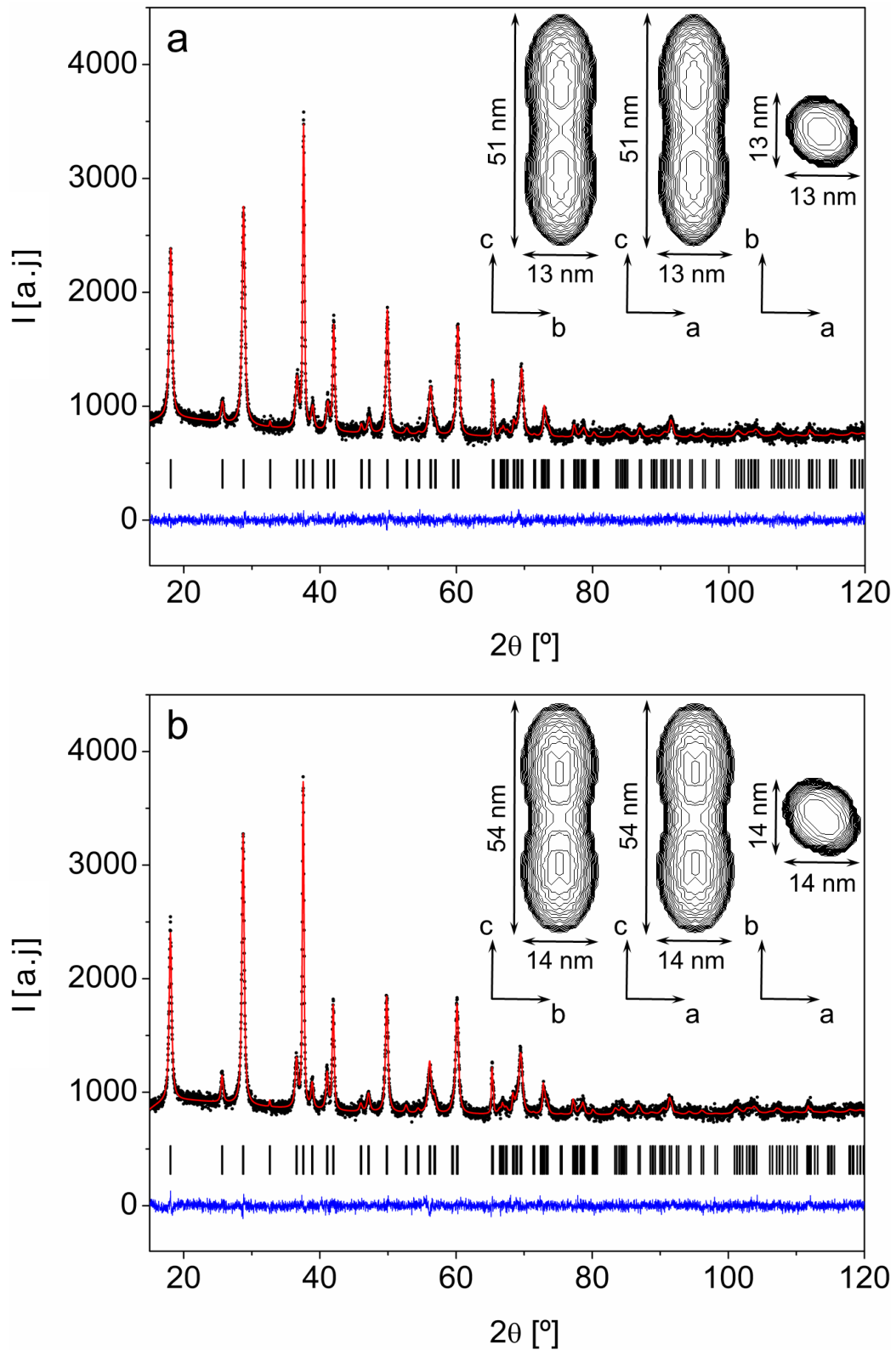
Standardne devijacije su date u zagradama.

**Tabela 5.7**

Utačnjene vrednosti: atomskih frakcionih koordinata, izotropnih parametara pomeranja atoma i faktora zauzetosti ( $N$ ) za katjone kalijuma za  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ .

Atom	Položaj	$x$	$y$	$z$	$B_{iso} [\text{Å}^2]$	$N$
<b>Uzorak <math>\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})</math></b>						
Mn	$8h$	0,34836(4)	0,16532(4)	0	2,306(6)	1
O(1)	$8h$	0,15636 (11)	0,20051(9)	0	1,64(2)	1
O(2)	$8h$	0,54602(11)	0,16911(11)	0	1,83(3)	1
K	$2b$	0	0	0,5	5,66(8)	0,148(4)
<b>Uzorak <math>\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})</math></b>						
Mn	$8h$	0,34911(4)	0,16655(4)	0	2,126(7)	1
O(1)	$8h$	0,15554(11)	0,20122(8)	0	1,48(2)	1
O(2)	$8h$	0,54663(11)	0,1717(2)	0	2,41(3)	1
K	$4e$	0	0	0,4029(9)	5,62(11)	0,179(7)

Standardne devijacije su date u zagradama.



**Slika 5.14.** Eksperimentalni (crne tačke) i izračunati (crvena linija) intenziteti difraktograma uzoraka: (a)  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{A})$  i (b)  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2(\text{B})$ . Plava linija predstavlja razliku između eksperimentalnog i izračunatog difraktograma. Vertikalne crtice pokazuju pozicije dozvoljenih Bragovih difrakcionih pikova. Ubačene slike u gornjim desnim uglovima grafika prikazuju pretpostavljeni oblik kristalita uzoraka.

Iz Tabele 5.7 se vidi da su vrednosti izotropnog parametra pomeranja za katjone kalijuma znatno veće od vrednosti izotropnih parametara pomeranja za jone mangana i kiseonika. Ovakvo ponašanje se pripisuje položaju katjona kalijuma unutar prizmatične šupljine koju formiraju kiseonikovi anjoni, pri čemu su elektrostatičke interakcije katjona kalijuma i susednih anjona kiseonika slabije nego elektrostatičke interakcije mangana i kiseonika. Osim ovoga duž holanditnog tunela nisu svi položaji zauzeti, odnosno javljaju se vakancije kalijuma, a njihov položaj u odnosu na katjone kalijuma duž tunela dovodi do neuređenja kalijuma duž tunela. Na osnovu utaćnjenih vrednosti faktora zauzetosti za katjone kalijuma dobija se stehiometrija  $K_{0,15}MnO_2$  za uzorak  $\alpha-K_xMnO_2(A)$  i dobija se stehiometrija  $K_{0,18}MnO_2$  za uzorak  $\alpha-K_xMnO_2(B)$ , što je približno stehiometrijama dobijenim na osnovu EDS analize (Tabela 5.5). Vrednosti za udeo kalijuma dobijene na osnovu EDS analize su neznatno manje, ali uzimajući u obzir da je EDS površinska metoda i činjenicu da kalijum može delimično da se izvuče iz tunelne strukture na površini uzorka, može se uzeti da je udeo kalijuma dobijen na osnovu Ritveldove metode tačnija vrednost. Stoga će u daljem tekstu  $\alpha-K_xMnO_2(A)$  uzorak biti označavan kao  $\alpha-K_{0,15}MnO_2$ , a uzorak  $\alpha-K_xMnO_2(B)$  kao  $\alpha-K_{0,18}MnO_2$ .

Na osnovu utaćnjenih parametara kristalne strukture uzorka  $\alpha-K_xMnO_2$  izračunate su vrednosti njihovih međuatomskih rastojanja i uglova veza koje su prikazane u Tabeli 5.8. Kao što se može videti na osnovu vrednosti Mn–O rastojanja, kod oba uzorka  $MnO_6$  oktaedri poseduju izvesnu distorziju. Zajedničke O–O ivice oktaedara u dvostrukom lancu su značajno kraće od slobodnih ivica oktaedra, što je uobičajeno kod poliedara koji dele zajedničke ivice. Dužine O–O ivica kod uzorka  $\alpha-K_{0,15}MnO_2$  se kreću u intervalu 2,5224(11)–2,8212(12) Å, a kod uzorka  $\alpha-K_{0,18}MnO_2$  u intervalu 2,5315(11)–2,8561(12) Å. Takođe kod oba uzorka katjon mangana je izmešten iz centra oktaedra prema tri slobodne O(2)–O(2) ivice da bi se smanjila odbojna Mn–Mn interakcija između dva  $MnO_6$  oktaedra koji dele zajedničku ivicu.



**Tabela 5.8**

Dužine Mn–O veza i vrednosti O–Mn–O uglova veza kod MnO<sub>6</sub> oktaedra i vrednosti Mn–O–Mn uglova veza za uzorke  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub>.

Atomi	Dužina veze [Å]	Atomi	Ugao veze [°]	Atomi	Ugao veze [°]
<b>Uzorak <math>\alpha</math>-K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub></b>					
Mn–O(1)	1,9166(11)	O(1)–Mn–O(1)	94,55(10)	Mn–O(1)–Mn	95,36(10)
Mn–O(1)	1,9428(8) x 2	O(1)–Mn–O(1)	81,62(6) x 2	Mn–O(2)–Mn	100,10(9)
Mn–O(2)	1,9411(12)	O(1)–Mn–O(2)	91,31(5) x 2	Mn–O(1)–Mn	98,16(8)
Mn–O(2)	1,8543(8) x 2	O(1)–Mn–O(2)	81,99(8) x 2	Mn–O(2)–Mn	129,02(6)
K–O(1)	2,8757(9) x 8	O(1)–Mn–O(2)	90,62(6) x 2		
K–O(2)	3,2801(11) x 4	O(2)–Mn–O(2)	96,00(6) x 2		
		O(2)–Mn–O(2)	100,65(11)		
Atomi	Dužina veze [Å]	Atomi	Ugao veze [°]	Atomi	Ugao veze [°]
<b>Uzorak <math>\alpha</math>-K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub></b>					
Mn–O(1)	1,9331(11)	O(1)–Mn–O(1)	95,36(8)	Mn–O(1)–Mn	94,55(10)
Mn–O(1)	1,9318(8) x 2	O(1)–Mn–O(1)	81,84(8) x 2	Mn–O(2)–Mn	100,65(10)
Mn–O(2)	1,9423(12)	O(1)–Mn–O(2)	90,20(9) x 2	Mn–O(1)–Mn	98,38(8)
Mn–O(2)	1,8632(8) x 2	O(1)–Mn–O(2)	81,74(7) x 2	Mn–O(2)–Mn	129,03(6)
K–O(1)	2,752(2) x 4	O(1)–Mn–O(2)	90,35(8) x 2		
K–O(1)	3,026(2) x 4	O(2)–Mn–O(2)	97,25(9) x 2		
K–O(2)	3,2715(11) x 4	O(2)–Mn–O(2)	100,10(8)		

Standardne devijacije su date u zagradama.

Slično kao i kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića i kod oba  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka primećeno je prisustvo anizotropnog širenja difrakcionih pikova. U oba slučaja bolje utajnjavanje je postignuto kada je anizotropno širenje difrakcionih pikova modelovano linearnom kombinacijom sfernih harmonika (Slika 5.14). Prema mikrostrukturnoj analizi izračunata usrednjena veličina kristalita kod  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka iznosi 19 nm, a kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> iznosi 21 nm. Pretpostavljeni oblik kristalita je dobijen na osnovu izračunatih vrednosti dimenzija kristalita duž različitih  $[hkl]$  pravaca. Ove izračunate vrednosti pokazuju značajno različite vrednosti duž  $[001]$  pravca i pravca normalnih na njega, iz čega se vidi da kristaliti imaju izdužen oblik duž  $[001]$  pravca, isto kao i kod uzorka  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (Slika 5.14). Vidi se da su dimenzije modela kristalita za  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak nešto veće od onih za uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub>, a i na SEM mikrografijama se vidi da su za dimenzije nanoštapića  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka nešto veće od onih za  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak (Slika 5.12). Ova mala razlika može poticati od različitih uslova sinteze. Uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> je dobijen pri sintezi koja se odvijala na 150 °C tokom 8 h, dok je uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> je dobijen pri drugačijoj sintezi koja se odvijala na 180 °C tokom 16 h. Nešto veća temperatura i duplo duže vreme postupka sinteze uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> su

najverovatnije odgovorne za nešto duže i nešto šire nanoštapiće ovog uzorka, jer tokom povećanja dužine trajanja reakcije veličina čestica raste [85].

### 5.2.2. Vibraciona spektroskopija

Kao što je već napomenuto  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> kristališe u tetragonalnoj strukturi holanditnog-tipa koja pripada C<sub>4h</sub> tačkastoj grupi simetrija. U ovoj strukturi manganov jon zauzima specijalan kristalografski položaj 8*h* i ima lokalnu simetriju C<sub>s</sub>, tako da doprinosi ukupnim osnovnim vibracijama sistema i daje devet vibracionih modova (Tabela 5.9). Joni kiseonika takođe zazimaju 8*h* specijalan kristalografski položaj, ali dve neekvivalentne pozicije kao što se vidi iz Tabele 5.7. Zbog toga se reprezentacija dozvoljenih vibracija jona mangana i kiseonika u centru Briluinove zone ( $\Gamma$  tačka) sastoji od sledećih 27 modova:  $6A_g + 3A_u + 6B_g + 3B_u + 3E_g + 6E_u$ , od kojih su 15 parnih modova ramansko aktivni:  $6A_g(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}) + 6B_g(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) + 3E_g(\alpha_{yz} + \alpha_{zx})$ . Neaktivni su B<sub>u</sub> modovi, a nakon oduzimanja akustičnih modova, A<sub>u</sub>+E<sub>u</sub>, broj očekivanih infracrveno aktivnih modova je 7 neparnih modova:  $2A_u(T_z) + 5E_u(T_x, T_y)$ .

**Tabela 5.9**

Mogući vibracioni modovi određeni analizom po faktor grupama za  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> holanditnu strukturu.

Atom	Položaj	Simetrija C <sub>4h</sub>	Doprinos
Mn	8 <i>h</i>	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + 2B_g + B_u + E_g + 2E_u$
O1	8 <i>h</i>	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + 2B_g + B_u + E_g + 2E_u$
O2	8 <i>h</i>	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + 2B_g + B_u + E_g + 2E_u$
K	2 <i>b</i>	C <sub>4h</sub>	$A_u + E_u$
K	4 <i>e</i>	C <sub>4</sub>	$A_g + A_u + E_g + E_u$
Svi vibracioni modovi			$\Gamma = 6A_g + 3A_u + 6B_g + 3B_u + 3E_g + 6E_u + (A_u + E_u) + \{A_g + E_g\}$
Ramansko aktivni modovi			$\Gamma^R = 6A_g + 6B_g + 3E_g + \{A_g + E_g\}$
Infracrveno aktivni modovi			$\Gamma^{IR} = 2A_u + 5E_u + (A_u + E_u)$
Neaktivni modovi			$\Gamma^S = 3B_u$
Akustični modovi			$\Gamma^{AC} = A_u + E_u$

U idealnoj tetragonalnoj holanditnoj strukturi katjoni kalijuma zauzimaju 2*b* specijalan kristalografski položaj, lokalne simetrije C<sub>4h</sub>, i ne doprinose ramanski aktivnim modovima, ali doprinose sa dva infracrveno aktivna moda (A<sub>u</sub>+E<sub>u</sub>). Kada su katjoni kalijuma izmešteni iz specijalnog položaja 2*b* u specijalni položaj 4*e*, lokalne

simetrije  $C_4$ , tada bi vibracije ovih katjona trebale da doprinose i infracrveno aktivnim modovima ( $A_u+E_u$ ) i ramansko aktivnim modovima  $\{A_g+E_g\}$ .

Najznačajniji publikovani rezultati merenja ramanske i infracrvene spektroskopije za  $\alpha$ - $K_xMnO_2$  materijale holanditne strukture [51,128,144–148] predstavljeni su u tabeli 5.10. Prema našem saznanju do sada nije izvršena asignacija izmerenih vibracionih traka i/ili određivanje karakteristika simetrija vibracionih modova. Da bi se ovo učinilo potrebno je ili imati na raspolaganju monokristalne uzorke čiji bi vibracioni spektri bili ispitivani usled različitih polarizacionih uslova ili bi trebalo teorijski odrediti frekvencije vibracionih modova na osnovu dinamičkih proračuna kristalne rešetke. Praktično je teško ili čak nemoguće izmeriti sve predviđene ramanski aktivne modove polikristalnih uzoraka, jer su neki modovi male polarizibilnosti, neke modove nije moguće odrediti zbog preklapanja njihovih traka sa trakama drugih modova, a takođe za  $MnO_2$  materijale generalno važi da su slabo ramanski aktivni [51,128].

**Tabela 5.10**

Položaji karakterističnih traka u ramanskim i infracrvenim spektrima  $\alpha$ - $K_xMnO_2$  holanditne strukture.

