

MAGNETNO USMERJENE PLASTI BARIJEVEGA FERITA

Simona Ovtar

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, marec 2012

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Darko Makovec, predsednik, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana

doc. dr. Saša Novak Krmpotič, članica, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana

prof. dr. Mihael Drofenik, član, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Maribor

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Simona Ovtar

MAGNETNO USMERJENE PLASTI BARIJEVEGA FERITA

Doktorska disertacija

MAGNETICALLY ORIENTED FILMS OF BARIUM FERRITE

Doctoral Dissertation

Mentorica: doc. dr. Darja Lisjak

Ljubljana, Slovenija, marec 2012

Kazalo

| | |
|---------------------------------------------------------|-------------|
| Povzetek | VII |
| Abstract | VIII |
| Seznam kratic | IX |
| 1 Uvod | 1 |
| 1.1 Magnetizem v barijevem feritu | 1 |
| 1.1.1 Kristalna struktura barijevega ferita | 4 |
| 1.1.2 Magnetna struktura barijevega ferita | 5 |
| 1.2 Sinteza nanometrskih delcev barijevega ferita | 6 |
| 1.3 Suspenzija magnetnih delcev | 8 |
| 1.3.1 Van der Waalsova interakcija..... | 8 |
| 1.3.2 Elektrostatska interakcija..... | 8 |
| 1.3.3 Solvatacijska interakcija..... | 11 |
| 1.3.4 Magnetna interakcija | 11 |
| 1.3.5 Sterična interakcija | 12 |
| 1.3.6 Celokupna interakcija in teorija DLVO | 13 |
| 1.3.7 Naboj na delcih v nevodnih medijih..... | 15 |
| 1.4 Usmerjanje delcev v magnetnem polju | 16 |
| 1.5 Elektroforetsko nanašanje | 17 |
| 1.5.1 Mehanizmi elektroforetskega nanašanja | 17 |
| 1.5.2 Preferenčna usmerjenost delcev med EFN..... | 22 |
| 1.6 Sintranje | 24 |
| 1.6.1 Mehanizmi zgoščevanja | 24 |
| 1.6.2 Rast zrn | 26 |
| 1.6.3 Sintranje nanomaterialov | 27 |
| 1.6.4 Metode sintranja | 28 |
| 1.6.5 Sintranje plasti | 29 |
| 2 Namen dela | 33 |
| 3 Materiali in metode | 35 |
| 3.1 Uporabljene kemikalije | 35 |
| 3.2 Hidrotermalna sinteza delcev | 35 |
| 3.3 Priprava stabilne suspenzije | 36 |
| 3.3.1 Določitev optimalnega surfaktanta..... | 36 |
| 3.3.2 Adsorpcija dodecilbenzensulfonske kisline | 36 |
| 3.3.3 Magnetna separacija | 36 |
| 3.4 Elektroforetsko nanašanje | 37 |
| 3.4.1 Vertikalno nanašanje | 38 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.2 Nanašanje v horizontalni legi..... | 39 |
| 3.5 Sintranje..... | 40 |
| 3.6 Analizne metode..... | 40 |
| 3.6.1 Karakterizacija delcev..... | 40 |
| 3.6.2 Karakterizacija suspenzije..... | 41 |
| 3.6.3 Karakterizacija nanosov in plasti..... | 41 |
| 4 Rezultati..... | 43 |
| 4.1 Delci barijevega ferita..... | 43 |
| 4.2 Suspenzije barijevega ferita..... | 48 |
| 4.3 Plasti BaM..... | 54 |
| 4.3.1 Vertikalno elektroforetsko nanašanje..... | 55 |
| 4.3.2 Vertikalno elektroforetsko nanašanje v magnetnem polju..... | 55 |
| 4.3.3 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na zgornjo elektrodo..... | 57 |
| 4.3.4 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo..... | 58 |
| 4.3.5 Elektroforetsko nanašanje magnetno separiranih suspenzij..... | 62 |
| 4.3.6 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo s postopnim povečevanjem napetosti..... | 64 |
| 4.3.7 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo v magnetnem polju..... | 65 |
| 4.4 Sintranje barijevega ferita..... | 65 |
| 4.5 Sintranje plasti..... | 67 |
| 5 Razprava..... | 71 |
| 5.1 Mehanizem stabilizacije suspenzije..... | 71 |
| 5.2 Usmerjanje anizotropnih delcev..... | 72 |
| 5.3 Usmerjanje delcev pod vplivom magnetnega polja..... | 78 |
| 5.4 Vpliv sintranja in rasti zrn na usmerjenost in gostoto plasti..... | 79 |
| 6 Zaključki..... | 81 |
| 7 Zahvale..... | 85 |
| 8 Literatura in viri..... | 87 |
| Kazalo slik..... | 93 |
| Kazalo tabel..... | 97 |
| Priloge..... | 99 |

Povzetek

Doktorsko delo je sestavljeno iz treh delov. V prvem sem preučevala vpliv velikosti delcev barijevega ferita (BaM) in njihovih magnetnih lastnosti na stabilnost suspenzije. V drugem delu sem preučevala pripravo nanosov iz stabilnih suspenzij z elektroforetskim nanašanjem (EFN). V tem delu sem preučevala vpliv velikosti delcev, stabilnosti suspenzij, pogojev EFN in zunanjega magnetnega polja na usmerjenost plasti. V tretjem delu sem preučevala vpliv rasti zrn in temperature sintranja na gostoto in usmerjenost plasti.

S hidrotermalno sintezo sem sintetizirala različno velike delce BaM z obliko tankih ploščic. Površino delcev sem spremenila z vezavo dvojne plasti dodecilbensulfonske kisline (DBSk), zaradi česar sem jih lahko dispergirala v različnih topilih. Na stabilnost suspenzije je pomembno vplivala polarnost topila in suspenzije v 1-butanolu so imele najbolj primerne lastnosti za uporabo v EFN. Vezavo DBSk na površino delcev sem sledila z infra-rdečo spektroskopijo in merjenjem zeta potenciala, ki je znašal okoli 100 mV. Stabilnost suspenzije sem določala s sedimentacijskimi testi in ugotovila, da je odvisna od magnetnih lastnosti delcev in prevodnosti suspenzije.

Delce iz suspenzij sem z EFN nanesla na podlago. Opazila sem, da masa in debelina nanosa linearno naraščata s časom nanašanja in z napetostjo. Prav tako je masa nanosa odvisna od velikosti delcev in je večja za večje delce. Eksperimentalno študijo nanašanja delcev sem podprla tudi s teoretičnimi izračuni elektroforetske hitrosti delcev, iz katere sem izračunala teoretično maso nanosa. Ti so pokazali, da elektroforetska hitrost narašča z naraščanjem velikosti delcev in da je odvisna od usmerjenosti anizotropnih delcev med potovanjem. Usmerjeno nalaganje tankih ploščic je posledica spremembe smeri hidrodinamskih sil ob elektrodi. S študijo različne postavitve elektrod glede na gravitacijsko silo sem ugotovila, da je usmerjenost sintranih plasti največja pri nanašanju na spodnjo elektrodo, kjer k usmerjenosti tankih ploščic, vzporedno s podlago, poleg hidrodinamskega efekta pripomore tudi zmanjšanje potencialne energije. Poleg tega je usmerjenost plasti največja v tankih plasteh pripravljenih pri najnižji napetosti in v najkrajšem času. Usmerjenost plasti sem izboljšala in obenem povečala njihovo debelino s postopnim povečevanjem napetosti med EFN. Prav tako sem usmerjenost plasti iz šibko magnetnih delcev izboljšala z uporabo zunanjega magnetnega polja med EFN.

Za povečanje gostote sem študirala sintranje nanosov. Sintranje nanosov je omejeno s podlago, ki zmanjša zgoščevanje nanosa v ravnini in vpliva na rast zrn. V usmerjenih nanosih, pripravljenih z EFN, večje, pravilno usmerjene ploščice BaM rastejo na račun manjših, nepravilno usmerjenih ploščic. Usmerjenost sintranih plasti sem določila iz rezultatov rentgenske analize in iz magnetnih lastnosti. S povečevanjem temperature sintranja se je usmerjenost plasti povečala, kar je posledica pretirane rasti zrn in omejenosti s podlago. Tekom študije sem pripravila plasti BaM različnih debelin in usmerjenosti. Plasti z najboljšo usmerjenostjo so bile pripravljene z EFN na spodnjo elektrodo in sintrane pri 1150 °C. Te plasti, debeline 5–25 μm , so izkazovale razmerje med remanentno in nasičeno magnetizacijo okrog 0,88.

Abstract

This work had three aims. In the first part the influences of the sizes of the particles of barium ferrite (BaM) and their magnetic properties on the stability of the suspension were investigated. In second part the deposits were prepared by electrophoretic deposition (EFN) and the influence of particle size, stability of the suspension, EFN conditions and external magnetic field on the orientation of film was studied. In third part the influence of the grain size and the sintering temperature on the density and the orientation of films was studied.

The plate-like particles of BaM were synthesized using the hydrothermal method, where the particle size was controlled by the synthesis temperature. The surfaces of the particles were modified with a double layer of the surfactant dodecylbenzenesulphonic acid (DBSk) and the particles were dispersed in organic solvents. The stability of the suspension was influenced by the polarity of the organic solvent and the most appropriate suspensions for EFN were prepared in 1-butanol. The adsorption of DBSk onto the particle surfaces was observed with infra-red spectroscopy and the zeta-potential, which was around 100 mV. The stability of the suspensions, which depends on the magnetic properties of particles and the conductivity of suspension, was defined with a sedimentation test.

The particles were deposited from the suspension by EFN onto the substrate. The mass and the thickness of the deposit were linearly increased with the time of deposition and the voltage. The mass of the deposit was influenced by the particle size and was higher for larger particles. The theoretical electrophoretic velocity and the theoretical mass of the deposit were calculated and they showed that the electrophoretic velocity of the anisotropic particles increased with the particle size and depends on the orientation of the particles during the migration to the electrode. The orientation of the particles in the deposit is a consequence of the change of the direction of the hydrodynamic force near the electrode. The influence of the forces on the orientation of the films was studied with a different position of the electrodes with regard to the gravitational force. The deposit had the highest orientation if it was prepared in the horizontal position of the electrodes on the lower electrode. Here the orientation is increased due to the potential energy of particles, which is the lowest when the particle lies parallel on the substrate. The highest orientation came with the thinnest films, prepared at the lowest voltage and with the shortest time. The orientation of the thicker films can be increased by EFN, where the voltage was increased by steps. For the smallest particles the orientation of films can be improved by applying an external magnetic field.

The films on the substrate were sintered to increase the density and the orientation. In the oriented deposits, prepared by EFN, the larger, oriented particles grow at the expense of the smaller mis-oriented particles and the orientation is increased with an increasing grain size. The orientation of the sintered films was determined from the magnetic properties and from x-ray diffraction measurements. The films with the best properties were prepared in the horizontal position of the electrodes on the lower electrode and sintered at 1150 °C. The ratio between the remanent magnetization and the saturation magnetization of these films with thickness of 1 and 25 μm was 0.88.

Seznam kratic

| | |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|
| A | Hamaker-jeva konstanta |
| BaM | barijev ferit |
| D | premer delca |
| d | debelina delca |
| d^n_0 | velikost zrn pri času 0 |
| d^n_t | velikost zrn pri času t |
| e | osnovni naboj |
| E | električno polje |
| c_i | številčna koncentracija ionov v suspenziji |
| C_N | koncentracija nanosa |
| C_s | koncentracija suspenzije |
| C_{s0} | začetna koncentracija suspenzije |
| $E_{1,2}$ | energija magnetne dipol-dipol interakcije |
| E_A | aktivacijska energija |
| E_E | energija elektrostatske interakcije |
| e_r | enotni vektor smeri r |
| E_S | energija sterične interakcije |
| E_{VDW} | energija VDW interakcije |
| Ex | jakost električnega polja |
| e_θ | enotni vektor smeri θ |
| f | faktor nalaganja delcev na elektrodo |
| F_0 | jakost sile |
| f_{AB} in f_{BA} | frekvenca prehoda atoma čez mejo med zrni |
| F_{EFN} | sila elektroforeze |
| FMR | feromagnetna resonanca |
| F_{up} | sila upora tekočine |
| G | koeficient rasti zrn |
| h | polovica debeline delca |
| H | jakost magnetnega polja |
| H_c | polje koercitivnosti |
| I_{hkl} | intenziteta uklonov rentgenskih žarkov ravnin hkl |
| I_{00l} | intenziteta uklonov rentgenskih žarkov ravnin $00l$ |
| k | kinetični parameter |
| k_B | Boltzmann-ova konstanta |
| l | razdalja med delcema |
| L | razdalja med elektrodama |
| m | koeficient zgoščevanja |
| m_0 | začetna masa |
| m_i | magnetni moment delca i |
| m_f | masa nanosa iz določene skupine delcev |
| M | magnetizacija |
| Mr | remanentna magnetizacija |
| Mr/Mm | volumska usmerjenost (magnetizacija pri 0,8 MA m^{-1}) |

| | |
|------------------------|-------------------------------------------|
| Mr/Ms | volumska usmerjenost |
| Mr/Ms^* | preračunana volumska usmerjenost iz P_S |
| Ms | nasičena magnetizacija |
| n | koeficient rasti zrn |
| P | tlak |
| p_0 | tlak |
| P_S | površinska usmerjenost |
| R | polmer delca |
| R_i, R_A, R_B | koeficienti upora tekočine |
| r_p | ukrivljenost pore |
| s | razdalja med površinama |
| S_d | površina delca |
| S_e | površina elektrode |
| S_{int} | interakcijska površina |
| t | čas |
| T | temperatura |
| V | volumen |
| v_e | elektroforetska hitrost |
| \bar{v}_e | povprečna elektroforetska hitrost |
| $v_{e,A}$ in $v_{e,B}$ | hitrost delcev glede na usmerjenost |
| VDW | van der Waals |
| $W_{p,f}$ | delež delcev v določeni skupini |
| w_{st} | strižna hitrost v plasti |
| w_{zg} | hitrost zgoščevanja materiala |
| z | valenca iona |
| α | razmerje med w_{st} in w_{zg} |
| β | koeficient permeabilnosti |
| γ_s | površinska energija |
| δ | dolžina verige adsorbirane molekule |
| δ_n | debelina nanosa |
| $\Delta L/L$ | linearni skrček materiala |
| $\Delta\psi$ | padec električnega polja |
| ε | dielektričnost medija |
| ε_0 | dielektričnost vakuumu |
| ζ | zeta potencial |
| η | viskoznost |
| l/κ | Debye-ova dolžina |
| λ | debelina meje med zrn |
| μ_0 | permeabilnost vakuumu |
| μ_B | Bohr-ov magneton |
| μ_c | relativna permeabilnost topila |
| μ_d | relativna permeabilnost delcev |
| ξ | koncentracija adsorbiranih molekul |
| ρ | gostota |
| ρ_{0i} | koncentracija ionov i na površini |
| $\rho_{\infty i}$ | koncentracija ionov i v raztopini |
| ρ_N | upornost nanosa |
| ρ_S | upornost suspenzije |
| ρ_{xi} | koncentracija ionov i na razdalji x |

| | |
|------------|-----------------------------|
| σ | velikost molekule topila |
| σ_s | gostota površinskega naboja |
| σ_x | natezna napetost |
| ψ_0 | površinski potencial |

1 Uvod

Intenziven razvoj telekomunikacij in radarskih sistemov je privedel do širitve uporabnih pasov iz mikrovalov v področje milimetrskih valov. Za ta namen je potrebno razviti nove oziroma spremeniti obstoječe že znane materiale. Za uporabo v napravah za prenos in usmerjanje valov, ki bodo delovale v visokem frekvenčnem pasu nad 30 GHz, so med magnetnimi materiali najbolj primerni feriti s heksagonalno strukturo, tako imenovani heksaferiti. Predvsem je potrebno izpostaviti možnost uporabe heksaferitov za absorberje in neregipročne naprave, saj je njihova feromagnetna resonančna (FMR) frekvenca in s tem njihova uporabnost med 1 in 100 GHz, odvisno od kemijske sestave materiala. Kemijsko in strukturno najbolj enostavni heksaferit – barijev ferit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; krajše BaM) izkazuje naravno FMR frekvenco okoli 45 GHz, kar je posledica velikega polja magnetokristalne anizotropije, $1,35 \text{ MAm}^{-1}$ (Smit, 1959). S primerno substitucijo železovih ionov, spreminjamo polje magnetno-kristalne anizotropije materiala in s tem tudi FMR frekvenco in frekvenčni pas uporabnosti materiala. Široka možnost prilagajanja FMR frekvence s spreminjanjem kemijske sestave heksaferitov je pomembna prednost pred drugimi materiali. Uporaba heksaferitov je predvsem osredotočena na elektromagnetne absorberje, saj so zanje značilne velike lastne magnetne izgube. Kot absorberji se heksaferitni materiali lahko uporabljajo za zaščito pred mikro- in milimetrskimi valovi. V primeru, da želimo uporabljati heksaferite kot neregipročne naprave (cirkulatorje, izolatorje, spreminjevalce faze valovanja,...) je potrebno usmeriti magnetne momente v materialu, kar lahko dosežemo z uporabo zunanjega magnetnega polja med pripravo materiala. Magnetno polje mora biti zadosti veliko, da se usmerijo vsi magnetni momenti v smer polja – da se material magnetno nasiti. Pri tem se zmanjšajo magnetne izgube in cirkulator je primeren za delovanje pri frekvencah pod in nad FMR brez dodatnega magneta.

Za usmeritev magnetnih momentov v BaM je potrebno zunanje magnetno polje, ki presega polje magnetokristalne anizotropije, torej nad $1,35 \text{ MAm}^{-1}$, kar predstavlja velik tehnični problem. Zaradi tega je potrebno poiskati druge rešitve, ki bi omogočile uporabo BaM v neregipročnih napravah. Ena od možnih je priprava magnetno usmerjene keramike s stiskanjem v magnetnem polju, vendar so keramični cirkulatorji težki, veliki in zaradi velike debeline izkazujejo prevelike izgube. Najbolj primerna rešitev je priprava magnetno usmerjenih plasti. V primeru idealno usmerjenih plasti bo remanentna magnetizacija enaka nasičeni in takšen cirkulator bo deloval v remanentnem stanju brez zunanjega magnetnega polja. Priprava materiala v obliki debelih plasti bi posledično doprinesla tudi k zmanjšanju dimenzij in izgub celotnega cirkulatorja v primerjavi s keramičnim.

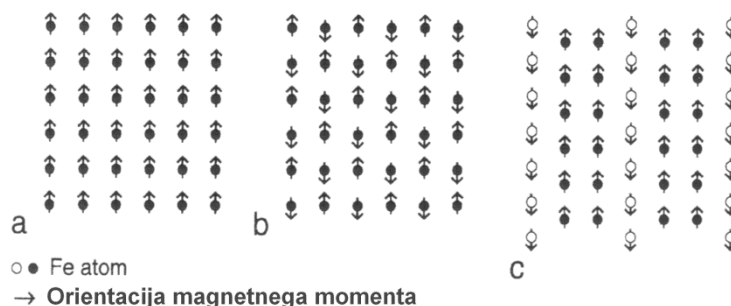
1.1 Magnetizem v barijevem feritu

Materiale delimo glede na njihov odziv v magnetnem polju na diamagnetne, paramagnetne in feromagnetne. Diamagnetni materiali imajo nizek odziv na magnetno polje in sicer rahlo oslabijo magnetnega polja. Paramagnetni materiali ojačajo magnetno polje. Razlika med diamagnetnimi in paramagnetnimi materiali je v elektronski strukturi atomov. Diamagnetni materiali so sestavljeni iz atomov s sparjenimi elektroni na

orbitalah d oziroma brez elektronov na orbitalah d, medtem ko imajo paramagnetni materiali atome z ne-sparjenih elektronov na orbitalah d. (Cornell in Schwertmann, 2003) To so materiali s Fe, Ni, Co,... med katere lahko štejemo tudi ionske kristale zgrajene iz magnetnih ionov, kot so npr. Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . Magnetizem v magnetnih atomih izvira iz spinskega magnetnega momenta, ki nastane zaradi spinske vrtilne količine elektrona in iz orbitalnega magnetnega momenta elektrona, ki je posledica kroženja elektrona okoli jedra. Magnetni moment je odvisen od števila nesparjenih elektronov v orbitalah d in giromagnetnega razmerja, ki je razmerje med spinskim in orbitalnim magnetnim momentom. Za primer Fe^{3+} , s petimi nesparjenimi elektroni na orbitalah d, je magnetni moment 5,9 Bohr-ovih magnetonov (μ_B) (Cornell in Schwertmann, 2003).

Posebna veja magnetnih materialov, ki močno ojačijo magnetno polje, so feromagnetni materiali (slika 1a). Ojačitev je posledica interakcije med magnetnimi momenti sosednjih atomov, ki usmerijo magnetne momente paralelno oziroma antiparalelno. Magnetni momenti so med seboj urejeni v magnetne domene. Interakcija, ki se pojavi med spini elektronov, se imenuje izmenjalna interakcija in je v večini primerov negativna. V tem primeru je energijsko ugodnejša antiparalelna ureditev spinov. Feromagnetni materiali so posebnost, saj imajo pozitivno izmenjevalno energijo in energijsko ugodnejše stanje je paralelna ureditev spinov. Zaradi usmeritve sklopljenih magnetnih momentov in ne vsakega posameznega momenta v magnetnem polju pride do veliko večje ojačitve magnetnega polja kot pri paramagnetnih materialih. Zaradi izmenjalne energije feromagnetni materiali izkazujejo tudi remanentno magnetizacijo M_R in polje koercitivnosti H_c (Cullity in Graham, 2009).

Posebna skupina feromagnetnih materialov so oksidni materiali, pri katerih so razdalje med magnetnimi momenti daljše in kjer so magnetni momenti urejeni v podreže, določene z energijo mesta, ki ga magnetni ion zaseda, in z izmenjalno energijo med magnetnimi ioni. Sosednji magnetni momenti so antiparalelno usmerjeni, saj je izmenjalna energija negativna (sliki 1b in 1c). V eni podreži so magnetni momenti usmerjeni v isto smer, podreže pa imajo antiparalelno usmerjene magnetne momente. V primeru, da imamo dve podreže z enakim magnetnim momentom in medsebojnim kotom 180° , pride do izenačitve magnetnih momentov, material pa navzven ne izkazuje magnetnega momenta. Takšen material imenujemo antiferomagnet (slika 1b). Kadar pa se magnetni momenti podrež ne izničijo, material izkazuje magnetni moment. Takšen material imenujemo ferimagnet (slika 1c) (Cornell in Schwertmann, 2003).

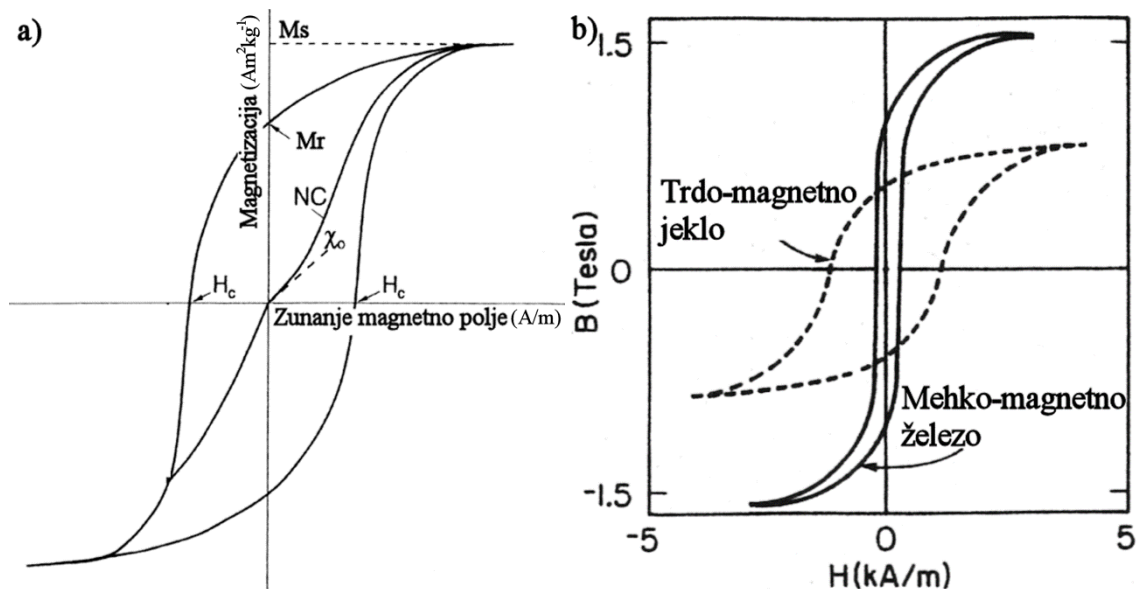


Slika 1: Ureditev magnetnih momentov v a) feromagnetnih, b) antiferomagnetnih in c) ferimagnetnih materialih. (Cornell in Schwertmann, 2003, str. 120)

Posebnost feromagnetnih in ferimagnetnih materialov je v magnetni histerezi, ki je posledica magnetno kristalne anizotropije. To pomeni, da so magnetni momenti preferenčno usmerjeni vzdolž določene kristalne osi. Smer, v katero so magnetni momenti usmerjeni, se imenuje smer spontane magnetizacije. V prisotnosti zunanega magnetnega

polja se magnetni momenti preusmerijo v smer magnetnega polja. V začetni fazi nenamagnetnega materiala je linearno naraščanje magnetizacije z magnetnim poljem (slika 2a). Zatem se pojavi nelinearno naraščanje, ki pri velikih magnetnih poljih doseže nasičeno stanje – nasičeno magnetizacijo M_s (slika 2a), ko so vsi magnetni momenti v smeri magnetnega polja (Cornell in Schwertmann, 2000). Pri magnetno nasičenem materialu z zmanjšanjem magnetnega polja na 0 Am^{-1} ostane določena magnetizacija – remanentna magnetizacija (M_r na sliki 2a). Z nasprotnim poljem lahko dosežemo vrednost magnetizacije $0 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in to polje imenujemo polje koercitivnosti (H_c na sliki 2a). Odziv materiala na magnetno polje je posledica izmenjalne energije in energije anizotropije in se izraža kot ireverzibilna rotacija magnetnih momentov, oziroma kot histerezna zanka, pri merjenju magnetnih lastnosti (Sattler, 2011).

Glede na obliko magnetne histerezne feromagnetne in ferimagnetne materiale delimo tudi na mehko magnetne in trdo magnetne (slika 2b). Med seboj se razlikujejo v velikosti magnetno-kristalne anizotropije, kar se pokaže kot razlika v polju koercitivnosti. Medtem ko remanentna magnetizacija pri izotropnih materialih predstavlja $\frac{1}{2}$ nasičene magnetizacije.



Slika 2: a) Shematski prikaz magnetne histerezne zanke. (Cornell in Schwertmann, 2000, str. 161)
b) Histerezni zanki mehko-magnetnega in trdo-magnetnega materiala. (Jiles, 1998, str. 114)

Izmed ferimagnetnih materialov na osnovi železovih oksidov se večinoma uporabljajo materiali z dvema kristalnima strukturama: s spinelno in s heksagonalno strukturo magnetoplumbita. Spinelni feriti (MeFe_2O_4) so substituirani železovi oksidi z dvovalentnimi ioni kovin prehoda $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}$, itd in/ali manjšimi alkalijskimi in zemljo alkalijskimi ioni $\text{Me} = \text{Na}, \text{Li}$ in Mg . Drugi tip feritnih materialov so heksagonalni, v katerih so vgrajeni tudi večji kationi, kot sta npr. Ba^{2+} in Sr^{2+} . Ti kationi skupaj s kisikom tvorijo heksagonalni najgostejši sklad, katerega praznine zasedajo železovi ioni (Smit in Wijn, 1959).

V primeru nekaterih aplikacij je potrebna velika remanentna magnetizacija napram nasičeni magnetizaciji. To lahko dosežemo v dveh primerih: s sklopitvijo trdo-magnetnih materialov z mehko-magnetnimi ali v trdo-magnetnih materialih z visoko stopnjo magnetne usmerjenosti. V idealnem primeru, ko so vsi magnetnimi momenti usmerjeni v eno smer, je remanentna magnetizacija enaka nasičeni (Smit in Wijn, 1959). Za pripravo takšnih materialov v obliki tankih in debelih filmov se poslužujejo različnih tehnik. Za primer BaM se uporabljajo tehnike, ki temeljijo na napraševanju (Lacroix in sod., 1991),

nanašanju s pulznim laserjem (Carosella in sod., 1992) oziroma nanosu gelov pod vplivom centrifugalne sile (Liu in sod., 2001). Tanko plastne tehnike temeljijo na rasti usmerjenega materiala na pravilno usmerjeni podlagi, zato je potrebno dobro ujemanje kristalne strukture materiala in podlage. Za pripravo debelejših plasti (nad 1 μm) pa se uporabljajo tehnike, ki temeljijo na sitotisku (Chen in sod., 2006) oziroma nalivanju suspenzije (Quanyuan in sod., 2006). Usmeritev pri teh tehnikah omogoča zunanje magnetno polje. Njihova slabost pa je zahteven postopek za pripravo primernih past in gostih suspenzij, saj delci ne smejo biti aglomerirani.

1.1.1 Kristalna struktura barijevega ferita

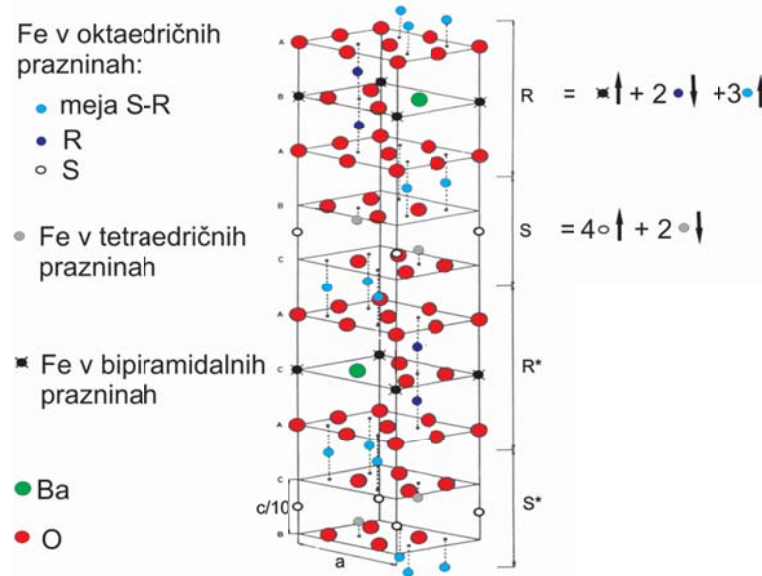
BaM je ferimagneten material in ima heksagonalno strukturo s prostorsko skupino $P6_3/mmc$. Heksagonalni sklad tvorijo kisikovi in barijevi ion, železovi ioni pa se nahajajo v prazninah. Osnovna celica je zgrajena iz deset plasti kisikovih anionov in je v smeri a in b velika 0,59 nm ter v smeri c 2,32 nm (slika 3). Zlog kisikovih anionov lahko razdelimo na dva zloga, tako imenovana S in R, kot prikazuje slika 3 (Pollert, 1985).

Zlog S ima kisikove anione zložene v gosti sklad, podobno kot pri spinelni strukturi in kristalna os c, [001], v BaM pa se ujema z osjo [111] v spinelu. V zlogu sta dve gosto pakirani plasti kisikovih anionov z dvema zasedenima tetraedričnima prazninama (od 16 možnih) in s štirimi zasedenimi oktaedričnimi prazninami (od 8 možnih) (Pollert, 1985). Praznine zasedajo železovi ioni.

Zlog R je sestavljen iz treh plasti kisikovih anionov. Zunanji plasti sta sestavljeni samo iz kisikovih anionov, notranja plast pa vsebuje barijev kation (slika 3). Zaradi težnje po zmanjšanju Coulomb-ove energije, kubično zaporedje v zlogu R ni več mogoče, železovi ioni se prerazporedijo in struktura preide iz kubičnega v heksagonalni sklad. Tako kisikovi in barijevi ioni skupaj tvorijo heksagonalni najgostejši sklad. S tem nastanejo trije tipi praznin, ki jih zasedejo železovi ioni (slika 3). Oktaedrične praznine so v oktaedrih, povezanih preko skupnih ploskev, razdalje med njimi pa so krajše kot v oktaedričnih prazninah v zlogu S, kjer so oktaedri povezani preko robov. Druga praznina, ki nastane zaradi prisotnosti barijevega kationa, je praznina s koordinacijskim številom 5 v obliki trigonalne bipiramide (nastala s povezavo dveh tetraedrov preko ploskev). Železovi ioni v takšnih prazninah lahko zavzemajo dve mesti, ki sta od osrednje lege razmaknjeni za 0,016 nm. Torej železovi kationi v teh prazninah oscilirajo oziroma so naključno porazdeljeni med obema prazninama (Pollert, 1985). Tretja praznina, ki se pojavi, je oktaedrična praznina na meji med dvema zlogoma. Energija kationov, ki ležijo tej v praznini, pa je drugačna od oktaedričnih praznin v zlogu S in v zlogu R.

Na meji zlogov S in R obstaja še ena oktaedrična praznina v oktaedrih, ki so povezani preko skupnih robov. Energija železovih ionov v teh prazninah, je zaradi drugačne okolice nekoliko drugačna od energije železovih ionov v spinelni strukturi (Pollert, 1985).

V BaM obstaja torej pet različnih praznin zapolnjenih z železovimi kationi. Sama struktura BaM je zgrajena iz štirih zlogov in sicer S in R ter inverznimi zlogi S* in R*. Ti inverzni zlogi so rotirani osnovni zlogi za 180° (slika 3) (Pollert, 1985).



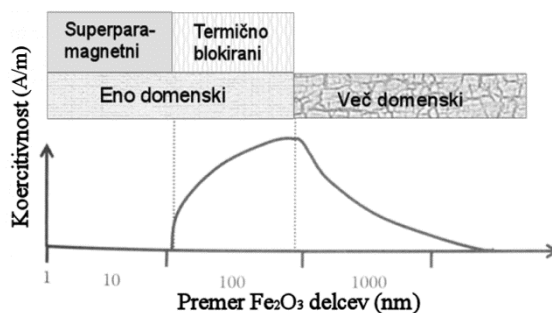
Slika 3: Osnovna celica BaM

1.1.2 Magnetna struktura barijevega ferita

Magnetni momenti železovih ionov so v kristalni strukturi BaM različno orientirani, kot je prikazano na sliki 3. Orientacija magnetnih momentov je posledica izmenjalne energije, ki je v večini ionskih kristalov negativna. To pomeni, da je energijsko ugodneje, če so sosednji magnetni momenti anti-paralelno usmerjeni. Usmeritev magnetnih momentov železovih ionov v BaM je preferenčna vzdolž osi c. Kot je omenjeno v podpoglavju 1.1.1, železovi ioni zavzemajo pet različnih praznin v kristalni strukturi BaM. Prav tako magnetni momenti zavzemajo pet magnetnih podrež, ki so med seboj anti-paralelno usmerjene, kot prikazuje slika 3. Zaradi različnega števila magnetnih momentov usmerjenih navzgor kot navzdol, ima BaM celokupen magnetni moment, ki je pri temperaturi 0K $40 \mu_B$. Na atomskem nivoju, usmeritev magnetnih momentov določa izmenjalna energija. Na nivoju kristala, pa se magnetni momenti uredijo v domene. V posamezni domeni BaM so vsi magnetni momenti usmerjeni v smeri osi c. Domene so med seboj usmerjene tako, da je celotni magnetni moment kristala $0 \mu_B$. (Smit in Wijn, 1959)

Magnetne lastnosti v BaM izvirajo iz Fe^{3+} ionov in so odvisne od števila ionov v delcu. V primeru majhnih delcev oziroma skupkov zgrajenih iz manj kot 1000 atomov, opazimo kvantni učinek velikosti (angl. Quantum size effect), kjer se kristalni elektronski pasovi zaradi kvantne omejenosti razcepijo na diskretna elektronska stanja. Takšna elektronska struktura vpliva na električne, optične in magnetne lastnosti materiala. Nanodelci večji od 1000 atomov, v večini primerov, ne izkazujejo več kvantnega učinka, vendar se kljub temu opazijo razlike med njihovimi lastnostmi in lastnostmi (sub)mikronskih delcev ali volumskega materiala. Te razlike so predvsem zaradi velikega števila atomov na površini nanodelca, v primerjavi s številom atomov v notranjosti. Prispevek površinskih atomov k magnetnim lastnostim je manjši, kot prispevek notranjih atomov, to pa zaradi nepravilne koordinacije in drugih površinskih efektov. Takšni so tudi tako imenovani superparamagnetni delci, katerih energija magnetne anizotropije, je primerljiva s termično energijo pri sobni temperaturi. V superparamagnetnih delcih je relaksacijski čas magnetnih momentov zato veliko krajši, kot čas meritve. Magnetni momenti pa prosto

fluktuirajo v nanodelcu. Ta tip relaksacije imenujemo Neelova relaksacija (Sattler, 2011). Neelovo relaksacijo je možno blokirati z ohlajevanjem delca. Temperatura, kjer je termična energija premajhna za relaksacije magnetnih momentov, se imenuje temperatura blokiranja. Z ohlajanjem delcev se spremenijo tudi njihove magnetne lastnosti. Pod temperaturo blokiranja izkazujejo tako remanentno magnetizacijo, kot polje koercitivnosti (Sattler, 2011). Podoben učinek opazimo tudi pri nekoliko večjih nanodelcih dispergiranih v topilu, kjer se magnetni momenti nanodelcev relaksirajo, zaradi njihove rotacije v topilu. To relaksacijo imenujemo Brown-ova relaksacija (Rosensweig, 1997). Nanodelci, ki se relaksirajo po Neel-ovem ali Brown-ovem mehanizmu, ne izkazujejo koercitivnosti/histereze. Z nadaljnjim povečevanjem delcev se povečuje polje koercitivnosti, kot prikazuje slika 4. Polje koercitivnosti doseže največjo vrednost za največje možne eno-domenske delce. Nad to velikostjo se tvorijo domene in delec ima več-domensko strukturo, zaradi česar se zmanjša polje koercitivnosti. Spreminjanje magnetizacije z magnetnim poljem v več-domenski strukturi je v glavnem odvisna od gibanja domenske stene. Obstoj eno-domenske strukture je pogojen z energijo domenske stene, ki mora biti večja od magnetostatske energije. Energija domenske stene je predvsem odvisna od energije magnetne anizotropije in izmenjalne energije. Torej je pri materialih z večjo magnetno anizotropijo kritična velikost za tvorbo več-domenske strukture večja. Magnetostatska energija je predvsem funkcija nasičene magnetizacije in oblike vzorca. (Sattler, 2011)



Slika 4: Graf odvisnosti koercitivnosti od velikosti magnetnih delcev in magnetne strukture (Sattler, 2011 str. 2-7)

1.2 Sinteza nanometrskih delcev barijevega ferita

Pri sintezi BaM v trdnem, zmes Fe_2O_3 in BaCO_3 segrevamo na temperaturo kristalizacije BaM, ki je okoli $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (Roos, 1980). Pri tej temperaturi se poleg reakcije med barijevim oksidom in železovim oksidom material prične tudi sintrati. Sočasno rastejo tudi zrna, ki pri temperaturi sinteze presežejo kritično velikost zrn za tvorbo domen (nad $1\text{ }\mu\text{m}$) (Roos, 1980). Zaradi boljših magnetnih lastnosti materiala z eno-domenskimi zrnji, po sintezi delce meljemo do velikosti delcev pod $1\text{ }\mu\text{m}$. Tako dobimo prah s široko porazdelitvijo velikosti in visokimi napetostmi v materialu. Slednje so vzrok za manjše polje koercitivnosti, kot je teoretično možno v eno-domenskih delcih (Zhong in sod., 1997), zaradi česar je potrebno naknadno popuščanje materiala pri zmerni temperaturi ($<1000\text{ }^\circ\text{C}$).

Novejši sintezni postopki omogočajo direktno sintezo eno-domenskih delcev BaM. Ti temeljijo na atomski porazdelitvi barijevih in železovih ionov. Ena takih metod je soobarjanje železovih in barijevih ionov. Soobarjanje poteka v bazičnem mediju pri pH 13 z NaOH ali pa z zmesjo NaOH in Na_2CO_3 (Lisjak in sod., 2007, Janasi in sod., 2002). Pri tem je nastale prekursorje po soobarjanju potrebno segreti na temperaturo kristalizacije BaM: $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ (Lisjak in sod., 2007) oziroma $760\text{ }^\circ\text{C}$ (Roos, 1980).

Sinteza BaM z žganjem prekursorjev ni v celoti direktna, ampak poteče preko vmesnih produktov: BaCO_3 , BaFe_2O_4 in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zadnja sintezna stopnja ima enak mehanizem kot sinteza v trdnem. Nastali delci imajo obliko ploščic s premerom nad 100 nm (Lisjak in sod., 2007). Problem pri sintezi BaM predstavlja tvorba termodinamsko zelo obstojnih vmesnih produktov, zaradi katerih je za končno sintezo BaM potrebna visoka temperatura. V literaturi so navedene različne optimalne temperature sinteze (500-1050 °C), ki so odvisne od pogojev sinteze (Haneda in sod., 1974, Shepherd in sod., 2007, Roos, 1980).

Drugi način sinteze, podoben soobarjanju, poteka preko gela z atomsko porazdelitvijo železovih in barijevih ionov in se imenuje sol-gel postopek. Rastopinam železovih in barijevih ionov se večinoma doda citrat in etilenglikol. Nato sledi sušenje in tvorba gela. (Licci in Besagni, 1984). Za optimalno sintezo je potrebno počasno razkrajanje gela pri temperaturi 450 °C, kar prepreči nastanek $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ne pa nastanka BaCO_3 in BaFe_2O_4 . Temu sledi žganje pri 900 °C in nastanek okroglih delcev z velikostjo med 20 in 30 nm in dobrimi magnetnimi lastnostmi ($70 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in $0,473 \text{ MAm}^{-1}$) (Zhong in sod., 1997).

Tretji način priprave eno-domenskega BaM je zgorevalna sinteza gela pripravljenega iz železovih in barijevih citratov (Mali in Ataie, 2005). Za optimalno sintezo BaM so avtorji Huang in sod. (Huang in sod., 2003) dodali še soli NaCl in KCl. Reakcije sinteze BaM so podobne kot pri soobarjanju in sol-gel sintezi, saj se pri temperaturi 700 °C tvorijo barijev monoforit, BaM in hematit. Zadostna temperatura za tvorbo enofaznega BaM je 850 °C in pri tem nastanejo delci velikosti med 100 in 400 nm.

Podobno, kot pri prej opisanih postopkih, tudi sinteza iz mikroemulzije omogoča atomsko porazdelitve ionov. Mikroemulzije so pripravili iz vodne faze, ki je vsebovala železove in barijeve ione in iz oljne faze n-oktana ter surfaktanta cetiltrimetilamonijega bromida. Soobarjanju z amonijevim karbonatom je sledilo žganje pri visokih temperaturah. Enofazni BaM z velikostjo delcev 100 nm so sintetizirali pri 950 °C. (Pillai in sod., 1992)

V vseh zgoraj naštetih primerih je potekala sinteza z žganjem mešanice prahov prekursorjev iz barijevih in železovih ionov, torej sinteza v trdnem. Pri tem je difuzija ionov neomejena, kar lahko privede do široke porazdelitve velikosti delcev. Rešitev za kontrolo velikosti delcev je kristalizacija v steklu, kjer steklo predstavlja bariero za difuzijo ionov. V tem sinteznem postopku se kot steklo večinoma uporablja $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ -dopanti (Rezlescu in sod., 1999, Shirk in Buessem, 1970). Steklo se segreje na temperaturo tališča (večinoma 1350 °C) (Shirk in Buessem, 1970), nato sledi hitro ohlajanje. Ta postopek ni dovolj za kristalizacijo BaM, zato potrebno dodatno segrevanje stekla. Velikost delcev se kontrolira s temperaturo segrevanja, in tako so (Shirk in Buessem, 1970) pripravili superparamagnetne, eno-domenske in več-domenske delce BaM. Ti delci se nato lahko odtopijo iz stekla z vročo očetno kislino in tako dobimo dispergirane delce BaM, ki jih lahko uporabljamo za nadaljnjo obdelavo (Rezlescu in sod., 1999).

Podoben postopek, kjer dobimo delce dispergirane v topilu, je hidrotermalna sinteza. Pri hidrotermalni sintezi lahko kot reagent uporabimo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Ba(OH)_2 (Wang in Shih, 1991) ali pa predhodno oborjene barijeve in železove hidrokside (Drofenik in sod., 2007, Primc in sod., 2009, Drofenik in sod., 2011). Hidrotermalna sinteza poteka v mokrem in pri veliko nižji temperaturi kot zgoraj omenjene sinteze. Tako enofazni BaM nastane že pri temperaturah pod 280 °C. Pri hidrotermalni sintezi je zelo pomembno razmerje med barijevimi in železovimi ioni. Tako so (Wang in Shih, 1991) pokazali, da enofazni BaM nastane samo v molskem razmerju Ba(OH)_2 in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ od 0,33 do 0,67. Iz hidrotermalno sintetiziranih delcev se lahko nato pripravi magnetno stabilna suspenzija (Primc in sod., 2009), saj sinteza v celoti poteka v tekočini in je aglomeracija delcev manjša, kot pri

žganju prahu na visokih temperaturah.

1.3 Suspenzija magnetnih delcev

Sile med molekulami oziroma interakcijske energije delimo na dve skupini, sile kratkega in sile dolgega dosega. Sile kratkega dosega delujejo na zelo kratkih razdaljah, oziroma na kontaktu med dvema molekulama (pod 1 nm), medtem ko sile dolgega delujejo tudi na razdaljah do 100 nm. Doseg posamezne sile je odvisen od padanja sile z razdaljo. Tako Van der Waalsova (VDW) sila med paroma molekul pada z l^6 , medtem ko Coulombova sila pada z l , kjer je l razdalja med molekulama (Israelachvili, 1985).

