

# SOL-GEL SINTEZA I MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNOG HEMATITA

Tadić M. *Marin*, Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Beograd,  
Čitaković M. *Nada*, Vojna akademija, Katedra prirodnomatematičkih i tehničkih nauka, Beograd

UDC: 661.872'021:621.318  
549.517.2:621.318

## Sažetak:

*U radu je prikazano istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnog feri-oksida,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), koji ispoljava superparamagnetne karakteristike tj. superparamagnetizam. Prikazano je nanočestično ponašanje uzoraka, upoređene su karakteristike nanočestičnog materijala sa materijalom visokog kristaliniteta i prikazan je uticaj veličine nanočestica na magnetne karakteristike.*

*Ključne reči: nanostrukturisani materijali, magnetna merenja, magnetizacija, sol-gel metoda, superparamagnetizam, transmisiona elektronska mikroskopija-TEM, Morinov prelaz.*

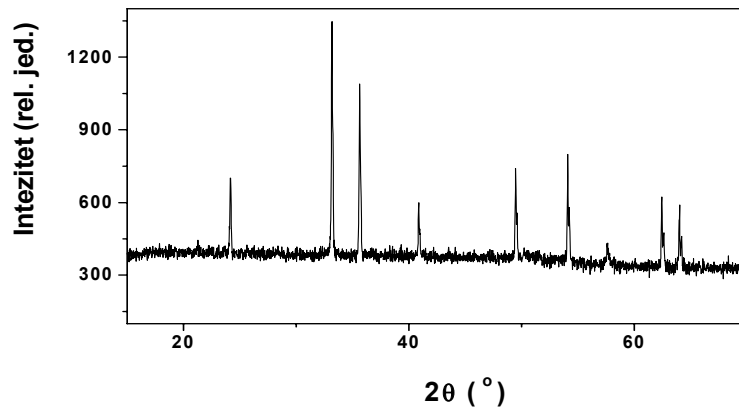
## Sinteza, difrakcioni eksperimenti i transmisiona elektronska mikroskopija

Nanočestični hematit sintetisan je sol-gel postupkom, korišćenjem gvožđe nitrata Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, etanola CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, TEOS-a (tetraetilortosilikat, Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) i azotne kiseline HNO<sub>3</sub> kao polaznih supstanci. Molarni odnos etanola prema TEOS-u i vode prema TEOS-u uzeti su 4:1 i 11,67:1. Izabrano je da konačni maseni udeo hematita u uzorku bude 30%. Posle mešanja rastvora podešena je pH vrednost na 2. Dobijeni gel je sušen deset dana na temperaturi do 100°C, zatim je uzorak žaren na temperaturi od 400°C u vazduhu 5 sati. Ovako dobijeni uzorci su usitnjeni u prah, a zatim su izvršena merenja.

Dobro iskristalisani hematit (veličina kristalita preko 10 μm), tj. uzorak visokog kristaliniteta dobijen je žarenjem gvožđe nitrata Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O na temperaturi 900°C u vazduhu 9 sati, a zatim su ispitivane njegove karakteristike.

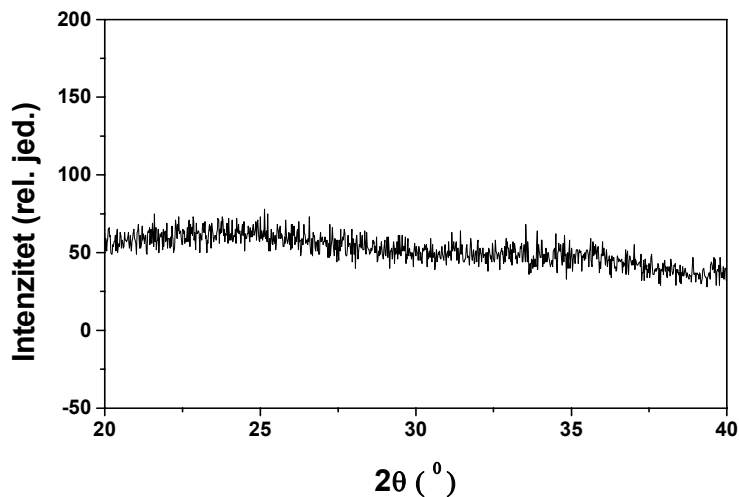
Snimanja difraktograma izvršena su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Philips PW 1050*. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode Kα<sub>1/2</sub>, talasnih dužina λ<sub>1</sub> = 1,5405 Å i λ<sub>2</sub> = 1,5443 Å, respektivno. Snimanje je izvršeno sa korakom 0,02° i ekspozicijom 4 s po koraku.

Analizom difraktograma za uzorak koji je dobijen direktnim žarenjem gvožđenitrata potvrđeno je postojanje dobro iskristalisanog hematita (veličina kristalita veća od  $1\ \mu\text{m}$ ), bez prisustva neke druge faze (slika 1).



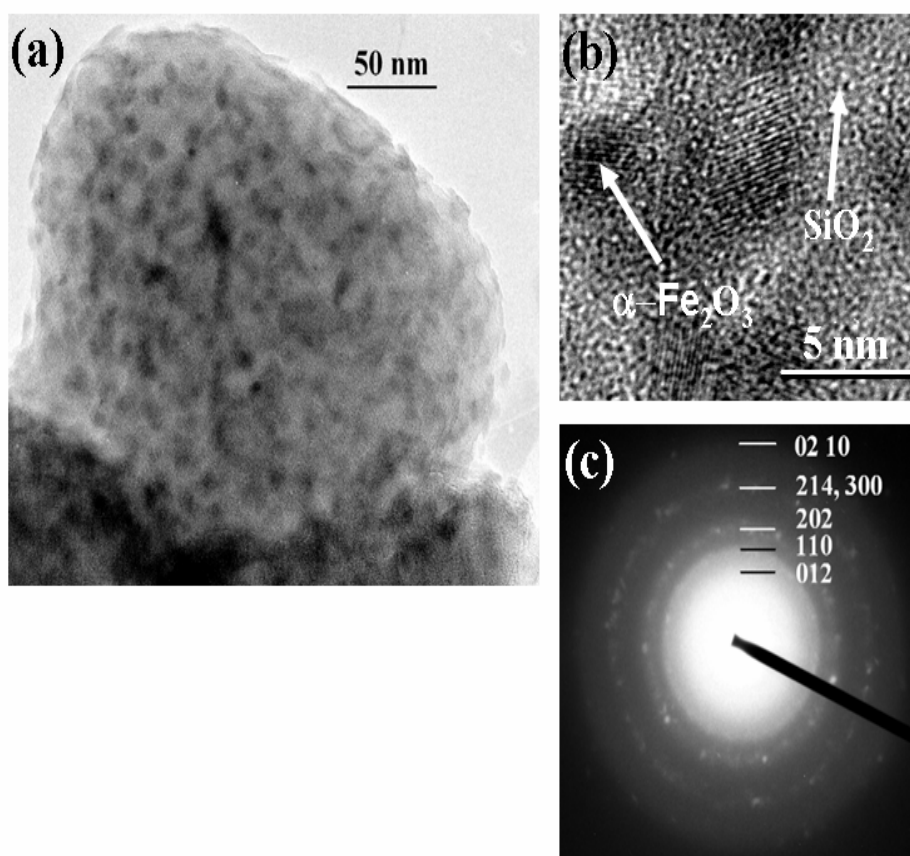
Slika 1 – Difraktogram uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  visokog kristaliniteta, dobijen rasejanjem x-zraka  
Figure 1 – X-ray diffraction pattern of high crystallinity  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Analizom difraktograma za nanočestični hematit (slika 2) uočeni su samo veoma široki maksimumi koji pripadaju amorfnom  $\text{SiO}_2$ , pa je kristalna struktura morala biti utvrđena nekom drugom eksperimentalnom tehnikom.