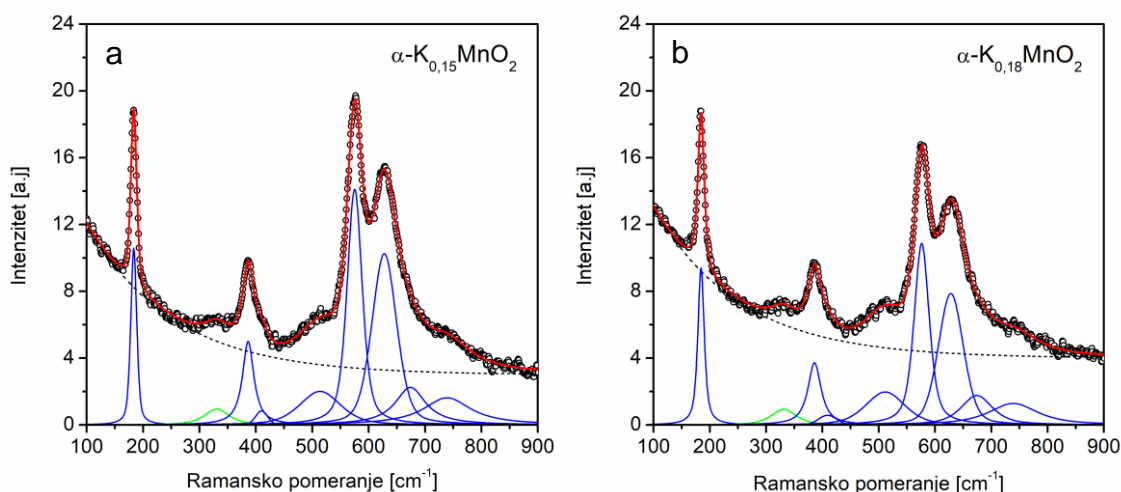
Uzorak	Ramansko pomeranje [ $cm^{-1}$ ]								IC talasni broj [ $cm^{-1}$ ]						Ref.
Prirodni holandit					410	507	586	628	314	392	463	530	579	710	[128]
$\alpha$ - $K_{0,11}(H_3O)_{0,05}MnO_2$	183	330	386	470	512	574	634	753			466	524	593	722	[51]
$\alpha$ - $K_{0,055}MnO_2$	180	330	370	465		562	630	750	310	405	469	529	585	705	[144]
$\alpha$ - $K_{0,13}MnO_2$						578	640				469	526	597	720	[145]
$\alpha$ - $K_{0,14}MnO_2$	183	257	386	470	508	574	626	743							[146]
$\alpha$ - $MnO_2$	181	308	368			575	650								[147]
$\alpha$ - $Mn_{0,98}O_2$	176	328	389		517	580	632	751							[148]

Očekivano je da vibracioni spektri  $\alpha$ - $K_xMnO_2$  jedinjenja budu slični vibracionim spektrima drugih jedinjenja holanditne strukture, kakva su npr. jedinjenja koja pripadaju grupi priderita  $A_x(B,Ti)O_2$ . Kod priderita holanditna struktura je stabilisana tunelnim katjonima  $A$  ( $A$ : K, Na, Ba, Rb, Cs, itd), a osnovne strukturne jedinice su  $TiO_6$  oktaedri, pri čemu katjoni titanijuma mogu biti delimično zamenjeni katjonima  $B$  ( $B$ : Al, Mg, Fe, Zn, Ga, itd). Prideriti takođe kristališu u tetragonalnoj  $I4/m$  ( $C_{4h}^5$ ) prostornoj grupi [149]. Ramanski spektri raznih monokristalnih priderita ispitivani su usled različitih polarizacionih uslova tokom osamdesetih godina prošlog veka i na osnovu ovih eksperimentalnih ispitivanja urađena je eksplicitna asignacija petnaest ramanski

aktivnih modova [150–153]. Smatra se da petnaest izmerenih ramanskih traka u spektralnoj oblasti iznad  $100\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju uglavnom modovima koji potiču od (Ti,B)–O vibracija kristalne rešetke, dok su dodatne ramanske trake izmerene u spektralnoj oblasti ispod  $100\text{ cm}^{-1}$  pripisane vibacionim modovima pokretnih tunelnih katjona A [151,153].

### 5.2.2.1. Ramanska spektroskopija

Na Slici 5.15 prikazni su ramanski spektri ispitivanih  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzoraka, a pozicije registrovanih ramanskih traka su prikazane u Tabeli 5.11. Detaljna ramanska spektroskopska ispitivanja na monokristalima priderita [150–153] poslužile su kao osnova za asignaciju ramanskih traka kod  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ . Za tri ramanske trake registrovane na  $183, 386$  i  $514\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i tri odgovarajuće trake na  $184, 386$  i  $512\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  očekuje se da poseduju  $E_g$  simetriju. Ramanska traka oko  $331\text{ cm}^{-1}$  može biti pripisana dvofononskom modu. Dve ramanske trake na  $410$  i  $674\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i dve odgovarajuće trake na  $409$  i  $674\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  poseduju najverovatnije  $B_g$  simetriju. Za tri registrovane ramanske trake na  $575, 628$  i  $739\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i za tri odgovarajuće trake na  $576, 628$  i  $739\text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$ , očekivana je  $A_g$  simetrija.



**Slika 5.15.** Eksperimentalni (otvoreni crni simboli) i simulirani (crvene linije) ramanski spektri ispitivanog (a)  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i (b)  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorka. Isprekidane crne linije predstavljaju simulirane bazne linije, a u donjem delu slika prikazane su simulirane trake dobijene dekonvolucijom eksperimentalnih ramanskih spektara (plavi i zeleni pikovi).

**Tabela 5.11**

Pozicija i asignacija registrovanih ramanskih traka kod  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> holanditne strukture.

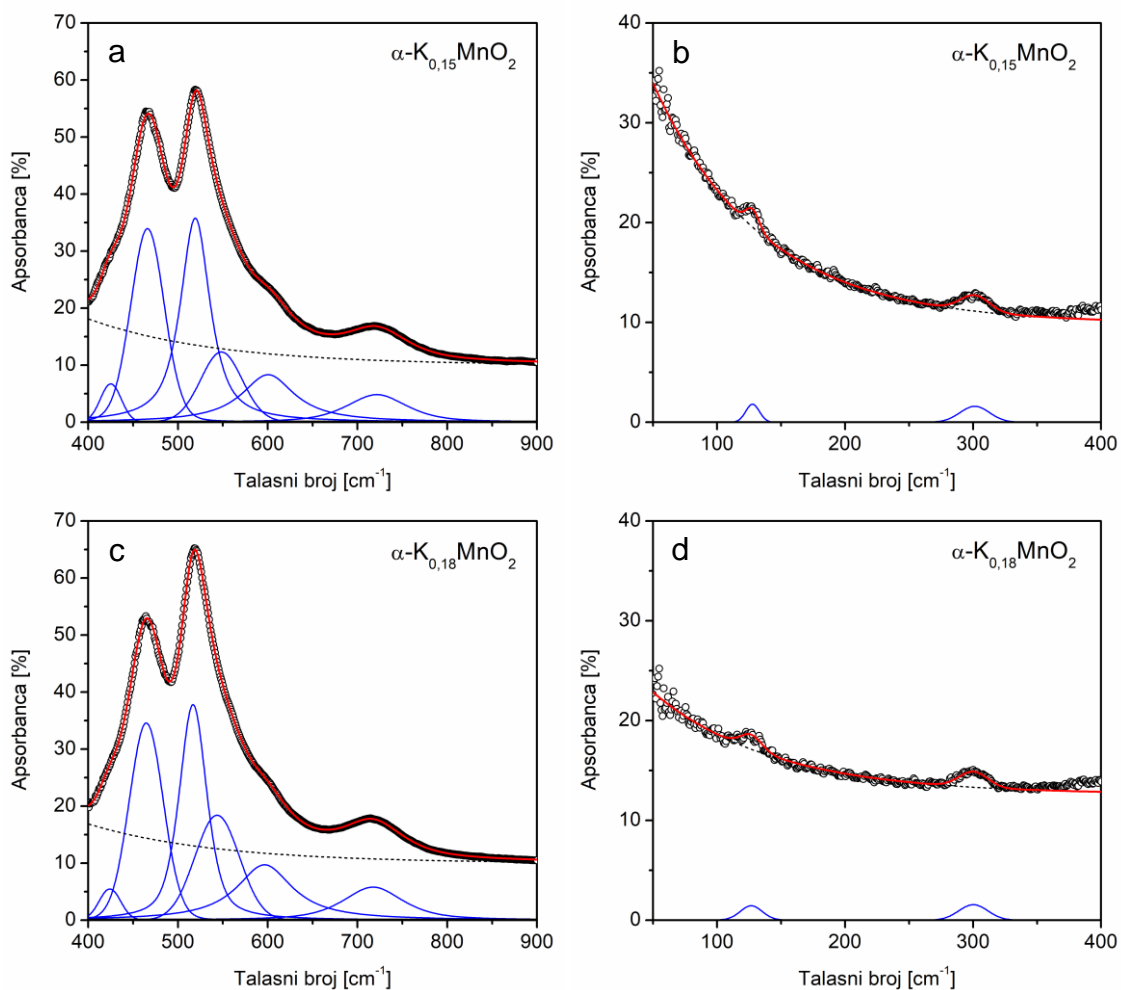
Pozicija [cm <sup>-1</sup> ]	Pozicija [cm <sup>-1</sup> ]	Asignacija
$\alpha$ -K <sub>0,15</sub> MnO <sub>2</sub>	$\alpha$ -K <sub>0,18</sub> MnO <sub>2</sub>	
183	184	$E_g$
331	331	dvofononski
386	386	$E_g$
410	409	$B_g$
514r	512	$E_g$
575	576	$A_g$
628	628	$A_g$
674	674	$B_g$
739	739	$A_g$

Gao i saradnici [51] su ispitivali strukturalna i spektroskopska svojstva nanovlakana  $\alpha$ -K<sub>0,11</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>0,05</sub>MnO<sub>2</sub> i zaključili da ramanska traka koja se javlja na 574 cm<sup>-1</sup> odgovara Mn–O vibracijama duž dvostrukog lanca sačinjenog od MnO<sub>6</sub> oktaedara, dok traka koja se javlja na 634 cm<sup>-1</sup> odgovara Mn–O vibracijama normalnim na dvostruki lanac. Ove trake se kod uzoraka ispitivanih u ovom radu javljaju oko 575–576 cm<sup>-1</sup> i 628 cm<sup>-1</sup> i poseduju  $A_g$  simetriju.

### 5.2.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri ispitivanih uzoraka  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> prikazuju karakteristična svojstva holanditne strukture i prikazani su na Slici 5.16. Dekonvolucijom spektra uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> rekonstruisano je osam infracrvenih traka u srednjoj i dalekoj infracrvenoj oblasti na sledećim pozicijama: 128, 301, 425, 466, 519, 548, 600 i 722 cm<sup>-1</sup>. Za uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> rekonstruisano je isto osam odgovarajućih traka na pozicijama 127, 300, 424, 465, 517, 544, 596 i 717 cm<sup>-1</sup>. Primetno je blago pomeranje infracrvenih traka u spektru  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka, u odnosu na spektar uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub>, ka većim talasnim brojevima što potvrđuje skraćivanje Mn–O veza, kao što se vidi iz izračunatih dužina veza na osnovu utaćnjenih strukturalnih parametara Ritveldovom metodom (Tabela 5.8). Traka na 722 cm<sup>-1</sup> u infracrvenom spektru  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub>, odnosno na 717 cm<sup>-1</sup> u spektru  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub>, odgovara modu istezanja MnO<sub>6</sub> oktaedara duž dvostrukog lanca koji je paralelan  $c$  osi [128], sa očekivanom  $A_u$  simetrijom. Kod ove trake je najveće pomeranje ka većim

talasnim brojevima za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  u odnosu na  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$ , što se može objasniti većim odnosom udela  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  katjona [144]. Kod  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka je manji udeo katjona kalijuma, a samim tim je manji i udeo  $\text{Mn}^{3+}$  katjona, jer udeli ovih katjona u holanditnoj strukturi treba da su jednaki zbog očuvanja elektroneutralnosti sistema.

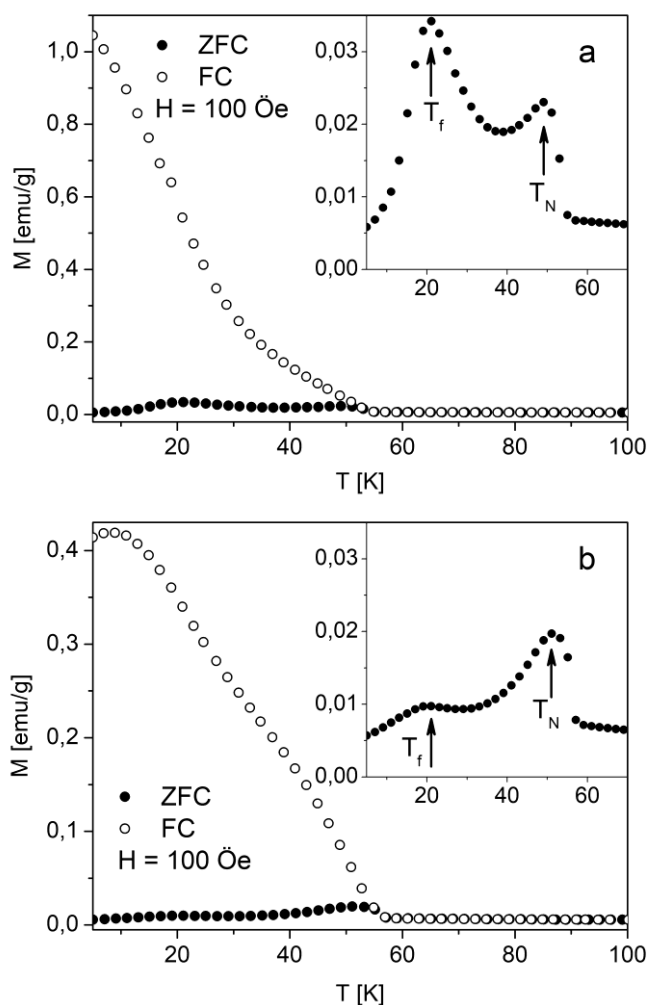


**Slika 5.16.** Eksperimentalni (otvoreni crni simboli) i simulirani (crvene linije) infracrveni spektri ispitivanih uzoraka:  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  u (a) srednjoj i (b) dalekoj infracrvenoj oblasti i  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  u (c) srednjoj i (d) dalekoj infracrvenoj oblasti. Isprekidane crne linije predstavljaju simulirane bazne linije, a u donjem delu slika prikazane su simulirane trake dobijene dekonvolucijom eksperimentalnih infracrvenih spektara (plavi pikovi)

Infracrveni spektri  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzoraka obuhvataju uglavnom Mn–O vibracije kristalne rešetke, osim trake najniže energije registrovane na  $127\text{--}128\text{ cm}^{-1}$ . Ova traka se može pripisati translacijama katjona kalijuma [127] duž holanditnih tunela koji su paralelni  $c$  osi, pri čemu je za ovakve translacije očekivana  $A_u$  simetrija.

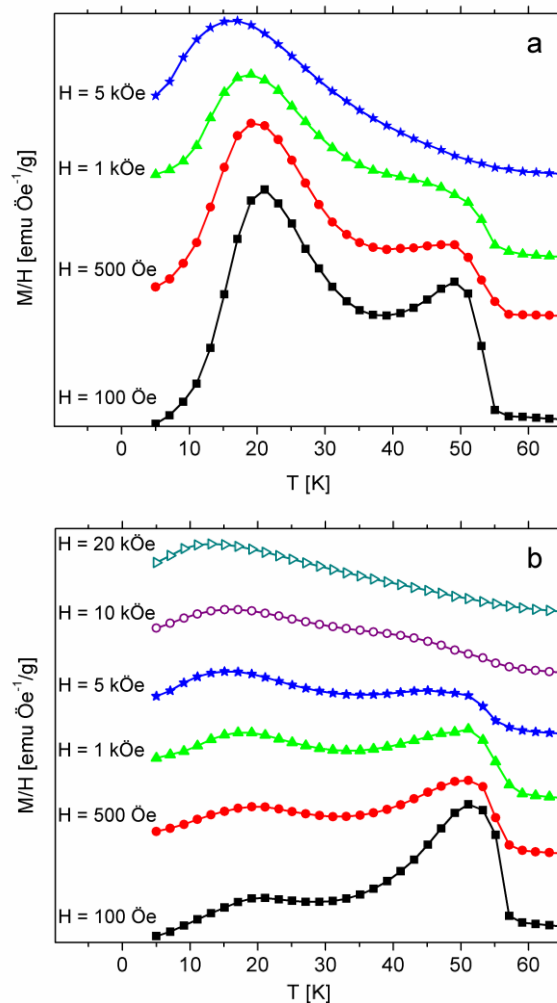
### 5.2.3. Magnetna svojstva

Merenja magnetizacije u funkciji temperature  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka izvedena su u intervalu od 5 do 300 K u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju od 100 Öe, u ZFC i FC režimu (Slika 5.17). Kod oba uzorka javlja se razdvajanje ZFC i FC krive, slično kao kod  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> uzoraka ( $x=0,087$ ; 0,10 i 0,12) u radovima Lua i saradnika [21,22]. Kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub>, razdvajanje ZFC i FC krive javlja se na temperaturi ireverzibilnosti  $T_{irr}=55$  K, a kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> razdvajanje počinje na  $T_{irr}=57$  K. Prilikom snižavanja temperature ispod  $T_{irr}$  kod oba uzorka dolazi do naglog porasta magnetizacije merene u ZFC režimu i pojave maksimuma na temperaturi  $T_N=49$  K za uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub>, a na  $T_N=51$  K za uzorak  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub>. Pojava ovog maksimuma je konzistentna sa prelazom iz paramagnetnog u slabo feromagnetno stanje na temperaturi  $T=52$  K, koje se javlja kod K<sub>0,187</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>MnO<sub>2</sub> holanditne strukture [20].



Slika 5.17. ZFC i FC krive magnetizacije (a)  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i (b)  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka.

Sa povećanjem spoljašnjeg magnetnog polja maksimum magnetizacije merene u ZFC režimu koji se javlja na temperaturi  $T_N$ , postaje širi i iščezava pri spoljašnjem magnetnom polju od 5 kÖe za  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak, a za  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak, ovaj maksimum iščezava pri polju od 20 kÖe (Slika 5.18). Takvo ponašanje maksimuma magnetizacije merene u ZFC režimu na temperaturi  $T_N$  sa povećanjem spoljašnjeg magnetnog polja, ukazuje na pojavu ukošenog antiferomagnetnog uređenja (tj. slabog feromagnetnog uređenja) ispod temperature  $T_N$ . Kako je potrebno jače spoljašnje magnetno polje da bi iščezao maksimum kod  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka, može zaključiti da je ugao ukošenja antiferomagnetno spregnutih spinova veći kod ovog uzorka, nego kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub>.