Sile med delci oziroma molekulami so lahko privlačne ali odbojne sile. Ali bo neka vrsta interakcije med delcema privlačna ali odbojna, je odvisno tudi ali sta delca enaka ali različna. Med dvema enakima magnetnima delcema delujejo privlačna VDW in magnetna dipol-dipol sila. Odbojne sile so odvisne od površine delcev in medija, v katerem se delec nahaja. V glavnem ločimo dve vrsti odbojnih sili med enakimi delci, to sta elektrostatska in sterična sila.

1.3.1 Van der Waalsova interakcija

J. D. van der Waals je opazil odstopanja od idealnega plina, ki je verjetno nastalo zaradi interakcij med nevtralnimi atomi in molekulami plina. Te nekovalentne, neelektrostatske medmolekularne interakcije so nato poimenovali po njem. Med VDW interakcije štejemo tri tipe interakcij. Prva nastane med permanentnimi elektronskimi dipoli in se imenuje orientacijske interakcija. Druga nastane, ko en dipol inducira dipol v nevtralni molekuli in se imenuje indukcijska interakcija. Tretja je med nevtralnimi molekulami in nastane zaradi fluktuacije elektronskega dipola ter se imenuje disperzijska interakcija. VDW interakcije med atomi in molekulami padajo z l^6 . Kadar sistem povečamo iz molekul na delce, se spremeni odvisnost VDW interakcij od razdalje med delcema, ki za dva okrogla delca padajo z l . V primeru delcev govorimo o disperzijski VDW sili dolgega dosega. V primeru, da sta dve površini delcev dovolj narazen, njuni elektronski dipoli fluktuirajo izven faze in čas širjenja polja postane primerljiv s periodo oscilacije dipola. S približevanjem delcev pride do interakcije med dipoloma, kar pri enakih delcih vedno predstavlja privlačno interakcijo. Polje nato interagira s trenutnim dipolom, ki ima drugo fazo in na ta način se zmanjša privlak med delci, kar imenujemo retardacija. VDW interakcijska energija med delci je odvisna od medija, v katerem se delci nahajajo, kar opiše konstanta A v enačbi (1) (Israelachvili, 1985).

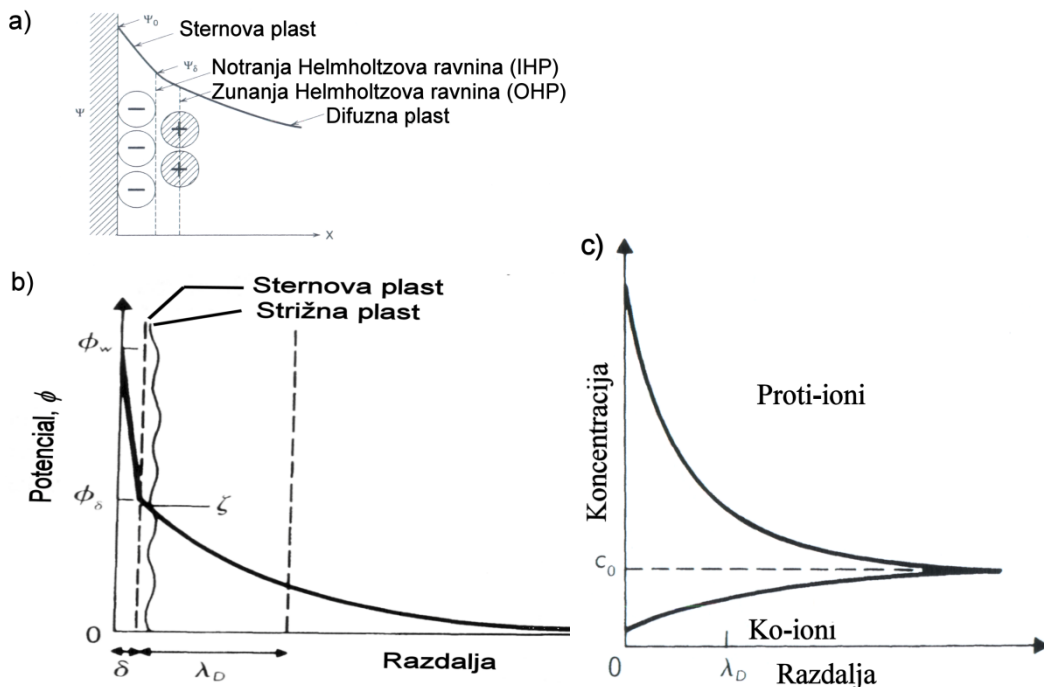
$$E_{VDW} = \frac{-A}{6l} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

A je Hamakerjeva konstanta, ki je funkcija dielektričnosti materiala in medija, v katerem se ta nahaja in ima običajno vrednosti okoli 10^{-21} J. l predstavlja razdaljo med delcema s polmeroma R_1 in R_2 . V vakuumu je VDW interakcijska sila med delci vedno privlačna. Za delce v nekem mediju je med enakimi delci vedno privlačna, medtem ko je med drugačnimi delci lahko tudi odbojna. Odbojna sila je, ko ima dielektričnost medija vmesno vrednost med dielektričnostjo dveh različnih delcev (Israelachvili, 1985).

1.3.2 Elektrostatska interakcija

Primeri, v katerih VDW interakcija predstavlja celotno interakcijo med delci so redki; na primer delci v vakuumu oziroma v nepolarnih topilih. V primeru vode oziroma polarnih

topil se poleg VDW interakcije pojavi še elektrostatska interakcija. Elektrostatska interakcija je dolgega dosega in se pojavi zaradi površinskega naboja, ki ga imajo delci v polarnih topilih. Površina delcev vsebuje nepopolno koordinirane ione, ki zaradi težnje po zapolnitvi koordinacije vežejo proti-ione. V večini primerov sta ta proti-iona hidroksilni in oksonijev ion, ki zagotavljata naboj na površini delcev. Zaradi vezave teh proti-ionov se naboj na površini delcev spreminja s spreminjanjem pH vrednosti. Torej na površinsko kemijo delca lahko vplivamo s pH vrednostjo suspenzije ali s površinsko aktivnimi snovmi, kot so surfaktanti. V polarnih topilih se na površini delcev ob plasti proti-ionov nahaja plast ko-ionov, ki ni mobilna in jo imenujemo Stern-ova plast (slika 5a). Površina Stern-ove plasti sovpada z notranjo Helmholtzovo plastjo (IHP) (slika 5a). Kot je prikazano na sliki 5a, je potencial na naslednji plasti topila in ionov potencial zunanje Helmholtzove plasti (OHP). Ta plast predstavlja začetek difuzijske plasti, kjer enostavno poteka izmenjava ionov in molekul topila. Na meji med Sternovo plastjo in difuzijsko plastjo je strižna plast (slika 5c), katere potencial imenujemo zeta potencial (Adamson in Gast, 1997). Slika 5b prikazuje, da potencial delca pada z razdaljo. Največji padec pa je med površino delca in Stern-ovo plastjo. Vendar dejanskega potenciala delca ni možno meriti, zato se meri potencial na razdalji, pri kateri poteka izmenjava ionov in se imenuje zeta potencial. Torej je vrednost zeta potenciala dosti nižja od dejanskega potenciala delca.



Slika 5: a) Ureditev ionov na površini delca. b) Padec potenciala z razdaljo od površine delca. c) Koncentracijska porazdelitev proti-ionov in ko-ionov v bližini površine delca. (Adamson in Gast, 1997, str 177)

Površinski naboj je posledica ionizacije oziroma disociacije skupin na površini delcev ali pa adsorpcije ionov na nevtralno površino. Ne glede na mehanizem tvorbe naboja na površini delcev, je končni naboj na delcu vedno izenačen z nasprotnim nabojem ko-ionov, ki se nahajajo blizu površine in predstavljajo difuzno dvojno plast. Koncentracija ko-ionov in proti-ionov je v okolici delca drugačna kot v raztopini (slika 5c). Na površini delca je koncentracija proti-ionov zelo visoka in z oddaljevanjem od površine pada, hkrati narašča koncentracija ko-ionov. Daleč od delca sta koncentraciji proti-ionov in ko-ionov enaki.

Porazdelitev proti-ionov je možno izpeljati iz Poisson-Boltzmann-ove enačbe (Israelachvili, 1985),

$$\rho_{xi} = \rho_{\infty i} e^{-ze\psi/k_B T} \quad (2)$$

kjer je $\rho_{\infty i}$ koncentracija ionov i v raztopini (daleč od delca) in ρ_{xi} je koncentracija na razdalji x od površine, ρ_{0i} je koncentracijo ionov i na površini ($x=0$) in ψ_0 je površinski potencial. z je valenca iona, e je osnovni naboj elektrona, k_B je Boltzmann-ova konstanta in T je temperatura. Gostota površinskega naboja σ_s je povezana s koncentracijo proti-ionov in posledično tudi s površinskim potencialom, kar se zapiše z Grahame-vo enačbo (Israelachvili, 1985):

$$\sigma_s^2 = 2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T \left(\sum_i \rho_{0i} - \sum_i \rho_{\infty i} \right) \quad (3)$$

V enačbi 3 je ε dielektričnost medija in ε_0 je dielektrična konstanta vakuumu. V primeru, ko predpostavimo, da je površinski potencial nizek, se Grahame enačba poenostavi v enačbo 4 (Israelachvili, 1985).

$$\sigma_s = \varepsilon\varepsilon_0 \kappa \psi_0, \quad \kappa = \left(e^2 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2 / \varepsilon\varepsilon_0 k_B T \right)^{1/2} \quad (4)$$

Iz enačbe 4 se direktno vidi odvisnost površinskega potenciala od gostote površinskega naboja. $1/\kappa$ je Debye-ova dolžina in predstavlja debelino ionskega oblaka okoli površine delca.

S približevanjem dveh nabitih površin z enakima gostotama površinskega naboja, se med njima pojavi tlak, ki je direktno odvisen od koncentracije ionov. Tlak se s približevanjem ploskev povečuje in ko se razdalja med njima približuje nič, tlak teoretično postane neskončen. Vendar na razdalji molekulskega kontakta med površinama lahko pride do re-adsorpcije ionov in tako površinska gostota naboja pade na nič. Pri približevanju dveh površin z različnima gostotama površinskega naboja, pa na razdaljah, ki so manjše od $1/\kappa$, lahko pride do privlačne interakcije. Odbojni tlak P med dvema ploščama se lahko zapiše z enačbo približka šibkega prekrivanja (Israelachvili, 1985):

$$P = 64k_B T \rho_{\infty} \gamma^2 e^{-\kappa d}, \quad \gamma = \tanh(e\psi_0 / 4k_B T) \quad (5)$$

Interakcijsko energijo med dvema površinama dobimo z enostavno integracijo enačbe 5 po razdalji med ploščama (Israelachvili, 1985):

$$E_E = (64k_B T \rho_{\infty} \gamma^2 / \kappa) e^{-\kappa d} \quad (6)$$

S predpostavko za nizek potencial ($<25\text{mV}$) in okrogle delce se enačba 6 poenostavi v enačbo 7 (Israelachvili, 1985):

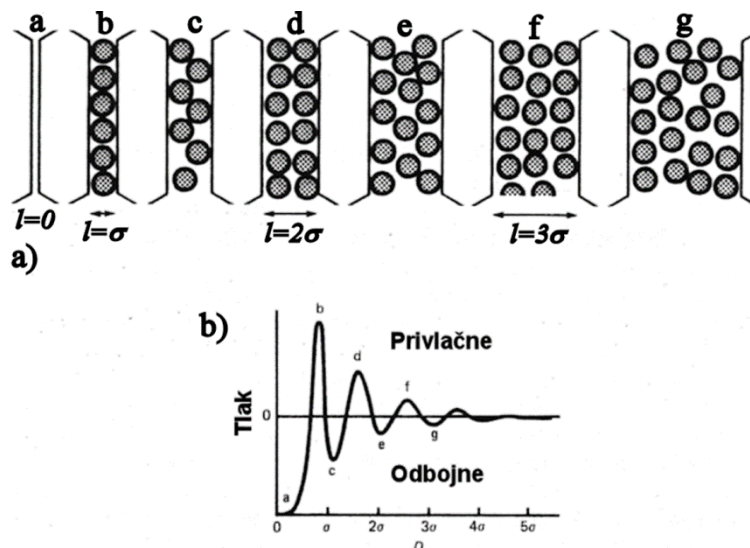
$$E_E = 2\pi R \sigma_s^2 e^{-\kappa d} / \kappa^2 \varepsilon\varepsilon_0 \quad (7)$$

Kot je razvidno iz enačb 6 in 7, je interakcijska energija med delcema odvisna od gostote površinskega naboja, ki je po enačbi 4 odvisna od površinskega potenciala in od Debye-ve debeline, ki pa je odvisna od ionske jakosti raztopine, v kateri se delec nahaja.

1.3.3 Solvatacijska interakcija

Interakcija, ki se poleg VDW in elektrostatske pojavi v suspenzijah, je tudi solvatacijska interakcija. Solvatacijska interakcija je kratkega dosega in se pojavi na razdalji pod 2 nm. V večini primerov solvatacijska interakcija ni monotono odvisna od razdalje med delci, ampak je njena odvisnost oscilacijska. Odvisna je od porazdelitve molekul topila med dvema površinama, kot prikazuje slika 6a za sistem kjer molekule topila ne interagirajo s površino. Slika 6b prikazuje odvisnost tlaka, ki nastane pri približevanju dveh površin, od razdalje med površinama. Perioda oscilacije je povezana z velikostjo molekul topila σ . Interakcije so privlačne na razdaljah $N\sigma$, na vmesnih razdaljah pa so odbojne interakcije (slika 6b). (Israelachvili, 1985)

Posebna vrsta solvatacije v vodi je hidratacija. Hidratacijsko interakcijo so opazili kot neujemanje stabilnosti suspenzije s teorijo VDW in elektrostatske interakcije. Pri tem so opazili, da se pri določenih površinah, ki so intrinzično hidrofilne (kot npr. silicijev dioksid), delci ne koagulirajo niti s povečanjem ionske jakosti oziroma s spreminjanjem pH. V primeru vodnih suspenzij ima pri razdaljah pod 1,5 nm oscilacijska interakcija periodo, ki je enaka velikosti molekule voda. Torej se molekule vode na površini strukturno uredijo in ta strukturno urejena voda je na površini bolj toga kot v tekočini, kar lahko povzroči odboj med delci. Odboj izvira z dejstva, da je potrebna določena energija za porušitev strukture vode.



Slika 6: a) Možna porazdelitev molekul topila med dvema površinama, b) Oscilacijska solvatacijska sila, ki je odvisna od zloga topila ob površini delca (Israelachvili, 1985, str. 197)

1.3.4 Magnetna interakcija

Med magnetnimi delci delujeta dve vrsti privlačnih interakcij. Ena je VDW, druga pa magnetna dipol-dipol interakcija. Magnetna interakcija med dvema sosednjima delcema se zapiše z enačbo 8.

$$E_{1,2} = -\frac{\mu_0 m_1 m_2}{4\pi l^3} \quad m_i = \pi \rho_i M_{si} V_i \quad (8)$$

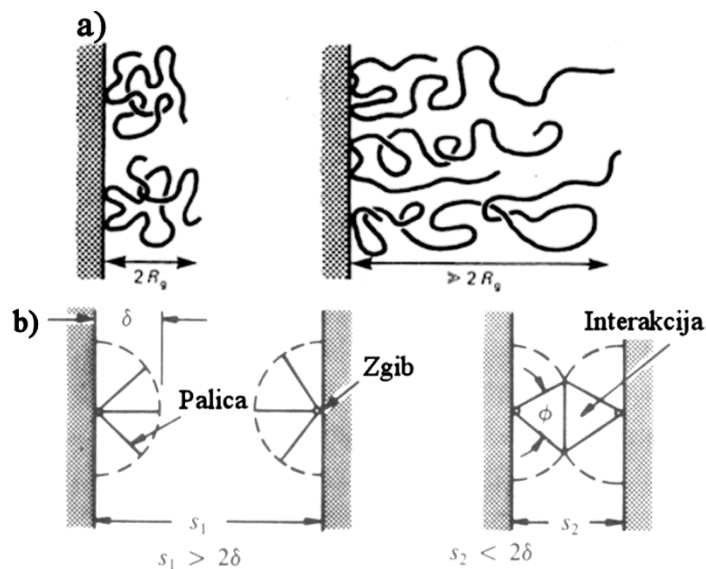
Magnetna interakcijska energija pada s kubom razdalje med delcema. μ_0 je permeabilnost vakuuma. Magnetna energija, ki se pojavi med dvema magnetnima delcema, je odvisna tudi od magnetnih momentov (m_1 delec 1 in m_2 delec 2). Magnetni

moment delca i je funkcija gostote materiala ρ_i , nasičene magnetizacije M_{Si} in volumna delca V_i . Iz enačbe 8 je razvidno, da magnetna privlačna interakcija pada z manjšanjem volumna delcev (Rosensweig, 1997).

Za pripravo stabilne suspenzije iz magnetnih delcev je torej potrebno uporabiti dovolj majhne delce, da je možno z odbojnimi interakcijami senčiti magnetni privlak. Zaradi tega se za pripravo stabilnih suspenzij uporabljajo zelo majhni delci, velikosti nekaj nanometrov (superparamagnetni delci). Stabilne suspenzije iz superparamagnetnih delcev so poznane pod imenom magnetne tekočine, ki so stabilne tudi v prisotnosti magnetnega polja, kjer celotna suspenzija reagira na magnetno polje (Rosensweig, 1997).

1.3.5 Sterična interakcija

Med nepolarnimi molekulami prevladuje hidrofobna interakcija. Z urejanjem, oziroma združevanjem nepolarnih molekul v polarnem mediju, pride do zmanjšanja entropije. Ne polarne molekule lahko zavzemajo različne volumne in različne oblike glede na polarnost topila. Topilo velja za dobro, ko se verige polimera raztegnejo, v obratnem primeru pa se zvijejo v skupke, kot prikazuje slika 7a. Podobna interakcija je tudi prisotna v primeru adsorpcije polimera na površino delca. S približevanjem takšnih površin se deli polimera prekrivajo, kar vodi do neželenega stiskanja verig in odbojne interakcije.

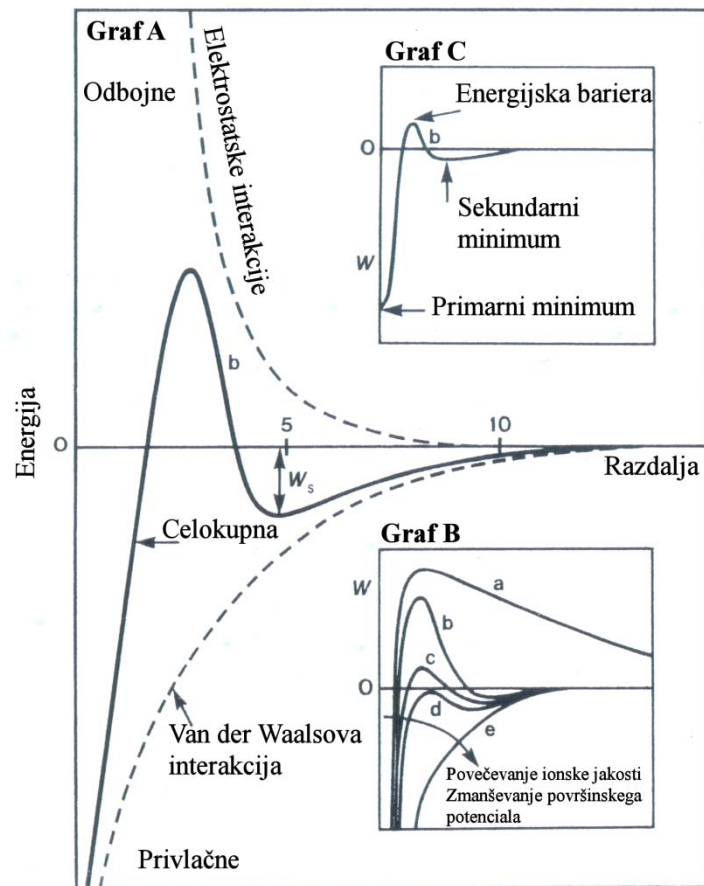


Slika 7: a) Struktura polimernih verig glede na polarnost topila. Topilo z drugačno polarnostjo (levo) in topilo z enako polarnostjo (desno) kot je polarnost polimerne verige (Israelachvili, 1985, str. 209) b) Shematski prikaz sterične interakcije, ki je bil uporabljen za izpeljavo enačbe (9) (Rosensweig 1997, str. 47)

Interakcijo lahko opišem s pomočjo mehanizma statične mehanike toge palice, pritrjene na površino, kjer je omogočen pregib (slika 7b). V primeru, kadar sta dve sosednji površini okrogli dobimo enačbo 9, ki ponazarja, da je sterični odboj odvisen od koncentracije adsorbiranih molekul ξ , dolžine adsorbirane molekule δ in $l=2s/D$, kjer je D premer delca in s razdalja med površinama (slika 7b) (Rosensweig, 1997).

$$E_S = k_B T \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{2\delta/D} \ln \left(\frac{1+2\delta/D}{1+l/2} \right) - \frac{l}{2\delta/D} \right] \quad (9)$$

1.3.6 Celokupna interakcija in teorija DLVO



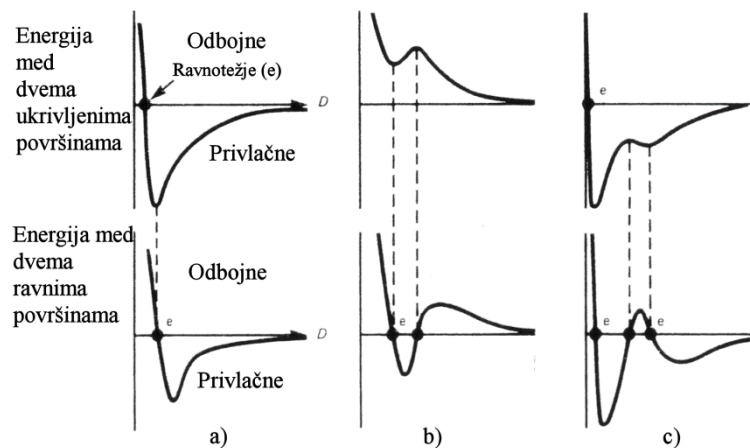
Slika 8: Graf A: Interakcijska energija med delci v polarnem topilu v odvisnosti od razdalje med dvema delcema. Graf B: Celokupna interakcija v odvisnosti od ionske jakosti in površinskega potenciala. Graf C: Primer sekundarnega minimuma, ki je posledica šibke elektrostatske interakcije. (Isrealechvill, 1985, str. 88)

V večini primerov celokupna interakcija med dvema površinama vključuje tako VDW interakcijo kot elektrostatsko interakcijo. Teorija, ki opisuje obnašanje suspenzij s pomočjo teh dveh interakcij je DLVO teorija, ki je poimenovana po začetnicah štirih znanstvenikov Derjaguin, Landau, Verwey in Overbeek. Graf C (slika 8) prikazuje pogosto odvisnost interakcijske energije od razdalje med delcema. Kadar sta delca daleč narazen, med njima ni interakcij. S približevanjem delcev lahko interakcijska energija postane privlačna in pojavi se sekundarni minimum. Zaradi elektrostatske odbojne interakcije obstaja energijska bariera, ki preprečuje približanje delcev na razdaljo, kjer se delci aglomerirajo v primarnem minimumu. Graf A (slika 8) prikazuje odvisnost interakcijske energije (VDW in elektrostatske) od razdalje med površinama delcev. VDW sila je med dvema enako nabitima površinama privlačna, elektrostatska energija pa je odbojna. S spreminjanjem elektrostatske energije lahko ločimo različno obstojne sisteme, kot je prikazano na grafu B (slika 8). Elektrostatska energija se spreminja s spreminjanjem adsorpcije ionov na površino (površinski potencial) oziroma s spreminjanjem ionske jakosti (Debye-ova dolžina). Sistem a (graf B, slika 8) opisuje delce z velikim površinskim nabojem v razredčenem elektrolitu. V primeru a prevlada elektrostatska interakcija nad VDW-ovo. S povečanjem koncentracije elektrolita se elektrostatska energija zmanjša, pojavi se sekundarni minimum in zmanjša se energijska bariera, kot je prikazano za sistem b (graf C, slika 8). V sekundarnem minimumu delci reverzibilno flokulirajo. Sistem c je v primeru nizkega površinskega potenciala v

razredčenih suspenzijah. (graf C, slika 8). Če sistemu **c** povečamo koncentracijo elektrolita, se energijska bariera premakne v področje privlačnih sil (sistem **d**, slika 8) in delci imajo zadostno energijo, da sistem direktno preide v primarni minimum in aglomeracijo delcev. Delci aglomerirajo tudi v primeru samo privlačne VDW interakcije, kot je prikazano za sistem **e** na sliki 8, te so pri delcih z nizkim površinskim potencialom oziroma v nepolarnih medijih. (Israelachvili, 1985)

1.3.6.1 Interakcije med takimi ploščicami

Interakcijske energije oziroma interakcijske sile med delci so odvisne od oblike delcev. S povečevanjem delcev se VDW sile med delci povečujejo. Prav tako se s spreminjanjem oblike delcev spreminjajo interakcije med njimi. VDW sila med kroglicama pada z razdaljo l med njima, medtem ko za dve ravni plošči VDW sila pada s kvadratom razdalje l^2 (kar ponazarja enačba 10). Posebne razlike v spreminjanju interakcijskih energij z razdaljo med okroglimi delci in za ravne površine so prikazane na sliki 9. Pri ravnih površinah celokupna interakcijska energija v posameznih primerih nima enakega predznaka (privlačna/odbojna) kot pri okroglih delcih enake velikosti in z enakim površinskim nabojem. Tako se lahko med ravnima površinama pojavijo tudi privlačne sile, medtem ko se med okroglimi delci pojavijo odbojne sile (slika 9b). Lahko se tudi povečajo odbojne sile in pojavi se sekundarni maksimum med ravnimi površinami (slika 9c).



Slika 9: Zgoraj: Interakcija med dvema delcema z ukrivljenima površinama, Spodaj: interakcija med dvema ravnima površinama (Israelachvili, 1985, str. 132)

VDW energija med dvema neskončno dolgima ravnima površinama se tako zapiše z enačbo 10 (Israelachvili, 1985).

$$E_{VDW} = A / 6\pi l^2 \quad (10)$$

Za dve ploščici končne velikosti je VDW interakcijska energija odvisna od interakcijske površine med ploščicama S_{int} in se zapiše z izrazom (Lisjak, 2011):

$$E_{VDW} = \frac{AS_{int}}{12\pi l^2} \quad (11)$$

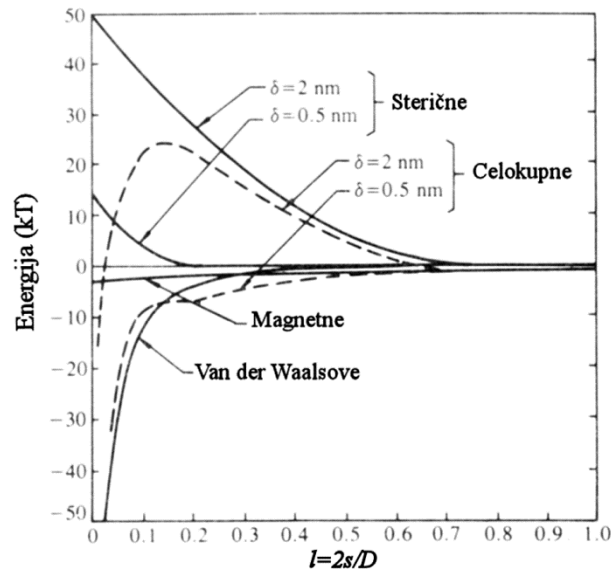
Izraz za elektrostatski odboj pri nizkem površinskem potencialu (enačba 7) se v primeru dveh neskončnih ravnih ploskev spremeni v enačbo 12a (Israelachvili, 1985). Kadar pa imamo omejeni sistem s končno interakcijsko površino, se elektrostatska interakcija med dvema ploščicama zapiše z enačbo 12b (Lisjak, 2011).

$$E_E = 2\sigma_s^2 e^{-kl} / \kappa\epsilon\epsilon_0 \quad (12a)$$

$$E_E = \frac{2\sigma_s^2}{\kappa\epsilon\epsilon_0} S_{\text{int}} \frac{1 - e^{-2kl}}{e^{2kl} - e^{-2kl}} \quad (12b)$$

1.3.6.2 Interakcija med magnetnimi delci

V primeru magnetnih delcev se poleg VDW privlačne interakcije pojavi še magnetni privlak. Priprava stabilne suspenzije iz večjih magnetnih delcev (kjer je magnetna interakcija med delci prisotna tudi v odsotnosti magnetnega polja) je slabo raziskana tema, posebno za trdo-magnetne delce, kot je BaM. Zagotovitev dovolj velikega odboja med delci in priprava stabilne suspenzije je možna z vezavo dolge molekule surfaktanta z visokim nabojem na površino delcev. Takšni delci so nato stabilizirani elektrostatsko in sterično. Drugi način priprave stabilne suspenzije je senčenje magnetnih sil z oplášenjem delcev z anorganskimi oksidi, kot je amorfni silicijev dioksid (Donselaar in sod.,1997). Tretji način je vezava polimernih molekul na površino delcev in sterični odboj med njimi (slika 10) (Rosensweig, 1997). Pri tem z daljšanjem polimerne verige narašča odboj med delci in pri dovolj dolgi verigi prevlada nad magnetnim privlakom, kar omogoča pripravo stabilne suspenzije v nepolarnih topilih (Inoue, 1990, Rosensweig, 1997).



Slika 10: Celokupna interakcija sterično stabiliziranih delcev premera 10 nm z različnimi dolžinami nepolarnih verig ($\delta = 2 \text{ nm}$ in $\delta = 0.5 \text{ nm}$) (Rosensweig, 1997, str. 49)

1.3.7 Naboj na delcih v nevodnih medijih

V nevodnih medijih nastanek naboja na površini poteka po drugačnem mehanizmu kot v vodi. V večini primerov topil z nizko konstanto dielektričnosti, je stopnja disociacije površinsko aktivnih snovi oziroma surfaktanov in elektrolitov na ione, zelo nizka. V teh medijih ioni ostanejo disocirani samo v primeru, ko so veliki oziroma ujeti v velike organske strukture. Torej v teh medijih lahko obstajajo ioni v obliki micel oziroma polimerov. Micele v nevodnih medijih nastanejo predvsem zaradi velikih medmolekularnih sil med hidrofilnimi deli molekul površinsko aktivne snovi. Proces micelizacije v nevodnih sistemih lahko pospešimo z dodatkom vode oziroma ionov. Micele so v nevodnih medijih nosilci naboja, katerega predznak je odvisen od kislosti oziroma bazičnosti micel v primerjavi s snovjo, s katero interagirajo. Bazične micle povzročijo negativen naboj na delcih, kisle micle pa pozitivnega. To je ravno obratno,

kot je opaženo v vodi, kjer kisla površinsko aktivna snov povzroči negativen naboj na delcih. Mehanizem tvorbe naboja na delcih v nevodnem mediju, ki pojasni zgoraj opisana opažanja, je sestavljen iz prenosa protona s površine delca na površinsko aktivno snov. Na primer: najprej se na površino adsorbira nenabit elektrolit, temu sledi prenos iona iz površine na elektrolit in nato desorpcija nabitega elektrolita s površine. Podobno so opazili tudi v primeru uporabe polimerov. Kisli polimeri ustvarijo pozitiven naboj na keramičnih oksidih in bazični negativen naboj. Vendar pa tvorba naboja na površini delcev v nevodnih medijih zavisi tudi od lastnosti medija. V primeru, da je medij močnejša baza ali kislina kot polimer, to onemogoči tvorbo naboja na površini. (Morrison, 1993)

Tvorba naboja je v večini primerov odvisna od prisotnosti nečistoč. V primeru, da je nečistoča voda, se z večanjem deleža vode povečuje naboj na površini. Vendar, ko koncentracija vode preide kritično vrednost, lahko povzroči desorpcijo površinsko aktivnih snovi in tvorbo mikroemulzije. Voda prav tako lahko tekmuje s površino delca za vezavo s površinsko aktivno snovjo in kadar je boljša kislina oziroma baza, kot površina, ta prepreči vezavo na površino delca. Torej je dodatek vode k nevodnim medijem, za povečanje stabilnosti, koncentracijsko omejen. (Morrison, 1993)

1.4 Usmerjanje delcev v magnetnem polju

V prisotnosti zunanega magnetnega polja se magnetni delci različno obnašajo, kar je predvsem odvisno od njihovih magnetnih lastnosti, koncentracije in jakosti zunanega magnetnega polja. V magnetnem polju se magnetnoanizotropni delci začnejo usmerjati glede na smer magnetnega polja. Težnja je po usmeritvi osi spontane magnetizacije v smeri magnetnega polja. Pri dovolj visokem polju pride do nasičenega stanja, kjer so magnetni dipoli usmerjeni v smer magnetnega polja. Energija, ki je potrebna za rotacijo delcev z magnetizacijo M in volumnom V v vakuumu je (Rosensweig, 1997):

$$E_{rot} = mH(1 - \cos \theta) = \mu_0 MVH(1 - \cos \theta) \quad (13)$$

V primeru, da je magnetni dipol pravokoten glede na magnetno polje, je energija mH . Najvišja energija je v primeru, ko sta magnetna dipola antiparalelna in znaša $2mH$.

V prisotnosti polja se pojavi tudi sila med delcema, ki je predvsem odvisna od kota θ_{ij} med linijo, ki povezuje centra delcev in smerjo magnetnega polja H . Magnetna interakcijska sila F_{ij} na okrogli delec i , ki jo je povzročil delec j v enakomerno porazdeljenem magnetnem polju se zapiše z enačbo 14.

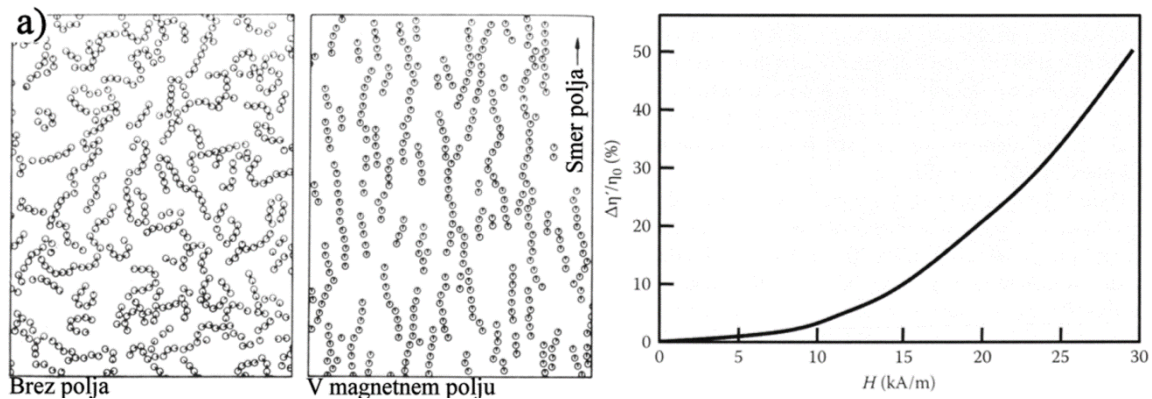
$$F_{ij} = F_0 \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^4 \left[(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) e_r + \sin 2\theta_{ij} e_\theta \right] \quad (14a)$$

$$F_0 = \frac{3}{16} \pi \mu_0 \mu_c R^2 \beta_M^2 H^2 \quad \beta = \frac{(\mu_d - \mu_c)}{(\mu_d + 2\mu_c)} \quad (14b)$$

Kjer sta e_r in e_θ enotna vektorja v smeri r_{ij} in θ_{ij} . F_0 je jakost sile in je odvisna od relativne permeabilnosti topila μ_c , magnetnega polja H in koeficienta β , ki je funkcija permeabilnosti topila μ_c in delcev μ_d (Klingenberg, 2005).

Pri magnetnih delcih v suspenziji se delci v statičnem magnetnem polju nizke jakosti uredijo v verige, ki so paralelne s smerjo magnetnega polja (slika 11a). Urejanje delcev v verige opazimo kot povečanje viskoznosti suspenzije η (slika 11b). Naslednja stopnja povečevanja magnetnega polja privede do medsebojnega povezovanja verig v gruče.

Končna stopnja je tvorba aglomeratov, ki se v gravitacijskem polju posedajo.



Slika 11: a) Urejanje delcev v verige v prisotnosti magnetnega polja (Rosensweig, 1997, str. 70). b) Sprememba viskoznosti magnetne suspenzije od jakosti magnetnega polja (Sattler, 2011, str.2-8)

BaM je magnetno anizotropen material in ima os spontane magnetizacije v smeri osi c, delci pa se usmerijo z osjo spontane magnetizacije v smer magnetnega polja. V nasičenem stanju je magnetno polje pravokotno na osnovno ploskev ploščic BaM.

1.5 Elektroforetsko nanašanje

Priprava keramičnih materialov iz koloidnih suspenzij nanometerskih delcev je predvsem otežena zaradi aglomeracije. Pri običajnih postopkih priprave zelencev, kot sta nalivanje suspenzije in sitotisk, je zahtevana visoka koncentracija suspenzije. Suspenzija mora biti stabilna, brez večjega deleža aglomeratov, ki zmanjšajo končno gostoto keramične komponente. Poleg stabilne suspenzije je zaželen tudi čim manjši delež dodatkov, kot so omakala in veziva, saj ti podaljšajo proces priprave keramične komponente. Dodatki k suspenziji predstavljajo sekundarno fazo in lahko pri termičnem odstranjevanju povzročijo nastanek razpok ter zmanjšajo gostoto zelenca. Elektroforetsko nanašanje (EFN) je v primerjavi z običajnimi postopki priprave tanko in debelo plastnih komponent prednostno v pripravi nanosov na podlago različnih oblik (npr. ukrivljene) in s tem povečanja števila aplikacij te metode, posebno za pripravo debelih keramičnih plasti oziroma prevlek. Poleg tega je prednost uporabe suspenzije z nizko koncentracijo trdne komponente (<1 g/L), predvsem v primeru magnetnih delcev, kjer z večanjem koncentracije stabilnost suspenzije pada.

Pri EFN nabiti delci v suspenziji potujejo pod vplivom električnega polja. Smer potovanja delcev je določena s površinskim nabojem delcev, in sicer v električnem polju, kjer se delci gibljejo proti elektrodi z nasprotnim potencialom. Najpomembnejši parameter pri EFN je kvaliteta suspenzije. Debelina, homogenost in gostota tvorjenega nanosa je funkcija koncentracije trdne snovi, stabilnosti in agregacije delcev v suspenziji. Na homogenost nanosa prav tako vplivajo površinska kemija delcev, meja med trdnim in tekočim v električnem polju ter ureditev delcev med seboj in delcev na podlago. Za večjo kontrolo in bolj homogeno zlaganje delcev se morajo na podlago naložiti posamezni delci in zaradi tega prisotnost aglomeratov ni zaželena.

1.5.1 Mehanizmi elektroforetskega nanašanja

Proces EFN lahko razdelimo na dva dela: potovanje delcev v suspenziji pod vplivom

električnega toka, elektroforeza, in na nalaganje delcev na elektrodo. Pri potovanju delcev proti elektrodi je predvsem pomembna gostota površinskega naboja delcev. Delci z velikim površinskim nabojem imajo namreč večjo elektroforetsko mobilnost oziroma hitrost. Nalaganje delcev na elektrodo je posledica močnega elektrostatskega privlaka med nasprotno nabitim delcem in elektrodo. Pri tem mora biti električno polje dovolj veliko, da "premaga" odbojne interakcije med enako nabitimi delci v suspenziji (Ferrari in Moreno, 2011). Na proces nalaganja delcev na elektrodo vplivajo tudi lastnosti elektrode, kot so: hrapavost, površinski naboj in električni odziv.

1.5.1.1 Elektroforeza delcev

Nabiti delci v električnem polju potujejo, zaradi električnega privlaka med delci in elektrodo z nasprotnim potencialom. Pri osnovnem preučevanju elektroforeze pogosto predpostavimo toge, neprevodne okrogle delce s homogenim površinskim nabojem, dispergirane v raztopini elektrolita. Med potovanjem delcev se preoblikuje difuzna dvojna plast, ki obdaja delce. Ker je ta sprememba dvojne plasti majhna, to lahko zanemarimo. V primeru delcev z veliko Debye-jovo dolžino $1/\kappa$, glede na radij delca R , lahko delce obravnavamo kot točkasti naboj. Elektroforetsko hitrost v_e izračunamo z enačenjem električne sile s silo upora tekočine na potovanje delcev (Stokes-ovo silo) po Huckel-ovi enačbi (Probstein, 2003).

$$v_e = \frac{2}{3} \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 (1 + R\kappa) E_x}{\eta} \quad (15)$$

Torej je elektroforetska hitrost predvsem odvisna od jakosti električnega polja E_x , zeta potenciala ζ in viskoznosti medija η . Enačba 15 je predvsem uporabna za nevodne medije z nizko prevodnostjo. V primeru vodnih medijev je Debye-jova dolžina večinoma veliko manjša od velikosti delcev. Zaradi tega lahko zanemarimo ukrivljenost dvojne plasti in delce obravnavamo lokalno kot ravnine. Elektroforetska hitrost se v tem primeru zapiše s Helmholtz-Smoluchowski enačbo 16 (Probstein, 2003):

$$v_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E_x}{\eta} \quad (16)$$

V splošnem je torej elektroforetska hitrost odvisna od razmerja med velikostjo delcev in Debye-jovo dolžino. Splošna enačba, ki zavzema vsa možna razmerja med R in $1/\kappa$ je Henry-jeva enačba:

$$v_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E_x}{\eta} f(R\kappa) \quad (17)$$

$f(R\kappa)$ je funkcija, ki je odvisna od razmerja med velikostjo delca in Debye-jovo dolžino. Pri delcih, kjer je $1/\kappa \gg R$ ima vrednost 1,5 in pri delcih, kjer je $1/\kappa \ll R$ ima vrednost 1 (Probstein, 2003).

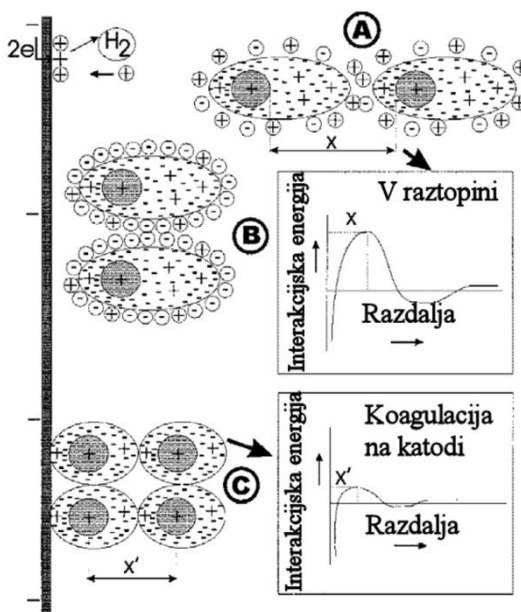
1.5.1.2 Nalaganje delcev na elektrodo

Predpostavljeni so bili različni mehanizmi nanašanja na elektrodo (Sarkar in Nicholson, 1996). Enega od prvih mehanizmov sta predlagala Hamaker in Verwey. Predlagala sta, da je EFN podobno procesu sedimentacije in da je električno polje potrebno samo za transport delcev k elektrodi. Nalaganje in koagulacija delcev je posledica tlaka, ki ga povzročijo drugi potujoči delci proti elektrodi (De in Nicholson, 1999). Pri tem nista upoštevala sočasnega potovanja ionov k elektrodi in spreminjanje koncentracije ionov zaradi elektrokemijske reakcije, ki poteče na elektrodi (Sarkar in Nicholson, 1996).

Mehanizem, ki povezuje reakcijo na elektrodi in nanašanje delcev je predlagal Shimbe s sodelavci (Sarkar in Nicholson, 1996). Predstavil je, da se hidroksidni ioni, ki nastajajo pri sekundarnem procesu na elektrodi, adsorbirajo na površino delcev. Nato poteče polimerizacija adsorbiranih hidroksidnih ionov in tvori se mreža med delci, ki omogoča njihovo koagulacijo. Mehanizem koagulacije s pomočjo polimerizacije OH^- so ovrgli zaradi dejstva, da nanos nastaja tako na katodi kot na anodi, kjer nastajajo oksonijevi ioni. Prav tako je možen nanos ogljikovih in kovinskih delcev ter nanos v nepolarnih topilih.

Grillon je predlagal nevtralizacijo naboja ob stiku delca z elektrodo. Nevtralizacija naboja na elektrodi omogoči kontakt med delci in s tem koagulacijo. Mizuguchi je predlagal kombinacijo polimerizacije in nevtralizacije naboja za primer delcev z nitrocelulozo na površini (Sarkar in Nicholson, 1996). Brown in Salt sta izračunala minimalno električno polje, ki je potrebno za koagulacijo delcev. Polje sta primerjala z izmerjenim in ugotovila, da je izračunano polje v vseh primerih vsaj za 5-krat večje od eksperimentalnega. (De in Nicholson, 1999)

Mehanizem povezan s potovanjem ko-ionov proti elektrodi sta predlagala Koelmans in Overbeek (De in Nicholson, 1999). Ob elektrodi je povišana koncentracija ionov in zaradi višje ionske jakosti se po teoriji DLVO odbojne sile med delci zmanjšajo, zaradi česar delci na elektrodi koagulirajo. Vendar koncentracija ionov ob elektrodi ni velika, saj se ioni porabljajo v elektrokemijski reakciji. Zaradi tega sta nekoliko spremenjen mehanizem, povezan s potovanjem ko-ionov skupaj z delci proti elektrodi, ki sta ga predlagala De in Nicholson (De in Nicholson, 1999). Ko delci potujejo pod vplivom električnega polja, se dvojna plast ionov na površini preoblikuje, kot prikazuje slika 12A. Kljub preoblikovanju dvojne plasti, so interakcije med enakimi delci v suspenziji odbojne (slika 12B). Za tvorbo nanosa je potrebno zmanjšanje elektrostatskega odboja med delci in s tem zmanjšanje energije bariere, ki preprečuje koagulacijo delcev (slika 12C). Koncentracija ko-ionov se ob elektrodi zmanjša zaradi elektrokemijske reakcije. Zaradi porabe in tvorbe ionov ob elektrodi, se spremenita pH vrednosti ob elektrodi in zeta potencial delcev. Posledica je koagulacija delcev in vezava na elektrodo, kot prikazuje slika 12. Teorijo so kasneje ovrgli zaradi dejstva, da depozit nastane tudi na membrani, ki se lahko nahaja kjerkoli med anodo in katodo.