Slika 2 – Difraktogram nanočestičnog uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dobijen rasejanjem x-zraka  
Figure 2 – X-ray powder diffraction pattern of the nanocomposite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Veličina nanočestica i kristalna struktura određena je pomoću TEM-a i visoko rezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa (HR-TEM). Slike i odgovarajuća elektronska difrakcija prikazane su na slici 3. Na slici 3.a vidimo jedno zrno amornog silicijumdioksida u kojem su ravnomerno raspoređene nanočestice hematita. Čestice su sfernog oblika, veličine nekoliko nanometara sa uskom distribucijom po veličini. Slika 3.b jasno pokazuje da se radi o nanočesticama veličine oko 4 nanometra. Elektronska difrakcija je potvrdila da se radi o fazi hematita (slika 3.c).

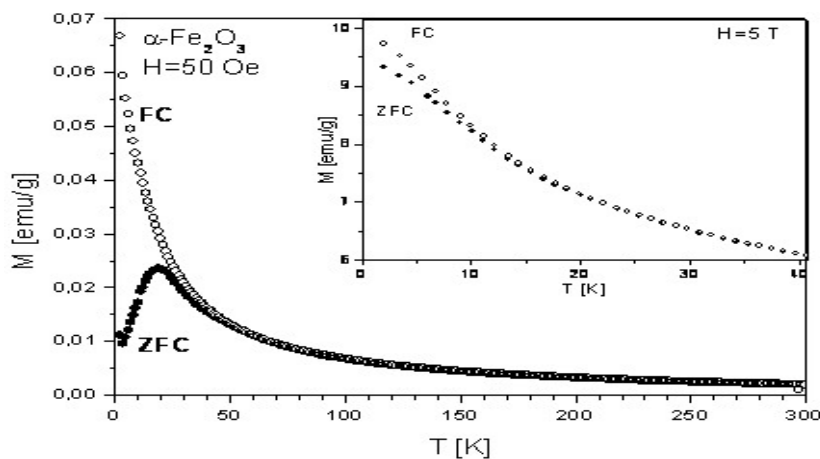


Slika 3 – Fotografije dobijene pomoću TEM-a (a) i HRTEM-a (b) sa elektronskom difrakcijom (c) za nanočestični uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figure 3 – Transmission electron micrograph of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>: (a) silica grain with embedded  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles; (b) high-resolution image of the selected grain region; (c) the SAED pattern of the same region

## Superparamagnetizam kod nanočestičnog hematita

Magnetna merenja urađena su u Laboratoriji za fiziku kondenzovane materije INN „Vinča“. Korišćen je SQUID magnetometar. Magnetne osobine nanočestičnog hematita najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određenih temperaturnih zavisnosti magnetizacije uzorka. Merena je zavisnost magnetnog dipolnog momenta uzorka  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od temperature  $T$ , pri konstantnom magnetnom polju. Merenja su izvršena u magnetnom polju jačine  $H = 50$  Oe, u temperaturnom intervalu 2–300 K. Praćenje temperaturne zavisnosti magnetizacije vršeno je u dva režima rada. U prvom slučaju izvršeno je hlađenje uzorka bez polja, tzv. ZFC (Zero Field Cooled) merenje, tj. uzorak koji se nalazi na temperaturi iznad temperature blokiranja ( $T_B$ ),  $T > T_B$ , prvo se ohladi do niske temperature (2 K)  $T \ll T_B$  izvan magnetnog polja, pa se na najnižoj temperaturi  $T$  (pošto se temperatura stabilizovala) primeni slabo konstantno DC magnetno polje  $H=50$  Oe i meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. U drugom slučaju je tzv. FC (Field Cooling) merenje, tj. uzorak koji se nalazi iznad  $T_B$  se hladi do niske temperature u prisustvu istog polja koje je primenjeno pri ZFC merenju. Pošto se temperatura uravnotežila ne menjajući magnetno polje meri se magnetizacija sa povećanjem temperature. Rezultati ovih merenja prikazani su na slici 4.



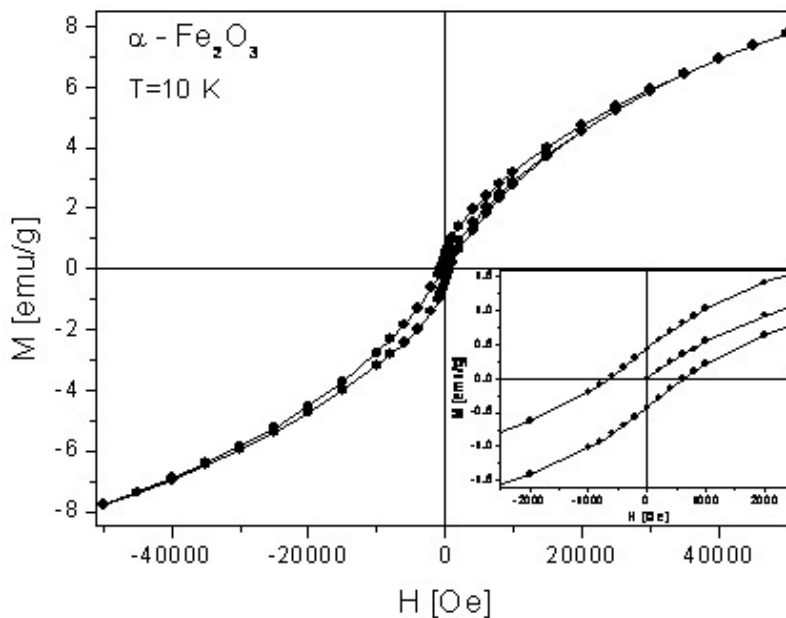
Slika 4 – Zavisnost magnetizacije od temperature za uzorak nanočestičnog hematita (ZFC i FC merenja) u magnetnim poljima jačine 50 Oe i 5 T

