

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



Strukturne osobine nikl ferita dopiranog itrijumom

- master rad -

Mentor: dr Željka Cvejić

Kandidat: Jelena Timarac Popović

Novi Sad, 2020

Ovim putem želim da se zahvalim:

dr Željki Cvejić, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu i mentoru ovog rada, na pomoći i korisnim savjetima prilikom izrade rada i tumačenja dobijenih rezultata, kao i na neizmjernom strpljenju i vremenu za moja mnogobrojna pitanja.

dr Srđan Rakiću, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri eksperimentalnim mjerenjima.

dr Vladimiru Srdiću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu i njegovim saradnicima, koji su omogućili sintezu uzoraka korištenih u ovom radu.

Ovaj rad posvećujem svom suprugu Aleksandru, sestri Željani i najdivnijim roditeljima Biljani i Željku. Za svu ljubav, pažnju i strpljenje.

SADRŽAJ

1. UVOD
2. NANOMATERIJALI
2.1. Pojam nanomaterijala i njihova klasifikacija
2.2. Metode dobijanja nanostrukturnih materijala4
2.2.1. "Top-down" metode
2.2.2. "Bottom-up" metode
2.3. Primjena nanomaterijala
3. SPINELNI FERITI – KARAKTERISTIKE I PRIMJENA10
3.1. Spinelna struktura
3.1.1. Katjonska raspodjela u spinelima15
3.1.2. Faktori koji utiču na katjonsku raspodjelu16
4. NIKL FERIT DOPIRAN ITRIJUMOM – STRUKTURA I ZNAČAJ 18
4.1. Sinteza nikl – ferita dopiranog itrijumom20
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23 5.1.3. Princip rada difraktometra za prah 26
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23 5.1.3. Princip rada difraktometra za prah 26 5.1.4. Određivanje položaja pika 27
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE225.1. Rendgenostrukturna analiza225.1.1. Difraktometar za prah235.1.2. Geometrija i priprema uzorka235.1.3. Princip rada difraktometra za prah265.1.4. Određivanje položaja pika275.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka30
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE225.1. Rendgenostrukturna analiza225.1.1. Difraktometar za prah235.1.2. Geometrija i priprema uzorka235.1.3. Princip rada difraktometra za prah265.1.4. Određivanje položaja pika275.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka305.2. Raman spektroskopija34
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE225.1. Rendgenostrukturna analiza225.1.1. Difraktometar za prah235.1.2. Geometrija i priprema uzorka235.1.3. Princip rada difraktometra za prah265.1.4. Određivanje položaja pika275.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka305.2. Raman spektroskopija345.2.1. Priprema uzoraka37
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23 5.1.3. Princip rada difraktometra za prah 26 5.1.4. Određivanje položaja pika 27 5.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka 30 5.2. Raman spektroskopija 34 5.2.1. Priprema uzoraka 37 5.2.2. Rezultati Ramanske spektroskopije 37
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23 5.1.3. Princip rada difraktometra za prah 26 5.1.4. Određivanje položaja pika 27 5.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka 30 5.2. Raman spektroskopija 34 5.2.1. Priprema uzoraka 37 5.2.2. Rezultati Ramanske spektroskopije 37 6. ZAKLJUČAK 42
5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE 22 5.1. Rendgenostrukturna analiza 22 5.1.1. Difraktometar za prah 23 5.1.2. Geometrija i priprema uzorka 23 5.1.3. Princip rada difraktometra za prah 26 5.1.4. Određivanje položaja pika 27 5.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka 30 5.2. Raman spektroskopija 34 5.2.1. Priprema uzoraka 37 5.2.2. Rezultati Ramanske spektroskopije 37 6. ZAKLJUČAK 42 7. LITERATURA 44

1. UVOD

Svakodnevno smo svjedoci nezaustavljivog napretka tehnologije u svijetu. Posljednjih nekoliko decenija istraživanje nanomaterijala predstavlja jednu od prioritetnih tema u svjetskoj nauci. Naučna istraživanja u prošlom vijeku pokrenula su tehnološku revoluciju otkrićem prednosti materijala posebne strukture čiji su konstituenti karakterističnih dimenzija reda veličine nanometra. Osim toga, omogućeno je stvaranje novih tehnika procesiranja i karakterizacije materijala, kao i nove oblasti primjene.

Fizičar Ričard Fajnman (Richard Feynman, 1918-1988) uručio je pozivnicu za ovo novo polje fizike držeći govor pod nazivom "Ima još mnogo toga na dnu" (eng. *"There's Plenty of Room at the Bottom"*) na Kaltehu (eng. *Caltech*) 1959. godine. On je tada postavio dva izazova, pri tome dajući nagrade za one koji uspješno riješe neki od izazova. Prvi izazov je bio da se napravi sićušni električni motor dimenzija manjih od 400μ m, što je 1960. godine uspio da napravi Vilijam Meklelan (William McLellan, 1924-2011). Drugi izazov je bio da se čitava "*Encyclopædia Britannica"* napiše na glavu čiode, tj. da se jedna stranica knjige napiše na površini koja je 25.000 puta manja od standardnog štampanja. Koristeći snop elektrona, Tom Njuman (Tom Newman, 1957-) je 1985. godine uspio da napiše prvu stranicu Dikensove "Priče o dva grada" na traženoj skali na glavi čiode i da pokupi Fajnmanovu nagradu [1].

Nanomaterijali su uvijek bili svuda oko nas (npr. čađ iz dimnjaka je puna karbonskih nanočestica), ali vizuelno ih je postalo moguće uočavati razvojem mikroskopa SEM¹, TEM² i AFM³, koji mogu uvećati do 300 000 puta [2].

Šta razlikuje nanosvijet od ostatka? Kako predmeti postaju sićušniji, sila gravitacije i njen uticaj postaju sve manje bitni, a kvantno mehaničke osobine počinju da doprinose fizičkim osobinama materijala. Veliki odnos dodirne površine i zapremine uzrokuje da površinska napetost i druge molekulske privlačne sile postaju mnogo važnije, a mijenjaju se i mnoga svojstva materijala. U odnosu na svoje makro oblike, nanometarski materijali pokazuju različite fizičko–hemijske karakteristike koje su posljedica:

- površinskog efekta, tj. povećanja ukupne površinske energije. Naime, veći udio atoma nanomaterijala se nalazi u površinskom sloju nego u unutrašnjosti, zbog čega materijal postaje hemijski reaktivniji.
- efekta veličine, koji se javlja kada neka od dimenzija u materijalu (dužina, prečnik, debljina) dostigne kritičnu vrijednost (vrijednost jednaku ili približnu skali dužina fizičkih fenomena, kao što je slobodna dužina putanje elektrona ili fonona). To dovodi do promjena u svojstvima materijala kao što su smanjenje temperature topljenja, smanjenje termičke provodljivosti, smanjenje parametara rešetke, povećanje koeficijenta provodljivosti ili povećanje plastičnosti ili tvrdoće materijala [3].

¹ Skenirajući elektronski mikroskop.

² Transmisijski elektronski mikroskop.

³ Mikroskop atomskih sila (eng. Atomic Force Microscope).

Masivni (balk) materijali su okarakterisani sastavom, rastvorljivošću, tačkom topljenja, tačkom ključanja, pH vrijednošću itd., dok su nanomaterijali okarakterisani veličinom i oblikom površina, površinskim naponom, veličinom pora, itd.

Specifične električne, magnetne i optičke osobine dovele su do velikog interesovanja za ove materijale. Osobine nanomaterijala se razlikuju od osobina voluminoznih (balk) materijala istog hemijskog sastava, a osim od sastava, one zavise i od načina sinteze i veličine zrna.

Otkrića u oblasti nanotehnologije imala su veliki uticaj na području elektronike, gdje je kroz minijaturizaciju komponenti omogućena proizvodnja savremenih elektronskih uređaja visokih performansi. Potrebno je naglasiti da je nanotehnologija dala veliki doprinos i razvoju fizike, hemije, biomedicine, industrije hrane i tekstila, poljoprivrede, kao i mnogim drugim sferama privrede.

Posebno zanimljivu grupu nanočestičnih materijala predstavljaju spinelni feriti koji imaju niz jedinstvenih električnih i magnetnih osobina. To su veoma atraktivni materijali zbog mogućnosti primjene za proizvodnju katalizatora, osjetljivih senzora vlage i gasova, digitalnih uređaja za skladištenje podataka, uređaja za magnetno hlađenje, komponenti elektronskih kola, i dr. Spinelni feriti predstavljaju idealne magnetne sisteme za proučavanje superparamagnetnih osobina na atomskom nivou. Velika prednost proizilazi iz činjenice da odabir hemijskog sastava i načina sinteze ovih nanomaterijala dovodi do stvaranja sistema sa željenim magnetnim osobinama.

Predmet istraživanja i rezultati ovog rada vezani su za strukturne osobine nikl ferita dopiranog itrijumom, $NiFe_{2-x}Y_xO_4$, (x = 0.2, 0.3). Kao što se iz prethodne hemijske formule može vidjeti, dopiranje itrijumom je izvedeno na račun smanjenja koncentracije gvožđa u oba slučaja. Feritni prahovi su dobijeni metodom koprecipitacije.

U drugoj glavi rada rečeno je nešto više o samom pojmu nanomaterijala, njihovoj klasifikaciji na osnovu dimenzionalnosti, metodama dobijanja, kao i njihovoj primjeni.

Treća glava govori o karakteristikama i značaju spinelnih ferita, te njihovoj karakterističnoj strukturi (poglavlje 3.1.). Katjonska raspodjela u spinelima, kao i faktori koji utiču na tu raspodjelu opisani su u potpoglavljima 3.1.1. i 3.1.2.

Četvrta glava je posvećena predmetu ovog istraživanja – nikl feritu, konkretno njegovoj strukturi i značaju, te samoj sintezi nanočestičnog nikl ferita dopiranog itrijumom.

U petoj glavi objašnjene su dvije metode strukturne karakterizacije materijala koje su korištene u ovom radu – rendgenostrukturna analiza i Ramanska spektroskopija, te su u ovoj glavi takođe predstavljeni i dobijeni rezultati.

Šesta glava predstavlja zaključak koji proizilazi iz dobijenih i obrađenih rezultata u ovom radu, dok je u sedmoj glavi navedena korištena literatura.

2. NANOMATERIJALI

2.1. Pojam nanomaterijala i njihova klasifikacija

Prirodno se nameće pitanje: "Šta su to nanostrukturni materijali (NSM)?". Postoji nekoliko definicija, ali najčešće se govori o materijalima čija je bar jedna dimenzija ≤ 100 nm . To su materijali koji su djelimično ili u cjelosti sastavljeni od strukturnih elemenata (čestice, zrna, kristaliti, vlakna, šipke, slojevi). Sama riječ "*nano*" vodi porijeklo od grčke riječi "*nanos*", koja u prevodu na naš jezik znači *patuljak*. Takođe, riječ "nano" se koristi kao prefiks koji označava milijarditi dio cjeline (10⁻⁹ dio cjeline).

Prvu klasifikaciju nanostrukturnih materijala na osnovu njihove dimenzionalnosti dao je Glajter 1995. godine (Herbert Gleiter, 1938-), ali ona je bila nepotpuna jer nula- i jednodimenzione strukture, kao što su fulereni i nanotube, nisu uzete u razmatranje. Bolju verziju dali su Pokropivni (Vladimir Pokropivny, 1949-) i Skorokhod (Valeriy Skorokhod) u kojoj su bili sadržani 0D, 1D, 2D i 3D nanostrukturni materijali. Osnovni tipovi NSM-a zasnovani na dimenzijama njihovih strukturnih elemenata su: nultidimenzionalni (0D), jednodimenzionalni (1D), dvodimenzionalni (2D) i trodimenzionalni (3D) NSM [4].

Nultidimenzioni NSM uključuju nanosfere i nanoklastere, tj. materijale u kojima su nanočestice izolovane jedne od drugih. Dužina, visina i širina su u nanometarskom režimu (< 100*nm*). U jednodimenzione NSM-e spadaju nanovlakna (tube i žice) sa dužinom vlakna od 100 *nm* do desetina mikrometara, dok širina i visina ostaju u nanometarskom režimu. Dvodimenzioni NSM su nanofilmovi (premazi) debljine nanometra. Trodimenzionalni NSM uključuju prahove, vlaknaste, višeslojne i polikristalne materijale u kojima su 0D, 1D i 2D strukturni elementi međusobno povezani (slika 2.1).



Slika 2.1: Klasifikacija nanostrukturnih materijala prema dimenzionalnosti. Slika je preuzeta sa sajta [5].

2.2. Metode dobijanja nanostrukturnih materijala

Nanomaterijali i/ili nanočestice danas imaju veoma širok spektar primjene: sadržani su u mnogim proizvodima i koriste se u raznim tehnologijama. Većina nanoproizvoda koji se dobijaju industrijski su nanočestice, a one takođe mogu biti i nusprodukti pri proizvodnji drugih materijala. Potrebno je spomenuti da je u velikom broju slučajeva neophodan precizno definisan uzak raspon veličina čestica (monodisperzitet). Za dobijanje različitih nanočestica, prevlaka, disperzija ili kompozita koriste se specifični postupci sinteze. Veličina čestica, hemijski sastav, kristalnost i oblik mogu se kontrolisati temperaturom, pH vrijednošću, koncentracijom, hemijskim sastavom polaznih supstanci, površinskim modifikacijama i kontrolom procesa [6].

Uopšteno gledano, nanostrukturni materijali se mogu dobiti na dva osnovna načina (slika 2.2):

- a) metodom *"top-down"* ("odozgo na dole") koja se bazira na usitnjavanju krupnih zrna osnovnog materijala, ili
- b) metodom *"bottom-up"* ("odozdo na gore") gdje se strukture grade hemijskim procesima polazeći od atoma ili primarnih čestica .

Odabir odgovarajuće metode zavisi od hemijskog sastava, kao i od željenih osobina nanočestica.



Slika 2.2: Osnovni načini dobijanja nanomaterijala [3].

2.2.1. "Top-down" metode

U "top-down" metode, tj. metode dobijanja nanomaterijala iz čvrste faze spadaju mehaničko procesiranje i nanolitografija.

Mehaničko procesiranje

Mehaničko procesiranje obuhvata sljedeće procese: usitnjavanje, mljevenje i legiranje komadnih, balk uzoraka materijala. Uređaji koji se koriste pri mehaničkom procesiranju i dobijanju nanomaterijala iz čvrste faze su razne vrste mlinova: planetarni, vibracioni, atricioni ili horizontalni kuglični mlinovi. Krupno zrnasti materijal u praškastom obliku se usitnjava mehanički u rotirajućoj posudi sa kuglicama. Kuglice mogu biti čelične, volfram-karbidne ili keramičke. Proces mljevenja počinje pojavom elastičnih, te plastičnih deformacija materijala, pri čemu se formiraju defekti i dislokacije, nastaje lom čestica i fragmentacija sa konstantnim smanjenjem veličine čestica. Kao posljedicu ovih procesa, na kraju dobijamo nanozrnasti materijal, pri čemu ta zrna imaju različite veličine. Korištenje mlinova za drobljenje čestica daje praškaste proizvode sa širokom raspodjelom veličina čestica, a takođe ne dopušta ni potpunu kontrolu oblika čestica. Potrebno je naglasiti da prilikom procesa mljevenja može doći do hemijskih reakcija koje će uticati na osobine materijala, te se zbog toga proces mljevenja može svrstati u mehanohemijske metode [3,6,7].

