



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Željka Cvejić

**STRUKTURNE, MAGNETNE I ELEKTRIČNE
OSOBINE NANOČESTIČNIH FERITA TIP
 $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me:Y; In)**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2008.

*Milici i Mihajlu
za sate koje nismo proveli zajedno*

Ovim putem želim da se zahvalim:

dr Srđanu Rakiću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i mentoru ovog rada, na izboru problematike, pomoći pri eksperimentalnim merenjima i korisnim sugestijama prilikom obrade i tumačenja dobijenih rezultata, kao i na njegovoj neizmernoj strpljivosti i razumevanju.

dr Vladimiru Srđiću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na izuzetnoj pomoći oko sinteze, i dobronamernim sugestijama prilikom čitanja rukopisa.

dr Bratislavu Antiću, višem naučnom saradniku Instituta Vinča na pomoći i korisnim savetima u oblasti magnetih merenja.

dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na sugestijama koje su poboljšale konačnu verziju ovog rada

mr Mariji Maletin, istraživaču pripravniku sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu na velikoj pomoći oko merenja magnetnih osobina.

dragim kolegama: Banetu Šešumu, Stevi Jankovu, Biljani Jokić i Vladi Jokiću na svesrdnoj pomoći pri tehničkoj realizaciji ovog rada.

Veoma sam zahvalna na najistrajnijoj, nepokolebljivoj i postojanoj podršci koju su mi s ljubavlju pružili moji roditelji, suprug i braća.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. SINTEZA UZORAKA	4
2.1. Opšte metode dobijanja nanomaterijala.....	4
2.2. Sinteza uzoraka	6
3. MIKROSTRUKTURNA ANALIZA UZORAKA.....	8
3.1. Struktura spinelnih ferita.....	8
3.2. Metod Ritvelda (Rietveld)	10
3.2.1. Analitičko modeliranje profila linija dobijenih difrakcijom X-zraka u Ritveld analizi.....	15
3.2.2. Profil linije $h(x)$ dobijen difrakcijom X-zraka	17
3.2.2.1. Modeliranje profila	18
3.2.3. Anizotropno naprezanje i veličina kristalita	22
3.3. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka	24
3.4. Elektronska mikroskopija	40
4. ELEKTRIČNE OSOBINE FERITA.....	43
4.1. Preskočni mehanizam provodljivosti tipa–Vervej (Verwey) (razmena valentnosti).....	44
4.2. Sopstvena i primesna provodljivost	46
4.3. Veza između zonskog modela i modela lokalizovanih elektrona.....	55
4.4. Veza elektroprovodljivosti sa magnetnim osobinama	56
4.5. Polarizacija i dielektrična konstanta	58
4.6. Frekventna zavisnost dielektrične konstante $\epsilon_r = f(\omega)$	62
4.7. Električne osobine ispitivanih uzoraka	68
4.7.1. Merni uređaj.....	68
4.7.2. Dielektrične osobine i provodljivost kod ispitivanih nanokristalnih ferita	73
5. MAGNETNE OSOBINE UZORAKA	101
5.1. Magnetne osobine nanostrukturnih materijala.....	101
5.2. Merenje magnetnih osobina ispitivanih uzoraka	109
6. ZAKLJUČAK	124
7. REFERENCE.....	128
PRILOG: Spisak radova koji su do sada proistekli iz teme disertacije	136

1. UVOD

Pojam nanomaterijali opisuje klasu materijala *nanostrukturnog* tipa, koja makroskopski gledano, predstavlja voluminizirani – *balk (bulk)* materijal, koji se sastoji od kristalita (zrna) reda veličine nanometra. *Nanočestični materijali* su prahovi sa veličinom čestica od 1 do 100 nm [1]. Nanomaterijali, po pravilu, poseduju specifične električne, hemijske, strukturne i magnetne osobine [2-9] sa potencijalnom primenom u uređajima za čuvanje informacija [10], magnetnog hlađenja [11,12], bioprocesiranju i ferrofluidima [13-16]. Proučavanje osobina i načina dobijanja ove klase materijala je u protekloj deceniji doživelo veliku ekspanziju.

Pored njihove veličine, još jedna specifičnost nanomaterijala jeste velik odnos površine i zapremine. Ovaj odnos je takav da bi hipotetički makroobjekat imao površinu veličine fudbalskog igrališta a zapreminu kišne kapi.

Postoji izuzetno širok raspon primena u kojima veličina čestica dovodi do poboljšanja u karakteristikama materijala: mala veličina omogućava finije poliranje i dobijanje glatkijih površina; ukoliko je veličina zrna suviše mala za dislokacije dobijamo metale velike tvrdoće i jačine; velika dodirna površina omogućava dobijanje efikasnijih katalizatora i energijski bogatijih materijala.

Sa smanjenjem veličine čestica broj atoma na površini, u odnosu na ukupan broj atoma, raste, a povećava se i sama energija površine. Kako se difuzija atoma u tom slučaju odigrava i na relativno niskim temperaturama, tačke topljenja nanomaterijala u odnosu na *balk* materijale istog sastava mogu biti značajno niže [17].

Kod voluminiziranih feromagnetnih materijala osobine su određene i uslovljene domenima i domenskim zidovima*. Kada veličina magnetnog materijala opada ispod kritične veličine, formiranje domena više nije energetski povoljno i čestice egzistiraju kao jednodomenske [18]. Dominantna industrijska i komercijalna primena feromagnetnih materijala je u uređajima za magnetni zapis, kada je materijal zapravo u formi jednodomenskih čestica ili regiona. Magnetne memorije ili uređaji za magnetni zapis su računarski hard diskovi, video- i audi- trake. Da bi magnetni materijal imao digitalne osobine feromagnetne čestice moraju biti reda veličine 10 nm – 100 nm, kako bi svaka predstavljala domen. U tom slučaju postoje samo dve vrednosti magnetnog momenta pojedinačnog domena, što je potrebno i neophodno za digitalni zapis. Izračunate i ekperimentalno određene kritične veličine pojedinačnih domena za neke uobičajene magnetne sisteme date su u radovima [19-24]. Na primer za gvožđe (Fe), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i hematit Fe_3O_4 izračunate kritične veličine pojedinačnih domena iznose: 65 nm [21], 166 nm [22] i 50 nm [21], respektivno.

* domenski zid je prelazni sloj koji razdvaja susedne oblasti (domene) namagnetisane u različitim pravcima.

Eksperimentalno je dobijeno da je vrednost kritične veličine pojedinačnih domena za Fe_3O_4 manja od 100 nm [22].

Feromagnetni nanočestični materijali su jednodomenski i kod njih se uočava fenomen superparamagnetizma. Superparamagnetizam opisuje pojavu kada se svaka čestica ponaša kao atom ali sa velikim rezultujućim magnetnim momentom, pri čemu su vektori magnetizacije čestica slučajno orijentisani. Do uređenja dolazi samo u spoljašnjem magnetnom polju.

Razumevanje i kontrolisanje jedinstvenih superparamagnetnih osobina nanočestica je od interesa ne samo zbog fundamentalnih istraživanja nego je i suštinski bitno u praktičnim primenama. Na primer, magnetne nanočestice moraju biti superparamagnetne na sobnoj temperaturi da bi se izbegla aglomeracija u biomedicinskim aplikacijama kao što je nuklearna magnetna rezonanca [25].

Spinelni feriti predstavljaju idealne magnetne sisteme za izučavanje superparamagnetnih osobina na atomskom nivou. Odabir hemijskog sastava kao i načina dobijanja ove klase nanomaterijala može dovesti do sistema sa željenim magnetnim osobinama. Osim toga, proučavanje električnih i dielektričnih osobina ferita doprinosi mnogo boljem razumevanju provodnog mehanizma lokalizovanih nosilaca naelektrisanja.

U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja strukturnih, magnetnih i električnih osobina ferita tipa $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ i $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me: Y; In). Feritni prahovi dobijeni su mehanohemijским tretmanom i metodom taloženja. Predmet istraživanja bile su strukturne i mikrostrukturne osobine (veličina zrna i mikronaprezanje), kao i njihovo povezivanje sa električnim i magnetnim osobinama.

U daljem tekstu prikazan je sadržaj disertacije po glavama.

Prvo poglavlje druge glave odnosi se na opšte metode dobijanja nanomaterijala. U drugom poglavlju opisana je sinteza ispitivanih uzoraka.

Treća glava posvećena je mikrostrukturnoj analizi uzoraka. U prvom poglavlju treće glave opisana je struktura spinelnih ferita. Drugo poglavlje daje prikaz Ritveldovog (Rietveld) metoda utučnjavanja profila linija dobijenih difrakcijom X-zraka na prahu. Objasnjen je uticaj anizotropnog naprezanja i veličine kristalita na intenzitet, oblik, širinu i pomeranje difrakcione linije, kao i veza mikrostrukturnih parametara sa profilnim parametrima integralne širine difrakcionih pikova. Treće poglavlje odnosi se na analizu podataka dobijenih difrakcijom X-zraka, kao i na rezultate strukturnih i mikrostrukturnih podataka dobijenih korišćenjem računarskog programa *Fullprof*. Rezultati ispitivanja uzoraka metodom elektronske mikroskopije predstavljeni su u poslednjem poglavlju ove glave.

Četvrta glava posvećena je električnim osobinama ferita. U ovoj glavi opisan je mehanizam provodljivosti karakterističan za ferite – spinele. Date su osnovne postavke modela lokalizovanih elektrona, kao i principijelna veza između magnetnih i transportnih efekata. Jedno od poglavlja odnosi se na polarizacione procese. Na kraju su prezentovani rezultati dielektričnih osobina i provodljivosti ispitivanih uzoraka.

U petoj glavi dat je pregled magnetnih osobina nanomaterijala. Definisani su pojmovi magnetne anizotropije, superparamagnetizma, kao i neki parametri koji se koriste u nanomagnetizmu (vreme relaksacije i temperatura blokiranja). U okviru ove glave opisano je ponašanje magnetnih nanočestičnih sistema u slučajevima kada se međučestična interakcija može zanemariti, i onda kada to nije moguće. Poslednje poglavlje prikazuje rezultate ispitivanja magnetnih osobina ispitivanih nanočestičnih ferita.

Zbirno prikazivanje dobijenih rezultata i zaključak koji se odnosi na rad u celini dato je u šestoj glavi.

2. SINTEZA UZORAKA

2.1. Opšte metode dobijanja nanomaterijala

Pokazalo se, da način dobijanja nanomaterijala kao i veličina čestica, odnosno kristalita, određuju njihove osobine koje se značajno razlikuju od osobina voluminiziranih materijala istog hemijskog sastava.

U suštini, postoje četiri opšte metode za dobijanje nanomaterijala [26]: mehanohemijske metode, sinteza iz tečne faze, sinteza iz parne, odnosno gasne faze i metode formiranja *in situ*.

- *mehanohemijske metode*

Pod mehanohemijskim tretmanom podrazumeva se mlevenje jednog ili smeše prahova u različitim tipovima mlinova. Osnovna namena mlevenja je promena veličine i oblika čestica, aglomeracija, promena osobina praškastog uzorka (gustina, ojačavanje), kao i homogenizacija praškastih složenih smeša koje mogu biti naknadno kompaktirane presovanjem ili sinterovanjem. Mlevenje se takođe koristi i za mehaničko legiranje, kao i za hemijske reakcije u čvrstom stanju. Tokom mlevenja odigravaju se brojni procesi na makroskopskom, mikroskopskom i atomskom nivou: obrazovanje i kretanje jednodimenzionih defekata u strukturi, plastična deformacija, smicanje i lom čestica, lokalno zagrevanje i emisija elektrona. Generalno, struktura materijala posle mehanohemijskog tretmana uvek je veoma narušena. Smanjenje veličine kristalita je možda najprepoznatljivija osobina mehanohemijskog tretmana. Tipične veličine kristalita kod mehanohemijski dobijenih nanokristalnih materijala su 5 - 20 nm. Pored toga, pre otpočinjanja mehanohemijske reakcije konstituenti po pravilu smanjuju svoje kristalite do nanokristalnih veličina [27].

Za mehanohemijski tretman prahova koriste se različiti tipovi mlinova kao što su: vibracioni, atricioni, planetarni i horizontalni kuglični mlinovi.

Prednost mehanohemijskih metoda je u njihovoj jednostavnosti, niskoj ceni opreme i mogućnosti dobijanja mnogih materijala. U nedostatke metoda se ubrajaju pojava aglomeracije praha, široka raspodela veličine dobijenih čestica, kontaminacija od strane opreme, kao i otežano dobijanje čestica veoma male veličine. Ove metode se najčešće koriste za dobijanje neorganskih materijala i metala, ali ne i organskih materijala.

- *sinteza iz tečne faze*

U ovu grupu metoda spadaju hemijska koprecipitacija (metod istovremenog taloženja), sol-gel sinteza, hidrotermalna i dr. Pri korišćenju koprecipitacione metode

koriste se rastvori u kojima su joni dispergovani na atomskom nivou. U cilju homogenizacije smeše dobijeni rastvori se mešaju pod kontrolisanom temperaturom i pritiskom, a precipitacijom iz ovakvih rastvora dobija se čvrst talog različitih jona u tačno definisanim odnosima. Ovaj metod ima značajne prednosti, međutim veoma je teško obezbediti postizanje željene stehiometrije.

Sol-gel sinteza se zapravo sastoji iz hidrolize i kondenzacije metal-alkoksida*. Finalni proizvod ovog tipa sinteze materijala iz tečne faze predstavlja gel. Sam proces uslovljen je kako internim tako i eksternim parametrima. U prvu grupu parametara, pre svega, spadaju osobine samog metalnog jona i alkoksidne grupe, a u drugu grupu parametara ubrajaju se npr. molekulski udeo vode u hidrolizi, vrsta rastvarača, pH vrednosti, temperatura, izbor komponenti koje katališu proces itd. Promena parametara koji utiču na reakcije hidrolize i kondenzacije omogućava formiranje gela unapred određene strukture i osobina [28].

Prednost ovih hemijskih procesa je u tome što se ovim putem mogu dobiti značajne količine neorganskih i organskih materijala, kao i pojedinih metala, uz korišćenje relativno pristupačne opreme. Drugi važan faktor je mogućnost preciznog kontrolisanja raspodele veličina čestica. Međutim, postoje i određena ograničenja, pre svega u dobijanju sintetisanog materijala čija stehiometrija, po pravilu, odstupa od željene.

U hidrotermalnoj sintezi polazna suspenzija ili homogen rastvor se izlažu dejstvu visoke temperature (do 400 °C) i pritisku (do 100 MPa), koji utiču na kinetiku faznih transformacija i omogućuju, preko procesa rastvaranja i ponovnog formiranja čvrste faze, dobijanje nehidratisanih oksidnih čestica [26]. Prednost ovog metoda je što se finalni proizvod nehidratisani oksid dobija u jednostepenom procesu, a kao glavni nedostatak se smatra dobijanje samo oksidnih prahova.

- *sinteza iz gasne faze*

Metode sinteze keramičkih prahova iz gasne faze se mogu podeliti na [26]:

a) metode koje uključuju isparavanje i kondenzaciju—osnova ovih metoda je prevođenje polaznog materijala u gasnu fazu isparavanjem i to bez uključivanja hemijskih reakcija. Nakon isparavanja sledi kondenzacija, pri kojoj se stvaraju čestice koje se zatim izdvajaju iz gasne faze primenom uređaja za separaciju;

b) metode kod kojih je sinteza praćena hemijskim reakcijama u gasnoj fazi—u ovom slučaju keramički prahovi se sintetišu hemijskim reakcijama između polaznog materijala i odgovarajućih komponenata u gasnoj fazi. Ove tehnike sinteze su se razvile iz metoda nanošenja filmova i prevlaka. Podešavanjem uslova sinteze tako da spreči rast filma, a poveća brzinu homogenog rasta čestica mogu se dobiti veoma čiste nanočestice.

Pri sintezi iz gasne faze mogu se koristiti različiti izvori energije za aktiviranje procesa (prevođenje u gasno stanje), kao što su otporno zagrevanje, laseri, mikrotalasi, plazma, elektronski snop ili sagorevanje u plamenu.

* Metal-alkoksidi su hemijska jedinjenja opšte formule $M(OR)_x$, gde M označava metalni jon a –OR alkoksidnu grupu tj. konjugovanu alkoholnu bazu nastalu uklanjanjem protona iz hidroksilne grupe odgovarajućeg alkohola.

Ove metode karakteriše mogućnost dobijanja veoma finih, neaglomerisanih, oksidnih i neoksidnih čestica, velike homogenosti i čistoće, kao i mogućnost minimalizovanja kontaminacije same površine čestice, što je uobičajni problem koji se javlja kod sinteze u tečnoj fazi.