Figure 4 – Temperature dependence of the zero-field-cooled (ZFC, solid symbols) and field-cooled (FC, open symbols) magnetization measured in a field of 50 Oe and 5 T (inset)

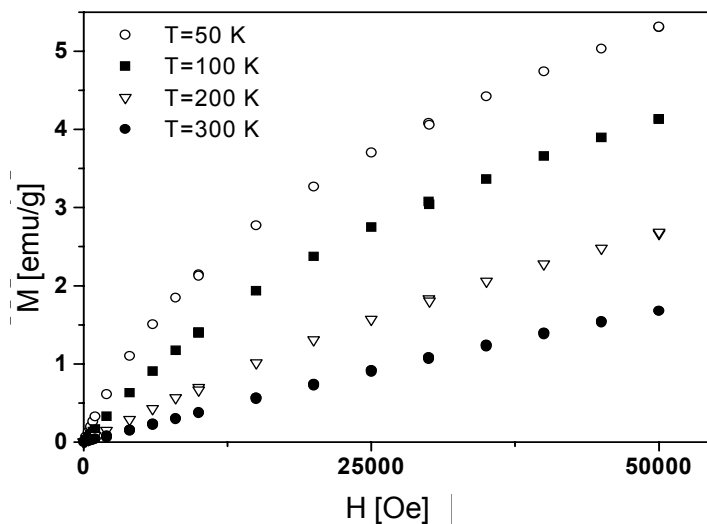
Za uzorak ohlađen van magnetnog polja (ZFC merenja), magnetizacija prvo raste do temperature jednake temperaturi blokiranja  $T_B = 19$  K, posle koje počinje da opada. Za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja) magnetizacija celim tokom opada sa porastom temperature. To je tipično ponašanje za nanočestične uzorke. Kriva ZFC pokazuje uzak maksimum sa maksimalnom vrednošću koja odgovara temperaturi blokiranja  $T_B = 19$  K. Ispod temperature blokiranja  $T_B$ , ZFC magnetizacija oštro opada dok FC magnetizacija raste neprekidno do temperature 2 K, što je karakteristika neinteragujućih ili slabo interagujućih nanočestičnih sistema [1, 5]. Plato (zasićenje) FC magnetizacione krive ispod temperature blokiranja  $T_B$  primećen je u nekim nanočestičnim sistemima sa hematitom, ukazujući na postojanje jakih međučestičnih interakcija [2, 3]. Međučestične interakcije, takođe, dovode i do povećanja temperature blokiranja, što je bilo predmet intenzivnog proučavanja [2, 6]. Vrednost koja je dobijena za  $T_B$  iz ZFC magnetizacione krive za naš uzorak uporediva je sa vrednostima sličnih sistema u kojima nema interakcija između čestica [1]. Na slici 4.4 (umetak) može se videti da se ZFC i FC krive ne poklapaju čak ni u poljima od 5 T, što pokazuje veliku vrednost energije anizotropije.

Temperatura na kojoj se počinju odvajati ZFC i FC krive odgovara temperaturi blokiranja najvećih čestica u sistemu. Ona se naziva temperatura ireverzibilnosti  $T_{irr}$ , a obično se određuje kao temperatura na kojoj je odnos  $(M_{FC} - M_{ZFC})/M_{FC}$  manji od 1% [7]. Pomoću ovog kriterijuma odredili smo vrednost temperature ireverzibilnosti za naš sistem i ona iznosi  $T_{irr} = 45$  K. Razlika između  $T_{irr}$  i  $T_B$  predstavlja meru širine distribucije nanočestica po veličini [1]. U našem slučaju ova razlika nije velika i pokazuje usku distribuciju po veličini nanočestica (slaže se sa TEM i HRTEM slikama). Iznad temperature ireverzibilnosti ZFC i FC se potpuno poklapaju, i ova činjenica pokazuje da su sve čestice u sistemu u istom stanju (superparamagnetnom).

Zavisnost magnetizacije od polja pri konstantnoj temperaturi ispod temperature blokiranja merena je u poljima u intervalu od  $-5$  T do 5 T i konstantnoj temperaturi 10 K. Rezultati merenja prikazani su na slici 5. Ispod temperature blokiranja pojavljuje se histerezisna kriva, što je karakteristično za superparamagnetne sisteme. Sa slike možemo videti da pri visokim vrednostima magnetnog polja magnetizacija raste linearno ne pokazujući saturaciju. Dobijena histerezisna petlja je simetrična oko inicijalne magnetizacije (slika 5 umetak) sa vrednostima koercitivnog polja i remanentne magnetizacije  $H_C = 610$  Oe i  $M_r = 0,435$  emu/g, respektivno. Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa hematitom [1, 3]. Dobijena histerezisna petlja karakteristična je za antiferomagnetne nanočestične materijale.



Slika 5 – Zavisnost magnetizacije od polja pri konstantnoj temperaturi  
 Figure 5 – Magnetization vs. field dependence recorded at 10 K. The inset shows low field magnetization behavior

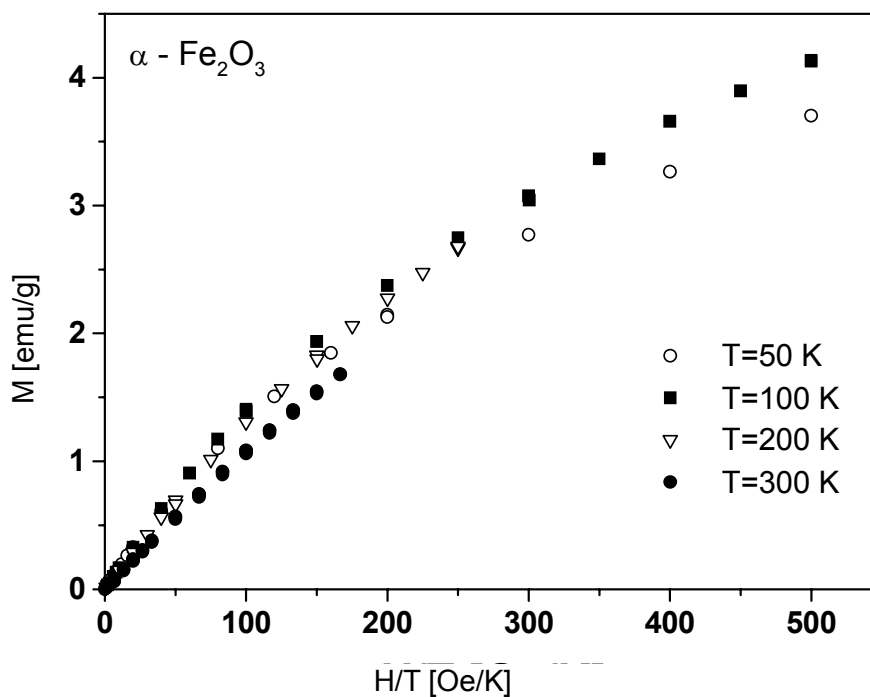


Slika 6 – Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na različitim temperaturama iznad temperature blokiranja  
 Figure 6 – Magnetization of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles at several temperatures expressed as a function of the applied field  $H$