Kod nanomaterijala dobijenih mehanohemijskim putem uobičajene veličine kristalita su 5-20 nm. Pomoću ove metode mogu se dobiti mnogi materijali. Najčešće se koristi za dobijanje neorganskih materijala i metala, ali ne i za dobijanje organskih materijala. Jednostavnost i niska cijena potrebne opreme predstavljaju osnovne prednosti ove metode. Nedostaci metode su sljedeći: pojava aglomeracije praha, široka raspodjela veličine dobijenih čestica, kontaminacija od strane opreme, ali i teže dobijanje čestica veoma male veličine [8].

• Metoda formiranja in situ

Metoda *in situ*, odnosno *na licu mjesta* uključuje procese litografije, vakuumskog taloženja (fizičkog i hemijskog naparavanja) i tehnologiju sprejnih premaza. Nanolitografija je oblik litografije ili fotograviranja koja se često koristi u elektronici. Litografija je proces prenosa šablona na reaktivni polimerni film koji se dalje koristi za repliciranje šablona na donji sloj tankog filma ili supstrata. Na istim principima se zasniva i nanolitografija, ali se u procesu proizvodnje dobijaju površine nanometarskih dimenzija. Postoji nekoliko različitih tehnologija graviranja nanomaterijala [3]:

- dip-pen nanolitografija ("umočiti pero"), koja koristi vrh mikroskopa atomskih sila (AFM) obložen tankim filmom složenih monoslojevitih molekula kao "pero" za nanograviranje;
- metoda nanootiska, koja radi na principu pečata;
- elektronski snopovi, X-zraci i laserski zraci u tzv. laserski fokusiranoj interferentnoj litografiji.

Treba napomenuti da se sve *in situ* metode, osim litografije, mogu svrstati i u metode sinteze iz gasne faze.

2.2.2. "Bottom-up" metode

"Bottom-up" metode se temelje na fizičko-hemijskim principima molekulske ili atomske samoorganizacije. Ovakav pristup proizvodi odabrane, složenije strukture od atoma ili molekula i omogućava bolju kontrolu veličine i oblika tih struktura [6]. U "bottom-up" metode spadaju sinteza iz gasne faze i sinteza iz tečne faze.

• Sinteza iz gasne faze

Procesi konverzije gasa u čvrstu fazu se koriste za proizvodnju tankih filmova, nanotuba, višeslojnih struktura, nanofilamenata ili nanočestica. Gasna faza polaznih supstanci (prekursora) se dobija u aerosol reaktorima. Prezasićenost (supersaturacija) gasne faze se postiže kondenzacijom (hlađenjem). Kada se proces dešava u struji kiseonika ili nekog drugog gasa, može postojati i međukorak gdje se gasno-faznim reakcijama dobijaju oksidi ili druga jedinjenja prekursora. Nukleusi nanočestica, koji su nastali u procesima homogene ili heterogene nukleacije, rastu kontrolisani procesima difuzije, površinskim reakcijama ili naknadnim rastom zrna i aglomeracijom (ukrupnjavanjem). Treba napomenuti da postoje dvije varijante ove metode, a to su: fizička depozicija pare (*Physical Vapor Deposition –* PVD) i hemijska depozicija pare (*Chemical Vapor Deposition –* CVD) [3].

PVD metoda podrazumijeva konverziju čvrstog materijala u gasnu fazu fizičkim procesima (npr. laserska ablacija⁴ ili pulsna laserska depozicija⁵ ili erozija u varnici i raspršivanje), hlađenje prezasićene pare i ponovno nanošenje na podlogu (supstrat).

CVD metoda podrazumijeva konverziju koja nastaje isparavanjem polaznih prekursorskih rastvora u reaktorima (plamenim, laserskim, toplotnim pećima, plazmi). Prezasićena para doprema se u reakcionu komoru na približnu temperaturu sredine, prelazi preko ili dolazi u kontakt sa zagrijanim supstratom, reaguje ili se razgrađuje formirajući čvrstu fazu i deponuje na podlogu.

Ove metode se odlikuju mogućnošću dobijanja finih, neaglomerisanih oksidnih i neoksidnih čestica, velike homogenosti i čistoće. Takođe, ovim metodama se minimalizuje kontaminacija same površine čestice, što je uobičajeni problem koji se javlja kod sinteze u tečnoj fazi [9].

⁴ Ablacija – proces uklanjanja površinskog sloja.

⁵ Ovaj proces podrazumijeva da je kratki nanosekundni laserski puls fokusiran na površinu balk mete.

• Sinteza iz tečne faze

Metode dobijanja nanomaterijala iz tečne faze se zasnivaju na hemijskim reakcijama u rastvaračima koje dovode do formiranja koloida⁶ i omogućavaju miješanje polaznih komponenti na molekulskom nivou i dobru kontrolu morfologije nastalih nanočestica. U ove metode spadaju hemijska koprecipitacija (metod istovremenog taloženja), sol-gel sinteza, hidrotermalna metoda, itd [3].

Koprecipitaciona metoda se zasniva na korištenju rastvora u kojima su joni dispergovani na atomskom nivou. Da bi se dobila homogena smješa, dobijeni rastvori se miješaju pod kontrolisanom temperaturom i pritiskom, a precipitacijom iz ovakvih rastvora se dobija čvrst talog različitih jona u tačno definisanim odnosima. Kod ovog metoda, međutim, teško je obezbijediti postizanje željene stehiometrije.

Sol-gel sinteza podrazumijeva hidrolizu i kondenzaciju metal-alkoksida⁷. Finalni proizvod koji se dobija je gel. Sol-gel sinteza je uslovljena kako internim parametrima (osobine metalnog jona i alkoksidne grupe), tako i eksternim parametrima (molekulski udio vode u hidrolizi, vrsta rastvarača, pH vrijednost, temperatura, izbor komponenti koje katališu proces,itd.). Promjenom ovih parametara može se dobiti gel unaprijed određene strukture i osobina.

Prednost ovih hemijskih procesa je dobijanje značajne količine organskih i neorganskih materijala, kao i pojedinih metala, uz korištenje relativno pristupačne opreme. Takođe, u ovim hemijskim procesima je moguće precizno kontrolisati raspodjelu veličina čestica. Nedostatak ovih procesa je dobijanje sintetisanog materijala čija stehiometrija, po pravilu, odstupa od željene [8].

Hidrotermalna sinteza je postupak direktnog formiranja nehidratisanih jednokomponentnih i kompleksnih oksidnih keramičkih prahova⁸ željenih karakteristika. Sinteza se sastoji u tome što se polazne suspenzije, ili u nekim slučajevima homogeni rastvori, izlažu dejstvu visoke temperature (obično do 400°C) i pritisku (do 100 MPa), koji znatno utiču na kinetiku faznih transformacija i preko procesa rastvaranja i ponovnog formiranja čvrste faze omogućavaju dobijanje nehidratisanih oksidnih čestica. Važna prednost hidrotermalnog postupka je što se kao prekursori mogu koristiti jeftini oksidi, hidroksidi, karbonati, hloridi i nitrati. Kao glavni nedostatak se smatra dobijanje samo oksidnih prahova [8,9].

⁶ Dispergovana supstanca koja je prelazni oblik između homogenih i heterogenih smješa i sačinjavaju je komponente koje mogu biti u jednom, dva ili više različitih faznih oblika.

 $^{^{7}}$ Metal-alkoksidi su hemijska jedinjenja čija je opšta formula M(OR)_x, gdje M označava metalni jon, a –OR alkoksidnu grupu, tj. konjugovanu alkoholnu bazu nastalu uklanjanjem protona iz hidroksilne grupe odgovarajućeg alkohola.

⁸ Nehidratisani oksidi u svojoj strukturi ne sadrže vezanu vodu.

2.3. Primjena nanomaterijala

Nanomaterijali se odlikuju veoma specifičnim karakteristikama koje su posljedica malih dimenzija njihovih konstituenata,tj. nanočestica. Nerijetko se dešava da balk materijali i njihove nanoverzije imaju potpuno različite osobine usljed smanjenja dimenzija konstituenata, što predstavlja veoma zanimljivu i korisnu pojavu koja fascinira naučnike. Tako na primjer tačka topljenja čestica zlata opada sa veličinom čestica ispod 5 nm, inertni materijali poput platine postaju katalizatori, stabilni materijali poput aluminijuma postaju zapaljivi, a izolatori postaju provodnici kao u slučaju silikona. Može se zaključiti da nanomaterijali pokazuju zanimljiva fizička i mehanička svojstva: mogu imati poboljšana mehanička svojstva, veći toplotni kapacitet i električnu otpornost u odnosu na klasične materijale. Upravo iz tog razloga, nanomaterijali su našli široku primjenu u mnogim oblastima nauke, tehnologije, industrije, itd.

Svjesna primjena nanomaterijala u nauci i tehnologiji je relativno kratkog vijeka jer naučnici prije nisu imali tehnologiju kojom bi detektovali i kojom bi manipulisali sa tako malim veličinama, dok nesvjesna primjena nanomaterijala datira nekoliko hiljada godina unazad u vrijeme kada su naši preci počeli koristiti prve materijale. Naime, iako nanotehnologiju smatramo modernog naukom, ona ima svoju dugu istoriju [10].

Istraživanja su pokazala da se renesansno grnčarstvo zasnivalo na nanotehnologiji: glazura na keramici iz doba italijanske i srednjovjekovne renesanse sadrži metalne nanočestice koje su raspršene u sklopu staklene matrice keramičke glazure [10]. Metalne nanočestice su korištene da bi se osigurala najznačajnija tehnika renesansnog grnčarstva – sjaj. Sjaj je dobijen nanošenjem tankog sloja kristala bakra i srebra na površinu prethodno glazirane i dekorisane keramike pri temperaturi od oko 600°C.

Najraniji primjer korištenja nanotehnologije u praktične svrhe datira prije više od 4 000 godina u drevnom Egiptu kada se crna boja koristila za praktički trajno bojenje kose. Savremena istraživanja su pokazala da se u kosi nalazi nanogalenit koji je ustvari nastao reakcijom olovnog oksida i sumpora iz aminokiselina prisutnih u keratinu – glavnom sastojku kose [10].

Postoje i brojni drugi primjeri korištenja nanomaterijala u prošlosti: izrada posuđa otpornog na jako visoke temperature, kao i izrada oružja velike tvrdoće [10].

Kao što je već rečeno, nanotehnologija se danas koristi u raznim granama industrije:

- Energetika [11,12]
- ✤ Medicina [13,14,15,16,17]
- ✤ Autoindustrija [18]
- Prehrambena industrija [19,20]
- Tekstilna industrija [21]
- ✤ Vojna industrija [22]

- ✤ Farmaceutska industrija [13,14,15,16,17]
- ✤ Građevina [23,24]
- Informatička tehnologija i elektronika [25]
- ✤ Očuvanje okoliša [26]
- Razni potrošački proizvodi (kozmetika, optika, poljoprivreda) [19,27,28]

Koristeći nanotehnologiju, moguće je dobiti nove, jače, lakše i jeftinije materijale, moguće je povećanje nutricionističke vrijednosti hrane, usporavanje procesa starenja, efikasnije

liječenje i dijagnoza bolesti, pročišćavanje vode i zraka, i dr. Preciznost, učinkovitost, smanjenje otpada i proizvodnja materijala sa posebnom namjenom glavne su odlike nanotehnologije. Njena najveća prednost i fascinantna osobina je ujedno i njena najveća mana, tj. opasnost, a to je veličina čestica kojima se bavi [29].

3. SPINELNI FERITI – KARAKTERISTIKE I PRIMJENA

U sklopu materijala sa magnetnim svojstvima, feriti su veoma važna grupa magnetnih materijala koja ima sve veću primjenu. Oni predstavljaju klasu neorganskih materijala koji u svom sastavu kao glavne komponente sadrže okside gvožđa (magnetit Fe_3O_4 ili hematit Fe_2O_3). Pored oksida gvožđa, kao glavne komponente, feriti sadrže i metalne okside. Magnetit, prirodni mineral, je tipičan predstavnik ove klase. Prema kristalnoj strukturi koju posjeduju, mogu se podijeliti u nekoliko grupa, a to su: spineli, perovskiti, garnets i heksaferiti [30]. Sve navedene vrste ferita imaju jedinstvenu kristalnu strukturu i različit skup magnetnih svojstava, te su iz tog razloga sve vrste komercijalno važne.

Ovaj rad će se u osnovi baviti spinelnim feritima, jer sam nikl-ferit spada u grupu spinelnih ferita, te ćemo se u nastavku bazirati isključivo na ovu grupu.

Spinelni feriti predstavljaju klasu izostrukturnih jedinjenja koja posjeduje karakterističnu spinelnu strukturu o kojoj će nešto više biti rečeno u nastavku rada. Spinelni feriti se mogu predstaviti opštom formulom⁹ Me_xFe_{3-x}O₄, gdje se Me odnosi na element iz grupe prelaznih metala¹⁰. U balk formi, ova grupa ferita predstavlja polikristalne keramičke materijale sa izraženom hemijskom i termičkom stabilnošću.

Značajno svojstvo spinelnih ferita je njihova velika električna otpornost, reda 10⁷ [31], za koju je utvrđeno da je vrlo visoka u poređenju sa otpornošću pojedinog metalnog oksida prisutnog u feritu. Zbog velikog električnog otpora, imaju male vrtložne struje i dielektrične gubitke, jer su ovi gubici obrnuto proporcionalni električnom otporu. Po temperaturnoj zavisnosti provodnosti, mogu se svrstati u poluprovodnike, dok pri standardnim uslovima najčešće ispoljavaju feromagnetne osobine.

Važna električna i magnetna svojstva ferita zavise od nekoliko parametara kao što su način pripreme, parametri i uslovi sinteze, priroda, vrsta i količina dodataka. Postoji nekoliko metoda dobijanja ferita koje se mogu svrstati u standardnu keramičku tehniku ili u tzv. vlažne hemijske tehnike. Vlažne hemijske metode uključuju hemijsku koprecipitaciju, sol-gel auto-sagorijevanje, mikroemulziju, hidrotermalnu metodu, sušenje raspršivanjem, itd [31]. Feriti u nanokristalnom obliku mogu se lako sintetisati vlažnim hemijskim postupcima. Veličina čestica dobijena tim metodama je od nekoliko nanometara do 30-40 nm. Pripremljeni nanoferiti se karakterišu različitim tehnikama kao što su difrakcija rendgenskih zraka (XRD), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), transmisioni elektronski mikroskop (TEM), itd. Usljed velike površine i kvantnog ograničenja, ustanovljeno je da su strukturne, električne, magnetne, optičke, itd. osobine nanoferita superiornije u poređenju sa odgovarajućim balk feritima. U

⁹ Formula se odnosi na spinelne ferite koji pored *Fe* sadrže još samo jedan metal. Ako su pored *Fe* prisutna još dva metala (Me_1 i Me_2), formula se piše u obliku $Me_{1x}Me_{2y}Fe_{3-x-y}0_4$.

¹⁰ Prelazni metali se nalaze između IIa i IIIa grupe periodnog sistema elemenata.

feritima, katjoni se raspoređuju na dostupne intersticijske položaje, te je znanje o raspodjeli katjona u feritu ključno za razumjevanje njihovih fizičkih, magnetnih i električnih svojstava. Kontrola raspodjele katjona i mikrostruktura pružaju način za dobijanje željenih fizičkih svojstava koja su veoma korisna u raznim područjima tehnologije.