- *metode formiranja in situ*

Metode formiranja *in situ*, odnosno na licu mesta uključuju procese litografije, vakuumskog taloženja (fizičkog i hemijskog naparavanja) i tehnologiju sprejnih premaza. Njihovim korišćenjem se mogu dobijati gotovi proizvodi, poput tranzistora, integrisanih kola, senzora i ostalih elektronskih komponenti. Pored toga, ove metode su namenjene i za dobijanje nanostrukturnih slojeva i premaza, ali se mogu koristiti i za proizvodnju nanomaterijala skidanjem ovih nanosa sa kolektora. Zbog male efikasnosti ne koriste se za dobijanje prahova. Treba napomenuti, da nabrojane metode formiranja na licu mesta, osim procesa litografije mogu se svrstati i u metode sinteze iz gasne faze.

Svaka od nabrojanih metoda za dobijanje nanomaterijala ima svoje prednosti i nedostatke, ali zajednička karakteristika im je komercijalna primena.

2.2. Sinteza uzoraka

Mehanohemijski tretman kristalnog praha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), kao i mešavine prahova In_2O_3 i Fe_2O_3 , odnosno Y_2O_3 i Fe_2O_3 , realizovan je u atmosferi vazduha i korišćenjem planetarnog mlina (Fritsch Pulverisette 5). Posuda zapremine 500 cm^3 sa čeličnim kuglama zapremine $13,4\text{ mm}$ (sredstvo za mlevenje) postavljene su na noseći disk koji rotira. Ugaona brzina nosećeg diska iznosila je $32,2\text{ rad/s}$, dok je ugaona brzina posude iznosila $40,3\text{ rad/s}$. Intenzitet mlevenja odgovara ubrzanju koje je deset puta veće od gravitacionog. Masa polaznih supstanci bila je oko 10 g , a odnos masa kugli i praha iznosio je $20:1$. Treba napomenuti da je kod mehanohemijskog tretmana u vazduhu parcijalan pritisak kiseonika dominantan parametar koji kontroliše reakciju $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetit). Na ovakav način dobijeni prahovi sastava Fe_3O_4 , $\text{In}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$, $\text{Y}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ su korišćeni za dalju analizu.

Za sintezu nanopraha sastava ZnFe_2O_4 korišćeni su prekursori: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka) i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka). Polazni rastvor za željenu kombinaciju katjona, $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dobijen je rastvaranjem potrebne količine Fe-nitrata i Zn-nitrata u destilovanoj vodi. Dobijeni homogeni rastvor je usut uz intenzivno mešanje u prethodno pripremljen koncentrovan rastvor baze, pri čemu su podešeni uslovi za odvijanje reakcije i formiranje nanočestica. Reakcija je kontrolisana sa: i) tipom baze ($25\% \text{ NH}_4\text{OH}$ ili 5M NaOH), ii) temperaturom (20 i $60\text{ }^\circ\text{C}$) i iii) vremenom (od 1 h do 5 h). Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, sušene na $120\text{ }^\circ\text{C}$ i finalno kalcinisane na različitim temperaturama do $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Cink feritini nanoprahovi dopirani itrijumom i indijumom dobijeni su korišćenjem pored gore navedenih prekursora i Y_2O_3 , odnosno In_2O_3 (Rave Earth

Production Ltd., Engleska). Polazni rastvor za dobijanje željene kombinacije katjona, Zn^{2+} , Y^{3+} i Fe^{3+} dobijen je, ponovo, rastvaranjem potrebne količine Fe-nitrata, Zn-nitrata i Y(In)-hlorida (dobijenog rastvaranjem Y_2O_3 , odnosno In_2O_3 u HCl) u destilovanoj vodi. Koncentrovan rastvor u koji se sipao polazni rastvor uz intezivno mešanje bio je tipa NH_4OH baze. Za formiranje nanočestica je korišćena temperatura od 80 °C i vreme reakcije od 60 minuta. Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, 24 h sušene na 120 °C i po potrebi finalno kalcinisane 1 h na 500 °C. Hemijska formula ovako dobijenih uzoraka je oblika: $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, odnosno $In_xZn_{1-x}Fe_2O_4$; $x \leq 0.3$.

3. MIKROSTRUKTURNA ANALIZA UZORAKA

3.1. Struktura spinelnih ferita

Proučavanje spinelnih ferita, putem hemijske manipulacije sastava, u velikoj meri je omogućilo razumevanje i kontrolisanje superparamagnetnih osobina na atomskom nivou.

Spinelima nazivamo klasu izostrukturnih jedinjenja sa karakterističnom, *spinelnom* strukturom. U tipične predstavnike spadaju spinel ($MgAl_2O_4$), po kome je cela klasa i imenovana, magnetit (Fe_3O_4), jakobsit ($MnFe_2O_4$) i hromit ($(Fe \cdot Mg)Cr_2O_4$). Njihove karakteristike su poznate od 1915. godine, kada su rešene strukture magnetita i spinela.

Struktura spinela se u opštem slučaju može prikazati kao AB_2O_4 gde:

- **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 temenima tetraedara, tj. oktaedara.
-

Osnovu elementarne ćelije čini površinski centrirana kubna struktura sačinjena od atoma tipa B, dok se njeno popunjavanje vrši sa četiri grupe oktanata od kojih su po dve iste. Jedan oktant sadrži i oktaedarsku i tetraedarsku strukturu, pri čemu imamo naizmenično slaganje oktanata tipa tetraedar - oktaedar i oktanata tipa oktaedar - tetraedar. Isti oktanti imaju zajedničku ivicu, a različiti zajedničku stranu.

Ukupan broj molekula u jednoj elementarnoj ćeliji je 8, što znači da jedinična ćelija sadrži 32 anjona koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine, od kojih je 8 tetraedarskih mesta zauzeto od strane A katjona, a 16 oktaedarskih mesta zauzeto od strane B katjona. Koordinate atoma unutar elementarne ćelije su:

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

Za idealnu spinelnu strukturu parametar položaja kiseonika u iznosi $\frac{3}{8}$, dok u realnom slučaju ovaj parametar ima nešto veću vrednost.

Katjonska raspodela u spinelnim strukturama se odnosi na raspodelu katjona u tetraedarskim (A) i oktaedarskim (B) položajima.

Opšta formula spinela može se predstaviti kao: $(A_{1-\delta}^{2+}B_{\delta}^{3+})[A_{\delta}^{2+}B_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$ gde mala i srednja zagrada označavaju tetraedarska A mesta i oktaedarska B mesta

respektivno, a δ predstavlja stepen inverzije tj. pokazuje koji deo tetraedarskih mesta A je zauzet od strane B katjona.

Normalna spinelna struktura se javlja za $\delta = 0$, pri čemu je oblik jedinjenja AB_2O_4 , što znači da svi A katjoni zauzimaju tetraedarske položaje a svi B katjoni oktaedarske položaje.

Inverzna spinelna struktura nastaje za $\delta = 1$. Oblik jedinjenja je $B(AB)O_4$, tj. jedna polovina B katjona je u tetraedarskim položajima, a druga polovina, zajedno sa A katjonima zauzima oktaedarske položaje.

Mešovita spinelna struktura za vrednost faktora inverzije $\delta = 1/3$, sa raspodelom katjona između normalne i inverzne spinelne strukture.

Da li će nastati normalni, inverzni ili neki prelazni tip između ova dva spinela zavisi od jona koji ga izgrađuju. Takođe treba uzeti u obzir i energijske faktore kao što su Kulonova (Coulomb) energija, Bornova (Born) energija i energija uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki. Ovi faktori zavise od parametra rešetke a , parametra položaja kiseonikovog atoma u i same katjonske raspodele. Ravnotežna katjonska raspodela se može dobiti minimalizacijom totalne energije rešetke.

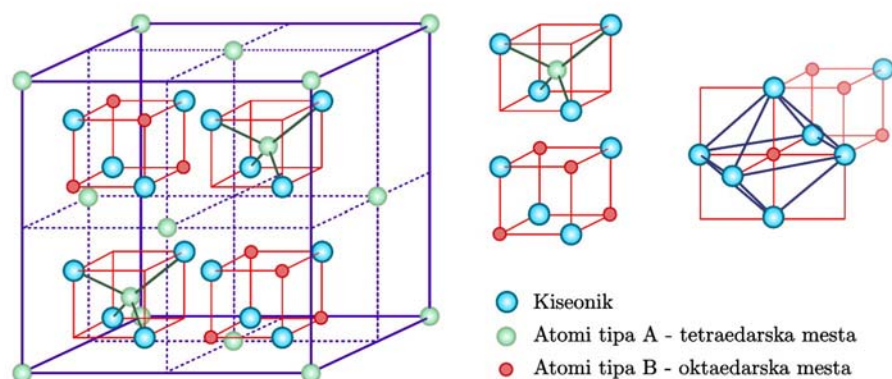
Na niskim temperaturama samo su dve konfiguracije stabilne: normalni spinel i inverzni spinel. Sa porastom temperature javlja se narušavanje uređenja, s obzirom da A i B katjoni razmenjuju mesta preko tri katjonske pozicije iz polazne formule (jedno tetraedarsko i dva oktaedarska mesta). Narušavanje uređenja kod spinela je nekonvencionalnog tipa, jer nema izmene simetrije.

Kulonova energija data preko relacije:

$$V_c = -A_M \frac{e^2}{a},$$

je povezana sa parametrom kristalne rešetke a , i parametrom položaja kiseonika (preko Madelungove (Madelung) konstante A_M koja direktno zavisi od ovog parametra) i raspodelom naelektrisanja između tetraedarskih i oktaedarskih položaja.

Treba napomenuti da se katjonska raspodela kod nanomaterijala u većini slučajeva razlikuje od katjonske distribucije voluminoznih materijala, kao i to da je ova distribucija kod nanomaterijala, pre svega, uslovljena metodom sinteze.



Slika 3.1. Spinelna struktura

3.2. Metod Ritvelda (Rietveld)

Metod Ritvelda je zasnovan na računarskoj analizi spektra difrakcije praškastih uzoraka. Prvi put je objavljen 1966 god. [29], i kao takav bio gotovo nezapažen. Od 1969 god. [30] kada je objavljen i drugi, zapravo ključni rad*, koji se odnosio na utačnjavanje profila linija dobijenih neutronsom difrakcijom, interesovanje za sam metod do današnjeg vremena nije prestalo.

Ritveldov metod je u suštini metod najmanjih kvadrata koji se koristi sve dok se ne dobije najbolje poklapanje između izmerenih, i na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, proračunatih difrakcionih profila. Simetrična i gausovska priroda profila dobijenih iz neutronske difrakcije imali su za posledicu da se metod mnogo brže razvijao u oblasti ove eksperimentalne tehnike nego u oblasti difrakcije X-zraka. Malmors i Tomas (Malomors and Thomas 1974) [31], Jang (Young 1977) [32], Katan i Koh (Khatten and Cox 1977) [33] dali su prve primene a sa radom Vilsa i Janga (Wiles i Younga 1981) [34] započinje mnogo šira primena i razvoj metoda kod analize podataka dobijenih difrakcijom X-zraka.

* "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic structure"

U Ritveldovoj metodi se utičnjava pretpostavljeni strukturni model, uzimajući u obzir kako karakteristike ispitivanog uzorka, tako i karakteristike samog mernog uređaja.

Prilikom utičnjavanja postoji "povratna sprega", što znači da u svakom ciklusu imamo upoređivanje izmerenih i proračunatih difrakcionih linija, uz stalnu optimizaciju zadatih parametara profila i strukture. Podaci su diskretnog oblika tj. zadaju se brojučane vrednosti inteziteta na svakom od nekoliko hiljada jednakih koraka. U zavisnosti od metoda, inteziteti se daju preko ugla rasejanja 2Θ , ili preko nekog energetskog parametra kao što su brzina, vreme leta (neutronska difrakcija) ili preko talasne dužine za X-zračenje. Za konstantnu talasnu dužinu koraci se definišu preko ugla, a promenjiva veličina je intenzitet na svakom koraku. Tipične vrednosti koraka se kreću od 0.01° do 0.05° .

Metodom najmanjih kvadrata minimizira se ostatak:

$$dS = \sum_i w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

gde su: $w_i = \frac{1}{y_i}$; pri čemu je y_i izmeren, a y_{ci} je proračunat intezitet na i -tom koraku.

Struktura praškastog uzorka kristalnog materijala može biti utičnjena preko pojedinačnih profila refleksije, njihove visine, položaja maksimuma, zatim iz širine, ukupne površine i repa pika. Poznato je da, površina pika odgovara intezitetu Bragove (Bragg) refleksije I_k gde je k skup Milerovih (Miller) indeksa $(h \ k \ l)$. I_k je proporcionalan kvadratu apsolutne vrednosti strukturnog faktora $|F_k|^2$. Proračunati inteziteti y_i se određuju na osnovu vrednosti $|F_k|^2$ izračunatih iz pretpostavljenog strukturnog modela, te sumiranjem izračunatih doprinosa Bragovih refleksija koji potiču od suseda (tj. unutar definisane oblasti), pri čemu se uključuje i pozadinsko zračenje y_{bi} :

$$y_{ci} = s \cdot \sum_k L_k \cdot |F_k|^2 \cdot \Phi \cdot (2\Theta_i - 2\Theta_k) \cdot P_k \cdot A + y_{bi} \quad (3.2)$$

gde su:

s – faktor skale

k – predstavlja skup Milerovih indeksa $h \ k \ l$

L_k – sadrži Lorencov (Lorentz), polarizacioni faktor i faktor multipliciteta

Φ – profilna funkcija

P_k – funkcija preferirane orijentacije

A – apsorpcioni faktor

F_k – strukturni faktor za k -tu Bragovu refleksiju

y_{bi} – intezitet bazne linije na svakom i -tom koraku

Efektivni apsorpcioni faktor A je karakteristika geometrije mernog uređaja i obično se uzima konstantnim u konvencionalnim difraktometrima Brag-Brentano (Bragg-Brentano) geometrije [35]. Kako se u većini računarskih programa odnos

inteziteta za dve K_{α} linije ($K_{\alpha 1}:K_{\alpha 2} \cong 2:1$)* uračunava pri proračunu strukturnog faktora $|F_k|^2$, jedan faktor skale s je dovoljan.

Preferirana orijentacija postoji kod jake tendencije kristalita u uzorku da budu više orijentisani u jednom (ili setu pravaca) nego u drugom pravcu (ili drugim pravcima). Njen stepen zavisi od načina pripreme uzorka i geometrije mernog instrumenta. S obzirom da je u neposrednoj vezi sa simetrijom kristala, opisuje se pomoću članova funkcije sfernih harmonika P_k [36]. Preferirana orijentacija prouzrokuje sistematsku grešku u merenju intenziteta refleksija.

Strukturni faktor F_k definisan je sledećom relacijom:

$$F_k = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot \exp\left[2\pi \cdot i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\right] \cdot \exp(-M_j) \quad (3.3)$$

gde su: $h k l$ - Milerovi indeksi; x_j, y_j, z_j - parametri pozicije j - tog atoma u jediničnoj ćeliji, N_j - okupaciono mesto (broj) za j - ti atom, f_j - atomski faktor rasejanja j - tog atoma, $M_j = \frac{8 \cdot \pi^2 \mu_s^2 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}$: gde je $8 \cdot \pi^2 \mu_s^2$ Debaj-Volterov (Debye-Waller) faktor (parametar) u Å^2 j -tog atoma, i μ_s^2 kvadrat pomeranja atoma usled termičkog kretanja u pravcu paralelnom vektoru difrakcije[†].

Poređenje jednačina (3.2) i (3.3) može dovesti do uvida u komplementarnost između Ritveldovih utičnjavanja strukture na osnovu podataka dobijenih difrakcijom X -zraka i onih dobijenih neutronsom difrakcijom. Esencijalna razlika proističe kada se parametar f_j iz jednačine (3.3) uvrsti u jednačinu (3.2). X-zraci su uglavnom rasejani elektronskim omotačem atoma, pa je veličina resajavuće oblasti reda (1-2 Å), što je za 10^4 puta veće od one sa koje su rasejani neutroni (jezgro atoma). U oba slučaja faktor rasejanja ima oblik Furije (Fourier) transformacija gustine rasejanja. Ovo za posledicu ima da faktor rasejanja kod X-zraka opada naglo sa veličinom $(\sin \theta) / \lambda$, a vrednost f_j pri $(\sin \theta) / \lambda = 0$ je upravo broj elektrona tj. atomski broj Z neutralnog atoma. Furije transformacija oblasti rasejanja neutrona je mnogo kompaktnija, pa je faktor rasejanja za (termalne) neutrone približno konstantan.

Metod najmanjih kvadrata vodi ka sistemu jednačina koje sadrže izvode svih proračunatih inteziteta y_{ci} po promenljivim (podešavajućim) parametrima. Ove jednačine se rešavaju traženjem inverzne normalne matrice sa elementima M_{jk} datim sa:

$$M_{jk} = -\sum_i 2 \cdot w_i \left[(y_i - y_{ci}) \cdot \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \cdot \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (3.4)$$

* Činjenica da se difrakcija vrši sa K_{α} dubletom ponekad može uticati na difraktogram zbog vrednosti talasne dužine. Dublet nastaje deekscitacijom elektrona sa L ljuske, podnivoa L_3 i L_2 , na K ljusku, pri čemu i nastaje rendgensko zračenje. Odnos intenziteta $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ je približno jednak 2:1. U praksi se najčešće upotrebljava talasna dužina $K_{\alpha 1,2}$ koja predstavlja srednju vrednost dveju talasnih dužina i dobija se kao $1/3(2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})$. Ova talasna dužina se koristi sve dok se ne dostigne vrednost 2θ pri kojoj je dublet dovoljno razdvojen da dozvoljava tačno merenje $K_{\alpha 1}$ linije.