Da bismo proverili da li sistem zaista ima superparamagnetno ponašanje izmerena je zavisnost magnetizacije od polja (0–5 T) na nekoliko temperatura iznad temperature ireverzibilnosti ( $T_{\text{irr}} = 45$  K). Sa prikazane slike 6 vidimo da se već na temperaturi od 50 K magnetni histerezis ne pojavljuje. Isti podaci dobijeni za magnetizaciju predstavljeni su na slici 7 u zavisnosti od  $H/T$ .

U slučaju superparamagnetnih sistema magnetizacione krive na različitim temperaturama trebalo bi da se poklope ako se magnetizacija predstavi u zavisnosti od  $H/T$  [11]. To je zadovoljeno (slika 7), potvrđujući superparamagnetno stanje našeg uzorka na temperaturama iznad 50 K. Superparamagnetizam može se opisati pomoću Langevinove teorije za paramagnetne materijale, gde se zavisnost magnetizacije od temperature i polja može predstaviti jednačinom (1).

$$M = N\mu \frac{x}{3} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (1)$$

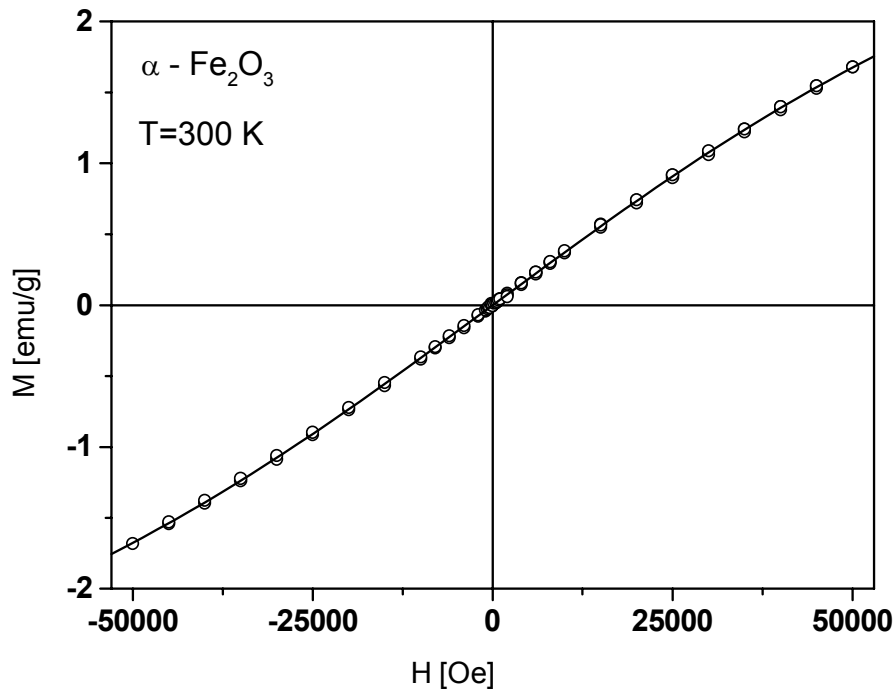


Slika 7 – Zavisnost magnetizacije od  $H/T$   
Figure 7 – Magnetization of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles as a function of  $H/T$

Ova jednačina pretpostavlja da je sistem sastavljen od neinteragujućih čestica koje su iste po veličini. Podešavajući podatke na Langevinovu jednačinu, gde je uzeta u obzir saturaciona magnetizacija ( $M_S$ ) i magnetni moment čestice ( $m_p$ ) za fitujuće parametre, može se dobiti informacija o veličini i magnetnom momentu superparamagnetnih čestica. Procena srednje veličine čestica može se dobiti pomoću izraza:

$$m_p = \frac{\pi d^3 M_S}{6} \quad (2)$$

gde  $d$  označava prečnik nanočestice.



Slika 8 – Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja na temperaturi 300 K  
Figure 8 – Langevin function fit (full line) to the  $M(H)$  data (dots) measured at 300 K

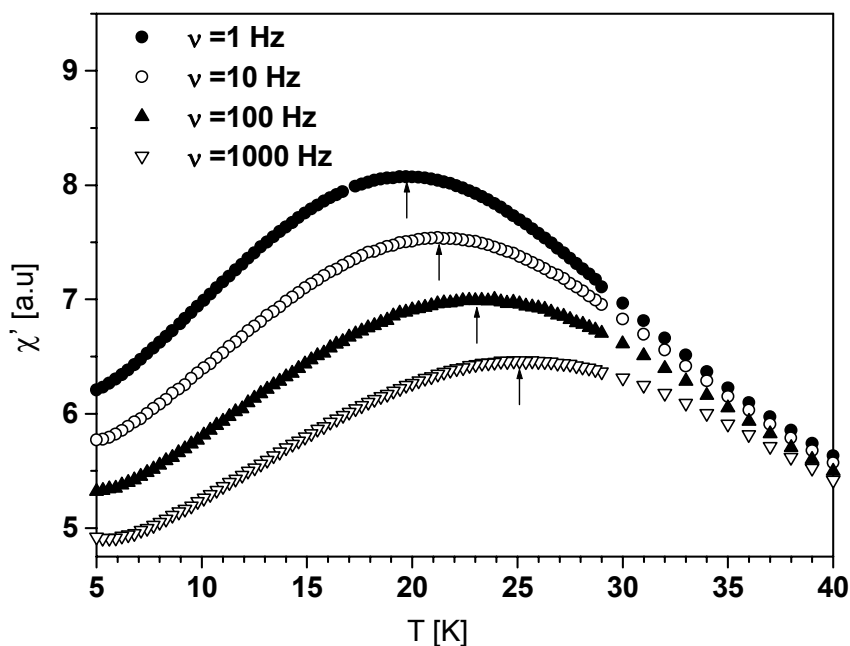
Podešavanje Langevinove jednačine (1) sa podacima merenim na temperaturi 300 K prikazano je na slici 8. Dobijeni parametri su  $M_S = 4\text{ emu/g}$ , i  $m_p = 121\ \mu_B$ . Glavni doprinos vrednosti magnetnog momenta čestice potiče od neuređene površinske magnetne strukture gde nema