Kombinacija magnetnih i električnih svojstava spinelnih ferita je dovela do njihove značajne tehnološke primjene [32], posebice u elektronici i telekomunikacijama. Koriste se u izradi radio frekventnih kola, visoko kvalitetnih filtera signala, antena, transformatorskih jezgara, memorijskih uređaja za skladištenje podataka, uređaja za magnetno hlađenje, optičkih izolatora, optičkih prekidača, itd. U sastavu kompozitnog materijala, mogu se koristiti u industriji proizvodnje aluminijuma. Korištenjem posebnih metoda sinteze, mogu se pomiješati sa gumom, te tada daju kompozite koji se koriste u slučajevima kada je elastičnost neophodna.

Potrebno je napomenuti da postoje dva tipa ferita – meki feriti i čvrsti feriti. Meki feriti predstavljaju klasu magnetnih materijala koji se koriste kao jezgro transformatora uglavnom za televiziju, telekomunikacije, računarske, medicinske i druge industrijske elektronske sisteme. Tvrdi feriti se koriste za trajne magnete uglavnom u glasnim zvučnicima i mikromotorima.

Neke od glavnih primjena spinelnih ferita su sažete u nastavku [31]:

• *Magnetni oklop* – razvijena je specijalna boja koja sadrži ferite i kojom se premazuju podmornice, pri čemu te podmornice postaju nevidljive za radare.

• *Zavojnice* – feriti se prvenstveno koriste kao induktivne komponente u velikom broju elektroničkih strujnih kola kao što su pojačala niskog šuma, filteri, oscilatori kontrolisanog napona, itd.

• *Kontrola zagađenja* – u Japanu postoji nekoliko postrojenja koja koriste taloženje prekursora ferita da bi izbacili određene zagađivače, kao što je npr. živa koja se javlja u otpadnim vodama. Proizvedeni feriti se zatim, pomoću magneta, mogu odvojiti zajedno sa zagađivačima.

• *Biomedicinska primjena* – magnetne nanočestice se mogu koristiti u medicinske svrhe kod snimanja magnetnom rezonancom, za transport lijekova i kontrolisano isporučivanje, za suzbijanje hipertermije u terapijama liječenja kancera, za poboljšanje MRI kontrasta, itd.

• *Napajanje* – dominantna je upotreba ferita kao izvora napajanja velikog broja uređaja kao što su računala, sve vrste perifernih uređaja, TV i video sistema, te sve vrste malih i srednjih instrumenata.

• *Feritne elektrode* – zbog visoke otpornosti na koroziju, feriti sa odgovarajućom provodljivošću su korišteni kao elektrode u procesima kao što je npr. hromiranje.

• *Katalizatori* – feritne nanočestice se mogu koristiti kao katalizatori u hemijskim reakcijama za povećanje brzine reakcije. Ovi feriti se uglavnom dobijaju metodom koprecipitacije na niskim temperaturama.

• *Magnetni senzori* – koristeći ferite koji posjeduju oštru i određenu Kirijevu tačku mogu se napraviti magnetni senzori za regulaciju temperature. Senzori položaja i rotacioni senzori su takođe napravljeni pomoću ferita.

• *Visoke frekvencije* – sve je veća potražnja magnetnih materijala za visokofrekventne aplikacije poput telekomunikacionih i radarskih sistema, jer mikrotalasna tehnologija zahtijeva veće frekvencije i opseg do 100 GHz.

3.1. Spinelna struktura

Tipični predstavnici ovih jedinjenja su spinel (MgAl₂O₄), po kome je cijela klasa i imenovana, zatim magnetit (Fe₃O₄), jakobsit (MnFe₂O₄) i hromit ((Fe·Mg)Cr₂O₄). Karakteristike navedenih jedinjenja su poznata od 1915. godine, kada su riješene strukture magnetita i spinela. Poznavanje strukture spinelnih ferita je od suštinske važnosti za razumjevanje fizičkih osobina ovih materijala.

Spinelna struktura podrazumijeva površinski centriranu kubnu (*eng.* Face Centered Cubic – FCC) strukturu ispunjenu anjonima kiseonika (O²⁻) i katjonima metala koji strukturu čine električno neutralnom [32]. Anjoni kiseonika se raspoređuju na većim međusobnim rastojanjima u odnosu na rastojanja koja bi imali u hipotetičkoj FCC strukturi, koju bi samostalno obrazovali. Potrebno je naglasiti da ova rastojanja zavise od više faktora, prije svega od vrste i valentnog stanja metalnih katjona koji ulaze u sastav materijala. Metalni katjoni se raspoređuju u šupljinama između anjona kiseonika.

U FCC strukturi postoje dvije vrste šupljina – tetraedarske i oktaedarske. Šupljine su dobile naziv po geometrijskim tijelima čija tjemena se u ovom slučaju poklapaju sa centrima O²⁻ jona, koji svojim položajem obrazuju šupljinu (slika 3.1).



Slika 3.1: Položaj jedne oktaedarske i jedne tetraedarske šupljine u elementarnoj ćeliji FCC strukture. Sfere označavaju O²⁻ jone, a metalni katjoni, koji nisu prikazani, se raspoređuju u geometrijskim centrima šupljina [32].

Korištenjem jednostavnih geometrijskih razmatranja, može se pokazati da jednoj elementarnoj ćeliji FCC strukture pripada 4 O^{2-} jona¹¹, 4 oktaedarske i 8 tetraedarskih šupljina. Koristeći uslov električne neutralnosti strukture, dolazi se do zaključka da je svaki O^{2-} jon kompenzovan sa 3/4 katjona (u osnovnoj formuli figurišu 3 katjona i 4 anjona). Svaki katjon u tetraedarskoj šupljini je okružen sa 4 O^{2-} jona, a katjone u oktaedarskim šupljinama okružuje 6 O^{2-} jona. Ako se sa *a* i *b* obilježe brojevi katjona, po jednom O^{2-} jonu, u tetraedarskim i oktaedarskim šupljinama, respektivno, električna neutralnost strukture daje sljedeću relaciju [32]:

$$\frac{a}{4} + \frac{b}{6} = \frac{3}{4} \tag{1}$$

Ako uzmemo da su *a* i *b* prirodni brojevi, gornja relacija daje dva rješenja: $a_1 = 1, b_1 = 3$ i $a_2 = 3, b_2 = 0$. Katjoni, zbog međusobnog odbijanja, teže konfiguraciji u kojoj se nalaze na najvećim međusobnim rastojanjima, te se nameće zaključak da je energetski povoljnije rješenje (a, b) = (1,3). Drugo rješenje se odbacuje i zbog toga se isključuje popunjavanje oktaedarskih šupljina. Dakle, na svaki O²⁻ jon dolazi jedan katjon u tetraedarskoj i tri katjona u oktaedarskim šupljinama. Pošto je svaki O²⁻ jon okružen sa 8 tetraedarskih i 6 oktaedarskih šupljina, dobija se rezultat po kome u idealnoj spinelnoj strukturi katjoni popunjavaju 1/8 tetraedarskih i 1/2 oktaedarskih šupljina [32].

U opštem slučaju, struktura spinela se može prikazati kao AB₂O₄, gdje:

- ✤ A predstavlja dvovalentne katjone koji se nalaze u tetraedarskim položajima,
- ✤ B predstavlja trovalentne katjone koji se nalaze u oktaedarskim položajima,
- O predstavlja dvovalentne anjone kiseonika koji se nalaze u tjemenima tetraedara, tj. oktaedara.

Ovakva formula je u skladu sa zaključcima dobijenim u prethodnom pasusu, međutim ona ne odgovara sastavu elementarne ćelije spinelne strukture. Ispostavlja se da elementarna ćelija (slika 3.2) mora sadržati minimum 8 AB₂O₄ jedinica kako bi na taj način bio ispunjen zahtjev po kome ona repeticijom može generisati periodičnu strukturu [32]. Jasniji prikaz geometrijskih odnosa koji važe u elementarnoj ćeliji spinelne strukture dat je na slici 3.3.

¹¹ Broj atoma, u ovom slučaju jona, koji pripadaju FCC rešetki je 4 (8 atoma/jona po rogljevima sa po 1/8 i 6 atoma/jona na stranicama kuba sa po 1/2).



Slika 3.2: Prikaz elementarne ćelije minerala spinela. Ona se sastoji od 32 O²⁻ jona, 8 Mg²⁺ i 16 Al³⁺ jona, odnosno 8 MgAl₂O₄ motiva. Položaje A i B zauzimaju Mg²⁺ i Al³⁺ joni, respektivno [32].



Slika 3.3: Šematski prikaz normalne spinelne strukture. Na A i B položajima se nalaze dvovalentni i trovalentni joni, respektivno. Struktura se može generisati pomoću dva različita tipa kubnih oktanata. Oktanti istog tipa imaju zajedničku ivicu, a oktanti različitog tipa imaju zajedničku stranu. Jednu elementarnu ćeliju spinelne strukture čini 8 kubnih oktanata, koji su raspoređeni na način prikazan u donjem desnom uglu slike [8].

Drugim riječima, ukupan broj molekula u jednoj elementarnoj ćeliji je 8, što znači da jedinična ćelija sadrži 32 anjona¹² koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine. Od toga je 8 tetraedarskih mjesta zauzeto A katjonima¹³, a 16 oktaedarskih mjesta B katjonima¹⁴ [8]. Koordinate atoma unutar elementarne ćelije su:

***** 8a:
$$\left(0\ 0\ 0; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right)$$
***** 16d: $\left(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8}; \frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}\right)$
***** 32e: $\left(u\ u\ u; \frac{1}{4} - u\ \frac{1}{4} - u\ \frac{1}{4} + u; \frac{3}{4} - u\ \frac{3}{4} + u\ \frac{1}{4} + u; \frac{1}{2} + u\ -u\ \frac{1}{2} - u; -u\$

Za idealnu spinelnu strukturu, parametar položaja kiseonika u iznosi 3/8, ali u realnom slučaju ovaj parametar je nešto veći.

3.1.1. Katjonska raspodjela u spinelima

Katjonska raspodjela u spinelima podrazumijeva raspodjelu katjona u tetraedarskim (A) i oktaedarskim (B) položajima. U zavisnosti od načina na koji su se katjoni rasporedili zavisiće mnoge fizičke veličine spinela, te je poznavanje raspodjele od velikog značaja. Opšta formula spinela se može predstaviti sljedećim izrazom:

$$\left(A_{1-\delta}^{2+}B_{\delta}^{3+}\right)\left[A_{\delta}^{2+}B_{2-\delta}^{3+}\right]O_{4}^{2-} \tag{2}$$

gdje mala zagrada označava tetraedarska A mjesta, srednja zagrada oktaedarska B mjesta, a δ se odnosi na stepen inverzije, tj. pokazuje koji dio tetraedarskih mjesta A je zauzet od strane B katjona. Ovaj parametar ustvari određuje udio trovalentnih katjona u A položajima i njegova vrijednost se kreće u intervalu $0 \le \delta \le 1$ [32]. U zavisnosti od vrijednosti δ , razlikujemo sljedeće slučajeve [8]:

♦ δ = 0, normalna spinelna struktura. U ovom slučaju, svi katjoni A zauzimaju tetraedarske položaje, a svi katjoni B oktaedarske položaje. Formula jedinjenja je tada AB_2O_4 .

¹² Anjoni, tj. joni kiseonika, zauzimaju "ključne" tačke FCC rešetke, a kako je broj atoma/jona koji pripadaju ovoj rešetki 4 (8 atoma/jona po rogljevima sa po 1/8 i 6 atoma/jona na stranicama kuba sa po 1/2), ukupan broj jona kiseonika u jediničnoj ćeliji spinela je 4x8=32 (jer u jednoj jediničnoj ćeliji spinela imamo 8 FCC rešetki).

¹³ Dvovalentni A katjoni zauzimaju 1/8 tetraedarskih mjesta u idealnoj spinelnoj strukturi. Kako je broj tetraedarskih mjesta po jednoj elementarnoj ćeliji FCC strukture 8, broj dvovalentnih A katjona u jediničnoj ćeliji spinela je $8x(1/8 \times 8)=8$.

¹⁴ Trovalentni B katjoni zauzimaju 1/2 oktaedarskih mjesta u idealnoj spinelnoj strukturi. Kako je broj oktaedarskih mjesta po jednoj elementarnoj ćeliji FCC strukture 4, broj trovalentnih B katjona u jediničnoj ćeliji spinela je 8x(1/2 x 4)=16.

- * $\delta = 1$, inverzna spinelna struktura. Tetraedarski položaji su ispunjeni isključivo B katjonima, a oktaedarski položaji sadrže jednak broj A i B katjona. Formula jedinjenja u ovom slučaju je *B*(*AB*)*O*₄.
- * $\delta = \frac{1}{3}$, mješovita spinelna struktura. Raspodjela katjona je između normalne i inverzne strukture. Preciznije, udio B katjona u tetraedarskim i oktaedarskim položajima je isti i iznosi 2/3.

3.1.2. Faktori koji utiču na katjonsku raspodjelu

Mnogi faktori utiču na katjonsku raspodjelu, odnosno vrijednost stepena inverzije δ , u spinelnoj strukturi određenog ferita. Prije svega, ova raspodjela zavisi od jona koji izgrađuju spinel. Ravnotežna katjonska raspodjela je određena minimalizacijom ukupne energije kristalne rešetke. Ona se sastoji iz više članova, od kojih su najznačajniji Kulonova energija (Charles-Augustin de Coulomb, 1736-1806), Bornova energija (Max Born, 1882-1970) i energija raspodjele različitih katjona u jednoj podrešetki. Ovi faktori zavise od parametra rešetke (*a*), parametra položaja atoma kiseonika (*u*) i same katjonske raspodjele [8].

Kvantitativna relacija između energijskih članova i pomenute tri varijable nije moguća. Jedini energijski član koji može biti tako izračunat je Kulonova energija naelektrisanih jona (Madelungova energija):

$$V_C = -A_M \frac{e^2}{a} \tag{3}$$

U prethodnoj relaciji, *a* je parametar rešetke, *e* je naelektrisanje elektrona, a A_M je Madelungova konstanta (Erwin Madelung, 1881-1972). Madelungova konstanta direktno zavisi od parametra položaja atoma kiseonika i raspodjele naelektrisanja između tetraedarskih i oktaedarskih položaja [33].

Kulonova energija je najvažnija za raspodjelu katjona između tetraedarskih i oktaedarskih položaja. U nekim slučajevima i drugi energijski članovi postaju važni. Drugi član koji se razmatra je Bornova energija, za čije se izračunavanje polazi od geometrijskih razmatranja. Treći energijski član koji se razmatra je energija raspodjele različitih katjona u jednoj podrešetki. Ovaj član uvijek postoji jer u svim slučajevima postoji kratkodometno uređenje, bez obzira što superstrukture nisu uočene. Na osnovu energijskih članova mogu se dati neki zaključci o katjonskoj raspodjeli. Ali, energije su često slične za različite (moguće) raspodjele, te se tada razmatraju drugi faktori koji su značajni za raspodjelu.

Jedan od tih faktora je anjonska polarizacija koja zavisi od valentnosti katjona u tetraedarskim i oktaedarskim položajima i značajna je ukoliko je razlika naelektrisanja katjona veća. Polarizaciona energija je posljedica deformacije sfernih elektronskih oblaka jona kiseonika u lokalnom kristalnom polju. Ako je polarizacija velika, doćiće do jačeg vezivanja katjona i anjona, što uslovljava dodatnu stabilizaciju.