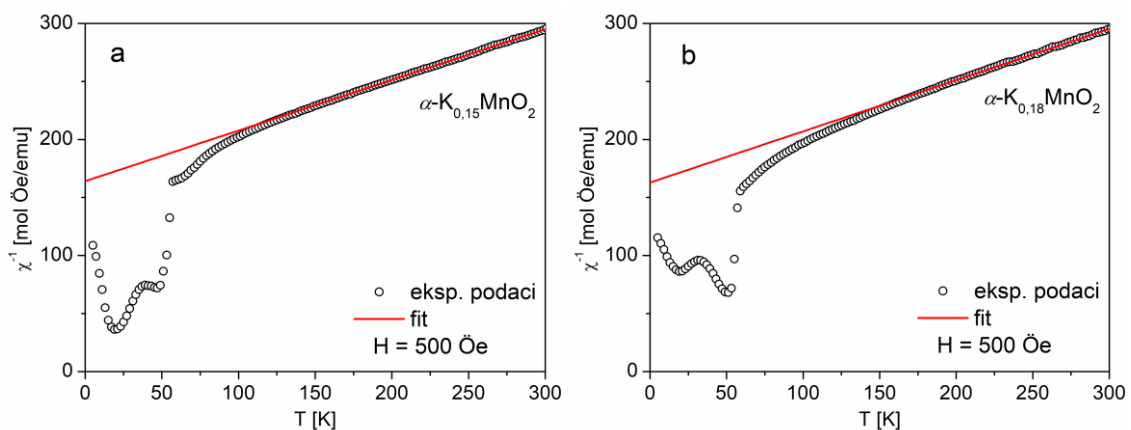
**Slika 5.18.** Temperaturna zavisnost  $M/H$  merena pri različitim spoljašnjim magnetnim poljima za: (a)  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i (b)  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak.

Ispod ovog prvog maksimuma, pri daljem snižavanju temperature, javlja se još jedan maksimum kod magnetizacije merene u ZFC režimu: na temperaturi  $T_f = 21$  K za



uzorak  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i na temperaturi  $T_f=20$  K za uzorak  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  (Slika 5.17). Maksimum koji se javlja na temperaturi  $T_f$  drugačije se ponaša sa povećanjem spoljašnjeg magnetnog polja kao što se vidi na Slici 5.18. Pri povećanju spoljašnjeg magnetnog polja maksimum na temperaturi  $T_f$  postaje širi i pomera se ka nižim temperaturama, što je konzistentno sa prelazom u stanje slično spinskog staklu. Pojava prelaza u stanje spinskog stakla na temperaturi nižoj od temperature na kojoj se javlja dugodometno magnetno uređenje ukazuje da se kod oba  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzorka javlja *reentrant* ponašanje spinskog stakla. Da bi potvrdili ovu pretpostavku rađena su još i merenja AC susceptibilnosti i izotermalne magnetizacije u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja na različitim temperaturama.

U visokotemperaturskom regionu (200–300 K) ispitivana je inverzna molarna magnetna susceptibilnost  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorka merena u ZFC režimu (Slika 5.19). Inverzna molarna magnetna susceptibilnost oba uzorka u skladu je sa Kiri-Vajsovim zakonom. Utačnjavanjem Kiri-Vajsovog zakona, tj. jednačine (5.1), određene su vrednosti Kirijeve konstante  $C$  i Kiri-Vajsove temperature  $\theta$  koje su prikazane u Tabeli 5.12. Vrednost eksperimentalnog efektivnog magnetnog momenta izračunatog na osnovu jednačine (5.2) za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  iznosi  $4,28(2)\mu_B$ , a za  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  iznosi  $4,25(2)\mu_B$ . Ove eksperimentalne vrednosti su veće od efektivnog magnetnog momenta  $\text{Mn}^{4+}$  jona ( $3,87\mu_B$ ), što potvrđuje prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  jona u visokospinskom stanju čiji je efektivni magnetni moment jednak  $\mu_{eff} = 4,90\mu_B$ .



**Slika 5.19.** Izmerene inverzne magnetne susceptibilnosti (otvoreni crni simboli) i izračunate inverzne magnetne susceptibilnosti u temperaturskoj oblasti 200–300 K na osnovu Kiri-Vajsovog zakona (crvene linije) uzorka: (a)  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i (b)  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$ .

Sa druge strane, vrednost efektivnog magnetnog momenta može se izračunati pomoću sledećeg izraza:

$$\mu_{eff}^{calc} = \left\{ \mu_{eff}^2(\text{Mn}^{4+})(1-x) + \mu_{eff}^2(\text{Mn}^{3+})x \right\}^{1/2} \mu_B, \quad (5.4)$$

gde  $x$  označava udeo  $\text{Mn}^{3+}$  jona koji treba da je jednak udelu kalijumovih katjona, kao što je već napomenuto ranije. Vrednosti eksperimentalnih efektivnih magnetnih momenata su veće od vrednosti efektivnih magnetnih momenata izračunatih na osnovu jednačine (5.4), pretpostavljajući stehiometrije uzoraka  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  koje su određene na osnovu Ritveldove analize. Eksperimentalni efektivni magnetni moment za uzorak  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  veći je za oko 6 % od očekivane vrednosti, a za  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorak eksperimentalni efektivni magnetni moment je veći za oko 4 % od očekivane vrednosti (Tabela 5.12).

**Tabela 5.12**

Kirijsve konstante  $C$  i Kiri-Vajsove temperature  $\theta$  dobijene utačnjavanjem jednačine (5.1); izračunati eksperimentalni efektivni magnetni moment  $\mu_{eff}^{exp}$  na osnovu jednačine (5.2); izračunati efektivni magnetni moment  $\mu_{eff}^{calc}$  na osnovu jednačine (5.4); vrednosti koercitivnog polja  $H_C$  i remanentne magnetizacije  $M_R$  na 5 K, za uzorke  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ .

Uzorak	$C$ [emu K/molÖe]	$\theta$ [K]	$\mu_{eff}^{exp}$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_{eff}^{calc}$ [ $\mu_B$ ]	$H_C$ [kÖe]	$M_R$ [emu/g]
$\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$	2,290(7)	-376(7)	4,28(2)	4,04	7,7	1,73
$\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$	2,264(9)	-369(8)	4,25(3)	4,07	6,6	0,97

Standardne devijacije su date u zagradama.

Ovo neslaganje između eksperimentalnih i izračunatih očekivanih vrednosti potiče najverovatnije od većeg udela  $\text{Mn}^{3+}$  jona, nego što je ranije određeno. Kod  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka oko 2/5 tunelnih mesta nije zauzeto jonima kalijuma, ali je moguće da su zauzeta nekim drugim nečistoćama koje EDS analiza ne može da detektuje. A kod  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka takvih tunelnih mesta ima oko četvrtine. Kako su oba uzorka sintetisana hidrotermalnim metodama sinteze moguće je da  $\text{H}_3\text{O}^+$  joni delimično zauzimaju tunelna mesta u holanditnoj strukturi tokom rasta i kristalizacije nanoštapića i na taj način prouzrokuju nastanak dodatnih  $\text{Mn}^{3+}$  jona. Pored prisustva  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona i prisustvo kiseoničnih vakancija može uticati na pojavu  $\text{Mn}^{3+}$  jona, jer svaka kiseonična vakancija prouzrokuje nastanak dva  $\text{Mn}^{3+}$  jona. Na osnovu EDS i Ritveldove analize se ne može sa sigurnošću utvrditi sadržaj kiseonika, a još manje vodonika u strukturi ispitivanih uzoraka, ali indirektno na osnovu magnetnih merenja može se tvrditi da moguće

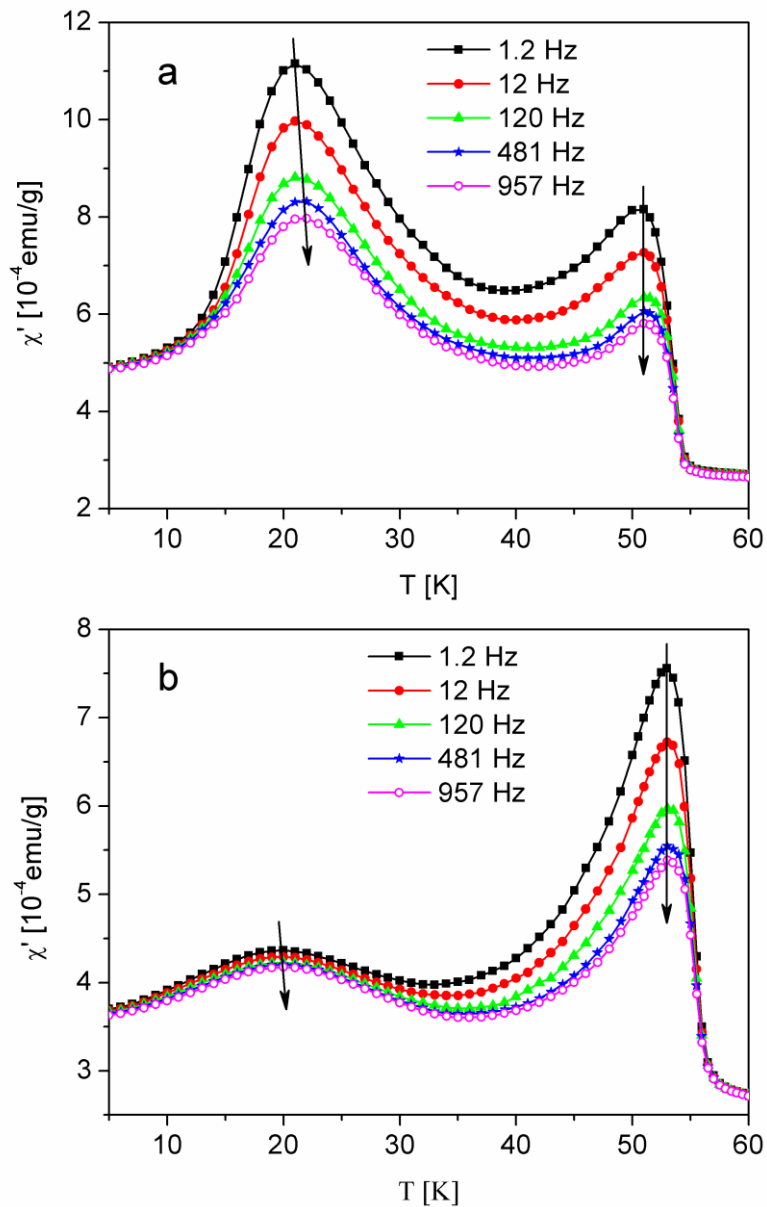
prisustvo  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona i/ili kiseoničnih vakancija dovodi do pojave dodatnih  $\text{Mn}^{3+}$  jona kod  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzoraka.

Negativne Kiri-Vajsove temperature,  $\theta = -376$  K za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i  $\theta = -369$  K za  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorak, ukazuju na jake antiferomagnetne izmenske interakcije Mn magnetnih momenata. Stepen magnetne frustracije kod jedinjenja može se odrediti na osnovu sledećeg odnosa:

$$f = |\theta|/T_f, \quad (5.5)$$

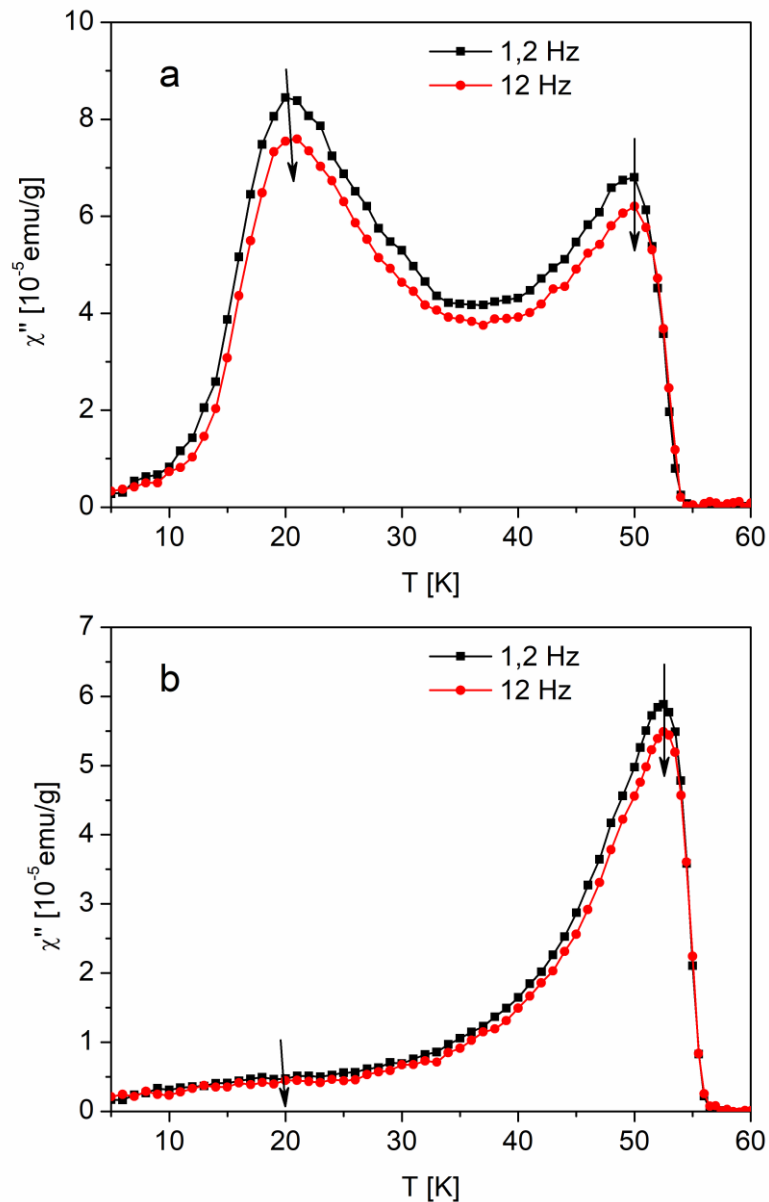
jer se Kiri-Vajsova temperatura  $\theta$  odnosi na antiferomagnetno sprezanje spinova u paramagnetnom stanju, a temperatura  $T_f$  se odnosi na visinu energetske barijere u stanju zamrznutih spinova koje se javlja kod stanja spinskog stakla. Stepen magnetne frustracije za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  iznosi  $f=17,9$  i za uzorak  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  iznosi  $f=18,5$ . Ove vrednosti ukazuju na prisustvo jake frustracije, jer već za  $f > 10$  sistem se smatra jako frustriranim. Magnetna frustracija je jedan od ključnih preduslova za pojavu stanja spinskog stakla. Usled rasporeda magnetnih  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  jona u strukturi nalik cik-cak merdevinama može se javiti magnetna frustracija u slučaju antiferomagnetnih izmenschkih interakcija najbližih suseda.

U cilju daljeg ispitivanja niskotemperaturnskog magnetnog ponašanja  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzoraka urađena su merenja AC susceptibilnosti uzoraka ispod 60 K, u opsegu frekvencija 1–957 Hz (Slika 5.20). Realna komponenta AC susceptibilnosti  $\chi'(v,T)$  pokazuje oštar maksimum na temperaturi oko 51 K za uzorak  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$ , pri čemu se pozicija ovog maksimuma ne menja sa promenom frekvencije oscilujućeg spoljašnjeg magnetnog polja. Sličan maksimum u realnoj komponenti AC susceptibilnosti se javlja i kod uzorka  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$ , ali na nešto većoj temperaturi oko 53 K, pri čemu se isto sa promenom frekvencije oscilujućeg spoljašnjeg magnetnog polja ne menja pozicija ovog maksimuma. Ovo ukazuje da maksimum koji se javlja na 51–53 K odgovara dugodometnom uređenju i povezan je sa prelazom iz paramagnetnog u antiferomagnetno stanje.



**Slika 5.20.** Temperaturna zavisnost realne komponente AC susceptibilnosti merene na nekoliko fiksnih frekvencija uzoraka: (a)  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i (b)  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> (strelice označavaju ponašanje pozicije maksimuma na temperaturama  $T_f$  i  $T_N$  sa porastom frekvencije).

Imaginarna komponenta AC susceptibilnosti  $\chi''(\nu, T)$  takođe pokazuje oštar maksimum oko temperature  $T_N$  (Slika 5.21) što se može povezati sa pojavom spontane magnetizacije na kritičnoj temperaturi [154], što ukazuje da antiferomagnetna komponenta nije kolinearna i da se ispod temperature  $T_N$  javlja ukošeno antiferomagnetno uređenje, kako je već ranije izveden zaključak na osnovu merenja magnetizacije u različitim konstantnim spoljašnjim magnetnim poljima.



**Slika 5.21.** Temperaturna zavisnost imaginarne komponente AC susceptibilnosti merene na 1,2 i 12 Hz: (a)  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i (b)  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka (strelice označavaju ponašanje pozicije maksimuma na temperaturama  $T_f$  i  $T_N$  sa porastom frekvencije).

Ispod temperature  $T_N$ , kod oba  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka, i u realnoj i u imaginarnoj komponenti AC susceptibilnosti javlja se još jedan maksimum (Slike 5.20 i 5.21). Kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> ovaj maksimum se javlja oko 21 K, a kod uzorka  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> maksimum se javlja oko 20 K (Slika 5.20). Na Slici 5.20 vidi se da je pozicija ovog niskotemperaturnog maksimuma  $\chi'(v,T)$  frekventno zavisna i pomera se ka većim temperaturama sa povećanjem frekvencije oscilujućeg spoljašnjeg magnetnog polja.

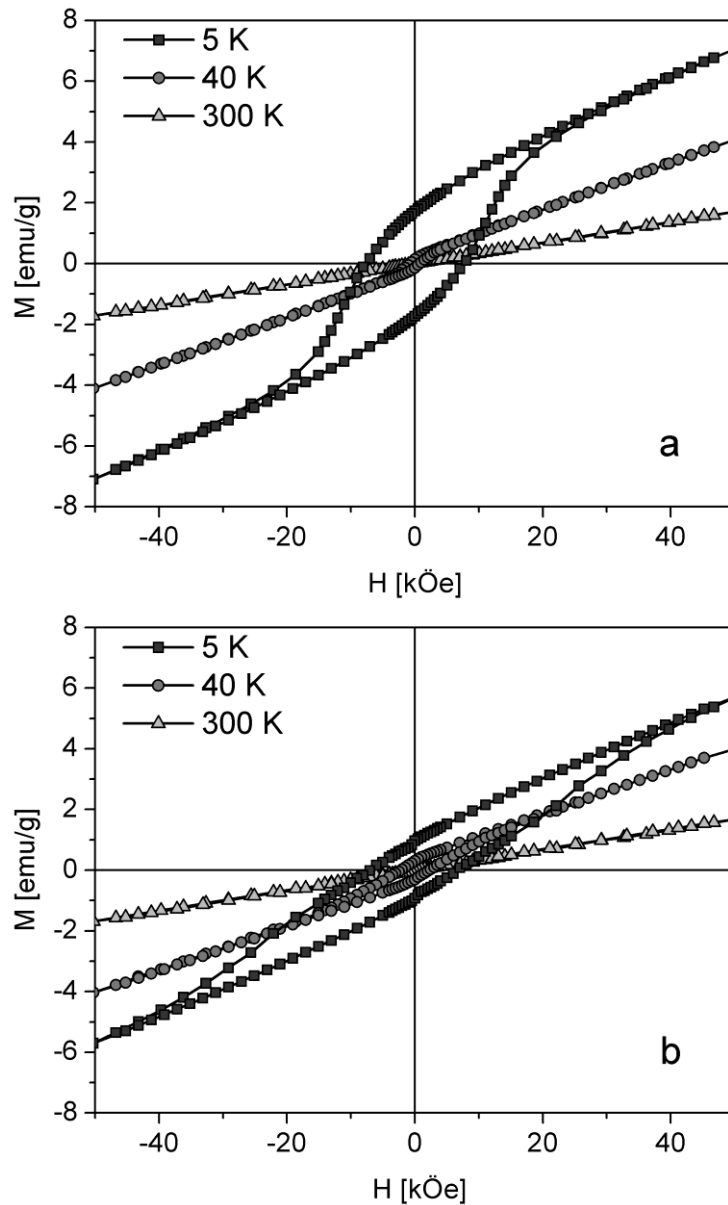
Ovakvo ponašanje je karakteristično za spinska stakla i sisteme slične spinskim staklima.