[†] Vektor difrakcije predstavlja razliku vektora rasejanja i vektora upadnog zračenja, normalan je na Bragovu ravan, a intezitet odgovara međuravanskom rastojanju.

gde su x_j, x_k podešavajući parametri. Pri korišćenju ovog algoritma uobičajena procedura je da se aproksimativno uzimaju matricni elementi M_{jk} bez člana sa mešovitim izvodom (prvi član). Prema tome, kreira se inverzna matrica m reda m , gde je m broj parametara koji se utičuju. Pošto je funkcija ostatka nelinearna, rešenja se traže iterativnim postupkom u kojoj je odstupanje bilo kog parametra dato sa:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \cdot \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (3.5)$$

U parametre izabranog modela koji se utičuju spadaju ne samo položaji atoma, termalni i okupacioni faktor, nego i parametri bazne linije, geometrijsko-optičkih osobina instrumenta, parametri koji se odnose na aberaciju uzorka, amorfne komponente u uzorku, kao i one koji se odnose na veličinu kristalita i mikronaprezanja itd.

Intenzitet bazne linije y_{bi} na svakom i -tom koraku može biti dobijen linearnom interpolacijom između odabranih tačaka ili korišćenjem funkcije bazne linije:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot \Theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (3.6)$$

gde su: B_m – parametri koji se utičuju, a $BKPOS$ – referentna tačka zadata u polaznoj datoteci.

Funkcija profila aproksimira kako osobine instrumentalnih efekata (uključujući i asimetriju profila), tako i osobine uzorka kao što je apsorpcija, transparentnost, aberacija, te opisuje i širenje uzrokovano samim uzorkom (veličina kristalita i mikronaprezanje).

U analitičke funkcije, kao profilne funkcije, između ostalih se ubrajaju: dve različite pseudo-Fojt (Voigt) funkcije, funkcija Person (Pearson) VII, Gausova (Gauss), Lorencova (Lorentz), kao i njihove modifikacije. Često korišćena je modifikovana Tomson Koh pseudo Fojt (Thompson–Cox–Hastings pseudo–Voigt) funkcija

$$TCHPV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G, \quad (3.7)$$

gde je η - parametar mešanja.

Pojedinačni doprinosi u širenju linija, kako instrumentalni tako i oni uslovljeni samim uzorkom, razmatraju se već sedamdeset godina* i predstavljaju se konvolucijom:

$$h(x) = \int g(x') \cdot f(x - x') \cdot dx' \quad (3.8)$$

U prethodnoj relaciji parametar x' je promenljiva integracije, $x = (2\theta_i - 2\theta_k)$, funkcije $g(x)$ i $f(x)$ opisuju profile instrumentalne funkcije i profil funkcije uslovljene uzorkom, respektivno, pri čemu dobijeni profil linije predstavlja funkcija $h(x)$.

Širina dobijene linije na polovina maksimuma njene visine (FWHM - full width at half maximum) uobičajeno se modelira† sa:

$$FWHM^2 = u \cdot \tan^2 \theta + v \cdot \tan \theta + w, \quad (3.9)$$

* počevši od radova Džons-a (Jones 1938 god) i Štoks-a (Stokes 1948)

† Caglioti et all. (1958)

gde su u, v, w utučnjeni parametri.

Tipični kristalni uzorak bez defekata može biti realno tj. jednostavno modeliran konvolucijom izračunatih Bragovih inteziteta, koristeći rezolucionu funkciju difrakcionog uređaja i uzimajući u obzir doprinos pozadinskog zračenja (fona) tj. nekoherentnog, vazdušnog i termalno - difuznog rasejavanje.

Ipak, u mnogim eksperimentima difrakcije na prahu, analiziraju se i rasejanja od amorfnihi komponenti koje nisu uračunate u konvencionalnim funkcijama. Ove komponente su razmatrane u Ritveldovoj analizi kao široke oscilacije superponirane na oštar Bragov pik. Dobar primer je termalno difuzno rasejanje (TDS) gde su korekcije poznate. Ostali primeri uključuju rastojanje i veličinu amorfnihi komponenti u uzorku. Ovi fenomeni mogu biti okarakterisani kao interferencione funkcije dobijene iz kratkodometne interakcije atoma u uzorku. Uspešno utučnjavanje kristalne strukture zahteva precizno modeliranje svih doprinosa nesavršenosti kristalne strukture, pa se koriste empirijske funkcije polinoma višeg reda. Alternativno, ovi doprinosi mogu biti eliminisani iz dobijenog difraktograma, tako da i dalje difraktogram sadrži realne informacije o strukturi (metod Furijeovih funkcija) [37] i direktno modeliranje sa specijalno konstruisanim sinusnim redovima [38]. Furijeove funkcije uključuju Furijeove transformaciju zaostalog Rietveld intenziteta – (razlika izmerenog i izračunatog inteziteta), da bi se dobila korelaciona funkcija koja se odnosi na radijalnu distribucionu funkciju od nekristalnog rasejanja. Inverzna Furijeova transformacija korelacione funkcije (sumiranje od $r = 0$ do 5 - 15 Å), zavisi od reda dobrog (značajnog) slaganja proizvodeći blagi fit oscilatorne komponente. U standardnom Ritveld utučnjavanju kristalnih materijala uočeni difrakcioni intenziteti y_{obs} mogu biti modelirani sumiranjem doprinosa iz Bragovog i pozadinskog rasejanja:

$$y_{obs}(Q) = y_{cx}(Q) + y_b(Q), \quad (3.10)$$

gde su: y_{cx} i y_b – izračunati inteziteti koji potiču od uzorka i pozadinskog zračenja, a promenljiva veličina je vektor rasejanja $Q = \frac{4\pi \cdot \sin \Theta}{\lambda}$.

Recipročni prostor dat je u Q - jedinicama, a ne preko veličine $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$ zbog jednostavnijeg izračunavanja Furijeovih suma.

Pozadinsko zračenje se modelira sa polinomima nižeg reda. U nekim slučajevima postoje doprinosi koji potiču od srednjedometnog rasejanja gde je konvencionalna funkcija pozadinskog zračenja u nemogućnosti da uračuna sve nekristalno rasejanje:

$$y_{obs}(Q) = [y_{cx}(Q) + y_b(Q)] + y_{ca}(Q) \quad (3.11)$$

gde je y_{ca} doprinos ukupnom izračunatom intenzitetu a potiče od nekristalne komponente.

3.2.1. Analitičko modeliranje profila linija dobijenih difrakcijom X-zraka u Ritveld analizi

Kao što je to već rečeno, profil difrakcione linije predstavlja rezultat konvolucije brojnih nezavisnih doprinosa. Neki od njih daju doprinos simetričnom a neki svoj doprinos nesimetričnom širenju profila. Proces konvolucije je onaj gde se proizvod dve funkcije integrali po celom prostoru:

$$h_{2\Theta} = g_{2\Theta} \cdot f_{2\Theta} = \int_{-\infty}^{+\infty} g_{2\Theta'} \cdot f_{2\Theta-2\Theta'} d(2\Theta') \quad (3.12)$$

gde je $h_{2\Theta}$ - konačni dobijeni profil a $g_{2\Theta'}$ i $f_{2\Theta'}$ - su oblici funkcija koje doprinose ukupnom profilu.

Svaka tačka u konvoluciji je rezultat sumiranja proizvoda g i f funkcija za sve moguće vrednosti 2Θ . Problem se rešava analitički, tj. pravilnim odabirom funkcija ili prebacivanjem problema u Furijeovom prostoru. Uopšteno, komponente koje doprinose profilu linije dele se na unutrašnje, spektralne i instrumentalne.

a) Unutrašnji profil f

Difrakcija na idealnom kristalu daje refleksije čija se unutrašnja širina zove Darwinova (Darwin) širina. Ova postojeća širina proizilazi iz principa neodređenosti $\Delta p \cdot \Delta x = h$ u kojem koeficijent apsorpcije uzorka zahteva da je lociranje fotona u kristalu ograničeno u veoma maloj zapremini. To znači da je neodređenost impulsa Δp tj. $\Delta \lambda \left(\Delta p = \frac{h}{\Delta \lambda} \right)$ konačna, što za posledicu ima konačnu širinu difrakcionog pika [39]. Darwinov profil se ponekad reprezentuje Lorencovom funkcijom [40].

Treba istaći da postoje dva osnovna fizička efekta vezana za sam uzorak, koji utiču na širenje linija. Šerer (Scherrer) je prvi ukazao da se integralna širina profila β može izraziti kao: $\beta = \frac{\lambda}{\tau \cdot \cos \theta}$, gde τ označava veličinu kristalita. Osim toga i mikronaprezanje doprinosi širenju profila prema relaciji $\beta = k \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta$, gde ε označava mikronaprezanje a k konstantu čija vrednost zavisi od načina definisanja mikronaprezanja [41].

Doprinosi koji potiču od veličine kristalita i mikronaprezanja se, po pravilu, modeliraju simetričnim funkcijama. Međutim, treba istaći da doprinosi od mikronaprezanje ne moraju uvek imati simetrični karakter.

b) Spektralna distribucija w

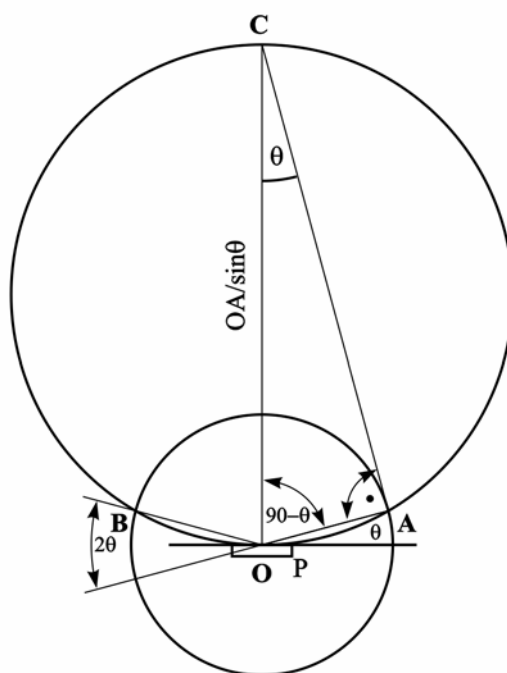
U standardne kontinualne izvore X-zračenja spadaju vakuumske cevi, pri čemu su za Bragovu difrakciju značajne samo karakteristične linije. Spektralni profili tih linija imaju određenu širinu. Na primer, širina $K\alpha_1$ linije iz bakarne antikatode iznosi 0.518 mÅ [42] i aproksimira se Lorencovom funkcijom, koja nije potpuno simetrična [43]. Postojeća širina i asimetrija je u vezi sa činjenicom da različite komponente zračenja $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\alpha_3$ u polihromatskom snopu, pri rastu 2Θ , tj. sa $\tan \Theta$, doprinose širenju linije. Ova spektralna disperzija može biti tako velika da

preuzima dominantnu ulogu u obliku i širenju difrakcionih linija na većim uglovima. Monohromatizacija X-zraka ili neutronskog snopa, korišćenjem monohromatora, ograničava širenje spektralnih linija tj. profil funkcije w na Darvinovu širinu.

c) Instrumentalni doprinos g

Većina komercijalnih difraktometara za prah koristi tzv. parafokusnu Brag - Brentano geometriju čije su osnove date na *Slici 3.1.*, dok je kompletan sistem difraktometra dat na *Slici 3.2.* Bez obzira na tip difrakcionog instrumenta u principu postoji pet osnovnih ne spektralnih doprinosa instrumentalnom profilu koji se gotovo u većini slučajeva aproksimira Gausovom krivom: slika izvora zračenja, oblik i transparentnost uzorka, ulazna pukotina i osna divergencija upadnog snopa [35].

- *Slika izvora X-zračenja* može biti aproksimirana sa simetričnom Gausovom krivom. Korišćenjem fokusirajuće optike kod monohromatizovanog upadnog snopa, dovodi do značajnog smanjenja simetričnog širenja [45].
- *Ravan uzorak.* Održavanje Brag - Brentano uslova zahteva da uzorak bude u izvesnoj meri zakrivljen. Kako fokusirajući krug kontinualno menja radijus sa 2θ , mnoge eksperimentalne aparature jednostavno koriste ravan uzorak, gde on predstavlja tangentu na fokusirajući krug. Ovaj "van fokusirajući" uslov uvodi oscilatornu θ zavisnost i prouzrokuje malu asimetriju u profilu. Ovaj efekat je uočljiv na malim uglovima, i ne javlja se kod neutronskih i sinhrotronskih uređaja gde se koriste cilindrični uzorci koji su "okupani u snopu".



Slika 3.1. Osnove parafokusne Brag - Brentano geometrije

- *Osna divergencija upadnog snopa* prati oscilatornu θ zavisnost na malim uglovima a značajnu asimetriju profila uzrokuje na većim uglovima [45].
- *Transparentnost uzorka*. Sa opadanjem apsorpcionog koeficijenta uzorka, X-zračenje prodire više u uzorak, te se javlja difrakcija sa kristalografskih ravni koje su dublje u uzorku, Rezultat ove pojave je da je reflektovano zračenje van fokusirajućeg kruga, što uzrokuje značajnu asimetriju profila.
- *Ulazna pukotina* daje još jedan nesimetričan doprinos u opisu dobijenog profila.

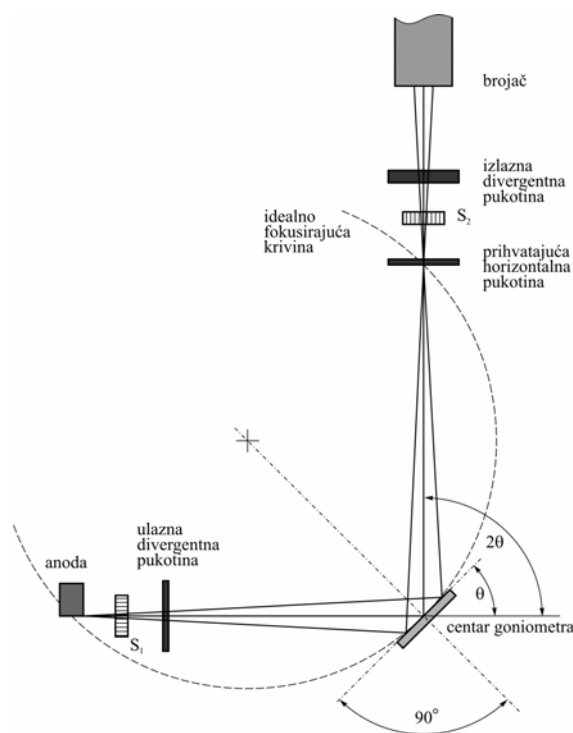
Svaki od gore opisanih članova daje doprinos u konvoluciji, proizvodeći konačni difrakcioni profil koji može biti veoma asimetričan u slučaju klasične Bragg-Brentano geometrije do potpuno simetričnog, skoro Gausovskog, profila u slučaju neutronske difrakcije.

3.2.2. Profil linije $h(x)$ dobijen difrakcijom X-zraka

Dobijeni difrakcioni profili praškastih uzoraka [44, 46, 47], rezultat su konvolucije profila uzorka f kombinovane sa modeliranim funkcijama profila instrumenta - g i spektralnom distribucijom - w . Taupin i Pariš (Taupin i Parish) su grupisali članove g i w , kao $w * g$. Ukupni profil se može prikazati kao:

$$h(x) = (w * g) * f(x) + \text{bazno (pozadinsko) zracenje}, \quad (3.13)$$

gde $*$ predstavlja konvolucionu operaciju a x je ili ugao ili energetska varijabla.



Slika 3.2. Šematski prikaz kompletnog difraktometarskog sistema

Obe veličine w i g su fiksirane za pojedinačni instrument pa $w * g$ može biti označeno kao jedan doprinos koji će se odnositi na instrumentalni profil $g(x)$.

Za uzorak bez defekata može se uzeti da je $f(x)$ približno δ - funkcija (postoji samo prirodno širenje linija tj. Darwinovo širenje), odnosno profil je beskonačne visine i nulte debljine. Koristeći ovu činjenicu u prethodnom izrazu dobijamo:

$$h(x) = g(x) + \text{bazno (pozadinsko) zračenje}. \quad (3.14)$$

Za idealan uzorak, sa aproksimativno izračunatim pozadinskim zračenjem, profili su identični profilu $g(x)$. Ipak Pariš i ostali [44], kao i Hauard i Snajder (Howard i Snyder) [48] su ukazali da je odnos intenziteta komponenti zračenja uslovljen podešavanjem monohromatora i da se u skladu sa tim odnosom spektralna distribucija w mora proračunati.