Treba spomenuti da su na niskim temperaturama najstabilnije uređene strukture sa ekstremnim vrijednostima δ (normalni i inverzni spinel). Sa porastom temperature javlja se narušavanje uređenja, tj. dolazi do nastanka mješovite spinelne strukture. Takođe, katjonska raspodjela zavisi od morfologije materijala, odnosno parametar δ će imati različite vrijednosti kod voluminoznih balk uzoraka i nanomaterijala istog sastava. U slučaju nanomaterijala, metoda njihove sinteze utiče na katjonsku raspodjelu.

Katjonska raspodjela se određuje iz difrakcije X-zraka i neutrona, mjerenjem magnetne susceptibilnosti, refleksionih spektara, mjerenjem spontane magnetizacije, itd.

4. NIKL FERIT DOPIRAN ITRIJUMOM – STRUKTURA I ZNAČAJ

Kao posljedica raznolikih potreba u mikrotalasnom inženjeringu i elektronici, razvijeno je mnogo različitih ferita. Nanočestice ferita, opšte formule MFe₂O₄, gdje M predstavlja element iz grupe prelaznih metala (npr. Ni, Co, Mn, Zn, itd.), vrlo su značajne jer imaju veliku mogućnost praktične primjene (pogledati Glavu 3). Među mnogim feritima, nikl ferit kao nanomaterijal je jedna od najčešće korištenih sirovina za izradu elektronskih komponenti zbog niza izvanrednih fizičkih i hemijskih svojstava koja su posljedica upravo smanjivanja veličine zrna na nanoskalu. Sa stanovišta osnovnih fizičkih karakteristika, nikl ferit posjeduje nisku tačku topljenja, veliku specifičnu toplotu i veliki koeficijent ekspanzije. Takođe, posjeduje nisku temperaturu magnetnog prelaza, nisku koercitivnost, veliku električnu otpornost, male vrtložne struje i veliku elektrohemijsku stabilnost [34]. Zahvaljujući ovome, nikl ferit je našao primjenu kao sastavni dio fotoelektričnih uređaja, katalizatora, senzora i nanouređaja.

Nikl ferit posjeduje inverznu spinelnu strukturu (slika 4.1 (b)). To podrazumijeva da su tetraedarski položaji ispunjeni isključivo B katjonima, odnosno u ovom slučaju Fe³⁺ jonima, dok se u oktaedarskim položajima nalaze A i B katjoni, odnosno Ni²⁺ i Fe³⁺ joni u slučaju nikl ferita. Potrebno je istaći da se polovina oktaedarskih mjesta popunjava sa Ni²⁺ jonima, a druga polovina položaja sa Fe³⁺ jonima.



Slika 4.1: Kristalne strukture spinelnih ferita: a) normalni spinel, b) inverzni spinel. Slika preuzeta iz [35].

Ovaj meki magnetni materijal posjeduje dobra ferimagnetna svojstva koja su posljedica nekompenzovanih antiparalelnih magnetnih momenata¹⁵. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, ferimagnetici se ponašaju slično feromagneticima (histerezisna petlja), a uzimajući u obzir da posjeduju poluprovodnička svojstva, a zbog toga i male vrtložne struje, ovi materijali su veoma atraktivni za primjenu. Karakter magnetnog uređenja, a samim tim i magnetna svojstva ferita, uveliko zavise od mikrostrukture, odabira i načina raspodjele metalnih jona, ali i uslova sinteze.

Dopiranje raznim atomima je logičan izbor kada je u pitanju razvoj novih materijala sa ciljanim svojstvima. Nikl feriti dopirani određenim elementima, tj. atomima elemenata, su veoma zanimljivi u smislu velikog obima primjene u elektronici i industiji telekomunikacija. Utvrđeno je da se svojstva nikl ferita mogu učinkovito mijenjati zahvaljujući dopingu sa elementima rijetkih zemalja. Ovi elementi posjeduju 4f orbitalu koja je ekranizovana¹⁶ (zaklonjena) 5s i 5p orbitalama, a koja interaguje sa 3d elektronima koji pripadaju prelaznim metalima. Ugradnja elemenata rijetkih zemalja u strukturu spinela značajno utiče na električna i magnetna svojstva spinelnih jedinjenja. Doping ovim elementima je takođe zgodan zahvaljujući činjenici da njihovi joni imaju različite magnetne momente u rasponu od 0 do 10,5 µB [34]. Ova pojava stvara mogućnost za razvoj nanostrukturnih nikl ferita sa željenim fizičkim i hemijskim svojstvima.

Postoji mnogo primjera kako su korišteni različiti elementi rijetkih zemalja da bi se poboljšala svojstva nikl ferita. Said [36] je pokazao da se konstanta rešetke povećala nakon ubacivanja Gd³⁺ jona u strukturu nikl ferita, čime je došlo do promjene njegovih strukturnih i električnih osobina. Takođe, pokazalo se da otpornost nikl ferita raste za niže koncentracije gadolinijuma i obrnuto. Kan i koautori su, u radu [37], istraživali uticaj Tb³⁺ jona na strukturna i fizička svojstva nikl ferita. Na osnovu IR spektra su zaključili da se Tb³⁺ pri supstituciji smješta u oktaedarska mjesta. Konstanta rešetke se mijenja nelinearno, što se može pripisati veličini jona koji su prisutni i granici topljivosti terbijuma. Uzma i njegovi saradnici [38] su otkrili da se otpornost Ni-Zn ferita povećava za mali udio silicijuma. Hiti je ustanovio da dielektrična konstanta Ni-Mg ferita ima nenormalno visoke vrijednosti kada je on dopiran cinkom [39].

Itrijum (Y) se pokazao kao dobar izbor za poboljšanje fizičkih i hemijskih svojstava nikl ferita. Uticaj jona itrijuma na električne i dielektrične osobine nikl ferita istražili su Išak i njegov tim, te su ustanovili da se dielektrični gubici smanjuju, a otpornost povećava drastično od 10^6 do $10^8 \Omega cm$ sa povećanjem koncentracije itrijuma [40]. Ova studija je pokazala da supstitucija itrijuma u nikl feritu, na račun gvožđa, dovodi do poboljšanja njegovih strukturnih i transportnih svojstava. U radu [34], Jankov i koautori su takođe proučavali uticaj supstituisanih Y jona na strukturna, provodna i magnetna svojstva nikl ferita. Ispostavilo se da

¹⁵ Magnetni momenti katjona u tetraedarskim položajima su paralelni jedni u odnosu na drugi, kao i magnetni momenti katjona u oktaedarskim položajima. Između tetraedarskih i oktaedarskih položaja usmjerenost magnetnih momenata je antiparalelna, a kako je broj oktaedarskih položaja dvostruko veći od tetraedarskih položaja, ukupni magnetni moment spinova vodi ka feromagnetnom uređenju kristala.

¹⁶ Efekat ekranizovanja je pojava da unutrašnji elektroni formiraju ekran, odnosno tzv. paravan, do krajnjih elektrona smanjujući pri tome efektivni nuklearni naboj.

se zabranjena zona lagano smanjuje uvođenjem Y jona, što ide u prilog povećanoj provodljivosti. Ukupna magnetizacija se značajno smanjuje, što pokazuje da male količine Y jona mogu fino podesiti magnetna svojstva nikl ferita.



Slika 4.2: Strukture: a) čistog nikl ferita, b) nikl ferita dopiranog itrijumom. Slika preuzeta iz [34].

Na prethodnoj slici prikazane su strukture čistog nikl ferita i nikl ferita dopiranog itrijumom. Potrebno je naglasiti da je pri sintezi, u radu [34], ugrađena jako mala količina Y jona¹⁷ u strukturu nikl ferita, te je zato pretpostavljeno da je uticaj itrijuma na strukturu nikl ferita minimalan. Kao posljedica toga, modelovana je struktura nikl ferita dopiranog itrijumom na isti način kao u slučaju čistog nikl ferita, jednostavne kubne rešetke sa parametrom rešetke a = 8,39 Å. Uzimajući u obzir veliki jonski radijus itrijuma (1,04 Å), pretpostavljeno je da on može da zauzme samo oktaedarski položaj u rešetki. Stoga je nikl ferit dopiran itrijumom dobijen procesom supstitucije nasumično izabranog jona gvožđa koji zauzima oktaedarsko mjesto (slika 4.2). Ovaj model, gdje je samo jedan Y jon ugrađen u nikl ferit, odgovara uzorcima sa najmanjim količinama itrijuma koji su dobijeni u radu [34].

4.1. Sinteza nikl – ferita dopiranog itrijumom

Metoda koprecipitacije¹⁸ je klasičan i možda najjednostavniji način za sintezu nanočestica oksida gvožđa. U osnovi, ovaj postupak uključuje taloženje vodenih rastvora Fe^{2+} i Fe^{3+} soli (npr. nitrata, sulfata, hlorida) uz dodavanje baze (npr. *NaOH*). Veličina, morfologija

¹⁷ Količina Y jona koju su Jankov i njegov tim ugradili u strukturu nikl ferita je x =

^{0.0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30} (*NiFe*_{2-x}*Y*_x*O*₄).

¹⁸ Koprecipitacija ili sutaloženje je proces pri kome se inače topljiva supstanca izdvaja iz rastvora zajedno sa talogom prilikom taloženja.

i sastav pripremljenih čestica može se kontrolisati nizom eksperimentalnih parametara, kao što su vrsta prekursora, odnos prekursora, temperatura reakcije i pH vrijednost.

Nanoprah sastava $NiFe_{2-x}Y_xO_4$ (x = 0.2, 0.3) dobijen je metodom koprecipitacije, a kao prekursori su korištene nitratne soli nikla $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, $\ge 97\%$) i željeza $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, 99%), te itrijum oksid Y_2O_3 (Rare Earth Production Ltd., Engleska). Fe-nitrat, Ni-nitrat i Y-hlorid (dobijen rastvaranjem Y_2O_3 u HCl) su otopljeni u destilovanoj vodi, zagrijani na 80°C, a pH vrijednost rastvora je podešena na pH = 13 pomoću NaOH. Nakon jednog sata (1h) intenzivnog miješanja na 80°C, čestice su uklonjene iz disperzije centrifugiranjem i potom ispirane nekoliko puta destilovanom vodom do pH = 7. Nakon toga, uzorak je sušen na 120°C tokom 24h. Dobijeni nanočestični prah je podijeljen na dva dijela, te je jedan dio konačno kalcinisan (žaren) na 750°C, dok drugi dio nije kalcinisan.

5. METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija nanomaterijala podrazumijeva mjerenje fizičkih i hemijskih osobina individualnih nanostruktura, ali i njihovu strukturnu analizu na atomskom nivou. Činjenica je da osobine nanostrukturnih materijala jako zavise od njihovog oblika i veličine. Rezultati mjerenja pojedinih osobina na velikom uzorku sa relativno širokom distribucijom veličine zrna predstavljaju usrednjene vrijednosti i na osnovu njih se ne može dobiti jednoznačna veza između osobine i veličine zrna. Pri strukturnoj karakterizaciji moguće je koristiti više tehnika analize: rendgenostrukturna analiza (XRD), Ramanska spektroskopija, skenirajuća (SEM) i transmisiona (TEM) elektronska mikroskopija, mikroskopija atomskih sila (AFM), i dr.

5.1. Rendgenostrukturna analiza

Difrakcija rendgenskog zračenja na kristalografskim ravnima uzorka predstavlja osnovnu metodu dobijanja informacije o strukturi pomenutog uzorka. Koristeći ovu metodu, može se doći do saznanja o bitnim faktorima, kao što su fazni sastav, veličina, oblik i raspored kristalita, koordinate atoma u jediničnoj ćeliji, međuravanska rastojanja, uglovi između ravni, prisustvo nečistoća, itd. Svaka kristalna supstanca daje karakterističnu difrakcionu sliku na osnovu koje je moguće identifikovati tu supstancu. To ujedno predstavlja i prvi korak u analizi bilo kog materijala. Ako su u pitanju dovoljno veliki monokristali, onda razlike u boji, obliku, sjajnosti, providnosti, ali i drugim osobinama, mogu biti dovoljno očigledne da je identifikacija moguća već na prvi pogled. Ukoliko su u pitanju sitniji kristali, pri identifikaciji mogu pomoći lupa ili mikroskop. Svakako u ovom slučaju, najpouzdanija metoda za identifikaciju je metoda rendgenske difrakcije praha. Nanokristale karakteriše periodična prostorna uređenost strukturnih jedinica, kao i kod kristala, što nam omogućava da se korištenjem pojave difrakcije talasa na kristalnoj rešetki identifikuje struktura i odrede njeni osnovni parametri.

Difrakcija je fenomen skretanja talasnog fronta pri nailasku na prepreku ili otvor reda veličine talasne dužine upadnog talasa. Potreban uslov za difrakciju elektromagnetnog zračenja na kristalnoj rešetki je odgovarajuća talasna dužina, ali i dovoljna prodorna moć, da bi se obezbijedio intenzitet difrakcionih snopova koji omogućuje detekciju i odgovarajuća mjerenja [3]. S obzirom da je međuatomsko rastojanje u kristalima reda veličine nanometra, kao upadni talas se koriste X-zraci, čije talasne dužine leže u intervalu od 0.01 nm do 10 nm, odnosno od 0.1 Å do 100 Å.

X-zraci, koji se inače rasijavaju na elektronskim omotačima, se dobijaju u specijalnim, tzv. rendgenskim cijevima koje su visoko vakuumirane i sa mogućnošću korištenja različitih elemenata kao antikatoda. Ove cijevi su velike snage (reda veličine kW) i po pravilu je neophodno da se tokom rada hlade vodom jer se veliki dio energije elektrona gubi na toplotu. Eksperimentalne metode, po pravilu, zahtijevaju monohromatsko zračenje koje se najčešće dobija selektivnom atenuacijom pojedinih talasnih dužina upotrebom specijalnih metalnih filtera. Treba spomenuti da su u upotrebi najčešće rendgenske cijevi sa antikatodama od

molibdena (0.7107 Å), bakra (1.5418 Å), nikla (1.6591 Å), kobalta (1.7902 Å), gvožđa (1.9373 Å) i hroma (2.2909 Å)¹⁹ [3].

5.1.1. Difraktometar za prah

Kao što je rečeno, za ispitivanje osobina različitih materijala najčešće se koristi difrakcija X-zraka, odnosno difraktometar za prah kao instrument. U najprostijem slučaju, jedan difraktometarski sistem čine izvor visokog napona, rendgenska cijev, jednokružni goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta. Kao detektor se koristi Gajgerov proporcionalni ili scintilacioni brojač. Na taj način je, preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasijanog X-zračenja, moguće direktno mjerenje (skeniranje) relativnih intenziteta. Korištenje proporcionalnog ili scintilacionog brojača omogućava da se rezultati direktno reprezentuju u digitalnoj formi ili da se preko pisača automatski dobije čitav spektar u željenom intervalu uglova. Današnji difraktometri za prah su većinom automatizovani, što znači da se svim operacijama upravlja pomoću računara, tj. odgovarajućih kompjuterskih programa.

5.1.2. Geometrija i priprema uzorka

Većina komercijalnih difraktometara, u cilju snimanja difraktograma polikristalnih uzoraka, koristi parafokusnu Brag – Brentano geometriju (L. Bragg, 1890-1971; W. H. Bragg, 1862-1942; J. C. M. Brentano, 1888-1964) čiji je šematski prikaz dat na slici 5.1.