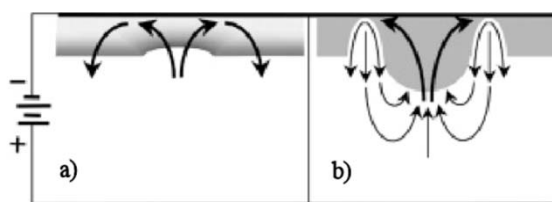
Slika 12: Mehanizem nalaganja delcev: A) Potovanje delcev k elektrodi, B) Delci v suspenziji z veliko energijsko bariero in C) koagulacija delcev na elektrodi zaradi zmanjšanja energijske bariere. (De in Nicholson, 1999)

Tassel in Randall (Tassel in Randall, 2007) sta preučevala sistem s konstantnim tokom in ugotovila, da sta tvorba in lastnost nanosa odvisna od koncentracije prostih ionov. Med dispergiranimi delci z adsorbiranimi ioni na površini, v suspenziji z majhno koncentracijo prostih ionov, so močne odbojne interakcije in električni tok je premajhen za nastanek koncentracijskega gradienta. V tem primeru nastane enojna plast nanosa, ki v nadaljnje ne raste. Gostota teh nanosov je okoli 25 % (Tassel in Randall, 2007).

Kadar je koncentracija prostih ionov večja in je celokupni tok ionov (adsorbirani in prosti) proti elektrodi, nastane homogen nanos z gostoto okoli 35% in z dobro adhezijo na podlago. V začetni stopnji procesa, ko suspenzijo izpostavimo električnemu polju, ob elektrodi nastane izpraznjena plast. Izpraznjena plast nastane, ko je proces difuzije ionov k elektrodi počasnejši od elektrokemijske reakcije ionov in ion, ki dospe k plasti, takoj reagira z elektrodo. Torej se v izpraznjeni plasti ioni zadržijo zelo kratek čas in posledično je koncentracija ionov blizu nič. Z EFN delcev na elektrodo se hitrost debeljenja izpraznjene plasti zmanjšuje, zaradi desorpcije ionov iz površine delcev. Ti ioni nato potujejo v stran od elektrode. Nanašanje delcev na elektrodo poteka zaradi večjega električnega polja ob elektrodi in zaradi nižje ionske koncentracije ob njej. Tako polje močnejše privlači delce z večjim površinskim nabojem. Z naraščanjem debeline izpraznjene plasti, narašča tudi debelina nanosa in kadar sta debelini enaki, se delci nalagajo zaradi elektrostatske sile in tvorijo homogene nanose. (Tassel in Randall, 2007)

V primeru, da je celokupni tok (adsorbiranih in prostih ionov) v stran od elektrode, se napetost pri konstantnem toku močno poveča in nastane nehomogen nanos. V tem sistemu debelina izpraznjene plasti narašča veliko hitreje kot debelina nanosa in pojavi se konvekcijski tok ionov in tekočine. Konvekcijski tok povzroči odlučenje nanosa in ponovno nanašanje odlučenega nanosa, kot prikazuje slika 13. Tok tekočine v stran od elektrode odluči nanos, tok tekočine proti elektrodi pa nanese delce (kose odlučenega nanosa), tako pride do prenosa snovi in nastanka nehomogene površine (Tassel in Randall, 2007).

Homogene nanose lahko pripravimo v ozkem področju koncentracije prostih ionov. Poleg te, pa na homogenost nanosa vpliva tudi velikost delcev in homogene nanose lahko pripravimo iz velikih delcev. Debelina nanosa je odvisna od debeline izpraznjene plasti oziroma od padca napetosti, zaradi naraščanja upornosti nanosa, glede na upornost suspenzije (Stappers in sod., 2008).



Slika 13: Nastanek nehomogene površine v primeru zelo visoke ionske jakosti suspenzije. Puščice prikazujejo silnice konvekcijskega toka, ki povzroči prenos snovi (Tassel in Randall, 2007)

1.5.1.3 Masa nanosov - teorija

Prvi avtor, ki je opisal kinetiko elektroforetskega nanašanja, je bil Hamaker (Hamaker, 1940). Opazil je, da je masa nanosa odvisna od časa nanašanja t , koncentracije suspenzije C_S , površine elektrode S_e na katero nanašamo, in električnega polja E_x ter od kemijskih lastnosti suspenzije, kar v enačbi 18a vključuje konstanta a .

$$m = C_S a \iint dS_e \cdot dE_x \cdot dt \quad (18a)$$

$$C_s = C_{s,0} \left(1 - \frac{m}{m_0} \right) \quad (18b)$$

Predpostavil je, da se masa delcev v suspenziji s časom ne spreminja. Sarkar in Nicholson (Sarkar in Nicholson, 1996) sta v Hamaker-jev model dodala še spreminjanje koncentracije suspenzije po času (enačba 18b) in parameter f , ki predstavlja delež delcev, ki prispejo do elektrode in se na njo naložijo. f je v primeru stabilnih suspenzij z velikim zeta potencialom enak 1, kar pomeni, da se vsi delci, ki pridejo v bližino elektrode, nanjo tudi naložijo. V enačbi 18b je $C_{s,0}$ začetna koncentracija suspenzije in m_0 je začetna masa delcev v suspenziji. Z upoštevanjem spreminjanja koncentracije po času, se enačba 18a pretvori v enačbo 19 (Sarkar in Nicholson, 1996).

$$\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt} = k \left(1 - \frac{m}{m_0} \right), \quad k = \frac{f\mu S_e E_x}{V} \quad (19)$$

Kjer je k kinetični parameter, $\mu = v_e L / E_x$ elektroforetska mobilnost in L razdalja med elektrodama. S predpostavko robnih pogojev, da je pri $t=0$ masa depozita $m(0)$ enaka nič in z integracijo po površini in času, dobimo enačbo 20:

$$m(t) = m_0 (1 - e^{-kt}) \quad (20)$$

V primeru zelo kratkega časa nanašanja je limita enačbe 20 enačba 18a, ki jo je predpostavil Hamaker. Z EFN pri konstantni napetosti z naraščanjem debeline nanosa, pada električno polje na elektrodi in Sarkar ter Nicholson (Sarkar in Nicholson, 1996) sta to spreminjanje zapisala z enačbo 21.

$$E = \frac{\Delta\Psi}{L + \delta \left(\frac{\rho_s}{\rho_N} \right) - 1} \quad \delta = \frac{m}{C_N S} \quad (21)$$

Kjer je $\Delta\Psi$ padec električnega polja, L je razdalja med elektrodama, δ_n je debelina nanosa, ρ_s je upornost suspenzije in ρ_N upornost nanosa. Pri tem je debelina nanosa odvisna od koncentracije nanosa C_N , mase in površine elektrode. Z združitvijo enačbe 19 in enačbe 21 dobimo splošno enačbo 22a, ki opisuje spreminjanje mase po času med EFN in njena rešitev je prikazana z enačbo 22b (Sarkar in Nicholson, 1996).

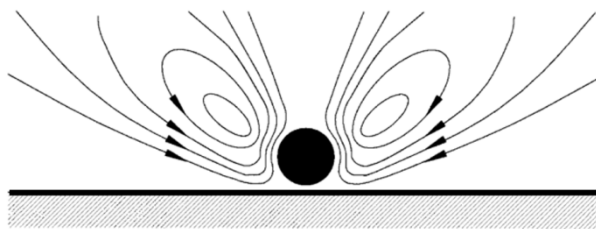
$$\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt} = k' \left(1 - \frac{m}{m_0} \right) \frac{\Delta\Psi}{L + Rm}, \quad k' = \frac{f\mu S}{V}, \quad R = \frac{\left(\frac{\rho_s}{\rho_N} \right) - 1}{C_N S} \quad (22a)$$

$$Rm(t) + (Rm_0 + L) \ln \frac{m_0 - m(t)}{m_0} + k' \Delta\Psi t = 0 \quad (22b)$$

Pri predpostavki, da je upornost suspenzije enaka upornosti nanosa iz enačbe 22, dobimo enačbo 19.

1.5.1.4 Urejanje delcev na elektrodi

Ko delec dospe do elektrode in se na njo naloži in s svojim nabojem spremeni električne tokovnice ob elektrodi, kar povzroči elektroosmozo, ki je gibanje tekočine glede na nabito površino v prisotnosti električnega polja (slika 14). Elektroosmozo so opazili v kapilari oziroma v poroznih materialih. Solomentsev je s sodelavci (Solomentsev in sod., 1997) preučeval efekt elektroosmoze na tvorbo enojne plasti delcev na elektrodi. Elektroosmozni tok tekočine nad delcem je usmerjen stran od elektrode, ob elektrodi pa tekočina teče proti delcu, kot prikazuje slika 14. Pri obravnavi tega modela so predpostavili, da med delci ni nobene interakcije. Pokazali so, da se bočni tok spreminja z razdaljo od elektrode in da pri določeni razdalji ni več pomemben. Prav tako so opazili, da se bočni tok spreminja po elektrodi, glede na koordinate naloženega delca. Takšen tok tekočine povzroči spremembo v poti potovanja naslednjega delca. Tako se novi delec prednostno naloži ob že naloženi delec in tako ne pride do nalaganja delcev eden na drugega. Ob nanesenem delcu pa je hitrost gibanja drugega delca proti elektrodi za od 30 do 60 % manjša od hitrosti gibanja tekočine (Solomentsev in sod., 1997). Torej naloženi delci motijo potovanje drugih delcev in jih s tem usmerjajo v tvorbo gostih in homogenih zlogov.



Slika 14: Silnice elektroosmotskega toka ob delcu, naloženem na elektrodo (Solomentsev in sod., 1997)

Opazili so tudi, da naloženi delci potujejo po površini elektrode eden proti drugemu in tvorijo skupke. Solomentsev (Solomentsev in sod., 1997) je to pokazal z matematičnim modelom in eksperimentalnimi meritvami. Nastanek skupkov je posledica konvekcije tekočine, ki jo povzroči elektroosmoza. Ti skupki potujejo eden proti drugemu in tvorijo urejene strukture. Tako je tudi z EFN možno pripraviti enojne plasti delcev na podlagi.

1.5.2 Preferenčna usmerjenost delcev med EFN

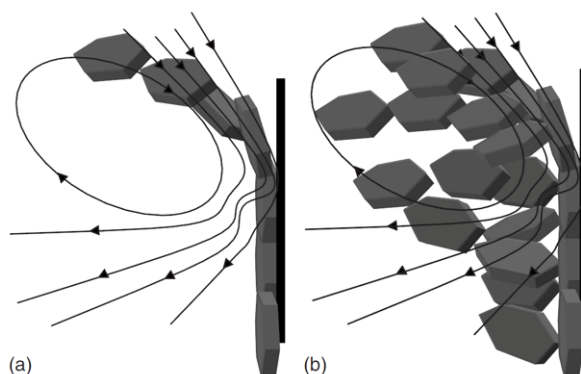
Preferenčno usmeritev delcev med EFN se večinoma doseže z uporabo treh različnih tehnik, ki temeljijo na anizotropnih lastnostih materialov. Največkrat omenjena je uporaba zunanjega magnetnega polja med EFN. Ta tehnika se uporablja pri diamagnetnih materialih z nekubično kristalno strukturo in anizotropno magnetno susceptibilnostjo, pri katerih magnetno polje na monokristal/delec povzroči navor. Monokristal oziroma delec usmeri os spontane magnetizacije v smer magnetnega polja. Vodilna sila za usmerjanje delcev je energija magneto-kristalne anizotropije, ki more preseči termično energijo delcev. Magnetno polje, ki je potrebno za pripravo usmerjenega nanosa z EFN, je odvisno od materiala in je za visoko usmerjene nanose iz TiO_2 10 T (Uchikoshi in sod., 2004), za $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 5 T (Kawachi in sod., 2002) in za $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}\text{CoO}_2$ 1 T (Okamoto in sod., 2006).

Mehanizem usmerjanja delcev v magnetnem polju je možno uporabiti tudi v primeru BaM, saj izkazuje visoko vrednost polja magneto-kristalne anizotropije ($1,35 \text{ MAm}^{-1}$). Pod vplivom zunanjega magnetnega polja se delci v suspenziji usmerijo z osjo c v smeri

magnetnega polja. Na ta način so s sušenjem suspenzije v magnetnem polju uspeli pripraviti usmerjene plasti (Kolev in sod., 2011). Problem pri EFN BaM v magnetnem polju je v aglomeraciji delcev zaradi zunanjega magnetnega polja in električnega polja, ki spremeni dvojno plast okoli delcev. Aglomeracija zmanjša usmerjenost in gostoto nanosa. Zaradi tega je potrebno uporabiti dovolj majhne delce, da prevlada odboj med njimi in da je suspenzija med EFN stabilna.

Drugi način je uporaba izmeničnega električnega polja – dielektroforetsko nanašanje. Električno polje pri dielektričnih materialih inducira dipol, ki povzroči preferenčno orientacijo delcev v določeno smer. Delci v izmeničnem električnem polju med seboj interagirajo preko dipolnih interakcij in tvorijo verige. Verige se pod vplivom elektroforeze nanesejo na elektrodo. Dielektroforetsko nanašanje je odvisno od dielektričnih lastnosti, velikosti in oblike delcev. Mittal in Furst (Mittal in Furst, 2009) sta pokazala, da je smer preferenčne usmerjenosti delcev pri dovolj velikem električnem polju odvisna tudi od frekvence izmeničnega polja. Tako je možno v primeru anizotropnih delcev TiO_2 s spreminjanjem frekvence spremeniti usmerjenost delcev iz vzporedno do pravokotno glede na podlago.

Tretji način priprave usmerjenih plasti je uporaba delcev anizotropne oblike. V ta namen se večinoma poslužujejo tankih ploščic različnih materialov. Znano je, da so hidrodinamske lastnosti delcev anizotropnih oblik drugačne glede na usmerjenost delcev. Ploščice se ob približevanju elektrodi/podlagi usmerijo tako, da je osnovna ploskev vzporedno s površino elektrode. Usmerjenje ploščic je posledica hidrodinamskih tokov tekočine v okolici elektrode, kot je prikazano na sliki 15. Delec, ki pripotuje k elektrodi, med potovanjem odriva tekočino. Tok tekočine (hidrodinamski) tok je zaradi tega usmerjen v stran od elektrode in povzroči usmeritev delcev paralelno s površino elektrode. Tako usmerjeni delci čutijo elektrostatski privlak elektrode in se nanjo naložijo. Kot prikazuje slika 15, je urejenost in usmerjenost delcev odvisna od koncentracije delcev v suspenziji. Pri povečanju koncentracije je rotacija delcev sterično ovirana in urejanje delcev na elektrodi je oteženo. S tem načinom so uspeli pripraviti usmerjene nanose iz heksagonalnih tankih ploščic $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Lin, in sod., 2009), iz nanoploščic ZnO (Verde in sod., 2010) in iz tankih podolgovatih ploščic prekursorja $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ za pripravo usmerjenih plasti TiO_2 (Sugimoto in sod., 2002). Pri nanašanju slednjega so ugotovili, da debelina nanosa narašča z naraščanjem temperature, vendar s tem narašča tudi hrapavost nanosa. Gladke in homogene nanose so uspeli pripraviti pri najnižji napetosti in temperaturi pod $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Xue in sod., 2009).



Slika 15: Nalaganje ploščatih delcev iz suspenzije z a) majhno koncentracijo in b) veliko koncentracijo. Puščice nakazujejo hidrodinamske silnice. (Verde in sod., 2010)

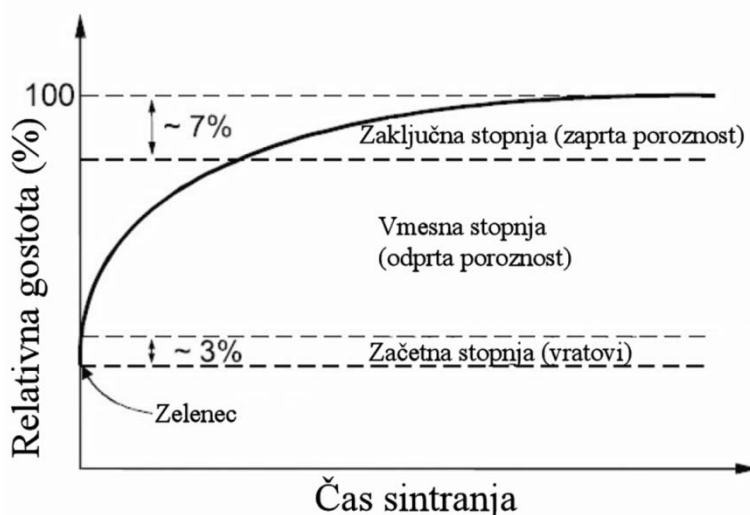
V primeru BaM je možno anizotropne delce sintetizirati s hidrotermalno metodo. Uspešno so pripravili delce različnih velikosti: 8 nm in večje od 50 nm. Med hidrotermalno sintezo delci rastejo preferenčno v smeri $hk0$ ($h,k \neq 0$). (Drofenik in sod.,

2007). Efekt preferenčne rasti je posebno izrazit pri večjih delcih, kjer se tvorijo tanke ploščice s povprečnim premerom 250 nm in debelino okoli 8 nm (Primec in sod., 2009). Takšni delci se zaradi anizotropne oblike in magneto-kristalne anizotropije lahko uporabljajo za pripravo usmerjenih plasti tako z EFN kot z EFN v magnetnem polju.

1.6 Sintranje

Sintranje je proces, v katerem se porozni material z visoko specifično površino pri povišani temperaturi zgosti v trden material z minimalno specifično površino. Sintranje poteka pri temperaturah nižjih od temperature tališča materiala. Prenos materiala med delci poteka po različnih mehanizmih, ki se med seboj razlikujejo tudi glede na stopnjo sintranja.

Sintranje navadno poteka v treh stopnjah (slika 16). V začetni stopnji rastejo vratovi med delci in delci tvorijo povezano ogrodje. V začetni stopnji se gostota malo poveča (za okoli 3 %). V vmesni stopnji se tvori povezana mreža por, gostota pa se poveča vse do 90 %. Pri relativni gostoti nad 90 %, se v materialu nahajajo samo še izolirane pore in zgoščevanje je upočasnjeno. Zgoščevanje v zaključni stopnji poteka z raztapljanjem plinov v materialu. Sočasno z zgoščevanjem materiala, pa poteka tudi rast zrn, ki je v zaključni stopnji sintranja glavni proces.



Slika 16: Stopnje sintranja glede na relativno gostoto in čas sintranja

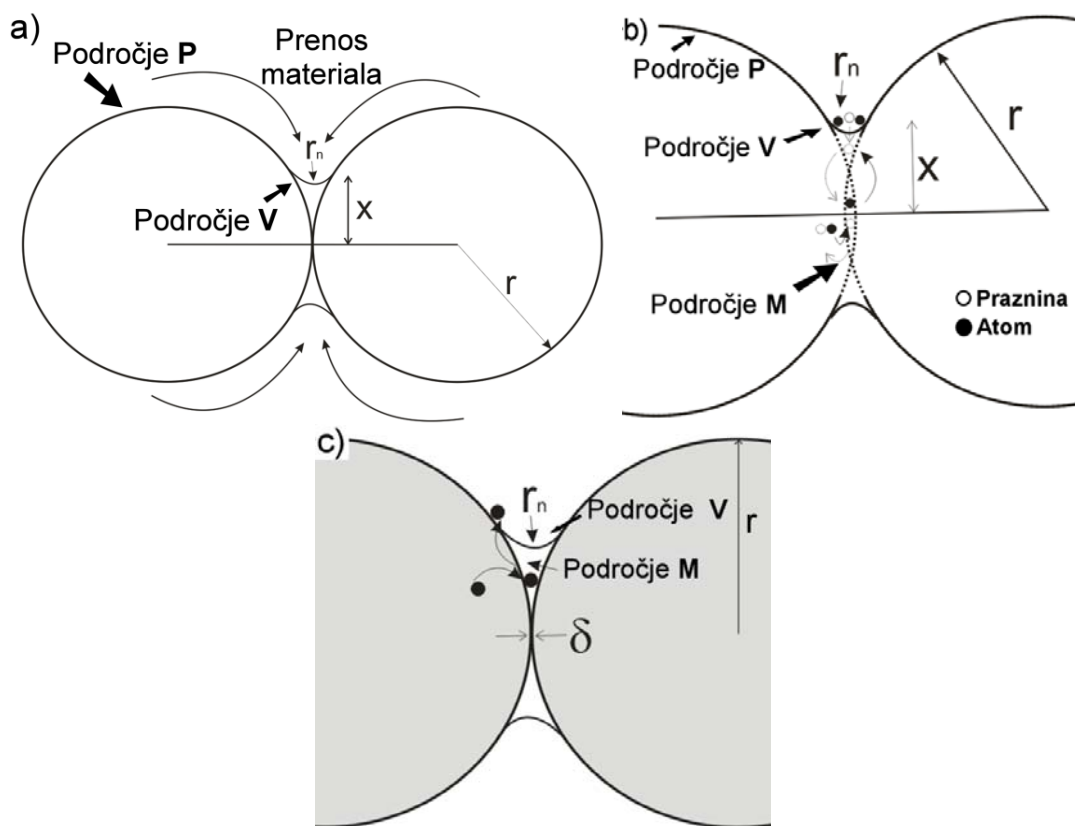
1.6.1 Mehanizmi zgoščevanja

Med sintranjem se preoblikujejo zrna in pore. Zrna rastejo, pore pa se zmanjšajo in preoblikujejo v okroglo obliko, zmanjša se tudi poroznost materiala (iz 40-75% na popolnoma gost material). Gonilna sila sintranja oziroma zgoščevanja je zmanjšanje površinske energije z zmanjšanjem površine meje trdno-plinasto in tvorbe meje trdno-trdno. Ta proces poteka preko več različnih mehanizmov (Kingery, 1960). Osnovni mehanizmi zgoščevanja so volumska difuzija, difuzija po mejah med zrn in viskozni tok. Mehanizma, ki potekata med sintranjem, vendar ne prispevata k zgoščevanju, sta površinska difuzija in prenos snovi preko parne faze. Pri teh dveh mehanizmih se namreč centri delcev ne približujejo, pač pa oba mehanizma prispevata k pogrobitvi delcev, kar zmanjša gonilno silo sintranja (Kolar, 1993). Mehanizem sintranja, je možno določiti s pomočjo enačbe 23 (Cho in sod., 1999).

$$\left(\frac{\Delta L/L_0}{T}\right) = \text{const} \cdot e^{-mE_A/k_B T} \quad (23)$$

Kjer je $\Delta L/L_0$ linearni skrček materiala, E_A je aktivacijska energija zgoščevanja in m je koeficient, ki je odvisen od procesa sintranja. V primeru, da je $m = 1/3$, poteka difuzija po mejah med zrn, in ko je $m = 1/2$, poteka volumska difuzija. Posamezni mehanizmi pa imajo tudi drugačne aktivacijske energije, in sicer najnižjo aktivacijsko energijo ima površinska difuzija, nato ji sledi difuzija po mejah med zrn in najvišjo energijo ima volumska difuzija. Za zgoščevanje materiala je najbolj pomembna difuzija po mejah med zrn (Atkinson in sod., 2001).

Sintranje po mehanizmu prenosa preko parne faze poteka zaradi ukrivljenosti površin dveh zrn v stiku. Kot prikazuje slika 17a, gre za prenos materiala iz površine delcev (področje P) v stično področje med dvema delcema (področje V). Znano je, da je na konveksni površini (področje V, slika 17a) parni tlak manjši kot na konkavni površini (področje P, slika 17a). Razlika med parnima tlakoma pa je gonilna sila sintranja; potovanja atomov iz področja P v področje V. Sam proces se s časom upočasnjuje, saj se s prenosom snovi zmanjšuje ukrivljenost. Med tem procesom se središči delcev ne približujeta, torej se gostota materiala ne poveča. Pri prenosu preko parne faze se preoblikujejo delci v povezana zrna preko vratov in pore v mrežo odprte poroznosti. Sam proces sintranja je zelo odvisen od parnega tlaka in posledično tudi od temperature sintranja (Kingery, 1960). Podoben mehanizem je pri sintranju stekla, kjer poteka prenos snovi preko nastale viskozne tekočine na površini delcev. Prenos v mejo med dvema delcema pa ima enako gonilno silo kot mehanizem prenosa preko parne faze.



Slika 17: Mehanizem sintranja a) s prenosom preko parne faze ali površinsko difuzijo b) z difuzijo v trdnem c) v prisotnosti tekoče faze (Kingery, 1960)

Sintranje keramičnih materialov običajno poteka z difuzijo v trdnem, ki jo razdelimo

na volumsko difuzijo, difuzijo po mejah med zrn in površinsko difuzijo. Gonilna sila difuzije v trdnem je razlika v kemijskem potencialu v vratu med zrnoma (področje V, slika 17b) in na površini zrn (področje P, slika 17b). Ta proces poteka v primeru nizkega parnega tlaka, kjer je mehanizem prenosa parne faze počasen. Hitrost difuzije je enaka hitrosti migracije atomov oziroma hitrosti migracije praznin. Migracija atomov in migracija praznin sta si nasprotno enaki. Praznine migrirajo iz površine vratu (področje V, slika 17b) v mejo med zrn (področje M, slika 17b). Na meji med zrn se praznine rekombinirajo z atomi, preko porazdelitve atomov v kristalni mreži. V obratno smer poteka difuzija atomov, iz zrna v področje M in nato v področje V (slika 17b). Pri tem procesu se preoblikujejo zrna in pore in središča centrov zrn se približujejo, torej se material zgoščuje. Hitrost sintranja je odvisna od difuzije atomov in praznin, torej od difuzijskih koeficientov. V primeru prisotnosti nečistoč se lahko difuzijski koeficient poveča, saj se poveča število defektov. Proces zgoščevanja poteka v trdnem do 10 % poroznosti, nato pa se močno upočasnijo in prevlada rast zrn. (Kingery, 1960)

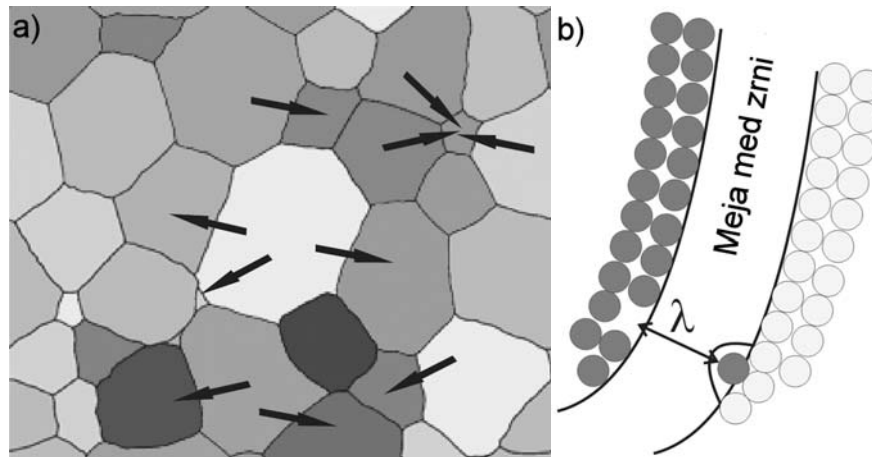
Zgoščevanje lahko poteka tudi z difuzijo preko tekoče faze. Ta proces poteka v primeru taljenja sekundarne faze oziroma materiala med segrevanjem. Hitrost zgoščevanja je odvisna od količine tekoče faze, topnosti atomov v tekoči fazi in od omakanja površine. Proces poteka preko dveh glavnih mehanizmov. Eden je preureditev delcev s pomočjo tekoče faze, ki poteka pod vplivom sile površinske napetosti. Drugi mehanizem je raztapljanje in re-kristalizacija. Gonilna sila sintranja je zmanjšanje površine meje plinasto-tekoče. V tekoči fazi na meji (področje M, slika 17c) je večji parni tlak kot v vratu med delci (področje V, slika 17c), zaradi tega poteka difuzija atomov iz področja M v področje V. S potovanjem atomov v področje V se v področju M ustvarijo velike tlačne napetosti in topnost atomov v tekoči fazi, ki se nahaja v področju M se poveča. Zaradi potovanja atomov iz zrna v področje M in nato v področje V se centri delcev približujejo in material se zgoščuje. V primeru, da je tekoče faze dovolj, lahko pripravimo 100 % goste materiale. Poleg zgoščevanja pa med sintranjem v prisotnosti tekoče faze poteka tudi rast zrn. Rast zrn je odvisna od debeline plasti tekoče faze na meji med zrnoma in se z večanjem debeline zmanjšuje. Tako lahko s prisotnostjo večje količine tekoče faze zmanjšamo oziroma kontroliramo rast zrn. (Kingery, 1960)

1.6.2 Rast zrn

Rast zrn je predvsem povezana z okolico, ki obdaja posamezno zrno. V tem procesu zrna rastejo na račun drugih zrn, ki izginjajo. Gonilna sila za rast zrn je gradient kemijskega potenciala zaradi ukrivljenosti površine. V primeru, da imata sosednji zrna drugačno ukrivljenost, bo rastlo zrno, ki ima konkavno površino, in zrno s konveksno površino bo izginjalo, kot prikazuje slika 18a. Mehanizem rasti zrn je povezan s premikanjem meje med zrn, ki poteka s prehajanjem atomov iz enega na drugo zrno, kot prikazuje slika 18b. Atomističen proces rasti zrn se lahko opiše z enačbo 24.

$$d_t^n - d_0^n = Gt \quad G = \lambda(f_{AB} - f_{BA}) \quad (24)$$

Kjer sta d_t^n in d_0^n velikosti zrn pri času t in času 0 in G je koeficient rasti zrn in je odvisen od frekvence prehajanja atoma iz ene strani meje na drugo, f_{AB} in f_{BA} , in od debeline meje λ . EkspONENT n je koeficient mehanizma rasti zrn; $n=2$ difuzija po meji med zrn, $n=3$ volumska difuzija ali difuzija preko tekočine in $n=4$ površinska difuzija (Chaim, 2007).



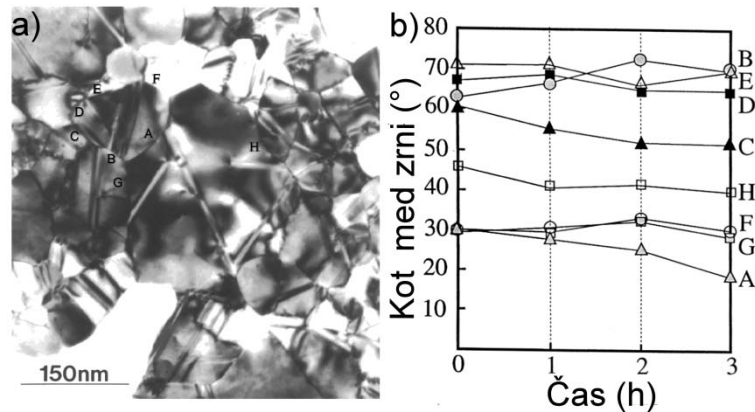
Slika 18: a) Rast zrn z manjšanjem konkavne ukrivljenosti, b) prehod atomov čez mejo med zrnoma

1.6.3 Sintranje nanomaterialov

Površina nanodelcev je veliko večja od površine mikronskih delcev, ki se večinoma uporabljajo za pripravo trdnih keramičnih materialov. Zaradi večje površine je tudi gonilna sila za sintranje večja, kar pomeni, da se nanodelci sintrajo pri nižji temperaturi kot mikronski. Zaradi hitrejših procesov se pojavi problem kontrole uravnoveženosti med zgoščevanjem in rastjo zrn. Drugi problem je aglomeracija nanodelcev zaradi visoke površinske energije delcev. Posledica sintranja aglomeratov je nehomogena gostota materiala in nehomogena velikost zrn. V aglomeratu difuzija poteka na kratkih razdaljah in nastane gosta struktura. Med aglomerati je difuzija otežena in ta področja imajo veliko poroznost. Aglomeracijo preprečimo z različnimi tehnikami priprave prahov, kot so sušenje s sublimacijo topila ali sušenje z razprševanjem. Prav tako je možno aglomeracijo zmanjšati z mokro pripravo vzorcev, kot je vlivanje keramične suspenzije v modele (ang: slip ali gel casting) (Binner in Vaidhyanathan, 2008). Poleg tega so pokazali, da se pod pritiskom nad 4 GPa porušijo aglomerati v nanomaterialih, zaustavi se rasti zrn in zgoščevanje je enakomerno (Ahn in sod., 1997).

Nanodelci se sintrajo po enakih mehanizmih kot mikronski. Poleg teh pa se pojavijo oziroma pospešijo še nekateri drugi mehanizmi, kot sta plastična deformacija in rotacija nanozrn. Kateri od teh mehanizmov prevlada, je odvisno od natezne trdnosti materiala. Materiali z nizko natezno trdnostjo se sintrajo po mehanizmu plastične deformacije, materiali z visoko natezno trdnostjo pa po mehanizmu rotacije nanozrn (Chaim, 2007).

Pri mehanizmu rotacije nanozrn rotira kristalna mreža delca. Gonilna sila rotacije nanozrn je zmanjšanje energije neujemanja, ki je posledica neujemanja orientacij kristalnih mrež zrn v kontaktu. Rotacijo kristalne mreže zrna lahko povzroči zlivljanje podzrn in s tem rasti zrn. Rotacija je odvisna od površine meje med dvema zrnoma, ki sta v stiku in od kota neujemanja med njhovima kristalnima mrežama. V primeru velike površine meje med zrnoma, ta prispeva velik delež k energiji neujemanja in zaradi tega dominira proces rotacije. V primeru mej z enako površino pa proces rotacije dominira tista, ki ima najmanjši kot neujemanja. Rotacija enega zrna spremeni energije neujemanja zrn v njegovi okolici, kar vodi do rotacije zrna naprej in nazaj, kot je prikazano za zrna zlata na sliki 19a in predstavljeno z diagramom rotacije posameznih zrn po času na sliki 19b (Harris in sod., 1998).



Slika 19: a) Mikrostruktura z zrni od A do H b) Rotacija nanozrn od A do H glede na čas segrevanja (Harris in sod., 1998)

Pri materialih z nizko natezno trdnostjo pri nizkih temperaturah poteka plastična deformacija. V primeru zunanjšega pritiska je deformacija povezana s spremembo strukture materiala. Posledice spremembe so spreminjanje strukture zrn, utrditev materiala in tvorba dislokacij. Naraščanje gostote dislokacij pospeši transport mase preko povečane koncentracije praznin oziroma preko linij dislokacij. V primeru, da plastična deformacija poteka brez zunanjšega pritiska, je gonilna sila kapilarna interakcija (Chaim, 2007).

1.6.4 Metode sintranja

Znano je, da se sintranje delcev, velikosti nekaj deset nanometrov, začne pri nižjih temperaturah kot sintranje mikronskih delcev (Binner in Vaidhyanathan, 2008). Slednje pa je hkrati vzrok hitrejše rasti zrn, ki jo je potrebno kontrolirati. To je v nekaterih primerih možno z dodatki, ki zmanjšajo rast zrn in povečajo zgoščevanje (Chaimin sod., 1998). Vendar je, v večini primerov, za popolno zgoščevanje keramike iz nanodelcev potrebno uporabiti alternativne metode sintranja.

Ena od metod je hitro segrevanje, s hitrostjo segrevanja okoli 1000 °C na minuto in več, na temperaturo sintranja. Pri tej tehniki se upočasnijo migracije mej med zrni, ki pri nizki temperaturi dominirajo nad zgoščevanjem. S hitrim segrevanjem torej lahko pripravimo goste materiale z majhnimi zrni. Problem pri tem pa predstavlja termična prevodnost materiala, ki sicer s povečanjem gostote narašča. Vendar je v primeru nanodelcev hitrost zgoščevanja zelo velika in površinski material se zgosti veliko prej, kot se segreje notranjost materiala. To vodi do tvorbe trdnega in gostega ovoja, ki se v nadaljnjem procesu sintranja ne krči in do porozne notranjosti. Zaradi tega je potrebno optimizirati temperaturo, velikost delcev, atmosfero in čas sintranja za pripravo gostih materialov. (Kim in sod., 2005)

Rasti zrn upočasnijo tudi dvostopenjska metoda sintranja. Pri dvostopenjski metodi material najprej segrejemo za kratek čas na višjo temperaturo, pri kateri zrna zrastejo do kritične velikosti, ki je potrebna za nadaljnje zgoščevanje. Temu sledi zgoščevanje pri nižji temperaturi (Wang in sod., 2006a). To metodo uporabljajo za veliko število zelo različnih keramičnih prahov in zagotavlja popolno zgoščevanje materiala, kar je pri sintranju nanomaterialov izziv. Sintranje pri nižji temperaturi torej zavira rast zrn, ki se sicer odvija v zadnji stopnji sintranja. Proces zaviranja rasti zrn je povezan s prenizko temperaturo, ki onemogoči migracije tromeje med zrni (Mazaheri in sod., 2009).

Poleg zgoraj omenjenih metod se uporabljajo še druge, kot so sintranje s pomočjo električnega toka (Song in sod., 2006 in Millot in sod., 2007) in mikrovalovno sintranje

(Wang in sod., 2006b). Te tehnike zahtevajo posebno opremo in prav tako s študijo in iskanjem optimalnih pogojev omogočajo pripravo popolnoma goste keramike.

1.6.5 Sintranje plasti

Dodaten problem pri sintranju plasti predstavlja omejenost s podlago. V primeru, da je podlaga elastična, so napetosti med sintranjem veliko nižje, saj je možna njihova relaksacija v podlagi. V primeru toge podlage ima material možnost sintranja samo v eni smeri, kar povzroča mehanske napetosti in lahko tudi nastanek razpok ter v najslabšem primeru luščenje plasti od podlage. Posledica tega je manjša gostota plasti v primerjavi s keramiko pripravljeno pod enakimi pogoji. Podobna je omejitev tudi pri rasti zrn, kjer je smer rasti zrn omejena s podlago. Razni dodatki za sintranje imajo v primeru plasti le manjši vpliv. Eden od učinkovitih načinov priprave gostih debelih plasti je sintranje pod tlakom (Liu in sod., 2001).

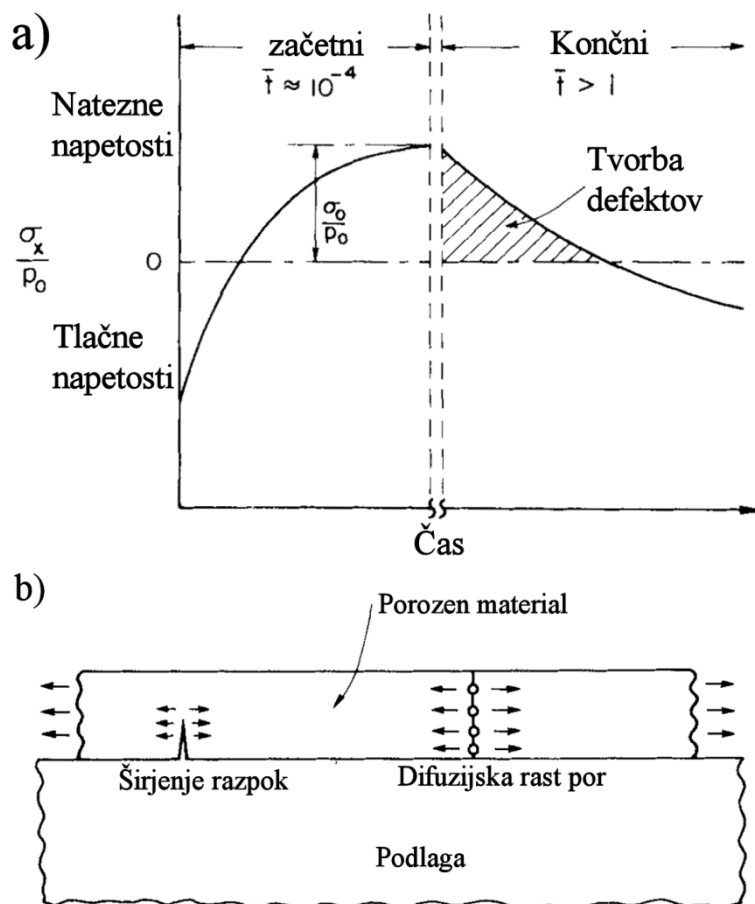
Pri običajnem sintranju volumske keramike (brez podlage) zaradi zgoščevanja nastanejo tlačne napetosti v materialu in povzročijo tlak p_0 , ki ga lahko zapišemo z enačbo 25. Ta tlak je odvisen od površinske energije γ_s in radija ukrivljenosti por r_p .

$$p_0 \approx 2 \frac{\gamma_s}{r_p} \quad (25)$$

Pri sintranju na podlagi, na plast deluje natezna obremenitev. Natezne napetosti v plasti povzročijo strižne napetosti, ki so odvisne od strižne hitrosti plasti na podlagi in hitrosti zgoščevanja. Pri tem je znano, da velika strižna hitrost zmanjša napetosti v plasti. Difuzijska razdalja pri strižni deformaciji je enaka velikosti delca, pri zgoščevanju pa je enaka polovici velikosti delca. Strižna deformacija in zgoščevanje se razlikujeta tudi po mehanizmu difuzije. Pri strižni deformaciji poteka volumska difuzija, medtem ko je pri zgoščevanju najbolj pomembna difuzija po mejah med zrn. Difuziji sta različno odvisni od velikosti delcev ($2R$) in sicer odvisnost za volumsko difuzijo je $1/(2R)^2$ in za difuzijo po mejah je $1/(2R)^3$. Torej strižna deformacija počasneje pada z velikostjo delcev kot hitrost zgoščevanja, in v primeru večjih delcev so napetosti v plasti manjše in število nastalih defektov je manjše. Razmerje med konstanto strižne hitrosti w_{st} in konstanto hitrosti zgoščevanja w_{zg} se podaja z enačbo 26 (Bordia in Raj, 1985).

$$\alpha = \frac{w_{st}}{w_{zg}} \quad (26)$$

V primeru, da je $\alpha > 1$, so v plasti tlačne napetosti in v primeru, da je $\alpha < 1$, natezne. Na sliki 20a je prikazano spreminjanje napetosti s časom sintranja. Napetosti v začetni stopnji sintranja hitro narastejo, nato pa dosežejo plato, v katerem so napetosti natezne. Natezne napetosti vodijo v nastanek defektov po dveh mehanizmih prikazanih na sliki 20b. Prvi je posledica nateznih napetosti, ki vodijo v nastanek razpok. Drugi pa je difuzijska rast por. Verjetnost tvorbe defektov je večja v primeru majhne razlike strižne hitrosti in hitrosti zgoščevanja, in v primeru majhnih delcev (Bordia in Raj, 1985).



Slika 20: a) Shematično prikazana sprememba napetosti v materialu glede na čas sintranja. b) Dva mehanizma tvorbe defektov med sintranjem plasti na trdi togi podlagi. (puščice ponazarjajo smer napetosti) (Bordia in Raj, 1985)

Pri sintranju na podlagi se spremeni tudi tlak sintranja, kar zapišemo z enačbo:

$$P = p_0 - \frac{2}{3}\sigma_x \quad (27)$$

Kjer je σ_x natezna napetost in je odvisna od strižne in zgoščevalne hitrosti, torej je funkcija α . V primeru, da $\alpha \rightarrow 0$, je $\sigma \rightarrow 1/2p_0$ in $P \rightarrow 0$, se plast ne sintra, saj se zmanjša gonilna sila sintranja. Kadar pa je $\alpha \gg 1$, podlaga nima efekta na zgoščevanje. Za sintranje plasti je pomembna tudi temperatura sintranja, saj se s povečevanjem temperature povečuje α . Prav tako se s povečevanjem temperature zmanjšujejo napetosti v primeru sintranja manjših delcev in zmanjša tvorba defektov pri malih delcih (Bordia in Raj, 1985).

Jakost napetosti je odvisna tudi od mehanizma sintranja in glede na mehanizem sintranja je potrebno optimizirati pogoje sintranja za pripravo goste plasti brez razpok. Pri sintranju v prisotnosti viskozne tekočine, ki se pojavi pri steklu, so napetosti odvisne od velikosti por in se koncentrirajo v vratu med zrnji. Uporaba večjih delcev zmanjša napetosti v vratovih in lahko prepreči tvorbo razpok. Pri sintranju v prisotnosti tekoče faze so v splošnem napetosti premajhne, da bi povzročile tvorjenje razpok preko tekoče faze. Torej uporaba tekoče faze med sintranjem zmanjša tvorbo razpok v plasti. Tretji mehanizem, ki večinoma poteka pri sintranju, je difuzija v trdnem, kot pri Al_2O_3 . V tem primeru so opazili, da se s hitrim segrevanjem povečuje število razpok, saj so napetosti

odvisne od hitrosti zgoščevanja. V tem primeru predhodno segrevanje na temperaturo, pri kateri pride le do preureditve površine delcev, in počasno segrevanje na temperaturo sintranja, preprečijo nastanek razpok v plasti (Garino in Bowen, 1987).