Frekventni pomeraj maksimuma  $\chi'(v,T)$  karakterističan je za sisteme spinskih stakala i za superparamagnetne sisteme, a na osnovu veličine ovog pomeraja moguće je izvršiti procenu o kakvom sistemu je reč. Faktor relativnog pomeraja maksimuma  $\chi'(v,T)$  definiše se na sledeći način:

$$K = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log v}. \quad (5.6)$$

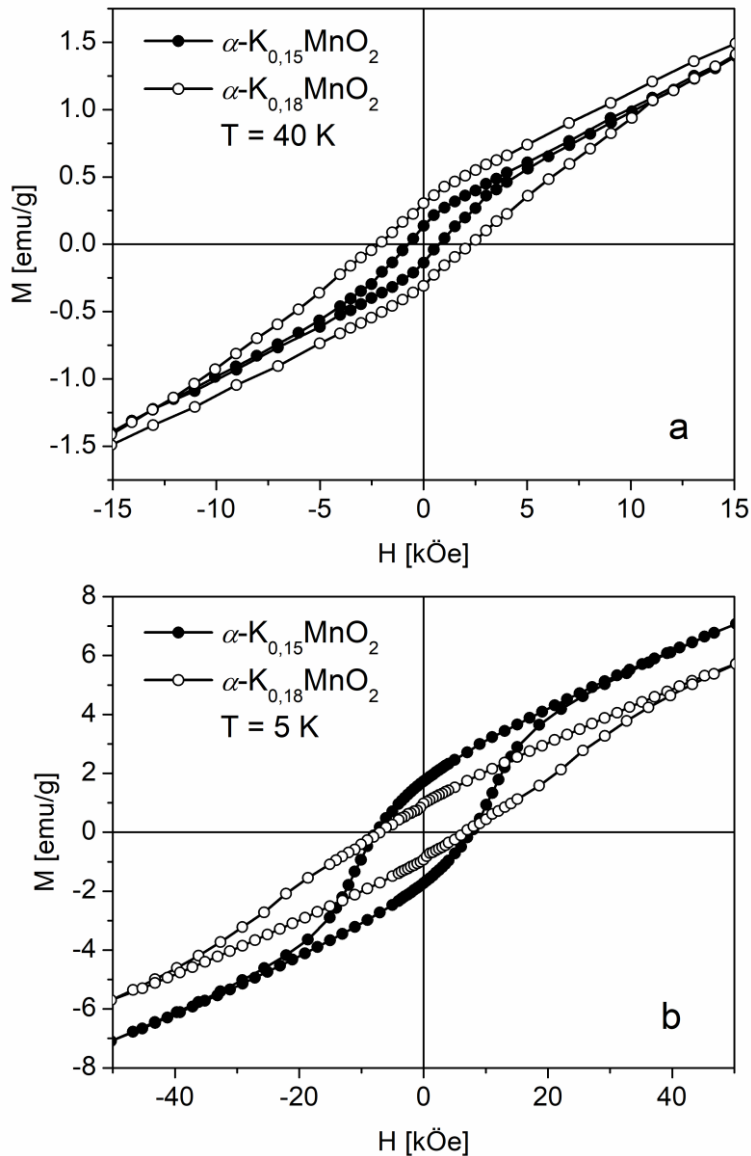
Generalno je prihvaćeno da se kod sistema kanonskih spinskih stakala  $K$  vrednosti kreću u intervalu 0,005–0,01; kod klaster spinskih stakala  $K$  vrednosti se kreću u intervalu 0,03–0,06; dok su vrednosti faktora  $K$  veće od 0,1 karakteristične za superparamagnetne sisteme [155]. Izračunata  $K$  vrednost iznosi 0,0098 za  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak, a za  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak  $K=0,0052$ . Dobijene vrednosti  $K$  faktora pripadaju intervalu sistema kanonskih spinskih stakala.

Izotermalne magnetizacije u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja  $M(H)$  ispitivanih  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> uzoraka merene su na 5, 40 i 300 K (Slika 5.22). Kod oba uzorka magnetizacije na 300 K ne pokazuju histerezis i linearne su, što je tipično paramagnetno ponašanje.  $M(H)$  krive izmerene na 40 K, što je ispod temperature prelaza  $T_N$ , pokazuju mali histerezis u slabijim spoljašnjim magnetnim poljima, u pratnji sa linearnom zavisnosti u jačim spoljašnjim magnetnim poljima. Kod  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka na 40 K, histerezisna petlja se zatvara u spoljašnjem magnetnom polju  $H \approx 13$  kÖe, a veličina koercitivnog polja ove petlje iznosi  $H_C \approx 0,75$  kÖe. Kod  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka histerezis je veći i zatvara se u spoljašnjem magnetnom polju  $H \approx 27$  kÖe, a njegovo koercitivno polje iznosi  $H_C \approx 2,20$  kÖe. Prisutnost magnetnih histerezisa ukazuje na postojanje spontane magnetizacije, što zajedno sa pojavom linearne  $M(H)$  zavisnosti, pri većim vrednostima spoljašnjeg magnetnog polja, ukazuje da se ispod temperature  $T_N$  javlja ukošeno antiferomagnetno uređenje. A na ukošeno antiferomagnetno uređenje ukazivala su i merenja magnetizacije u ZFC režimu u različitim spoljašnjim magnetnim poljima i merenja AC susceptibilnosti.



**Slika 5.22.** Izotermalna magnetizacija  $M(H)$  izmerena na 5, 40 i 300 K: (a)  $\alpha\text{-K}_{0.15}\text{MnO}_2$  i (b)  $\alpha\text{-K}_{0.18}\text{MnO}_2$  uzorka.

Kada se uporede na Slici 5.23, histerezisi oba  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzoraka na 40 K primetno je da su i remanentna magnetizacija i koercitivno polje veći kod  $\alpha\text{-K}_{0.18}\text{MnO}_2$ , nego kod  $\alpha\text{-K}_{0.15}\text{MnO}_2$  uzorka. Ovo opet ukazuje da je ugao ukošenja antiferomagnetno spregnutih spinova veći kod  $\alpha\text{-K}_{0.18}\text{MnO}_2$ , nego kod  $\alpha\text{-K}_{0.15}\text{MnO}_2$  uzorka, što je još jedna potvrda već ranije donetog istog zaključka na osnovu temperaturske zavisnosti magnetizacije merene u ZFC režimu u različitim spoljašnjim magnetnim poljima.



**Slika 5.23.** Izotermalna magnetizacija  $M(H)$   $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  i  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorka merena na (a) na 40 i (b) 5 K.

$M(H)$  krive oba  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  uzorka, izmerene na 5 K, pokazuju veći histerezis nego kod  $M(H)$  krivih izmerenih na 40 K, što se vidi na Slici 5.22, a i na osnovu vrednosti koercitivnog polja i remanentne magnetizacije koje su prikazane u Tabeli 5.12. Kod oba uzorka izotermalna magnetizacija na 5 K ne pokazuje saturaciju, čak ni u spoljašnjem magnetnom polju od 50 kOe. Ovakvo niskotemperatursko ponašanje magnetnog histerezisa je tipično za spinska stakla i slični takvi histerezisi su izmereni kod nekih sličnih materijala holanditne strukture pri niskim temperaturama,  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  za  $x \leq 0,125$  i  $\text{Ba}_{0,135}\text{MnO}_2$  [21,22,118]. U radovima Lua i saradnika [21,22] kod materijala



$\alpha$ - $K_x$ MnO<sub>2</sub> za  $x \leq 0,125$  izmereni su histerezisi značajnih koercitivnosti na 5 K, a kod ovih materijala se javlja i veliko razdvajanje između ZFC i FC krivih magnetizacije, zbog čega su ovi materijali okarakterisani kao sistemi koji se nalaze u stanju spinskog stakla na niskim temperaturama. Takođe, kod Ba<sub>0,135</sub>MnO<sub>2</sub> [118] holanditne strukture izmeren je sličan histerezis na 2 K, a stanje spinskog stakla kod ovog materijala definitivno je potvrđeno na osnovu merenja AC susceptibilnosti.

#### 5.2.4. Neravnotežna dinamika stanja spinskog stakla

U proučavanju neravnotežne dinamike sistema kod kojih se javlja stanje spinskog stakla neophodno je koristiti različite DC i AC eksperimentalne procedure. U memorijskim eksperimentima, magnetizacija  $\alpha$ - $K_x$ MnO<sub>2</sub> uzoraka je merena u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju tokom zagrevanja, a nakon primene ZFC i FC protokola hlađenja. Tokom hlađenja, sistem je “stario” na nekoliko različitih temperatura  $T_w$  tokom različitih vremena čekanja  $t_w$ . Opservirani fenomeni diskutovani su u skladu sa *droplet* modelom koji opisuje dinamiku u kanonskim spinskim staklima. Prema ovom modelu, u “zamrznutoj” fazi spinskog stakla ravnotežna konfiguracija spinova je metastabilna u odnosu na bilo kakvu temperatursku promenu ili promenu u distribuciji izmenskih interakcija, tako da nakon perturbacije sistema promenom temperature ili spoljašnjeg magnetnog polja neophodno dolazi do preuređenja spinova. Ako se sistem ostavi na konstantnoj temperaturi tokom nekog vremena (starenje sistema), proces preuređenja će povećavati korelacionu dužinu spinskog stakla. Takođe, pokazano je da ako se ravnotežna spinska konfiguracija utisne u određenu dužinsku skalu tokom vremena starenja, ova dužinska skala biće očuvana bez obzira na novo utiskivanje na nižim temperaturama. Memorijski efekti, magnetno starenje i spore relaksacije opservirani su u različitim protokolima merenja magnetizacije, u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju, na oba ispitivana uzorka,  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub>, i u skladu su sa predikcijama *droplet* modela za spinska stakla.

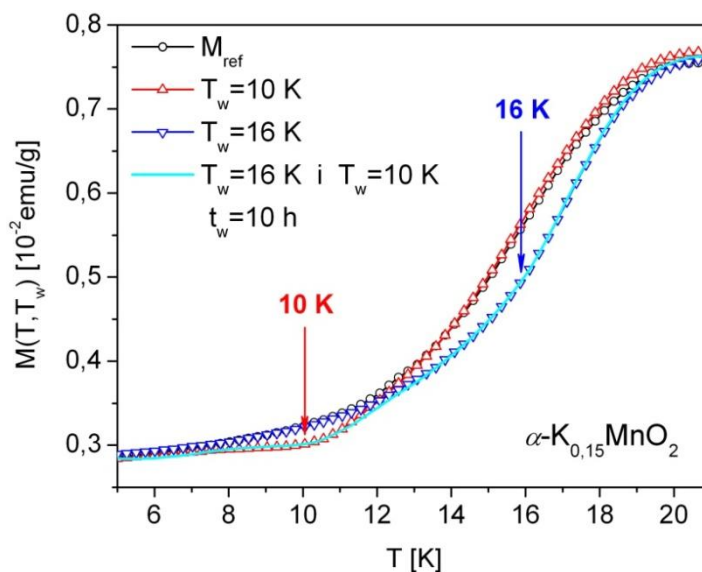
##### 5.2.4.1. ZFC memorijski efekat

Pojava ZFC memorijskog efekta je specifična za sisteme spinskih stakala i sisteme superspinskih stakala. ZFC memorijski efekat izostaje kod superparamagnetnih sistema,

zbog čega se ovaj eksperimentalni protokol često koristi kao nedvosmisleni dokaz postojanja niskotemperaturske kolektivne faze, odnosno neravnotežne spinske dinamike u sistemu.

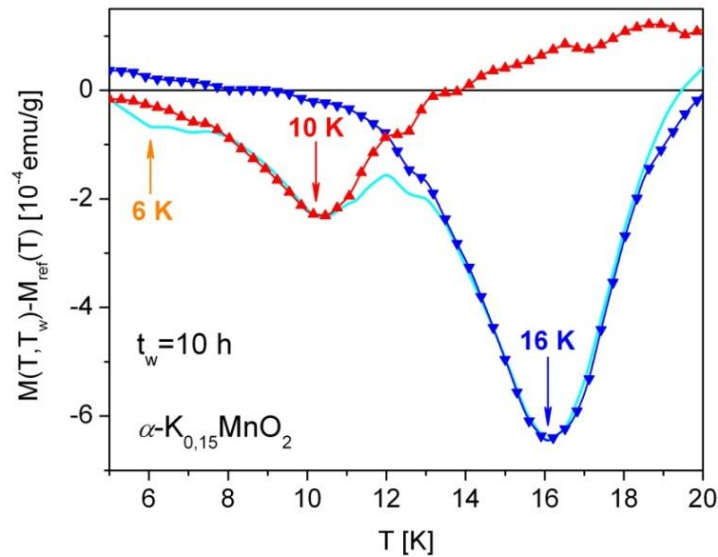
Merenja magnetizacije uzoraka izvedena su nakon hlađenja u nultom spoljašnjem magnetnom polju. Pre svakog merenja, korišćena je *Ultra low field* opcija kako bi se remanentno magnetno polje u superprovodnom magnetu redukovalo na vrednost ispod 0,01 Öe. Tokom protokola snimanja ZFC memorijskih efekata uzorci su hlađeni brzinom 1 K/min bez spoljašnjeg magnetnog polja sa visoke referentne temperature  $T_{ref} = 300$  K do temperatura čekanja  $T_w = 10$  K i 16 K ( $T_w < T_f$ ), gde je hlađenje zaustavljeno tokom vremena čekanja  $t_w = 10$  h. Hlađenje je potom nastavljeno do temperature od 5 K, gde je uspostavljeno spoljašnje magnetno polje od 20 Öe i zatim je merena magnetizacija u funkciji temperature tokom zagrevanja. Magnetno polje u ovom eksperimentu ima funkciju slabe perturbacije i nema uticaj na proces unutrašnjeg uravnoteženja spinske konfiguracije tokom relaksacionog procesa.

Krive  $M(T, T_w)$  za  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak su snimljene sa zaustavljanjem na svakoj od navedenih temperatura  $T_w$ . Takođe, posebno je snimljena i kriva koja uključuje dva uzastopna zaustavljanja na 10 K i 16 K. Sve merene krive prikazane su na Slici 5.24. Referentna kriva  $M_{ref}(T)$  snimljena je primenom istog protokola, samo bez ikakvog zaustavljanja tokom hlađenja.



**Slika 5.24.** ZFC memorijski efekat kod  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka sa pojedinačnim i višestrukim uzastopnim zaustavljanjem.

Krive  $M(T, T_w)$  merene za vreme čekanja  $t_w$  leže ispod referentne krive  $M_{ref}(T)$  u oblasti oko  $T_w$ . U sistemu koji je neperturbovan spoljašnjim magnetnim poljem i zaustavljen na konstantnoj temperaturi  $T_w$  tokom nekog vremena  $t_w$ , neophodno će doći do preuređenja spinske konfiguracije ka ravnotežnoj konfiguraciji za datu temperaturu. Proces preuređenja odigrava se kroz *droplet* ekscitacije, koje uravnotežavaju spinsku konfiguraciju tako što se povećava korelaciona dužina spinskog stakla. Sa povećanjem vremena  $t_w$ , korelisani domeni spinova rastu, dok se sa daljim hlađenjem koje se primenjuje u eksperimentalnom protokolu, ovo uravnoteženo stanje čestičnih momenata zamrzava i ponovo postiže tokom zagrevanja [156,157]. Drugim rečima, sistem pamti stanje koje je sistem dostigao tokom starenja na nekoj temperaturi, odnosno pokazuje memorijski efekat. Memorijski minimum se jasno vidi kada se referentna kriva oduzme od krivih sa čekanjem na 10 K i 16 K (Slika 5.25).

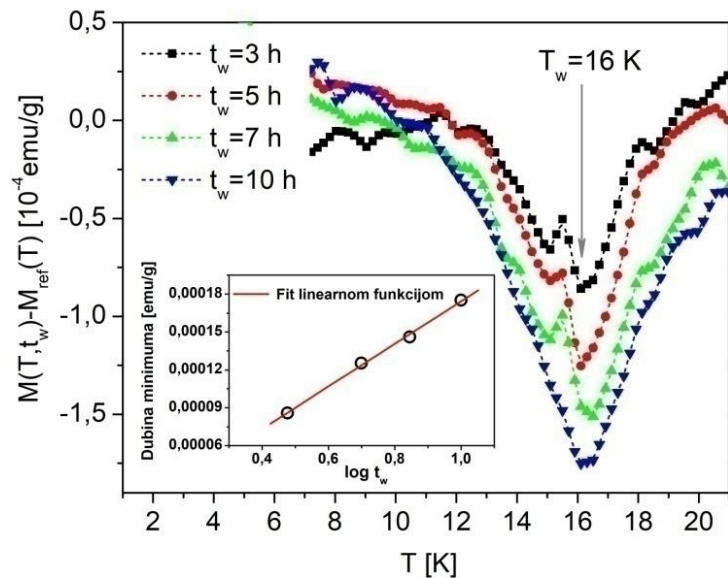


**Slika 5.25.** Razlika  $M(T, T_w) - M_{ref}(T)$  za krive merene na temperaturama  $T_w$  za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorak. Svetlo plavom linijom obeležena je razlika u odnosu na krivu merenu sa tri uzastopna zaustavljanja (16, 10 i 6 K).