Slika 5.1: Parafokusna Brag-Brentano geometrija. Tačke A i B predstavljaju položaje izvora i detektora zračenja, dok se AO i OB odnose na pravce upadnog i rasijanog zračenja, respektivno. Slika preuzeta iz [8].

 $^{^{19}}$ U zagradi su date efektivne talasne dužine $\lambda(K_{\alpha 1,2})$ linije.

Ovakva eksperimentalna postavka podrazumijeva da se izvor rendgenskog zračenja (A), ispitivani uzorak (O) i detektor (B) nalaze u istoj vertikalnoj ravni. Snop monohromatizovanog upadnog X-zračenja pada na uzorak koji je fiksiran na odgovarajućem nosaču. Monohromatizacija upadnog snopa se postiže korištenjem apsorpcionih filtera ili monokristalnih monohromatora. Normalno na ravan crteža kroz tačku O prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača, odnosno detektora. Tako je rastojanje AO, odnosno OB, poluprečnik detektorskog kruga skeniranja (manji krug na slici 5.1).

Filtrirano rendgensko zračenje pada na uzorak duž pravca AO. To zračenje se reflektuje duž pravca OB i pada na detektor. Pretpostavimo da zračenje pada pod uglom θ na uzorak. Tada pravac AO zaklapa taj ugao sa površinom uzorka. U skladu sa Bragovim zakonom refleksije, ukoliko dolazi do konstruktivne interferencije, zračenje se i reflektuje pod uglom θ u odnosu na površinu uzorka. Pravac OB koji spaja uzorak i detektor mora u svakom trenutku zaklapati taj isti ugao θ sa površinom uzorka. Međutim, ugao koji pravac OB tada zaklapa sa pravcem AO je 2θ . To znači da brzina rotacije detektora mora biti dvostruko veća od brzine rotacije uzorka, u cilju očuvanja položaja detektora u odnosu na uzorak [3,41].

S obzirom da polikristalni (ili praškasti) uzorak ima značajne dimenzije, važno pitanje je i fokusiranje difraktovanog zračenja u tački B, u kojoj se u datom trenutku nalazi detektor. Najbolje fokusiranje rasijanog zračenja ka detektoru bi bilo postignuto ako bi površina uzorka bila zakrivljena. Radijus (poluprečnik) krivine koja prati površinu uzorka bi trebao da bude jednak polovini rastojanja OC. Međutim, radijus te krivine je takođe jednak ($\overline{OA}/2$)sin θ , što dovodi do zaključka da radijus zavisi od ugla θ . Drugim riječima, sa promjenom ugla θ morao bi se mijenjati i pomenuti radijus. To je eksperimentalno veoma zahtjevan uslov i praktično je teško izvodljiv. Umjesto toga, koriste se sprašeni uzorci pripremljeni u vidu planparalelne tablete, a fokusiranje reflektovanog zračenja u detektor se poboljšava primjenom sistema paralelnih pukotina, tzv. "slitova", S1 i S2.



Slika 5.2: Šema smanjenja divergencije X-zračenja pomoću paralelnih pukotina, poznatih i kao Solerove pukotine. Slika preuzeta iz [42].

Slitovi uređuju snop zračenja po vertikalnim pravcima. Ulazne pukotine uređuju snop po horizontalnom pravcu i određuju površinu snopa. Površina snopa treba da bude jednaka površini uzorka. Izlazna pukotina služi za odabir zračenja koje potiče isključivo sa uzorka. Ovaj sistem je prikazan na slici 5.2.

Kompletan difraktometarski sistem prikazan je na slici 5.3. U centru geometrije sistema se nalazi poseban mehanizam za prihvatanje držača uzorka. Polikristalni uzorak se obrađuje do optimalno predviđenih dimenzija (20x10 mm), dok se uzorak kristalnog praha presovanjem ili miješanjem sa pogodnim amorfnim nosačem dovodi u stanje potrebne mehaničke čvrstoće. Kao podloga za praškaste uzorke veoma dobro može poslužiti i najobičnije parče ljepljive trake, koja se pažljivo zalijepi na donju stranu metalnog držača (slika 5.4).



Slika 5.3: Šematski prikaz geometrije difraktometra za prah. Slika preuzeta iz [8].

Slika 5.4: Držač uzorka. Slika preuzeta iz [3].

5.1.3. Princip rada difraktometra za prah

Osnovni princip rada ovog uređaja i snimanja difrakcionih spektara uzorka se zasniva na Bragovom uslovu za refleksiju. Naime, kada ozračimo uzorak rendgenskim zračenjem, možemo očekivati pojavu interferencije i difrakcije zračenja na atomskoj strukturi uzorka. Uslov koji je potrebno ispuniti da bi došlo do pomenutih pojava je da je talasna dužina upotrebljenog zračenja reda veličine međuatomskog rastojanja u kristalnoj rešetki uzorka. Kako se kod difraktometra za ozračivanje uzorka koriste rendgenski zraci, čija je talasna dužina od 0.01 nm do 10 nm, ovaj uslov je ispunjen. Za svrhe ovog ispitivanja, koristi se mogućnost refleksije rendgenskog zračenja na kristalografskim ravnima uzorka. Zračenje difraktuje na atomima jedne kristalografske ravni, a svaki od tih atoma se ponaša kao novi izvor zračenja u svim pravcima. Međutim, do konstruktivne interferencije tog zračenja može doći samo u jednom određenom pravcu. U tom pravcu se javlja rezultujući snop zračenja, dok u svim ostalim pravcima imamo odsustvo zračenja zbog pojave destruktivne interferencije [41]. Ovo se može jednostavnije predstaviti ukoliko zamislimo da imamo prostu refleksiju zračenja na skupu istovjetnih paralelnih kristalografskih ravni, pri čemu se refleksija dešava samo pod određenim uglom (slika 5.5).



Slika 5.5: Bragov zakon – difrakcija je ekvivalentna refleksiji sa sistema paralelnih ravni u kristalu. Slika preuzeta iz [43].

Uslov pod kojim se dešava ovakva refleksija, tj. konstruktivna interferencija, zračenja je poznat kao Bragov uslov za refleksiju. Ovaj uslov kaže da je refleksija zračenja od identičnih i paralelnih ravni moguća samo ako je putna razlika paralelnih zraka, koji su iste talasne dužine, jednaka cjelobrojnom umnošku talasne dužine tih zraka. Matematički gledano, Bragov uslov za refleksiju je dat sljedećom relacijom:

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{4}$$

pri čemu je d – međuravansko rastojanje, θ – upadni ugao, tj. ugao refleksije, n – red refleksije (mora biti cijeli broj), λ – talasna dužina upotrebljenog zračenja.

Kako je zračenje koje se koristi filtrirano i monohromatizovano, talasna dužina je poznata i konstantna. Red refleksije se može smatrati poznatim i konstantnim (n = 1), jer za vrijednosti veće od jedinice intenzitet reflektovanog zračenja naglo opada. Jedine dvije promjenljive veličine, koje omogućavaju pojavu refleksije zračenja, a time i detekciju zračenja, su upadni ugao i međuravansko rastojanje. Upadni ugao je zadat geometrijom uređaja, a međuravansko rastojanje predstavlja karakteristiku strukture materijala. Prema tome, jedina veličina na koju se može uticati je upadni ugao.

Iz tog razloga, prilikom izvođenja eksperimenta dolazi do kontinualne promjene upadnog ugla. Nosač sa uzorkom se zadržava u fiksiranom položaju određeno vrijeme, nakon čega se obrne za mali ugao. Vrijeme zadržavanja u jednom položaju obično je reda veličine ~10 s, a ugao obrtanja između dva susjedna položaja tipično iznosi 0.01°-0.05° [32]. Detekcija reflektovanog zračenja na diskretnim vrijednostima upadnog ugla ukazuje na postojanje takvih skupova kristalografskih ravni u uzorku, čije međuravansko rastojanje zadovoljava Bragov uslov refleksije.

Pod detektovanim zračenjem se podrazumijeva zračenje znatno većeg intenziteta od fona (šuma). Prilikom snimanja, za svaki položaj uzorka se dobije signal koji je proporcionalan intenzitetu I rasijanog zračenja i vremenu zadržavanja u datom položaju. Na taj način se dobija difraktogram kod koga se na x-osi nalaze vrijednosti 2θ , a na y-osi intenzitet detektovanog zračenja. Analizom takvog snimka moguće je doći do informacija o strukturi i sastavu ispitivanog uzorka.

5.1.4. Određivanje položaja pika

Položaj difrakcionih linija u slučaju kristalnih materijala zavisi od međuravanskih rastojanja i njihove popunjenosti atomima. S obzirom da su ove dvije veličine u potpunosti određene preko parametara elementarne ćelije $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, tačnom identifikacijom i analizom pikova možemo odrediti mnoge relevantne parametre. Položaj pika se može odrediti grafičkom metodom ili analitičkim metodama uz pomoć računara, gdje se najčešće koristi Ritveldova metoda (H. M. Rietveld, 1932-2016).

• Grafička metoda

Ovom metodom određuje se položaj maksimuma difrakcione linije (2θ), tj. pika, njena visina i širina linije na polovini visine, kao najznačajnija veličina.

Potrebno je napomenuti da širina linije zavisi od brojnih instrumentalnih i strukturnih faktora. Pod instrumentalnim faktorima se podrazumijeva širenje linija koje zavisi od monohromatskog izvora zračenja, tipa rendgenske cijevi i veličine proreza – što je snop uži, širenje pika je manje. Pomenuti faktori utiču na simetrično širenje linija. Što se tiče strukturnih faktora, u njih spadaju: bočno rasipanje snopa X-zraka koje ima uticaja na malim uglovima 2θ , transparentnost uzoraka na rendgenske zrake (što je apsorpcioni koeficijent uzorka manji,

širenje je veće), kao i veličina kristalita i mikronaprezanja u uzorku. Pomenuti strukturni faktori dovode do asimetričnog širenja difrakcionih linija [44].

Zavisnost širenja difrakcionih linija od veličine kristalita je od posebnog interesa. Naime, svaki kristalit daje nezavisnu refleksiju, ali se sa smanjenjem njihove veličine smanjuju i rastojanja između odgovarajućih linija na difraktogramu. Kao posljedica toga, dolazi do stapanja bliskih refleksija u jedan širi profil pri veoma malim veličinama kristalita. Drugim riječima, što je veličina kristalita manja, linije su šire. Na osnovu toga, može se zaključiti da će se kod nanomaterijala dobiti šire difrakcione linije nego kod balk materijala istog sastava.

Veza između dimenzije kristalita *D*, u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se difraktuju rendgenski zraci, i širine difrakcione linije može predstaviti pomoću Šererove (P. Scherrer, 1890-1969) formule:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{5}$$

gdje je K – faktor oblika (za kristale kubne strukture $K \sim 1$), λ – talasna dužina rendgenskog zračenja, β –poluširina difrakcionog pika, tj. širina pika na polovini maksimuma intenziteta pika, a θ – ugao na kome se pik nalazi. Na osnovu difraktograma i Šererove formule moguće je izračunati srednju veličinu kristalita $\overline{D_{hkl}}$.

Mikronaprezanje (*strain*), faktor koji utiče i na širenje i na pomjeranje difrakcionih linija, je posljedica razlike (Δl) u međuravanskim rastojanjima jedne familije ravni. Najčešći, ali ne i jedini, uzrok distorzije elementarne ćelije (mikronaprezanja) je prisustvo dislokacija. Mikronaprezanje e_{hkl} se definiše izrazom:

$$\frac{\Delta l}{l} = e_{hkl} = \frac{\beta}{4 \, tg\theta} \tag{6}$$

Da bi se ovi mikrostrukturni parametri mogli izračunati iz širine difrakcione linije potrebno je izdvojiti širinu koja nastaje usljed strukturnih faktora od širine koja nastaje usljed instrumentalnih faktora.

• Ritveldova metoda

Ritveldova metoda omogućava utačnjavanje parametara pretpostavljenog strukturnog modela i efekata karakterističnih za dati instrument. Ova metoda je nastala 60-ih godina prošlog vijeka i zasnovana je na računarskoj obradi spektra difrakcije praškastih uzoraka. U početku, metod nije izazivao interesovanje u naučnim krugovima, međutim to se promijenilo nakon objave ključnog rada "*A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic structure*", koji se odnosio na utačnjavanje profila linija dobijenih neutronskom difrakcijom. Ovaj metod, koji je vremenom pretrpio mnoga usavršavanja i dopune, može se ravnopravno koristiti i u slučaju difrakcije X-zraka [8].

U suštini, Ritveldov metod je metod najmanjih kvadrata koji se koristi sve dok se ne dobije najbolje poklapanje između izmjerenih i, na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, proračunatih difrakcionih profila. Metod je baziran na simultanom utačnjavanju strukturnog modela, uzimajući u obzir difrakciono – optičke efekte, instrumentalne faktore i ostale karakteristike uzorka kao što su: parametri elementarne ćelije, relativni položaji atoma u elementarnoj ćeliji kristala, kao i njihovi termički parametri, okupacioni parametri, ali i mikrostrukturni parametri (veličine kristalita i mikronaprezanja).

U slučaju realnih kristala, za simulaciju profila difrakcionih linija najbolje je koristiti pseudo-Vojtovu funkciju (W. Voigt, 1850-1919). Ova funkcija predstavlja linearnu kombinaciju Gausove (C. F. Gauss, 1777-1855) i Lorencove (H. A. Lorentz, 1853-1928) funkcije. Naime, Gausova funkcija dobro opisuje idealne kristale, ali ne i realne. Kod realnih kristala se javljaju odstupanja kao posljedica prisustva defekata, te se zato uvodi i Lorencova funkcija, koja mnogo bolje opisuje kristale sa manjom veličinom čestica i velikim brojem defekata [8,32,44].

• Postupak utačnjavanja kristalne strukture pomoću programa FullProf

Kako je Ritveldov metod izuzetno računski složen, on nastaje i doživljava razvoj paralelno sa razvojem računara i programskih paketa koji su specijalizovani za njegovu praktičnu primjenu. Među najčešće korištenim programima za implementaciju Ritveldovog modela ističe se FullProf, koji obezbjeđuje i grafičko okruženje za analizu parametara kristala [8,32,44]. Za utačnjavanje kristalne strukture Ritveldovom metodom potrebno je da model bude poznat, tj. da se približno znaju parametri elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa. Ovi podaci se mogu preuzeti iz baze podataka ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Postoje tri grupe parametara koji se utačnjavaju:

- strukturni parametri (frakcione koordinate, opšti i izotropni temperaturski faktori, individualni anizotropni temperaturski faktori, okupacioni parametri, faktor skale i parametri elementarne ćelije),
- profilni parametri (nula brojača, parametri asimetrije, preferentna orijentacija, parametri za opisivanje bazne linije, parametri poluširine refleksija, parametar mješanja Gausovog i Lorencovog profila),
- * mikrostrukturni parametri (parametri koji opisuju veličinu i naprezanje kristalita).