V primeru sintranja usmerjenih nanosov se zaradi napetosti in omejene rasti zrn med sintranjem poveča usmerjenost plasti iz anizotropnih zrn. Povečanje usmerjenosti plasti je odvisno tudi od preferenčne rasti zrn. Če je rast zrn anizotropna in pretirana, to še dodatno poveča usmerjenost plasti (Genevois in sod., 2005).

2 Namen dela

Namen dela je pridobiti osnovno znanje za usmerjanje delcev BaM med pripravo debelih plasti. To vključuje študij priprave stabilnih suspenzij iz trdo-magnetnih delcev BaM, preučevanje procesa nalaganja delcev iz suspenzije v prisotnosti električnega polja (elektroforetsko nanašanje, EFN) ter procesov med termično obdelavo. Možnosti priprave stabilnih suspenzij iz trdo-magnetnih delcev še niso raziskane. Priprava stabilne suspenzije trdo-magnetnih delcev je otežena zaradi magnetnih privlačnih sil med delci. Magnetni privlak narašča z naraščanjem velikosti delcev, zaradi tega je prednostno uporabljati manjše delce, od nekaj nanometrov do nekaj deset nanometrov. Sinteza tako majhnih delcev BaM poteče pod hidrotermalnimi pogoji. Za zmanjšanje magnetnega privlaka med delci je potrebno delce prevleči s plastjo surfaktanta, ki preprečuje neposredni kontakt med delci in ustvari velik naboj na površini delcev. Takšna stabilizacija zagotovi steričen in elektrostatičen odboj med delci, dosežemo pa jo z dvojno plastjo surfaktanta na površini delcev, ki so dispergirani v polarnem mediju.

Študija priprave usmerjenih plasti BaM je potekala s preučevanjem EFN delcev iz stabilne suspenzije. Za EFN je predvsem pomembna stabilnost suspenzije in odsotnost aglomeratov, ki zmanjšajo gostoto in homogenost končne plasti. Pomemben je tudi naboj na površini delcev, saj nabiti delci pod vplivom električnega polja potujejo proti nasprotno nabiti elektrodi, kjer se tvori nanos. Pri tem je potrebno poudariti, da v literaturi še nismo zasledili podatkov o pripravi nanosov BaM z EFN. Na usmerjenost delcev med samo EFN vpliva več sil: gravitacija, sile med delci, elektroforetska sila in hidrodinamske sile. Delci anizotropne oblike, ki je značilna tudi za BaM (tanke ploščice), se zaradi hidrodinamskih tokov v bližini elektrode preferenčno usmerijo vzporedno z elektrodo, ki služi za podlago. Usmerjenost delcev lahko izboljšamo še z zunanjim magnetnim poljem, pod vplivom katerega se delci BaM usmerijo tako, da so ploščice pravokotne na smer magnetnega polja.

Znano je, da se s sintranjem usmerjenost nanosa lahko še poveča, zaradi spremljajočega procesa preferenčne rasti zrn in efekta podlage. Podlaga lahko povzroči nastanek razpok in odstopanje plasti, saj med zgoščevanjem nastanejo natezne napetosti v plasti. Zaradi tega je potrebno optimizirati proces priprave in sintranja nanosov. Prekomerna rast zrn pa ima lahko tudi negativen učinek. Namreč, da dosežemo največjo možno remanentno magnetizacijo je, poleg velike stopnje usmerjenosti, potrebna tudi eno-domenska struktura, torej moramo rast zrn omejiti na največ 0.5–1 μm . Zato je pomembno razumeti in pravilno izkoristiti medsebojno delovanje vseh sil in procesov pri pripravi usmerjenih plasti, kar je tudi eden od namenov tega dela.

3 Materiali in metode

3.1 Uporabljene kemikalije

Seznam uporabljenih prahov:

- Nano barijev ferit $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Aldrich) – prah A

Seznam uporabljenih soli, kislin in baz:

- Železov nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar),
- Barijev nitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar),
- Dušikova (V) kislina (Alfa Aesar),
- Natrijev hidroksid (Alfa Aesar)

Seznam uporabljenih surfaktantov:

- dodecilbensulfonska kislina (DBSk) (Alfa Aesar),
- Aerosol OT-100 (Fisher Scientific),
- oleinska kislina (Alfa Aesar),
- Brij 4 (Sigma)

Seznam uporabljeni topil:

- destilirana voda,
- aceton,
- 1-butanol,
- etanol,
- izopropanol,
- 2-metil-2-propanol,
- 1-heksanol,
- CaldoFix (Struers)

3.2 Hidrotermalna sinteza delcev

Pripravila sem 400 mL raztopine barijevega in železovega (III) nitrata s koncentracijo 0,05 mol/L. Molsko razmerje med barijevimi in železovimi ioni je bilo 1:5. V raztopino sem dodala 1,08 mola natrijevega hidroksida in s tem oborila železove in barijeve hidrokside. V primeru priprave prahu B in C (tabela 1) sem suspenziji hidroksidov prenesla v visokotlačno posodo – avtoklav (model 4522M, Parr Instrument Co.). Avtoklav sem hermetično zaprla in segrevala pri temperaturi 160 °C oziroma 220 °C s hitrostjo segrevanja 3 °C/min. Čas zadrževanja na določeni temperaturi je bil 0h. Ko je avtoklav dosegel nastavljen temperaturo, je ohlajanje potekalo na zraku brez dodatnega odvoda toplote. V primeru priprave prahu D sem po soobarjanju s počasnim kapljanjem med mešanjem na magnetnem mešalu dodala še 3 g dodecilbensulfonske kisline (DBSk). Suspenzijo sem nato prelila v avtoklav in jo segrela pri temperaturi 240 °C s hitrostjo segrevanja 3 °C/min in časom zadrževanja 0 ur.

Po hidrotermalni sintezi sem prahove ločila od raztopine s centrifugiranjem (Centrifuge 5804, Eppendorf). Natrijeve ione sem odstranila z večkratnim spiranjem z destilirano vodo in vmesnim centrifugiranjem. Stranski produkt, barijev karbonat, sem raztopila z 20 % dušikovo kislino v ultrazvočni kopeli. Potem sem prahove ponovno spirala z destilarno vodo in z acetonom. Prahove sem posušila pri 60 °C.

3.3 Priprava stabilne suspenzije

3.3.1 Določitev optimalnega surfaktanta

Komercialni prah A in prah B (tabela 1) sem dispergirala v organskih topilih (etanol, izopropanol, 1-butanol) in s pomočjo merjenja zeta potenciala ovrednotila vpliv dodanih surfaktantov na stabilnost suspenzije. Preučevala sem naslednje surfaktante: oleinska kislina, Brij 4, Aerosol OT-1 in dodecilbenzensulfonska kislina (DBSk).

3.3.2 Adsorpcija dodecilbenzensulfonske kisline

Iz posušenih prahov A, B in C (tabela 1) sem pripravila vodno suspenzijo s koncentracijo trdnih delcev 33 g/L. Suspenzijam sem z 1 M dušikovo kislino uravnala pH na 1,5. Zatem sem dodala 15 % DBSk glede na maso prahu. Suspenzije sem mešala pod refluxom 2,5 h pri temperaturi 100 °C. Medtem sem opazila nastanek flokul in posedanje delcev. Delce sem iz raztopine ločila s centrifugiranjem ter jih sprala z destilirano vodo in acetonom.

V primeru prahu D (tabela 1) sem izvedla enak postopek, vendar brez dodatka DBSk, ki sem ga dodala že pred hidrotermalno sintezo. Pri raztapljanju barijevega karbonata z dušikovo kislino, sem v suspenziji opazila nastanek flokul. Kljub temu sem pripravo vezave DBSk na površino delcev izvedla še pod refluxom z 2,5 h mešanjem pri 100 °C.

Z mešanjem pri 100 °C sem oplaščila delce BaM z enojno plastjo DBSk in delci so izkazovali hidrofobne lastnosti. Zaradi tega sem, namesto vode, za pripravo stabilne suspenzije uporabila druga organska topila, kot so metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, 1-heksanol. Prah sem dispergirala v enem od naštetih organskih topil s pomočjo pulznega ultrazvoka (Sonics Vibrocell 500 W). Za dispergiranje prahu v 25 mL topila, sem uporabila pulzni režim z dvema sekundama delovanja in eno sekundo premora ter 50 % amplitudo. Suspenzije sem izpostavila ultrazvoku z zgoraj navedenim režimom za 7,5 min. Zatem sem suspenzijam izmerila prevodnost, stabilnost glede na čas, koncentracijo proste in celokupne DBSk ter zeta potencial.

3.3.3 Magnetna separacija

Majhne delce sem izolirala iz suspenzij D z magnetnim separatorjem (Model L-1, Frantz Isodynamic). Kolono magnetnega separatorja z volumnom 24 mL sem napolnila s 6,0 g feromagnetnega polnila. Pod vplivom napetosti se inducira magnetno polje v koloni, katerega jakost je odvisna od napetosti in od porazdelitve feromagnetnega polnila. Zaradi nehomogene porazdelitve polnila, nastane gradient magnetnega polja, ki omogoča separacijo delcev glede na njihove magnetne lastnosti. Ker gradienta magnetnega polja ni mogoče izmeriti, smo izmerili magnetno polje, ki ga inducira separator brez kolone. Pri napetosti 40 V (gostota magnetnega polja brez kolone 0,37 T) sem v kolono prelila stabilno suspenzijo. Delce sem ločila na dve frakciji. Prvo frakcijo delcev so predstavljali delci, ki so kolono zapustili pri vključenem magnetnem polju. Suspenzijo teh delcev bom v nadaljevanju imenovala suspenzija D1 (tabela 1). Po izpustu 50 mL suspenzije, sem kolono sprala z 1-butanolom. Nato sem magnetno polje ugasnila in iz kolone sprala drugo frakcijo delcev, katerih suspenzijo bom v nadaljevanju imenovala suspenzija D3 (tabela 1). Postopek sem ponovila tolikokrat, da sem porabila celotno suspenzijo. Zatem sem suspenzijo D3 ponovno ločila s magnetnim separatorjem pri napetosti 10 V (gostota magnetnega polja brez kolone 0,11 T). Pri tem sem odstranila večje delce, ki lahko v suspenziji aglomerirajo. To suspenzijo bom v nadalje imenovala D2 (tabela 1). Frakcijo z delci, ki so ostali v koloni, tako pri 40V kot pri nadaljnji separaciji pri 10 V, za EFN nisem uporabila. Frakcije delcev sem skoncentrirala v rotavaporju pri 50 °C in tlaku 33

mbar.

Tabela 1: Seznam suspenzij uporabljenih za EFN

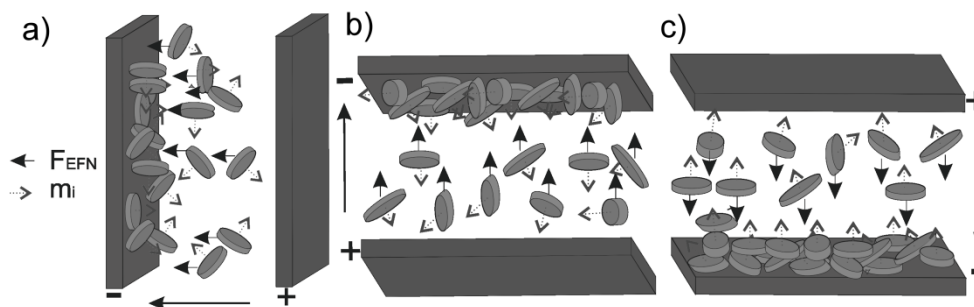
| Sinteza | Prah (po sintezi) | Delci z DBSk | Suspenzija v 1-ButOH | Magnetna separacija |
|-------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|
| Komercialni | Prah A | Delci A | Suspenzija A | / |
| Hidrotermalni 160 °C | Prah B | Delci B | Suspenzija B | / |
| Hidrotermalni 220 °C | Prah C | Delci C | Suspenzija C | / |
| Hidrotermalni 240 °C, DBSk | Prah D | Delci D | Suspenzija D | / |
| | Prah D | Delci D1 | Suspenzija D1 | 40 V – SK* |
| | Prah D | Delci D2 | Suspenzija D2 | 40 V – VK** 10V – SK* |
| | Prah D | Delci D3 | Suspenzija D3 | 40 V – VK** |

* Pri podani napetosti sem delce izprala iz kolone pri vključenem magnetnem polju

** Pri podani napetosti so delci ostali v koloni pri vključenem magnetnem polju. Delce sem iz kolone sprala, ko sem izključila magnetno polje.

3.4 Elektroforetsko nanašanje

Elektroforetsko celico sem sestavila iz aluminijaste anode in katode – podlage. Uporabila sem dve različni podlagi, in sicer ploščice iz aluminijevega oksida (korund) naprašene z zlatom ali s platino. Površina elektrode (S_e) je bila $0,8 \text{ cm}^2$. Zlato sem naprašila s napraševalnikom (Balztes SCD050 sputter coater), medtem ko sem 50 nm debelo plast platine pripravila v napraševalniku Model 682 PECS, Gatan. Elektrode sem vpela na nosilec, kot je prikazano na sliki 21.



Slika 21: Shema EFN: a) vertikalna postavitvev, b) horizontalna postavitvev z EFN na zgornjo katodo, c) horizontalna postavitvev z EFN na spodnjo katodo

Za pripravo nanosov sem uporabila tri različne postavitve elektrod glede na gravitacijsko silo:

1. Vertikalna postavitvev elektrod (slika 21a).
2. Horizontalna postavitvev elektrod z EFN na zgornjo katodo (slika 21b).
3. Horizontalna postavitvev elektrod z EFN na spodnjo katodo (slika 21c).

Tabela 2: Seznam nanosov pripravljenih z EFN

| Nanos | Suspenzija | Smer nanašanja | Napetost (V) | Čas (min) | Razdalja (mm) | Temperatura sintranja |
|-------|------------|----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------|---------------|-----------------------|
| V-A | A | Vertikalno | 50 | 15 | 7 | 950 °C |
| V-B | B | | 50 | 15 | 7 | 950 °C |
| V-C | C | | 50 | 15 | 7 | 950 °C |
| V-D | D | | 50 | 15 | 7 | 950 °C |
| VM-A | A | Vertikalno v magnetnem polju | 50 | 10–15 | 7 | 950 °C |
| VM-B | B | | 50–75 | 10–20 | 7–10 | 950 °C |
| G-A | A | Horizontalno na zgornjo elektrodo | 20–75 | 10 | 4–15 | 950 °C |
| G-B | B | | 30–75 | 15 | 4 | 950 °C |
| G-D | D | | 30–75 | 1–15 | 7 | 950 °C |
| D-D | D | Horizontalno na spodnjo elektrodo | 30–100 | 1–30 | 7 | 950 °C |
| D-CP | C | | 30 | 15 | 7 | 950–1300 °C |
| D-DP | D | | 30 | 15 | 7 | 950–1300 °C |
| DN-D | D | Horizontalno na spodnjo elektrodo s postopnim povečevanjem napetosti | 10–100 | 10V/5 min | 7 | 950–1150 °C |
| HM-B | B | Horizontalno na spodnjo elektrodo v magnetnem polju | 30–75 | 15 | 7 | 950–1150 °C |
| HM-D | D | | 30–75 | 15 | 7 | 950–1150 °C |
| Ds-D1 | D1 | Horizontalno na spodnjo elektrodo | 50 | 15 | 7 | 950–1150 °C |
| Ds-D2 | D2 | | 50 | 15 | 7 | 950–1150 °C |
| Ds-D3 | D3 | | 50 | 15 | 7 | 1150 °C |

3.4.1 Vertikalno nanašanje

Vertikalno nanašanje je potekalo na katodo iz korunda naprašeno z zlatom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$. Pri napetosti 50 V in razdalji 7 mm sem pripravila nanose V-A, V-B, V-C in V-D iz suspenzij A, B, C in D s koncentracijo 7 g/L, kot prikazuje tabela 2. Čas nanašanja je bil 15 min. Nanose sem sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.4.1.1 Vertikalno nanašanje v prisotnosti magnetnega polja

Za testiranje usmerjanja delcev sem poleg električnega polja uporabila še magnetno polje. Pri vertikalnem EFN je bila smer magnetnega polja enaka smeri nanašanja delcev. Kot izvor zunanjega magnetnega polja sem uporabila Halbach-ov cilinder z zunanjim premerom 14 cm, notranjim premerom 5,3 cm, višino 6 cm in gostoto magnetnega polja v sredini 0,6 T. EFN sem nanašala pri napetosti 50 V z razdaljo 7 mm in časom nanašanja od 10 min do 20 min ter pri napetosti 75 V z razdaljo 10 mm in časom nanašanja od 10 min do 15 min, kot prikazuje tabela 2. Nanose VM-A sem pripravila iz suspenzije A s

koncentracijo 4 g/L delcev v 1-butanolu in nanose VM-B iz suspenzije B s koncentracijo 14 g/L delcev v 1-butanolu. Katoda oziroma podlaga je bila $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$. Nanose sem sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.4.2 Nanašanje v horizontalni legi

3.4.2.1 Na zgornjo elektrodo

Nanose na zgornjo elektrodo ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$) sem pripravila iz suspenzij A, B in D, kot prikazuje tabela 2. Koncentracija suspenzije A je bila 4 g/L. Pri suspenziji A sem uporabila napetosti od 20 V do 125 V z razdaljami med njimi od 4 mm do 15 mm. Čas nanašanja suspenzije A je bil 10 min. Nanose iz 16 g/L suspenzije B sem pripravila pri napetostih od 30 V do 75 V z razdaljo med elektrodama 4 mm in časom nanašanja 15 min. Suspenzijo D sem nanašala pri napetostih od 30 V do 75 V na razdalji 7 mm in časoma 1 min ter 15 min. Koncentracija suspenzije D je bila 7 g/L. Nanose sem sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja ter ohlajanja 5 °C/min.

3.4.2.2 Na spodnjo elektrodo

Nanose D-D iz suspenzije D sem pripravila z EFN s spreminjanjem časa nanašanja od 1 min do 30 min pri konstantni napetosti 30 V, 50 V in 100 V. Pri tem sem uporabila suspenzije s koncentracijo 7 g/L in razdaljo med elektrodama 7 mm. Nanose sem pripravila na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in jih sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min, kot prikazuje tabela 2.

Nanose D-CP in D-DP sem pripravila pri 30 V, času nanašanja 15 min in razdalji med elektrodama 7 mm na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ in jih sintrala pri različnih temperaturah od 950 °C do 1300 °C s časom sintranja 5 h, kot prikazuje tabela 2.

Prav tako sem preučevala vpliv koncentracije suspenzij na gostoto in usmerjenost sintrane plasti. Iz suspenzij D s koncentracijo 2,4 g/L, 7 g/L in 14 g/L sem pripravila nanose pri 30 V, 15 min in 7 mm na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. Nanose sem sintrala pri 1150 °C s časom zadrževanja na temperaturi 5 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.4.2.3 Nanašanje s postopnim povečanjem napetosti

EFN je potekalo v horizontalni legi na spodnjo elektrodo, kot podlago sem uporabila $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. Razdalja med elektrodama je bila 7 mm. Z namenom povečati usmerjenost in gostoto nanosa, sem testirala nanašanje s postopnim povečevanjem napetosti. Napetost sem vsakih 5 min povečala za 10 V. Začetna napetost je bila 10 V, končne napetosti pa so bile 20 V, 30 V, 50 V in 100 V, kot prikazuje tabela 2. Nanašala sem suspenzijo D s koncentracijo 7 g/L. Nanose DN-D na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ sem sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min. Nanose DN-D na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ sem sintrala pri 1150 °C s časom zadrževanja na temperaturi 5 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.4.2.4 Nanašanje v prisotnosti magnetnega polja

Izboljšanje usmerjenosti delcev v nanosih iz suspenzij B in D sem želela doseči z uporabo zunanega magnetnega polja. Kot izvor zunanega magnetnega polja sem uporabila dva trajna magneta NdFe velikosti 5 cm x 3 cm x 1,2 cm in z gostoto magnetnega polja 0,35 T na površini. Med magneta oddaljena za 10,3 cm sem postavila elektroforetsko celico. Nanašanje je potekalo v horizontalni legi na spodnjo katodo. Ta je bila od 1,0 cm do 1,7 cm oddaljena od magneta. Gostota Magnetnega polja na tej razdalji je 0,2 T. Uporabila

sem suspenzije B in D s koncentracijami 7 g/L. Iz suspenzije B sem pripravila nanose HM-B na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ pri napetostih 30 V, 50 V in 75 V in nanose HM-B3P na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ pri napetosti 75 V (tabela 2). Iz suspenzije D sem pripravila nanose HM-D pri napetostih 30 V in 40 V in nanose HM-D3P pri napetosti 75 V. Čas nanašanje je bil 15 min, razdalja med elektrodami pa je bila 7 mm (tabela 2).

Nanose na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ sem sintrala pri 950 °C s časom zadrževanja na temperaturi 10 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min. Nanose na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ sem sintrala pri 1150 °C s časom zadrževanja na temperaturi 5 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.4.2.5 EFN na spodnjo elektrodo magnetno separiranih suspenzij

Z EFN sem pripravila nanose Ds-D1, Ds-D2 in Ds-D3 iz suspenzij D1, D2, D3 (magnetna separacija), kot prikazuje tabela 2. Za študij odvisnosti med usmerjenostjo in velikostjo delcev sem nanose pripravila pri 50 V in razdalji med elektrodama 7 mm. Za nanašanje sem uporabljala suspenzije s koncentracijo 7 g/L in prevodnostjo okoli 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. V primeru manjše prevodnosti sem jo dvignila z dodatkom raztopine DBSk v 1-butanolu. Nanašala sem na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ in nanose sintrala pri temperaturah od 950 °C do 1150 °C s časom zadrževanja na temperaturi 5 h in hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min.

3.5 Sintranje

Za preučevanje sintranja prahov sem uporabila prahove A in B. Sintrala sem jih pri različnih temperaturah, od 950 °C do 1350 °C, s časom zadrževanja na temperaturi 3 h. Za prahova A in B smo izmerili dilatometrične krivulje (Dilatometer).

Nanose sem sintrala pri različnih temperaturah, odvisno od uporabljene podlage. V primeru $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ sem plasti sintrala pri temperaturi 950 °C s časom zadrževanja 5 h in 10 h. V primeru $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ pa sem preučevala sintranje pri različnih temperaturah od 950 °C do 1150 °C s časi zadrževanja od 5 h do 10 h.

3.6 Analizne metode

3.6.1 Karakterizacija delcev

Velikost in obliko delcev smo analizirali s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM, JEOL 2100). Atomsko sestavo delcev smo določili z energijsko disperzijsko spektroskopijo. Ekvivalentni premer in debelino delcev po sintezi sem izmerila iz TEM slik s programom DigitalMicrographTM. Delci kristalizirajo v obliki šest kotnih tankih ploščic. Premer delcev sem podala kot ekvivalentni premer okroglih delcev, ki sem ga določila iz površin delcev izmerjenih s programom DigitalMicrographTM.

Kristaliničnost delcev sem določila z rentgensko praškovo difrakcijo. Difraktograme sem posnela s difraktometrom Siemens Bruker z naslednjim režimom snemanja: vir rentgenski žarkov $\text{CuK}\alpha$, kot 2 Theta od 20 do 65 °, korak 0,033 °/korak, čas 800 s/korak. Posnete difraktograme sem primerjala s standardom za barijev ferit (ICSD: 201654)

Za prahove A, B, C in D sem izmerila magnetne lastnosti z magnetometrom na vibrirajoči vzorec (VSM, LakeShare) do magnetnega polja 0,8 MAm^{-1} . Za posušene suspenzije po magnetni separaciji D1 in D3 smo izmerili magnetne lastnosti z magnetometrom (SQUID, ang. superconducting quantum interference device) do magnetnega polja 4 MAm^{-1} .

3.6.2 Karakterizacija suspenzije

Vezavo DBSk sem določila z infrardečo (IR, BOMEM MB, ABB Bomem Inc.) spektroskopijo. Spektre posušenih prahov sem posnela v matrici KBr z masnim razmerjem KBr:vzorec 150:2. Zmes sem stisnila pod pritiskom 410 barov. Posnela sem IR spektre prahov A, B, C in D, delcev A in B z DBSk ter posušenih suspenzij A, B, C in D. Prav tako sem posnela IR spekter DBSk in prahu D žganega pri 460 °C.

Vezavo DBSk na delce sem merila kot spremembo zeta potenciala delcev dispergiranih v različnih topilih. Zeta potencial sem merila z ZetaProbe Analyzer za suspenzije s koncentracijo 14 g/L.

Delež celokupnega DBSk v suspenziji in koncentracijo BaM v suspenziji sem določila iz žaroizgube znane mase suspenzije.

Delež prostega DBSk sem določila po metodi standardnega dodatka. Pri tem sem merila spremembo prevodnosti suspenzije glede na dodatek raztopine DBSk v 1-butanolu. Koncentracijo prostega DBSk v suspenziji sem odčitala iz linearne ekstrapolacije prevodnosti na 0 mS/cm v grafu odvisnosti prevodnosti suspenzije od koncentracije dodane DBSk.

3.6.3 Karakterizacija nanosov in plasti

Maso nanosov sem določila s tehtanjem prazne podlage pred nanašanjem in podlage s nanosom po žganju pri 460 °C.

Debelino nanosov sem določila iz prelomov vzorcev z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM FEG-SEM JSM-7600F, Jeol). Prelome vzorcev sem orientirala pravokotno na nosilec za SEM in iz posnetih slik izmerila debelino. S SEM sem opazovala tudi usmerjenost delcev in zrn na površini nanosa oziroma plasti in na prelomu. Na prelomu sem za opazovanje usmerjenosti delcev in gostote pakiranja uporabila posebno pripravo vzorcev. Dva dela prelomljenega vzorca sem vpela v sendvič strukturo in ju oblila z polimerno maso CaldoFix. Zatem sem maso vakuumirala eno uro s trikratno porušitvijo vakuumu pri 35 mbar. Z vakuumiranjem sem odstranila zračne mehurčke iz polimerne mase in iz vzorcev ter vzorec impregnirala. Polimerno maso sem strjevala pri 80 °C v sušilniku, da je polimerizirala. Zatem sem vzorec zbrusila in spolirala. Poroznost sem določila iz slik posnetih s SEM s sekundarnimi elektroni.

Površinsko usmerjenost P_S sem izračunala iz rentgenskega difraktograma, ki je bil posnet pod naslednjimi pogoji: 2θ od 20 do 65 °, korak 0,033 °, 800 s/korak in brez rotacije. Za izračun usmerjenosti P_S sem uporabila Lotgering-ovo enačbo 28 (Fu in sod., 2009).

$$P_S = \frac{P - P^0}{1 - P^0} \quad P = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{hkl}}, \quad P^0 = \frac{\sum I_{00l}^o}{\sum I_{hkl}^o} \quad (28)$$

Kjer je P razmerje za plast med vsoto površin uklonov ravnin 00l ($\sum I_{00l}$) in vsoto površin uklonov vseh ravnin ($\sum I_{hkl}$), ki so prisotne v vzorcu in pripadajo BaM. P^0 je razmerje standarda, za kar sem uporabila prah BaM žgan pri 1150 °C. Rentgenski difraktogram standarda je bil posnet pod enakimi pogoji kot plasti, vendar z rotacijo vzorca med meritvijo. Pri delni usmeritvi plasti se povečajo intenzitete uklonov 00l napram intenzitetam uklonov za standard. Usmerjenost P_S iz rentgenskega difraktograma predstavlja usmerjenost na površini plasti, saj je penetracija rentgenskih žarkov v BaM okoli 1 μm . Pri $P_S = 0\%$, zrna so v plasti poljubno usmerjena tako kot pri sintranem prahu BaM. Pri $P_S = 100\%$, vsa zrna so usmerjena tako, da so kristalografske ravnine 00l vzporedne s podlago.

Volumsko usmerjenost sem določila iz magnetnih lastnosti. Izmerila sem jih tako, da so bile silnice magnetnega polja pravokotne na plast. Usmerjenost sem določila iz razmerja med remanentno magnetizacijo M_r in nasičeno magnetizacijo M_s oziroma magnetizacijo pri $0,8 \text{ MA m}^{-1} - M_m$. Pri $0,8 \text{ MA m}^{-1}$ je M_s možno doseči samo pri plasteh z veliko usmerjenostjo, ostale plasti pa se pri tako nizkem magnetnem polju ne nasitijo in za njih sem podajala razmerje M_r/M_m . Z naraščanjem usmerjenosti se večja M_r/M_s in pri popolnoma usmerjeni plasti, ko so vsi magnetni momenti v plasti pravokotni na podlago, je $M_r/M_s = 1$. Pri $M_r/M_s = 0,5$ so zrna v plasti poljubno usmerjena. Usmerjenost določena iz magnetnih meritev predstavlja celotno usmerjenost plasti, torej volumsko usmerjenost.

Matematična primerjava med P_S in razmerjem M_r/M_s je; ko je $P_S = 0 \%$, je $M_r/M_s = 0,5$ in kadar je $P_S = 50 \%$, je $M_r/M_s = 0,75$. Primerjava se lahko izrazi tudi z enačbo 29.

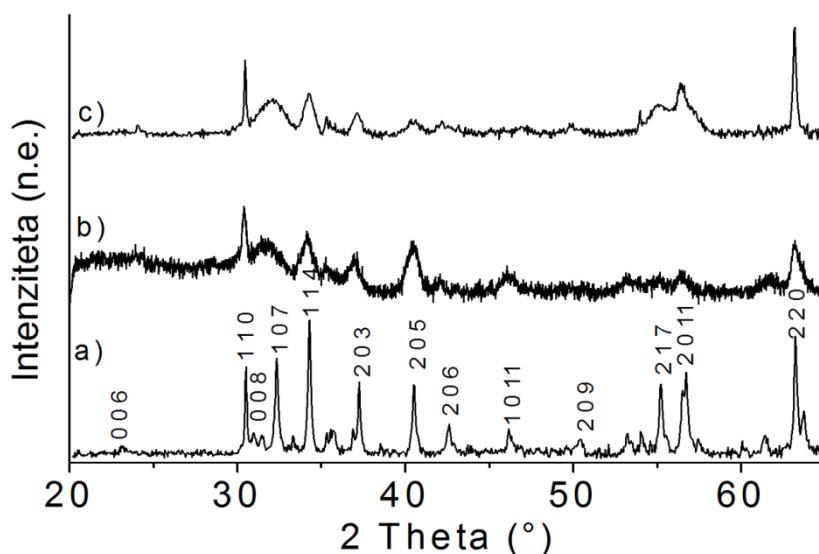
$$M_r/M_s^* = \left(\frac{1}{2} P_S + 50 \right) / 100 \quad (29)$$

Prav tako sem izmerila magnetne lastnosti vzporedno na plast in pri usmerjenih plasteh so imele veliko nižje polje koercitivnosti in veliko manjšo remanentno magnetizacijo, kot lastnosti izmerjene pravokotno na plast.

4 Rezultati

4.1 Delci barijevega ferita

Z rentgensko praškovo difrakcijo smo analizirali tri različne prahove (slika 22). V rentgenskem praškovnem difraktogramu (RPD) komercialnega prahu (slika 22a) so prisotni rentgenski ukloni, katerih lega in intenziteta se ujemajo s standardom ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ICSD: 201654). Ozki ukloni nakazujejo na visoko stopnjo kristalne urejenosti materiala. Na slikah 22b in 22c sta prikazana RPD hidrotermalno sintetiziranih prahov. Široki ukloni in visoko ozadje so posledica majhne velikosti kristalitov in nizke stopnje kristaliničnosti. Vsi opaženi ukloni se ujemajo s strukturo BaM, vendar se relativne intenzitete ne ujemajo s standardom. To je posledica zelo majhnih delcev anizotropne oblike. Delci rastejo zelo hitro v smeri kristalne osi a in b in zelo počasi v smeri osi c. Tako nastanejo tanke ploščice z velikim razmerjem med premerom in debelino. Osnovna celica se v smeri osi a in b ponovi velikokrat, medtem ko v smeri osi c le enkrat ali dvakrat. To opazimo kot povečanje intenzitet uklonov 110 in 220 in odsotnost uklonov $00l$. S povečanjem temperature sinteze iz 160 °C na 240 °C se nekoliko povečajo in zožijo tudi intenzitete uklonov (slika 22a in 22b), zaradi izboljšanja kristaliničnosti in povečanja kristalitov.



Slika 22: Rentgenska praškova difrakcija a) prah A, b) prah B in c) prah D

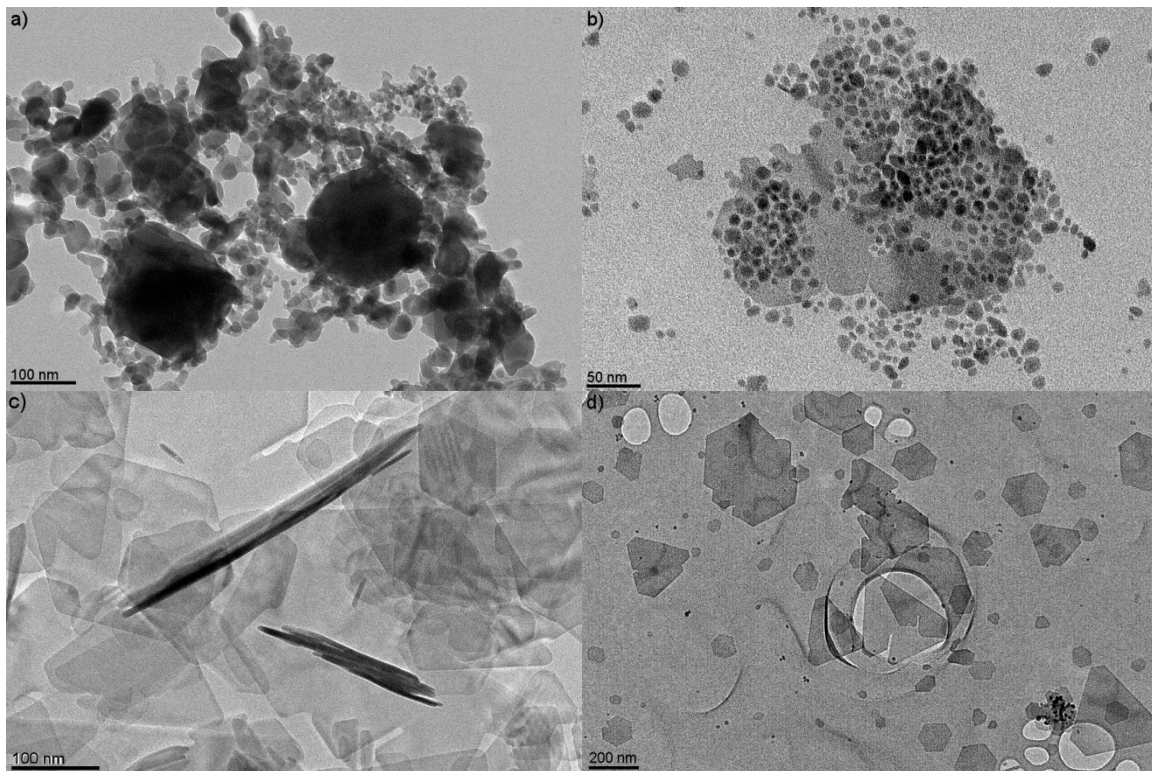
Anizotropna oblika delcev (tanke plošče) je bila opažena tudi s TEM. Delci v vseh preiskovanih prahovih so imeli obliko ploščic. Na sliki 23a so prikazani delci A (komercialni prah) in imajo obliko ploščic z ekvivalentnim premerom od 10 nm do 160 nm. Debelino delcev smo izmerili iz TEM slik v primeru, da so bili delci pravokotno usmerjeni glede na TEM mrežico. Zaradi ploščate oblike, se delci preferenčno usmerijo vzporedno s TEM mrežico. Zaradi tega je bila debelina izmerjena le za manjše število delcev in je bila, za prah A, za 1,5 krat manjša od ekvivalentnega premera ploščic.

Delci sintetizirani s hidrotermalno sintezo pri 160 °C (delci B) so prikazani na sliki 23b. Ekvivalentni premer delcev je v tem primeru med 5 nm in 20 nm, debelina ploščic

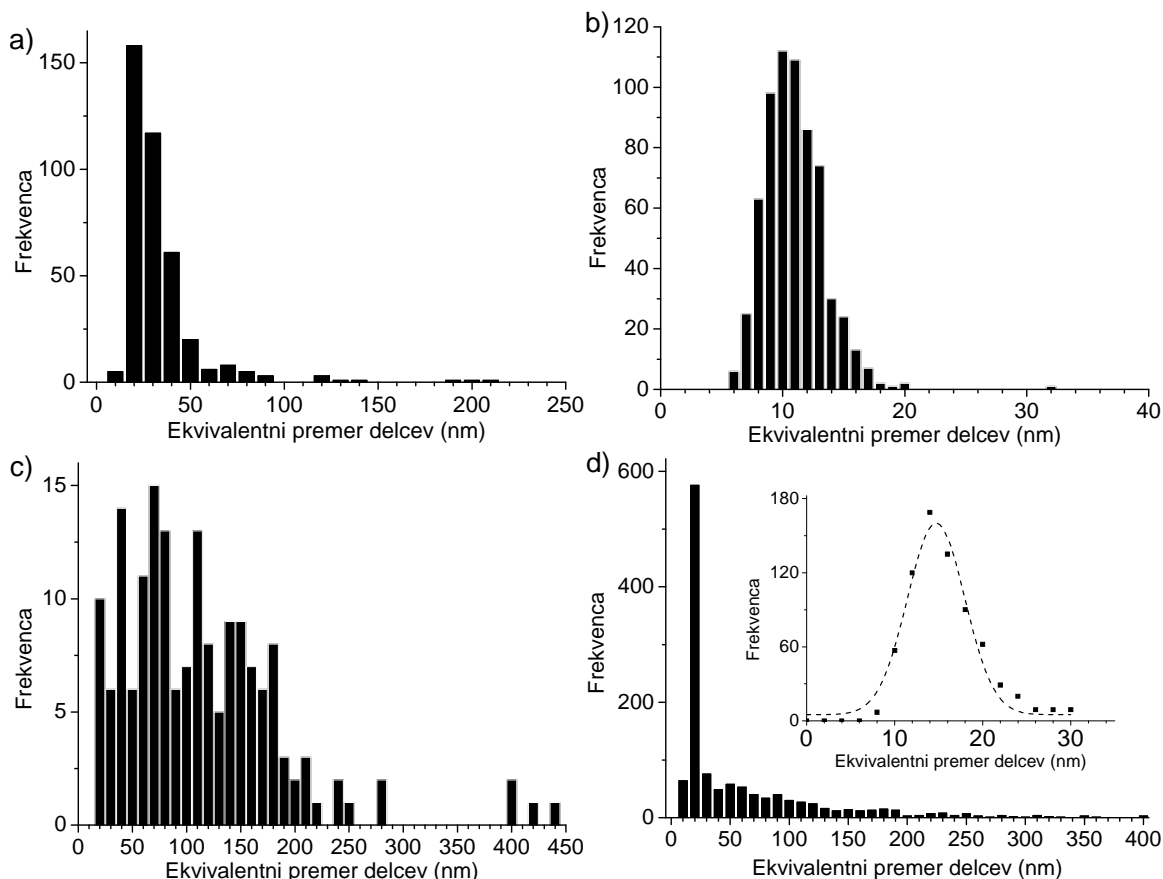
pa je 3 nm. Porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev je ozka, s srednjo vrednostjo 11 nm (slika 24b). V prahu B smo opazili tudi večje delce, katerih ekvivalentni premer je večji od 100 nm. Delež velikih delcev je manjši od 1%.

Delci C (hidrotermalna sinteza pri 220 °C) imajo obliko tankih ploščic z ekvivalentnim premerom med 20 nm in 300 nm in povprečno debelino 7 nm (slika 23c). Številčna porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev, prikazana na sliki 24c, je široka. Delci s premerom od 20 nm do 180 nm pa so enakomerno zastopani. Delež delcev večjih od 50 nm je 80 %. Prav tako so prisotni delci večji od 300 nm, z deležem 2 %.

Delci, sintetizirani hidrotermalno pri 240 °C z dodatkom DBSk (delci D), imajo ekvivalentni premer ploščic med 20 nm in 300 nm ter debelino med 3 nm in 11 nm (slika 23d). Debelina delcev ni sorazmerna z premerom delcev. Prisotni so tudi delci s ekvivalentnim premerom 300 nm in debelino med 3 in 11 nm. Porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev je podobna Gauss-ovi funkciji za delce med 10 nm in 30 nm z največjim številom delcev premera 14 nm (slika 24d). Nad 30 nm porazdelitev premerov eksponentno pada. Delež delcev večjih od 50 nm je 30 % in delež delcev večjih od 300 nm je 1 %.

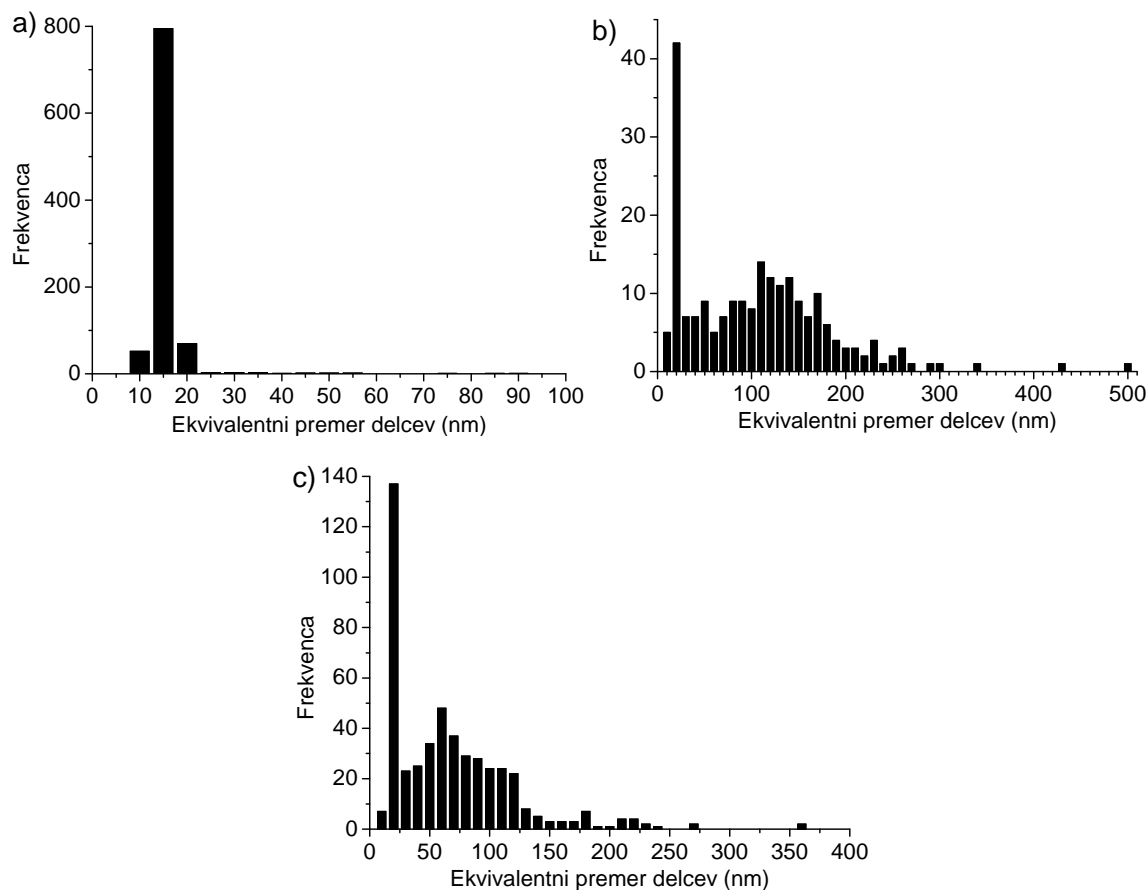


Slika 23: Slika posušene suspenzije posneta s presevnim elektronskim mikroskopom a) suspenzija A, b) suspenzija B, c) suspenzija C, d) suspenzija D



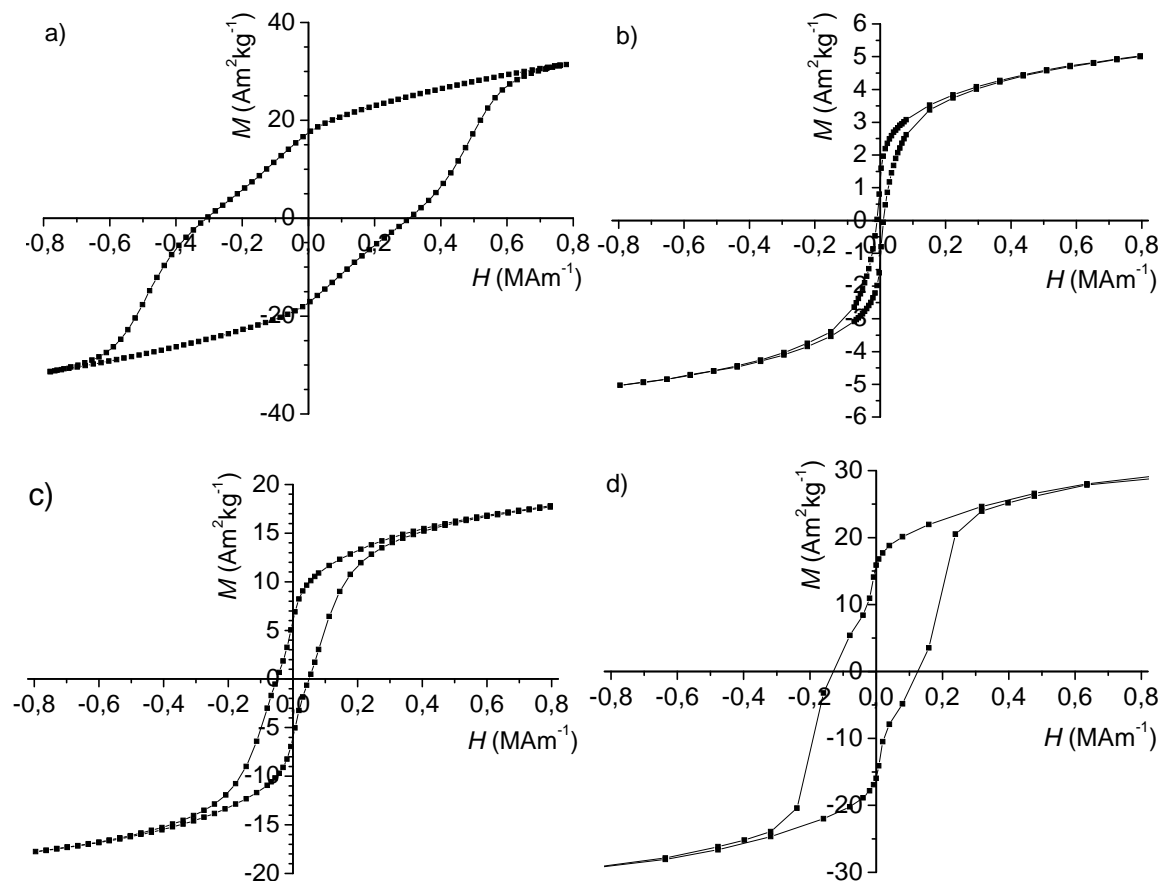
Slika 24: Porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev v a) suspenziji A, b) suspenziji B, c) suspenziji C, d) suspenziji D in porazdelitev premerov za delce do 30 nm z Gauss-ovo krivuljo

Pri ločevanju delcev iz suspenzije z magnetnim separatorjem sem izolirala dve frakciji delcev. Prvo frakcijo predstavljajo delci D1, ki z magnetnim poljem niso interagirali in sem jih iz kolone sprala pri vključenem magnetnem polju (gostoto magnetnega polja brez kolone 0,37 T). Ekvivalentni premer delcev D1 je med 10 nm in 20 nm, z manjšim številom delcev (< 1 %) premera do 100 nm, kot je prikazano na sliki 25a. Ti delci še niso izkazovali značilne šestkotne oblike ploščic. V drugi frakciji (delci D3), ki je z magnetnim poljem interagirala in sem jo iz kolone izprala po izklopu magnetnega polja, opazimo delce s ekvivalentnim premerom od 10 nm do 300 nm, pri čemer je delež delcev večjih od 50 nm 68 % in delež delcev nad 300 nm 2 %. V primerjavi z delci D, je delež majhnih delcev manjši. Suspenzijo D3 sem dodatno ločila na magnetnem separatorju pri napetosti 10 V in suspenzija delcev, ki niso interagirali z magnetnim poljem je suspenzija D2. Pri tej suspenziji (slika 25c) je opaziti ožjo porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev, kot v primeru suspenzije D3 (slika 25b). Delež delcev večjih od 50 nm je 60 % in delež delcev večjih od 300 nm je 0,4 %. Torej so v koloni ostali največji delci, ki so močnejše interagirali z magnetnim poljem.