Obe krive razlika  $M(T, T_w) - M_{ref}(T)$  pokazuju izraženi memorijski minimum upravo na temperaturi na kojoj je hlađenje zaustavljeno:  $T_w = 10$  K i  $T_w = 16$  K. Dubina memorijskog minimuma se povećava sa porastom temperature čekanja, što je trend zapažen u različitim kanonskim spinskim staklima [158] ali i SSG nanočestičnim sistemima [159]. Memorijski minimumi izračunati na osnovu krive snimljene nakon uzastopnog

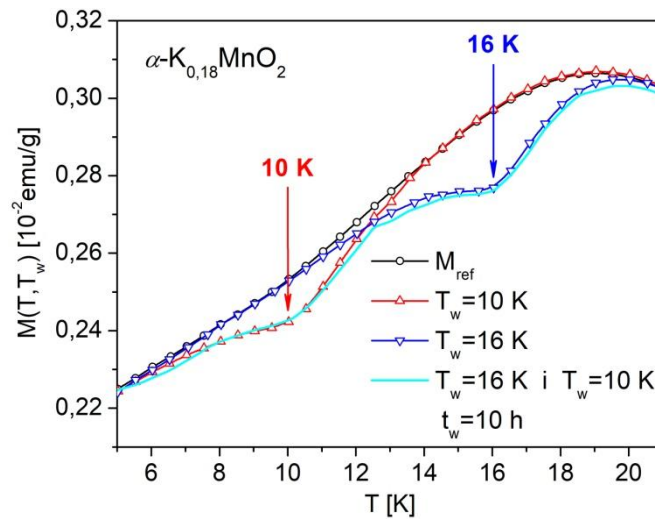
zaustavljanja na 10 K i 16 K tokom hlađenja jednaki su sumi minimuma dobijenih iz procedura merenja sa po jednim zaustavljanjem. Ovo je takođe u skladu sa prethodnim studijama na sistemima spinskih stakala [158,160]. Takođe, ovakvo ponašanje proučavanog  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorka se podudara sa objašnjenjem u okviru *droplet* modela, po kome upisana spinska konfiguracija ostaje nenarušena bez obzira na novo upisivanje na nižim temperaturama.

Memorijski efekat izmeren je primenom iste procedure i za različita vremena čekanja (3, 5, 7 i 10 h), što je prikazano na Slici 5.26. U ovom eksperimentu merenje magnetizacije je izvedeno u spoljašnjem magnetnom polju od 4 Öe. Na Slici 5.26 se vidi da se dubina memorijskog minimuma linearno povećava sa logaritmom vremena čekanja ( $\log t_w$ ), po zakonu rasta domena izvedenim u okviru *droplet* modela [67,69]. Ovakvo ponašanje uočeno je i u slučaju SSG nanočestičnih sistema [158,161].



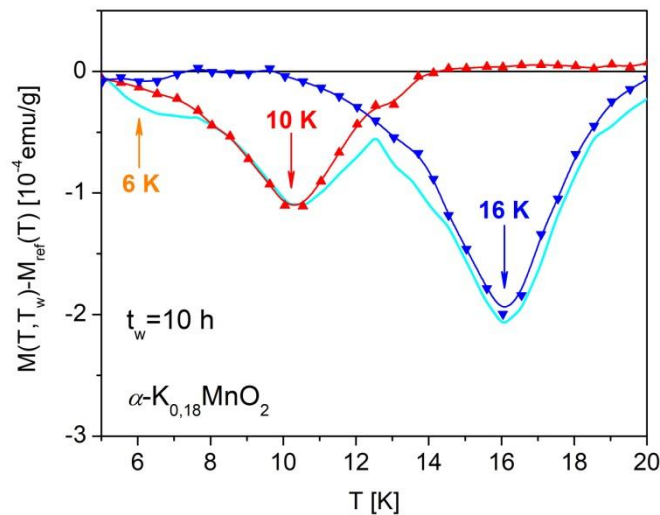
**Slika 5.26.** Temperaturske zavisnosti razlike  $M(T, t_w) - M_{ref}(T)$  merene na  $T_w = 16$  K za različita vremena čekanja  $t_w$ , za  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak. Ubočena slika u donjem levom uglu predstavlja zavisnost dubine minimuma od  $\log t_w$ .

Spinskim staklima slično ponašanje utvrđeno je i za  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak (Slika 5.27). ZFC memorijski efekat meren je korišćenjem procedura sa pojedinačnim i višestrukim zaustavljanjem na  $T_w = 10$  K i 16 K, tokom vremena čekanja  $t_w = 10$  h.

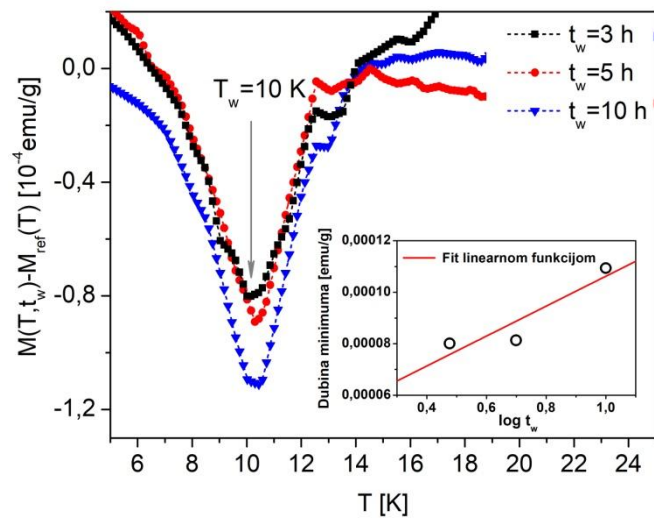


**Slika 5.27.** ZFC memorijski efekat kod  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorka sa pojedinačnim i višestrukim uzastopnim zaustavljanjem.

Isto kao i za  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorak i ovde krive  $M(T, T_w)$  merene za vreme čekanja  $t_w$  leže ispod referentne krive  $M_{ref}(T)$  u oblasti oko  $T_w$ . A na Slici 5.28 se vidi da krive razlika  $M(T, T_w) - M_{ref}(T)$  pokazuju izraženi memorijski minimum na temperaturi na kojoj je hlađenje zaustavljeno:  $T_w = 10$  K i  $T_w = 16$  K. Memorijski efekti mereni za različita vremena čekanja (3, 5 i 10 h) prikazani su na Slici 5.29. Dubina memorijskog minimuma se povećava sa logaritmom vremena čekanja.



**Slika 5.28.** Razlika  $M(T, T_w) - M_{ref}(T)$  za krive merene na temperaturama  $T_w$  za  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorak. Svetlo plavom linijom obeležena je razlika u odnosu na krivu merenu sa tri uzastopna zaustavljanja (16, 10 i 6 K).



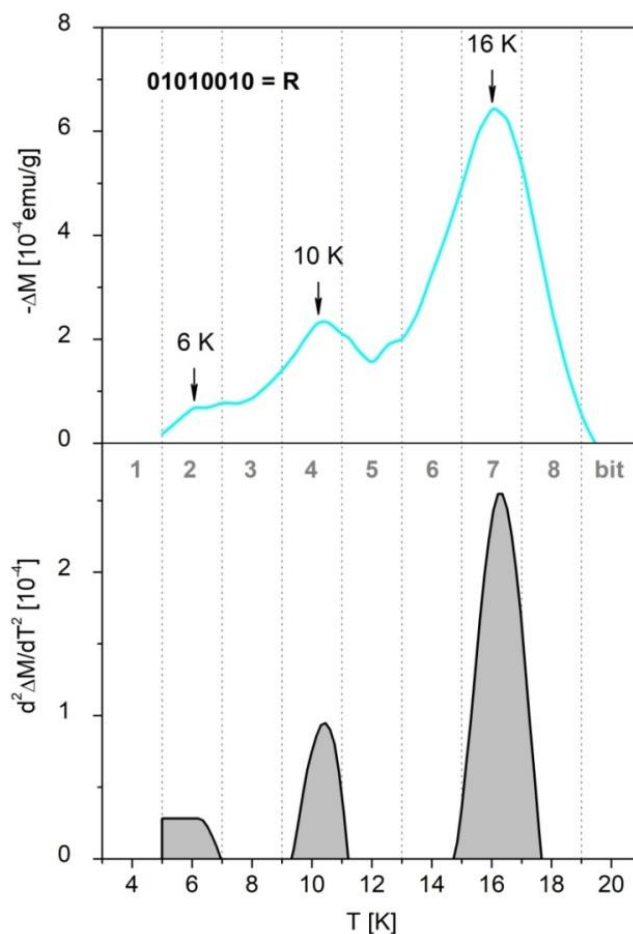
**Slika 5.29.** Temperaturske zavisnosti razlike  $M(T, t_w) - M_{ref}(T)$  merene na  $T_w = 16$  K za različita vremena čekanja  $t_w$ , za  $\alpha$ - $K_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorak. Ubačena slika u donjem desnom uglu predstavlja zavisnost dubine minimuma od  $\log t_w$ .

Na osnovu relativnog širenja memorijskih minimuma moguće je svrstati materijal u određenu klasu spinskih stakala ili materijala koji pokazuju spinskim staklima slično ponašanje. Za oba ispitivana  $\alpha$ - $K_x\text{MnO}_2$  uzorka procenjeno je relativno širenje memorijskih minimuma ( $\Delta T/T_f$ , gde je  $\Delta T$  širina minimuma na njegovoj poluvisini, a  $T_f$  temperatura zamrzavanja) na temperaturama  $T_w$  i ono iznosi približno 18 %, što je značajno veća vrednost od relativnog širenja u atomskim spinskim staklima (5–10 % za Hajzenbergova i Izingova spinska stakla) [162,163]. Vrednosti relativnog širenja memorijskih minimuma publikovanih za SSG sisteme koji se sastoje od nanočestica gusto pakovanih na slučajan način (engleski *randomly closed packed*, RCP) iznose oko 12 % [164], a za SSG sisteme koji se sastoje od izolovanih nanočestica, odnosno nanočestica koje nisu gusto pakovane (engleski *non close packed*, NCP) iznose oko 25 % [162]. S obzirom da postoji inverzna proporcionalnost između koncentracije nanočestica i širine ZFC memorijskog minimuma, može se zaključiti da proučavani  $\alpha$ - $K_x\text{MnO}_2$  sistemi predstavljaju intermedijarni slučaj između NCP i RCP sistema superspinskih stakala, gde se očekuje pojava relaksacionih efekata koji su posledica kolektivnog ponašanja, ali i ponašanja koje je svojstveno izolovanim nanočesticama.

#### 5.2.4.2. Termalni upis digitalne informacije

Kod oba  $\alpha$ - $K_x\text{MnO}_2$  uzorka je pokazano da su memorijski minimumi izmereni nakon višestrukih uzastopnih zaustavljanja na različitim temperaturama jednaki sumi

minimuma na istim tim temperaturama, ali dobijenih iz procedura merenja sa po jednim zaustavljanjem. Ovo se tumači pojavom fenomena u kojem upisana spinska konfiguracija na nekoj temperaturi  $T_w < T_f$  ostaje nenarušena bez obzira na novo upisivanje na nižim temperaturama i upravo ovakav fenomen se može iskoristiti u razvoju termalnih magnetnih memorija. Kod  $\alpha$ - $K_{0,15}MnO_2$  pokazana je mogućnost upisivanja digitalne informacije jednostavnim termalnim postupkom. Primer upisa ASCII karaktera “R” prikazan je slikovito na Slici 5.30, gde je temperaturski interval dostupan za upis (od 3 do 19 K) podeljen na 8 podintervala širine  $\Delta T = 2$  K, tako da se centri tih podintervala nalaze na temperaturama 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 i 18 K. Ako memorijski minimum upisan tokom vremena čekanja od 10 h, izjednačimo sa vrednošću bita od 1, a mesta bez upisa sa 0, čitajući od nižih temperatura ka višim, iz krive sa višestrukim zaustavljanjem na 6, 10 i 16 K dobijamo bajt 01010010 što odgovara ASCII karakteru “R”.

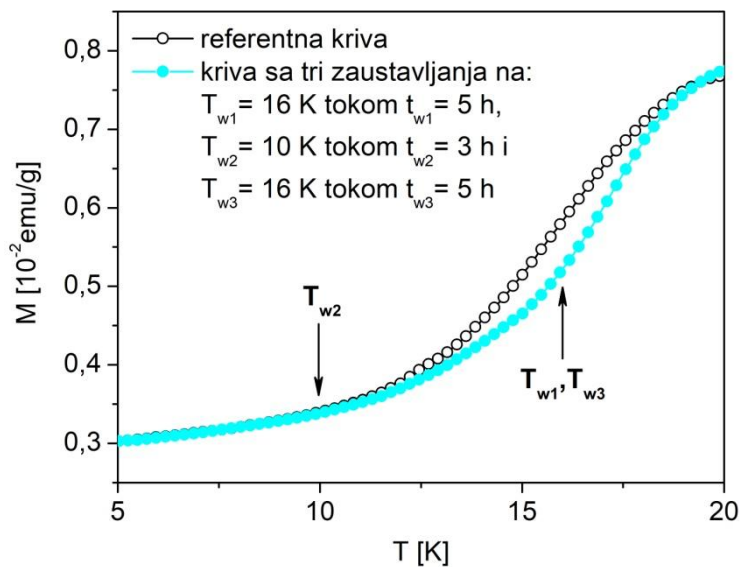


**Slika 5.30.** Termalno upisivanje izabranog ASCII karaktera “R” u  $\alpha$ - $K_{0,15}MnO_2$  uzorak. Gornja slika prikazuje merene  $-\Delta M = M_{ref}(T) - M(T, T_{wi})$  podatke, gde je  $M(T, T_{wi})$  kriva merena sa tri uzastopna zaustavljanja na 6 K, 10 K i 16 K. Donja slika prikazuje drugi izvod  $d^2\Delta M/dT^2$  radi lakšeg uočavanja upisanih digitalnih informacija.

### 5.2.4.3. Efekat podmlađivanja sistema

Termalni upis digitalne informacije u materijalu može biti obrisan primenom pozitivnog temperaturnog ciklusa ispod temperature zamrzavanja  $T_f$ . Takođe, moguće je novo memorisko upisivanje digitalne informacije nakon ovakvog magnetnog brisanja, pri čemu starenje na nižim temperaturama ni na koji način ne utiče na naknadno starenje, odnosno upisivanje, na višim temperaturama.

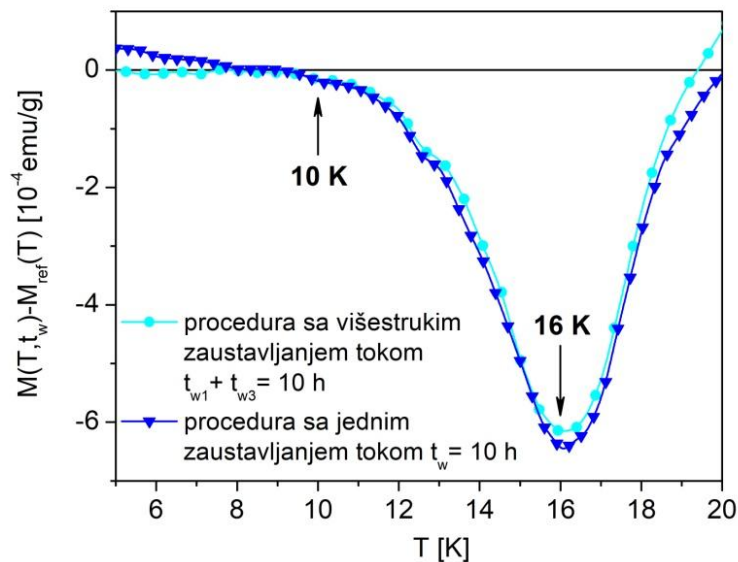
U narednom setu eksperimenata na  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorku demonstrirano je ovo upisivanje i brisanje digitalne informacije. Eksperimentalna procedura podrazumevala je hlađenje uzorka, brzinom od 1 K/min bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja sa visoke referentne temperature  $T_{ref} = 150$  K ( $T_{ref} > 7T_f$ ) do temperature  $T_{w1} = 16$  K, gde je hlađenje zaustavljeno tokom perioda vremena  $t_{w1} = 5$  h. Hlađenje je potom nastavljeno do temperature  $T_{w2} = 10$  K, gde je hlađenje ponovo zaustavljeno tokom perioda vremena  $t_{w2} = 3$  h. U narednom koraku uzorak je zagrejan do  $T_{w3} = 16$  K uz zaustavljanje tokom perioda vremena  $t_{w3} = 5$  h, nakon čega je uzorak ohlađen do 5 K, takođe u nultom spoljašnjem magnetnom polju. U nastavku eksperimenta je uspostavljeno spoljašnje magnetno polje od 20 Oe i merena je magnetizacija u funkciji temperature tokom zagrevanja. Referentna kriva snimljena je pri istim uslovima, ali bez zaustavljanja na  $T_{wi}$ . Obe snimljene krive magnetizacije su prikazane na Slici 5.31.



**Slika 5.31.** Efekat podmlađivanja, odnosno brisanje memorijskog upisa na  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> uzorku kroz procedure sa pozitivnim temperaturnim korakom.



Ukupno vreme starenja sistema na temperaturi od 16 K iznosilo je  $t_{w1} + t_{w3} = 10$  h, odnosno bilo je jednako vremenu čekanja u prethodno pokazanim eksperimentima sa ZFC memorijskim efektom (Slika 5.24 i Slika 5.25). Kako oba eksperimenta pokazuju jednaku dubinu memorijskog minimuma (identičan upis) na 16 K, jasno je da umetnuto čekanje na 10 K ni na koji način nije uticalo na starenje sistema na višoj temperaturi, odnosno na 16 K (Slika 5.32). Takođe, nije moguće uočiti nikakav memorijski upis na 10 K, što ukazuje da je naknadno starenje sistema na 16 K obrisalo efekat starenja sistema na 10 K, tj. može se reći da je primena pozitivnog temperaturskog koraka (ispod temperature  $T_f$ ) izaziva efekat podmlađivanja sistema. Ovakvo memorijsko “brisanje” se može objasniti rušenjem stabilnije magnetne konfiguracije postignute na 10 K (kroz formiranje kvazi-uravnoteženih domena-*dropleta* tokom 3 h) kroz proces termalne reorijentacije spinova na višoj temperaturi, odnosno na 16 K. Da bi došlo do potpunog brisanja upisanog memorijskog minimuma, odnosno da bi se sistem u potpunosti “podmladio”, neophodno je da pozitivan temperaturski korak bude dovoljno velik (u opisanom eksperimentu  $\Delta T = 6$  K), tako da dodata termalna energija prevazilazi energetska barijeru za reorijentaciju spinova unutar *dropleta*.