Iako ne postoji jedinstven algoritam, uobičajeno je da se prvo utačnjavaju faktor skale, parametri elementarne ćelije, nula detektora i bazna linija. Fon se utačnjava odabirom tačaka, pri čemu su istovremeno utačnjeni intenziteti i 2θ pozicije. Utačnjavanje bazne linije se svodi na linearnu interpolaciju odabranih tačaka iz fona (obično je dovoljno oko dvadesetak tačaka). Nakon toga, u proces utačnjavanja se uključuju koordinate atoma, a zatim se utačnjavaju profilni parametri, pa okupacioni brojevi i anizotropni temperaturski faktori. Na kraju se utačnjavaju mikrostrukturni parametri [44]. Na osnovu podataka o variranju okupacionih parametara dobijenih ovom analizom, možemo odrediti stehiometriju, odnosno hemijsku formulu jedinjenja.

Standardno se u početku procesa utačnjavanja strukture parametri utačnjavaju pojedinačno, a kada su svi parametri dovoljno precizno određeni, pristupa se istovremenom utačnjavanju pojedinih grupa parametara. Svi utačnjeni parametri se dobijaju u vidu statističkih rezultata, tj. uz njihovu vrijednost dobija se i vrijednost standardne greške sa kojom su određeni. Vrijednosti parametara koji zavise od Milerovih indeksa predstavljaju usrednjenu vrijednost po svim pravcima recipročne rešetke, tako da njihova standardna "greška" predstavlja mjeru anizotropije [32].

5.1.5. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka

Analiza nanopraha sastava $NiFe_{2-x}Y_xO_4$ (x = 0.2, 0.3) pomoću X – zraka rađena je na uređaju Rigaku Miniflex 600, gdje je kao izvor korištena bakarna cijev koja proizvodi X – zrake talasne dužine $CuK_a = 1,5418$ Å. Uređaj je bio opremljen grafitnim monohromatorom u cilju dobijanja zračenja jedne talasne dužine. Za uzorke koji sadrže gvožđe, a osvjetljavaju se zračenjem koje dolazi iz bakarne cijevi, pogodno je korištenje sekundarnog monohromatora (na putu zračenja od uzorka do detektora) kojim se eliminiše udio fluorescentnog zračenja u spektru. Ovo zračenje nije od koristi za ispitivanje osobina materijala, a povećava fon, te onemogućava uočavanje difrakcionih pikova manjeg intenziteta. Uslovi rada bakarne cijevi su napon od 40 kV i struja jačine 15 mA. Snimanje je vršeno u rasponu 2θ uglova od 15° do 100° sa korakom od 0,02°. Vrijeme zadržavanja na svakom koraku je iznosilo 2s. Prikupljanje podataka je automatsko, pri čemu se podaci skladište u datoteku. Pod podacima se podrazumijevaju vrijednosti ugla 2θ i odbroj na datoj vrijednosti ugla. Odbroj je srazmjeran intenzitetu zračenja.

Kod nanokristalnih uzoraka se očekuju široki difrakcioni pikovi, što je i potvrđeno rezultatima koji se mogu vidjeti na slici 5.6. Na osnovu poluširine difrakcionih pikova moguće je odrediti veličinu kristalita.

Određivanje veličine kristalita vršeno je preko Šererove formule $D_{hkl} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}$. Faktor oblika za kubnu strukturu iznosi K = 0,9, a korištena talasna dužina $\lambda = 1,5418$ Å. Širina difrakcione linije β određivana je na polovini visine pika. Izračunavanje međuravanskog rastojanja rađeno je preko Bragove formule $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$, dok je parametar ćelije dobijen iz zakona ekstinkcije: $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

Na slici 5.6 prikazani su difraktogrami uzoraka pomoću kojih su očitane vrijednosti položaja difrakcionih pikova (2θ) i njihova širina na polovini visine (β). Na difraktogramima primjećujemo pikove koji su karakteristični za Fd3m prostornu grupu kubne simetrije. Izabrano je pet najintenzivnijih pikova koji odgovaraju refleksnim ravnima (220), (311), (400), (333/511) i (440) i koji su zatim obrađeni pojedinačno za svaki uzorak.



Slika 5.6: Difraktogrami uzoraka: NiF $e_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (0°C) – zelena linija, NiF $e_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (750°C) – plava linija, NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (0°C) – crvena linija i NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (750°C) – narandžasta linija.

Tabela 5.1: Proračun parametara strukture i mikrostrukture za uzorak NiF $e_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (0°C).

hkl	2θ [°]	cos θ	β[rad]	$\boldsymbol{D}_{hkl}\left[\text{\AA} ight]$	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	30,22(5)	0,96544	0,0418(6)	34(6)	2,9578(7)	8,3658(3)
311	34,70(1)	0,95449	0,0569(2)	26(4)	2,5848(3)	8,5729(7)
400	43,85(1)	0,92767	0,0379(4)	39(11)	2,0646(3)	8,2583(1)
511/333	57,37(2)	0,87729	0,0273(2)	57(10)	1,6062(7)	8,3459(8)
440	61,72(2)	0,85843	0,0721(3)	22(5)	1,5029(4)	8,5020(7)

Za nekalcinisani uzorak $NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$, dobijeni su sljedeći rezultati:

- srednja vrijednost veličine kristalita $\overline{D_{hkl}} = 36(8)$ Å,
- Srednja vrijednost parametra ćelije iznosi $\bar{a} = 8,4090(8)$ Å.

hkl	2θ [°]	cos θ	β [rad]	$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{hkl}}\left[\text{\AA} ight]$	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	30,22(2)	0,96542	0,0283(2)	50(9)	2,9572(4)	8,3642(6)
311	35,61(1)	0,95211	0,0263(7)	55(10)	2,5214(8)	8,3625(7)
400	43,29(2)	0,9295	0,0268(6)	55(8)	2,0902(8)	8,3607(1)
511/333	57,38(2)	0,87724	0,0277(2)	57(14)	1,6058(4)	8,3442(2)
440	62,94(3)	0,85291	0,0269(4)	60(15)	1,4767(7)	8,3533(3)

Tabela 5.2: Proračun parametara strukture i mikrostrukture za uzorak NiFe_{1,8} $Y_{0,2}O_4$ (750°C).

Za kalcinisani uzorak $NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$, dobijeni su sljedeći rezultati:

- ✤ srednja vrijednost veličine kristalita $\overline{D_{hkl}} = 55(2)$ Å,
- Srednja vrijednost parametra ćelije iznosi $\bar{a} = 8,3570(6)$ Å.

Tabela 5.3: Proračun parametara strukture i mikrostrukture za uzorak NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (0°C).

hkl	2θ [°]	cos θ	β[rad]	$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{hkl}}\left[\text{\AA} ight]$	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	30,25(1)	0,96535	0,0462(7)	31(3)	2,9540(2)	8,3553(1)
311	35,55(4)	0,95225	0,0271(2)	53(7)	2,5249(1)	8,3741(8)
400	43,28(2)	0,9295	0,0328(4)	45(5)	2,0902(7)	8,3607(9)
511/333	57,37(1)	0,87725	0,0352(1)	44(9)	1,6059(4)	8,3447(3)
440	62,85(2)	0,85334	0,0286(1)	56(12)	1,4786(4)	8,3645(8)

Za nekalcinisani uzorak $NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$, dobijeni su sljedeći rezultati:

- ✤ srednja vrijednost veličine kristalita, $\overline{D_{hkl}} = 46(2)$ Å
- Srednja vrijednost parametra ćelije iznosi $\bar{a} = 8,3599(1)$ Å.

Tabela 5.4: Proračun parametara strukture i mikrostrukture za uzorak NiFe_{1,7} $Y_{0,3}O_4$ (750°C).

hkl	2θ [°]	cosθ	β [rad]	$\boldsymbol{D}_{hkl}\left[\text{\AA} ight]$	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	30,28(2)	0,96529	0,0197(2)	73(5)	2,9517(2)	8,3489(7)
311	35,61(1)	0,9521	0,0176(5)	82(9)	2,5210(1)	8,3613(7)
400	43,30(3)	0,92946	0,0191(2)	78(6)	2,0897(5)	8,3586(5)
511/333	57,29(1)	0,87761	0,0188(1)	83(10)	1,6081(2)	8,3561(6)
440	62,90(1)	0,85307	0,0181(3)	90(14)	1,4774(4)	8,3575(4)

Za kalcinisani uzorak $NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$, dobijeni su sljedeći rezultati:

- ✤ srednja vrijednost veličine kristalita $\overline{D_{hkl}} = 81(4)$ Å,
- ✤ srednja vrijednost parametra ćelije iznosi $\bar{a} = 8,3565(3)$ Å.

Posmatrajući dobijene rezultate u tabelama, dolazi se do zaključka da kod uzoraka sa x = 0,2, kao i kod uzoraka sa x = 0,3, veličina kristalita $\overline{D_{hkl}}$ raste sa temperaturom odgrijevanja. Što je veća temperatura odgrijevanja, pikovi su uži, odnosno širina pikova na polovini visine je manja. Ako pogledamo Šererovu formulu, dolazimo do zaključka da će se veličina kristalita povećavati jer je ona obrnuto proporcionalna širini pika na polovini visine. Naime, kalcinacija uzoraka na dovoljnim temperaturama dovodi do tzv. Osvaldovog zrenja (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853-1932), tj. veći kristaliti postaju veći na račun onih manjih. U uzorcima imamo kristalite različitih veličina. Manji kristaliti imaju veći odnos površine i zapremine. S obzirom na njihovu veću površinu, vjerovatnije je da će se oni "topiti" kako temperatura raste. Ta rastopljena masa zatim se postepeno taloži na preostalim kristalitima, koji su otpočetka bili veći. Veći kristaliti postaju veći na račun manjih kristalita koji postaju manji ili potpuno nestaju [45,46].

Parametar ćelije, odnosno veličina kristalne rešetke, \bar{a} se neznatno smanjuje. Primjećuje se da se sa povećanjem udjela itrijuma parametar kristalne rešetke takođe smanjuje. U radovima [47,48] naučnici su takođe došli do sličnih rezultata pri dopiranju spinela katjonima rijetkih zemalja. Dobijeni rezultati se mogu objasniti razmatranjem distribucije katjona i veličine katjona. Uzimajući u obzir veličinu jonskog radijusa Y^{3+} , on se može smjestiti i na A (tetraedarske) i na B (oktaedarske) pozicije. U navedenim radovima se pokazalo da joni Y^{3+} preferiraju B mjesta, što dovodi do smanjenja udjela jona Fe^{3+} . Istovremeno se može desiti da joni gvožđa migriraju na A mjesta. Drugim riječima, dolazi do redistribucije katjona između A i B mjesta, pri čemu dolazi do minimalizacije slobodne energije sistema. Takođe, može doći i do djelimične migracije jona Ni^{2+} sa B na A mjesta, a sve sa ciljem da se smanji naprezanje veza na B mjestima. Iz tog razloga, vrijednost konstante rešetke opada. Male distorzije rešetke usljed naprezanja, tj. zbog promjene dužine i ugla veze između različitih katjona na istom kristalografskom mjestu, te promjene u dužini veze između anjona kiseonika i metalnih jona, dovode do smanjenja vrijednosti parametra kristalne rešetke.

Posmatrajući podatke u tabelama, kao i sliku 5.6, primjećuje se da se, sa većim udjelom itrijuma, difrakcioni maksimumi pomjeraju blago u desno, što ide u prilog činjenici da se konstanta rešetke blago smanjuje. Naime, povećanje ugla difrakcije znači smanjenje konstante rešetke²⁰.

²⁰ Zavisnost između ugla difrakcije i konstante rešetke data je formulom: $a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

5.2. Raman spektroskopija

Raman, ili kako je mnogi nazivaju – Ramanska, spektroskopija je vrlo jednostavna i brza spektroskopska tehnika koja daje podatke o kristalnoj strukturi i faznom sastavu materijala. Indijski naučnik, C. V. Raman (Sir Chandrasekhara Venkata Raman, 1888-1970) je 1928. godine otkrio da se kod jako malog dijela svjetlosti (oko 1%), koja se reflektuje sa neke površine, javljaju promjene u frekvenciji. Navedene promjene opisuju vibracione karakteristike molekula od kojih je ta površina sačinjena. Raman je ovim zapažanjem postavio osnove vibracione spektroskopije, a priznanje mu je odato u vidu Nobelove nagrade za fiziku koju je osvojio 1930. godine. Pojavom lasera 70-ih godina XX vijeka, postalo je mnogo jednostavnije koristiti vibracionu spektroskopiju za opisivanje materijala. Kada su se 90-ih godina XX vijeka pojavili laseri sa talasnim dužinama bliskim infracrvenom dijelu spektra, obezbijeđeno je snimanje spektara bez pojave fluorescencije kod većine uzoraka, naročito onih organskog porijekla.

Ramanska spektroskopija je postala važna nedestruktivna tehnika hemijske analize. Iako je jedno vrijeme ova spektroskopska tehnika bila u drugom planu, razvoj lasera, pojava lako dostupnih, jeftinijih i mnogo osjetljivijih CCD uređaja, kao i pojava Furijeove transformacije (Jean-Baptiste Joseph Fourier, 1768-1830), učinili su da Ramanska spektroskopija postane rutinska eksperimentalna tehnika. Pri tome, danas je na raspolaganju velika ponuda spektralnih biblioteka, a najsavremeniji uređaji za Ramansku spektroskopiju su potpuno integrisani u jednu jedinicu i kompjuterski su kontrolisani.

Ramanska spektroskopija, kao i npr. IC spektroskopija, predstavljaju tehnike koje se široko koriste za strukturna istraživanja. Ove tehnike veoma često obezbjeđuju komplementarne rezultate. Obe tehnike koriste elektromagnetno zračenje za istraživanje fundamentalnih ekscitacija kao što su fononi.

Kada laserska, monohromatska svjetlost padne na ispitivani uzorak, dio energije fotona laserske svjetlosti, E = hv, se predaje molekulu sa kojim je foton interagovao. Usljed toga, molekul iz svog osnovnog stanja prelazi u virtuelno stanje sa malim viškom energije, tzv. vibracioni nivo. Vibracione nivoe predstavljaju energije oscilatornog kretanja jezgara u molekulu oko njihovog ravnotežnog položaja. U zavisnosti od jačine i dužine veze između atoma u molekulu, kao i od masa atoma koji grade molekul, biće potrebna manja ili veća količina energije da bi molekul prešao iz osnovnog u vibraciono stanje. Zbog toga će, usljed interakcije sa molekulima materijala, 1% svjetlosti koja se reflektuje od površine materijala imati promjenjenu frekvenciju u odnosu na frekvenciju upadne laserske svjetlosti. Ovakvo rasijanje se naziva neelastičnim ili Ramanskim rasijanjem. Rasijanje svjetlosti sa nepromijenjenom frekvencijom se naziva Rejlijevim rasijanjem (John William Strutt – Lord Rayleigh, 1842- 1919). Prelazi iz osnovnog u vibraciono stanje ispitivanog molekula su prikazani na sljedećoj slici.



Slika 5.7: Prelazi iz osnovnog u vibraciono (virtuelno) stanje.

Stoksovo rasijanje nastaje kada dio rasijanog zračenja ima manju energiju od ulaznog zračenja, dok Anti – stoksovo rasijanje nastaje kada dio rasijanog zračenja ima veću energiju od ulaznog zračenja. Potrebno je da molekul bude polarizabilan, tj. da je njegov dipolni moment različit od nule, da bi efekat Stoksovog i Anti – stoksovog prelaza bio moguć u tom molekulu. Dipolni moment dvoatomnih molekula koji su izgrađeni od istoimenih atoma ($O_2, N_2, ...$) je jednak nuli, te se zbog toga kod njih Ramansko rasijanje ne uočava, tj. Stoksov i Anti – stoksov prelaz su zabranjeni.