Slika 25: Ekvivalentni premeri delcev po magnetni separaciji suspenzije D: a) suspenzija D1 (pri 40 V skozi kolono), b) suspenzija D3 (pri 40 V v koloni), c) suspenzija D2 (pri 40 V v koloni in pri 10 V skozi kolono)

Magnetne lastnosti prahov so prikazane na sliki 26. Magnetizacija prahu A pri polju $0,8 \text{ MA m}^{-1}$ je $31,3 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. V tem polju material ne doseže nasičenja. Teoretično je nasičeno magnetizacijo za BaM možno doseči s poljem $1,35 \text{ MA m}^{-1}$, ki je polje magnetokristalne anizotropije. Nasičeno magnetizacijo smo izmerili s SQUID-om pri polju 4 MA m^{-1} in je znašala $40 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Remanentna magnetizacija je nekoliko višja kot polovica magnetizacije pri $0,8 \text{ MA m}^{-1}$ in znaša $17,4 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Prah A izkazuje trdomagnetne lastnosti z visokim poljem koercitivnosti $0,306 \text{ MA m}^{-1}$.



Slika 26: Magnetne lastnosti a) prahu A, b) prahu B, c) prahu C in d) prahu D

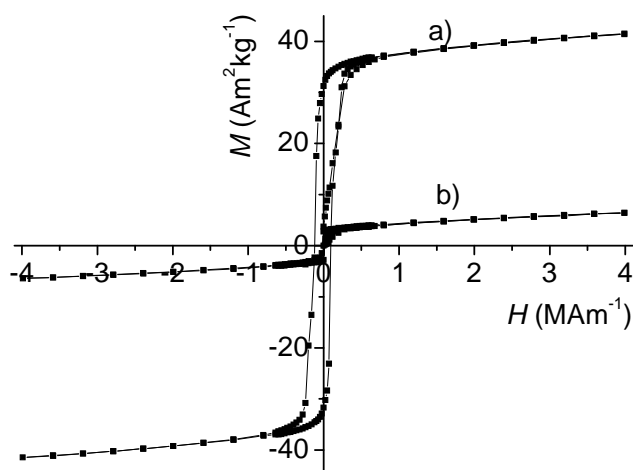
Prah B pretežno sestavljajo delci premera okoli 11 nm in pri polju $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ ne pride do nasičenja, magnetizacija je $5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Slabše magnetne lastnosti, kot pri prahu A, so posledica nepopolne kristalne urejenosti atomov. Pri delcih premera 11 nm velik delež atomov leži na površini delca. Površinski atomi nimajo pravilne koordinacije in posledično je sklopitev magnetnih momentov manjša oziroma je nič. Torej usmerjenost magnetnih momentov ni enaka, kot tista v notranjosti delca. Pri teh delcih je površina velika, pri sobni temperaturi pa je energija sklopitve med magnetnimi momenti v delcu majhna. Njihove magnetne lastnosti so podobne superparamagnetnim lastnostim, vendar z nezanemarljivim poljem koercitivnosti ($0,010 \text{ MAm}^{-1}$) in remanentno magnetizacijo ($1,2 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Odstopanje od superparamagnetnih lastnosti lahko pripišemo majhnemu deležu večjih delcev. Lastnosti samih majhnih delcev, s premerom okoli 10 nm, so izmerili Primc in sod., 2008. Delci teh premerov imajo zelo majhno magnetizacijo pri $0,8 \text{ MAm}^{-1}$, okoli $1 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, in majhno polje koercitivnosti okoli $2,39 \text{ kAm}^{-1}$.

Prah C je pretežno sestavljen iz velikih delcev v obliki tankih ploščic in njegove magnetne lastnosti so prikazane na sliki 26c. Magnetizacija je pri polju $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ $17,8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in polje koercitivnosti je $0,050 \text{ MAm}^{-1}$. Ker z višanjem temperature sinteze, naraščata velikost in kristalna urejenost delcev, se s tem izboljšujejo magnetne lastnosti. Pri višji temperaturi je urejanje atomov v kristalno strukturo hitrejše in kristaliničnost delcev je boljša. Pri tem se zmanjša število atomov na površini delcev in energija sklopitve magnetnih momentov je večja od termične energije pri sobni temperaturi. Ti delci ne izkazujejo več superparamagnetnih lastnosti, saj izkazujejo magnetno histerezo. Lahko predpostavimo, da imajo delci eno-domesko strukturo, kajti po (Shirk in Buessem, 1970) so delci BaM veliki do $1 \mu\text{m}$ eno-domenski (slika 23c).

Magnetne lastnosti prahu D so prikazane na sliki 26d. Prah D ima boljše magnetne lastnosti kot ostala dva hidrotermalno sintetizirana prahova, z vrednostjo magnetizacije 28

$\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ in poljem koercitivnosti $0,125 \text{ MAm}^{-1}$. Nasičena magnetizacija prahu D je $35 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ izmerjena z magnetometrom SQUID pri 4 MAm^{-1} . V primerjavi s prahom C, je prah D sestavljen iz manjših delcev (slika 24c in 24d). Logična posledica bi bila, da bodo magnetne lastnosti prahu C boljše od magnetnih lastnosti prahu D. Vzrok za obraten efekt je najverjetneje višja temperatura sinteze in boljša kristaliničnost delcev D od delcev C.

Magnetne lastnosti prahov po magnetni separaciji so prikazane na sliki 27. Delci, ki z magnetnim poljem niso interagirali (prah D1), kažejo skoraj superparamagnetne lastnosti. Njihova nasičena magnetizacija (pri 4 MAm^{-1}) je $6,5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, koercitivnosti $0,016 \text{ MAm}^{-1}$ in remanenca $2,7 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Magnetizacija pri polju $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ ($4,3 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) je manjša in polje koercitivnosti je večje od opaženega pri prahu B. Medtem ko ima druga frakcija delcev D3, ki sem jih z kolone izprala pri izključenem magnetnem polju, magnetizacijo pri $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ $37,0 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, remanenco $31,2 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in koercitivnost $0,094 \text{ MAm}^{-1}$. Nasičena magnetizacija je $41,5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in večja kot za prah D ($35 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$), saj sem s postopkom separacije odstranila velik delež majhnih delcev. Polje koercitivnosti delcev D3 je manjše od prahu D. Pri magnetni separaciji med spiranjem delcev iz kolone ni možno odstraniti vseh delcev in večji delci z boljšimi magnetnimi lastnosti ostanejo aglomerirani na polnilo, tudi v odsotnosti zunanjega magnetnega polja. Torej sem z magnetno separacijo odstranila tudi večje delce z močnejšimi magnetnim interakcijami.



Slika 27: Magnetne lastnosti a) prahu D1 in b) prahu D3 (magnetna separacija suspenzije D)

4.2 Suspenzije barijevega ferita

Vpliv dodatkov različnih surfaktantov na stabilnost suspenzij, sem proučevala z merjenjem zeta potenciala. Pri večjih zeta potencialih so odvojne sile med delci večje, in s tem se poveča stabilnost suspenzije. V tabeli 3 so navedeni testirani surfaktanti in zeta potenciali suspenzij v 1-butanolu. Večina testiranih surfaktantov zeta potenciala ne poveča bistveno. Najvišji zeta potencial je opažen v primeru DBSk. Na podlagi teh rezultatov sem za nadaljnjo študijo izbrala DBSk. Priprava suspenzij je opisana v podpoglavju 3.2.

Tabela 3: Vpliv različnih surfaktantov na zeta potencial suspenzije pripravljene iz delcev B v 1-butanolu

| Zap. Število | Surfaktant | W_{sur} (%)* | ζ (mV) |
|--------------|------------------|----------------|--------------|
| 1 | / | / | 13 |
| 2 | PEI | 10 | 17 |
| 3 | Aerosol OT-1 | 2 | 12 |
| 4 | Oleinska kislina | 2 | 17 |
| 5 | Brij 4 | 2 | 12 |
| 6 | DBSk | 2 | 20 |

* Delež surfaktanta na maso prahu v suspenziji.

Vezavo DBSk na površino delcev sem izvedla v dveh korakih. Pri prvem se dislocirana DBSk (negativni naboj) adsorbira na površino delca s pozitivnim nabojem ($\zeta=40$ mV) v obliki enojne plasti, kar sem opazila kot tvorbo flokul. Zaradi enojne plasti surfaktanta je površina delca hidrofobna, kar v polarnem topilu (npr. voda) predstavlja energijsko neugodno stanje. Hidrofobni delci se med seboj povežejo v flokule in s tem zmanjšajo interakcijsko energijo med topilom in hidrofobno površino delcev. Ker ima BaM večjo gostoto od vode (uporabljene v tem primeru), se s flokulacijo delcev povečuje tudi sedimentacija in flokule se posedejo na dno bučke. V drugem koraku sem posušen prah z enojno plastjo DBSk dispergirala v različnih topilih, kot je navedeno v tabeli 4. Pri tem delci izkazujejo pozitiven zeta potencial, kar je nasprotno, kot bi pričakovali za vodne suspenzije z dodatkom kislega surfaktanta. Stabilnost suspenzije v nevodnih suspenzijah je posledica tvorbe dvojne plasti DBSk na površini delcev. Pozitiven zeta potencial oziroma površinski naboj delcev je posledica prisotnosti kislinskega surfaktanta v slabo polarnem topilu, kot je predstavljeno v podpoglavju 1.3.7 (Morrison, 1993). DBSk se adsorbira kot negativna molekula na pozitivno površino delcev. Z zamenjavo topila, vode z 1-butanolom, poteče delno odtapljanje DBSk iz površine delcev, ki se nato preuredi v dvojno plast. Protonacija DBSk poteče pri izmenjavi protona iz površine delcev na surfaktant, saj je surfaktant močnejša kislina od površine delca.

V tabeli 4 je razvidno, da s padanjem polarnosti topila (t.j. s padanjem dielektrične konstante topila in topnosti topila v vodi) suspenzijama A in B narašča zeta potencial in s stabilnost suspenzije. Tako so najbolj stabilne suspenzije v 1-heksanolu. Opaženo naraščanje stabilnosti lahko opišem s spreminjanjem razlike med kislostjo topila in DBSk. Pri manj polarnih topilih, DBSk postane boljše kislina kot topilo in po mehanizmu prenosa naboja iz površine delca na kislino, povzroči večji površinski naboj (Morrison, 1993). To se tudi ujema s pozitivnim zeta potencialom suspenzij.

Tabela 4: *Odkvisnost zeta potenciala (ζ) suspenzije od polarnosti topila*

| Topilo | | | ζ (mV) | |
|--------------------|--------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| | ϵ_r | Topnost topila v vodi | Suspenzija B | Suspenzija A |
| Voda | 80 | / | / | / |
| Metanol | 32.6 | Popolna | 18 | 34 |
| Etanol | 24.6 | Popolna | 73 | 39 |
| 2-propanol | 18.3 | Popolna | 75 | 52 |
| 2-metil-2-propanol | 12.5 | Popolna | 95 | 63 |
| 1-butanol | 17.1 | 7.6 g/100g H ₂ O | 103 | 92 |
| 1-heksanol | 13.3 | 7.3 g/100g H ₂ O | 104 | 103 |

Nadaljnjo študijo lastnosti suspenzije, kot sta stabilnost in prevodnost, sem usmerila v suspenzije pripravljene v 1-butanolu. 1-butanol ima dokaj visoko dielektrično konstanto in je, glede na navajanje nekaterih virov (Besra in Liu, 2007), zadnji v liniji normalnih alkoholov, ki se lahko uporablja za EFN pri nizkih napetostih (nekaj 10 V), kar je namen tega doktorskega dela.

V tabeli 5 so zajete vrednosti zeta potencialov, prevodnosti in deleži posedenih delcev BaM v 1-butanolu. Delež posedenih delcev sem izračunala z enačbo 30:

$$\text{Posedanje} = \frac{C_0 - C_{9dni}}{C_0} \quad (30)$$

kjer je C_0 začetna koncentracija suspenzije in C_{9dni} koncentracija supernatanta po 9-ih oziroma 14-ih dneh mirovanja suspenzije. Najmanjši delež posedene faze opazimo pri manjših delcih, torej pri suspenziji B. Iz tabele 5 je razvidno, da imajo koncentracije proste (C_{prost}) in vezane (C_{vezan}) DBSk ter zeta potencial (ζ) veliko manjši vpliv na stabilnost suspenzij kot velikost delcev, ki je za posamezne suspenzije prikazana na sliki 24.

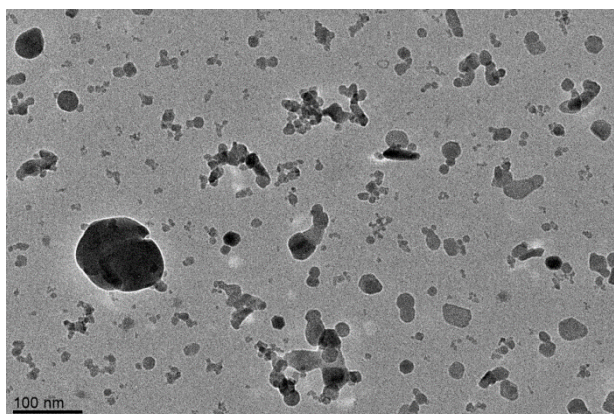
Tabela 5: *Lastnosti suspenzij v 1-butanolu*

| Suspenzija | σ mS/cm | $\sigma_{(9dni)}$ mS/cm | ζ mV | C_{prost} mmol/L | C_{vezan} mmol/L | Posedanje % |
|--------------|-------------------|----------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Suspenzija A | 1,2 | 1,2 | 92 | 0,3 | 2,3 | 84 % (9 dni) |
| Suspenzija B | 0,8 | 0,8 | 103 | 0,1 | 2,3 | 5 %* (cent) |
| Suspenzija C | 1,9 | 1,9 | 103 | 0,5 | 0,9 | 76 % (9 dni) |
| Suspenzija D | 4,6 | 4,6 | | 1,3 | 2,1 | 57 % (14 dni) |
| | 3,0 | 3,1 | | 0,8 | 0,7 | 38 % (14 dni) |
| | 2,3 | 2,2 | 117 | 0,6 | 1,5 | 30 % (14 dni) |

* Stabilnost je bila merjena s centrifugiranjem suspenzije pri 5000 obratov /min za 5 minut.

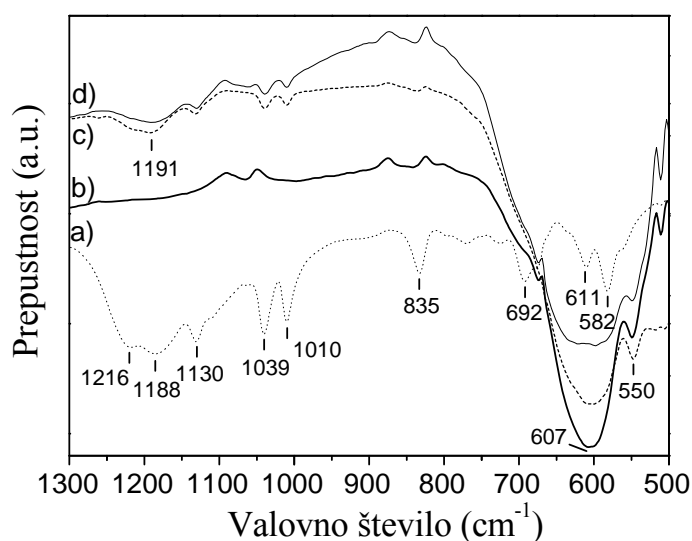
Največji delež posedenih delcev sem opazila pri komercialnem prahu v suspenziji A, kar ponazarja najslabšo stabilnost teh delcev v suspenziji. Velikost delcev v supernatantu (stabilnem delu suspenzije) smo po devetih dneh posedanja suspenzije smo opazovali s TEM. Na sliki 28 je prikazan posušen supernatant suspenzije A, kjer so prisotni samo

manjši delci prahu A. Magnetni privlak med delci je odvisen od velikosti delcev (enačba 8) in je večji med večjimi delci zaradi večjega celokupnega magnetnega momenta. Večji delci tvorijo aglomerate in ko je teža aglomeratov dovolj velika, da je Brown-ovo gibanje počasno, sila gravitacije postane dovolj velika in aglomerati se posedejo. Pri drugih suspenzijah razlike v velikosti delcev v supernatantu po devetih dneh ni bilo zaznati. Kot je prikazano na sliki 26, so magnetne lastnosti drugih delcev slabše od magnetnih lastnosti delcev A. Magnetni privlak med temi delci je manjši kot med delci A, kar je vzrok, da pri suspenzijah B, C in D ni opazne razlike v velikosti delcev v supernatantu (t.j. ni opaznega posedanja) po devetih dneh.



Slika 28: Stabilni del suspenzije A po devetih dneh.

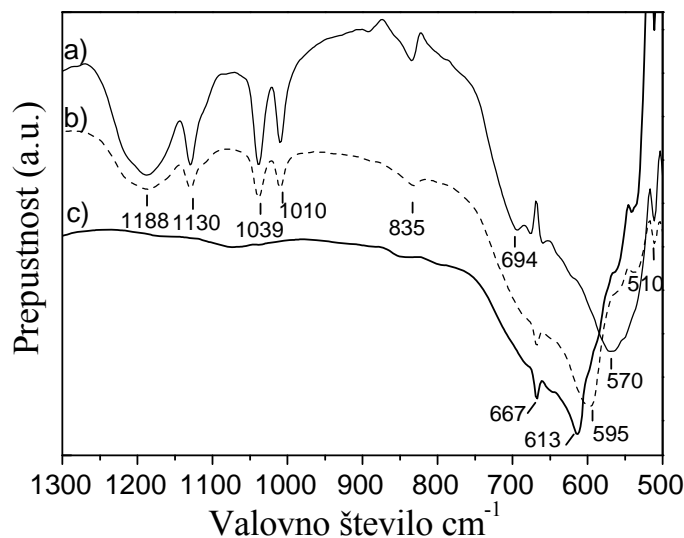
Primerjava posedanja delcev (stabilnosti suspenzije) v odvisnosti od koncentracije proste in vezane DBSk je za suspenzijo D navedena v tabeli 5. Prevodnost suspenzije σ je predvsem odvisna od načina priprave prahu. Z dodatnim spiranjem prahu z vodo se prevodnost suspenzije v 1-butanolu manjša. S spiranjem delcev se manjša tako koncentracija proste, kot koncentracija vezane DBSk zaradi desorpcije DBSk s površine delcev (tabela 5). Z zmanjšanjem prevodnosti suspenzije se zmanjšuje tudi delež posedene faze, kar lahko razložim z zmanjšanjem ionske jakosti in povečanjem Debye-jeve dolžine. Po enačbi 4 se posledično poveča elektrostatski odboj med delci.



Slika 29: IR spektri a) DBSk, b) prah A, c) delci A z DBSk na površini in d) posušena suspenzija A

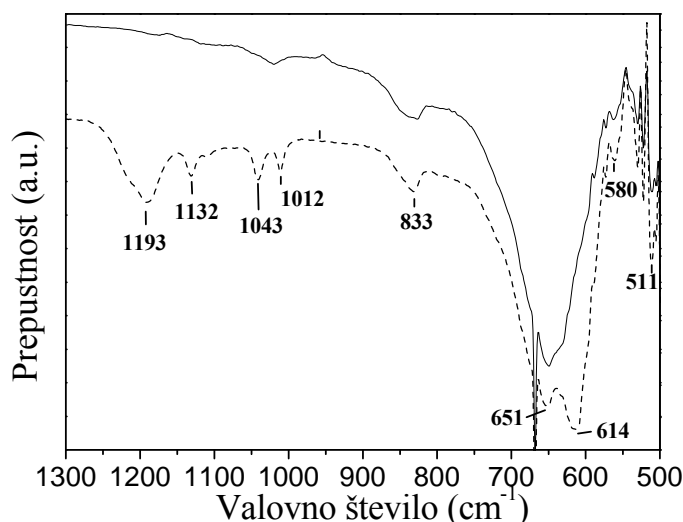
Vezavo surfaktanta na površino delcev je možno slediti tudi z IR spektroskopijo. Na sliki 29a je prikazan IR spekter DBSk. Za DBSk je znano, da trak pri 1188 cm^{-1} pripada

asimetričnemu nihanju in trak pri 1039 cm^{-1} simetričnemu nihanju S=O skupine. Trakovi pri 1130 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} in 835 cm^{-1} pripadajo nihanju benzenskega obroča (Wang in sod., 2005, Zhang in sod., 2007). Na sliki 29b je prikazan IR spekter prahu A in širok trak okoli 600 cm^{-1} pripada nihanju Fe-O v BaM (Zhao in sod., 2008). Pri adsorpciji DBSk na površino prahu A, dobimo delce A z DBSk na površini (tabela 1) in v IR spektru (slika 29c) se pojavijo trakovi, ki pripadajo tako nihanju v DBSk kot nihanju v BaM. Na sliki 29c se trakovi od 1200 cm^{-1} do 835 cm^{-1} ujemajo z nihanjem v molekuli DBSk in trakova pri nižjih valovnih številih 550 cm^{-1} in 607 cm^{-1} pripadata nihanju v BaM. V IR spektru za suspenzijo A (slika 29d) in delce A z DBSk na površini (slika 29c) ni opaziti novih trakov oziroma premikov trakov, v primerjavi s spektri DBSk (slika 29a) in komercialnim BaM (slika 29b). Torej lahko sklepam, da ne nastanejo nove vezi z adsorpcijo DBSk na površino delcev.



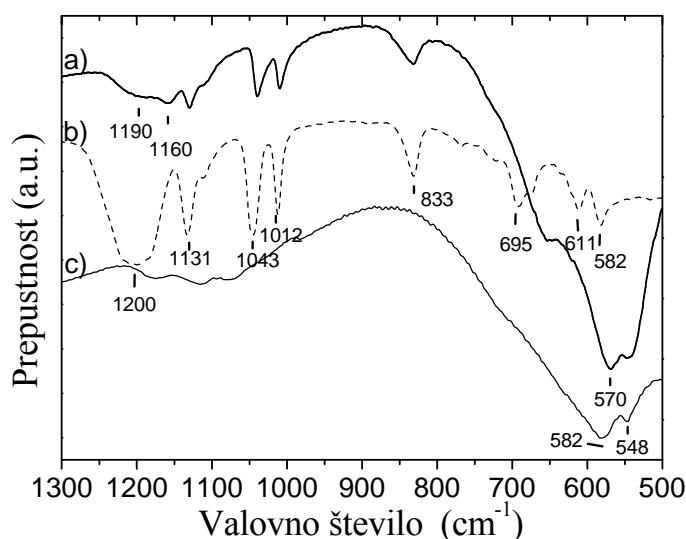
Slika 30: IR spektri a) posušene suspenzije B, b) delci B z DBSk na površini in c) prah B (sinteza pri $160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Pri posušeni suspenziji B in delcih B z DBSk na površini sem opazila podobno porazdelitev trakov (slika 30a in 30b), kot pri suspenziji in delcih A (sliki 29d in 29c). Vendar pa v primeru hidrotermalnih delcev B, trak nihanja Fe-O opazimo pri višjem valovnem številu 613 cm^{-1} (slika 30c) kot za komercialni prah (607 cm^{-1} , slika 28b). Z vezavo DBSk na površino delcev v kislem se pojavi premik traku k valovnemu številu 595 cm^{-1} (slika 30b). Premik je posledica oviranja nihanja Fe-O vezi zaradi vezave DBSk. Podoben efekt premika traku k nižjim valovnim številom so opazili pri nihanju CO molekule, ki je bila kemijsko adsorbirana na površino MgO z negativnimi O^- skupinami (Ferullo in sod., 2009). Po disperziji delcev B z DBSk v 1-butanolu dobimo suspenzijo B z dvojno plastjo DBSk, kar se opazi kot premik traku Fe-O k še nižjem valovnem številu, 570 cm^{-1} (slika 30a). Tvorba dvojne plasti na površini delcev predstavlja še dodatno oviro pri nihanju Fe-O vezi. Torej se pri delcih B z enojno plastjo DBSk, trak Fe-O nihanja premakne za -18 cm^{-1} k nižjim valovnim številom in za suspenzijo B za -37 cm^{-1} .



Slika 31: IR spektri a) prah C (hidrotermalno sintetiziran pri 220 °C) in b) posušene suspenzije C

Pri hidrotermalnem prahu C (sintetiziranem pri 220 °C) je opaziti trakove, ki pripadajo nihanju Fe-O pri 651 cm^{-1} (slika 31a), kar je za 44 cm^{-1} višje kot pri prahu B (slika 30c). Posledica tega je drugačna okolica vezi Fe-O v večjih delcih kot v manjših. Prav tako večje število atomov leži v notranjosti delcev kot v primeru prahu B. Pri posušeni suspenziji C (slika 31b) sta v področju nihanja Fe-O prisotna dva trakova, v področju nihanja vezi v DBSk pa so prisotni trakovi, ki se ujemajo s trakovi pri suspenziji A in B. Trak pri 651 cm^{-1} (slika 31b) se ujema z nihanjem Fe-O, opaženim pri hidrotermalnih delcih C (slika 31a), drugi trak pa je posledica vezave DBSk na površino delcev in je za -37 cm^{-1} nižje. Pojav dveh trakov je možno pojasniti z velikostjo delcev. Ker so v suspenziji C prisotni večji delci so nihanja Fe-O posledica nihanj v notranjosti in na površini delcev. Z vezavo DBSk na površino delcev je nihanje površinskih Fe-O skupin ovirano in opazimo trak pri nižjih valovnih številih. Zanimivo pa je, da je premik traku k nižjim valovnim številom za suspenzijo B in suspenzijo C enak in to za -37 cm^{-1} . Oviranje nihanja Fe-O vezi z vezavo DBSk ima enak vpliv pri suspenziji B kot pri suspenziji C.



Slika 32: IR spektri a) posušene suspenzije D, b) delcev po hidrotermalni sintezi z DBSk pri 240 °C in c) žganega prahu D pri 460 °C

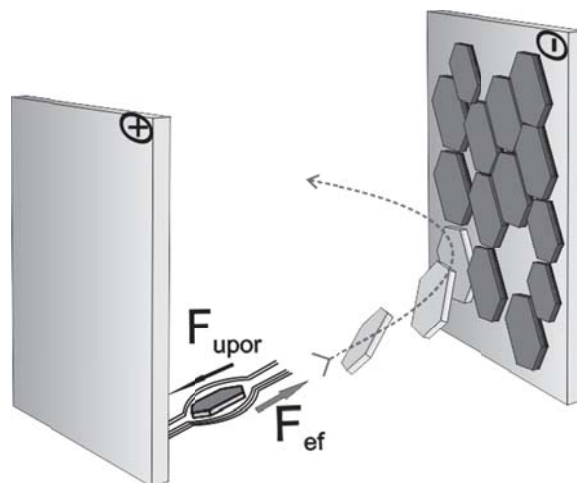
Prahu D brez DBSk nisem mogla analizirati z IR, saj je bil DBSk dodan že pred

sintezo prahu. DBSk je možno popolnoma odstraniti s površine delcev s termičnim razpadom pri 460 °C. Segrevanje na temperaturo razpada DBSk povzroči spremembe površine delcev, saj poteče dehidracija površinskih skupin. Termična obdelava torej povzroči tudi spremembo nihanja Fe-O (slika 32c), zaradi česar direktna primerjava žganega prahu s sveže sintetiziranim prahom ni možna. Za prah D sem zato posnela IR spekter pred dodatkom kisline (slika 32b), ko so delci dispergirani v bazičnem mediju s pH 14 in velikim prebitkom NaOH. Na sliki 31b so trakovi, ki pripadajo DBSk. Trak, ki pripada nihanju S=O je pri 1200 cm^{-1} in je nekoliko višje, kot za čisto DBSk (slika 29d, 1188 cm^{-1}). To je posledica nastanka soli in sicer natrijevega DBS (Ruokolaine in sod., 1995). Zaradi dodatka kisline prahu D se površina delcev pozitivno nabije in deprotonira DBSk, kar omogoči vezavo DBSk na površino delcev. Nato sem te delce dispergirala v 1-butanolu, ki omogoči nastanek dvojne plasti DBSk na površini delcev. Spremembo nihanja zaradi vezave sem opazila tudi v IR spektru. V IR spektru se trak nihanja S=O razdeli na dva trakova z valovnimi števili 1190 cm^{-1} in 1160 cm^{-1} . Trak, ki pripada nihanju pri višjem valovnem številu, opisuje nihanje proste DBSk. Trak pri 1160 cm^{-1} pa lahko razlagamo kot posledico vezave DBSk na površino delcev, zaradi katere je ovirano nihanje S=O skupine (Wang in sod., 2005).

4.3 Plasti BaM

Stabilne suspenzije iz delcev s pozitivnim zeta potencialom (okoli 100 mV) sem z EFN nanesla na prevodno podlago, katodo iz $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ ali $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. Usmerjanje delcev med EFN je posledica njihove anizotropne oblike. Kot je razloženo v podpoglavju 1.5.2, se tanke ploščice prednostno naložijo z osnovno ploskvijo vzporedno s podlago. Pri BaM je usmerjenost večjih ploščic boljše od manjših, saj imajo večje bolj anizotropno obliko – razmerje med premerom in debelino je večje pri večjih ploščicah. Za usmerjanje manjših ploščic pa sem poleg električnega polja uporabila še zunanje magnetno polje. Za izboljšanje adhezije nanosa na podlago in za izboljšanje usmerjenosti sem nanose sintrala pri različnih temperaturah in tako pripravila plasti BaM.

Pri nanašanju delcev iz suspenzije, delci BaM potujejo proti katodi in na njih deluje sila upora tekočine, ki je tem večja, čim večji je presek delca. Potovanje delcev z osnovno ploskvijo pravokotno na smer hidrodinamskega toka je zato oteženo. Posledica je, da večinoma vsi delci potujejo vzporedno s smerjo toka (slika 33). Elektroda ovira hidrodinamski tok, ki v njeni bližini spremeni smer, s tem pa spremenijo smer tudi delci (slika 33). Tako se delci usmerijo vzporedno na podlago in se zaradi elektrostatskega privlaka tudi tako naložijo na elektrodo. (Lin, in sod., 2009, Verde in sod., 2010, Sugimoto in sod., 2002, Xue in sod., 2009)



Slika 33: Potovanje anizotropnih ploščatih delcev pod vplivom električnega polja v topilu in njihovo usmerjeno nalaganje na elektrodo

4.3.1 Vertikalno elektroforetsko nanašanje

Stopnja usmerjenosti vertikalnih plasti je podana v tabeli 6 kot razmerje med M_r in M_m izmerjeno pravokotno glede na plast. Z naraščanjem usmerjenosti narašča tudi razmerje M_r/M_m in v 100 % usmerjeni plasti doseže vrednost 1. Pri tem ploščati delci ležijo v ravnini podlage in njihovi magnetni momenti so usmerjeni pravokotno na podlago. V primeru nepopolne usmerjenosti delcev, delci ležijo pod različnimi koti glede na podlago. Magnetni momenti delcev so pravokotni na osnovno ploskev ploščic in v odsotnosti magnetnega polja zavzemajo to smer – smer spontane magnetizacije. Zaradi tega se zmanjša M_r . Iz tabele 6 vidimo, da je pri EFN z vertikalno pozicijo elektrod usmerjenost delcev oziroma zrn v sintrani plasti majhna. Usmerjenost plasti V-C in V-D, pripravljenih iz suspenzije C in suspenzije D, je 0,69 in je nekoliko večja od usmerjenosti plasti V-B, medtem ko je plast V-A skoraj poljubno usmerjena. To lahko razložim na osnovi velikosti delcev. M_r/M_m narašča z večanjem anizotropne oblike, ki narašča z velikostjo delcev in ti so v suspenzijah C in D večji kot v B (slika 24). Suspenzija A vsebuje delce, katerih anizotropija je manjša kot v primeru C in D in posledično je manjša tudi usmerjenost plasti. Drugi efekt, ki vpliva na usmerjenost pa je aglomeracija, ki je največja pri delcih z najboljšimi magnetnimi lastnostmi, torej v suspenziji A.

Tabela 6: Debelina nanosov in usmerjenost sintranih plasti na podlagi Al_2O_3/Au pripravljenih z vertikalno pozicijo elektrod pri 50V, času nanašanja 15 min in razdalji 7 mm med elektrodama ter temperaturo sintranja 950 °C.

| Plast | Suspenzija | Debelina (μm) | M_r/M_m |
|-------|--------------|----------------------|-----------|
| V-A | Suspenzija A | 13 | 0,60 |
| V-B | Suspenzija B | 15 | 0,62 |
| V-C | Suspenzija C | 18 | 0,69 |
| V-D | Suspenzija D | 11 | 0,69 |

4.3.2 Vertikalno elektroforetsko nanašanje v magnetnem polju

Da bi povečala usmerjenost nanosov pripravljenih z vertikalnim EFN, sem preučevala vpliv zunanjega magnetnega polja med samim EFN. Delci BaM imajo smer spontane magnetizacije pravokotno na osnovno ploskev in v zunanjem magnetnem polju se

usmerijo z osnovno ploskvijo pravokotno na silnice magnetnega polja. Torej lahko pričakujemo, da bo dodatno zunanje magnetno polje, pravokotno na podlago, med EFN pozitivno vplivalo na usmerjenost plasti BaM. Kot izvor magnetnega polja sem uporabila Halbach-ov cilinder z gostoto homogenega magnetnega polja 0,6 T.

Uspešno sem pripravila nanose iz suspenzije A in B in njihove lastnosti so podane v tabeli 7. Usmerjenost plasti P_S (tabela 7) je površinska usmerjenost, izračunana z enačbo 28 iz rentgenskega difraktograma. Zaradi plitve penetracije rentgenskih žarkov v plasti je P_S usmerjenost na površini plasti do globine okoli 1 μm . V tabeli 7 vidimo, da se P_S povečuje s časom nanašanja, tako za plasti VM-A kot za plasti VM-B. Vzrok je v naraščanju debeline nanosa s časom in posledičnem padcu napetosti na površini nanosa (Stappers in sod., 2008). Neujemanje med volumsko in površinsko usmerjenostjo je največje pri plasti VM-A1 (tabela 7), kjer je usmerjenost na površini veliko nižja kot volumska usmerjenost, kar je posledica nalaganja aglomeratov. Suspenzija A je najmanj stabilna suspenzija in aglomeracija delcev je možna med EFN. Električno polje med EFN lahko poslabša stabilnost suspenzije z zmanjšanjem in preureditvijo Debye-ve plasti (De in Nicholson, 1999). Poleg tega zunanje magnetno polje poveča magnetni privlak med delci in še dodatno poslabša stabilnost suspenzije. Torej s časom v suspenziji nastaja več aglomeratov in ti se nalagajo na elektrodo. Tega efekta pri nalaganju suspenzije B pri istih napetostih nisem opazila. S povečanjem napetosti pa sem pri plasteh VM-B3 in VM-B4 opazila padec P_S s časom nalaganja. Vzrok je lahko enak kot v primeru VM-A1 in VM-A2: s povečevanjem napetosti je vpliv polja na stabilnost suspenzije večji in delci se aglomerirajo.

Tabela 7: Lastnosti sintranih plasti pripravljene v vertikalni poziciji elektrod v zunanjem magnetnem polju gostote 0,6 T. Nanosi so bili pripravljene na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in sintrani pri 950 °C.

| Nanos | Suspenzija | Napetost (V) | Čas (min) | Razdalja (mm) | P_S (%) | Mr/Mm | Mr/Mm^* |
|-------|--------------|-----------------|--------------|------------------|--------------|---------|-----------|
| VM-A1 | Suspenzija A | 50 | 10 | 7 | 16 | 0,85 | 0,58 |
| VM-A2 | | 50 | 15 | 7 | 41 | | 0,70 |
| VM-B1 | Suspenzija B | 50 | 15 | 7 | 43 | 0,74 | 0,71 |
| VM-B2 | | 50 | 20 | 7 | 82 | 0,81 | 0,91 |
| VM-B3 | | 75 | 10 | 10 | 50 | 0,75 | 0,75 |
| VM-B4 | | 75 | 15 | 10 | 33 | 0,83 | 0,66 |

Mr/Mm^* je pretvorjena usmerjenost P_S po enačbi 29.

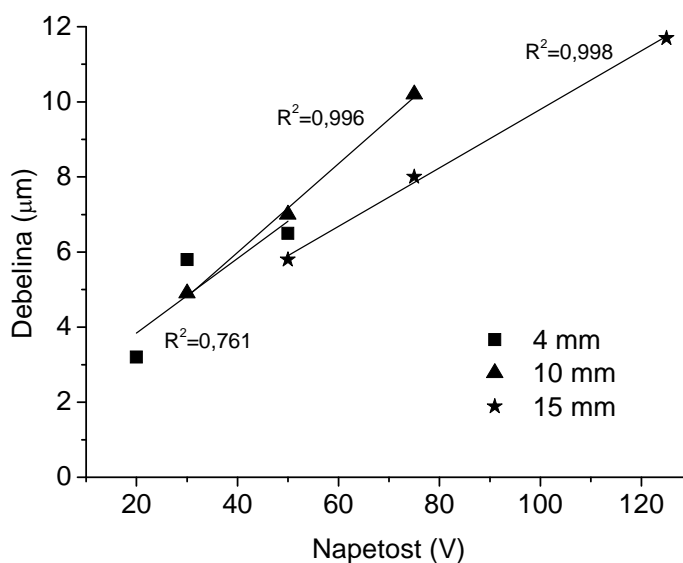
Pri primerjavi EFN z vertikalno pozicijo z in brez magnetnega polja se opazi razlika v usmerjenosti plasti (tabela 6 in tabela 7). Zunanje magnetno polje izboljša usmerjenost plasti. Magnetno polje vpliva tudi na debelino plasti. Debelina plasti VM-A2 je 10 μm in debelina plasti V-A (brez magnetnega polja, sicer pa pripravljena pri enakih pogojih) je 13 μm (tabela 8). Večja razlika v debelini se pojavi med plastjo VM-B1 (1,5 μm) in plastjo V-B (15 μm). Razlika je posledica različnega potovanja delcev. Brez zunanjega magnetnega polja med EFN delci potujejo z osnovno ploskvijo vzporedno s smerjo potovanja, ko je upor tekočine najmanjši (slika 33). V prisotnosti zunanjega magnetnega polja pa le-to delce usmeri tako, da je osnovna ploskev pravokotna na smer potovanja. V tem primeru je upor tekočine veliko večji, saj je presek delca v smer potovanja večji in mobilnost je zaradi tega manjša. Manjša razlika v debelini plasti pri suspenziji A kot pri suspenziji B je zaradi prisotnosti aglomeratov v suspenziji A. Aglomerati BaM imajo večinoma obliko odebeljene ploščice, saj je magnetni privlak med osnovnimi ploskvami ploščic največji. Zlaganje ploščic v aglomerate je težnja po zmanjšanju energije sistema in poteka tako, da je zunanja magnetizacija aglomerata enaka nič. Torej je smer spontane

magnetizacije v aglomeratu nedefinirana. Posledično na potovanje aglomeratov ne vplivata niti zunanje magnetno polje niti upor tekočine.

4.3.3 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na zgornjo elektrodo

Za zmanjšanje nalaganja aglomeratov sem uporabila EFN na zgornjo elektrodo. Masa aglomeratov je veliko večja od mase delcev, zaradi tega na večje aglomerate deluje tudi gravitacijska sila. Med EFN na zgornjo elektrodo gravitacijska sila deluje v nasprotno smer kot elektroforetska sila in večji aglomerati se posedajo na dno elektroforetske celice. Zaradi tega sem pričakovala, da bo število aglomeratov v nanosih manjše in s tem se bo povečala usmerjenost sintranih plasti.

Pri EFN na zgornjo elektrodo sem preučevala vpliv napetosti in vpliv razdalje med elektrodama na debelino nanosa. Debelina nanosov na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ iz suspenzije A s koncentracijo 4 g/L je prikazana na sliki 34. Nanašanje je potekalo 10 min. Pri nanosih G-A s povečevanjem napetosti linearno narašča debelina nanosa (slika 34). Pri krajših razdaljah med elektrodama (4 mm in 10 mm) je naklon premice skozi točke večji kot pri 15 mm (slika 34). Torej je hitrost naraščanja debeline z napetostjo pri najkrajši razdalji največja. Pri najkrajši razdalji je električno polje, ki je direktno sorazmerno napetosti in obratno sorazmerno razdalji med elektrodama, največje. Elektroforetska hitrost je direktno sorazmerna z električnim poljem (enačba 15), zaradi česar se debelina nanosov z električnim poljem veča.



Slika 34: Graf debeline nanosa G-A v odvisnosti od napetosti za različne razdalje med elektrodama. Nanosi so pripravljene iz suspenzije A s koncentracijo 4 g/L.

Pri EFN na zgornjo elektrodo sem merila tudi spreminjanje mase nanosa z napetostjo. Za nanose G-D je masa prikazana v tabeli 8. Masa narašča z naraščanjem napetosti in časom nanašanja. Obratno je z usmerjenostjo plasti, ki je najmanjša pri največji napetosti. Še slabše, pri 75 V sem pripravila poljubno usmerjeno plast. Površinska usmerjenost P_S je večja od volumnske usmerjenosti M_r/M_m (tabela 8), kar je posledica padca napetosti zaradi že prej nastalega nanosa, ki zmanjša hitrost potovanja delcev k elektrodi. Pri kratkem času nanašanja (1 min) je padec napetosti zanemarljiv in usmerjenosti sta skoraj enaki, kot pri plasti G-D4. Enaki usmerjenosti opazimo tudi pri plasti G-B (tabela 8). Torej pri manjših delcih, zmanjšanje hitrosti potovanja delcev s padcem napetosti, ne vpliva pomembno na usmerjenost plasti. Vzrok je lahko relativno majhno razmerje med premerom in debelino delcev in zaradi tega manjši vpliv hidrodinamskih sil. Prav tako je P_S za plasti G-B

manjša od P_S za plasti G-D iz večjih delcev. Volumski usmerjenosti pa sta za plasti G-D2 in G-B, pripravljene pri enaki napetosti, enaki in zelo majhni.