3.2.2.1. Modeliranje profila

Prvi su Katan i Koks (Khattan i Cox) [33] ukazali na fundamentalne probleme u tumačenju difrakcionih linija pomoću Gausovog ili jednostavnog Lorencovog profila. Kao adekvatnije funkcije pokazale su se Fojt [49, 50], pseudo-Fojt [51] i razdvojena Pearson VII funkcija [52]. Fojt funkcija je rezultat analitičke konvolucije Gausove i Lorencove funkcije:

$$V(x, \Gamma_L, \Gamma_G) = L\left(\frac{x}{\Gamma_L}\right) * G\left(\frac{x}{\Gamma_G}\right), \quad (3.15)$$

gde je promenljiva veličina $x = \Delta 2\theta$, a sa L i G su označene Lorencova, odnosno Gausova funkcija. Odgovarajuće širine linija na polovini maksimuma linije (FWHM) predstavljene su sa Γ_L i Γ_G , respektivno. Simetrična Pseudo - Fojt funkcija dozvoljava utaćnjavanje, već pomenutog, parametra mešanja η . Ovaj parametar određuje udeo Lorencove i Gausove komponente u posmatranom profilu linije.

U suštini, postoji nekoliko zahteva koje funkcija profila mora zadovoljiti:

1. Pri odabiru funkcije mora se voditi računa da funkcija mora opisivati nesimetrične pikove;
2. Matematički mora biti što jednostavnija tako da bi se izvodi svih promenljivih jednostavno izračunavali;
3. Da dozvoljava jednostavno računanje integralnog inteziteta;
4. Konvolucija Lorencove i Gausove funkcije po mogućstvu treba biti analitički izražena.

a) Modeliranje doprinosa širenju profila difrakcione linije uzrokovane uzorkom

Generalno je prihvaćeno da $f(x)$ može biti predstavljena Lorencovom funkcijom kada je širenje linija uzrokovano malom veličinom kristalita. Ako je za širenje odgovorno mikronaprezanje, $f(x)$ se obično predstavlja funkcijom Gausovog tipa. Analiza se može predstaviti sledećim koracima:

1. Generiše se instrumentalna funkcija $g(x)$. Kalibriše se $g(x)$ za standard;

2. Generiše se funkcija profila uzorka $f(x)$ i normira na jedinicu;
3. Generiše se numerička konvolucija $g(x) * f(x)$. U odsustvu analitičke konvolucione funkcije za profilni model koriste se numeričke tehnike. $G(x)$ profili su generisani na diskretnim vrednostima tj. na istim vrednostima 2θ na kojima je meren ispitivani uzorak, koristeći sledeći izraz

$$g * f = \sum_{j=-n}^n g(i-j) \cdot f(j).$$
 Funkcija $f(x)$ se uzima kao simetrična, j parametar uzima vrednosti od $-n$ do n gde je n broj tačaka na krajevima profila;
4. Zatim se koriste prethodno navedene funkcije za opis profila;
5. Razmatra se širenje linija usled veličine kristalita i mikronaprezanja. Svi članovi koji utiču na širenje profila a ne potiču od samog uzorka, kao što je npr. spektralno širenje w , mogu biti uračunati u $g(x)$. Ugaona zavisnost veličine kristalita i efekata mikronaprezanja kristalita, može biti modelirana pomoću jednačina $\beta = \frac{\lambda}{\tau \cdot \cos \theta}$ i $\beta = k \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta$. Nagib krive Γ od $\frac{\lambda}{\tau \cdot \cos \theta_k}$ i Γ od $k \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta_k$, daju $\frac{1}{\tau}$ odnosno ε ;
6. Ritveld analiza: Sa pravilno odabranim funkcijama $g(x)$ i $f(x)$ za dobijeni snimak praha, može se pristupiti modeliranju profila. Razvijeni formalizam Ritveld analize dozvoljava eliminaciju brojnih parametara. To uključuje parametar asimetrije (A), i parametre širine linije na polovini maksimuma visine u, v i w . Zamena A, u, v i w sa τ i ε , eliminiše sve empirijske parametre iz utičnjavanja, ostavljajući na njihovim mestima pridružene poznate fizičke parametre. Svi empirijski parametri pridruženi asimetriji pika su uključeni u $g(x)$ - instrumentalnu funkciju i fiksirani su tokom utičnjavanja. Ako su prisutna oba efekta, tj mikronaprezanje i veličina kristalita, integralna širina β , funkcija profila - $f(x)$, uzima se kao linearna kombinacija dve komponente $\beta_f = \beta_\varepsilon + \beta_\tau$. Osnova za ovu pretpostavku je ta da konvolucija dve Lorentzove funkcije predstavlja novu Lorentzovu funkciju.

$$L(\text{mikronaprezanje}) * L(\text{veličina kristalita}) * g(x) = L(\text{kombinovano}) * g(x).$$

Doprinosi širenja $f(x)$ profila mogu biti podeljeni na one koji ne zavise od reda refleksije i označavaju se kao "size-širenje" (veličina kristalita), i one koji zavise od reda refleksije i predstavljaju "strain-širenje" (mikronaprezanje).

Širenje linija usled veličine kristalita ("size širenje")

Veličina domena (kristalita) $\langle D \rangle^+$ određena iz profilne linije je u stvari **srednja veličina** dužine niza jediničnih ćelija unutar domena u uzorku. U analizi širenja linija uobičajeno je razlikovanje između usrednjene dužine niza jediničnih ćelija po zapremini $\langle D \rangle_V$, i po površini $\langle D \rangle_S$ [53, 54]. Ako uzorak sadrži koherentne domene sa usrednjenim pojedinačnim oblikom, prividne veličine $\langle D \rangle_V$, $\langle D \rangle_S$ mogu biti izražene kao funkcije geometrijskih parametara koje definišu morfologiju domena. Uopšteno $\langle D \rangle$ je manje nego stvarna srednja veličina. Faktor koji utiče na veličinu $\langle D \rangle$ je multiplicitet refleksije [55]. U slučaju da domeni nisu sferni, dimenzije domena će biti različite za svaku permutaciju hkl refleksija pri istom d^*

$(d^* = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda})$ i ponovo se usrednjavaju dobijene vrednosti. Takođe domeni mogu imati sličan oblik ali različitu veličinu, pa se $\langle D \rangle$ odnosi za sve domene unutar zapremine. Empirijsko izračunavanje veličine dobijene iz parametra Γ (FWHM) nema direktnu fizičku interpretaciju ali β^* (integralna širina: širina pravougaonika koja ima istu površinu i visinu kao linija profila) daje srednju vrednost veličine po zapremini tj. $\langle D \rangle_V$. Tako, je sa $(\beta^*)^*$ označena integralna širina u recipročnom prostoru:

$$(\beta^*)^{-1} = \langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint t dx dy dz, \quad (3.16)$$

gde je sa V označena zapremina domena, t je njegova debljina merena kroz tačku sa koordinatama x, y, z u pravcu paralelnom vektoru difrakcije, pri čemu se integrali po celokupnoj zapremini domena. Ako postoji dokaz da su usrednjeni domeni radijusa T sferni, onda je vrednost radijusa za sve hkl , $T = \frac{4 \cdot \langle D \rangle_V}{3}$. Za drugačije oblike domena, veličina $\langle D \rangle_V$ će zavisiti od pravca hkl . Na primer, kristaliti u prahu ZnO (heksagonalna simetrija) mogu biti modelirani kao cilindri [56].

Širenje linije usled "size efekta" je simetrično.

Širenje linija usled naprezanja ("strain širenje")

Profil linije zbog naprezanja kristalne rešetke može težiti Gausovom obliku, ali nije neophodno da bude simetričan. Uopšteno, širina linije se ne menja kontinualno sa 2θ ili sa d^* , zbog anizotropnih i elastičnih osobina ili nestehiometrije uzorka [54], i zavisi od pravca hkl .

Istovremeno prisustvo izotropnog "size" i "strain" širenja je razmatrano od strane Tompsona i ostalih [57], a za modeliranje profilne linije je korišćena pseudo-Foijt funkcija. Zavisnost širine linije od 2θ ili d^* je data jednačinama:

$$\text{za } 2\theta \text{ skalu širina profila} = \frac{A'}{\cos \theta} = \frac{A}{\langle D \rangle_V \cdot \cos \theta}, \quad (3.17)$$

$$\text{za } d^* \text{ skalu širina profila} = \frac{A'}{\lambda} = \frac{A}{\langle D \rangle_V \cdot \lambda}. \quad (3.18)$$

Ako je sa β ili β^* označena širina profila, parametar A je jednak talasnoj dužini λ . Za izotropno size širenje (sferni kristaliti) parametar A' ne zavisi od pravca u kristalitu -domenu. Za sve ostale slučajeve vrednost $\langle D \rangle_V$ a samim tim i A' će zavisiti od pravca hkl . Jedan od prvih pokušaja da se modelira anizotropno širenje u Ritveld metodu je učinjeno od strane Grivsa (Greaves) [58]. Pretpostavio je da difrakcione ravni beskonačne dužine imaju debljinu T i pokazao da vrednost veličine kristalita

* $\beta^* = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$, ako je sa β označena integralna širina data preko 2θ , tada je sa β^* označena širina ali data preko parametra d^*

iznosi $\langle D \rangle_V = \frac{T}{\cos \alpha}$, gde je α ugao između normale na ravan i difrakcionog vektora.

U većini slučajeva, širina profila uzrokovana "strain" širenjem je opisana:

$$\text{za } 2\theta \text{ skalu } \text{ širina profila} = B' \cdot \tan \theta = B \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot \tan \theta, \quad (3.19)$$

$$\text{za } d^* \text{ skalu } \text{ širina profila} = \frac{1}{2} B' \cdot d^* = \frac{1}{2} B \tilde{\varepsilon} \cdot d^*. \quad (3.20)$$

gde je sa $\tilde{\varepsilon}$ označeno usrednjeno naprezanje, a veličina B zavisi od parametara širine profila. Za izotropno "strain" širenje faktor B' je nezavisan od pravca hkl .

b) Modeliranje baznog zračenja

Opis ove komponente u snimku praškastog uzorka je izuzetno osetljiv jer je funkcija koja opisuje baznu liniju korelisana sa profilnom funkcijom. Dva uobičajena metoda za opis bazne linije uključuju:

- Odabir tačaka između pikova, i interpolaciju između tih tačaka [30];
- Utačnjavanje koeficijenta polinoma preko profilnih parametara [34].

U metodi Ritvelda neophodno je postojanje polaznog modela, koji se sastoji iz strukturnog i nestrukturnog dela. Strukturni model se zasniva na približnim atomskim pozicijama, okupacionim i termičkim faktorima. Nestrukturni model računa preostale doprinose profilu linija, preko analitičkih ili drugih diferencijabilnih funkcija.

Oba dela pretpostavljenog modela moraju se razmatrati istovremeno u cilju dostizanja optimalne reprezentacije dobijenog snimka. Ukupni intezitet Bragovih refleksija, u prvoj aproksimaciji, uslovljen je strukturnim modelom, ali potpuni opis difrakcionih linija zavisi i od nestrukturnog modela koji, pre svega, reprezentuje osobine korišćenog instrumenta. U Ritveld programu istovremeno se utičnjavaju i strukturni i nestrukturni parametri.

Kada su Bragove refleksije jako izražene njihovo odvajanje od pozadinskog zračenja predstavlja trivijalnu stvar. Većina metoda je bazirana na interpolaciji između k - tačaka između pikova gde nema doprinosa od Bragove refleksije, i interpolaciji između tih tačaka [59]. Pozadinsko zračenje proističe iz neuređenja same strukture ispitivanog uzorka, od elastičnog rasejanja na fononima (thermal diffuse scattering, TDS) neznatno modifikovanim rasejanjem na plazmonima (energija oko 10 eV), zatim od Komptonovog (Compton) rasejanja, i od rezonantnog rasejanja (prelazi između metastabilnih stanja atoma) [60].

Struktura ispitivanog kristala može biti iskrivljena početnom ili zastupljenom neuređenošću u materijalu kao i termičkim kretanjem atoma. Ova nesavršenost uređenja kristalne rešetke smanjuje intezitet Bragove refleksije i utiče na redistribuciju rasejanja difuznog pozadinskog zračenja.

3.2.3. Anizotropno naprezanje i veličina kristalita

Pri razmatranju numeričkog prikaza uticaja veličine kristalita i homogenog mikronaprezanja, koristiće se formalizam uveden od strane Ginea (Guinier) [61], koji je proistekao iz radova Bertata (Bertaut) [62], Vilsona (Wilson) [63] i Ašbruka (Eastbrook) i Vilsona [64].

Intenzitet difrakcione linije je različit od nule jedino u malim domenima oko tačke recipročne rešetke \vec{k}_H (u slučaju praškastog uzorka tačku aproksimira projekcija na vektor rasejanja), a funkcija profila ima oblik:

$$I(q) = K(k) \int V(t) FF^* \exp(iqt) dt \quad (3.21)$$

gde je K slabo zavisna funkcija rasejavajućeg vektora k , $q = k - k_H$ predstavlja rastojanje tačaka k i k_H recipročne rešetke, projektovano na vektor k , $V(t)$ je zapremina kristalita, odnosno njeno prividno pomeranje na rastojanju t u pravcu k_{hk} . Pokazano je da $V(t)$ predstavlja usrednjenu zapreminu kristalita u uzorku [62].

Kada se efekti naprezanja unutar koherentnih domena mogu zanemariti, strukturni faktor F je nezavisan od t i $I(q)$, a zavisi jedino od veličine kristalita. Za velike q intenzitet linije opada proporcionalno recipročnoj vrednosti kvadrata rastojanja što je osnova takozvanog varijacionog metoda za određivanje veličine kristalita [65]. Intenzitet kraja linije može biti opisan kao [59]:

$$I_{as}(q) = \frac{\beta(q)}{2\pi q^2} \int I(q) dq, \quad (3.22)$$

gde je $\beta(q)$ integralna širina refleksije. Konkretno ona predstavlja inverznu vrednost usrednjene debljine T kristalita merenu normalno na difrakcionu ravan:

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{T}. \quad (3.23)$$

Usled činjenice da $I(q)$ za veliko q ima Lorencov oblik, u praksi se uticaj veličine kristalita na oblik profila opisuje Lorencovom krivom, iako za male vrednosti q stvarni oblik kristalita uzrokuje značajno odstupanje od Lorencovog profila.

Ako su kristaliti napregnuti, proizvod strukturnih faktora jediničnih ćelija na rastojanju t zamenjuje se sa:

$$J(k, t) = FF^* \langle \exp(ikX) \rangle = |F|^2 \int P(t, X) \exp(ikX) dX, \quad (3.24)$$

gde je X odstupanje od rastojanja t , a $P(t, X)$ predstavlja raspodelu tih odstupanja. U daljem razmatranju termin odstupanje se definiše za lokalno naprezanje $\varepsilon = \frac{X}{t}$.

Postoje dva granična slučaja gde se može eksplicitno dati relacija za $J(k, t)$. Za velike vrednosti t lokalno naprezanje je nezavisno u odnosu na celokupno naprezanje kristalita. Karakteristična funkcija naprezanja je multiplikativna i oblika je $\exp(-|t|f(k))$ gde je $f(k)$ ograničena funkcija. Integral u jednačini (3.24) je karakteristična funkcija raspodele naprezanja i dobija oblik:

$$J(k, t) = |F|^2 \exp(-|t|f(k)). \quad (3.25)$$

Najjednostavniji oblik funkcije $f(k) \propto k$ daje Lorentzovu raspodelu za odstupanje $P(t, X)$, sa širinom proporcionalnom t . Sledeći najjednostavniji oblik je $f(k) \propto k^2$ i daje Gausovu raspodelu za $P(t, X)$, i varijansa je proporcionalna sa t . Važno je istaći da funkcija raspodele naprezanja nema direktnu korespondenciju sa profilnim oblikom Bragovih refleksija. Na primer profil je egzaktno Gausov jedino u slučaju kad je distribucija naprezanja Gausovska i nezavisna od t .

Član koji opisuje distorziju može biti razvijen u red simetričnih članova:

$$J(k, t) = |F|^2 \langle \exp(ikX(t)) \rangle \approx |F|^2 \cos\left(k\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}t\right) \approx |F|^2 \left\{ 1 - \frac{k^2 \langle \varepsilon^2 \rangle t^2}{2} \right\} \quad (3.26)$$

Poslednja jednačina važi samo za male vrednosti $k\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}t$, ali se široko primenjuje za opis uticaja naprezanja u opštem slučaju. Relacija (3.26) daje karakterističnu zavisnost od reda refleksije (proporcionalno k), što je osnova Voren Averbah (Warren-Averbach) metoda razdvajanja efekata veličine zrna i naprezanja [66]. Povezivanje jednačine (3.25) i (3.26) može biti izvedeno pretpostavljajući da za neko t_0 obe jednačine konvergiraju ka istoj vrednosti. Praktično, t_0 postaje parametar koji treba utaćniti u proceduri fitovanja, tj. kada izračunate intezitete iz jednačina (3.25) ili (3.26) uvrštavamo u jednačinu (3.21) [67].