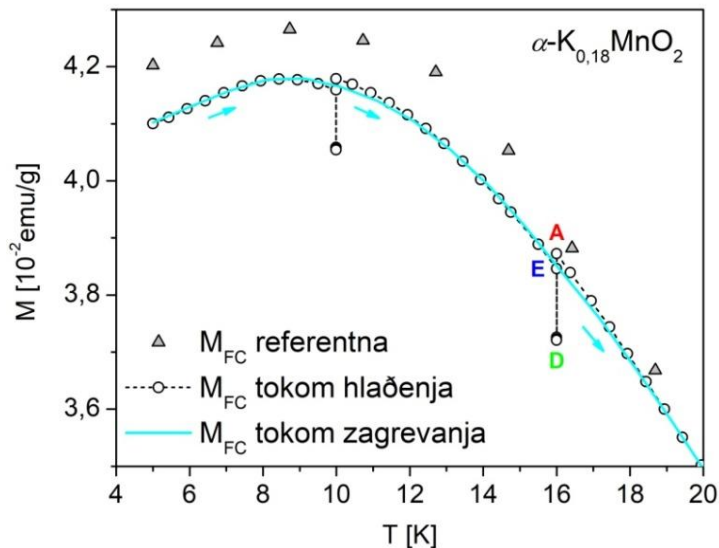


**Slika 5.32.** Poređenje memorijskog minimuma  $\Delta M = M(T, t_w) - M_{ref}(T)$  postignutog u proceduri sa jednim zaustavljanjem na temperaturi  $T_w = 16$  K tokom vremena čekanja  $t_w = 10$  h sa memorijskim minimumom dobijenim u proceduri sa višestrukim zaustavljanjem isto na temperaturi  $T_w = 16$  K tokom zbirnog vremena čekanja  $t_{w1} + t_{w3} = 10$  h, za  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> uzorak.

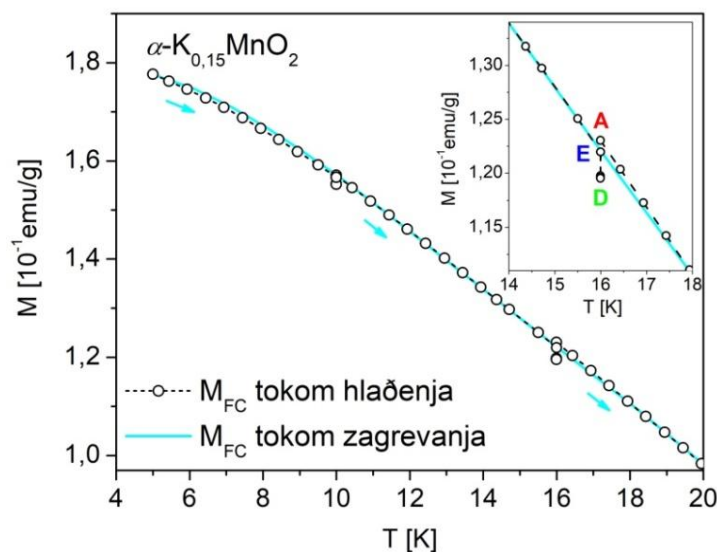
#### 5.2.4.4. FC memorijski efekat

Za razliku od ZFC memorijskog efekta koji je nedvosmisleni pokazatelj SSG ponašanja nanočestičnog sistema, memorijski efekat magnetizacije sniman u režimu hlađenja u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju (FC memorijski efekat) se može opaziti i u superparamagnetnim nanočestičnim sistemima. Neke određene karakteristike merenih krivih FC magnetizacije ipak mogu biti indikacija SSG ponašanja, kao što je konstantnost krive FC magnetizacije na niskim temperaturama i porast krive  $M(T)$  tokom zagrevanja [159,165].

Protokol korišćen pri snimanju FC memorijskog efekta obuhvata nekoliko postupaka: u prvom se uzorak kontinualno hladi sa referentne temperature  $T_{ref} = 293$  K do najniže merne temperature od 5 K, brzinom hlađenja 1 K/min u konstantnom spoljašnjem magnetnom polju od 5 Öe. Tokom ovakvog postupka hlađenja meri se referentna kriva magnetizacije u funkciji temperature  $M_{ref}(T)$  (Slika 5.33). U narednom koraku, temperaturna zavisnost magnetizacije  $M(T)$  se meri tokom hlađenja u istim uslovima, s tim što je hlađenje privremeno zaustavljano na odabranim temperaturama  $T_w = 16$  i 10 K ( $T_w < T_f$ ) tokom vremena čekanja  $t_w$ , kada je spoljašnje magnetno polje ukidano (postavljeno na 0 Öe), a sistem ostavljan da relaksira bez uticaja spoljašnjeg magnetnog polja (Slike 5.33 i 5.34).



**Slika 5.33.** FC memorijski efekat meren na  $\alpha\text{-K}_{0.18}\text{MnO}_2$  uzorku. Otvorenim simbolima prikazane su FC krive magnetizacije snimane tokom hlađenja: referentna kriva (trouglovi) i stepenasta kriva (krugovi) dobijena tokom hlađenja sa zaustavljanjem na  $T_w = 16$  i 10 K tokom vremena  $t_w = 1, 2$  i 3 h. Svetlo plava linija je kriva FC magnetizacije merena tokom zagrevanja.



**Slika 5.34.** FC memorijski efekat meren na  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorku. Otvorenim simbolima prikazana je FC stepenasta kriva magnetizacije snimana tokom hlađenja sa zaustavljanjem na  $T_w = 16$  i  $10$  K tokom vremena  $t_w = 1, 2$  i  $3$  h. Svetlo plava linija je kriva FC magnetizacije merena tokom zagrevanja. Na umetnutoj slici prikazan je uvećan detalj grafika oko temperature  $T_w = 16$  K.

Vrednost magnetizacije je merena na odabranoj temperaturi  $T_w$  (npr. na  $16$  K) čim je sistem tokom hlađenja dostigao ovu temperaturu (tačka A na Slikama 5.33 i 5.34), nakon  $1$  h čekanja, nakon  $2$  h čekanja i nakon  $3$  h čekanja (tačka D na Slikama 5.33 i 5.34). Potom je spoljašnje magnetno polje ponovo uspostavljeno, a procedura hlađenja nastavljana. Neposredno nakon ponovnog uspostavljanja spoljašnjeg magnetnog polja magnetizacija je merena na temperaturi  $T_w$  (tačka E na Slikama 5.33 i 5.34), pre nego što je procedura hlađenja nastavljena. Isti postupak ponovljen je na svakoj od temperatura čekanja  $T_w$ . Nakon dostizanja minimalne temperature od  $5$  K, snimljena je kriva magnetizacije  $M(T)$  prilikom zagrevanja (svetlo plava linija na Slikama 5.33 i 5.34). Zagrevanje uzorka je izvedeno istom brzinom kao i hlađenje ( $1$  K/min) u istom spoljašnjem magnetnom polju ( $5$  Öe).

Poređenjem rezultata merenja, može se zaključiti da je tokom prvog sata čekanja, efekat relaksacije bio izraženiji na  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorku, na obe temperature  $T_w$ . Naime, u  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorku je promena magnetizacije nakon  $1$  h čekanja  $(M_A - M_{1h})/M_A$  bila  $1,1$  % na  $10$  K i  $2,9$  % na  $16$  K, dok je odgovarajuća izmerena promena magnetizacije u  $\alpha\text{-K}_{0,18}\text{MnO}_2$  uzorku iznosila  $2,9$  % na  $10$  K i  $3,8$  % na  $16$  K. Stepenasto ponašanje magnetizacije  $M(T)$  uočeno je kod krivih merenih tokom hlađenja sa privremenim zaustavljanjem i u slučaju krivih snimljenih tokom zagrevanja i javlja se upravo na

temperaturama zaustavljanja  $T_w$ . Visina stepenika krive se povećava sa porastom temperature  $T_w$  što je karakteristično za SSG sisteme [159,165].

Dok se u interpretaciji FC memorijskih efekata u superparamagnetnim sistemima koristi termalni relaksacioni model [166], u slučaju SSG sistema adekvatna interpretacija dobija se u okviru *droplet* modela [68,69]. Ovim modelom je pretpostavljeno da se nakon dovoljno sporog hlađenja do temperature  $T_w < T_f$ , sistem nalazi u kvaziravnotežnom stanju (lokalni minimum slobodne energije) određenom uslovima temperature i spoljašnjeg magnetnog polja. Ako se sistem zadrži tokom vremena  $t$  bez promene uslova temperature i polja, kvaziravnotežno stanje bi se menjalo kroz spor rast korelisanih domena procesom *droplet* ekscitacija, gde se dinamika *dropleta* posmatra se kao termalno aktiviran proces. Tako se pretpostavlja da smer momenta svakog *dropleta* veličine  $L$  može biti obrnut, odnosno *droplet* može biti anihiliran tokom karakterističnog vremena  $\tau_L$  datog Arenijusovim zakonom:

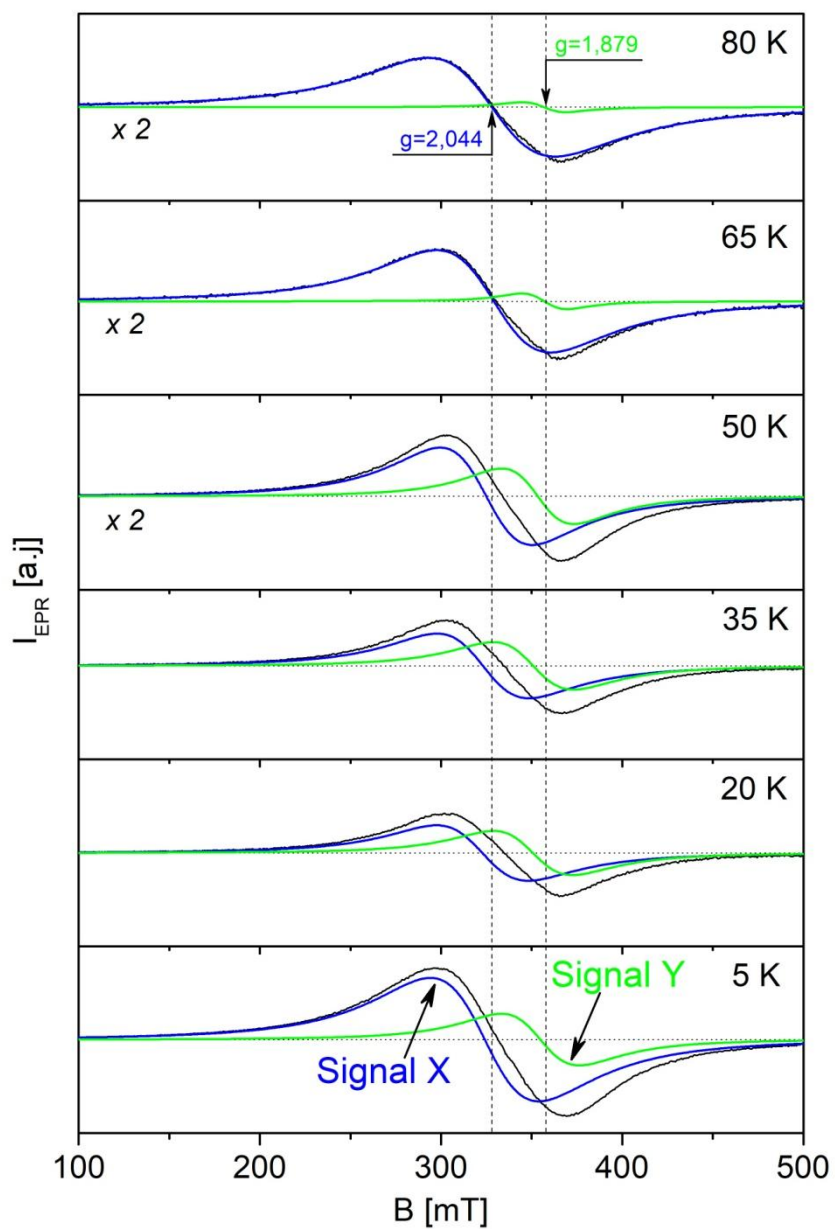
$$\ln\left(\frac{\tau_L}{\tau_0(T)}\right) \sim \frac{B_L}{k_B T}, \quad (5.7)$$

gde je  $B_L$  energetska barijera za anihilaciju *dropleta*. U našem FC eksperimentu, sistem je hlađen u polju od 5 Öe sa sobne temperature do  $T_w = 16$  K (tačka A na Slici 5.33), nakon čega je ukinuto magnetno polje. Naglom promenom polja, odnosno njegovim ukidanjem, kvaziravnotežno stanje sistema je perturbovano, a potom je sistem ostavljen da se relaksira tokom 1, 2 i 3 h. Neposredno nakon ukidanja polja došlo je do naglog pada vrednosti magnetizacije, što ukazuje na gubitak doprinosa magnetizaciji termalno aktiviranih *dropleta*. Tokom čekanja dešava se proces rasta domena korelisanih momenata, tako što se momenti nekih od *dropleta* kroz spor proces aktivacije obrću (proces anihilacije *dropleta*), što se u eksperimentu vidi kao dodatni mali pad ukupne magnetizacije kako se vreme čekanja povećava. Nakon ponovnog uspostavljanja magnetnog polja, magnetizacija  $M$  naglo raste (tačka E) za doprinos termalno aktiviranih *dropleta*, ali ne dostiže tačku A, jer je broj takvih *dropleta* manji od onog koji je postojao pre procesa rasta domena. *Dropletima*, čiji je moment kroz sporu termalnu aktivaciju bio obrnut, je potrebno vreme da uspostave svoje originalno stanje kroz isti spori proces. Međutim, kako je u eksperimentu nastavljeno sa hlađenjem, relaksaciona brzina za ove *droplete* eksponencijalno opada sa temperaturom i samo mali

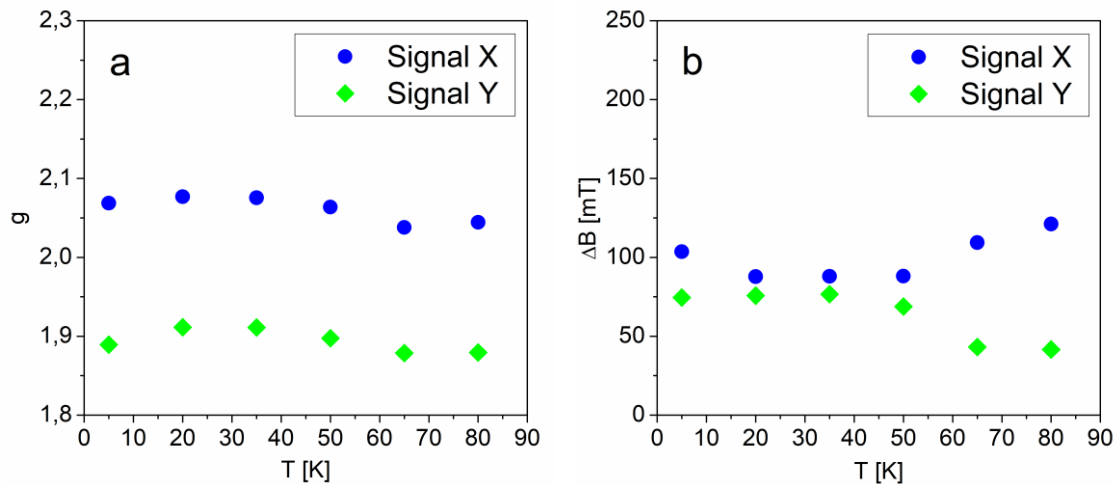
broj ovih *dropleta* će uspeti da obrne svoje momente. Veći deo klastera ostaje zamrznut i ne doprinosi merenoj magnetizaciji. FC magnetizacija snimljena tokom ponovnog zagrevanja ponašaće se u skladu sa istim termalnim relaksacionim mehanizmom. Očigledna razlika između dve krive je samo u okolini temperatura zaustavljanja  $T_w$  gde zamrznuto stanje superspinskih klastera nestaje doprinoseći značajno magnetizaciji merenoj tokom zagrevanja.

### 5.2.5. Elektronska paramagnetna rezonancija

EPR spektri ispitivanog  $\alpha$ - $K_{0,15}MnO_2$  uzorka snimljeni su na različitim temperaturama kao što je prikazano na Slici 5.35. Na osnovu dekonvolucije eksperimentalnih EPR spektara utvrđeno je da se oni sastoje od dve preklapajuće rezonantne linije (dva signala) koje se mogu dobro simulirati prvim izvodom Lorencove funkcije. Ova dva signala se razlikuju međusobno po vrednosti  $g$  faktora i poluširine Lorencove funkcije  $\Delta B$ . Kao što je već ranije napomenuto, Lorencova funkcija dobro opisuje EPR apsorpcionu liniju kada ona potiče od nesparenih spinova u magnetno koncentrovanim sistemima. Radi pogodnosti, simulirani signal sa većim vrednostima  $g$  faktora označen je kao signal X (plava linija na Slici 5.35), a simulirani signal sa manjim vrednostima  $g$  faktora označen je kao signal Y (zelena linija na Slici 5.35). Prisutnost dva signala u EPR spektru  $\alpha$ - $K_{0,15}MnO_2$  uzorka može se objasniti, kao i kod  $\beta$ - $MnO_2$ , postojanjem  $Mn^{4+}$  jona u dva različita lokalna katjonska okruženja. Na osnovu temperaturnih zavisnosti  $g$  faktora i poluširina signala može se zaključiti o kakvim vrstama lokalnih katjonskih okruženja je reč. Vrednosti  $g$  faktora kod signala X kreću se u intervalu 2,038–2,077, a kod signala Y u intervalu 1,879–1,911, pri čemu je temperaturno ponašanje  $g$  faktora kod oba ova signala dosta slično, kao što se vidi na Slici 5.36a. Ipak poluširine ova dva signala se značajno različito ponašaju sa promenom temperature (Slika 5.36b). Poluširina signala X raste iznad 35 K, dok poluširina signala Y opada iznad 50 K.