kompenzovanja spinskih magnetnih momenata. Takođe, za veoma male čestice veličine nekoliko nanometara postojanje nepotpune kompenzacije magnetnih momenata u antiferomagnetnom jezgru nanočestica je očekivano, što takođe daje doprinos vrednosti  $m_p$  [2]. Od dobijenih vrednosti za  $M_S$  i  $m_p$ , pomoću izraza (2), određen je srednji prečnik čestica, i on iznosi  $d = 4,6$  nm. Ova vrednost, dobijena pomoću Langevinove teorije, odlično se slaže sa srednjim prečnikom dobijenim pomoću TEM i HR-TEM merenja, što potvrđuje da se radi o superparamagnetnom sistemu.

## Merenja AC susceptibilnosti

Da bismo ispitali prisustvo interakcija između nanočestica urađena su merenja AC susceptibilnosti za četiri različite frekvence magnetnog polja u opsegu od 1 do 1000 Hz. Merenja su vršena u temperaturskom opsegu koji uključuje temperaturu blokiranja (5–40 K).



Slika 9 – Temperaturna zavisnost realnog dela  $\chi'$  AC susceptibilnosti nanočestičnog hematita za različite frekvencije primenjenog AC magnetnog polja

Figure 9 – Temperature dependence of the real part of the AC susceptibility at different frequencies. The arrows denote the positions of TB

Sa slike 9 može se videti da realni deo susceptibilnosti  $\chi'(T)$  zavisi od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja. Maksimum krive koji odgovara temperaturi blokiranja pomera se ka višim temperaturama sa povećanjem frekvence, dok visina maksimuma opada. Iznad temperature blokiranja  $\chi'$  postepeno opada sa povećanjem temperature zato što termalna energija postaje veća od energetske barijere (zadržava magnetni moment u pravcu ose lake magnetizacije). Sa druge strane, ispod temperature blokiranja  $\chi'$  opada sa smanjenjem temperature zbog zamrzavanja magnetnih momenata u pravcu osa lake magnetizacije. U skladu sa Néelovom teorijom o superparamagnetizmu [8], magnetni moment neinteragujući monodomenskih čestica sa jednom osom lake magnetizacije fluktuiira između dva smera sa relaksacionim vremenom- $\tau$  koje se pokorava Arrheniusovom zakonu:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3)$$

gde  $\Delta E$  predstavlja energetska barijeru, a  $\tau_0$  – vreme za koje magnetni moment pokušava da preskoči barijeru. Pri AC merenjima  $\tau$  odgovara vremenu merenja i jednako je inverznoj vrednosti frekvence  $\tau = 1/\nu$ . U slučaju neinteragujući čestica zavisnost  $\ln \nu$  od  $T_B^{-1}$  treba da bude linearna. Takođe, u slučaju neinteragujući čestica  $\tau_0$  vrednost se obično nalazi između  $10^{-9}$  i  $10^{-12}$  s [9]. Podešavajući Arrheniusov zakon na naše eksperimentalne podatke dobili smo manju vrednost  $\tau_0 \approx 10^{-15}$ , što ukazuje na postojanje interakcija u našem sistemu (slika 10).

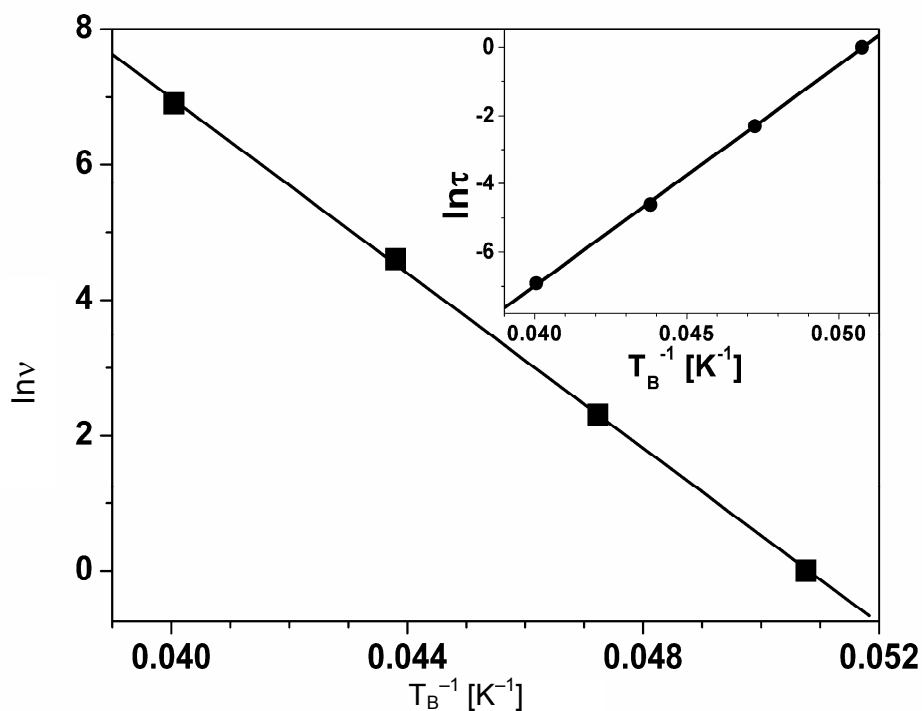
Za dalju potvrdu međučestičnih interakcija može se koristiti empirijski parametar  $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log \omega)$ , gde  $T_B$  predstavlja srednju vrednost temperatura blokiranja za date frekvence,  $\Delta T_B$  predstavlja razliku između maksimalne i minimalne vrednosti za  $T_B$ , dok  $\Delta \log \omega$  označava razliku između maksimalnog i minimalnog dekadnog logaritma frekvence.