Ramanski spektrometar je složen i kompleksan uređaj, koji kao izvor monohromatskog zračenja koristi laser. Fokusiranje laserskog snopa na uzorak se vrši pomoću mikroskopa, a svjetlost koja posjeduje talasnu dužinu lasera se iz reflektovanog snopa laserske svjetlosti uklanja pomoću filtera. Osnovu ramanskog spektrometra još čine i difrakciona rešetka i CCD (Charge Coupled Device) kamera koja se koristi kao detektor kod najvećeg broja današnjih uređaja. Prikupljanje podataka i uređivanje spektara se vrši pomoću računara i softverskih paketa razvijenih od strane proizvođača samog uređaja.

Postoje dva tipa Ramanske spektroskopije: *disperziona* i *Furije transformisana* Ramanska spektroskopija (slika 5.8). Kod disperzione Ramanske spektroskopije, da bi se razložila prikupljena rasijana svjetlost, signal se fokusira na rešetku koja razdvaja svjetlost na različite frekvencije. Tako razdvojeni zraci se dalje šalju na detektor. Rešetka može da rotira i na taj način se na izlaznom prorezu dobija monohromatska svjetlost.



Slika 5.8: Šematski prikaz dva tipa Ramanskog spektrometra: a) disperzioni, b) spektrometar Furijeove transformacije. Slika preuzeta iz [3].

Kod drugog tipa sistem se sastoji od intenzivnog lasera, interferometra i veoma osjetljivog IC detektora. Interferometar proizvodi interferogram koji kombinuje (kodira) pojedinačne frekvencije Ramanskog rasijanja u jedan signal. Nakon interakcije laserskog zračenja sa uzorkom, rasijana svjetlost dolazi do polupropustljivog ogledala (*beam splitter*) koje dijeli ulazni snop na dva snopa koja se kreću u međusobno normalnim pravcima. Jedan zrak se odbija od ogledala čiji je položaj fiksan i vraća se nazad do polupropustljivog ogledala, dok se drugi zrak odbija od ogledala čiji se položaj može mijenjati, čime se koriguje fazna razlika između dva posmatrana zraka, a nakon toga se vraća do polupropusnog ogledala. Na taj način, nakon spajanja ova dva zraka dolazi do stvaranja destruktivne i konstruktivne interferencije i nastali ujedinjeni snop sa interferencionim osobinama naziva se interferogram. Ovaj složeni signal će registrovati detektor. Na kraju se ovaj signal dekodira korištenjem matematičke tehnike poznate kao Furijeova transformacija i tako se dobija željeni spektar.

Ramanska spektroskopija je pogodna tehnika za karakterizaciju molekularne morfologije. Takođe, može se koristiti za detekciju i praćenje procesa "kristalizacija/amorfizacija" kod kovalentnih materijala pri čemu se neuređenost karakteriše kroz širenje odgovarajućih pikova.

5.2.1. Priprema uzoraka

Ramanska spektroskopija je tehnika koja zahtijeva minimum rada na uzorcima u smislu njihove pripreme za mjerenja. Velike prednosti ove metode su mogućnost korištenja standardnog stakla za izradu optičkih elemenata odgovarajućih uređaja, lako fokusiranje laserskog snopa na malu površinu uzorka i efikasno fokusiranje emitovanog zračenja na odgovarajuće slitove što pruža mogućnost ispitivanja malih uzoraka.

Mjerenja ovom metodom se mogu izvoditi na uzorcima različitog agregatnog stanja. Kod gasovitih uzoraka se koriste staklene cijevi debljine oko 1 mm (prečnik 1-2 cm), kao i kapilarne cijevi čiji prečnik odgovara prečniku laserskog snopa.

Za tečne uzorke koriste se velike cilindrične ćelije. Ukoliko se snimanja vrše laserskim snopom svjetlosti čija talasna dužina odgovara vidljivoj oblasti spektra, koriste se staklene ćelije. Razlog tome je što staklo ne apsorbuje zračenje u ovoj oblasti spektra. Posebna prednost Ramanske spektroskopije leži u činjenici da je voda ramanski slabo aktivna, a predstavlja jak apsorber kada je riječ o IC zračenju, što ovu tehniku čini veoma značajnom za ispitivanje bioloških i neorganskih sistema, kao i ispitivanja zagađenja voda.

Čvrsti uzorci se mogu mjeriti direktno u masivnoj balk formi ili se mogu pripremati u formi praha.

Što se tiče same analize uzorka, on se najprije postavi pod optički mikroskop, pomoću koga se nalazi mjesto na samom uzorku na kome će se vršiti spektralna analiza. Fokusiranjem uzorka pod mikroskopom ujedno se fokusira i snop laserskog zračenja na željenoj poziciji. Izbor objektiva mikroskopa ujedno predstavlja i izbor površine sa koje se prikupljaju podaci. Uvećanje mikroskopa određuje veličinu površine uzorka koja će interagovati sa laserskim zračenjem. Naime, što je uvećanje mikroskopa veće, to je manja površina uzorka koja interaguje sa laserskim zračenjem. Talasne dužine laserskih snopova koji se koriste su u vidljivom dijelu elektromagnetnog spektra (360 – 780 nm). Da bi se smanjila fluorescencija, naročito kod uzoraka organskog porijekla, koriste se laseri koji daju zrake talasnih dužina bliskih infracrvenoj oblasti. Potrebno je obratiti pažnju i na snagu primjenjenog laserskog zračenja. Iako se ramanska spektroskopija smatra neinvazivnom metodom ispitivanja uzoraka, ukoliko se primjeni prevelika snaga laserskog zračenja može doći do "spaljivanja" uzorka.

5.2.2. Rezultati Ramanske spektroskopije

Ramanski spektri su dobijeni upotrebom uređaja Thermo Scientific DXR (Departman za Fiziku, PMF, Univerzitet u Novom Sadu) na sobnoj temperaturi. Ovaj uređaj posjeduje DPSS (*Diode Pumped Solid State*) laser koji koristi zelenu svjetlost talasne dužine 532.2 nm. Vrijeme izlaganja uzoraka laseru snage 24 mW je bilo 6 puta po 30 sekundi. Kao detektor se koristi CCD (*Charge-coupled device*) kamera. Spektri su dobijeni korištenjem rešetke punog opsega (900 linija/mm) u kombinaciji sa 50LD mikroskopskim objektivom. Spektralni opseg uređaja je 50 – 3 500 cm⁻¹, a ovde je korišten opseg 50 – 2 000 cm⁻¹. Za prikupljanje i analizu spektara korišten je OMNIC softver.

Jedinična ćelija spinela pripada kubnoj prostornoj O_{h}^{7} (*Fd3m*) grupi i sadrži osam AB_2O_4 jedinica po ćeliji, odnosno u ovom slučaju osam $B(AB)O_4$ jedinica jer je riječ o inverznoj spinelnoj strukturi. Teorija grupa predviđa pet aktivnih modova Ramana u spinelnoj strukturi: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$, kao i četiri infracrvena aktivna moda F_{1u} . Modovi iznad 600 cm^{-1} su povezani sa vibracijama u tetraedarskim mjestima (T – modovi), dok su modovi ispod ove frekvencije u vezi sa pomjeranjima u oktaedarskim mjestima (O – modovi). Ramanska spektroskopija nanopraha $NiFe_{2-x}Y_xO_4$, (x = 0.2, 0.3) daje jak odgovor tipičan za strukture spinela.

Na slici 5.9 prikazani su Ramanski spektri uzoraka u intervalu od 0 do 1 200 cm⁻¹ dobijeni korištenjem lasera talasne dužine 532.2 nm. Primjećuje se da su maksimumi izraženiji u slučaju uzoraka koji su kalcinisani na temperaturi od 750°C. Asimetričan oblik modova, iako blag, ukazuje na okupaciju oktaedarskih mjesta sa jonima više metala, što potvrđuje prisustvo inverzne ili mješovite spinelne strukture. Iako su Raman spektri inverznih spinela različiti, oni ipak imaju zajedničke karakteristike, tj. jak A_{1g} pojas u intervalu od 670 – 710 cm⁻¹. Prisustvo Raman moda iznad 670 cm⁻¹ je posljedica pomjeranja kiseonikovih atoma u tetraedarskom kompleksu MO₄, gdje su neki Fe^{3+}/Fe^{2+} joni zamjenjeni sa Ni^{2+}/Ni^{3+} jonima [49].

U tabeli 5.5 dati su položaji navedenih aktivnih modova Ramana, gdje: A_{1g} predstavlja simetrično istezanje kiseonikovih atoma duž Fe(Ni) - 0 veza, E_g i $F_{2g}(3)$ simetrične i asimetrične veze kiseonika u odnosu na Fe(Ni), respektivno, $F_{2g}(2)$ asimetrično istezanje Fe(Ni) i 0, te $F_{2g}(1)$ mod koji se javlja kao posljedica translatornog pomjeranja čitavog tetraedra $Fe(Ni)O_4$.



Slika 5.9: Ramanski spektri uzoraka: NiF $e_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (0°C) – gore lijevo, NiF $e_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (750°C) – dole lijevo, NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (0°C) – gore desno i NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (750°C) – dole desno.

Položaj Raman moda [<i>cm</i> ⁻¹]						
Uzorak	A_{1g}	$F_{2g}(3)$	$F_{2g}(2)$	E_g	$F_{2g}(1)$	
<i>NiFe</i> _{1,8} <i>Y</i> _{0,2} <i>O</i> ₄ (0°C)	654.0	557.6	479.5	327.1	146.8	
<i>NiFe</i> _{1,8} <i>Y</i> _{0,2} <i>O</i> ₄ (750°C)	683.9	559.5	476.6	328.1	180.6	
$NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (0°C)	685.8	524.8	475.6	315.5	135.2	
$NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (750°C)	679.1	548.9	474.6	316.5	124.6	

Na slikama 5.10 i 5.11 prikazani su Ramanski spektri kalcinisanih uzoraka u intervalu od 350 do 850 cm⁻¹ nad kojima je urađena dekonvolucija Lorencovom (Lorentz) funkcijom. Modovi koje predviđa teorija grupa su označeni plavim linijama, a crvenim linijama su označeni dodatno uočeni modovi. Identifikacija modova oscilovanja određena je prema [40, 47, 48] i podaci su prikazani u tabeli 5.6. U tabeli se, dakle, nalaze podaci, tj. pozicije Raman modova koje su očitane nakon fitovanja Lorencovom funkcijom. Potrebno je naglasiti da se u tabeli nalaze i podaci za E_g i $F_{2g}(1)$ mod koji su preuzeti iz Tabele 5.5.

Dopiranje itrijumom uglavnom mijenja T – modove Ramanskog spektra, a uočene su i bitne razlike u relativnom intenzitetu pikova iznad 600 cm^{-1} . Dan i koautori u [47] su pri proučavanju kobalt – ferita dopiranog itrijumom naišli na identičnu situaciju te su predložili objašnjenje koje se može primijeniti i u ovom slučaju. Naime, u tetraedarskim mjestima se nalaze Fe^{3+} i Ni^{2+} joni koji dovode do stvaranja tri različite vrste veza u A mjestima: Fe - O - Fe, Fe - O - Ni i Ni - O - Ni. Vibracija svake od ovih veza ima A_{1g} simetriju, ali na različitom talasnom broju, zbog čega uočavamo tri T – moda. S obzirom da Ni ima veću atomsku masu od Fe (atomska masa nikla je 58,7 g, a gvožđa 55,8 g), moguće je dodijeliti $A_{1g}(1) \mod (na \sim 700 \ cm^{-1})$ vibracijama Fe - O - Fe veza, najniži $A_{1g}(2) \mod (na \sim 643 \ cm^{-1})$ vibracijama najtežih Ni - O - Ni veza, dok se treći uočeni mod, koji se nalazi između ova dva, može pripisati vibracijama Fe - O - Ni veza.



Slika 5.10: Ramanski spektar uzorka Ni $Fe_{1,8}Y_{0,2}O_4$ kalcinisanog na temperaturi 750°C u intervalu 350 – 850 cm⁻¹. Prazni kružići odgovaraju eksperimentalnim podacima, siva linija predstavlja kumulativni fit, plave linije predstavljaju modove predviđene za inverzni spinel, a crvene linije dodatno uočene modove.



Slika 5.11: Ramanski spektar uzorka NiF $e_{1,7}Y_{0,3}O_4$ kalcinisanog na temperaturi 750°C u intervalu 350 – 850 cm⁻¹. Prazni kružići odgovaraju eksperimentalnim podacima, siva linija predstavlja konvolucioni fit, plave linije predstavljaju modove predviđene za inverzni spinel, a crvene linije dodatno uočene modove.

Položaj Raman moda [<i>cm</i> ⁻¹]								
Uzorak	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(3)$	$A_{1g}(2)$	$F_{2g}(3)$	$F_{2g}(2)$	X	E_g	$F_{2g}(1)$
<i>NiFe</i> _{1,8} <i>Y</i> _{0,2} <i>O</i> ₄ (750°C)	700	680	645	562	477	-	328	181
<i>NiFe</i> _{1,7} <i>Y</i> _{0,3} <i>O</i> ₄ (750°C)	698	680	641	555	476	452	316	125

Tabela 5.6: Pozicije aktivnih Raman modova (pozicije očitane nakon dekonvolucije, izuzev modova E_g i $F_{2g}(1)$).

Mod na 452 cm^{-1} , koji je u tabeli 5.6 označen sa "x", vjerovatno je posljedica kvarca koji se uhvatio na pločicu na koju se uzorak stavlja. Drugim riječima, na mjestu gdje je bio usmjeren laserski snop nije bilo dovoljno uzorka na pločici.

6. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog rada bile su strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnog nikl ferita dopiranog itrijumom. Cilj je bio ispitati na koji način supstitucija itrijuma na račun gvožđa mijenja strukturu nikl ferita.

Nanočestični nikl feriti, kao materijali koji posjeduju dobra ferimagnetna svojstva, veoma su atraktivni za primjenu zbog niza izvanrednih osobina (fizičkih i hemijskih) koje su posljedica smanjivanja veličine kristalita na nanoskalu. Ukoliko takav materijal dopiramo raznim atomima, dobićemo nove materijale sa ciljanim svojstvima. U ovom radu, nikl ferit je dopiran itrijumom, elementom rijetkih zemalja, koji se pokazao kao dobar izbor za poboljšanje osobina nikl ferita – smanjenje dielektričnih gubitaka, povećanje provodljivosti, fino podešavanje magnetnih osobina nikl ferita sa malim količinama itrijuma.

Metodom koprecipitacije dobijeni su nanoprahovi opšte formule $NiFe_{2-x}Y_xO_4$, gdje je x = 0.2, 0.3, odnosno:

Dobijeni prahovi su zatim podijeljeni na po dva dijela, te je po jedan od njih kalcinisan na 750°C, dok ostatak nije kalcinisan.

Strukturna karakterizacija je izvršena rendgenostrukturnom analizom i Ramanskom spektroskopijom.