Tabela 8: Masa nanosov in usmerjenost plasti iz suspenzije B in D s koncentracijo 7 g/L. Čas nanašanja 15 min, razdalja med elektrodama 7 mm in sintranje pri 950 °C

| Nanos | Napetost (V) | Masa (mg/cm ²) | P_S (%) | Mr/Mm | Mr/Mm^{**} |
|-------|--------------|----------------------------|-----------|---------|--------------|
| G-D1 | 30 | 1,4 | 77 | 0,62 | 0,88 |
| G-D2 | 50 | 2,6 | 74 | 0,62 | 0,87 |
| G-D3 | 75 | 4,7 | 50 | 0,56 | 0,75 |
| G-D4 | 75 (1)* | 1,5 | 51 | 0,71 | 0,75 |
| G-B | 50 | | 24 | 0,62 | 0,62 |

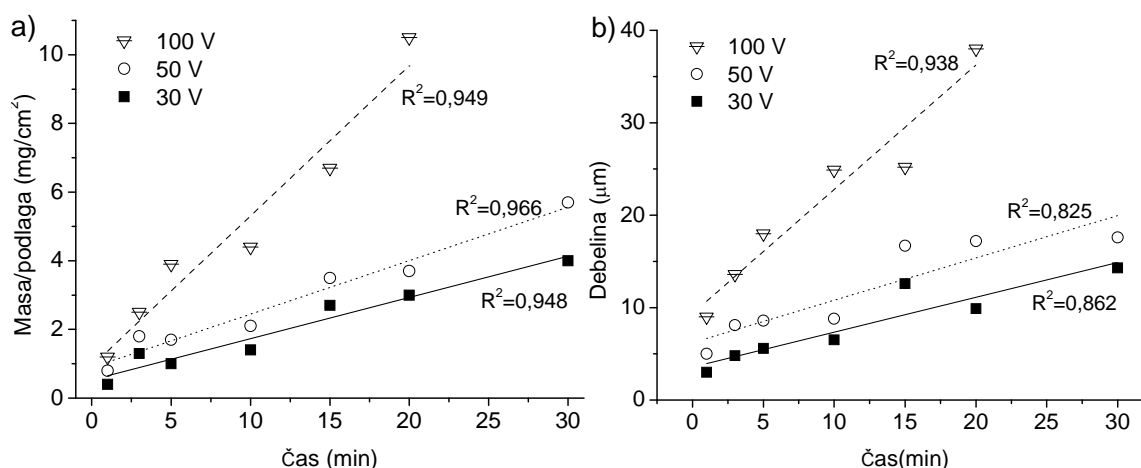
* Čas nanašanja 1 min.

** Prevedena usmerjenost P_S v Mr/Mm po enačbi 29.

4.3.4 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo

Z EFN na zgornjo elektrodo se usmerjenost plasti ne poveča. Za povečanje usmerjenost plasti sem v nadaljevanju testirala EFN na spodnjo elektrodo. Pri tem na usmerjenost poleg spremembe smeri hidrodinamske sile ob elektrodi vpliva tudi potencialna energija, ki je najmanjša v primeru, da delec leži vzporedno s podlago.

Kot je bilo predstavljeno v podpoglavju 4.3.3, masa nanosa in debelina nanosa naraščata z naraščanjem napetosti. V primeru EFN na spodnjo elektrodo je masa nanosa večja kot pri EFN na zgornjo elektrodo. Na sliki 36 je prikazano, da masa in debelina naraščata tudi s časom nanašanja in naraščanje je skoraj linearno s časom. Naklon premice na sliki 36 prestavlja hitrost nanašanja in naklon narašča z naraščanjem napetosti. Pri višjih napetostih (100 V) je torej naraščanje veliko hitrejše kot pri nižjih napetostih. Z EFN iz suspenzije D lahko torej pripravimo nanose od debeline nekaj μm do 40 μm . Nad 40 μm nanosi začnejo pokati in odstopati od podlage.



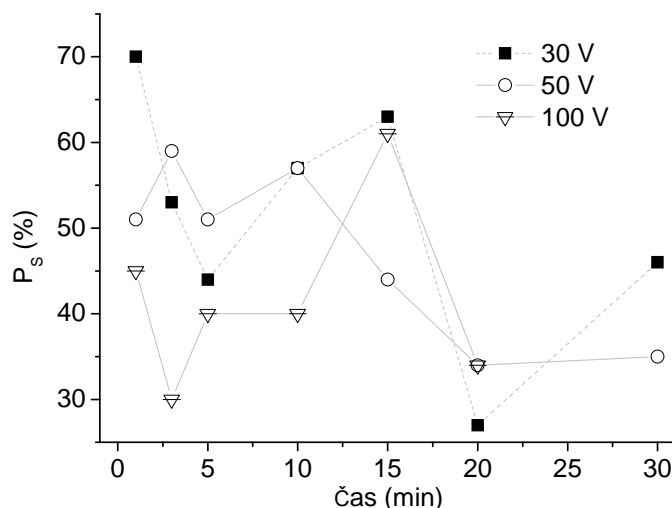
Slika 36: Graf a) mase in b) debeline nanosov D-D v odvisnosti od časa EFN pri različnih napetostih (suspenzija D s koncentracijo 7 g/L nanesena na Al₂O₃/Au)

P_S plasti D-D sintranih pri 950 °C je prikazana na sliki 37. P_S se nelinearno spreminja z napetostjo in časom nanašanja, ker je funkcija različnih spremenljivk in je ni možno eksaktno opisati. Pri kratkih časih (1 min, slika 37) je P_S najvišja pri najnižji napetosti. Z

naraščanjem napetosti in časa, narašča tudi verjetnost tvorbe aglomeratov in posledično lahko tudi zaradi tega pada P_S . Nanašanje delcev poteka usmerjeno, medtem ko je nanašanje aglomeratov zaradi drugačne oblike neusmerjeno.

Pri nekoliko daljših časih (3 in 5 min, slika 37) je P_S nižja kot po 1 min, kar je lahko posledica omejenosti s podlago. Pri sintranju plasti podlaga predstavlja oviro za zgoščevanje in za rast zrn. Efekt podlage na sintranje je največji pri tankih plasteh in z naraščanjem debeline pada. Pri sintranju anizotropnih materialov lahko podlaga še dodatno poveča efekt anizotropne rasti zrn in pri usmerjenih plasteh poveča njihovo usmerjenost. (Genevois in sod., 2005) Z naraščanjem časa EFN, narašča debelina nanosa (slika 36b) in z debelino pada efekt podlage med sintranjem, kar se opazi kot nižja P_S pri daljšem času nanašanja.

Pri še daljših časih (≥ 10 min, slika 37) se odvisnost P_S od napetosti in časa ne da več enostavno razložiti s padcem napetosti in aglomeracijo, kajti P_S je kompleksna funkcija obeh. Na primer, pri 30 min (slika 37) je usmerjenost plasti pri 30 V večja od usmerjenosti pri 50 V. Ena od možnih razlag je, da pri 50 V nastane večje število aglomeratov. Večji delež aglomeratov se predvsem pozna pri 100 V in času 30 min, kjer je hrapavost nanosa zelo velika.



Slika 37: Graf odvisnosti površinske usmerjenosti od časa nanašanja pri različnih napetostih za nanose iz suspenzije D (koncentracija je 7 g/L, nanos na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in sintranje pri 950°C)

Na usmerjenost plasti vpliva temperatura sintranja in bolj usmerjene plasti sem pripravila pri višjih temperaturah. Nanose sem pripravila pri 30 V, 15 min in razdaljo med elektrodama 7 mm na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, ki je omogočala sintranje pri višjih temperaturah. Za plast D-DP se je P_S povečala iz 39 % pri 950°C na 49 % pri 1050°C , na 94 % pri 1150°C ter na 96 % pri 1300°C . Podoben trend sem opazila tudi pri plasteh D-CP iz suspenzije C, kjer se je P_S povečala iz 23 % pri 950°C na 54 % pri 1300°C . Vendar je usmerjenost plasti D-CP veliko manjša od plasti D-DP. Zaradi tega sem nadaljnje študije naredila s suspenzijo D.

Povečanje usmerjenosti je predvsem posledica anizotropne in nenormalne rasti zrn. Večja, pravilno usmerjena zrna rastejo na račun manjših nepravilno usmerjenih. Podoben trend kot pri P_S opazimo tudi pri volumski usmerjenosti plasti, kjer se M_r/M_m za plasti D-DP poveča iz 0,75 za 950°C na 0,84 za 1050°C ter na 0,88 za 1150°C (tabela 9). Pri temperaturi sintranja 1300°C je površinska usmerjenost zelo velika 96 %, medtem ko je volumska usmerjenost majhna 0,33, kar je lahko posledica tvorbe več-domenske magnetne strukture v zrnih.

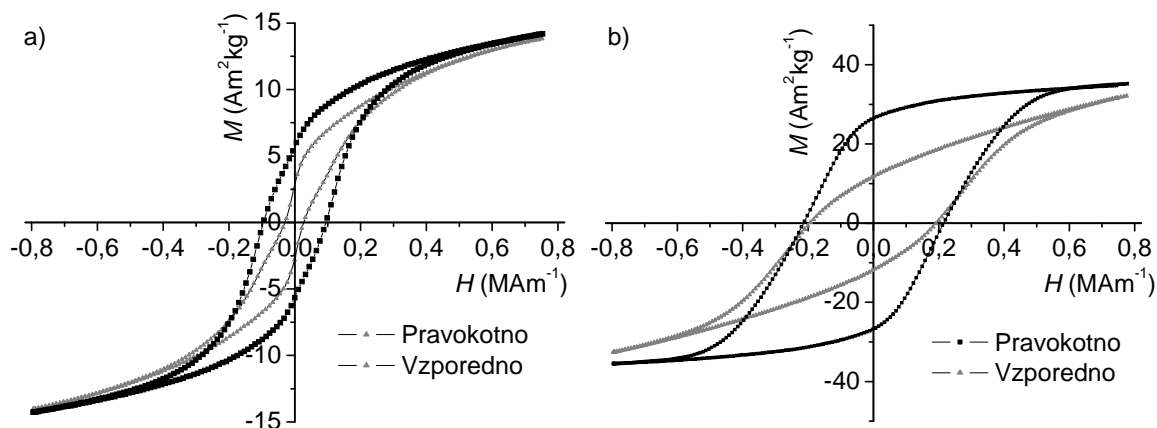
Tabela 9: Magnetne lastnosti plasti D-D3P v odvisnosti od temperature sintranja

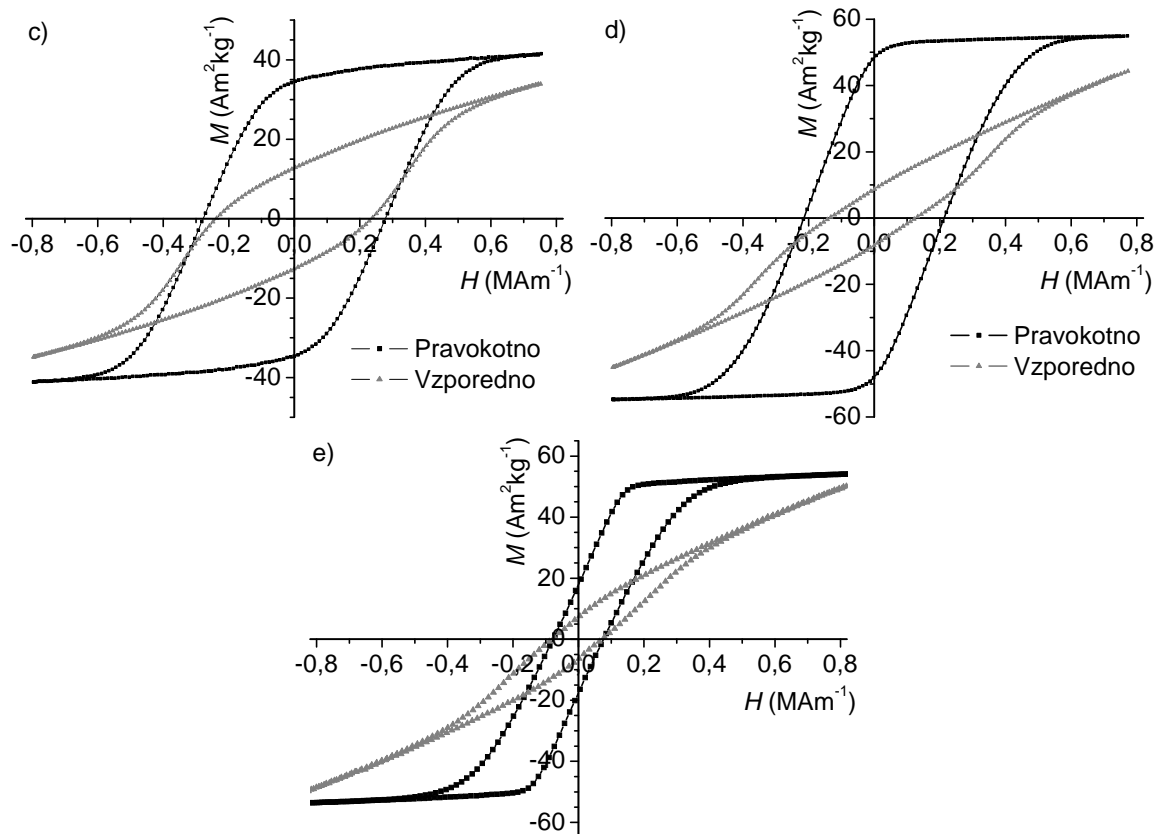
| $T_{\text{sintr.}}$ (°C) | Pravokotno na plast | | | | Vzporedno na plast | | | |
|-----------------------------|---------------------|--------|---------|-----------|--------------------|--------|---------|-----------|
| | Mr^* | Mm^* | Mr/Mm | Hc^{**} | Mr^* | Mm^* | Mr/Mm | Hc^{**} |
| 950 | 26,6 | 35,3 | 0,75 | 2693 | 11,8 | 32,4 | 0,36 | 2429 |
| 1050 | 34,5 | 41,2 | 0,84 | 3497 | 12,7 | 34,4 | 0,37 | 2983 |
| 1150 | 48,4 | 55,0 | 0,88 | 2684 | 8,7 | 44,7 | 0,18 | 1650 |
| 1300 | 17,9 | 54,0 | 0,33 | 970 | 6,5 | 45,6 | 0,13 | 970 |

* Magnetizacije v enotah $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.

** Polje koercitivnosti v enotah MAm^{-1} .

Poleg razmerja Mr/Mm izmerjenega pravokotno na plast, ki sem ga podajala kot usmerjenosti plasti, se s temperaturo sintranja spreminja tudi oblika histerezne zanke, izmerjene tako pravokotno kot vzporedno na plast (slike 38). Magnetne lastnosti teh plasti pri temperaturi 460 °C so slabe (slika 38a), z majhno nasičeno in remanentno magnetizacijo in majhnim poljem koercitivnosti. Slabe magnetne lastnosti so posledica nizke stopnje kristaliničnosti nanodelcev BaM. Navkljub slabim magnetnim lastnostim imata na sliki 38a histerezni zanki, izmerjeni pravokotno in vzporedno na plast, različni obliki. Zanka, ki predstavlja magnetne lastnosti pravokotno na plast, ima večje polje koercitivnosti in večjo remanentno magnetizacijo, kot histerezna zanka vzporedno na plast. Razlika v obliki zank nakazuje na delno usmerjenost nanosa žganega pri 460 °C. Z naraščanjem temperature sintranja se izboljšujejo magnetne lastnosti in magnetizacija pri 0,8 MAm^{-1} narašča od 11,5 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za 460 °C do 35 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za 950 °C, do 41 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za 1050 °C in do 55 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za 1150 °C (tabela 9). Povečujejo se tudi razlike med histerezni zankama, izmerjenima v različnih smereh glede na plast in največja razlika je pri temperaturi sintranja 1150 °C (slika 38). Pri 1150 °C je torej razmerje Mr/Mm izmerjeno pravokotno na plast 0,88, razmerje vzporedno na plast pa 0,18 (tabela 9). Na sliki 38d je opaziti tudi veliko razliko med poljem koercitivnosti pravokotno (0,214 MAm^{-1}) in vzporedno (0,131 MAm^{-1}) na plast. Razlike v obliki histerezni zank nakazujejo na veliko usmerjenost plasti. Pri temperaturi sintranja 1300 °C je razlika med magnetnimi lastnostmi pravokotno in vzporedno na plast velika (slika 38e) torej je usmerjenost plasti velika. Kljub temu je Mr/Mm izmerjeno pravokotno na plast majhno 0,33. Vzrok je lahko v tvorbi več-domenske strukture v zrnih in s tem zmanjšanje remanentne magnetizacije. Torej je 1300 °C previsoka temperatura za pripravo usmerjenih plasti s lastnostmi permanentnega magneta.

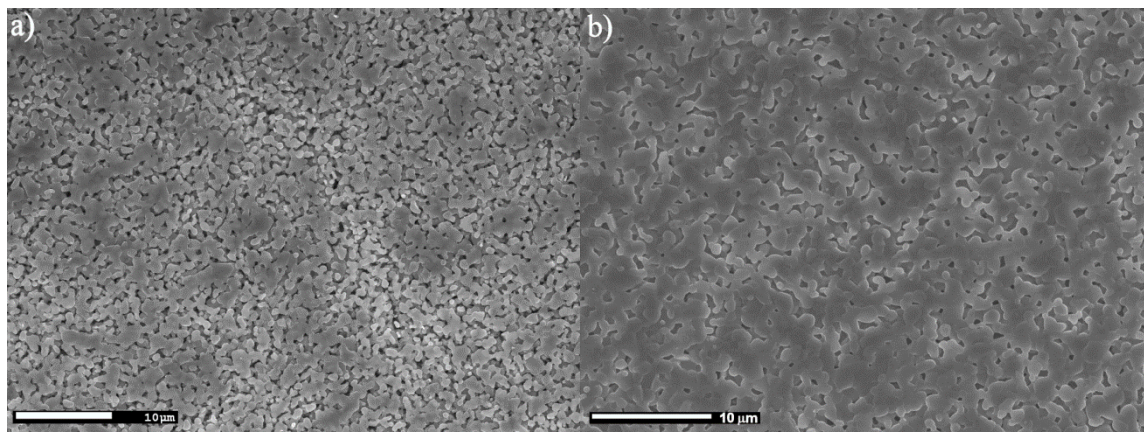




Slika 38: Magnetne lastnosti plasti D-DP sintrane pri različnih temperaturah: a) 460 °C, 5 ur, b) 950 °C, 5 ur c) 1050 °C, 5 ur, d) 1150 °C, 5 ur in e) 1300°C, 3 ure

Na homogenost in gostoto plasti je možno vplivati tudi s koncentracijo suspenzije. Nanose sem pripravila iz treh suspenzij D z različnimi koncentracijami (2,4 g/L, 7 g/L in 14 g/L). Masa nanosa z najnižjo koncentracijo je bila 1,7 mg/cm² in debelina nanosa je bila 10 μm. Masa nanosa s srednjo koncentracijo je bila 3,3 mg/cm² in debelina je bila 25 μm. Pri nanašanju suspenzije s koncentracijo 14 g/L je nastal nehomogen nanos, ki je napokal in se odluščil od podlage. Zaradi tega sem v tej študiji večinoma uporabljala suspenzije s koncentracijo 7 g/L.

Poleg mase nanosa pa koncentracija vpliva tudi na gostoto nanosa. Kot prikazuje slika 39, je gostota sintranih plasti pri 1150 °C manjša za plasti s koncentracijo 2,4 g/L kot za plasti s koncentracijo 7 g/L. S povečevanjem koncentracije suspenzije torej lahko pripravimo bolj goste plasti, vendar je koncentracija navzgor omejena s kritično koncentracijo, pri kateri poteče hitra aglomeracija. Pri veliki koncentraciji so delci blizu skupaj in obstaja večja verjetnost trkov z večjimi delci z znatnim magnetnim momentom (privlakom) in aglomeracije. Po drugi strani pa premajhna koncentracija suspenzije ne doprinese k večji usmerjenosti plasti, saj je razmerje M_r/M_m za plast pripravljeno iz suspenzije s koncentracijo 2,4 g/L 0,89, iz suspenzije s koncentracijo 7 g/L pa 0,88. Tako se je suspenzija D s koncentracijo 7 g/L izkazala za najbolj primerno koncentracijo za EFN delcev BaM.



Slika 39: Površina sintranih plasti pri 1150 °C iz suspenzije D a) s koncentracijo 2,4 g/L in b) s koncentracijo 7 g/L

4.3.5 Elektroforetsko nanašanje magnetno separiranih suspenzij

Z magnetno separacijo sem pripravila tri različne suspenzije s porazdelitvijo ekvivalentnih premerov, kot je prikazano na sliki 25. Suspenzije sem nanašala elektroforetsko na spodnjo elektrodo. Pri tem sem preučevala, kako velikost delcev (ekvivalentni premer) vpliva na maso in usmerjenost plasti. Nanosi z največjo maso so bili pripravljene iz suspenzije D2 in nanosi z najmanjšo maso iz suspenzije D1 (tabela 10). Suspenzija D1 vsebuje najmanjše delce z velikostjo okoli 20 ± 10 nm (slika 24a), medtem ko suspenzija D2 vsebuje precej večje delce z zelo široko porazdelitvijo ekvivalentnih premerov, od 10 do 300 nm (slika 24b). Torej iz večjih delcev dobimo nanose z večjo maso.

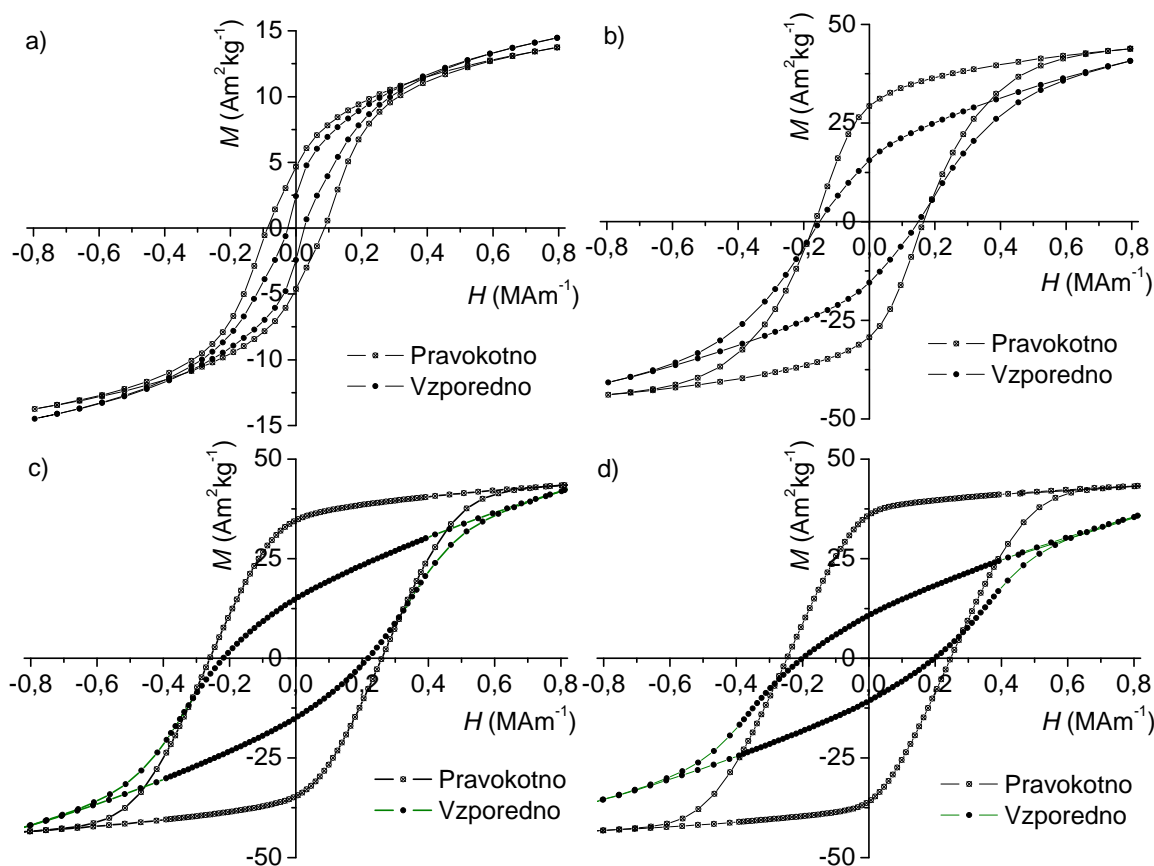
Velikost delcev vpliva tudi na usmerjenost plasti. Najnižjo P_S ima plast Ds-D3, ki je bila pripravljena iz suspenzije D3. Njena usmerjenost je veliko nižja kot usmerjenost plasti D-DP iz izhodne suspenzije D, sintrane pri enaki temperaturi. Suspenzija D3 ima manjši delež majhnih delcev (premer med 10 in 30 nm) kot suspenzija D. Torej so delci v D3 v povprečju večji in je to lahko vzrok za aglomeracijo delcev med EFN. Aglomeracija pojasni tudi razliko med P_S in Mr/Mm pri Ds-D3, saj je podobno kot pri nalaganju suspenzije A v magnetnem polju (podpoglavje 4.3.2), tudi tukaj P_S 36 % ($Mr/Mm^* = 0,68$, enačba 29) nižja od Mr/Mm 0,78.

Obraten efekt je pri manjših delcih D1, kjer je površinska usmerjenost veliko večja ($P_S = 99 \% = Mr/Mm^* = 0,995$) od volumske usmerjenosti ($Mr/Mm = 0,74$) (tabela 10). Ta efekt se pojavi tudi pri drugih plasteh (G-D in D-D) in je posledica upočasnitve elektroforetske hitrosti zaradi padca napetosti.

Plasti Ds-D2 imajo torej največjo usmerjenost (tabela 10), vendar je nižja od usmerjenosti plasti D-DP, pripravljenih iz izhodne suspenzije D. Suspenzija D2 ima prav tako kot suspenzija D3 povprečno večje delce od suspenzije D. Zaradi tega je verjetnost aglomeracije med večjimi magnetnimi delci večja, kar je vzrok za manjšo usmerjenost plasti.

Tabela 10: Lastnosti nanosov iz suspenzij po magnetni separaciji

| Nanos | Suspenzija | Masa/podlago (mg/cm ²) | T _{sintranja} (°C) | Mr/Mm |
|-------|------------|---------------------------------------|--------------------------------|-------|
| Ds-D1 | D1 | 2,6 | 460 | 0,37 |
| | | | 950 | 0,68 |
| | | | 1050 | 0,45 |
| | | | 1150 | 0,74 |
| Ds-D2 | D2 | 13,0 | 460 | 0,34 |
| | | | 950 | 0,67 |
| | | | 1050 | 0,79 |
| | | | 1150 | 0,83 |
| Ds-D3 | D3 | 6,3 | 1150 | 0,78 |



Slika 40: Magnetne lastnosti plasti Ds-D2 sintranih pri a) 460 °C 5 h, b) 950 °C 5 h, c) 1050 °C 5 h in d) 1150 °C 5 h

Podobno kot pri plasteh D-DP (slika 38) se tudi pri plasteh Ds-D1 in Ds-D2 usmerjenost povečuje s povečevanjem temperature sintranja (tabela 10). Za primer plasti Ds-D2 sintrane pri različnih temperaturah so histerezne zanke prikazane na sliki 40. Pri magnetnih lastnostih izmerjenih pravokotno na plast, se s povečevanjem temperature sintranja povečujeta nasičena in remanentna magnetizacija ter polje koercitivnosti. Pri segrevanju plasti Ds-D2 pri 460 °C je magnetizacija izmerjena pravokotno pri polju 0,8 MAm⁻¹ enaka 14,5 Am²kg⁻¹, pri sintrani plasti pri 1150 °C pa naraste na 43,5 Am²kg⁻¹. Prav tako naraste tudi polje koercitivnosti v pravokotni smeri iz 0,086 MAm⁻¹ pri 460 °C

nad $0,210 \text{ MA m}^{-1}$ pri 1050 in $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pri magnetnih lastnostih, izmerjenih vzporedno na plast, prav tako narašča magnetizacija pri $0,8 \text{ MA m}^{-1}$ s povečevanjem temperature sintranja (slika 40). Remanentna magnetizacija, izmerjena vzporedno na plast, naraste s segrevanjem do $950 \text{ }^\circ\text{C}$. To naraščanje je povezano z izboljšanjem kristalne urejenosti v delcih oziroma zrnih. Nad $950 \text{ }^\circ\text{C}$ pa remanentna magnetizacija začne padati z višanjem temperature sintranja, kar je povezano s povečevanjem usmerjenosti plasti. Polje koercitivnosti izmerjeno vzporedno na plast narašča do temperature sintranja.

S povečevanjem temperature sintranja se povečuje razlika med magnetnimi lastnostmi izmerjenimi pravokotno in vzporedno na plast (remanentna magnetizacija, polje koercitivnost in razmerje Mr/Ms (slika 40)). Povečevanje razlike med temi lastnostmi nakazuje na povečevanje usmerjenosti plasti, kot pri plasteh D-DP (slika 38).

4.3.6 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo s postopnim povečevanjem napetosti

Na sliki 37 je prikazano, da najbolj usmerjene plasti dobimo pri najnižji napetosti in najkrajšem času (1min). Torej v primeru zelo tankega nanosa. Zahtevana debelina usmerjene plasti BaM za mikrovalovne aplikacije, primer ne-recipročne naprave, je nekaj $10 \text{ }\mu\text{m}$. Da bi povečala debelino in hkrati ohranila veliko usmerjenosti, sem nanose DN-D pripravila s počasnim povečevanjem napetosti med EFN.

Tabela 11 prikazuje, da masa in debelina nanosov naraščata s številom korakov (po 10 V vsakih 5 min). Pri končni napetosti 100 V in 50 min EFN sem pripravila nanos z debelino $20 \text{ }\mu\text{m}$ in maso $6,3 \text{ mg/cm}^2$, kar je primerljivo z D-D nanosi pri 100 V in 10 min (slika 36). Torej se za podobno debelino proces zaradi postopnega večanja napetosti podaljša za 5 krat. Vendar pa je opaziti razliko v usmerjenosti sintrane plasti D-D in DN-D. Usmerjenost plasti DN-D se povečuje z večanjem števila korakov, torej z naraščanjem debeline nanosa. Največja usmerjenost (Mr/Mm , tabela 11) je pri DN-D5, kjer je končna napetost 50 V . Z nadaljnjim večanjem števila korakov se usmerjenost le malo spremeni in tako je Mr/Mm za DN-D10 enak kot za DN-D3 in podoben DN-D5. Močno pa se poveča usmerjenost s sintranjem na višji temperaturi v primeru plasti DN-D3P, in sicer na $0,9$.

Tabela 11: Masa, debelina in Mr/Ms za nanose in plasti DN-D iz suspenzije D. Nanosi so bili pripravljene s EFN s postopnim povečevanjem napetosti s korakom $10 \text{ V}/5 \text{ min}$, razdaljo med elektrodama 7 mm , na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in sintrani pri $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Nanos | Korak | Napetost (V) | Masa/podlago (mg/cm^2) | Debelina (μm) | Mr/Mm |
|--------|-------|--------------|-----------------------------------|----------------------------|---------|
| DN-D1 | 1 | 10 | 0,2 | 4 | 0,64 |
| DN-D2 | 2 | 10-20 | 0,7 | 6 | 0,72 |
| DN-D3 | 3 | 10-30 | 3,4 | 10 | 0,77 |
| DN-D3P | 3* | 10-30 | 2,6 | 5 | 0,9 |
| DN-D5 | 5 | 10-50 | 7,6 | 17 | 0,79 |
| DN-D10 | 10 | 10-100 | 6,3 | 20 | 0,77 |

* Nanos pripravljen na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ in sintran pri $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.7 Horizontalno elektroforetsko nanašanje na spodnjo elektrodo v magnetnem polju

Za izboljšanje usmerjenosti plasti na spodnjo elektrodo sem med EFN testirala sočasno uporabo zunanega magnetnega polja, gostote 0,2 T. Pri nanašanju suspenzije B, masa in debelina naraščata z napetostjo (tabela 12). Debelina nanosov HM-B2 je primerljiva z nanosi D-B (10,6 μm , brez polja) oziroma celo nekoliko večja. Prav tako je usmerjenost HM-B2 primerljiva z usmerjenostjo D-B, ki je 0,7. Torej pri EFN suspenzije B na spodnjo elektrodo, magnetno polje ne vpliva bistveno na debelino nanosov in usmerjenost plasti.

Drugačen efekt je opaziti pri nanašanju suspenzije D, kjer je pri nanosu HM-D1 masa neznatna, medtem ko je bila pri nanosu D-D 2,3 mg/cm^2 . Masa nanosov HM-D (tabela 12) narašča počasneje kot masa nanosov brez magnetnega polja (slika 35a). Vzrok za to je enak kot pri vertikalnem nanašanju v magnetnem polju in je opisan v podpoglavju 4.3.2. Pri zelo tanki plasti HM-D1 je usmerjenost zelo visoka in nato z naraščanjem debeline plasti pada, kar je posledica vpliva podlage na sintranje plasti. Torej magnetno polje ne izboljša usmerjenost plasti D. S to metodo je možno pripraviti okoli 8 μm debele plasti z visoko usmerjenostjo, M_r/M_m je 0,84.

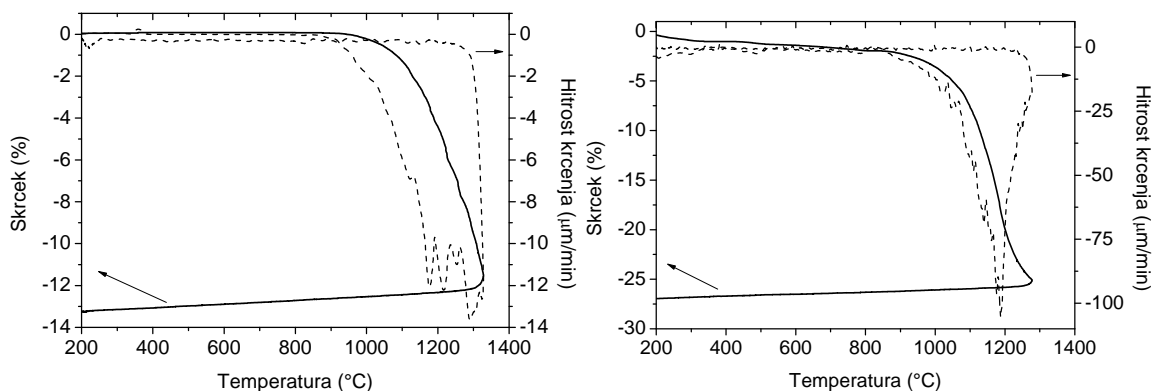
Tabela 12: Lastnosti plasti pripravljenih z EFN v magnetnem polju (0,2 T) na spodnjo elektrodo ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$)

| Nanos | Suspenzija | Napetost (V) | $T_{\text{sintranja}}$ ($^{\circ}\text{C}$) | Masa/podlago (mg/cm^2) | Debelina (μm) | M_r/M_m |
|--------|--------------|--------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|-----------|
| HM-B1 | Suspenzija B | 30 | 950 | 0,8 | 4 | 0,7 |
| HM-B2 | | 50 | 950 | 2,5 | 15 | 0,66 |
| HM-B3 | | 75 | 950 | 3,5 | 22 | 0,73 |
| HM-B3P | | 75 | 1150* | | 18 | 0,68 |
| HM-D1 | Suspenzija D | 30 | 950 | > 0,1 | / | 0,97 |
| HM-D2 | | 40 | 950 | 0,4 | / | 0,73 |
| HM-D3P | | 75 | 1150* | 1,3 | 8 | 0,84 |

* Nanosi so bili pripravljene na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$.

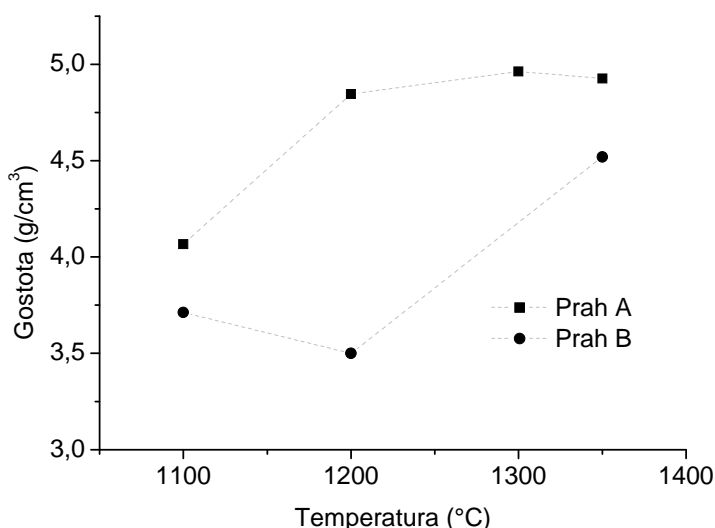
4.4 Sintranje barijevega ferita

Pri segrevanju se material razteza, kar izrazimo kot termični raztezek. Pri dovolj visoki temperaturi se material prične krčiti. Krčenje materiala je posledica zgoščevanja, ki lahko poteka po različnih mehanizmih (podpoglavje 1.6.1) med procesom sintranja. Skrček in hitrost krčenja BaM smo določili z dilatometričnimi meritvami. Krivulji krčenja prahov A in B sta prikazani na sliki 41. Optimalna temperatura sintranja sovpada z največjo hitrostjo krčenja materiala. Sintranje prahu A se prične pri 950 $^{\circ}\text{C}$ in je za 100 $^{\circ}\text{C}$ višje kot pričetek sintranja za prah B. Pri prahu A je optimalna temperatura sintranja pri 1250 $^{\circ}\text{C}$ in prahu B pri 1200 $^{\circ}\text{C}$.



Slika 41: Dilatomertični krivulji a) prahu A in b) prahu B

Spreminjanje gostote BaM s temperaturo sintranja je prikazano na sliki 42. Teoretična gostota BaM je $5,3 \text{ g/cm}^3$. Gostota narašča z naraščanjem temperature sintranja in za prah A doseže $4,9 \text{ g/cm}^3$ pri temperaturi 1300 °C . Z nadaljnjim višanjem temperature se gostota ne povečuje, kar pomeni, da z navadnim načinom sintranja ni možno doseči večje gostote. Pri sintranju prahu B je najvišja gostota, ki sem jo dosegla pri 1350 °C , $4,5 \text{ g/cm}^3$ in je veliko nižja od gostote prahu A (slika 42).

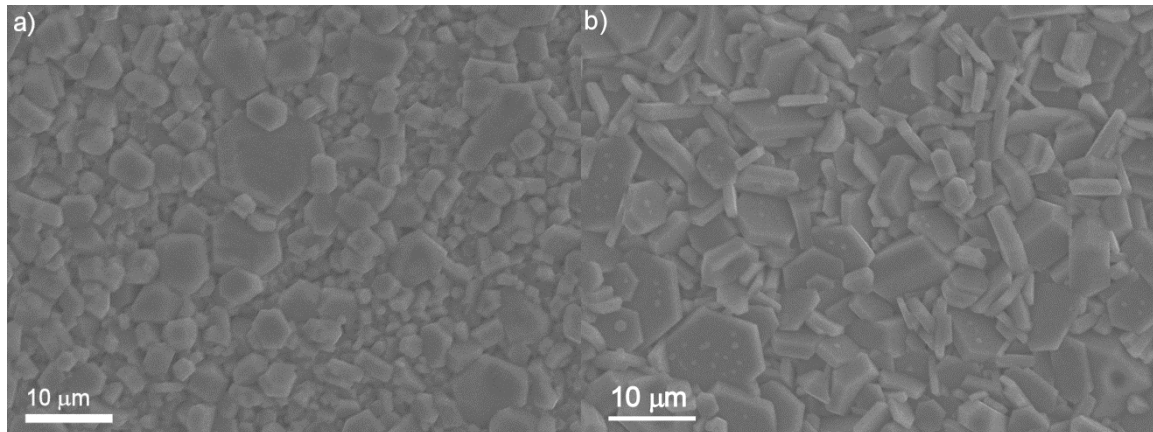


Slika 42: Diagram odvisnosti gostote prahu A in prahu B od temperature sintranja (čas sintranja je 3 h)

Iz tega lahko zaključim, da se sintranje prahu B začne pri nižji temperaturi in da je končna gostota manjša kot za prah A. Vzrok je v manjših delcih prahu B kot prahu A. Torej je površina delcev B večja in gonilna sila sintranja je večja, kar pomeni nižjo začetno temperaturo sintranja materiala. Problem pri sintranju nanodelcev predstavljata majhna zelena gostota materiala, ki je posledica aglomeracije delcev in prisotnost velikega deleža topila oziroma surfaktanta, ki sta vezana na površino delcev. Gostote sintranih materialov iz nanodelcev so zaradi tega nižje kot v primeru mikronskih in submikronskih delcev. (Binner in Vaidhyanathan, 2008)

Med zgoščevanjem materiala poteka tudi rast zrn. Na sliki 43 sta prikazani mikrostrukturi sintranega prahu A (slika 43a) in sintranega prahu B (slika 43b) pri 1350 °C . Pri prahu A delci zrastejo iz velikosti nekaj deset nanometrov (slika 24 a) v ploščata zrna premera med $1,5$ do $8 \text{ }\mu\text{m}$ in debeline med $0,8$ in $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Prisotnih je tudi nekaj večjih zrn s premerom okoli $11 \text{ }\mu\text{m}$. Pri sintranju prahu B zrna prav tako zrastejo iz nekaj nanometrov v velika ploščata zrna, kot prikazuje slika 43b. Sintran prah B je

sestavljen iz večjih zrn in porazdelitev velikosti zrn je ožja kot pri sintranem prahu A (slika 43a). Premer zrn je med 3 in 11 μm in debelina je med 0,7 in 2,2 μm . Zgoščevanje pri prahu B se začne pri nižji temperaturi kot za prah A in 1350 $^{\circ}\text{C}$ je previsoka temperatura za sintranje. Pri tej temperaturi zrna rastejo prekomerno in zgoščevanje je počasno, zaradi tega dobimo material z nizko gostoto in velikimi zrn. Prav tako pri obeh prahovih zrna pri 1350 $^{\circ}\text{C}$ presežejo mejno velikost tvorbe več-domenske strukture (do 1 μm) in niso primerna za uporabo v ne-recipročnih napravah in permanentnih magnetih.

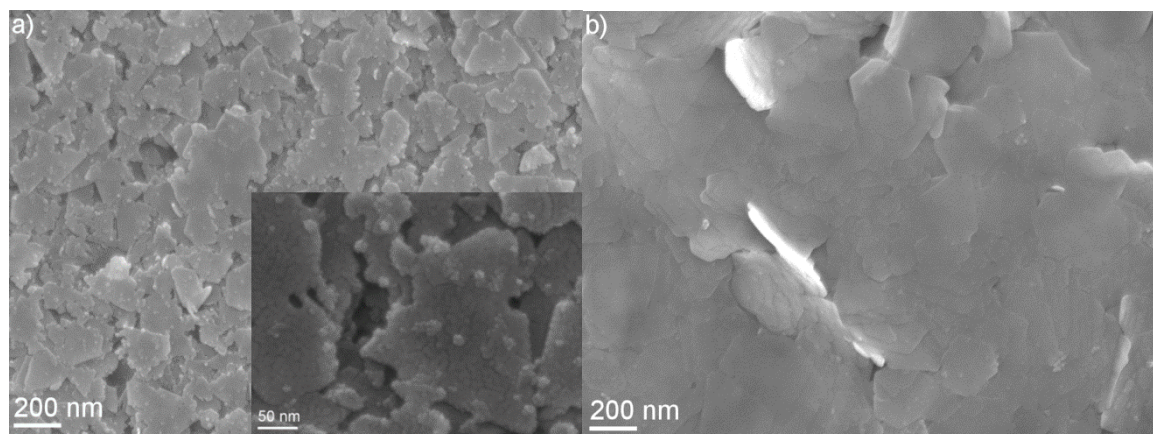


Slika 43: Mikrostruktura a) prahu A b) prahu B sintranega pri 1350 $^{\circ}\text{C}$ s časom sintranja 3 ur.

4.5 Sintranje plasti

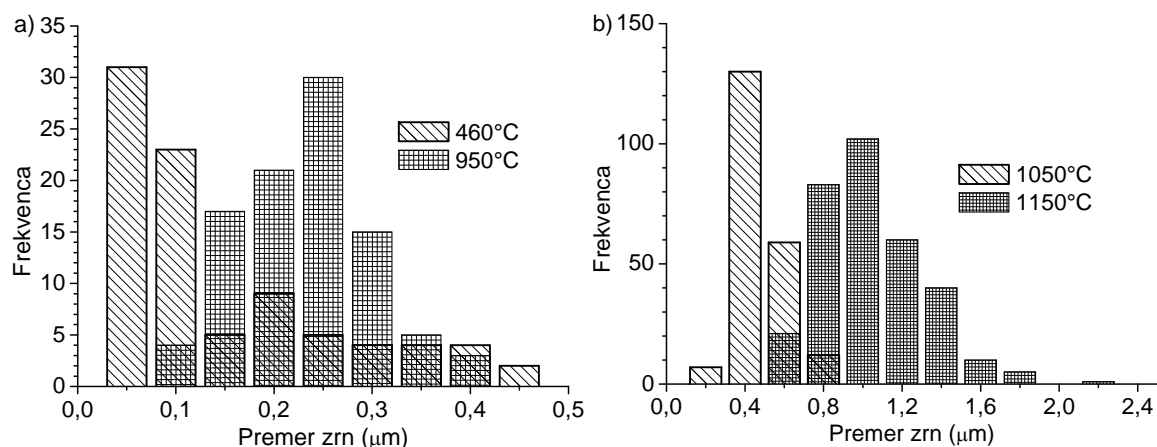
V podpoglavjih 4.3.4. in 4.3.5 je bilo pokazano, da temperatura sintranja močno vpliva na usmerjenost plasti. Vpliv temperature sintranja je posreden, preko rasti zrn in preko omejenosti s podlago. Med sintranjem, tako kot pri volumski keramiki iz BaM (podpoglavje 4.4), tudi pri plasteh rastejo zrna, kar sem opazovala s SEM. Nanose sem najprej žgala pri 460 $^{\circ}\text{C}$, da sem odstranila organske spojine (DBSk). Pri nanosih B že pri 460 $^{\circ}\text{C}$ opazimo delno sintranje (slika 44a), natančneje sintranje aglomeratov. Sintrani aglomerati delcev B tvorijo tanke ploščice, ki nimajo popolnoma urejene strukture (slika 44a). Med aglomerati pa ostajajo velike praznine, preko katerih je v nadaljnjem procesu sintranja, difuzija otežena. Posledica je nizka gostota plasti pripravljenih iz nanodelcev.