U slučaju interagujući čestica zavisnost  $T_B$  od frekvence spoljašnjeg magnetnog polja trebalo bi da zadovoljava Vogel-Fulcherov zakon [9]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B (T - T_0)}\right) \quad (4)$$

gde  $T_0$  predstavlja vrednost u koju su uključene međučestične interakcije. Podešavajući eksperimentalne podatke na Vogel-Fulcherov zakon (umetak na slici 10) dobili smo sledeće parametre:  $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$  s,  $\Delta E/k_B = 400$  K

i  $T_0 = 4$  K. Vrednost parametra  $\Delta E/k_B$  može se iskoristiti za određivanje vrednosti konstante anizotropije-K, pomoću izraza  $KV = \Delta E$ , V predstavlja zapreminu čestice. Za sferne čestice prečnika  $d = 4$  nm (dobijeno iz TEM merenja) dobija se vrednost  $K = 1,6 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. Ova vrednost je za red veličine veća od od vrednosti za hematit visokog kristaliniteta  $K = 8 \cdot 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> [12], što je posledica površinskih efekata. Koristeći vrednost dobijenu za  $T_0$  može se izračunati vrednost parametra  $C_2 = (T_B - T_0)/T_B$  i ona iznosi 0,82.



Slika 10 – Punom linijom prikazane su krive dobijene podešavanjem izraza za Arrhenius-ov i Vogel-Fulcherov (umetak) zakon na eksperimentalne vrednosti  
 Figure 10 – Change of blocking temperatures  $T_B$  with AC field frequency  $v$  fitted to the Arrhenius function. Inset: fit to the Vogel-Fulcher function

Vrednosti parametra  $C_1$  i  $C_2$  u slučaju neinteragujućih čestica trebalo bi da imaju vrednosti približno 0,1 i 1 [7]. Obe ove vrednosti se smanjuju sa porastom interakcija među česticama [10]. Vrednosti dobijene za naš uzorak su niže, što potvrđuje postojanje međučestičnih interakcija.

U tabeli 1 možemo uporediti vrednosti dobijene za naš uzorak sa vrednostima dobijenim u drugim sistemima sa nanočestičnim hematitom. Sličnost je najveća sa uzorkom nanočestičnog hematita u polimernoj matrici, što potvrđuje da se naš sistem sastoji od slabointeragujućih nanočestica. Uočeno je da na vrednost  $T_B$  veliki uticaj imaju veličina čestica i interakcije između čestica (tabela 1). Takođe je primećena zavisnost  $T_M$ ,  $m_p$ , i  $K$  od veličine čestica.

Pregled magnetnih parametara za neke nanočestične sisteme sa nanočesticama hematite

Tabela 1

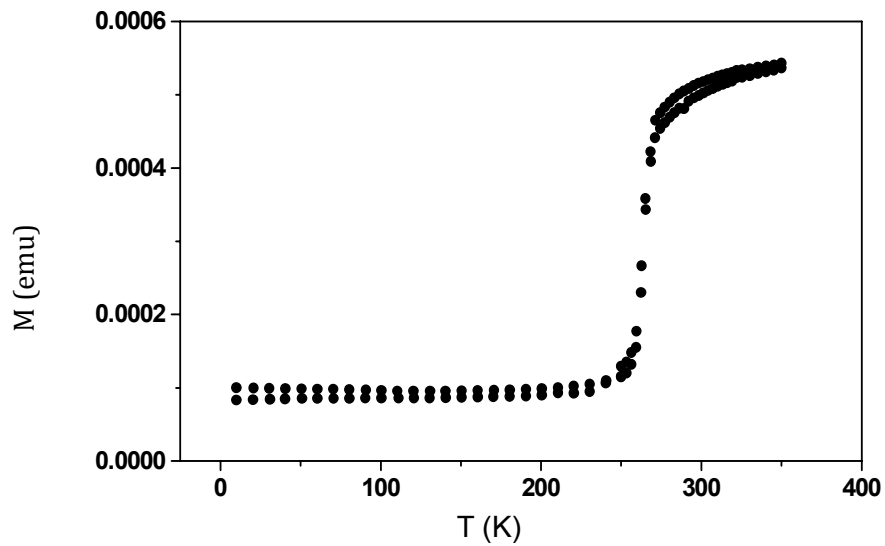
Comparative review of magnetic parameters of several distinct nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems

Table 1

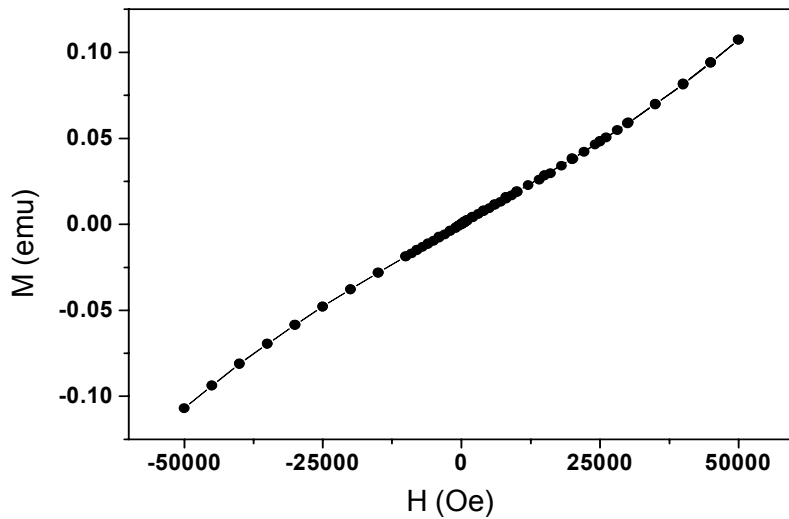
Uzorak	Veličina čestica (nm)	$T_B$ (K)	$T_M$ (K)	$m_p$ ( $\mu_B$ )	$K$ (erg/cm <sup>3</sup> )	Među-čestične interakcije	Ref.
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u polimernoj matrici	$d \approx 5$	$\approx 22$	Nema	$\approx 80$	$8 \cdot 10^5$	Ne	[1]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanožice	$d \approx 10-20$ $l \approx 10-20$ $\mu m$	$\approx 120$	$< 4$	–	–	Da	[3]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u alumini	$d \approx 3$	$\approx 145$	$< 5$	$\approx 40$	–	Da	[2]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bez odgrevanja – odgrevan	$d \approx 40$	$\approx 390$ $\approx 845$	177 205	$\approx 13200$ $\approx 11500$	$1,1 \cdot 10^5$ $2,6 \cdot 10^5$	Da	[13]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u SiO <sub>2</sub> matrici	$d \approx 4$	$\approx 19$	Nema	$\approx 120$	$1,6 \cdot 10^6$	Da	U ovom radu