Rendgenostrukturna analiza je pokazala da dobijeni uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa spinelnom strukturom. Grafičkom metodom, koja je opisana u potpoglavlju 5.1.4. (str. 27), određeni su položaji maksimuma difrakcionih linija, kao i njihove širine na polovini visine. Primjenom Šererove formule, izračunate su sljedeće veličine kristalita:

♦ ≈ 36 Å = 3,6 nm kod nekalcinisanog uzorka NiFe_{1,8}Y_{0,2}O₄,
♦ ≈ 55 Å = 5,5 nm kod kalcinisanog uzorka NiFe_{1,8}Y_{0,2}O₄,
♦ ≈ 46 Å = 4,6 nm kod nekalcinisanog uzorka NiFe_{1,7}Y_{0,3}O₄,
♦ ≈ 81 Å = 8,1 nm kod kalcinisanog uzorka NiFe_{1,7}Y_{0,3}O₄.

Utvrđeno je da se veličina kristalita povećava sa temperaturom odgrijevanja (kalcinacije), što je ustvari posljedica pojave da se manji kristaliti tope, te se ta otopljena masa postepeno nakuplja na većim kristalitima (tzv. Osvaldovo zrenje).

Korištenjem relacije $a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, dobijene su sljedeće vrijednosti parametra ćelije:

★ ≈ 8,4090 Å kod nekalcinisanog uzorka NiFe_{1,8}Y_{0,2}O₄,
★ ≈ 8,3570 Å kod kalcinisanog uzorka NiFe_{1,8}Y_{0,2}O₄,

♦ ≈ 8,3599 Å kod nekalcinisanog uzorka NiFe_{1,7}Y_{0,3}O₄,
♦ ≈ 8,3565 Å kod kalcinisanog uzorka NiFe_{1,7}Y_{0,3}O₄.

Smanjenje vrijednosti parametra kristalne rešetke (za 0,62% kod $NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$ i za 0,04% kod $NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$) posljedica je redistribucije katjona između tetraedarskih i oktaedarskih pozicija, a sve sa ciljem minimalizacije slobodne energije sistema i smanjenja naprezanja veza na oktaedarskim mjestima. Takođe, na difrakcionim snimcima uzoraka se primjećuje blago pomjeranje difrakcionih maksimuma u desno sa povećanjem koncentracije itrijuma, što ukazuje na to da se parametar rešetke smanjuje.

Ramanska spektroskopija uzoraka dala je jak odgovor tipičan za strukture spinela. Uočeno je svih pet aktivnih modova Ramana koje Teorija grupa predviđa za spinelnu strukturu. Osim tih modova, uočeni su i dodatni modovi iznad 600 cm^{-1} .

Dopiranje itrijumom uglavnom mijenja T – modove Ramanskog spektra (modovi iznad $600 \ cm^{-1}$), koji su povezani sa vibracijama u tetraedarskim mjestima, što se i vidi na spektrima nad kojima je urađena dekonvolucija Lorencovom funkcijom (slike 5.10 i 5.11). Naime, kod inverzne spinelne strukture, u tetraedarskim mjestima se nalaze trovalentni katjoni, dok se u oktaedarskim položajima nalaze i dvovalentni i trovalentni katjoni. Međutim, da bi se slobodna energija sistema minimalizovala i da bi se smanjilo naprezanje veza u oktaedarskim mjestima, dolazi do redistribucije katjona između tetraedarskih i oktaedarskih mjesta. Kao rezultat toga, u tetraedarskim mjestima će se, osim trovalentnih jona (u ovom slučaju Fe^{3+}), nalaziti i dvovalentni joni (u ovom slučaju Ni^{2+}) koji će stvoriti tri različite vrste veza u tetraedarskim mjestima. Ove veze, tačnije vibracije ovih veza, se uočavaju kao tri moda iznad 600 cm^{-1} .

Na Ramanskim spektrima uzoraka se primjećuje da modovi imaju blag asimetričan oblik koji ukazuje da su oktaedarska mjesta okupirana jonima više metala.

Na osnovu svih rezultata, možemo zaključiti da nikl ferit dopiran itrijumom ima mješovitu do inverznu spinelnu strukturu i da su dobijeni uzorci u nanometarskom režimu.

7. LITERATURA

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/There%27s_Plenty_of_Room_at_the_Bottom, pristupljeno 25.02.2020.
- [2] G. Cao: "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications" University of Washington, USA (2004).
- [3] S. Lukić-Petrović, S. Carić, G. Štrbac, F. Skuban, I. Gut, T. Ivetić, D. Petrović: *"Eksperimentalne tehnike za dobijanje i karakterizaciju materijala"* – Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2018).
- [4] V. V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova, A. Pokropivny, S. Vlassov: "Introduction to nanomaterials and nanotechnology" University of Tartu (2007), 225p.
- [5] http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371, pristupljeno 25.02.2020.
- [6] https://www.nanowerk.com/how_nanoparticles_are_made.php, pristupljeno 26.02.2020.
- [7] S. Šešum: "*Neke električne osobine nanočestičnog nikl-ferita dopiranog itrijumom*", Novi Sad (2012).
- [8] Ž. Cvejić: "Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa $Fe_{3-x}Me_xO_4$, $Fe_2Zn_yMe_{1-y}O_4$ (Me: Y; In)", Novi Sad (2008).
- [9] V. V. Srdić: "*Procesiranje novih keramičkih materijala*", Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet (2004).
- [10] A. Ilić: "Primjena nanomaterijala u prošlosti", Zagreb (2009).
- [11] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-energy.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [12] https://www.nanowerk.com/graphene-nanotechnology-in-energy.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [13] https://www.nanowerk.com/nanomedicine.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [14] https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23726.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [15] https://www.nanowerk.com/Nanotechnology_role_in_HIV_AIDS_treatment.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [16] https://www.nanowerk.com/nanotechnology_to_fight_and_cure_cancer.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [17] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-for-surgery.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [18] https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18972.php, pristupljeno 01.03.2020.

- [19] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-food.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [20] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-for-foodborne-pathogen-detection.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [21] https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=29401.php, pristupljeno 01.03.2020.
- [22] https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3028, pristupljeno 01.03.2020.
- [23] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-construction-industry.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [24] https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=28101.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [25] https://www.nanowerk.com/nanoelectronics.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [26] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [27] https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30661.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [28] https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-cosmetics.php, pristupljeno 02.03.2020.
- [29] Z. Jerković, G. Pavlović: "Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija", TEDI, vol 5 (2015).
- [30] I. Patarčić: *"Električne osobine nanokristalnih ferita tipa Ni*(Fe_xY_{2-x}) O_4 , (x=2, 1.7, 1.8, 1.95)*"*, Novi Sad (2014).
- [31] https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/153871/8/08_chapter%20ii.pdf, pristupljeno 03.03.2020.
- [32] A. Antić: "Strukturne, mikrostrukturne i električne osobine nanokristalitnog nikl ferita", Novi Sad (2013).
- [33] M. Godočev: "Strukturni fazni prelazi kod spinela litijum ferita", Novi Sad (2005).
- [34] S. Jankov, S. Armaković, E. Toth, S. Skuban, V. Srdić, Ž. Cvejić, Ceramics International, Vol. 45, Issue 16, 20290-20296 (2019).
- [35] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann, M. Wark, "Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (*M_xFe_{3-x}O₄*) for water splitting: a mini-review," J. Photon. Energy 7(1), 012009 (2016).
- [36] M.Z. Said, Mater. Lett. 34 (1998) 305.
- [37] M. Azhar Khan, M.U. Islam, M. Ishaque, I.Z. Rahman, A. Genson, S. Hampshire, Mater. Characterization 60 (2009) 73.
- [38] U. Ghazanfar, S.A. Siddiqi, G. Abbas, Mater. Sci. Eng. B 118 (2005) 132.
- [39] M.A. El Hiti, J. Magn. Magn. Mater. 164 (1996) 187.

- [40] M. Ishaque, M. U. Islam, M. Azhar Khan, I. Z. Rahman, A. Genson, S. Hampshire, Physica B 405 (2010) 1532-1540.
- [41] S. Jankov: "Električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom", Novi Sad (2011).
- [42] D. Mrkovački: "Uticaj veličine kristalita na neke električne osobine nanokristalnog cinkferita ZnFe₂O₄", Novi Sad (2007).
- [43] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg, pristupljeno 20.03.2020.
- [44] B. Riđički: "Električne osobine ZnFe₂O₄ dopiranog itrijumom", Novi Sad (2007).
- [45] https://en.wikipedia.org/wiki/Ostwald_ripening, pristupljeno 13.07.2020.
- [46] A. N. Mallika, A. Ramachandra Reddy, K. Venugopal Reddy, "Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles with PVA and CA as chelating agents", J Adv Ceram 2015, 4(2): 123–129.
- [47] I.H. Dunn, S.E. Jacobo, P.G. Bercoff, "Structural and magnetic influence of yttrium-foriron substitution in cobalt ferrite", Journal of Alloys and Compounds (2016), doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.223.
- [48] S. Kumari et al., "Structural and magnetic properties of nanocrystalline yttrium substituted cobalt ferrite synthesized by the citrate precursor technique", Advanced Powder Technology (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2014.10.002.
- [49] Ž. Cvejić, E. Đurđić, G.I. Ivandekić, B. Bajac, P. Postolache, L. Mitoseriu, V.V. Srdić, S. Rakić, "The Effect of Annealing on Microstructure and Cation Distribution of NiFe₂O₄", Journal of Alloys and Compounds (2015).

Biografija autora rada



Jelena Timarac Popović je rođena 02.01.1994. godine u Gradišci (Republika Srpska, BiH). Osnovnu školu ("Petar Kočić") i srednju školu ("Gimnazija Gradiška") završila je odličnim uspjehom, te je nosilac dvije diplome "Vuk Karadžić". Studije fizike na Prirodno – matematičkom fakultetu u Banjoj Luci, smjer diplomirani fizičar, upisuje 2013. godine, te ih završava 2018. godine sa prosječnom ocjenom 9,27. Iste godine upisuje master studije, modul Primenjena fizika - Nanonauke, na Prirodno – matematičkom fakultetu u Novom Sadu (Republika Srbija).

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR Identifikacioni broj:	
IBR	
Tip dokumentacije:	Monografska dokumentacija
ID Tin canicat	Talatvalni štomnoni motorijal
Tip zapisa:	Tekstualini stampani materijai
12 Vesta vada	Mactor rad
VISIA TAAA.	Master rau
Autor:	Jelena Timarac Ponović
AU	selena i marae i opovie
Mentor:	prof. dr Želika Cvejić
MN	
Naslov rada:	Strukturne osobine nikl – ferita dopiranog itrijumom
NR	2
Jezik publikacije:	srpski (latinica)
JP	
Jezik izvoda:	srpski/engleski
JI	
Zemlja publikovanja:	Srbija
ZP	•
Uže geografsko područje:	Vojvodina
UGP	
Godina:	2020
GO	
Izdavač:	Autorski reprint
IZ	
Mesto i adresa:	Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
MA	
Fizički opis rada:	7 poglavlja/47 stranica/47 referenci/6 tabela/18 slika
FO	
Naučna oblast:	F1Z1ka
NO Naučna disciplina:	Drimoniana fizika Nanonauka (akanarimontalna fizika kondenzovana
ND	meteriio)
ND Dradmatna odradnica/kliučna rači:	nanomatorijeli, nikl forit, nikl forit doniran itrijumom, sninalna struktura
PO	veličina kristalita, vrijednost parametra rešetke
	venema kinstanta, vinjednost parametra resetke
Čuva se:	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
ČU	Dionoteku departinana za niziku, 1 km² a a novom bada
Važna napomena:	nema
VN	
Izvod:	Uzorci nanočestičnog nikl ferita dopiranog itrijumom, opšte formule
IZ	$NiFe_{2-x}Y_xO_4$ (x = 0.2, 0.3), sintetisani su metodom koprecipitacije. Jedan
	dio uzoraka nije kalcinisan, dok je drugi dio uzoraka kalcinisan na
	temperaturi od 750°C. Karakterizacija nanoprahova izvršena je
	rendgenostrukturnom analizom i Ramanskom spektroskopijom. XRD
	analiza je pokazala da dobijeni uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa
	spinelnom strukturom. Primjenom Šererove formule izračunate su veličine
	kristalita uzoraka, te je utvrđeno da se one povećavaju sa porastom
	temperature odgrevanja usljed pojave Osvaldovog zrenja. Takođe, izračunate
	su i vrijednosti parametara ćelija. Utvrđeno je da se vrijednosti ovih
	parametara smanjuju što je posljedica redistribucije katjona između
	tetraedarskih i oktaedarskih pozicija u strukturi, a sve sa ciljem

Datum prihvatanja teme od NN veća: DP	minimalizacije slobodne energije sistema i smanjenja naprezanja veza na oktaedarskim mjestima. Ramanska spektroskopija je dala odgovor tipičan za strukture spinela. Uočeno je pet predviđenih aktivnih modova, kao i dodatni modovi iznad 600 cm^{-1} . Dodatni modovi su posljedica pomenute redistribucije katjona, odnosno posljedica su stvaranja novih vrsta veza u tetraedarskim mjestima nakon preraspodjele katjona. Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da uzorci posjeduju mješovitu do inverznu spinelnu strukturu, te da su to nanočestični prahovi.
Datum odbrane: DO	14.09.2020.
Članovi komisije: KO	
Predsednik:	dr Sonja Skuban, vanredni profesor Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu
član:	dr Željka Cvejić, redovni profesor Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor
član:	dr Marija Milanović, docent Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:	
ANO	
Identification number:	
INO	
Document type: DT	Monograph publication
Type of record: TR	Textual printed material
Content code: CC	Master's thesis
Author: AU	Jelena Timarac Popović
Mentor/comentor: MN	dr Željka Cvejić
Title: TI	Structural properties of yttrium substituted nickel ferrite
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	English
<i>Country of publication:</i> CP	Serbia
Locality of publication:	Vojvodina
Publication year: PY	2020
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Physical description: PD	7 chapters/47 pages/47 references/6 tables/18 pictures
Scientific field: SF	Physics
Scientific discipline: SD	Applied Physics – Nanosciences (Experimental Condensed Matter Physics)
Subject/ Key words: SKW	nanomaterials, nickel ferrite, yttrium substituted nickel ferrite, spinel structure, grain size, lattice constant
Holding data:	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
HD Note:	none
Abstract.	Samples of nanosized nickel ferrite doned with uttrium with chemical
AB	formula $NiFe_{2-x}Y_xO_4$ ($x = 0.2, 0.3$), were prepared by the method of coprecipitation. One part of the samples wasn't calcined, while the other part of the samples was calcined at a temperature of 750 °C. Characterization of

nanopowders was performed by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. XRD analysis showed that the obtained samples belong to the class of nanomaterials with spinel structure. Using Scherer's formula, the grain sizes of the samples were calculated, and it was found that they increase as the calcination temperature increases due to the appearance of Ostwald ripening. Also, the values of lattice parameters were calculated. It was found that the values of these parameters decrease as a result of cation redistribution between tetrahedral and octahedral positions in the structure, all with the aim of minimizing the free energy of the system and reducing lattice strain at octahedral sites. Raman spectroscopy gave a response typical of spinel structures. Five predicted active Raman modes were observed, as well as additional modes above $600cm^{-1}$. Additional modes are a consequence of the mentioned redistribution of cations, ie they are a consequence of the creation of new types of bonds in tetrahedral places after the redistribution of cations. Based on all the obtained results, it can be concluded that the samples have a mixed to inverse spinel structure, and that they are nanoparticle powders.

Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board: DB President:

Member:

Member:

14.09.2020.

dr Sonja Skuban, associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad dr Željka Cvejić, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad dr Marija Milanović, assistent professor, Faculty of Tehnology, Novi Sad