Očigledno je da dimenzije domena koji koherentno rasejavaju i raspodela naprezanja nisu izotropne u većini slučajeva. Već je pomenuto da krajevi refleksija od nenapregnutih čestica prate Lorencov oblik, a oblik profila u blizini pika zavisi od aktuelnog oblika čestice i u vezi je sa kristalografskim pravcima. Naprezanje predstavlja odgovor kristala na naprezanje usled pripreme praha i pakovanja uzorka. Naprezanje je povezano sa simetrijom i elastičnošću kristala.

Celokupni uticaj simetrije kristala može biti parametrizovan preko članova sfernih harmonika. Anizotropija naprezanja se može izraziti kao:

$$A = \sqrt{4\pi} \sum_{lm\pm} A_{lm\pm} y_{lm\pm}(\vartheta, \varphi) \quad (3.27)$$

gde je (ϑ, φ) kristalografski pravac refleksije a $A_{lm\pm}$ su koeficijenti normalizovanih realnih sfernih harmonika $y_{lm\pm}$. Harmonijska funkcija mora biti zavisna od kristalografskog koordinatnog sistema. Pokazano je da se odabir harmonijskih funkcija redukuje na 11 Laue (Loue) klasa [36] pri čemu postoje jednostavna pravila kako da se odaberu osnovne funkcije iz realnih sfernih harmonika [68]. Karakteristična funkcija raspodele naprezanja je pomnožena sa funkcijom koja opisuje anizotropiju:

$$f(k, \vartheta, \varphi) = A \cdot f(k) \quad (3.28)$$

Na isti način, i prečnik usrednjenog kristalita može biti izražen preko sfernih harmonika.

Korišćenje sfernih harmonika je ključno u modeliranju bilo kog efekta koji sledi simetriju kristala, tj. ekvivalentnost datog pravca u kristalitima. Svaki kristalit ima svoj koordinatni sistem, ali geometrija instrumenta uvodi referentni okvir, gde su

individualni koordinatni sistemi praktično projekcije. Kada se kristal zavrti oko nepomične ose, koja je paralelna sa vektorom rasejanja ili normalna na njega, postoji jedinstvena polarna osa prema kojoj se definišu ugaone koordinate i sferni harmonici.

Sferni harmonici se uspešno koriste za opis nesferične raspodele elektrona u atomu kristala. U polju difrakcije, oni daju korektan opis efekata preferirane orijentacije na ukupni intenzitet refleksije. Isti simetrijski argumenti primenjeni su za opis veličine i raspodele naprežanja kristalita.

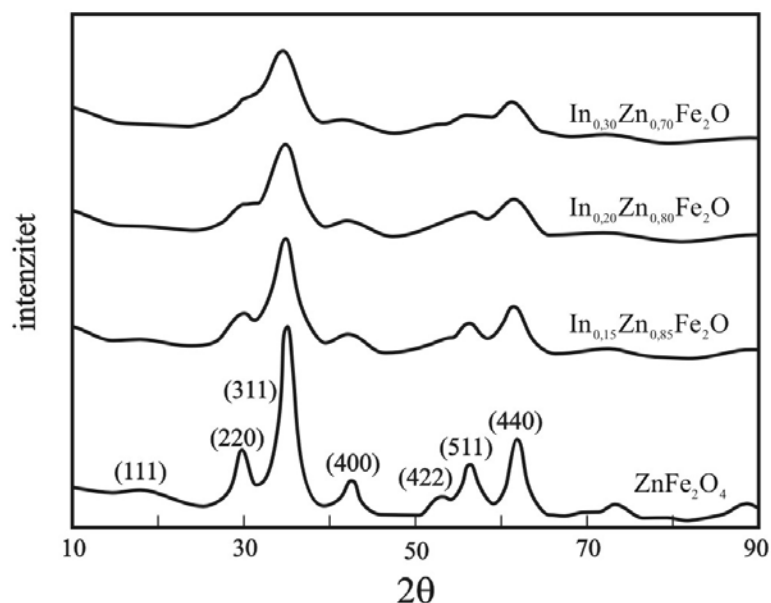
3.3. Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka

Za dobijanje difrakcionih podataka uzoraka Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.85}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ i $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ korišćen je PHILIPS PW1710 automatski difraktometar za praškaste uzorke. Difraktometar je opremljen sa bakarnom cevi, grafitnim monohromatorom i proporcionalnim brojačem sa ksenonskim punjenjem. Setovane vrednosti napona i struje iznosile su 40 kV i 32 mA, respektivno. Divergencija upadnog snopa X-zraka iznosila je 1° i 0,1 mm. Difraktometar je kalibrisan sa uzorkom silicijuma, kao standardom. Uzorak je smešten na aluminijumski nosač. Za potrebe Ritveldovog utacnjavanja, podaci su sakupljeni između 15° i $135^\circ 2\theta$, na svakih $0,03^\circ 2\theta$. Vreme zadržavanja po koraku iznosilo je 20,7 sekundi.

ZnFe_2O_4 prah je sniman pomoću difraktometra Siemens D5000 u Bagg-Brentano geometriji ($\theta-2\theta$), "step-scan" tehnikom u rasponu uglova 2θ $10^\circ-80^\circ$ i korakom od $0,02^\circ$. Vreme zadržavanja na svakom koraku je iznosilo 15 s. Korišćeno zračenje dobijeno sa Cu anode je monohromatizovano sekundarnim monohromatorom tako da je detektovano zračenje talasnih dužina $\lambda_1=1,540600 \text{ \AA}$ i $\lambda_2=1,544390 \text{ \AA}$ u odnosu intenziteta $I_1 : I_2 = 0,514$.

Praškasti uzorci sastava $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x \leq 0.3$ snimani su korišćenjem difraktometra Siemens D5000, podaci su sakupljeni između 10° i $90^\circ 2\theta$, na svakih $0.03^\circ 2\theta$, a vreme zadržavanja po koraku iznosilo je 15 sekundi. Korišćeno je filtrirano zračenje $\text{Cu}_{K\alpha}$ talasne dužine $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

Difrakcioni snimci potvrdili su spinelnu strukturu i nanočestični karakter svih ispitivanih uzoraka. Na Slici 3.3. prikazan je difrakcioni snimak $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x \leq 0.3$



Slika 3.3. Difrakcioni snimak $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x \leq 0.3$

Treba istaći da se na difrakcionom snimku uzorka Fe_3O_4 uočilo prisustvo druge faze (Slika 3.4.), o čemu će biti reči kasnije.

Strukturalna i mikrostrukturalna analiza

Za utučnjavanja strukture praha Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 i $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ korišćena je Ritveld analiza. Ovom analizom dobijeni su *strukturni podaci* (raspored atoma, okupacioni faktori, parametri elementarne ćelije, termički parametri), kao i *mikrostrukturni parametri* kao što su (veličina kristalita i mikronaprezanje kristalita).

Postoji više različitih implementacija originalnog Ritveldovog algoritma, a jedan od programa u tom evolutivnom nizu je FullProf, koji obezbeđuje grafičko okruženje za analizu parametara kristala.

Prilikom utučnjavanja kristalne strukture pomoću FullProf programskog paketa potrebno je da strukturni model bude poznat, tj. da se približno znaju parametri elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa. Ovi podaci se preuzimaju iz baze podataka ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Parametre koji se utučnjavaju možemo podeliti u tri grupe:

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

Uobičajeno je da se prvo utičnjavaju faktor skale, parametri elementarne ćelije, nula detektora i bazna linija. Pozadinsko zračenje (fon) se utičnjava odabirom tačaka, pri čemu su istovremeno utičnjeni intenziteti i 2θ pozicije. Utačnjavanje bazne linije se svodi na linearnu interpolaciju odabranih tačaka iz fona, a broj tih tačaka je obično do dvadeset. Zatim se u proces utičnjavanja uključuju koordinate atoma, a nakon toga se utičnjavaju profilni parametri, pa okupacioni brojevi i anizotropni temperaturni faktori.

Na osnovu podataka o variranju okupacionih parametara, dobijenih ovom analizom može se utvrditi stehiometrija, odnosno hemijska formula jedinjenja.

Mikrostrukturni parametri utičnjavaju se na kraju. U početnoj fazi parametri se utičnjavaju pojedinačno, a u završnoj fazi, kada su svi parametri dovoljno precizno određeni, možemo istovremeno utičnjavati pojedine grupe parametara.

Standardne greške koje se pojavljuju u usrednjenjima veličini kristalita i naprezanja su računane u različitim pravcima recipročne rešetke. Treba napomenuti, da je to mera anizotropije, a ne izračunata greška. Veličina kristalita i mikronaprezanja je usrednjena po dobijenim vrednostima ovih parametara u svim pravcima recipročne rešetke.

Uspešnost procesa utičnjavanja, odnosno mera slaganja između dobijenih i izračunatih profila definisan je vrednostima nekoliko konvencionalnih faktora:

$$\text{Profilni faktor } R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} I_o - I_c}{\sum_{i=1,n} I_o} \text{ ili}$$

$$\text{Otežani profilni faktor } R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i (I_o - I_c)^2}{\sum_{i=1,n} w_i I_o^2} \right]^{\frac{1}{2}} ;$$

$$\text{Bragov faktor } R_B = \frac{100 \sum_{i=1,n} |I_o - I_c|}{\sum_{i=1,n} |I_o|} ;$$

$$\text{Redukovan hi kvadrat } \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 ;$$

$$\text{Očekivani otežani profilni faktor } R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1,n} w_i I_o^2} \right].$$

gde su : I_o i I_c dobijeni i izračunati intenziteti; w_i i n su težinski faktor i ukupan broj tačaka u proceduri utičnjavanja pri čemu je p broj parametara koji se utičnjavaju. Konvencionalni Ritveld R - faktori: cR_p i cR_{wp} se izračunavaju preko gore navedenih profilnih i otežanih profilnih faktora, uzimajući u obzir pozadinsko zračenje.

Širina linija je pored FullProf -a analizirana i Bred (Breadth) računarskim programom. U FullProf-u širina difrakcionih linija se analizira preko parametara TCH-pV funkcije (definisane relacijom 3.7.) i parametara multipolarne funkcije tj. preko parametara simetričnih kubnih harmonika.

Breadth program računa kako koren usrednjenog kvadrata naprežanja tako i obe vrednosti veličine domena (površinsku i zapreminsku) prema Voren-Averbah (Woren-Awerbah) metodu. Ulazni podaci za ovaj računarski program su bili: parametar elementarne ćelije, pozicija pika ($2\theta_{max}$), kao i vrednosti $FWHM$ i η parametara sa izračunatim greškama, koje su dobijene iz FullProf programa.

Svi ispitivani uzorci osim uzorka Fe_3O_4 su utučnjeni u prostornoj grupi $Fd\bar{3}m$ tj. spinelni tip strukture gde su: Fe (gvožđe) i Me (Metali tipa -Y, In, Zn) atomi u specijalnim 8a i 16d, odnosno O (kiseonik) u 32e Vikof (Wyckoff) pozicijama [69]. U skladu sa veličinama katjona polazna pretpostavka je bila da:

- Fe^{3+}/Fe^{2+} (0.6 - 0.8 Å / 0.8 - 0.9 Å) može da zauzme obe - 8a i 16d pozicije,
- Y^{3+} (1.04 Å) je znatno veći i očekuju se samo na oktaedarskom 16d mestu,
- In^{3+} (0.80 - 0.95 Å) može se smestiti i u tetraedarsko 8a mesto,
- Zn^{2+} (0.74 - 0.88 Å) je sličnog jonskog radijusa kao i gvožđe te može zauzeti obe pozicije.

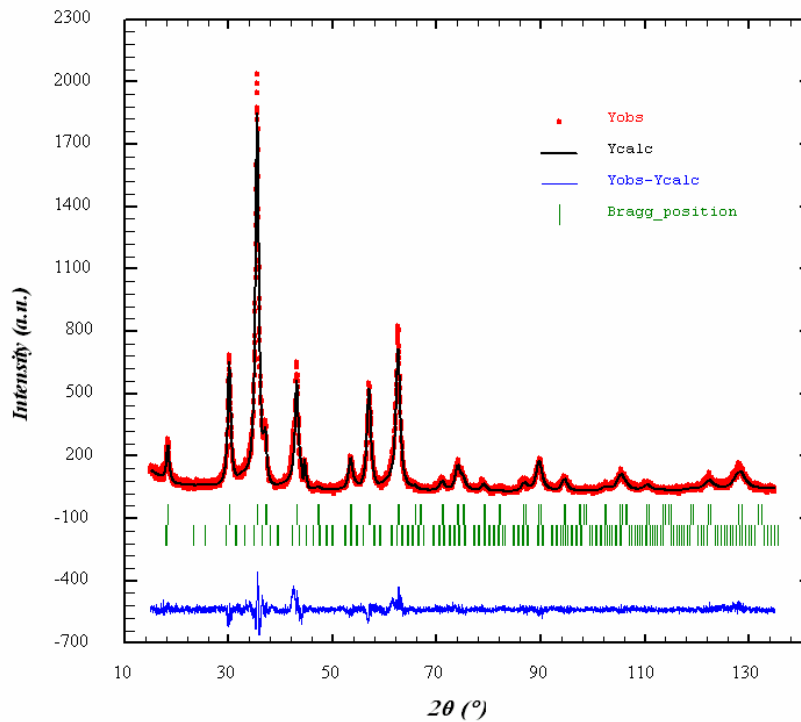
Oslanjajući se na podatke iz literature o pojavi mogućih faza tokom mlevenja hematita $\alpha-Fe_2O_3$, dva modela su probana istovremeno da bi se odredila druga prisutna faza u Fe_3O_4 uzorku: i) $Fe_{3-x}O_4$ i ii) $Fe_{3-x}O_4 + \gamma-Fe_2O_3$. Strukturni model označen kao dvofazni $Fe_3O_4 + \gamma-Fe_2O_3$ je dao najbolje rezultate. Iz Ritveld procedure se dobilo, da je druga faza označena kao maghemit $\gamma-Fe_2O_3$ (prostorna grupa $P432$) prisutna sa oko 14 %.

Na izmerenim difraktogramima prvo je utučnjen fon odabirom tačaka, pri čemu su istovremeno utučnjeni inteziteti i 2θ pozicije, zatim faktor skale i nula detektora.

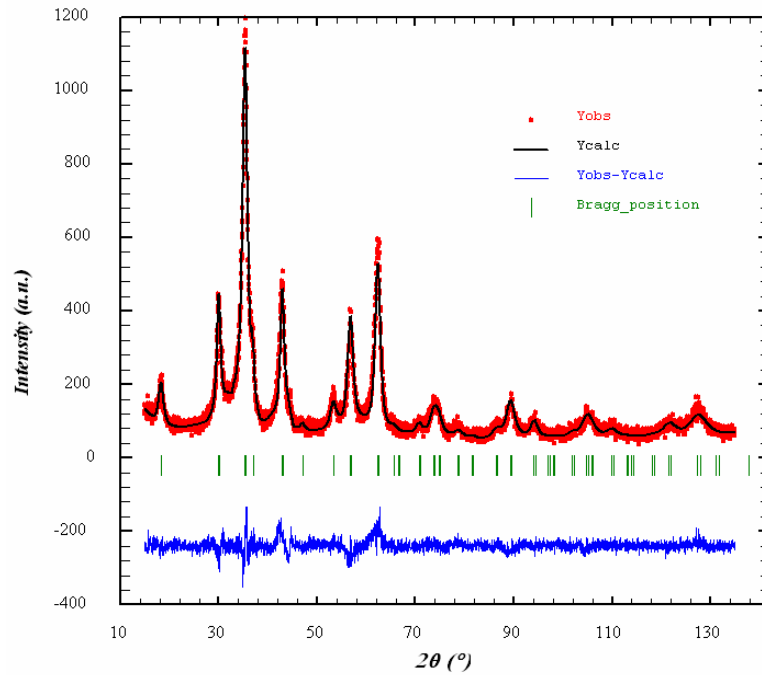
Oblik dobijenih difrakcionih linija ispitivanih uzoraka je fitovan pomoću TCH-pV funkcije čiji je oblik dat relacijom (3.7).

U cilju određivanja instrumetalnog doprinosa širenju linija, korišćen je standard BaF_2 kod uređeja PHILIPS PW1710, odnosno LaB_6 kod difraktometra Siemens D5000. Konvolucija TCH - pV funkcije u prvom slučaju dala je sledeće vrednosti profilnih parametara ($U = 0,01060$; $V = -0,01435$; $W = 0,00722$; $X = 0,04731$; $Y = 0,04721$), a u drugom ($U = 0,03690$; $V = -0,03825$; $W = 0,01040$; $X = 0,07573$; $Y = 0,00625$). Neki profilni parametri i svi strukturni parametri su utučnjavani istovremeno sve dok se ne dostigne konvergencija. Da bi se izbegla visoka korelacija između parametara koji se utučnjavaju neki od njih su utučnjeni odvojeno: termički parametri u , okupacioni parametri N , kao i neki $FWHM$ parametri. Dva parametra asimetrije $Asy 1$ i $Asy 2$, kao i "size" parametri K_{00} , K_{41} , K_{61} , K_{81} , and "strain" parametri S_{400} , S_{200} , te L_σ (Lorensov anizotropni parametar mešanja) su utučnjeni istovremeno.