Pri segrevanju večjih delcev (delci D) pri 460 $^{\circ}\text{C}$ opazimo samo delce premera med 0,2 in 0,5 μm (slika 44b), kar pomeni, da so manjši delci (slika 24d) zrastle. Med večjimi delci pa ni opaziti vratov, torej se večji delci ne sintrajo pri temperaturi 460 $^{\circ}\text{C}$.



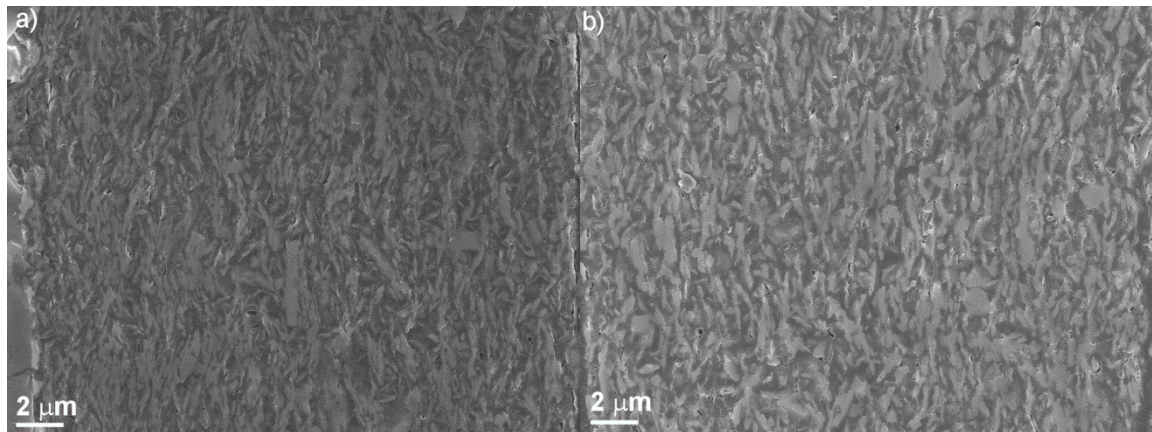
Slika 44: Nanosa a) B s povečanim delom in b) D, žgana pri 460 $^{\circ}\text{C}$

S povišanjem temperature segrevanja nanosov D pri 950 °C se začnejo zrna sintrati in rasti. Pri 950 °C zrna dosežejo premer $0,25 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (slika 45a) in porazdelitev premerov je veliko ožja kot pri 460 °C (slika 45a), saj manjša zrna izginejo. Pri 1050 °C zrna v povprečju zrastejo na $0,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$, vendar opazimo tudi manjše število zrn s premeri okoli $0,8 \mu\text{m}$ (slika 45b). Veliko večja zrna pa sem opazila pri temperaturi sintranja 1150 °C, kjer je bil povprečni premer $0,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$, vključujoč tudi zrna s premeri okoli $1,8 \mu\text{m}$ (slika 45b). Pri 1300 °C imajo zrna BaM premer $2 \pm 1 \mu\text{m}$. Izračunana velikost zrn za tvorbo več-domenske strukture je $0,4 \mu\text{m}$ (Kuzmitcheva in sod., 1995), vendar je eksperimentalna mejna velikost zrn ravno do $1 \mu\text{m}$ (Shirk in Buessem, 1970). Zaradi vpliva tvorbe več-domenske strukture na magnetne lastnosti, predvsem na poslabšanje remanentne magnetizacije, sem želela pripraviti plasti s premerom zrn manjšim od $1 \mu\text{m}$. To je možno pri temperaturi 1150 °C in to temperaturo sem izbrala za najvišjo temperaturo sintranja. Za najnižjo temperaturo sintranja pa sem izbrala 950 °C, saj pri tej temperaturi tudi večja zrna začnejo rasti. Prav tako je 950 °C najvišja temperatura, pri kateri sem lahko sintrala nanose, pripravljene na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ podlagi, zaradi nizkega tališča Au.



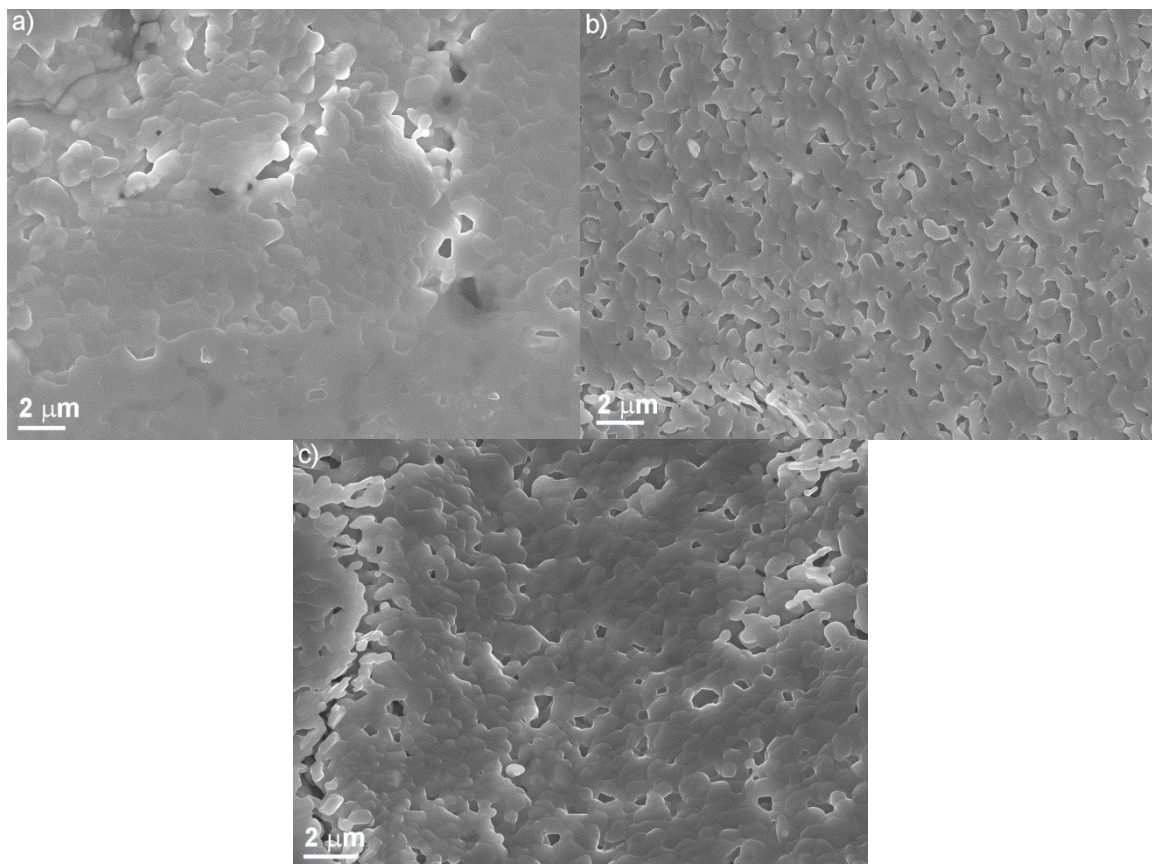
Slika 45: Porazdelitev premerov zrn v nanosih D glede na temperaturo sintranja a) 460 in 950 °C in b) 1050 in 1150 °C

Gostoto sintranih debelih plasti je možno oceniti s primerjavo mikrostruktur. Na sliki 46 sta prikazani mikrostrukturi pripravljene po postopku opisanem v podpoglavju 3.6.3. Temna faza je polimerna matrica, s katero sem plasti impregnirala in mi je olajšala brušenje in poliranje plasti. Svetla faza pa so zrna BaM. Na slikah 46a in 46b sta prikazana prereza plasti D-D nanesene na $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, zaradi česar ploščata zrna ležijo pravokotno na površino prereza in so vidna kot palčke. Prereza plasti, sintrane pri 950 °C (slika 46a) in pri 1050 °C (slika 46b), imata zelo majhno in približno enako gostoto, kar je posledica vpliva nano-delcev in podlage, ki ovira krčenje plasti med sintranjem.



Slika 46: SEM slika poliranega prereza plasti D-D3 a) sintrane pri 950 °C in b) sintrane pri 1050 °C posneta s povratno sipajočimi elektroni

Na gostoto plasti vpliva tudi velikost delcev, iz katerih je bila pripravljena. Na sliki 47 so prikazane površine plasti sintranih pri 1150 °C. Plast Ds-D1 (slika 47a), pripravljena iz suspenzije D1 po magnetni separaciji, ima večjo gostoto kot plast Ds-D2 (Slika 47b), pripravljena iz suspenzije D2. Torej s povečevanjem velikosti delcev pada gostota nanosa, vendar naraščata masa in debelina nanosa. Plast Ds-D3 (slika 47c) je bila pripravljena iz največjih delcev in gostota plasti je najnižja, poleg tega pa ima ta plast tudi najbolj grobo površino.



Slika 47: SEM slika površine plasti a) Ds-D1, b) Ds-D2 in c) Ds-D3 sintrane pri 1150 °C

5 Razprava

5.1 Mehanizem stabilizacije suspenzije

Vezava surfaktanta DBSk na površino delcev poteka v dveh stopnjah. Prva stopnja poteka v kislem mediju, kjer imajo delci pozitivni naboj. Tem delcem nato dodamo surfaktant DBSk, ki ima pK_a manjšo od 1 in je pri pH 1,5 disociirana. Naboj nosijo skupine SO_3^- . Zaradi elektrostatskega privlaka med pozitivno nabitimi delci in SO_3^- , se DBSk veže na površino delcev. Proces poteka pri povišani temperaturi, saj se pri ionskih surfaktantih s temperaturo spreminja kritična koncentracija micelizacije. V večini primerov doseže minimum pri sobni temperaturi, nad sobno temperaturo pa ponovno narašča (Porter, 1994). Pri naraščanju kritične koncentracije micelizacije se torej povečuje koncentracija prostega surfaktanta, ki se lahko veže na površino delcev. Zaradi tega pri povišani temperaturi opazimo povečano adsorpcijo surfaktanta. Zaradi adsorpcije surfaktanta na površino delcev, postane le-ta hidrofobna in v vodnem mediju se tvorijo flokule.

Ker je vodna suspenzija nestabilna, je potrebno zamenjati topilo z manj polarnim. S površine hidrofobnih delcev se v manj polarnem topilu desorbira DBSk hitreje kot v bolj polarnih topilih, zaradi večje topnosti surfaktanta v prvih. Kljub večji topnosti pa je energijsko ugodneje, da se desorbirane DBSk molekule uredijo na površini delcev v dvojno plast. To pojasnjuje opaženo naraščanje stabilnosti suspenzije s padanjem polarnosti topila, kar prikazuje tabela 4.

Stabilnost suspenzije je najmanjša za komercialni prah (suspenzija A), kar je razvidno iz tabele 5, saj ima najnižjo vrednost zeta potenciala in najvišjo vrednost sedimentacije. Vzrok je drugačna površina kot pri hidrotermalno sintetiziranih delcih. Sinteza komercialnega prahu ni znana, vendar glede na nepravilno (polomljeno) obliko delcev (slika 22a), lahko sklepam, da so bili delci mleti.

Razlika v površini je razvidna tudi iz premikov trakov nihanj Fe-O in S=O v IR spektrih (tabela 13). Pri prahu A je premik majhen in je v območju napake oziroma ločljivosti meritve, medtem ko je premik trakov pri ostalih delcih, zaradi vezave DBSk na njihovo površino, znaten. Pri prahovih B in C se trak nihanja Fe-O premakne k nižjim valovnim številom za -37 cm^{-1} in pri prahu D se trak nihanja S=O premakne za -40 cm^{-1} (tabela 13). Iz tega lahko sklepam, da poteče vezava DBSk na površino hidrotermalno sintetiziranih delcev in le-ta ovira nihanje vezi. Čeprav IR prahu A, ne kaže direktno na vezavo DBSk na površino delcev, sem s primerjavo koncentracij proste DBSk in celokupne koncentracije DBSk (žaroizguba) (tabela 5) določila, da je pri delcih A, DBSk (2,3 mmol/L) adsorbiran na površino delcev.

Tabela 13: Premiki trakov v IR spektrih k nižjim valovnim številom

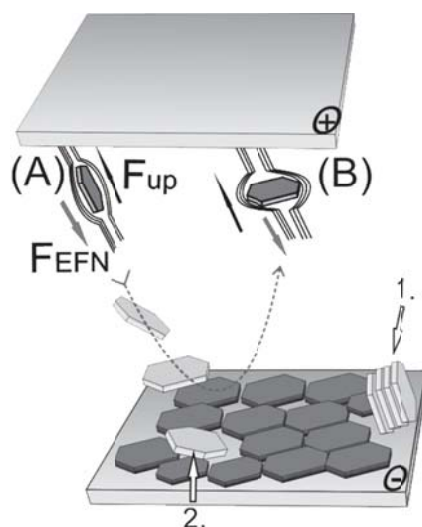
| | | Prah | Delci z DBSk | | Posušena suspenzija | |
|---|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| | | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | $\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | $\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
| A | S=O | / | 1191 | / | 1191 | 0 |
| | Fe=O | 607 | 600 | -7 | 600 | -7 |
| B | S=O | / | 1188 | / | 1188 | 0 |
| | Fe=O | 613 | 595 | -18 | 570 | -37 |
| C | S=O | / | / | / | 1193 | 0 |
| | Fe=O | 651 | / | / | 651 in 614 | 0 in -37 |
| D | S=O | / | 1200 | / | 1190 in 1160 | -10 in -40 |
| | Fe=O | 582* | 582 | 0 | 570 | -12* |

* Iz IR spektra žganega prahu pri 460 °C.

Na stabilnost suspenzije vplivajo tudi magnetne lastnosti. Prah A izkazuje trdo-magnetne lastnosti z veliko remanentno magnetizacijo, veliko magnetizacijo pri 0,8 MAm⁻¹ in velikim poljem koercivnosti (slika 25a). Hidrotermalno sintetizirani prahovi izkazujejo slabše in bolj mehko-magnetne lastnosti. Posledica tega so močnejše magnetne interakcije med delci A v primerjavi z ostalimi delci, hitrejša aglomeracija in slabša stabilnost suspenzije A v primerjavi s suspenzijami B, C in D. Navkljub podobnim vrednostim zeta potenciala (tabela 5), so tudi med suspenzijami B, C in D razlike v stabilnosti, ki so predvsem posledica razlik v velikosti delcev. Med večjimi delci so močnejše magnetne privlačne sile in stabilnost suspenzije pada po naslednjem zaporedju: suspenzija B > suspenzija D > suspenzija C > suspenzija A.

5.2 Usmerjanje anizotropnih delcev

Med EFN delci potujejo v viskoznem mediju, ki na premikajoče delce deluje kot sila upora tekočine. Usmerjenost delcev med EFN je pogojena z obliko delca in njegovim koeficientom upora tekočine. Upor tekočine je pri anizotropnih delcih drugačen na različne površine delca. Na primer pri tankih ploščicah, je upor tekočine veliko večji na osnovno ploskev kot na stransko ploskev, zaradi tega anizotropni delci v tekočini potujejo z določeno usmerjenostjo (slika 48). Usmerjenost delcev med potovanjem je odvisna od razdalje med delcem in elektrodo. Na delec daleč od elektrode delujejo sila upora tekočine, elektroforetska sila in gravitacijska sila. Pri tem sta elektroforetska sila in sila upora tekočine obratno usmerjeni. Ko se delec približa elektrodi, se zaradi ovire (elektrode) spremeni smer hidrodinamske sile (slika 48). Ta povzroči rotacijo anizotropnega delca (v primeru ploščice, vzporedno na podlago) in delec se tako usmerjen, naloži na elektrodo.



Slika 48: Potovanje dveh različno usmerjenih delcev med EFN: (A) osnovna ploskev ploščice je vzporedna s smerjo potovanja delca in (B) osnovna ploskev je pravokotna na smer potovanja. 1. nanašanje aglomeratov in 2. nepravilni zlog delcev na podlagi, nastanek defektov

Elektroforetsko hitrost med potovanjem delcev proti elektrodi sem izračunala za delce, ki so daleč od elektrode. Pri tem izračunu sem predpostavila nepospešno gibanje delcev, kjer je vsota vseh sil, ki delujejo na delec, enaka 0. Sila, ki deluje na gibajoči se delec v tekočini v nasproti smeri od smeri potovanja delca, je sila upora tekočine (slika 46). Pri tem sem predpostavila, da imajo delci obliko togega sploščenega sferoida in so dispergirani v nestisljivi tekočini. Pretok delcev je počasen in ga lahko opišem z majhnim Reynolds-ovim številom. Sila upora tekočine na delec se zapiše z enačbo 31 (Probstein, 2003) in je odvisna od koeficienta upora R_i , viskoznosti tekočine η in od hitrosti delca v_e .

$$F_{up} = 6\pi\eta R_i v_e \quad (31)$$

Zaradi anizotropne oblike delcev je koeficient upora tekočine drugačen, glede na usmerjenost delcev med potovanjem. Za togi sploščen sferoid, ki se giblje z osnovno ploskvijo pravokotno na smer potovanja (delec B, slika 48), je koeficient upora R_B in za delec, ki se giblje z osnovno ploskvijo vzporedno s smerjo potovanja (delca A, slika 48), je koeficient upora R_A . Koeficienta upora sta podana z enačbama 32, kjer je h polovica debeline delca in R polmer delca.

$$R_B = \frac{8}{3} \frac{h^2 - R^2}{\frac{2h^2 - R^2}{2\sqrt{R^2 - h^2}} \arctan\left(\frac{\sqrt{R^2 - h^2}}{h}\right) - 2h}, \quad (32a)$$

$$R_A = \frac{16}{3} \frac{h^2 - R^2}{\frac{2h^2 - 3R^2}{2\sqrt{R^2 - h^2}} \arctan\left(\frac{\sqrt{R^2 - h^2}}{h}\right) + 2h} \quad (32b)$$

Nasproti sili upora tekočine deluje elektroforetska sila, zaradi katere delci potujejo proti nasprotno nabiti elektrodi. Pri izračunu elektroforetske sile, po enačbi 33 (Li in Daghighi, 2010), sem predpostavila, da je gostota naboja konstantna po celotni površini neprevodnega delca.

$$F_{EFNi} = QE, \quad Q = \sigma_s S_d \quad S_d = 2\pi R^2 + 2\pi R d \quad (33)$$

Elektroforetska sila je odvisna od površine delca S_d , od gostote površinskega naboja σ_s , torej od naboja na delcu Q in od električnega polja E . Za izračun gostote površinskega naboja na ploščici sem uporabila enačbo 34 (Li in Daghighi, 2010), kjer je c_i številčna koncentracija ionov v suspenziji.

$$\sigma = 4\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T c_i} \sinh\left(\frac{ze\zeta}{2k_B T}\right) \quad (34)$$

Tretja sila, ki deluje na delce med EFN, je gravitacijska sila. V primeru nanodelcev BaM je gravitacijska sila veliko manjša od elektroforetske sile in zaradi tega sem jo pri računanju zanemarila.

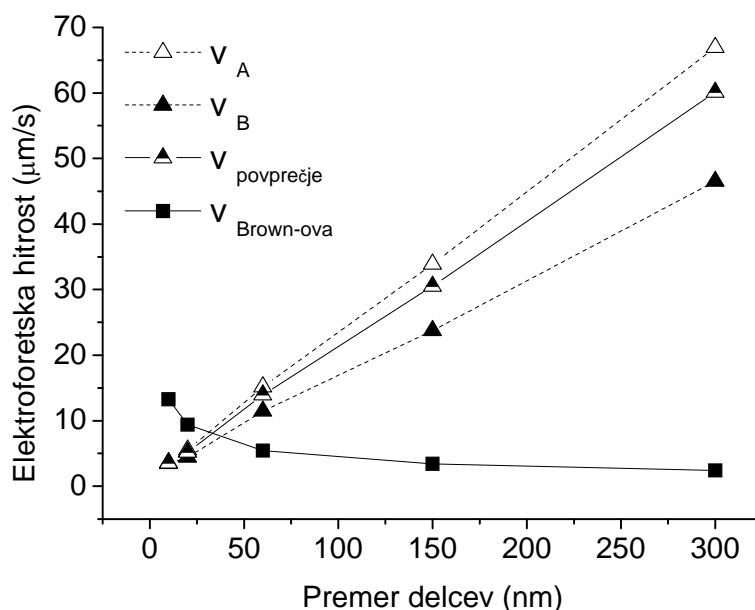
Hitrost delcev med EFN izračunamo z enačenjem sile upora tekočine in elektroforetske sile (enačba 35). Glede na usmerjenost delca med potovanjem sem upoštevala različne koeficiente upora tekočine R_i , izračunane iz enačb 32.

$$v_e = \frac{F_{EFN}}{6\pi\eta R_i} \quad (35)$$

Izračunala sem elektroforetske hitrosti delcev v dveh različnih pozicijah za delce iz suspenzije D, kot je prikazano na sliki 48. Delce sem razdelila v pet velikostnih skupin, kot prikazuje tabela 14.

Tabela 14: Razdelitev delcev suspenzije D v pet skupin in deleži delcev v posamezni skupini ($W_{s,d}$)

| Premer delcev (nm) | Debelina delcev (nm) | Področje premerov (nm) | $W_{s,d}$ (%) |
|--------------------|----------------------|------------------------|---------------|
| 10 | 3 | <10 | 6 |
| 20 | 3 | 10-30 | 52 |
| 60 | 8 | 40-80 | 19 |
| 150 | 8 | 90-210 | 18 |
| 300 | 11 | 220-400 | 5 |



Slika 49: Elektroforetska hitrost različno velikih delcev pri napetosti 30 V

Izračunane vrednosti elektroforetske hitrosti za različno velike delce so prikazane na sliki 49. Ker je elektroforetska hitrost odvisna od površine delca (enačba 33), na delce z večjo površino deluje močnejša elektroforetska sila. Vendar v nasprotno smer delujejo sila upora tekočine, ki narašča s premerom oziroma debelino delcev (enačba 31). Po enačbi 35, elektroforetska hitrost torej linearno narašča s velikostjo delcev.

Poleg tega na hitrost potovanja delcev proti elektrodi vpliva tudi Brown-ovo gibanje. Hitrost delcev BaM v 1-butanolu med EFN je nekaj deset $\mu\text{m/s}$ in je primerljiva z Brown-ovo hitrostjo delcev, ki se zapiše z enačbo 36. Slika 49 prikazuje, da je Brown-ova hitrost večja od elektroforetske hitrosti pri 30 V za delce manjše od 60 nm. Delci manjši od 60 nm sicer potujejo proti nasprotno nabiti elektrodi, vendar med potjo opišejo različne trajektorije. Zaradi upočasnitve nanašanja pri malih delcih, je predvidena gostota zloga delcev večja, saj imajo dovolj časa, da zasedejo energijsko najbolj ugodno mesto. Posledica manjše hitrosti manjših delcev je manjša masa nanosa. Podoben efekt sem opazila tudi eksperimentalno. Pri suspenzijah iz manjših delcev, kot sta B in D1, je bila masa nanosa, pripravljenega pod enakimi pogoji, manjša kot v pri suspenzijah C, D, D2 in D3. Tako je masa nanosa Ds-D1, pripravljenega iz najmanjših delcev, 5-krat manjša od mase nanosa Ds-D2 iz večjih delcev.

$$v_B = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi\eta R}} \quad (36)$$

Anizotropna oblika delcev prav tako vpliva na elektroforetsko hitrost, saj je sila upora tekočine manjša na stransko ploskev kot na osnovno ploskev. Elektroforetska hitrost je večja za delce v poziciji (A) kot delce v poziciji (B) (sliki 48 in 49). Pri tem sem predpostavila, da se delci gibljejo samo premočrtno in med potovanjem k elektrodi ne rotirajo. Razlika med elektroforetskima hitrostma delca (A) in delca (B), narašča z naraščanjem premera delca, torej anizotropije delca (tabela 14 in slika 49). Iz tega lahko sklepam, da zaradi večje sile upora tekočine na osnovno ploskev kot na stransko, delci med EFN potujejo z osnovno ploskvijo vzporedno s smerjo potovanja (kot delec (A)). Eksperimentalno je to možno opaziti s primerjavo EFN in EFN v magnetnem polju. Zunanje magnetno polje usmeri osnovno ploskev delcev pravokotno na smer potovanja (delec B) in elektroforetska hitrost teh delcev je manjša (slika 48). Torej je masa nanosa, pri enakem času nanašanja v prisotnosti magnetnega polja, manjša. Masa nanosa pa je eksponentno odvisna od elektroforetske hitrosti (enačba 20) in tako imajo nanosi VM-B desetkrat manjšo maso kot nanosi V-B.

Za preverjanje modela elektroforetske hitrosti, sem izračunala maso nanosa, pripravljenega iz suspenzije D po 1 min nanašanja pri napetostih 30 V, 50 V in 100 V. Maso nanosa m_f za posamezne skupine delcev (tabela 14) sem izračunala iz enačbe 20. Celotno maso nanosa iz različno velikih delcev sem izračunala z enačbo 37, pri čemer sem upoštevala delež delcev v posamezni skupini $W_{p.f.}$ (kot prikazuje tabela 14) in površino elektrode S_e .

$$\frac{m_{d,E}}{S_e} = \sum_f \frac{m_f(t)}{S_e} W_{p.f.} \quad (37)$$

Delci med potovanjem k elektrodi rotirajo in se zaradi tega različno usmerijo glede na elektrodo. Zaradi tega sem za elektroforetsko hitrost upoštevala povprečno hitrost (Ohshima, 1997), ki sem jo izračunala z enačbo 38.

$$\bar{v}_e = \frac{2}{3}v_{e,A} + \frac{1}{3}v_{e,B} \quad (38)$$

V tabeli 15 so prikazane vrednosti mas za tri različne napetosti, izračunane z enačbo 37. V primeru, da je Brown-ova hitrost večja od elektroforetske hitrosti, se delci gibljejo poljubno. Zato sem za prvo minuto nanašanja predpostavila, da se ti delci ne bodo nanесли na elektrodo in masa nanosa iz teh delcev je 0 (tabela 15). Z naraščanjem napetosti in velikosti delcev masa nanosa narašča podobno, kot je opaženo pri eksperimentalnih nanosih (slika 36a in tabela 10). Seštevek vseh mas posameznih skupin v tabeli 15 je zelo podoben eksperimentalnim vrednostim. Nekoliko večjo maso sem izračunala samo pri 100 V. Razlika je verjetno v padcu napetosti na elektrodi zaradi debelega nanosa, ki je pri izračunu nisem upoštevala.

Tabela 15: Izračunane vrednosti mas za posamezne skupine delcev suspenzije D in celokupna izračunana in eksperimentalna masa

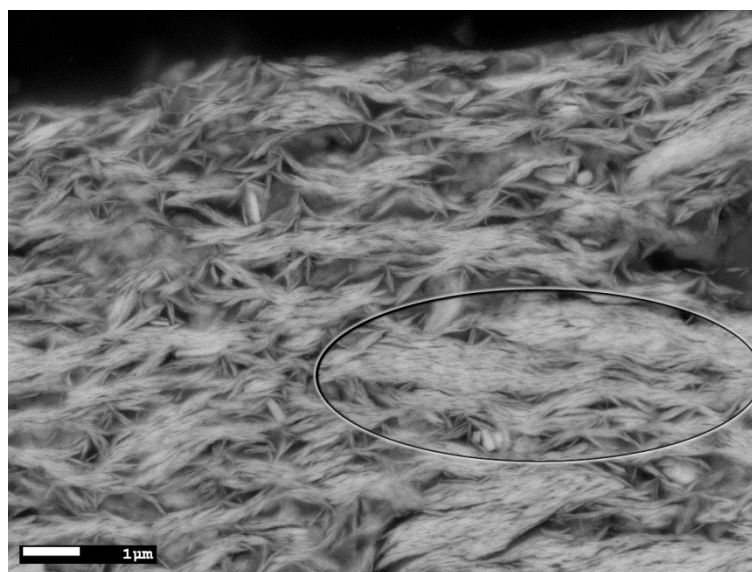
| Premer delcev (nm) | m_f/S_e (mg/cm ²) | | |
|------------------------------|---------------------------------|------|-------|
| | 30 V | 50 V | 100 V |
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0,4 |
| 60 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| 150 | 0,2 | 0,3 | 0,7 |
| 300 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| Izračunana ($m_{d,E}/S_e$) | 0,4 | 0,7 | 1,8 |
| Eksperimentalna | 0,4 | 0,8 | 1,2 |

Usmerjeno nalaganje na elektrodo je posledica delovanja hidrodinamske sile ob podlagi. Delec se približuje elektrodi pravokotno na podlago (slika 48) in medtem izpodriva tekočino. Ko delec dospe do ovire, se smer hidrodinamske sile spremeni (slika 48), zaradi česar delec rotira. Rotacija delca ob elektrodi je odvisna od anizotropije delca. Večje kot je razmerje med premerom in debelino delca, večji vpliv bo imela sprememba smeri hidrodinamske sile na rotacijo delca. To sem opazila s primerjavo usmerjenosti plasti iz suspenzije B, v primerjavi z usmerjenostjo plasti iz suspenzij C in D. Plasti iz suspenzije B imajo nižjo usmerjenost (M_r/M_m za V-B je 0,62) kot plasti iz suspenzij C in D (M_r/M_m za V-C in V-D je 0,69), saj je povprečno razmerje med premerom in debelino pri delcih B dosti manjše od povprečnega razmerja pri delcih C in D.

Vendar sama rotacija delcev zaradi hidrodinamske sile ni dovolj za pripravo plasti z veliko usmerjenostjo, kar sem opazila pri nanašanju v vertikalni poziciji elektrod. Posledica majhne usmerjenosti je lahko v nalaganju večjih aglomeratov, premajhnega hidrodinamskega efekta na delce ali previsoke koncentracije delcev v suspenziji, kot je opisala Verde in sod. (Verde in sod., 2010). Za preučevanja vpliva nalaganja aglomeratov na usmerjenost plasti, sem nanose pripravila na zgornjo elektrodo (horizontalna postavitev elektrod). Med nanašanjem na zgornjo elektrodo za večje aglomerate (nad 3,5 μm) gravitacijska sila prevlada elektroforetsko silo. Ti aglomerati se posedejo na dnu elektroforetske celice. Pri manjših aglomeratih pa gravitacijska sila upočasnjuje njihovo elektroforetsko hitrost, vendar ti še vedno potujejo proti elektrodi. V primerjavi z delci je gravitacijska sila na delce BaM, uporabljene v teh študijah, za 10^5 manjša od elektroforetske sile. Pri tem sem opazila, da je volumska usmerjenost plasti z nanašanjem na zgornjo elektrodo manjša, glede na vertikalno nanašanje, in sicer 0,69 za V-D in 0,62 za G-D. Iz tega lahko sklepam, da so aglomerati dovolj majhni in gravitacijska sila ne vpliva na njihovo gibanje proti elektrodi. Torej z EFN na zgornjo elektrodo ni možno pripraviti plasti z veliko usmerjenostjo. Drugi način za povečanje usmerjenosti, je nanašanje na spodnjo elektrodo, kjer na rotacijo delcev poleg spremembe hidrodinamske

sile deluje tudi potencialna energija. Ta je najnižja, kadar delec leži vzporedno s podlago. Eksperimentalno sem to opazila kot povečanje usmerjenosti plasti D-D (0,75) glede na plasti V-D (0,69) pripravljene pri enakih pogojih nanašanja in sintrane pri enaki temperaturi. Torej zmanjševanje potencialne energije delcev na podlagi dodatno doprinese k usmerjenosti delcev med EFN. Prav tako sem preučevala vpliv koncentracije suspenzije na usmerjenost plasti, pripravljenih na spodnjo elektrodo v horizontalni legi elektrod. Pri manjši koncentraciji je hidrodinamski efekt na posamezni delec večji, saj se delci med seboj ne ovirajo, kar doprinese k večji usmerjenosti plasti (Verde in sod., 2010). Eksperiment s suspenzijo D, s koncentracijama 2,4 g/L in 7 g/L, tega ni potrdil in usmerjenost plasti je bila praktično enaka, in sicer 0,89 in 0,88, kar je v področju napake metode določanja usmerjenosti. Iz tega lahko zaključim, da je glavni vzrok za majhno usmerjenost plasti pripravljene z vertikalno pozicijo elektrod, premajhen hidrodinamski efekt. Usmerjenost se izboljša z EFN na spodnjo elektrodo, kjer poleg spremembe smeri hidrodinamskih sil k usmerjenosti, doprinese tudi potencialna energija.

Kot prikazuje slika 48, zlog delcev med EFN ni popoln. Zaradi anizotropne oblike delcev med nanosenimi ostajajo praznine, ki so manjše od delcev in jih delci ne morejo zapolniti. V te praznine se delec naloži pod različnimi koti glede na podlago in to privede do napake (2.) na sliki 48. Te napake se nato stopnjujejo in dobimo področja z nepravilno usmerjenimi delci, kot prikazuje slika 50. V teh področjih je gostota nanosa nizka. Pri usmerjenem nalaganju delcev pa je zlog delcev gost. Tako so nanosi sestavljeni iz gostih, večinoma pravilno usmerjenih področji in manj gostih področji z nepravilno usmerjenimi delci (slika 50).



Slika 50: SEM slika posneta s povratno sipajočih elektronov poliranega prereza nanosa D-D3 žganega pri 460 °C (gosto področje je obkroženo)

Prav tako na usmerjenost vpliva hrapavost podlage. Pri popolnoma gladki podlagi bi torej bila usmerjenost plasti največja, vendar je v tem primeru adhezija plasti na podlago slaba in plast odstopa od podlage. Torej je za pripravo mehansko stabilne plasti, potrebno uporabiti podlage s kontrolirano hrapavostjo, kar nekoliko poslabša usmerjenosti plasti. Drugi vzrok, ki vpliva na manjše usmerjenosti, je nanašanje aglomeratov. Magnetni delci BaM večinoma aglomerirajo tako, da se med seboj povežejo z osnovnimi ploskvami. Tako je debelina aglomeratov večja od ploščatih delcev in je zaradi tega manjša verjetnost za rotacijo aglomeratov kot delcev ob elektrodi. Nanašanje aglomeratov povzroči nepravilnosti v nanosu (1.), kot na sliki 47 in zmanjšanje usmerjenosti plasti. Ker število aglomeratov narašča s časom EFN, efekt aglomeracije opazimo pri spremembi

usmerjenosti s časom nanašanja. Efekt aglomeracije je opazen v primeru slabo stabilne suspenzije, kot sta suspenzija A in D3. Tako je površinska usmerjenost plasti VM-A in Ds-D3, manjša od volumske usmerjenosti. Na aglomeracijo vpliva tudi napetost, ker se s povečevanjem napetosti zmanjšujejo odbojne sile med delci. Vpliv napetosti na aglomeracijo sem opazila pri nanosih VM-B, ker je P_S pri povišani napetosti manjša od M_r/M_m .

Pri bolj stabilnih suspenzijah (kot sta D, D1) je efekt ravno obraten. Vzrok je padec napetosti na elektrodi z debeljenjem nanosa med EFN. Pri tem se tudi zmanjša elektroforetska hitrost delcev, ki je odvisna od napetosti (enačba 15) in počasnejši delec ima več časa, da se urejeno zloži na elektrodo kot hitrejši delec. Tako je pri plasteh D-D in Ds-D1 površinska usmerjenost večja od volumske usmerjenosti.

Zmanjšanje elektroforetske hitrosti delcev in priprava debelih plasti, je možna tudi s postopnim povečevanjem napetosti. Pri nizkih napetostih je hitrost delcev dovolj majhna, da nastane urejen usmerjen zlog delcev na elektrodi. Zaradi padca napetosti z debeljenjem plasti, je potrebno napetost postopno dvigovati, da se proces EFN ne ustavi. Pri tem se ohrani počasna elektroforetska hitrost delcev in poveča se usmerjenost plasti. Vendar je proces počasen in za pripravo enako debelih plasti, kot pri D-D, je potreben tudi petkrat daljši čas.

5.3 Usmerjanje delcev pod vplivom magnetnega polja

Dodatno izboljšanje usmerjenosti plasti je možno z EFN v magnetnem polju. Delci BaM se v magnetnem polju usmerijo, zaradi magnetne anizotropije, z osjo spontane magnetizacije v smeri magnetnega polja. Os spontane magnetizacije pri BaM je pravokotna na osnovno ploskev delcev. V primeru postavitve magnetnega polja vzporedno s smerjo elektroforeze, se delci nanašajo usmerjeno, kot je želeno za morebitne aplikacije v ne-recipročnih napravah. Usmerjenost delcev med nalaganjem je odvisna tudi od jakosti magnetnega polja, kot prikazuje enačba 13. Kadar je polje premajhno, nalaganje ni usmerjeno, kar sem opazila v primeru plasti HM-B. Pri tem je magnetno polje (gostote 0,2 T) premajhno za usmeritev slabo kristaliničnih delcev B s slabimi magnetnimi lastnostmi (majhna magnetizacija in majhno polje koercitivnosti, slika 26b). Pri večjem magnetnem polju (gostote 0,6 T) se delci B usmerijo in tvorijo usmerjene plasti VM-B. Pri suspenzijah iz večjih delcev, kot so delci D, se delci usmerijo že pri magnetnem polju gostote 0,2 T. Pri višjem magnetnem polju pa se stabilnost suspenzije zmanjša in tvorijo se aglomerati. Nalaganje aglomeratov je neusmerjeno in nanjo ne vlivata niti hidrodinamski efekt niti zunanje magnetno polje in površinska usmerjenost je majhna, kot pri plasteh VM-A.

Magnetno polje torej ne vpliva samo na usmerjenost plasti, ampak tudi na stabilnost suspenzije. V prisotnosti magnetnega polja so magnetne interakcije med delci BaM močnejše. Pri delcih A, ki imajo najboljše magnetne lastnosti (velika magnetizacija, veliko polje koercitivnosti, slika 26a), v magnetnem polju nastajajo aglomerati, kar je opaziti iz nižje površinske napetosti glede na volumsko usmerjenost plasti VM-A.

Magnetno polje vpliva tudi na elektroforetsko hitrost magnetno-anizotropnih delcev. Kot prikazujeta sliki 48 in 49, delec (A) potuje hitreje kot delec (B). Zunanje magnetno polje določi usmerjenost delcev, ki je enaka poziciji delca (B). To se opazi kot zmanjšanje mase nanosa, pripravljenega v magnetnem polju, glede na nanos brez polja. Tako je masa nanosov VM- in HM- nižja od nanosov V- in D-. To velja za vse nanose, razen nanose HM-B, kjer je magnetno polje prenizko za usmerjanje delcev med EFN. V tem primeru je masa nanosa primerljiva oziroma nekoliko večja od mase D-B. Drugi vzrok, ki tudi vpliva na končno maso nanosa, je magneto-reološki efekt. V magnetnem polju se delci v suspenziji uredijo v strukturo odvisno od koncentracije in jakosti magnetnega polja

(Rosensweig, 1997). Posledica tega je povečevanje viskoznosti suspenzije s povečevanjem magnetnega polja (Sattler, 2011). Elektroforetska hitrost je po enačbi 17 oziroma enačbi 35, odvisna od viskoznosti suspenzije in tako je hitrost delcev v magnetnem polju manjša. Na manjšo hitrost pa vpliva tudi ureditev delcev v suspenziji.

5.4 Vpliv sintranja in rasti zrn na usmerjenost in gostoto plasti

Proces sintranja spremlja tudi rast zrn. V matrici nehomogeno velikih zrn, rastejo večja na račun manjših, zaradi večje konkavne ukrivljenosti površine večjih zrn. Poleg tega, je usmerjenost večjih delcev v nanosu večja, kar je posledica večjega hidrodinamskega efekta podlage na večje delce med EFN. Torej, večji pravilno usmerjeni delci/zrna rastejo na račun manjših nepravilno usmerjenih in usmerjenost plasti BaM se povečuje s povečevanjem velikosti zrn.

Dodaten efekt na rast zrn in proces zgoščevanja plasti ima tudi podlaga. Med krčenjem plasti se pojavijo natezne napetosti, ki ovirajo zgoščevanje. Te napetosti vplivajo tudi na mehanizem sintranja. Choe (Choe in sod., 1995) je opazil, da mehanizem sintranja v plasti ostane enak skozi cel proces sintranja in ni odvisen od gostote plasti. Mehanizem sintranja plasti pa je drugačen od mehanizma sintranja keramike ali volumskega materiala za enak material. Z merjenjem aktivacijske energije je potrdil, da sintranje v volumskem zlatu poteka z difuzijo po mejah med zrn, medtem ko v plasti poteka z volumsko difuzijo (Choe in sod., 1995). Vzrok za razliko v mehanizmu je oviranje oziroma omejitve potovanja praznin vzdolž podlage. Tako praznine večinoma potujejo pravokotno na podlago. Posledica je odvisnost hitrosti krčenja plasti od smeri glede na podlago. Fu (Fu in sod., 2009) je opazil, da je krčenje plasti hitrejše od krčenja keramike v smeri pravokotno na podlago, medtem ko je krčenje vzdolž podlage veliko počasnejše. To vpliva tudi na anizotropno rast zrn, saj so napetosti na vratovih med delci odvisne od njihove usmerjenosti glede na podlago. Na vratove lahko delujejo natezne ali tlačne napetosti in s tem je hitrost rasti vratu drugačna. V eni smeri je hitrost rasti vratu hitrejša in s tem se zmanjša ukrivljenost površin zrn, kar vodi do zmanjšanja gonilne sile sintranja (Fu in sod., 2009). Fu (Fu in sod., 2009) je opazil, da je razmerje med dolžino in debelino zrn v plasti večje kot v keramiki, sintrani pri enakih pogojih. Poleg tega je v plasteh opazil tudi preferenčno kristalno usmerjenost zrn. Pri usmerjenih plasteh torej efekt podlage dodatno doprinese k usmerjenosti plasti zaradi anizotropne rasti zrn glede na podlago. Efekt podlage na usmerjenost plasti je največji pri zelo tankih plasteh in z debeljenjem plasti pada (Nagai in sod., 1993). Slabost vpliva podlage je zelo majhna gostota sintranih plasti.

Glavni vzrok za povečanje usmerjenosti plasti, je pretirana anizotropna rast zrn BaM, ki so vzporedno s podlago. Torej se usmerjenost povečuje z velikostjo zrn, kar prikazuje tabela 16. Pri tem je limita velikosti zrn, ki so uporabna za ne-recipročne naprave, do 1 μm , saj se nad to velikostjo tvorijo več-domenske strukture zrn in zmanjša se remanentna magnetizacija.

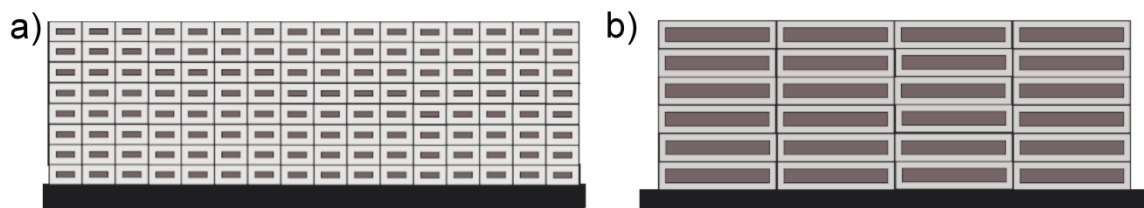
Pri sintranju plasti BaM se torej povečujeta površinska in volumska usmerjenosti s poviševanjem temperature sintranja (tabela 16). Povečuje se tudi razlika med magnetnimi lastnostmi izmerjenimi pravokotno in vzporedno na plast (slika 38). Pri temperaturi sintranja 1300 °C, je površinska usmerjenost zelo velika (96 %), medtem ko je volumska usmerjenost majhna (0,33). Kot je prikazano na sliki 38e, je razlika, med magnetnimi lastnostmi pravokotno in vzporedno na plast, velika. Torej je usmerjenost plasti velika in vzrok za majhno razmerje M_r/M_m je v tvorbi več-domenske strukture v zrnih, ki zmanjša remanentno magnetizacijo. 1150 °C je optimalna temperatura sintranja plasti D-D za pripravo usmerjenih plasti z lastnostmi permanentnega magneta. Tudi pri plasteh pripravljenih iz magnetno separiranih suspenzij, sem opazila naraščanje volumske

usmerjenosti s poviševanjem temperature sintranja. Prav tako je pri plasteh Ds-D1 in Ds-D2 optimalna temperatura sintranja 1150 °C (tabela 10).

Tabela 16: Magnetne lastnosti in usmerjenost plasti D-D3P v odvisnosti od temperature sintranja

| T _{sintranja} (°C) | Velikost zrn (μm) | Pravokotno na plast (Mr/Mm) | Ps (%) |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------|
| 950 | 0,25±0,2 | 0,75 | 39 |
| 1050 | 0,4±0,2 | 0,84 | 49 |
| 1150 | 0,9±0,2 | 0,88 | 94 |
| 1300 | 2±1 | 0,33 | 96 |

Gostota sintranih materialov pripravljenih iz nanodelcev, je manjša od gostote materialov pripravljenih iz submikronskih ali mikronskih delcev. Vzrok je v manjši zeleni gostoti, saj je pri nanodelcih hidrodinamski premer veliko večji od premera delca. Pri najmanjših delcih, s premerom 11 nm, se z vezavo DBSk na površino, premer delca poveča na 19 nm in shema gostote pakiranja je prikazana na sliki 51a. Razlika med hidrodinamskim radijem in radijem delca pada z naraščanjem velikosti delca. Tako je delež trdne snovi (BaM) glede na delež surfaktanta v plasti iz večjih delcev večji (slika 51).