**Slika 5.35.** Eksperimentalni EPR spektri (crne linije) ispitivanog  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka snimljeni na različitim temperaturama i simulirani signali X i Y (plave i zelene linije) dobijeni dekonvolucijom eksperimentalnih EPR spektara.



**Slika 5.36.** Temperaturna zavisnost utajnavajućih parametara simuliranih signala X i Y ispitivanog  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka: (a)  $g$  faktora i (b) poluširine Lorencove funkcije.

Povećavanje poluširine signala X sa povećanjem temperature iznad 35 K podseća na režim uskog grla kojim je bio okarakterisan jedan od dva EPR signala kod  $\beta\text{-MnO}_2$  uzorka. Režim uskog grla predstavlja drugačiji način relaksacije spina, od  $\text{Mn}^{4+}$  jona preko  $\text{Mn}^{3+}$  jona do rešetke. Takođe je poznato kod  $\alpha\text{-K}_{0,02}\text{Fe}_{0,18}\text{Mn}_{1,16}\text{O}_2$  nanotuba [137] veoma slično ponašanje širine jednog širokog EPR signala sa promenom temperature. Ovaj signal je pripisan regionu mešovite valence mangana  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Osim širokog EPR signala, kod  $\alpha\text{-K}_{0,02}\text{Fe}_{0,18}\text{Mn}_{1,16}\text{O}_2$  nanotuba, prisutan je još i jedan uži signal koji je pripisan regionu u kojem je dominantno prisustvo uglavnom samo  $\text{Mn}^{4+}$  jona. Može se zaključiti da i kod našeg  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka, signal X potiče od  $\text{Mn}^{4+}$  jona koji se nalaze u mešovitom  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  lokalnom katjonskom okruženju. U holanditnoj strukturi ovakvo katjonsko okruženje se javlja u neposrednoj blizini  $\text{K}^+$  tunelnih jona. Sa druge strane, sužavanje signala Y sa porastom temperature iznad 50 K, javlja se zbog dominantnih antiferomagnetnih  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  superizmenskih interakcija kod  $\alpha\text{-K}_{0,15}\text{MnO}_2$  uzorka. Zbog toga se signal Y može pripisati  $\text{Mn}^{4+}$  jonima čije lokalno katjonsko okruženje čine većinski  $\text{Mn}^{4+}$  joni.

## 6. Zaključak

Eksperimentalno istraživanje predstavljeno u okviru ove doktorske disertacije izvedeno je u cilju razumevanja strukturnih i magnetnih svojstava dva polimorfa mangan-dioksida:  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>. Iako mangan-dioksidi imaju veliku potencijalnu primenu u raznim oblastima, sa fundamentalne tačke gledišta mnoge njihove karakteristike nisu razjašnjene. Rezultati dobijeni u ovoj disertaciji značajni su za bolje razumevanje magnetnih karakteristika nanostrukturnih mangan-dioksida koje nisu dovoljno istražene.

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> je sintetisan hidrotermalno redoks reakcijom mangan(II) sulfata sa amonijum persulfatom.  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) je dobijen direktnom hidrotermalnom dekompozicijom kalijum permanganata u kiseloj sredini, a  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B) je sintetisan hidrotermalno reakcijom u kojoj je kalijum permanganat korišćen kao oksidujućii reagent za mangan(II) sulfat. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da svi ispitivani materijali kristališu u obliku nanoštapića. Anizotropna morfologija materijala dodatno je potvrđena mikrostrukturnom karakterizacijom na osnovu merenja rendgenske difrakcije. Primenom rendgenske difrakcije potvrđeno je da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> kristališe u jedinstvenoj fazi rutilnog tipa tetragonalne strukture (prostorna grupa  $P4_2/mnm$ ), a da  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) i  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B) kristališu samo u fazi holanditne tetragonalne strukture (prostorna grupa  $I4/m$ ). Rezultati merenja metodom energetski disperzivne spektrometrije i Ritveldovo strukturno utaćnjavanje utvrdili su da je različita koncentracija kalijumovih katjona u  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) i  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B). Vrednosti za udeo kalijuma  $x$  dobijene na osnovu obe metode su približne i iznose  $x=0,15$  za  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(A) i  $x=0,18$  za  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>(B). Kod  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> je skoro 3/5 tunelnih mesta zauzeto kalijumovim katjonima na specijalnom kristalografskom položaju  $2b$ , dok je kod  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> skoro 3/4 tunelnih mesta zauzeto na specijalnom kristalografskom položaju  $4e$ . Kalijumovi katjoni kod  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> su pomereni iz specijalnog položaja



2*b* u specijalan položaj 4*e* da bi se smanjila odbojna sila između kalijumovih katjona duž tunela.

Na osnovu merenja vibracione spektroskopije dodatno su istraživane strukturne karakteristike ispitivanih materijala. Kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ramanski spektar se sastoji od četiri trake koje su pripisane osnovnim modovima rutilnog  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, i još dve dodatne trake koje potiču od prisustva strukturne neuređenosti i nestehiometrije uzorka na površini nanoštapića. Infracrveni spektar  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> se sastoji od četiri trake koje su pripisane osnovnim modovima:  $E_u^{(1)}$ ,  $E_u^{(2)}$ ,  $A_{2u}$  i  $E_u^{(3)}$ , i još jedne dodatne trake koja potiče od  $A_{2u}$  moda, ali od čestica drugačijeg oblika i/ili veličine. Ramanski spektri  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> sadrže osam traka koje su pripisane osnovnim modovima holanditne strukture. Asignacija ovih modova urađena je po prvi put i to na osnovu poređenja sa ramanskim spektrima monokristala priderita  $A_x(B,Ti)O_2$  koji isto kristališu u holanditnoj strukturi. Sedam registrovanih infracrvenih traka kod  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materijala potiču od Mn–O vibracionih modova holanditne strukture, a jedna traka u dalekoj infracrvenoj oblasti potiče od vibracija katjona kalijuma.

Magnetna merenja u visokotemperaturskoj oblasti su pokazala da je magnetna susceptibilnost svih ispitivanih materijala u skladu sa Kiri-Vajsovom zakonom, što je omogućilo određivanje efektivnog magnetnog momenta i Kiri-Vajsove temperature. Kod svih materijala vrednosti efektivnog magnetnog momenta su veće od očekivanih vrednosti na osnovu njihove stehiometrije, dok velike negativne vrednosti Kiri-Vajsove temperature ukazuju na predominantne antiferomagnetne superizemske interakcije. Niskotemperaturska magnetna merenja potvrđuju da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ima antiferomagnetni prelaz na 93 K. Utvrđeno je da  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> imaju velike vrednosti stepena magnetne frustracije, što ukazuje na prisustvo jake frustracije usled kompeticije ili mešovitosti izmenschkih interakcija, što dovodi do složenijeg niskotemperaturskog ponašanja nego kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Prilikom snižavanja temperature kod  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,18</sub>MnO<sub>2</sub> prvo se javlja prelaz iz paramagnetne faze u fazu ukošenog antiferomagnetika na temperaturi  $T_N$  oko 50 K, a zatim sa daljim snižavanjem temperature sistemi prelaze u stanje spinskog stakla na temperaturi  $T_f$  oko 20 K. Ovakvo *reentrant* ponašanje spinskog stakla potvrđuju i merenja AC susceptibilnosti i merenja izotermalne magnetizacije u funkciji spoljašnjeg magnetnog polja. Postojanje kolektivnog stanja superspinskog stakla na niskim temperaturama kod  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> materijala

pouzdana je potvrđeno kroz merenja ZFC i FC memorijskih efekata. Na primeru materijala  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> pokazano je da je kod njega moguće izvršiti memorijski upis digitalne informacije jednostavnim termalnim postupkom na temperaturama ispod 20 K. Takođe je pokazano i da je moguće brisanje prethodnog memorijskog upisa, jer sistem ispoljava efekat podmlađivanja prilikom zagrevanja materijala u temperaturskom opsegu koji ostaje ispod temperature  $T_f$ .

EPR merenja kod  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> i  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> pokazala su prisustvo dva tipa Mn<sup>4+</sup> jona koji se nalaze u različitom lokalnom katjonskom okruženju. U EPR spektru  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> jedan signal potiče od Mn<sup>4+</sup> jona koji su okruženi uglavnom samo Mn<sup>4+</sup> jonima, pri čemu su u takvim regionima predominantne Mn<sup>4+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup> antiferomagnetne superizemske interakcije. Drugi signal u EPR spektru  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> potiče od Mn<sup>4+</sup> jona oko kojih je mešovito Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> okruženje, a koje se javlja najverovatnije u nestehiometrijskom sloju MnO<sub>2- $\delta$</sub>  na površini nanoštapića. U EPR spektru  $\alpha$ -K<sub>0,15</sub>MnO<sub>2</sub> jedan signal isto potiče od Mn<sup>4+</sup> jona čiji su prvi katjonski susedi uglavnom samo Mn<sup>4+</sup> joni, a drugi signal potiče od lokalnog katjonskog mešovitog Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> okruženja koje se javlja u neposrednoj blizini K<sup>+</sup> katjona.

## 7. Literatura

- [1] J.B. Fernandes, B.D. Desai, V.N.K. Dalal, Manganese dioxide - a review of a battery chemical part I. Chemical syntheses and X-ray diffraction studies of manganese dioxides, *J. Power Sources*. 15 (1985) 209–237.
- [2] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Different crystallographic one-dimensional MnO<sub>2</sub> nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5882–5887.
- [3] M.M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1–71.
- [4] A.M. Hashem, A.M. Abdel-Latif, H.M. Abuzeid, H.M. Abbas, H. Ehrenberg, R.S. Farag, A. Mauger, C.M. Julien, Improvement of the electrochemical performance of nanosized  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> used as cathode material for Li-batteries by Sn-doping, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9669–9674.
- [5] Y. Wang, P. Ding, C. Wang, Fabrication and lithium storage properties of MnO<sub>2</sub> hierarchical hollow cubes, *J. Alloys Compd.* 654 (2016) 273–279.
- [6] R. Zhang, X. Yu, K.-W. Nam, C. Ling, T.S. Arthur, W. Song, A.M. Knapp, S.N. Ehrlich, X.-Q. Yang, M. Matsui,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> as a cathode material for rechargeable Mg batteries, *Electrochem. Commun.* 23 (2012) 110–113.
- [7] X.-Y. Zhang, L.-Q. Han, S. Sun, C.-Y. Wang, M.-M. Chen, MnO<sub>2</sub>/C composite electrodes free of conductive enhancer for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 539–545.
- [8] Q.-H. Zhang, S.-P. Li, S.-Y. Sun, X.-S. Yin, J.-G. Yu, Lithium selective adsorption on 1-D MnO<sub>2</sub> nanostructure ion-sieve, *Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 432–437.
- [9] S. Rasul, S. Suzuki, S. Yamaguchi, M. Miyayama, Manganese oxide octahedral molecular sieves as insertion electrodes for rechargeable Mg batteries, *Electrochim. Acta.* 110 (2013) 247–252.
- [10] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 3447–3454.
- [11] C.-L. O’Young, Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, in: M.L. Ocelli, H.E. Robson (Eds.), *Expand. Clays Other Microporous Solids*, Springer Science & Business Media, New York, 1992: pp. 333–340.
- [12] M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, J.-U. Hoffmann, Incommensurate magnetic structure of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 172401.
- [13] F. Luo, W. Song, C.-H. Yan, Enhanced room temperature magnetoresistance effect in oxygen defective  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> microcrystal, *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006) 337–340.

- [14] B. Tang, G. Wang, L. Zhuo, J. Ge, Novel dandelion-like beta-manganese dioxide microstructures and their magnetic properties., *Nanotechnology*. 17 (2006) 947–951.
- [15] P. Yu, X. Zhang, X. Sun, D. Wang, Y. Ma, One-pot hydrothermal synthesis of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  crystals and their magnetic properties, *J. Phys. Chem. Solids*. 74 (2013) 1626–1631.
- [16] N. Yamamoto, T. Endo, M. Shimada, T. Takada, Single Crystal Growth of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , *Jpn. J. Appl. Phys.* 13 (1974) 723–724.
- [17] P. Strobel, J. Vicat, D.T. Qui, Thermal and Physical Properties of Hollandite-Type  $\text{K}_{1.3}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  and  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , *J. Solid State Chem.* 55 (1984) 67–73.
- [18] S.L. Suib, L.E. Iton, Magnetic Studies Of Manganese Oxide Octahedral Molecular-Sieves - A New Class Of Spin-Glasses, *Chem. Mater.* 6 (1994) 429–433.
- [19] H. Sato, J.-I. Yamaura, T. Enoki, N. Yamamoto, Magnetism and electron transport phenomena of manganese oxide ion exchanger with tunnel structure, *J. Alloys Compd.* 262–263 (1997) 443–449.
- [20] H. Sato, T. Enoki, J.-I. Yamaura, N. Yamamoto, Charge localization and successive magnetic phase transitions of mixed-valence manganese oxides  $\text{K}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , *Phys. Rev. B*. 59 (1999) 12836–12841.
- [21] J. Luo, H.T. Zhu, F. Zhang, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Spin-glass like behavior of  $\text{K}^+$ -containing  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanotubes, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 93925.
- [22] J. Luo, H.T. Zhu, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Tuning Magnetic Properties of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  Nanotubes by  $\text{K}^+$  Doping, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 8782–8786.
- [23] L.-T. Tseng, Y. Lu, H.M. Fan, Y. Wang, X. Luo, T. Liu, P. Munroe, S. Li, J. Yi, Magnetic properties in  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  doped with alkaline elements, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9094.
- [24] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [25] Y. Crespo, A. Andreanov, N. Seriani, Competing antiferromagnetic and spin-glass phases in a hollandite structure, *Phys. Rev. B*. 88 (2013) 14202.
- [26] S. Mandal, A. Andreanov, Y. Crespo, N. Seriani, Incommensurate helical spin ground states on the hollandite lattice, *Phys. Rev. B*. 90 (2014) 104420.
- [27] A. St. John, Crystal structure of manganese dioxide, *Phys. Rev.* 21 (1923) 389.
- [28] A. Ferrari, L'esame rontgenografico, dei reticoli cristallini del fluoruro manganoso e del biossido di manganese, *Rend. Accad. Nazl. Lincei*. 3 (1926) 224–230.
- [29] G. Vaux, H. Bennett, X-Ray Studies on Pyrolusite (Including Polianite) and Psilomelane, *Mineral. Mag.* 24 (1937) 521–526.

- [30] H. Strunz, Beitrag zum Pyrolusitproblem, *Naturwissenschaften*. 31–31 (1943) 89–91.
- [31] W.H. Baur, Rutile-type compounds. V. Refinement of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MgF}_2$ , *Acta Crystallogr. Sect. B*. 32 (1976) 2200–2204.
- [32] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, Powder neutron diffraction study of pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ , *Aust. J. Chem.* 46 (1993) 939–944.
- [33] J.K. Burdett, Electronic control of the geometry of rutile and related structures, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2244–2253.
- [34] W.F. Cole, A.D. Wadsley, A. Walkley, An X-ray diffraction study of manganese dioxide, *Trans. Electrochem. Soc.* 92 (1947) 133.
- [35] A. Byström, A.M. Byström, The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and  $\alpha\text{-MnO}_2$ , *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146–154.
- [36] J.E. Post, R.B. Von Dreele, P.R. Buseck, Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 38 (1982) 1056–1065.
- [37] H. Miura, The crystal structure of hollandite, *Mineral. J.* 13 (1986) 119–129.
- [38] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. Tran Qui, The structure of  $\text{K}_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  and cation ordering in hollandite-type structures, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 42 (1986) 162–167.
- [39] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 25 (1969) 925–946.
- [40] A. Byström, A.M. Byström, The positions of the barium atoms in hollandite, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 469.
- [41] T. Vogt, E. Schweda, C. Wüstefeld, J. Strähle, A.K. Cheetham, Structural analysis of a potassium hollandite  $\text{K}_{1.35}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ , *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 61–68.
- [42] J.E. Post, C.W. Burnham, Modeling tunnel-cation displacements in hollandites using structure-energy calculations, *Am. Mineral.* 71 (1986) 1178–1185.
- [43] O. Tamada, N. Yamamoto, T. Mori, T. Endo, The crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ : the hollandite-type full cationic occupation in a tunnel, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 1–6.
- [44] H. Li, *Synthesis of CMR Manganites and Ordering Phenomena in Complex Transition Metal Oxides*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
- [45] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I. Orbital Degeneracy, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 161 (1937) 220–235.
- [46] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *J. Phys. Chem. Solids*. 10 (1959) 87–98.

- [47] H. Sato, T. Enoki, M. Isobe, Y. Ueda, Transport properties and magnetism of a helically Hund-coupled conductor:  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 3563–3569.
- [48] A. Yoshimori, A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal, *J. Phys. Soc. Japan.* 14 (1959) 807–821.
- [49] M. Regulski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, J.-U. Hoffmann, Short and long range magnetic ordering in  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> -A temperature study, *J. Phys. Soc. Japan.* 73 (2004) 3444–3447.
- [50] E. Cockayne, L. Li, First-principles DFT+U studies of the atomic, electronic, and magnetic structure of alpha-MnO<sub>2</sub> (cryptomelane), *Chem. Phys. Lett.* 544 (2012) 53–58.
- [51] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13134–13140.
- [52] J.A. Mydosh, Disordered magnetism and spin glasses, *J. Magn. Magn. Mater.* 157–158 (1996) 606–610.
- [53] D.H. Ryan, *Recent Progress in Random Magnets*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1992.
- [54] C.A.M. Mulder, A.J. van Duynveldt, J.A. Mydosh, Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 1384–1396.
- [55] L. Lundgren, P. Svedlindh, O. Beckman, Low-field susceptibility measurements on a Au-Fe spin glass, *J. Phys. F Met. Phys.* 12 (1982) 2663–2673.
- [56] P.F. de Châtel, The RKKY interaction in disordered systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 23 (1981) 28–34.
- [57] H. Maletta, W. Felsch, The non-metallic spin glass system (EuSr)S, *J. Phys. Colloq.* 39 (1978) C6-931-C6-933.
- [58] L. Néel, Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99–136.
- [59] W.F. Brown, Thermal fluctuations of a single-domain particle, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1677–1686.
- [60] J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J.P. Jolivet, From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies, *J. Magn. Magn. Mater.* 187 (1998) L139–L144.
- [61] H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, Slow dynamics for spin-glass-like phase of a ferromagnetic fine particle system, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4332–4335.
- [62] E. Vincent, Ageing, Rejuvenation and Memory: The Example of Spin-Glasses, in: M. Henkel, M. Pleimling, R. Sanctuary (Eds.), *Ageing Glas. Transit.*, Springer Berlin Heidelberg, 2007: pp. 7–60.