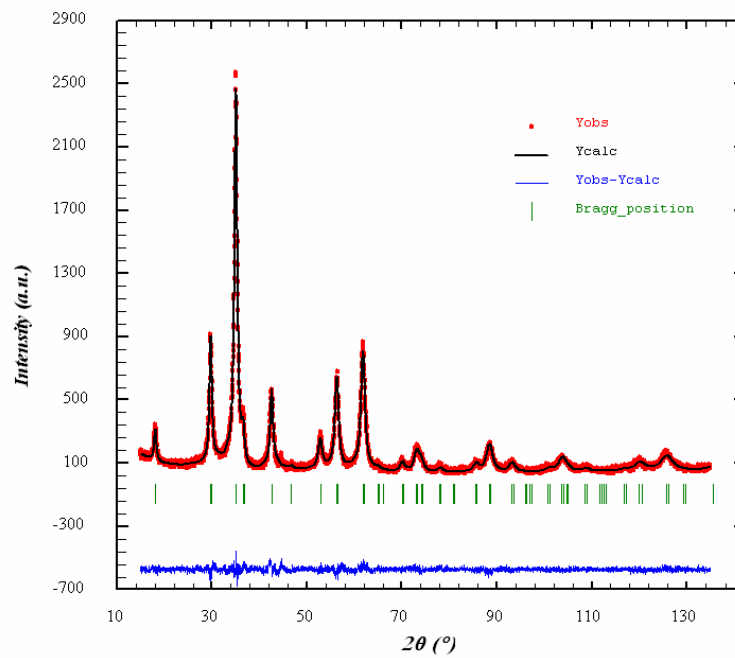
Procedura utajavanja se nastavlja sve dok vrednost parametra "dobrote" fita χ^2 nije postala bliska jedinici. Na *Slikama 3.4.–3.11.* su prikazani mereni i računati intenziteti difrakcije za Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.85}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 i $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respektivno.



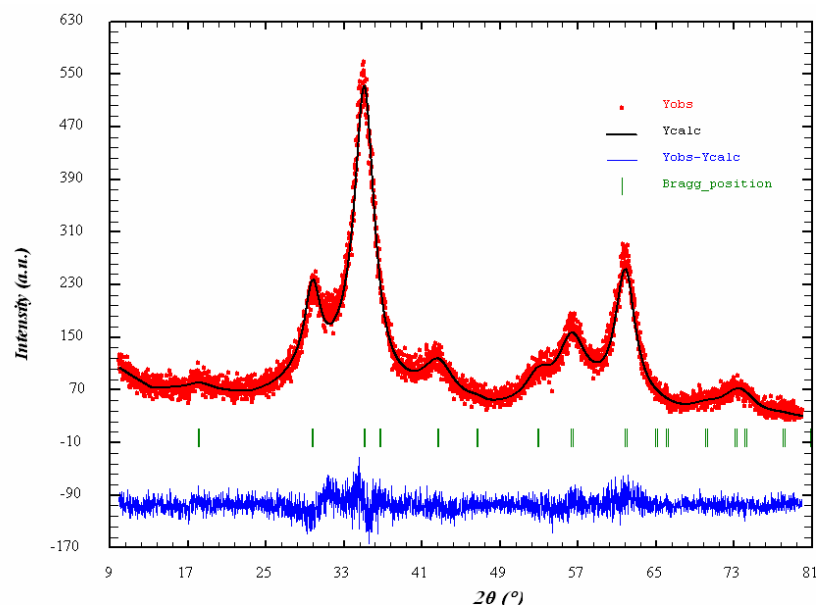
Slika 3.4. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod Fe_3O_4 . Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



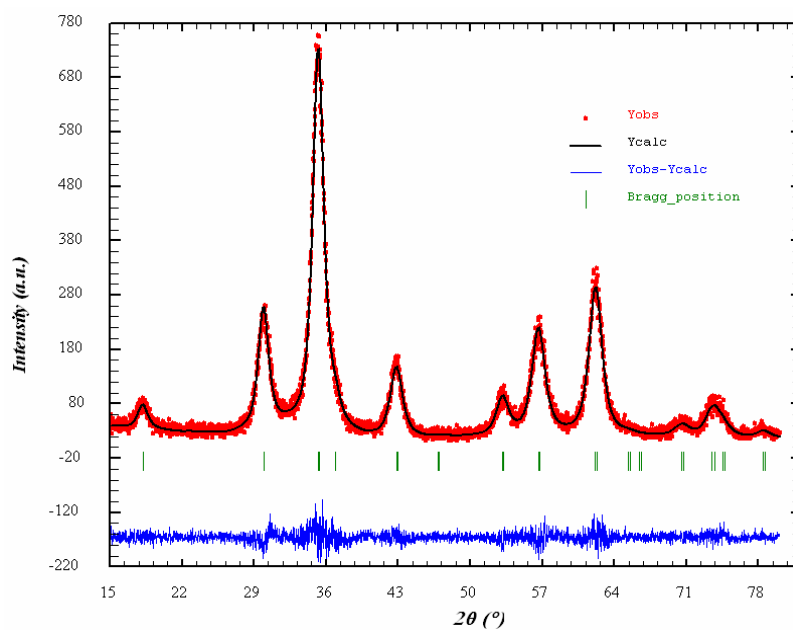
Slika 3.5. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



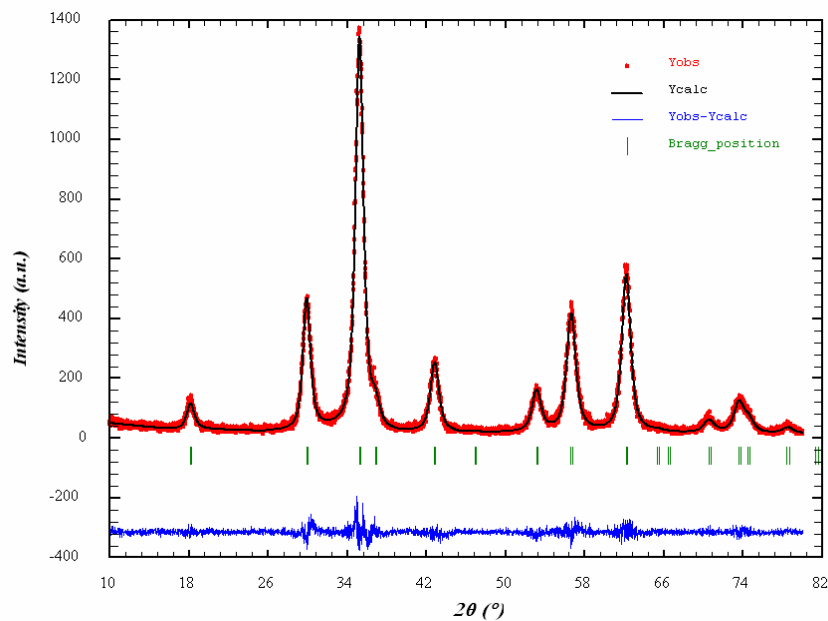
Slika 3.6. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod $Fe_{2.85}In_{0.45}O_4$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



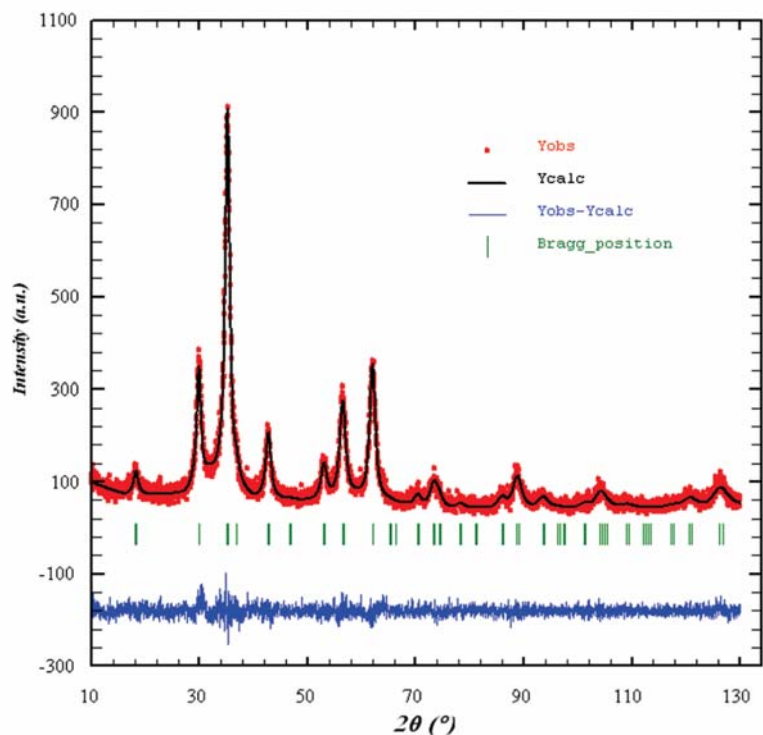
Slika 3.7. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod neodgrevanog ZnFe_2O_4 . Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



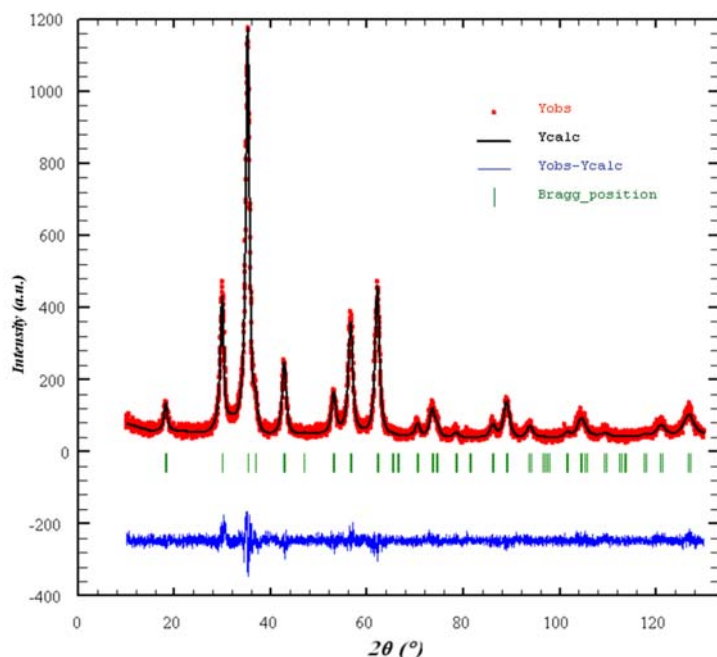
Slika 3.8. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod odgrevanog ZnFe_2O_4 na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



Slika 3.9. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod odgrevanog ZnFe_2O_4 na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



Slika 3.10. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod neodgrevanog $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.



Slika 3.11. Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod odgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ na $500\text{ }^{\circ}C$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija prisutnih faza. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije.

Distribucija katjona u tetraedarskim 8a (A) pozicijama i oktaedarskim 16d (B) pozicijama je određivana preko utaćnjavanja parametra N . Delimično inverzna distribucija katjona je uočena kod uzorka $In_{0.45}Fe_{2.55}O_4$. Rezultati koji su dobijeni od strane Okudera (Okudera) [70] i Okamure (Okamure) [71] a odnose se na katjonsku distribuciju balka $Fe_{3-x}In_xO_4$ ($x \leq 0.3$) su u saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni FullProf -om kod $In_{0.45}Fe_{2.55}O_4$, i pokazuju preferenciju In^{3+} katjona ka A mestima. Kod balka za $x = 0,1$, In^{3+} zauzima isključivo tetraedarska A mesta [74]. Ekstrapolacijom zavisnosti koncentracije od okupacionog broja N dobijeno je da kod hipotetičkog balka sa $x = 0,45$, katjon In^{3+} zauzima A poziciju u iznosu od oko 75%. Ipak, u nanouzorku se pokazalo da je taj procenat 33%. (Tabela 3.1.). U spinelu $Y_{0.15}Fe_{2.85}O_4$, dobijeno je da katjon Y^{3+} zauzima isključivo oktaedarska B mesta, što je u saglasnosti sa polaznom pretpostavkom da s obzirom na veliki jonski radijus ne može zauzeti manja tetraedarska mesta. Postoje brojni primeri metastabilne katjonske distribucije. Na primer, katjoni Zn^{2+} koji preferiraju tetraedarske pozicije, kod nano cink ferita mogu biti smešteni i na A i na B pozicijama [72], što u velikoj meri utiče, pre svega, na magnetne osobine. Utaćnjavanje okupacionog parametra N je to i potvrdilo kod isptivanog $ZnFe_2O_4$ (Tabela 3.2.). Treba istaći da sa odgrevanjem na $400\text{ }^{\circ}C$ i $500\text{ }^{\circ}C$ joni cinka preferiraju ka tetraedarskim mestima. Vidi se da udeo cinka u oktaedarskom položaju opada sa 35,6 %, kod neodgrevanog uzorka, na 12,6 % kod odgrevanih uzoraka (misli se na atomski procenat). Slično ponašanje tj. povećanje udela jona cinka na tetraedarskom mestu uočeno je i kod uzorka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$. Iz Tabele 3.5. se vidi da je za oko 50 % vrednost okupacionog parametra jona cinka na tetraedarskom mestu veći kod odgrevanog uzorka nego kod neodgrevanog.

Katjon–anjon dužine prve koordinativne sfere izračunate iz FullProf- a su takođe date u *Tabelama 3.1., 3.2. i 3.5.* Za uzorke dobijene mehanochemijskim tretmanom računata su sume valenci–BVS (bond valence sums) za katjone korišćenjem parametrizacije veza Fe–O, Y–O, In–O, date od strane Brauna (Brown) i Altermata (Altermatt) [73, 74].

Rezultati su:

- za Fe^{2+} : 2.40 v.u. *, 2.41 v.u. i 2.31 v.u. u tetraedarskoj poziciji; 2.62 v.u., 2.56 v.u. i 2.45 v.u. u oktaedarskoj poziciji; za Fe^{3+} : 2.57 v.u., 2.58 v.u. i 2.48 v.u. u tetraedarskoj poziciji; 2.81. v.u., 2.74 v.u. i 2.63 v.u. u oktaedarskoj poziciji; (u Fe_3O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$, $\text{In}_{0.45}\text{Fe}_{2.55}\text{O}_4$, respektivno)
- za Y^{3+} 5.53 v.u. u oktaedarskoj poziciji, za In^{3+} 3.64 v.u. na tetradarskom mestu i 3.86 v.u. na oktaedarskom mestu.

Uzimajući u obzir okupacione parametre dobijene Ritveld analizom ukupna valentna jedinica za katjone na A mestima je: 2.52 v.u., 2.52 v.u. i 2.61 v.u.; odnosno za B mesta su: 2.75 v.u., 2.85 v.u. i 2.76 v.u. za Fe_3O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$, $\text{In}_{0.45}\text{Fe}_{2.55}\text{O}_4$, respektivno.

Integralna širina za veličinu i naprezanje Košijevog (Cauchy) (β_{SC} i β_{DC}) Gausovog (β_{SG} i β_{DG}) dela, veličina kristalnog domena a_3 , površinski i zapreminski otežana veličina domena ($\langle D \rangle_S$ i $\langle D \rangle_V$, respektivno) su date u *Tabelama 3.3 i 3.4.*

Zapreminski usrednjena veličina domena proizilazi iz pojednostavljenog modela integralne širine u Koši–Koši aproksimaciji. Koren srednjeg kvadrata napreznja po površini $\langle D \rangle_S / 2$ ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{\langle D \rangle_S}^{1/2}$), zapremini $\langle D \rangle_V / 2$ ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{\langle D \rangle_V}^{1/2}$), pravcu a_3 ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{a_3}^{1/2}$), i u beskonačnosti ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{Gauss}^{1/2}$), kao i gornja granica napreznja iz pojednostavljenog modela integralne širine u Koši–Koši ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{CC}^{1/2}$), Koši–Gaus ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{CG}^{1/2}$) i Gaus–Gaus ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{GG}^{1/2}$) aproksimaciji raspodele kristalita i napreznja su takođe date u *Tabelama 3.3. i 3.4.*

Imajući u vidu da su veličina domena a_3 , površinski otežana veličina domena $\langle D \rangle_S$ i zapreminski otežana veličina domena $\langle D \rangle_V$ različito definisane, dobijene vrednosti ovih parametara korišćenjem Voren–Averbahovog modela su različite. Vrednost $\langle D \rangle_V$ je bliska vrednostima $\langle D \rangle_{CG}$ i $\langle D \rangle_{GG}$ koje su dobijene korišćenjem pojednostavljenog metoda integralne širine. Dobro slaganje je zapaženo između korena srednjeg kvadrata napreznja $\langle D \rangle_V / 2$ ($\langle \varepsilon^2 \rangle_{\langle D \rangle_V}^{1/2}$), tj. u centru kristalita i gornje granice napreznja $\langle \varepsilon^2 \rangle_{CC}^{1/2}$. Vrednost korena srednjeg kvadrata napreznja u beskonačnosti $\langle \varepsilon^2 \rangle_{Gauss}^{1/2}$ se manje slaže sa vrednostima dobijenim iz pojednostavljenog metoda integralne širine: $\langle \varepsilon^2 \rangle_{CC}^{1/2}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle_{CG}^{1/2}$ i $\langle \varepsilon^2 \rangle_{GG}^{1/2}$.