Slika 51: Shematski prikaz pakiranja delcev s 4 nm debelo plastjo surfaktana na a) delcih s premerom 11 nm in debelino 3 nm in b) delcih s premerom 60 nm in debelino 8 nm

Nasproten efekt na gostoto zloga delcev na podlagi ima elektroforetska hitrost, ki je za manjše delce manjša in taki delci imajo dovolj časa, da se naložijo na energetsko najbolj ugodno mesto. Iz tega vidika bo gostota plasti, pripravljenih iz manjših delcev, večja. To sem opazila pri sintranih plasteh pripravljenih iz suspenzij po magnetni separaciji. V tem primeru je gostota največja za plast, pripravljeno iz najmanjših delcev D1, kot prikazuje slika 47.

Manjši delci imajo večje razmerje med površino in volumnom delca kot večji delci in zaradi tega je gonilna sila sintranja pri prvih večja. Med sintranjem se zato hitreje zgoščujejo plasti iz manjših delcev in sintranje le-teh se prične pri nižji temperaturi (sliki 41 in 44). Prav tako je zlog iz manjših anizotropnih delcev bolj homogen kot iz večjih delcev, kar doprinese k večji gostoti nanosov iz manjših delcev, navkljub večjemu deležu adsorbiranih molekul DBSk na površini. Pomanjkljivost plasti iz manjših delcev, je majhna debelina plasti, zaradi manjše elektroforetske hitrosti in slabša usmerjenost plasti, zaradi manjšega hidrodinamskega efekta podlage na delce in manjše razlike v potencialni energiji glede na usmerjenost delcev med nalaganjem.

S sintranjem se povečuje usmerjenost plasti, zaradi anizotropne rasti zrn in največja volumska usmerjenost je pri plasteh iz delcev D, sintranih pri 1150 °C.

6 Zaključki

V okviru doktorskega dela sem se ukvarjala s pripravo stabilnih suspenzij nanodelcev barijevega ferita (BaM) in elektroforetskim nanašanjem (EFN) le-teh. Nanodelce BaM različnih velikosti sem sintetizirala hidrotermalno. S temperaturo sem kontrolirala velikost delcev in tako pripravila delce oblike tankih ploščic, s premerom med 5 in 20 nm in debelino 3 nm ter delce s premerom med 20 in 300 nm in debelino med 3 in 11 nm. Pripravila sem stabilne suspenzije trdo-magnetnih delcev BaM z dvojno plastjo surfaktanta dodecilbensulfonske kisline (DBSk) na njihovi površini. Delce sem dispergirala v različnih topilih in ugotovila naslednje:

1. Stabilnost suspenzije narašča s padanjem polarnosti topila.
2. S padanjem polarnosti topila narašča zeta potencial.
3. Med izbranimi topili je suspenzija najbolj stabilna v 1-heksanolu.
4. Ker je elektroforetska mobilnost delcev v 1-heksanolu prepočasna, zaradi premajhne dielektrične konstante, je optimalno topilo za EFN 1-butanol.
5. Zeta potencial suspenzij v 1-butanolu je med 90 do 110 mV.
6. Pri komercialnih delcih je stabilnost suspenzije najslabša, saj imajo najboljše magnetne lastnosti (nasičena magnetizacija je $40 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in polje koercitivnosti je $0,306 \text{ MAm}^{-1}$). Vendar je suspenzija obstojna dovolj časa, da je možna priprava nanosov z EFN.
7. Najbolj stabilno suspenzijo sem pripravila iz najmanjših delcev, premera okoli 11 nm. Ti delci imajo slabe magnetne lastnosti (magnetizacija pri $0,8 \text{ MAm}^{-1}$ je $5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ in poljem koercitivnosti je $0,010 \text{ MAm}^{-1}$) in so blizu superparamagnetnim. Magnetne interakcije med temi delci so zaradi tega, v odsotnosti magnetnega polja, zanemarljive.

Suspenzije delcev BaM v 1-butanolu sem uporabila za EFN. Nanose sem pripravila z različno postavitvijo elektrod. Pri EFN masa in debelina nanosov linearno naraščata s časom nanašanja in napetostjo. Z manjšanjem razdalje med elektrodama pri konstantni napetosti, narašča hitrost nanašanja delcev in debelejše nanose sem pripravila pri krajših razdaljah med elektrodama. Z EFN sem pripravila nanose z debelino med 1 in $40 \mu\text{m}$. Pri EFN sem prišla do naslednjih ugotovitev:

1. Teoretični izračuni so pokazali, da elektroforetska hitrost narašča z naraščanjem velikosti delcev. Delci imajo obliko tankih ploščic in z večanjem anizotropije delcev se povečuje razlika med elektroforetskima hitrostma delcev, ki se gibljejo z osnovno ploskvijo vzporedno na smer potovanja, in delcev, ki se gibljejo pravokotno na smer potovanja. Tako delci BaM med EFN večinoma potujejo z osnovno ploskvijo vzporedno na smer potovanja. V bližini elektrode se spremeni smer hidrodimanske sile, delci rotirajo in se naložijo na elektrodo z osnovno ploskvijo vzporedno s podlago.
2. Plasti pripravljene z EFN v vertikalni postavitvi elektrod in plasti pripravljene z

EFN na zgornjo elektrodo, so le delno magnetno usmerjene.

3. Hidrodinamski efekt podlage, ki se pojavi pri vseh pozicijah elektrod, ni dovolj velik za usmeritev vseh delcev vzporedno s podlago.
4. Plasti pripravljene na spodnjo elektrodo imajo največjo usmerjenost. Pri nanašanju na spodnjo elektrodo k usmerjenosti poleg hidrodinamskega efekta podlage pripomore tudi potencialna energija delca med nalaganjem. Na tak način lahko pripravimo do 25 μm debele plasti z volumsko usmerjenostjo okrog 0,88.
5. Usmerjenost plasti je odvisna od velikosti delcev oziroma oblike delcev, iz katerih je bila pripravljena. Pri plasteh iz manjših delcev, z razmerjem med premerom in debelino ($2R/d$) 3,7, je usmerjenost plasti dosti manjša od usmerjenosti plasti iz večjih delcev z $3,7 < 2R/d < 27$, ki imajo bolj anizotropno obliko. Torej hidrodinamski efekt narašča z naraščanjem anizotropije delcev.
6. Optimalna koncentracija suspenzije je 7 g/L, saj so plasti, pripravljene iz suspenzij z manjšo koncentracijo, manj goste in tanjše, plasti, pripravljene iz suspenzij z večjo koncentracijo, pa so bolj hrapave.
7. Na usmerjenost plasti vpliva tudi napetost. Pri manjših napetostih je elektroforetska hitrost delcev manjša in delci lahko zasedejo energijsko najbolj ugodna mesta. Z debeljenjem plasti napetost pada in posledično narašča usmerjenost plasti. Tako imajo debelejšje plasti večjo površinsko kot volumsko usmerjenost. Najbolje usmerjene plasti pripravimo pri najkrajših časih nalaganja in pri najmanjših napetostih (30 V in 1 min).
8. Debele plasti z veliko usmerjenostjo sem pripravila s postopnim povečevanjem napetosti med EFN. V tem primeru je usmerjenost plasti večja od usmerjenosti plasti, pripravljene s konstantno napetostjo. S postopnim povečevanjem napetosti lahko pripravimo plasti z usmerjenostjo 0,9 in debelino 5 μm . Ta način se je izkazal kot najboljši za pripravo usmerjenih plasti BaM.

Usmerjenost plasti se poveča z EFN v prisotnosti magnetnega polja. Nanose sem pripravila v vertikalni in horizontalni legi elektrod z zunanjim magnetnim poljem v smeri elektroforeze. Delci se v magnetnem polju usmerijo z osjo spontane magnetizacije v smer magnetnega polja. Pri EFN v magnetnem polju sem ugotovila naslednje:

1. Ploščice BaM potujejo z osnovno ploskvijo pravokotno na smer potovanja, kar doprinese k večji sili upora tekočine in k manjši masi plasti pripravljenih pri enakih pogojih kot brez magnetnega polja. Na potovanje delcev vpliva magnetoreološki efekt, ki se pojavi v magnetnih tekočinah zaradi prisotnosti magnetnega polja.
2. Na usmerjenost delcev med potovanjem vpliva jakost magnetnega polja. V primeru manjših delcev s slabšimi magnetnimi lastnostmi, magnetno polje gostote 0,2 T, ni dovolj močno, da bi usmerilo delce med potovanjem in nalaganjem na elektrodo.
3. Pri višjem magnetnem polju (gostote 0,6 T) je usmerjenost plasti iz manjših delcev velika. Tako je možno pripraviti plasti iz manjših delcev z debelino okoli 2 μm in z volumsko usmerjenostjo 0,83.
4. V prisotnosti magnetnega polja so magnetne interakcije med delci močnejše in plasti iz suspenzij z večjimi delci v magnetnem polju, imajo manjšo usmerjenost in manjšo debelino kot plasti brez magnetnega polja.

5. Komercialni delci, z najboljšimi magnetnimi lastnostim, tvorijo plasti, ki imajo manjšo površinsko usmerjenost od volumske usmerjenosti, kar je posledica aglomeracije delcev v magnetnem polju in nalaganja aglomeratov na podlago.
6. S spreminjanjem magnetnega polja, je možno povečati usmerjenost plasti slabo magnetnih delcev. Pri delcih z boljšimi magnetnimi lastnostmi je usmerjenost plasti zaradi aglomeracije delcev v magnetnem polju, manjša.

Na sintranje plasti vpliva podlaga, ki zavira zgoščevanje materiala v ravnini vzporedni s podlago in vpliva na rast zrn. Glede sintranja plasti BaM sem tekom doktorskega dela ugotovila naslednje:

1. Povečano velikost zrn ($0,25 \pm 0,2 \mu\text{m}$) sem opazila pri temperaturi $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ zrna v povprečju zrastejo na $0,45 \pm 0,2 \mu\text{m}$, pri $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ pa na $0,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$.
2. Pri višji temperaturi sintranja ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) zrna zrastejo do velikosti $2,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$ in presežejo kritično velikost za tvorbo več-domenske strukture in remanentna magnetizacija se zmanjša, prav tako se zmanjša razmerje med remanentno in nasičeno magnetizacijo (M_r/M_s).
3. S povečevanjem temperature sintranja se povečuje usmerjenost plasti.
4. Pravilno usmerjena in večja zrna rastejo na račun manjših, nepravilno usmerjenih zrn in usmerjenost se povečuje z velikostjo zrn.
5. Z debeljenjem nanosa pada efekt podlage (zaviranje zgoščevanja in anizotropna rast zrn) na sintranje in s tem na usmerjenost plasti.
6. Podlaga ima negativen efekt na zgoščevanje plasti, ki imajo veliko manjšo gostoto od sintranega prahu BaM – keramike.
7. Gostota sintranih plasti, pripravljenih iz različno velikih delcev, je največja za plasti iz najmanjših delcev, saj je pri teh delcih gonilna sila zgoščevanja največja.
8. Optimalna temperatura sintranja nanosov BaM na podlagi je $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ in pri tej temperaturi je razmerje med M_r/M_s največje.

Torej so suspenzije BaM, pripravljene v 1-butanolu, najbolj primerne za EFN (so stabilne in imajo velik zeta potencial). Suspenzije s široko porazdelitvijo velikosti delcev, ki vsebujejo znaten delež večjih delcev z bolj anizotropno obliko, tvorijo plasti z največjo usmerjenostjo. Od različnih možnih kombinacij parametrov EFN, največjo usmerjenost plasti dosežemo z EFN v horizontalni legi na spodnjo elektrodo s postopnim povečevanjem napetosti. S sintranjem se usmerjenost plasti poveča zaradi anizotropne in pretirane rasti zrn. Največja volumska usmerjenost je pri plasteh, iz delcev s široko porazdelitvijo velikosti, sintranih pri $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Take plasti izkazujejo lastnosti permanentnega magneta in so primerne za uporabo v remanentnem stanju – brez dodatnega vira magnetnega polja.

7 Zahvale

Naj prej se zahvaljujem mentorici doc. dr. Darji Lisjak za naklonjenost, skrb in spodbudo. Hvala za zaupanje in številne praktične in teoretične nasvete ter kritično branje pripravljenih člankov.

Posebna zahvala gre tudi doc. dr. Saši Novak Krmpotič, ki me je vpeljala in navdušila za raziskovalno delo. Hvala tudi za podrobnejši pregled moje doktorske disertacije.

Hvala predsedniku komisije prof. dr. Darku Makovcu in članu prof. dr. Mihi Drofeniku za pregled doktorske disertacije. Njuni komentarji so pomagali k izboljšanju kvalitete tega doktorskega dela.

Zahvaljujem se tudi sodelavcem iz odseka za Sintezo materialov na Institutu »Jožef Stefan« za konstruktivne debate in sprostitev ob kavicah.

Hvala Dr. Marku Jagodiču iz Inštituta za matematiko, fiziko in mehaniko za magnetne meritve z magnetometrom SQUID. Hvala sodelavcu dr. Sašu Gyergyeku za magnetne meritve z magnetometrom VSM.

Na tem mestu bi se rada zahvalila vsem, ki so mi kakorkoli pomagali pri študiju in delu. Hvala moji družini, ker je verjela vame, me spodbujala in podpirala ter bila v veliko podporo tekom študija.

8 Literatura in viri

- Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical chemistry of surfaces* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997).
- Ahn, J. P.; Park, J. K.; Huh, M. Y. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 2165 (1997).
- Atkinson, A.; Kim, J.-S.; Rudkin, R.; Taub, S.; Wang, X. Stress induced by constrained sintering of 3YSZ films measured by substrate creep. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 717 (2011).
- Besra, L.; Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition. *Progress in Materials Science* **52**, 1 (2007).
- Binner, J.; Vaidhyanathan, B. Processing of bulk nanostructured ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 1329 (2008).
- Bordia, R. K.; Raj, R. Sintering behavior of ceramic films constrained by rigid substrate. *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 287 (1985).
- Carosella, C. A.; Chrisey, D. B.; Lubitz, P.; Horwitz, J. S.; Dorsey, P.; Seed, R.; Vittoria, C. Pulsed laser deposition of epitaxial BaFe₁₂O₁₉ thin films. *Journal of Applied Physics* **71**, 5107 (1992).
- Chaim, R.; Basat, G.; Kats-Deymyanets, A. Effect of oxide additives on grain growth during sintering of nanocrystalline zirconia alloys. *Materials Letters* **35**, 245 (1998).
- Chaim, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Material Science and Engineering A* **443**, 25 (2007).
- Chen, Y.; Sakai, T.; Chen, T.; Yoon, S. D.; Vittoria, C.; Harris, V. G. Screen printed thick self-biased, low-loss, barium hexaferrite films by hot-press sintering. *Journal of Applied Physics* **100**, 043907 (2006).
- Cho, Y. S.; Scaffer, D.; Burdick, V. L.; Amarakoon, V. R. W. Homogeneous grain growth and fast-firing of chemically modified nanocrystalline MnZn ferrites. *Material Research Bulletin* **34**, 2361 (1999).
- Choe, J.-H.; Calata, J. N.; Lu, G.-Q. Constrained-film sintering of gold circuit paste. *Journal of Material Research* **10**, 986 (1995).
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003).
- Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, INC, Hoboken, 2009).
- De, D.; Nicholson, P. S. Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 3031 (1999).
- Donselaar, L. N.; Philipse, A. P.; Suurmond, J. Concentration-dependent sedimentation of dilute magnetic fluids and magnetic silica dispersions. *Langmuir* **13**, 6018 (1997).
- Drofenik, M.; Kristl, M.; Znidarsic, A.; Hanzel, D.; Lisjak, D. Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 2057 (2007).
- Drofenik, M.; Ban, I.; Makovec, D.; Žnidaršič, A.; Jagličić, Z.; Hanžel, D. The hydrothermal synthesis of super-paramagnetic barium hexaferrite particles. *Materials*

- Chemistry and Physics* **127**, 415 (2011).
- Ferrari, B.; Moreno, R. EPD kinetics: A review. *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 1069 (2010).
- Ferullo, R. M.; Fuente, S. A.; Belelli, P. G.; Castellani, N. J. CO interaction with Au atoms adsorbed on terrace, edge and corners site of the MgO (100) surface. Electronic structure and vibrational analysis from DFT. *Surface Science* **603**, 1262 (2009).
- Fu, Z.; Vilarinho, P. M.; Wu, A.; Kingon, A. I. Textured microstructure and dielectric properties relationship of BaNd₂Ti₅O₁₄ thick films prepared by electrophoretic deposition. *Advanced Functional Materials* **19**, 1071 (2009).
- Garino, T. J.; Bowen, H. K. Deposition and sintering of particles films on a rigid substrate. *Journal of the American Ceramic Society* **70**, C-315 (1987).
- Genevois, C.; Missiaen, J.-M.; Robaut, F.; Grillon, F.; Carry, C. P. Development of a morphological texture in relation with the crystallographic texture during sintering of strontium hexaferrites. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 719 (2005).
- Haneda, K.; Miyakawa, C.; Kojima, H. Preparation of high-coercivity BaFe₁₂O₁₉. *Journal of the American Ceramic Society* **57**, 354 (1974).
- Harris, K. E.; Singh, V. V. King, A. H. Grain rotation in thin films of gold. *Acta materialia* **46**, 2623 (1998).
- Huang, J.; Zhuang, H.; Li, W. Optimization of the microstructure of low-temperature combustion-synthesized barium ferrite powder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **256**, 390 (2003).
- Inoue, H.; Fukke, H.; Katsumoto, M. Effect of polymer adsorbed layer on magnetic particles dispersion. *IEEE Transactions on Magnetics* **26**, 75 (1990).
- Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surfaces forces: With applications to colloidal and biological systems* (Academic Press Inc., London, 1985).
- Janasi, S. R.; Emura, M.; Landgraf, F. J. G.; Rodrigues, D. The effect of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **238**, 168 (2002).
- Klingenberg, D. J.; Ulicny, J. C.; Smith, A. Effects of body force on electro- and magnetorheological fluids. *Applied Physics Letters* **86**, 104101 (2005).
- Kawachi, M.; Sato, N.; Noto, K.; Yoshizawa, M. Fabrication of grain-aligned YBCO films using electrophoretic deposition in a magnetic field. *Physica C* **372–76**, 802 (2002).
- Kim, B.-C.; Lee, J.-H.; Kim, J.-J.; Lee, H. Y.; Lee, J.-S. *Material Research Bulletin* **40**, 395 (2005).
- Kingery, W. D. *Introduction to Ceramics*, (John Wiley and Sons, USA, 1960).
- Kolar, D. *Tehnična keramika I* (Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, Ljubljana, 1993).
- Kolev, S.; Lisjak, D.; Ovtar, S.; Gyergyek, S.; Drogenik, M. Thermal treatment influence on the magnetic properties and degree of orientation of BaFe₁₂O₁₉ films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* DOI: 10.1007/s10948-011-1273-7 (2011).
- Kuzmutcheva, T. G.; Olekhovik, L. P.; Shabatin, V. P. Synthesis and properties of fine Ba-ferrite powders. *IEEE Transactions on Magnetics* **31**, 800 (1995).
- Licci, F.; Besagni, T. Organic resin method for highly and homogeneous hexaferrite powders. *IEEE Transactions on Magnetics* **20**, 1639 (1984).
- Lacroix, E.; Gerard, P.; Marest, G.; Dupuy, M. Substrate effects on the crystalline orientation of barium hexaferrite films. *Journal of Applied Physics* **68**, 4770 (1991).

- Li, D.; Daghighi, Y. Eccentric electrophoretic motion of a rectangular particle in a rectangular microchannel. *Journal of Colloid and Interface Science* **342**, 638 (2010).
- Lin, T.-H.; Huang, W.-H.; Jun, I.-K.; Jiang, P. Bioinspired assembly of colloid nanoplatelets by electric field. *Chemistry of Materials* **21**, 2039 (2009).
- Liu, W.-T.; Lee, J.-F.; Wu, J.-M. X-ray absorption spectroscopic study of barium ferrite thin films synthesized by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* **69**, 89 (2001).
- Lisjak, D.; Drogenik, M. The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4515 (2007).
- Lisjak, D.; Ovtar, S. The directed assembly of BaFe₁₂O₁₉ particles and the formation of magnetically oriented films. *Langmuir* (in press) (2011).
- Mali, A.; Ataie, A. Structural characterization of nano-crystalline BaFe₁₂O₁₉ powders synthesized by sol-gel combustion route. *Scripta Materialia* **53**, 1065 (2005).
- Mazaheri, M.; Zahedi, A. M.; Haghizadeh, M.; Sadrezaad, S. K. *Ceramic International* **35**, 685 (2009).
- Millot, N.; Le Gallet, S.; Aymes, D.; Bernard, F.; Grin, Y. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 921 (2007).
- Mittal, M.; Furst, M. E. Electric field-directed convection assembly of ellipsoidal colloidal particles to create optically and mechanically anisotropic thin films. *Advanced Functional Materials* **19**, 3271 (2009).
- Morrison, I. D. Electrical charges in nonaqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **71**, 1 (1993).
- Nagai, M.; Yamashita, K.; Umegaki, T.; Takuma, Y. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 253 (1993).
- Okamoto, T.; Horii, S.; Uchikoshi, T.; Suzuki, T. S.; Sakka, Y.; Funahashi, R.; Ando, N.; Sakurai, M.; Shimoyama, J.; Kishio, K. Fabrication of multilayered oxide thermoelectric modules by electrophoretic deposition under high magnetic field. *Applied Physics Letters* **89**, 081912 (2006).
- Ohshima, H. Dynamic electrophoretic mobility of cylindrical colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **185**, 131 (1997).
- Pillai, V.; Kumar, P.; Shah, D. O. Magnetic properties of barium ferrite synthesized using a microemulsion mediated process. *Journal of the Magnetism and Magnetic Materials* **116**, L299 (1992).
- Primc, D.; Makovec, D.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions. *Nanotechnology* **20**, 315605 (2009).
- Probstein, R. F. *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2003).
- Porter, M. R. *Handbook of Surfactants* (Blackie Academic & Professional, London, 1994).
- Pollert, E. Crystal Chemistry of magnetic oxides part 2: Hexagonal ferrites. *Progress in Crystal Growth and Characterization* **11**, 155 (1985).
- Quanyuan, F. Highly oriented SrM tape hexaferrite. *IEEE Transactions on Magnetics* **42**, 1940 (2006).
- Rezlescu, L.; Rezlescu, E.; Popa, P. D.; Pezlrscu, N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallization of glass. *Journal of the Magnetism and Magnetic Materials* **193**, 288 (1999).

- Roos, W. Formation of chemically coprecipitated barium ferrite. *Journal of the American Ceramic Society* **63**, 601 (1980).
- Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics* (Dover Publications, Inc., Mineola, 1997).
- Ruokolainen, J.; Tanner, J.; Brinke, G.; Ikkala, O.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. Poly(4-vinyl pyridine)/Zinc dodecylbenzenesulphonate mesomorphic state due to coordination complexation. *Macromolecules* **28**, 7779 (1995).
- Sarkar, P.; Nicholson, P. S. Electrophoretic deposition: Mechanisms, kinetics and application to ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 1987 (1996).
- Sattler, K. D. (ur.). *Handbook of nanophysics: Nanoparticles and quantum Dots* (CRC Press, Boca Raton, 2011).
- Shepherd, P.; Mallick, K. K.; Green, R. J. Magnetic and structural properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **311** 683 (2007).
- Shirk, B. T.; Buessem, W. R. Magnetic properties of barium ferrite formed by crystallization of a glass. *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 192 (1970).
- Smit, J.; Wijn, H. P. J. *Ferrites: Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications* (N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1959).
- Solomentsev Y.; Bohmer, M.; Anderson, J. L. Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: A hydrodynamic model. *Langmuir* **13**, 6058 (1997).
- Song, X.; Liu, X.; Zhang, J. Next formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 494 (2006).
- Stappers, L.; Zhang, L.; Van der Biest, J. F. The effect of electrolyte conductivity on electrophoretic deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* **328**, 436 (2008).
- Sugimoto, W.; Terabayashi, O.; Murakami, Y.; Takasu, Y. Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented TiO₂. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3814 (2002).
- Tassel, J. J. Van; Randall, C. A. Ionic Gradients at an Electrode above the Equilibrium Limit Current. 3. Stabilization of Ion Depleted Conduction by a Nanoporous Alumina Layer during Electrophoretic Deposition. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 3358 (2007).
- Uchikoshi, T.; Suzuki, T.S.; Tang, F.; Okuyama, H.; Sakka, Y. Crystalline-oriented TiO₂ fabricated by the electrophoretic deposition in a strong magnetic field. *Ceramics International* **30**, 1975 (2004).
- Verde, M.; Caballero, A. C.; Iglesias, Y.; Villegas, M.; Ferrari, B. Electrophoretic deposition of flake-shaped ZnO nanoparticles. *Journal of the Electrochemical Society* **157**, H55 (2010).
- Wang, M.-L.; Shih, Z.-W. Reaction mechanism of producing barium hexaferrites from γ -Fe₂O₃ and Ba(OH)₂ by hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth* **114**, 435 (1991).
- Wang, B.; Zhang, H.; Evans, D. G.; Duan, X. Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. *Materials Chemistry and Physics* **92**, 190 (2005).
- Wang, X.-H.; Deng, X.-Y.; Bai, H.L.; Zhou, H.; Qu, W.-G.; Li, L.-T.; Chen, I.-W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 438 (2006a).
- Wang, J.; Binner, J.; Vaidhyanathan, B.; Joomun, N.; Kilner, J.; Dimitrakis, G.; Cross, T. E. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 1977 (2006b).

- Xue, L.; Kajiyoshi, K.; Yan, Y. Preparation of highly oriented titania nanosheet thin films by electrophoretic deposition. *Thin Solid Films* **518**, 10 (2009).
- Zhang, H.; Wen, X.; Wang, Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc-iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1636 (2007).
- Zhao, W. Y. Wei, P.; Wu, X. Y.; Wang, W.; Zhang, O. J. Lattice vibration characterization and magnetic properties of M-type barium hexaferrite with excessive iron. *Journal of Applied Physics* **103**, 063902 (2008).
- Zhong, W.; Ding, W.; Zhang, N.; Hong, J.; Yan, Q.; Du, Y. Key step in synthesis of ultrafine BaFe₁₂O₁₉ by sol-gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **168**, 196 (1997).

Kazalo slik

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1: Ureditev magnetnih momentov v a) feromagnetnih, b) antiferomagnetnih in c) ferimagnetnih materialih. (Cornell in Schwertmann, 2003, str. 120)..... | 2 |
| Slika 2: a) Shematski prikaz magnetne histerezne zanke. (Cornell in Schwertmann, 2000, str. 161) b) Histerezni zanki mehko-magnetnega in trdo-magnetnega materiala. (Jiles, 1998, str. 114) | 3 |
| Slika 3: Osnovna celica BaM | 5 |
| Slika 4: Graf odvisnosti koercitivnosti od velikosti magnetnih delcev in magnetne strukture (Sattler, 2011 str. 2-7)..... | 6 |
| Slika 5: a) Ureditev ionov na površini delca. b) Padec potenciala z razdaljo od površine delca. c) Koncentracijska porazdelitev proti-ionov in ko-ionov v bližini površine delca. (Adamson in Gast, 1997, str 177)..... | 9 |
| Slika 6: a) Možna porazdelitev molekul topila med dvema površinama, b) Oscilacijska solvatacijska sila, ki je odvisna od zloga topila ob površini delca (Israelachvili, 1985, str. 197) | 11 |
| Slika 7: a) Struktura polimernih verig glede na polarnost topila. Topilo z drugačno polarnostjo (levo) in topilo z enako polarnostjo (desno) kot je polarnost polimerne verige (Israelachvili, 1985, str. 209) b) Shematski prikaz sterične interakcije, ki je bil uporabljen za izpeljavo enačbe (9) (Rosensweig 1997, str. 47) | 12 |
| Slika 8: Graf A: Interakcijska energija med delci v polarnem topilu v odvisnosti od razdalje med dvema delcema. Graf B: Celokupna interakcija v odvisnosti od ionske jakosti in površinskega potenciala. Graf C: Primer sekundarnega minimuma, ki je posledica šibke elektrostatske interakcije. (Isrealchvill, 1985, str. 88) | 13 |
| Slika 9: Zgoraj: Interakcija med dvema delcema z ukrivljenima površinama, Spodaj: interakcija med dvema ravnima površinama (Israelachvili, 1985, str. 132) | 14 |
| Slika 10: Celokupna interakcija sterično stabiliziranih delcev premera 10 nm z različnimi dolžinami nepolarnih verig ($\delta = 2\text{nm}$ in $\delta = 0.5\text{ nm}$) (Rosensweig, 1997, str. 49) | 15 |
| Slika 11: a) Urejanje delcev v verige v prisotnosti magnetnega polja (Rosensweig, 1997, str. 70). b) Sprememba viskoznosti magnetne suspenzije od jakosti magnetnega polja (Sattler, 2011, str.2-8)..... | 17 |
| Slika 12: Mehanizem nalaganja delcev: A) Potovanje delcev k elektrodi, B) Delci v suspenziji z veliko energijsko bariero in C) koagulacija delcev na elektrodi zaradi zmanjšanja energijske bariere. (De in Nicholson, 1999) | 19 |
| Slika 13: Nastanek nehomogene površine v primeru zelo visoke ionske jakosti suspenzije. Puščice prikazujejo silnice konvekcijskega toka, ki povzročijo prenos snovi (Tassel in Randall, 2007) | 20 |
| Slika 14: Silnice elektroosmotskega toka ob delcu, naloženem na elektrodo (Solomentsev in sod., 1997)..... | 22 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 15: <i>Nalaganje ploščatih delcev iz suspenzije z a) majhno koncentracijo in b) veliko koncentracijo. Puščice nakazujejo hidrodinamske silnice. (Verde in sod., 2010).....</i> | 23 |
| Slika 16: <i>Stopnje sintranja glede na relativno gostoto in čas sintranja</i> | 24 |
| Slika 17: <i>Mehanizem sintranja a) s prenosom preko parne faze ali površinsko difuzijo b) z difuzijo v trdnem c) v prisotnosti tekoče faze (Kingery, 1960).....</i> | 25 |
| Slika 18: <i>a) Rast zrn z manjšanjem konkavne ukrivljenosti, b) prehod atomov čez mejo med zrnji.....</i> | 27 |
| Slika 19: <i>a) Mikrostruktura z zrnji od A do H b) Rotacija nanozrn od A do H glede na čas segrevanja (Harris in sod., 1998)</i> | 28 |
| Slika 20: <i>a) Shematično prikazana sprememba napetosti v materialu glede na čas sintranja. b) Dva mehanizma tvorbe defektov med sintranjem plasti na trdi togi podlagi. (puščice ponazarjajo smer napetosti) (Bordia in Raj, 1985).....</i> | 30 |
| Slika 21: <i>Shema EFN: a) vertikalna postavitev, b) horizontalna postavitev z EFN na zgornjo katodo, c) horizontalna postavitev z EFN na spodnjo katodo.....</i> | 37 |
| Slika 22: <i>Rentgenska praškovna difrakcija a) prah A, b) prah B in c) prah D.....</i> | 43 |
| Slika 23: <i>Slika posušene suspenzije posneta s presevnim elektronskim mikroskopom a) suspenzija A, b) suspenzija B, c) suspenzija C, d) suspenzija D</i> | 44 |
| Slika 24: <i>Porazdelitev ekvivalentnih premerov delcev v a) suspenziji A, b) suspenziji B, c) suspenziji C, d) suspenziji D in porazdelitev premerov za delce do 30 nm z Gauss-ovo krivuljo</i> | 45 |
| Slika 25: <i>Ekvivalentni premeri delcev po magnetni separaciji suspenzije D: a) suspenzija D1 (pri 40 V skozi kolono), b) suspenzija D3 (pri 40 V v koloni), c) suspenzija D2 (pri 40 V v koloni in pri 10 V skozi kolono)</i> | 46 |
| Slika 26: <i>Magnetne lastnosti a) prahu A, b) prahu B, c) prahu C in d) prahu D</i> | 47 |
| Slika 27: <i>Magnetne lastnosti a) prahu D1 in b) prahu D3 (magnetna separacija suspenzije D).....</i> | 48 |
| Slika 28: <i>Stabilni del suspenzije A po devetih dneh.</i> | 51 |
| Slika 29: <i>IR spektri a) DBSk, b) prah A, c) delci A z DBSk na površini in d) posušena suspenzija A</i> | 51 |
| Slika 30: <i>IR spektri a) posušene suspenzije B, b) delci B z DBSk na površini in c) prah B (sinteza pri 160 °C).....</i> | 52 |
| Slika 31: <i>IR spektri a) prah C (hidrotermalno sintetiziran pri 220 °C) in b) posušene suspenzije C.....</i> | 53 |
| Slika 32: <i>IR spektri a) posušene suspenzije D, b) delcev po hidrotermalni sintezi z DBSk pri 240 °C in c) žganega prahu D pri 460 °C</i> | 53 |
| Slika 33: <i>Potovanje anizotropnih ploščatih delcev pod vplivom električnega polja v topilu in njihovo usmerjeno nalaganje na elektrodo</i> | 55 |
| Slika 34: <i>Graf debeline nanosa G-A v odvisnosti od napetosti za različne razdalje med elektrodama. Nanosi so pripravljene iz suspenzije A s koncentracijo 4 g/L.....</i> | 57 |
| Slika 36: <i>Graf a) mase in b) debeline nanosov D-D v odvisnosti od časa EFN pri različnih napetostih (suspenzija D s koncentracijo 7 g/L nanesena na Al₂O₃/Au).....</i> | 58 |
| Slika 37: <i>Graf odvisnosti površinske usmerjenosti od časa nanašanja pri različnih napetostih za nanose iz suspenzije D (koncentracija je 7 g/L, nanos na Al₂O₃/Au in sintranje pri 950 °C).....</i> | 59 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 38: Magnetne lastnosti plasti D-DP sintrane pri različnih temperaturah: a) 460 °C, 5 ur, b) 950 °C, 5 ur c) 1050 °C, 5 ur, d) 1150 °C, 5 ur in e) 1300°C, 3 ure | 61 |
| Slika 39: Površina sintranih plasti pri 1150 °C iz suspenzije D a) s koncentracijo 2,4 g/L in b) s koncentracijo 7 g/L | 62 |
| Slika 40: Magnetne lastnosti plasti Ds-D2 sintranih pri a) 460 °C 5 h, b) 950 °C 5 h, c) 1050 °C 5 h in d) 1150 °C 5 h..... | 63 |
| Slika 41: Dilatomertični krivulji a) prahu A in b) prahu B | 66 |
| Slika 42: Diagram odvisnosti gostote prahu A in prahu B od temperature sintranja (čas sintranja je 3 h) | 66 |
| Slika 43: Mikrostruktura a) prahu A b) prahu B sintranega pri 1350 °C s časom sintranja 3 ur. | 67 |
| Slika 44: Nanosa a) B s povečanim delom in b) D, žgana pri 460 °C | 67 |
| Slika 45: Porazdelitev premerov zrn v nanosih D glede na temperaturo sintranja a) 460 in 950 °C in b) 1050 in 1150 °C..... | 68 |
| Slika 46: SEM slika poliranega prereza plasti D-D3 a) sintrane pri 950 °C in b) sintrane pri 1050 °C posneta s povratno sipajočimi elektroni | 69 |
| Slika 47: SEM slika površine plasti a) Ds-D1, b) Ds-D2 in c) Ds-D3 sintrane pri 1150 °C..... | 69 |
| Slika 48: Potovanje dveh različno usmerjenih delcev med EFN: (A) osnovna ploskev ploščice je vzporedna s smerjo potovanja delca in (B) osnovna ploskev je pravokotna na smer potovanja. 1. nanašanje aglomeratov in 2. nepravilni zlog delcev na podlagi, nastanek defektov..... | 73 |
| Slika 49: Elektroforetska hitrost različno velikih delcev pri napetosti 30 V | 74 |
| Slika 50: SEM slika posneta s povratno sipajočih elektronov poliranega prereza nanosa D-D3 žganega pri 460 °C (gosto področje je obkroženo)..... | 77 |
| Slika 51: Shematski prikaz pakiranja delcev s 4 nm debelo plastjo surfaktana na a) delcih s premerom 11 nm in debelino 3 nm in b) delcih s premerom 60 nm in debelino 8 nm | 80 |

Kazalo tabel

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: <i>Seznam suspenzij uporabljenih za EFN</i> | 37 |
| Tabela 2: <i>Seznam nanosov pripravljenih z EFN</i> | 38 |
| Tabela 3: <i>Vpliv različnih surfaktantov na zeta potencial suspenzije pripravljene iz delcev B v 1-butanolu</i> | 49 |
| Tabela 4: <i>Odvisnost zeta potenciala (ζ) suspenzije od polarnosti topila</i> | 50 |
| Tabela 5: <i>Lastnosti suspenzij v 1-butanolu</i> | 50 |
| Tabela 6: <i>Debelina nanosov in usmerjenost sintranih plasti na podlagi Al_2O_3/Au pripravljenih z vertikalno pozicijo elektrod pri 50V, času nanašanja 15 min in razdalji 7 mm med elektrodama ter temperaturo sintranja 950 °C</i> | 55 |
| Tabela 7: <i>Lastnosti sintranih plasti pripravljene v vertikalni poziciji elektrod v zunanem magnetnem polju gostote 0,6 T. Nanosi so bili pripravljene na Al_2O_3/Au in sintrani pri 950 °C</i> | 56 |
| Tabela 8: <i>Masa nanosov in usmerjenost plasti iz suspenzije B in D s koncentracijo 7 g/L. Čas nanašanja 15 min, razdalja med elektrodama 7 mm in sintranje pri 950 °C</i> | 58 |
| Tabela 9: <i>Magnetne lastnosti plasti D-D3P v odvisnosti od temperature sintranja</i> | 60 |
| Tabela 10: <i>Lastnosti nanosov iz suspenzij po magnetni separaciji</i> | 63 |
| Tabela 11: <i>Masa, debelina in M_r/M_s za nanose in plasti DN-D iz suspenzije D. Nanosi so bili pripravljene s EFN s postopnim povečevanjem napetosti s korakom 10 V/ 5 min, razdaljo med elektrodama 7 mm, na Al_2O_3/Au in sintrani pri 950 °C</i> | 64 |
| Tabela 12: <i>Lastnosti plasti pripravljene z EFN v magnetnem polju (0,2 T) na spodnjo elektrodo (Al_2O_3/Au)</i> | 65 |
| Tabela 13: <i>Premiki trakov v IR spektrih k nižjim valovnim številom</i> | 72 |
| Tabela 14: <i>Razdelitev delcev suspenzije D v pet skupin in deleži delcev v posamezni skupini ($W_{s,d}$)</i> | 74 |
| Tabela 15: <i>Izračunane vrednosti mas za posamezne skupine delcev suspenzije D in celokupna izračunana in eksperimentalna masa</i> | 76 |
| Tabela 16: <i>Magnetne lastnosti in usmerjenost plasti D-D3P v odvisnosti od temperature sintranja</i> | 80 |

Priloge

Seznam objav iz doktorske disertacije:

A. Izvirni znanstveni članki

- A1. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Barium hexaferrite suspensions for electrophoretic deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* **337**, 456 (2009). [COBISS.SI-ID22766119]
- A2. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Surface analyses of barium hexaferrite particles for magnetic suspensions. *Surface and Interface Analysis* **42**, 1217 (2010). [COBISS.SI-ID 23607591]
- A3. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Preparation of oriented barium hexaferrite films by electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 3373 (2011). [COBISS.SI-ID 24602407]
- A4. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. The influence of processing parameters on the orientation of barium ferrite platelets during electrophoretic deposition. *Colloids and Surfaces* (poslano) 2012
- A5. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Drogenik, M. The stability of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles in polar solvents. *Journal of Material Science* **46**, 2851 (2011). [COBISS.SI-ID24462375]
- A6. Kolev, S.; Lisjak, D.; Ovtar, S.; Gyergyek, S.; Drogenik, M. Thermal treatment influence on the magnetic properties and degree of orientation of BaFe₁₂O₁₉ films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* DOI: 10.1007/s10948-011-1273-7 (2011). [COBISS.SI-ID 25006887]
- A7. Lisjak, D.; Begard, M.; Bruehl, M.; Bobzin, K.; Hujanen, A.; Lintunen, P.; Bolelli, G.; Lusvardi, L.; Ovtar, S.; Drogenik, M. Hexaferrite/polyester composite coatings for electromagnetic-wave absorbers. *Journal of Thermal Spray Technology* **20**, 638 (2011). [COBISS.SI-ID 24451623]
- A8. Lisjak, D.; Ovtar, S. Directed assembly of BaFe₁₂O₁₉ particles and the formation of magnetically oriented films. *Langmuir* **27**, 14014 (2011). [COBISS.SI-ID 25225255]

B. Objavljeni znanstveni prispevki na konferencah

- B1. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Elektroforetska depozicija barijevega heksaferita = Electrophoretic deposition of barium hexaferrite. Slovenski kemijski dnevi 2008, Maribor. V: [zbornik referatov] Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 9 str. (2008) [COBISS.SI-ID 22126119]
- B2. Ovtar, S.; Drogenik, M. M.; Pasquale, M.; Lisjak, D. Electrophoretically prepared barium hexaferrite thick films for microwave absorbers. V: VALANT, Matjaž (ur.), PIRNAT, Urša (ur.). Slovenska konferenca o materialih in tehnologijah za trajnostni razvoj, Ajdovščina, str. 84-88 [Knjiga povzetkov – Zbornik] (Nova Gorica: Založba Univerze, 2009) [COBISS.SI-ID 22605607]
- B3. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Oriented barium hexaferrite thick films prepared by electrophoretic deposition in a magnetic field. *Proceedings of the 12th International Ceramics Congress, CIMTEC 2010 International Conferences on Modern Materials &*

Technologies, Montecatini Terme, Italy, (2010), (*Advances in science and technology* 67, 92 (2010)) [COBISS.SI-ID 23851303]

C. Objavljeni povzetki znanstvenih prispevkov na konferencah

- C1. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Surface analyses of barium hexaferrite particles for magnetic suspensions. V: *ECASIA'09, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (2009) Antalya, Turkey. Book of abstract (2009)*. str. 100. [COBISS.SI-ID 23048999]
- C2. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Elektroforetska depozicija barijevega heksaferita. V: *Dan mladih raziskovalcev 2009*. 1 str. (Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2009) [COBISS.SI-ID 22466343]
- C3. Ovtar, S.; Lisjak, D. Barium hexaferrite thick films prepared by electrophoretic deposition. V: *1. študentska konferenca Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana, = 1st Jožef Stefan International Postgraduate School Student's Conference. Zbornik prispevkov*. str. 36-37 (Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, 2009). [COBISS.SI-ID 22640167]
- C4. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Adsorption of dodecylbenzene sulphononic acid onto barium hexaferrite particles for the preparation of magnetic suspensions. V: *Book of abstracts : SLONANO 2010*, str. 67 (Ljubljana: National Institute of Chemistry, 2010). [COBISS.SI-ID 24095271]
- C5. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Analiza površine delcev barijevega heksaferita. V: *4. Dan Mladih Raziskovalcev KMBO, Ljubljana, Slovenija. Program in povzetki*. str. 48 (Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2010) [COBISS.SI-ID 25077031]
- C6. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Priprava plasti barijevega heksaferita z visoko stopnjo magnetne orientacije = Preparation of barium hexaferrite films with high degree of magnetic orientation. V: *Slovenski kemijski dnevi 2010, Maribor, 23. in 24. september 2010. Zbornik povzetkov referatov s posvetovanja*. Str. 30 (Maribor: FKKT, 2010) [COBISS.SI-ID 23990567]
- C7. Ovtar, S.; Lisjak, D. Barium hexaferrite thick films for microwave absorbers and circulators. V: *2. študentska konferenca Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana = 2nd Jožef Stefan International Postgraduate School Students Conference, Zbornik prispevkov*. Str. 60 (Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, 2010) [COBISS.SI-ID 23759399]
- C8. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Magnetno usmerjene plasti barijevega ferita. V: *5. Dan Mladih Raziskovalcev. Program in povzetki*. Str. 14 (Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2011) [COBISS.SI-ID 25077543]
- C9. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Fabrication of barium ferrite films with a degree of magnetic orientation using electrophoretic deposition. V: *4th International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*. (Engineering Conference International, 2011) [COBISS.SI-ID 25163815]
- C10. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Kolev, S.; Drogenik, M. The orientation of barium ferrite films: applied magnetic field versus electrophoretic depositions. V: *4th International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*. (Engineering Conference International, 2011) [COBISS.SI-ID 25163559]
- C11. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Kolev, S.; Drogenik, M. Urejanje heksaferitnih delcev z magnetnim poljem = Magnetically directed assembly of hexaferrite particles. V: *Slovenski kemijski dnevi 2011. Zbornik povzetkov referatov s posvetovanja*. Str. 56 (Maribor: FKKT, 2011) [COBISS.SI-ID 25064743]
- C12. Ovtar, S.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Vpliv rasti zrn na usmerjenost debelih plasti

barijevega ferita = Influence of grain growth on orientation of barium ferrite thick films. V: *Slovenski kemijski dnevi 2011. Zbornik povzetkov referatov s posvetovanja*. Str. 61 (Maribor: FKKT, 2011) [COBISS.SI-ID 25065255]

D. Elaborat, predstudija, študija

- D1. Lisjak, D.; Ovtar, S. IMICIMO, (IJS delovno poročilo, 10323, zaupno). 2009. [COBISS.SI-ID 23106087]
- D2. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Gyergyek, S. IMICIMO : zaključno projektno poročilo, (IJS delovno poročilo, 10579, zaupno). 2010. [COBISS.SI-ID 24134439]
- D3. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Gyergyek, S. Čampelj, S.; Anželak, B. Technology for composites and multilayers with 2nd run of new materials : (deliverable 3.3) : IMICIMO report, (IJS delovno poročilo, 10511, zaupno). 2010. [COBISS.SI-ID 23761703]
- D4. Lisjak, D.; Ovtar, S.; Primožič, S.; Konda, A. FERFIT : letno projektno poročilo za leto 2010, (IJS delovno poročilo, 10670, zaupno). 2011. [COBISS.SI-ID24430887]