- [63] J. Dolinšek, M. Feuerbacher, M. Jagodič, Z. Jagličić, M. Heggen, K. Urban, A thermal memory cell, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 43917.
- [64] G. Parisi, Infinite number of order parameters for spin-glasses, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1754–1756.
- [65] G. Parisi, The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1, *J. Phys. A. Math. Gen.* 13 (1980) 1101–1112.
- [66] G. Parisi, Order parameter for spin-glasses, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1946–1948.
- [67] D.S. Fisher, D.A. Huse, Ordered phase of short-range ising spin-glasses, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1601–1604.
- [68] D.S. Fisher, D.A. Huse, Nonequilibrium dynamics of spin glasses, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 373–385.
- [69] D.S. Fisher, D.A. Huse, Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 386–411.
- [70] J. Dolinšek, Z. Jagličić, T.J. Sato, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Spin freezing in icosahedral Tb–Mg–Zn and Tb–Mg–Cd quasicrystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 7981–7996.
- [71] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–166.
- [72] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Q. Zhang, Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers by a hydrothermal method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 182 (2006) 121–127.
- [73] S. Cao, C. Zhao, T. Han, L. Peng, Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of the WO<sub>3</sub> nanofibers, *Mater. Lett.* 169 (2016) 17–20.
- [74] J. Wang, L. Gao, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires, *Solid State Commun.* 132 (2004) 269–271.
- [75] M.A. Othman, N.F. Amat, B.H. Ahmad, J. Rajan, Electrical conductivity characteristic of TiO<sub>2</sub> nanowires from hydrothermal method, *J. Phys. Conf. Ser.* 495 (2014).
- [76] P. Siritwong, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite ZnWO<sub>4</sub> nanorods, *CrystEngComm.* 13 (2011) 1564–1569.
- [77] L. Fan, H. Song, T. Li, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, Y. Lei, X. Bai, T. Wang, Z. Zheng, X. Kong, Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of ZnO nanorods, *J. Lumin.* 122–123 (2007) 819–821.
- [78] J. Gong, W. Zeng, H. Zhang, Hydrothermal synthesis of controlled morphologies of MoO<sub>3</sub> nanobelts and hierarchical structures, *Mater. Lett.* 154 (2015) 170–172.
- [79] Y. Ji, H. Zhang, X. Ma, J. Xu, D. Yang, Single-crystalline SnS<sub>2</sub> nano-belts fabricated by a novel hydrothermal method, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) L661–L665.

- [80] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catal. Today*. 225 (2014) 34–51.
- [81] X. Wang, Y. Li, Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 300–306.
- [82] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process, *Nanotechnology*. 16 (2005) 245–249.
- [83] W.-N. Li, J. Yuan, S. Gomez-Mower, S. Sithambaram, S.L. Suib, Synthesis of single crystal manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS) nanostructures with tunable tunnels and shapes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 3066–3070.
- [84] H. Wang, Z. Lu, D. Qian, Y. Li, W. Zhang, Single-crystal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods: synthesis and electrochemical properties, *Nanotechnology*. 18 (2007) 115616.
- [85] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, Structural and morphological evolution of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods during hydrothermal synthesis, *Nanotechnology*. 20 (2009) 55610.
- [86] J.B. Yang, X.D. Zhou, W.J. James, S.K. Malik, C.S. Wang, Growth and magnetic properties of MnO<sub>2- $\delta$</sub>  nanowire microspheres, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3160–3162.
- [87] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, Reactivity of nanostructured MnO<sub>2</sub> in alkaline medium studied with a micro-cavity electrode: effect of synthesizing temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 424–432.
- [88] J. Luo, H.T. Zhu, H.M. Fan, J.K. Liang, H.L. Shi, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Z.X. Shen, Synthesis of single-crystal tetragonal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12594–12598.
- [89] V.B.R. Boppana, F. Jiao, Nanostructured MnO<sub>2</sub>: an efficient and robust water oxidation catalyst, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8973–8975.
- [90] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer Science & Business Media, New York, 2005.
- [91] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [92] D.B. Wiles, R.A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 149–151.
- [93] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79–83.
- [94] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Translated, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.
- [95] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*. 192 (1993) 55–69.



- [96] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, Line broadening analysis using FullProf: Determination of microstructural properties, *Mater. Sci. Forum.* 443–444 (2004) 123–126.
- [97] T. Balić-Žunić, J. Dohrup, Use of an ellipsoid model for the determination of average crystallite shape and size in polycrystalline samples, *Powder Diffr.* 14 (1999) 203–207.
- [98] M. Järvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 525–531.
- [99] J.G. Platas, J. Rodríguez-Carvajal, Fourier Program - A program for Fourier maps calculations, (2012). <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- [100] P.W. Stephens, Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 281–289.
- [101] A. Khursheed, *Scanning electron microscope optics and spectrometers*, World Scientific, Singapore, 2011.
- [102] W. Zhou, Z.L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer Science & Business Media, New York, 2006.
- [103] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Science & Business Media, New York, 2009.
- [104] A. Antić-Jovanović, *Molekulska spektroskopija: spektrohemijski aspekt*, Četvrto iz, Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju, 2016.
- [105] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2004.
- [106] F.M. Mirabella, ed., *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1993.
- [107] Wikipedia, Attenuated total reflectance, (preuzeto 15.07.2017), [https://en.wikipedia.org/wiki/Attenuated\\_total\\_reflectance](https://en.wikipedia.org/wiki/Attenuated_total_reflectance).
- [108] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2007.
- [109] R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 (2009) 1278–1319.
- [110] M. Mojović, *Karakterizacija slobodnih radikala u membranama biljaka primenom EPR spektroskopije*, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [111] J.A. Weil, J.R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications-Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [112] E. Zhecheva, R. Stoyanova, Effect of allied and alien ions on the EPR spectrum of Mn<sup>4+</sup>-containing lithium-manganese spinel oxides, *Solid State Commun.* 135 (2005) 405–410.

- [113] J. Clarke, A.I. Braginski, eds., *The SQUID Handbook*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [114] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175–1204.
- [115] B.D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, *Phys. Lett.* 1 (1962) 251–253.
- [116] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurements System*, Quantum Design, Inc., San Diego, 1994.
- [117] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications*, *Adv. Mater.* 15 (2003) 353–389.
- [118] J. Yu, S. Tang, L. Wang, Y. Du, Spin-glass-like behavior in hollandite  $\text{Ba}_{1+\delta}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  nanoribbons synthesized by molten-salt method, *Chem. Phys. Lett.* 496 (2010) 117–121.
- [119] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42–55.
- [120] T. Barudžija, V. Kusigerski, N. Cvjetičanin, S. Šorgić, M. Perović, M. Mitrić, Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized  $\beta\text{-MnO}_2$  and  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  nanorods, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 261–270.
- [121] T. Barudžija, N. Cvjetičanin, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, M. Mitrić, Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of  $\beta\text{-MnO}_2$  and  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$  nanorods, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 259–270.
- [122] A.M. Hofmeister, J. Horigan, J.M. Campbell, Infrared spectra of  $\text{GeO}_2$  with the rutile structure and prediction of inactive modes for isostructural compounds, *Am. Mineral.* 75 (1990) 1238–1248.
- [123] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha\text{-}$  and  $\beta\text{-MnO}_2$ , *Anal. Chim. Acta.* 648 (2009) 235–239.
- [124] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric  $\text{SnO}_2$  particles, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1550–1557.
- [125] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Rutile ( $\beta\text{-}$ ) $\text{MnO}_2$  surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1418–1426.
- [126] R. Cai, W. Wang, H. Jiang, L. Shi, B. He, S. Wei, Effects of size and microstructures on infrared spectra of pyrolusites, *Chinese J. Chem. Phys.* 24 (2011) 181–188.
- [127] R.M. Potter, G.R. Rossman, The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy, *Am. Mineral.* 64 (1979) 1199–1218.
- [128] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures, *Spectrochim. Acta Part A.* 60 (2004) 689–700.

- [129] O. Nilsen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*. 444 (2003) 44–51.
- [130] W. Tang, X. Yang, Z. Liu, K. Ooi, Preparation of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanocrystal/acetylene black composites for lithium batteries, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2989–2995.
- [131] J.B. Fernandes, B. Desai, V.N. Kamat Dalal, Studies on chemically precipitated Mn(IV) oxides—I, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 309–315.
- [132] M. Ocaña, V. Fornés, J.V.G. Ramos, C.J. Serna, Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 364–372.
- [133] M. Ocaña, C.J. Serna, Variations of the infrared powder spectra of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> (rutile) with polarization, *Spectrochim. Acta Part A*. 47 (1991) 765–774.
- [134] N. Ohama, Y. Hamaguchi, Determination of the exchange integrals in  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, *J. Phys. Soc. Japan*. 30 (1971) 1311–1318.
- [135] M.V. Ananth, K. Dakshinamurthi, Electron paramagnetic resonance in pyrolusite and cryptomelane manganese dioxides, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 517–520.
- [136] M. Kakazey, N. Ivanova, Y. Boldurev, S. Ivanov, G. Sokolsky, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. Vlasova, Electron paramagnetic resonance in MnO<sub>2</sub> powders and comparative estimation of electric characteristics of power sources based on them in the MnO<sub>2</sub>–Zn system, *J. Power Sources*. 114 (2003) 170–175.
- [137] P. Umek, A. Gloter, M. Pregelj, R. Dominko, M. Jagodič, Z. Jagličić, A. Zimina, M. Brzhezinskaya, A. Potočnik, C. Filipič, A. Levstik, D. Arčon, Synthesis of 3D hierarchical self-assembled microstructures formed from  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotubes and their conducting and magnetic properties, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 14798–14803.
- [138] K. Selvakumar, S.M. Senthil Kumar, R. Thangamuthu, G. Kruthika, P. Murugan, Development of shape-engineered  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21024–21036.
- [139] M. Tsuji, Y. Tanaka, Spectroscopic study of a cryptomelane-type manganic acid exchanged by divalent transition-metal cations, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 108–114.
- [140] R. Stoyanova, M. Gorova, E. Zhecheva, EPR of Mn<sup>4+</sup> in spinels Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> with 0 ≤ x ≤ 0.1, *J. Phys. Chem. Solids*. 61 (2000) 609–614.
- [141] J. Krzystek, J.-H. Park, M.W. Meisel, M.A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telsler, EPR spectra from “EPR-silent” species: High-frequency and high-field EPR spectroscopy of pseudotetrahedral complexes of nickel(II), *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4478–4487.
- [142] S.E. Barnes, Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals, *Adv. Phys.* 30 (1981) 801–938.
- [143] T.S. Altshuler, I.A. Garifullin, E.G. Kharakhashyan, G.G. Khaliullin, B.I. Kochelaev, Korringa Relaxation Rate of Exchange-Coupled Localized Moments in Metals, *Phys. Status Solidi*. 98 (1980) K85–K88.

- [144] A.M. Hashem, H.M. Abuzeid, A.E. Abdel-Ghany, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, SnO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub> composite powders and their electrochemical properties, *J. Power Sources*. 202 (2012) 291–298.
- [145] C.H. Chen, E.C. Njagi, S.Y. Chen, D.T. Horvath, L. Xu, A. Morey, C. Mackin, R. Joesten, S.L. Suib, Structural distortion of molybdenum-doped manganese oxide octahedral molecular sieves for enhanced catalytic performance, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 10163–10171.
- [146] V.P. Santos, O.S.G.P. Soares, J.J.W. Bakker, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J. Gascon, F. Kapteijn, J.L. Figueiredo, Structural and chemical disorder of cryptomelane promoted by alkali doping: Influence on catalytic properties, *J. Catal.* 293 (2012) 165–174.
- [147] T. Cetinkaya, U. Tocoglu, M. Uysal, M.O. Guler, H. Akbulut, A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires, *Microelectron. Eng.* 126 (2014) 54–59.
- [148] S. Cheng, L. Yang, D. Chen, X. Ji, Z. Jiang, D. Ding, M. Liu, Phase evolution of an alpha MnO<sub>2</sub>-based electrode for pseudo-capacitors probed by in operando Raman spectroscopy, *Nano Energy*. 9 (2014) 161–167.
- [149] W. Sinclair, G.M. McLaughlin, Structure refinement of priderite, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 38 (1982) 245–246.
- [150] T. Ohsaka, Y. Fujiki, Raman spectra in hollandite type compounds K<sub>1.6</sub>Mg<sub>0.8</sub>Ti<sub>7.2</sub>O<sub>16</sub> and K<sub>1.6</sub>Al<sub>1.6</sub>Ti<sub>6.4</sub>O<sub>16</sub>, *Solid State Commun.* 44 (1982) 1325–1327.
- [151] M. Ishii, Y. Fujiki, T. Ohsaka, Raman scattering in one-dimensional ionic conductors Rb-priderites, *Solid State Commun.* 55 (1985) 1123–1126.
- [152] B. Alzyab, C.H. Perry, J.B. Sokoloff, The effect of incommensurability on the phonon modes in the one-dimensional superionic conductor K-hollandite, *Solid State Ionics*. 17 (1985) 47–55.
- [153] M. Ishii, Y. Fujiki, T. Ohsaka, Raman scattering studies of the one-dimensional ionic conductors K-B-priderites (B=Zn, Ga) and potassium gallotitanogallate, *Solid State Ionics*. 40/41 (1990) 150–153.
- [154] C.J. O'Connor, *Research Frontiers in Magnetochemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1993.
- [155] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, 1993.
- [156] R. Mathieu, P.E. Jönsson, P. Nordblad, H.A. Katori, A. Ito, Memory and chaos in an Ising spin glass, *Phys. Rev. B*. 65 (2001) 12411.
- [157] L. Berthier, J.-P. Bouchaud, Geometrical aspects of aging and rejuvenation in the Ising spin glass: A numerical study, *Phys. Rev. B*. 66 (2002) 54404.
- [158] P.E. Jönsson, R. Mathieu, P. Nordblad, H. Yoshino, H.A. Katori, A. Ito, Nonequilibrium dynamics of spin glasses: Examination of the ghost domain scenario, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 174402.

- [159] M. Suzuki, S.I. Fullem, I.S. Suzuki, L. Wang, C.-J. Zhong, Observation of superspin-glass behavior in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 24418.
- [160] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad, O. Beckman, Dynamics of the Relaxation-Time Spectrum in a CuMn Spin-Glass, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 911–914.
- [161] M. Perovic, A. Mrakovic, V. Kusigerski, J. Blanusa, V. Spasojevic, Spin-glass dynamics in interacting nanoparticle system La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> obtained by mechanochemical milling, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 6805–6811.
- [162] P.E. Jönsson, H. Yoshino, H. Mamiya, H. Takayama, Absence of strong rejuvenation in a superspin glass, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 104404.
- [163] M. Östh, D. Herisson, P. Nordblad, J.A. De Toro, J.M. Riveiro, Ageing and memory effects in a mechanically alloyed nanoparticle system, *J. Magn. Magn. Mater.* 313 (2007) 373–377.
- [164] J.A. De Toro, S.S. Lee, D. Salazar, J.L. Cheong, P.S. Normile, P. Muñoz, J.M. Riveiro, M. Hillenkamp, F. Tournus, A. Tamion, P. Nordblad, A nanoparticle replica of the spin-glass state, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 183104.
- [165] M. Sasaki, P.E. Jönsson, H. Takayama, H. Mamiya, Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 104405.
- [166] R.K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X.X. Zhang, Memory effects in a nanoparticle system: Low-field magnetization and ac susceptibility measurements, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 14416.

## Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije

*Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21a)*

1. Tanja Barudžija, Vladan Kusigerski, Nikola Cvjetićanin, Saša Šorgić, Marija Perović, Miodrag Mitrić, Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> nanorods, Journal of Alloys and Compounds 665 (2016) 261-270,  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.024>
2. Tanja Barudžija, Nikola Cvjetićanin, Danica Bajuk-Bogdanović, Miloš Mojović, Miodrag Mitrić, Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> nanorods, Journal of Alloys and Compounds 728 (2017) 259-270,  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.015>

## **Biografija autora**

Tanja Barudžija (devojački Džomić) rođena je 14.10.1979. godine u Sarajevu, Republika Bosna i Hercegovina. Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, smer diplomirani fizičar, upisala je 1998/1999. godine. Diplomirala je 2005. godine sa prosečnom ocenom 9,15 u toku studija, odbranivši diplomski rad pod nazivom “Strukturno istraživanje novosintetizovanog polikristalnog kompleksa gvožđe(II)-fumarata”. Školske 2005/2006. godine upisala je magistarske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2010/2011. godine. Februara 2006. godine zaposlila se na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom sadu, na projektu pod nazivom: “Sinteza nanoprahova i dobijanje nanokompozita za primenu u novim tehnologijama”. Februara 2007. godine prešla je na projekat pod nazivom: “Strukturne i magnetne osobine nanočestičnih i polikristalnih oksida retkih zemalja i 3d metala” i zaposlila se u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”, u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije. I dalje je zaposlena u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”, a trenutno radi na projektu pod nazivom: “Magnetni i radionuklidima obeleženi nanostrukturni materijali za primene u medicini”. U svom dosadašnjem radu Tanja Barudžija ima 14 radova objavljenih u međunarodnim časopisima.

## Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Tanja Barudžija

Broj indeksa 310/10

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Ispitivanje strukturnih i magnetnih svojstava

različitih polimorfa mangan dioksida

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

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Tanja Barudžija

Broj indeksa 310/10

Studijski program doktorske studije Fakulteta za fizičku hemiju

Naslov rada Ispitivanje strukturnih i magnetnih svojstava  
različitih polimorfa mangan dioksida

Mentori: Prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor,

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu;

dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Univerzitet u Beogradu.

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

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva 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 autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Izjava o korišćenju

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

\_\_\_\_\_

Ispitivanje strukturnih i magnetnih svojstava

\_\_\_\_\_

različitih polimorfa mangan dioksida

\_\_\_\_\_

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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 prerada.** 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 prerada.** 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.