## Magnetne karakteristike hematita visokog kristaliniteta

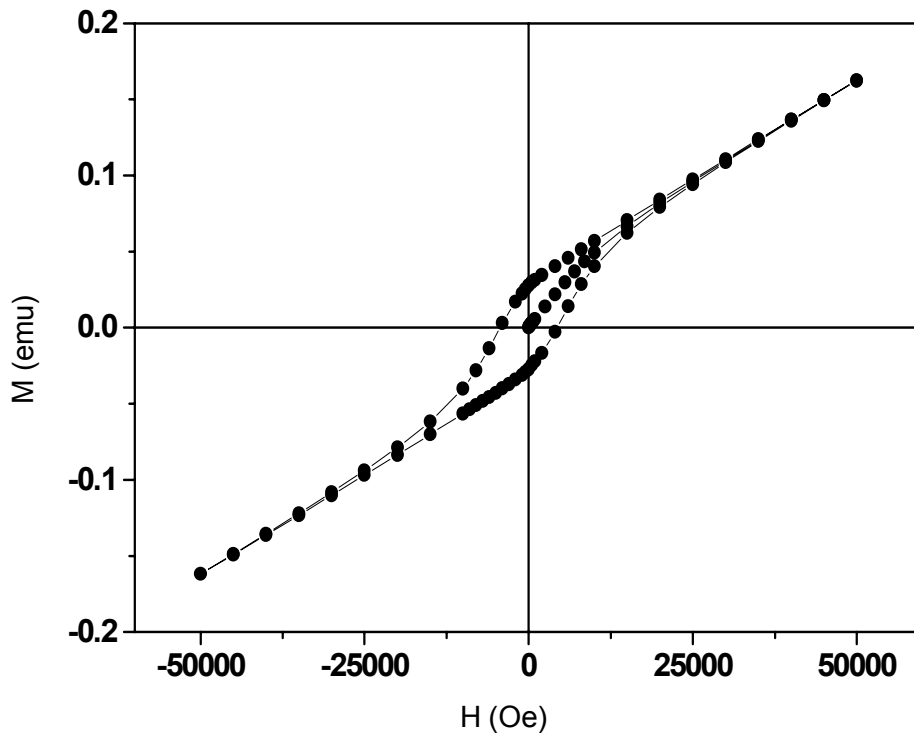
Magnetne karakteristike hematita visokog kristaliniteta (čestice veće od 1  $\mu m$ ) prikazane su pomoću eksperimentalno dobijene temperature zavisnosti magnetnog dipolnog momenta u polju od 100 Oe (slika 11) i zavisnosti magnetnog dipolnog momenta od magnetnog polja pri konstantnim temperaturama od 100 K (slika 12) i 300 K (slika 13).



Slika 11 – Zavisnost magnetnog dipolnog momenta od temperature za uzorak hematita visokog kristaliniteta u magnetnom polju jačine 100 Oe (ZFC i FC merenja)  
 Figure 11 – ZFC and FC magnetization as a function of temperature at 100 Oe magnetic field



Slika 12 – Zavisnost magnetnog dipolnog momenta od magnetnog polja za uzorak hematita visokog kristaliniteta na temperaturi 100K  
 Figure 12 – Magnetic dipole moment dependence of the magnetic field at 100K temperature for high cristallinity hematite



Slika 13 – Histerezisna petlja merena na temperaturi od  $T = 300$  K za uzorak hematita visokog kristaliniteta

Figure 13 – Magnetization vs. field dependence recorded at 300K for high crystallinity hematite

Sa slike 11 vidi se tipična zavisnost magnetizacije od temperature za hematit visokog kristaliniteta u magnetnom polju [4]. Na slici se vidi oštar skok na temperaturi 263 K koji odgovara Morinovom prelazu (prelaz iz antiferomagnetnog u slabo feromagnetno stanje). Sa slika 12 i 13 vidi se da iznad Morinove temperature  $T_M$  uzorak pokazuje histerezisnu petlju (slab feromagnetizam), dok ispod  $T_M$  nema histerezisne petlje (antiferomagnetizam). Na osnovu ovih merenja vidi se da hematit visokog kristaliniteta ima potpuno drugačije magnetno ponašanje od nanočestičnog hematita (poklapaju se ZFC i FC merenja, Morinov prelaz, histerezisna petlja na sobnoj temperaturi i njen izostanak na temperaturama ispod  $T_M$ ), tako da se smanjenjem veličine kristalita (ispod 100 nm) dobija materijal potpuno drugačijih karakteristika.

## Zaključak

Cilj rada bio je istraživanje magnetnih karakteristika nanočestičnog hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , koji ispoljava superparamagnetne karakteristike, tj. superparamagnetizam.

Uzorak nanočestičnog hematita dobijen je sol-gel metodom. Kristalna struktura uzoraka ispitana je pomoću difrakcije elektrona i x-zraka i pokazano je da se radi o monofaznom uzorku hematita. Na osnovu TEM snimaka utvrđena je veličina čestica, koja za nanočestični hematit iznosi oko 4 nm (uska distribucija čestica po veličini). Ispitivanja magnetnih osobina uzoraka obuhvatila su merenja DC magnetizacije i AC susceptibilnosti u opsegu temperatura od 2 K do 300 K i magnetnih polja od  $-5$  T do 5 T. Merenja su urađena na SQUID magnetometru. Prikazano je nanočestično ponašanje uzoraka, upoređene su karakteristike nanočestičnog materijala sa materijalom visokog kristaliniteta, kao i uticaj veličine nanočestica na magnetne karakteristike.

Kao kod svih superparamagnetnih materijala, nanočestični hematit pokazuje da magnetizacija uzoraka zavisi od magnetne istorije, tj. merenja temperature zavisnosti magnetnog dipolnog momenta pri nekom konstantnom magnetnom polju i da daju različite rezultate za uzorak ohlađen bez polja (ZFC merenja) i za uzorak ohlađen u magnetnom polju (FC merenja). Uočeno je pojavljivanje maksimuma u ZFC krivoj, koji odgovara temperaturi blokiranja. Ona iznosi 19 K (uzak maksimum koji odgovara uskoj distribuciji nanočestica po veličini). To se potpuno slaže sa rezultatima dobijenim pomoću TEM merenja (veličine čestica i distribucije po veličinama čestica). Takođe, pokazano je postojanje histerezisne petlje ispod temperature blokiranja- $T_B$ , kao i njeno odsustvo iznad temperature ireverzibilnosti- $T_{irr}$ , što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Zavisnost magnetizacije od  $H/T$  iznad temperature ireverzibilnosti  $T_{irr}$  poklapa se kod svih uzoraka, što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da uzorak nanočestičnog hematita ima karakteristike nanočestičnog magnetnog materijala (superparamagnetizam). Urađena su i merenja AC susceptibilnosti nanočestičnog hematita, koja su pokazala da položaj maksimuma u  $\chi(T)$ , zavisi od frekvencije primenjenog magnetnog polja  $\omega$ . Primenom Vogel-Fulcherovog zakona dobijene su vrednosti parametara koje odgovaraju slabo interagujućim česticama.