* oznaka v.u. predstavlja valentno stanje atoma. Valentno stanje atoma predstavlja sumu valenci atoma koji ga okružuju.

Tabela 3.1. Strukturni podaci i vrednosti odgovarajućih konvencionalnih faktora

Tip strukture: površinski centrirana kubna rešetka	Prostorna grupa: $Fd\bar{3}m$ (227)		
Sastav	Fe₃O₄	Fe_{2.85}Y_{0.15}O₄	Fe_{2.55}In_{0.45}O₄
Parametar kristalne rešetke a (Å)	8.3942(3)	8.4205(5)	8.4829(3)
Katjon-anjon rastojanje d (Å)			
d(M _{8a} -O)	1.8808(1)x4	1.8544(1)x4	1.8748(1)x4
d(M _{16d} -O)	2.0626(1)x6	2.0872(1)x6	2.0989(1)x6
Temperaturni faktori U_{eq} (Å²)			
U _{8a}	0.0102(4)	0.0118(5)	0.0093(3)
U _{16d}	0.0093(2)	0.0071(2)	0.0120(8)
U _{32e}	0.0129(9)	0.0175(11)	0.0152(8)
Okupacioni parametar N			
N(Fe) _{8a}	0.250	0.250	0.2124(1)
N(Y) _{8a}	-	-	-
N(In) _{8a}	-	-	0.0376(1)
N(Fe) _{16d}	0.500	0.471(1)	0.4250(1)
N(Y) _{16d}	-	0.029(1)	-
N(In) _{16d}	-	-	0.0750(1)
N(O) _{32e}	1.0000(1)	1.0000(1)	1.0000(1)
Parametri profila			
U	0.05(2)	1.01(6)	0.16(2)
X	0.45(2)	0.06(4)	0.88(3)
Y	0.46(1)	0.83(1)	0.29(1)
Asy_1	-0.44(9)	-0.03(4)	-0.02(3)
Asy_3	0.86(20)	0.08(2)	0.07(7)
Parametri funkcije kubnih harmonika za veličinu zrna			
K ₀₀	0.65(7)	0.51(12)	0.28(6)
K ₄₁	-0.48(20)	-2.33(34)	-0.96(16)
K ₆₁	0.14(15)	0.76(26)	0.69(12)
K ₈₁	-1.37(13)	-4.24(20)	-0.74(10)
Parametri funkcije kubnih harmonika za mikronaprezanje			
S ₄₀₀	0.025(29)	0.336(70)	0.015(3)
S ₂₂₀	-0.023(66)	-1.42(20)	-0.064(3)
L _σ	0.16(8)	0.05(5)	0.17(11)
Faktori slaganja			
cR _p (%)	9.74	19.70	12.80
cR _{wp} (%)	12.70	21.40	15.50
R _B (%)	3.50	5.37	2.39
χ ²	1.65	1.42	1.23
D	1.67	1.43	1.24

Tabela 3.2. Strukturni podaci i vrednosti odgovarajućih konvencionalnih faktora

Tip strukture: površinski centrirana kubna rešetka	Prostorna grupa: $Fd\bar{3}m$ (227)		
	Sastav	ZnFe ₂ O ₄ ST	ZnFe ₂ O ₄ 400°C
Parametar rešetke a (Å)	8.4866(7)	8.4415(7)	8.4421(5)
Katjon-anjon rastojanje d (Å)			
d(M _{8a} -O)	1.8781(2)x4	1.8889(1)x4	1.9103(1)x4
d(M _{16d} -O)	2.1548(4)x6	2.0756(2)x6	2.0641(1)x6
Temperaturni faktori U_{eq} (Å²)			
U _{8a}	0.0068(8)	0.0081(6)	0.0056(3)
U _{16d}	0.0078(5)	0.0089(4)	0.0118(3)
U _{32e}	0.0076(9)	0.0053(9)	0.0162(8)
Okupacioni parametar N			
N(Fe) _{8a}	0.178(6)	0.119(4)	0.117(3)
N(Zn) _{8a}	0.072(6)	0.131(4)	0.133(3)
N(Fe) _{16d}	0.322(8)	0.437(9)	0.437(7)
N(Zn) _{16d}	0.178(8)	0.063(9)	0.063(7)
N(O) _{32e}	1.0000(1)	1.0000(1)	1.0000(1)
Parametri profila			
U	0.12(2)	0.45(2)	0.24(2)
V	-	0.03(5)	-
W	-	0.28(5)	0.18(7)
X	0.08(3)	0.32(4)	0.03(1)
Y	2.19(1)	0.83(1)	0.66(1)
Asy_1	0.02(1)	0.012(2)	-0.018(1)
Asy_2	0.019(2)	-	-
Parametri funkcije kubnih harmonika za veličinu zrna			
K ₀₀	4.30(42)	0.15 (1)	0.04(1)
K ₄₁	1.81(22)	0.24(3)	-
K ₆₁	15.37(92)	0.68(3)	0.92(13)
K ₆₂	-	-	3.39(11)
K ₈₁	9.57(53)	0.39(4)	-
Parametri funkcije kubnih harmonika za mikronaprezanje			
S ₄₀₀	1.334 (13)	0.438(2)	0.197(9)
S ₂₂₀	-0.227(3)	-0.78(6)	-0.018(4)
Faktori slaganja			
cR _p (%)	13.80	11.90	10.10
cR _{wp} (%)	16.60	12.10	12.68
R _B (%)	2.38	1.95	2.00
χ ²	1.16	1.10	1.17
D	1.16	1.09	1.16

Tabela 3.3. Mikrostrukturni parametri uzoraka Fe_3O_4 , $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$ i $Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$ izračunatih pomoću Breadh programa

hkl	Fe_3O_4		$Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$		$Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$	
	hhh	hh0	hhh	hh0	hhh	hh0
Warren-Averbach metod						
a_3 (Å)	2.50	2.80	1.90	2.30	2.00	2.30
β_{SC} (Å ⁻¹)·10 ³	12.10	11.00	18.80	14.80	10.30	9.12
β_{DC} (Å ⁻¹)·10 ⁴	2.15	5.48	0.92	2.59	4.24	10.90
β_{SG} (Å ⁻¹)·10 ³	0.80	0.73	-	-	0.74	0.66
β_{DG} (Å ⁻¹)·10 ³	0.30	0.52	1.60	2.78	0.64	1.06
$\langle D \rangle_s$ (Å)	41±1	45±1	27±0	34±0	46±2	55±3
$\langle D \rangle_v$ (Å)	83±1	90±2	53±0	68±0	91±3	109±5
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{\langle D \rangle_s} / 2 \cdot 10^3$	5.00±0.14	4.68±0.15	5.12±0.05	4.97±0.07	6.80±0.21	6.16±0.25
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{\langle D \rangle_v} / 2 \cdot 10^3$	3.56±0.10	3.35±0.10	4.23±0.03	4.22±0.04	4.91±0.14	4.46±0.17
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{a_3} \cdot 10^3$	14.20±0.40	13.30±0.42	11.30±0.15	10.60±0.2	22.60±0.7	20.80±0.88
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{Gaus} \cdot 10^3$	0.57±0.09	0.61±0.09	3.10±0.03	3.31±0.09	1.25±0.06	1.27±0.08
Simplified integral breadth metod						
$\langle D \rangle_{CC}$ (Å)	96	111	61	83	137	192
$\langle D \rangle_{CG}$ (Å)	85	94	55	70	106	135
$\langle D \rangle_{GG}$ (Å)	83	92	55	69	98	121
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{CC} \cdot 10^3$	3.36	3.49	3.91	4.71	6.94	7.04
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{CG} \cdot 10^3$	4.86	4.67	6.27	6.32	7.94	7.60
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{GG} \cdot 10^3$	6.22	5.92	8.21	8.02	9.39	8.75
Fullprof						
Usrednjena veličina zrna [Å]	114(9)	114(9)	68(12)	68(12)	184(25)	184(25)
Usrednjeno naprezanje · 10 ³	3.6(1)	3.6(1)	4.8(4)	4.8(4)	6.8(1)	6.8(1)

Vrednosti usrednjene veličine zrna dobijene iz FullProf-a su za oko 30 % veće, dok su vrednosti mikronaprezanja približno jednake vrednostima koje su dobijene Voren-Averbach metodom i pojednostavljenim metodom integralne širine za uzorke dobijene mehanohemijom. Srednje vrednosti veličine zrna i mikronaprezanja izračunate korišćenjem različitih programa su približno jednake u slučaju ispitivanja $ZnFe_2O_4$.

Veličina zrna uzoraka $In_xZn_{1-x}Fe_2O_4$; $x \leq 0.3$, izračunata preko Šererove (Scherrer)* jednačine, iznosila je 3, 2.4 i 2 nm za $x = 0.15$; 0.2; 0.3, respektivno.

* Dimenzija kristalita povezana je sa širinom difrakcione linije preko jednačine $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ gde je

K faktor oblika (za kristale kubne strukture $K \sim 1$), λ talasna dužina rendgenskog zračenja, β širina difrakcione linije, a θ ugao na kome se maksimum nalazi.

Tabela 3.4. Mikrostrukturni parametri uzorka $ZnFe_2O_4$ izračunatih pomoću Breadth programa

<i>hkl</i>	ZnFe₂O₄ ST		ZnFe₂O₄ 400°C		ZnFe₂O₄ 500°C	
	<i>hhh</i>	<i>hh0</i>	<i>hhh</i>	<i>hh0</i>	<i>hhh</i>	<i>hh0</i>
Warren-Averbach metod						
a_3 (Å)	0.70	1.20	2.10	2.30	3.00	3.4
β_{SC} (Å ⁻¹)·10 ³	61.90	34.70	18.10	17.10	14.20	12.40
β_{DC} (Å ⁻¹)·10 ⁴	1.07	4.76	1.91	6.37	4.95	1.49
β_{SG} (Å ⁻¹)·10 ³	2.58	1.51	5.55	5.53	4.33	4.31
β_{DG} (Å ⁻¹)·10 ³	1.26	2.40	0.33	1.22	0.33	0.62
$\langle D \rangle_S$ (Å)	8±1	14±1	28±1	29±1	35±1	40±1
$\langle D \rangle_V$ (Å)	16±1	29±3	50±1	52±1	63±1	70±1
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{\langle D \rangle_S} / 2 \cdot 10^3$	8.39±0.06	8.21±0.68	5.79±0.43	6.41±0.17	2.67±0.13	2.69±0.19
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{\langle D \rangle_V} / 2 \cdot 10^3$	6.19±0.04	6.15±0.40	4.35±0.32	4.92±0.13	2.04±0.09	2.09±0.14
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{a_3} \cdot 10^3$	20.10±0.16	18.80±0.17	14.70±0.11	15.90±0.45	6.38±0.32	6.29±0.48
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{Gauss} \cdot 10^3$	2.46±0.01	2.85±0.09	0.64±0.09	1.46±0.04	0.63±0.09	0.74±0.04
Simplified integral breadth metod						
$\langle D \rangle_{CC}$ (Å)	16	30	52	56	64	72
$\langle D \rangle_{CG}$ (Å)	16	29	49	52	63	70
$\langle D \rangle_{GG}$ (Å)	16	29	49	52	63	70
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{CC} \cdot 10^3$	1.86	2.84	2.16	2.95	0.64	0.74
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{CG} \cdot 10^3$	7.58	7.33	4.78	5.76	2.30	2.36
$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{GG} \cdot 10^3$	10.6	10.1	6.53	7.83	3.21	3.28
Fullprof						
Usrednjena veličina zrna [Å]	21(4)	21(4)	66(2)	66(2)	81(6)	81(6)
Usrednjeno naprezanje ·10 ³	4.9(7)	4.9(7)	4.8(6)	4.8(6)	2.7(8)	2.7(8)

Kao što se vidi iz *Tabele 3.3.* vrednost korena srednjeg kvadrata naprezanja raste u nizu $Fe_3O_4 < Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4 < Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$.

Ova činjenica može biti objašnjena uticajem koncentracije jona Y^{3+} ($\cong 5\%$) i In^{3+} ($\cong 15\%$) na naprezanje kristalne rešetke.

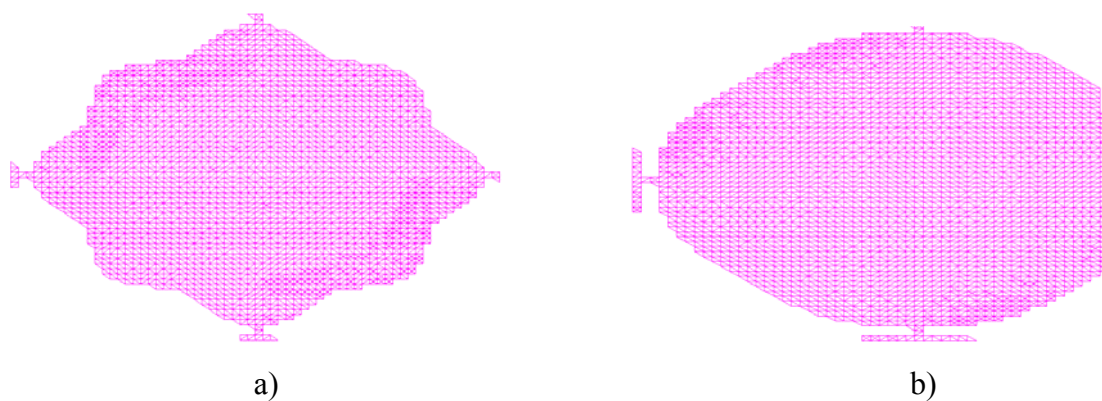
Veličina kristalita raste u nizu $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4 < Fe_3O_4 < Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$. Imajući u vidu da su sva tri uzroka dobijena mehanohemijom pod istim uslovima, ovaj niz može biti objašnjen preko uticaja katjonskog radijusa na veličinu kristalita.

Za $ZnFe_2O$ vrednost korena srednjeg kvadrata naprezanja opada sa temperaturom odgrevanja (*Tabela 3.4.*), što je u skladu sa očekivanim.