Jasno su uočene razlike između nanočestičnog i hematita visokog kristaliniteta (Morinov prelaz, odsustvo temperature blokiranja, poklapanje ZFC i FC krive, magnetna histerezisna petlja na visokim temperaturama iznad Morinovog prelaza i njen izostanak na nižim temperaturama ispod Morinovog prelaza, itd.), tako da smo pokazali da nanočestični materijal ima potpuno nove magnetne osobine.

Veličinu, oblik, distribuciju i magnetne karakteristike nanočestica ferioksida možemo kontrolisati načinom sinteze. Na osnovu rezultata (TEM, magnetna merenja) jasno se uočava da uzorak nanočestičnog hematita, dobijen sol-gel metodom, ima znatno manje čestice i užu distribuciju po veličini čestica. Aglomeracija kod uzorka dobijenog sol-gel metodom nije primećena.

### Literatura

- [1] Zysler, R. D., Vasquez Mansilla, M., Fiorani, D., Eur. Phys. J. B 41 (2004) 171.
- [2] Zysler, R. D., Fiorani, D., Testa, A. M., J. Magn. Magn. Mater. 224 (2001) 5.
- [3] Xu, Y. Y., Rui, X. F., Fu, Y. Y., Zhang, H., Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 36.
- [4] Morin, F. J., Phys. Rev. 78 (1950) 819.
- [5] Fonseka, F. C., Goya, G. F., Yardim, R. F., Muccillo, R., Carreno, N. L. V., Longo, E., Leite, E. R., Phys. Rev. B 66 (2002) 104406.
- [6] Dormann, J. L., Bessois, L., Fiorani, D. J., J. Phys. C 21 (1988) 2015.
- [7] Mydosh, J. A., *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London (1993).
- [8] Neel, L., Ann. Geophys. 5 (1949) 99.
- [9] Shtrikman, S., Wolfart, E. P., Phys. Lett. A 85 (1981) 467.
- [10] Dormann, J. L., Fiorani, D., Tronc, E., Adv. Chem. Phys. 98 (1997) 283.
- [11] Sorensen, C. M., u: Klabunde, K. J. (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, (2001).
- [12] Morrish, A. H., *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific, Singapore (1994).
- [13] Zysler, R. D., Vasquez, M., Arciprete, C., Dimitrijewits, M., Rodriguez-Sierra, D., Saragovi, C., J. Magn. Magn. Mater. 224 (2001) 39.

### SOL-GEL SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEMATITE ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) NANOPARTICLES

#### Summary:

*In this work the results of an investigation on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles magnetic properties, which show superparamagnetic behavior i. e. superparamagnetism, have been presented. Hematite nanoparticles behavior and nanoparticles size influence on magnetic properties have been presented. Hematite nanoparticles properties have been compared with a high crystallinity hematite sample.*

Synthesis, diffraction experiments and transmission electron microscopy (TEM)

*The  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite containing 30 wt.% of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared using the conventional sol-gel method. An ethanol solution of tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich 98%) was mixed with an aqueous so-*



lution of iron nitrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98%), with  $\text{HNO}_3$  as an acid catalyst. The mole ratios of ethanol to TEOS and water to TEOS were 4:1 and 11.67:1, respectively. After 1 h of stirring, the pH of the mixture was about 2. The clear sol was poured into a glass beaker and allowed to gel in the air. The gel was dried for about one week with temperature slowly increasing up to  $80^\circ\text{C}$ , and afterwards the sample was heated in air at  $400^\circ\text{C}$  for 5 h. A transmission electron micrograph (TEM) and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern were shown.

#### Nanosized hematite superparamagnetism

The zero-field-cooled (ZFC) and the field-cooled (FC) magnetization curves measured in the low DC field of 50 Oe. The ZFC curve exhibits a relatively narrow maximum with the peak value at the temperature  $T_B = 19$  K. Below  $T_B$  the ZFC magnetization decreases sharply, while the FC magnetization increases continuously below  $T_B$  down to 2 K, which is usually considered to be characteristic of noninteracting nanoparticles. The  $M(H)$  measurements in the field range 0–5 T at several temperatures above  $T_{\text{irr}} = 45$  K were performed to check the superparamagnetic behavior of the sample.

#### AC susceptibility measurements

The same instrument was used for AC magnetization measurements carried out in the  $1 \text{ Hz} \leq \nu \leq 1000 \text{ Hz}$  frequency range in a temperature region encompassing the blocking temperatures. The AC susceptibility measurements at four different frequencies in the 1–1000 Hz range, and in the temperature range 5–40 K that encompasses the blocking temperature of the sample were performed in order to investigate the presence of inter-particle interactions.

#### Magnetic properties of high crystallinity hematite

Magnetic properties of high crystallinity hematite (particles greater than  $1 \mu\text{m}$ ) were shown by the experimentally obtained temperature dependence of a magnetic dipole moment in the field of 100 Oe and a magnetic dipole moment of magnetic field at a constant temperature of 100 K and 300 K.

#### Conclusion

An  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite containing 30 wt.% of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was prepared by the sol-gel method and characterized by using transmission electron microscopy and SQUID magnetometry. The obtained hematite nanoparticles, with an average particle size of about 4 nm, were evenly dispersed in an amorphous silica matrix and TEM microscopy did not show evidence of significant particle agglomeration. The selected area electron diffraction confirmed the formation of the hematite phase. Both DC magnetization and AC susceptibility experiments

*showed behavior characteristic of an assembly of superparamagnetic particles. The particle moments thermally fluctuated freely in the high-temperature superparamagnetic state (above 50 K), and they were blocked below the average blocking temperature of  $T_B \approx 19$  K. The temperature and field dependence of magnetization in the superparamagnetic regime satisfactorily fitted Langevin's theory of paramagnetism. The mean particle size determined from this fit was very close to the particle size determined by TEM. The AC susceptibility measurements revealed the existence of weak inter-particle interactions resulting from the high concentration of nanosize magnetic grains in the silica matrix.*

*Key words: nanostructured materials, magnetization, magnetic measurements, sol-gel processes, transmission electron microscopy-TEM, superparamagnetism, Morin transition.*

Datum prijema članka: 02. 03. 2010.

Datum dostavljanja ispravki rukopisa: 12. 03. 2010.

Datum konačnog prihvatanja članka za objavljivanje: 13. 03. 2010.