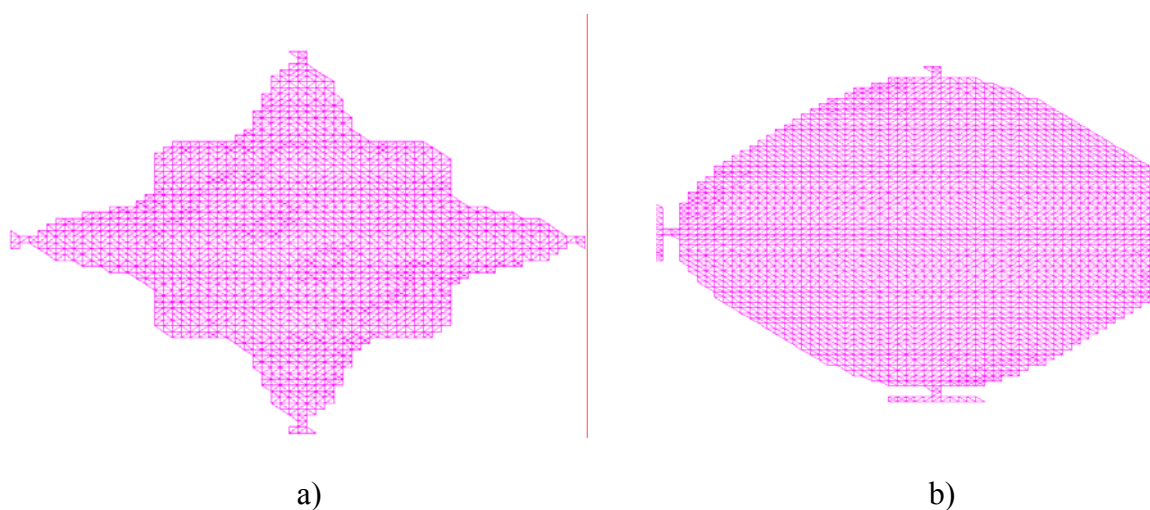
Tabela 3.5. Strukturni podaci uzorka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ i vrednosti odgovarajućih konvencionalnih faktora

Tip strukture: površinski centrirana kubna rešetka	Prostorna grupa: $Fd\bar{3}m$ (227)	
Sastav	$Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ ST	$Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ 500°C
Parametar rešetke a (Å)	8.4615(5)	8.4466(6)
Katjon-anjon rastojanje d (Å)		
d(M _{8a} -O)	1.8709(1)x4	1.8827(1)x4
d(M _{16d} -O)	2.0931(1)x6	2.0810(1)x6
Temperaturni faktori U_{eq} (Å²)		
U _{8a}	0.003(8)	0.015(4)
U _{16d}	0.015(5)	0.017(3)
U _{32e}	0.017(9)	0.018(8)
Okupacioni parametar N		
N(Fe) _{8a}	0.204(6)	0.166(3)
N(Zn) _{8a}	0.046(6)	0.084(3)
N(Fe) _{16d}	0.296(7)	0.334(7)
N(Zn) _{16d}	0.166(7)	0.128(7)
N(Y) _{16d}	0.038(7)	0.038(7)
N(O) _{32e}	1.0000(1)	1.0000(1)
Parametri profila		
U	0.76(2)	0.26(2)
X	0.17(3)	0.07(4)
Y	0.80(5)	0.74(3)
Parametri funkcije kubnih harmonika za veličinu zrna		
K ₀₀	0.26(5)	-0.13(8)
K ₄₁	-0.88(12)	0.26(9)
K ₆₁	2.12(20)	0.78(15)
K ₈₁	0.87(23)	-0.03(12)
Parametri funkcije kubnih harmonika za mikronaprezanje		
S ₄₀₀	-0.09 (13)	-0.07(9)
S ₂₂₀	-0.26(3)	-0.018(4)
Faktori slaganja		
cR _p (%)	8.60	8.81
cR _{wp} (%)	11.30	11.5
R _B (%)	3.24	3.21
χ ²	1.19	1.13
D	1.20	1.16
Usrednjena veličina zrna [Å]	65(5)	76(2)
Usrednjeno naprezanje ·10 ³	4.5(1)	2.8(1)

Grafički prikaz funkcije kubnih harmonika veličine zrna i mikronaprezanja za Fe_3O_4 i $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$ dat je na *Slikama 3.12. i 3.13.*



Slika 3.12. Grafički prikaz a) veličine zrna b) mikronaprezanja uzorka Fe_3O_4 prikazana pomoću kubnih harmonika



Slika 3.13. Grafički prikaz a) veličine zrna b) mikronaprezanja uzorka $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$ prikazana pomoću kubnih harmonika

U cliju objašnjena uticaja anizotropije dobijenih veličina kristalita, razmatrao se uticaj koncentracije indijumovih i itrijumovih katjona i njihovih jonskih radijusa na mikrostrukturu uzoraka. Anizotropija širine linija usled veličine kristalita je značajna za uzorke: $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$ (68 ± 12 Å) i $Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$ (184 ± 25 Å). Katjon itrijuma je najveći, pa anizotropija raste sa porastom radijusa katjona. Uprkos činjenici da su radijusi jona indijuma i gvožđa približno isti, sadržaj indijuma je veći od sadržaja itrijuma u ispitivanim uzorcima, pa je anizotropija kod ova dva uzorka približno jednaka. Anizotropija veličine zrna za Fe_3O_4 (114 ± 9 Å), za neodgrevan/odgrevan $ZnFe_2O$ (21 ± 4 Å/ 81 ± 5 Å), kao i za $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ (65 ± 5 Å) je mala ali ne i zanemarljiva.

Anizotropija širine difrakcionih linija usled naprezanja je mala u svim ispitivanim uzorcima (Tabela 3.3. ,3. 4. i 3.5.).

Isti zaključak o anizotropiji širine linija usled veličine zrna i naprezanja važi i kada se uzmu u razmatranje vrednosti dobijene Voren–Averbah metodom i pojednostavljenim metodom integralne širine za pravce hhh i $hh0$.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su veličine zrna uzoraka dobijenih mehanohemijskim tretmanom značajno veće od veličine zrna uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze. Anizotropija širine difrakcione linije usled veličine kristalita je značajna kod uzoraka dobijenih mehanohemijom. Za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze ta anizotropija je mala, ali ne i zanemarljiva. Anizotropija širine difrakcione linije usled naprezanja je mala u svim ispitivanim uzorcima.

3.4. Elektronska mikroskopija

U cilju daljeg ispitivanja makroskopskih detalja prostorne strukture izvršeno je snimanje nekih uzoraka na elektronskom mikroskopu. Dobijeni rezultati su iskorišćeni u okviru preliminarnog istraživanja radi poređenja sa drugim metodama.

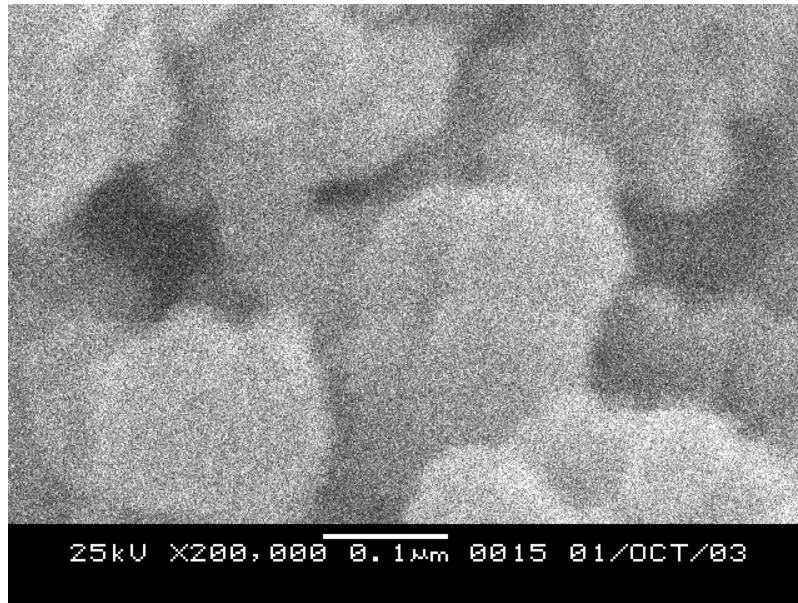
Korišćenje talasnih osobina elektrona u elektronskom mikroskopu omogućava nam istraživanje finih detalja strukture i do nekoliko međuatomskih rastojanja (0,1 nm). Poznato je da je princip rada elektronskog mikroskopa zasnovan na interakciji elektrona sa materijom prilikom stvaranja slike ispitivanog objekta. Postoji više vrsta elektronskih mikroskopa: transmisioni (TEM), refleksioni (REM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i skenirajući tunel mikroskop (STM).

Uzorci sastava Fe_3O_4 i $Fe_{2.55}In_{0.45}O_4$ za snimanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6460LV su prethodno posebno pripremljeni. Sloj zlata (20 nm) je vakuumskim naparavanjem nanešen na uzorke.

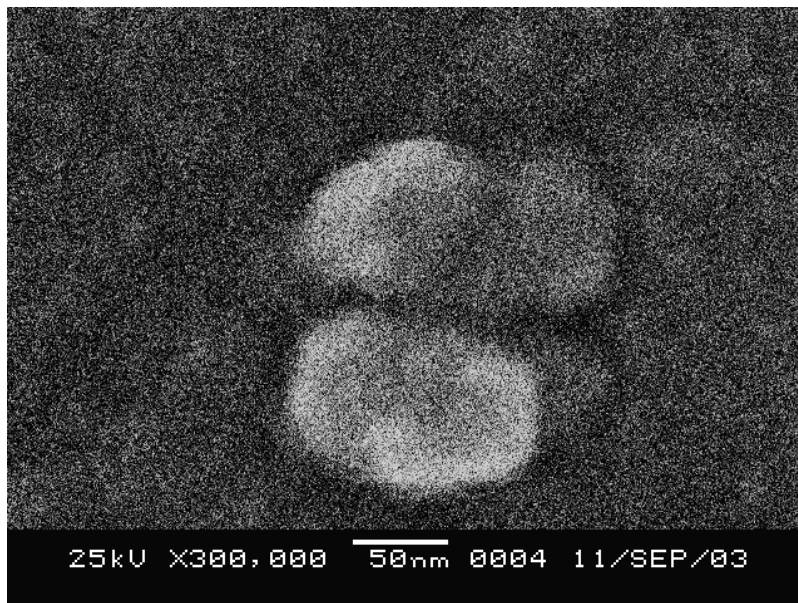
Uzorak sastava $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$ je snimljen transmisionim elektronskim mikroskopom (TEM) Philips M400 sa uvećanjem do 310000 puta.

Uzorak sastava $ZnFe_2O_4$ je snimljen na HRTEM mikroskopu. Nanoprah je dispergovan u etanolu visoke čistoće, a kapljice suspenzije skupljane su na bakarnoj mrežici.

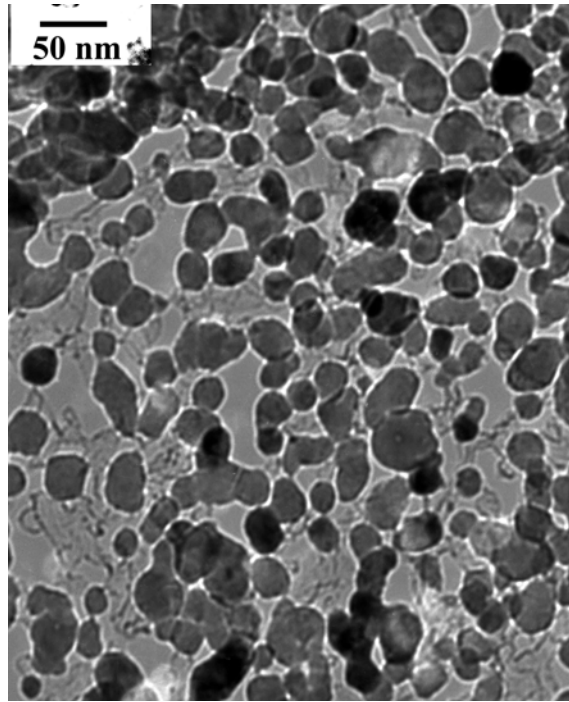
Dobijeni snimci prikazani su na *Slikama 3.14.–3.17.* i potvrđuju nanočestičnu strukturu ispitivanih uzoraka. Rezultati merenja na SEM–u i TEM–u su u saglasnosti sa izračunatim vrednostima usrednjene veličine zrna, i pokazala su da su zrna uglavnom sfernog oblika.



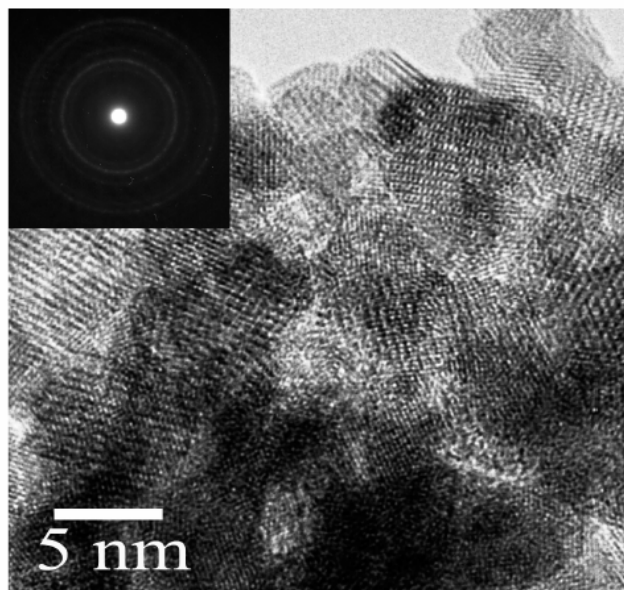
Slika 3.14. SEM slika Fe₃O₄



Slika 3.15. SEM slika Fe_{2.55}In_{0.45}O₄



Slika 3.16. TEM slika $Fe_{2.85}Y_{0.15}O_4$



Slika 3.17. HRTEM slika $ZnFe_2O_4$

4. ELEKTRIČNE OSOBINE FERITA

Jedna od osnovnih osobina elektroprovodljivosti metala i poluprovodnika je njena temperaturna zavisnost. Pri porastu temperature provodljivost metala polako opada dok kod poluprovodnika ona uglavnom brzo raste. Ta zavisnost kod poluprovodnika može biti opisana eksponencijalnom relacijom oblika:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (4.1)$$

gde je k –Bolcmanova konstanta, T –temperatura, a koeficijent σ_0 neznatno zavisi od temperature tako da ga je, u određenoj temperaturnoj oblasti, moguće smatrati konstantnim. Veličina E predstavlja energiju aktivacije elektroprovodljivosti. Kod poluprovodnika ova veličina je, u okviru zonskog modela, obično povezana sa širinom zabranjene zone (sopstvena provodnost), ili sa rastojanjem donorskog ili akceptorskog nivoa od dna provodne zone ili od vrha valentne zone. U slučaju donorskih ili akceptorskih primesa, porast provodljivosti sa temperaturom je povezana sa porastom broja nosilaca, pri čemu se pokretljivost neznatno menja. Generalno gledano, u slučaju zonske aproksimacije kod čistih poluprovodnika, energija aktivacije ima složeniji smisao, kao što će se i videti kasnije. Temperaturna zavisnost σ je tada uslovljena promenom pokretljivosti. U nekim slučajevima temperaturna zavisnost ne može biti opisana na jednostavan način, čak i ako se uzme u obzir zavisnost veličine σ_0 od temperature. Umesto ove relacije je onda moguće ponekad koristiti sumu dva ili više eksponencijalnih članova istog oblika sa različitim energijama aktivacije. Svaki od tih članova odgovara nekom drugom mehanizmu prenosa naelektrisanja. Osim toga, pri nekoj određenoj temperaturi ili u nekom intervalu temperatura može doći do izmene samog karaktera provodljivosti od poluprovodničkog ka metalnom tipu. Izmena karaktera može biti kontinualna ili skokovita.

Oksidi kod kojih istovremeno postoje dvovalentni i trovalentni joni gvožđa poseduju provodljivost n –tipa. U nekim slučajevima kada se u oktaedarskim pozicijama nalaze raznovalentni joni drugih elemenata npr. Co^{2+} i Co^{3+} ili Ni^{2+} i Ni^{3+} , materijal može posedovati provodljivost p –tipa. Istraživanja pokazuju, da su vrednosti specifičnog otpora zavisne od stehiometrije sastava. Kod ferita sa spinelnom strukturom ekvivalentne pozicije kristalne rešetke mogu biti zauzete od strane raznovalentnih jona, uglavnom tipa Fe^{2+} i Fe^{3+} jona. Uticati na takav vid razmeštanja je veoma teško. U slučaju ferita sa strukturom granata daleko je lakše održavati normalni stehiometrijski sastav. U skladu sa tim provodljivost ferita granata itrijuma je vrlo mala.

Ako se razmatra temperaturna zavisnost provodljivosti oksida prelaznih elemenata u širem intervalu temperatura, tada se često uočavaju odstupanja od eksponencijalnog zakona. Odstupanja se pojavljuju u vidu promene nagiba prave koja opisuje zavisnost $\ln \sigma = f(T^{-1})$, pri čemu različiti nagibi pravih odgovaraju različitim energijama aktivacije. Prisustvo preloma, naročito u oblasti Kirijeve (Curie) temperature, moguće je povezati sa promenama magnetnog stanja. U drugim slučajevima tu anomaliju, je pre svega, moguće opisati postojanjem različitih, konkurentnih mehanizama provodljivosti.

Ponekad je zavisnost $\ln \sigma = f(T^{-1})$ različita od linearne. Konačno ako je temperaturski interval veoma velik postaje primetna temperaturna zavisnost koeficijenta σ_0 na sledeći način [75–78]:

$$\sigma_0 = AT^{-1} e^{\frac{E}{kT}}. \quad (4.2)$$

Kod oksida sa visokom elektroprovodljivošću npr. kod magnetita Fe_3O_4 i drugih spinela koji sadrže istovremeno oba tipa jona gvožđa, odnosno Fe^{2+} i Fe^{3+} jone u velikim koncentracijama, pri visokim temperaturama, često se uočava potpuna izmena karaktera elektroprovodljivosti. Ona dostiže neki maksimum a zatim pri daljem povećanju temperature počinje da opada (kao kod metala). Takva izmena elektroprovodljivosti ne dešava se uvek kontinualno. Ona se može desiti i skokovito kao npr. kod nekih oksida titana i vanadijuma. Prilikom izmene, vrednosti elektroprovodljivosti se mogu razlikovati za nekoliko redova veličine. U nekim drugim slučajevima izmena karaktera temperaturske zavisnosti provodljivosti dešava se istovremeno sa magnetnim uređivanjem, posebno u slučajevima kada se uspostavlja feromagnetno uređivanje. U tim slučajevima, pri visokim temperaturama, materijal se ponaša kao poluprovodnik dok je provodljivost u oblasti ispod Kirijeve temperature, analogna metalnoj.

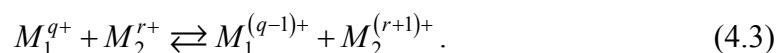
4.1. Preskočni mehanizam provodljivosti tipa–Vervej (Verwey) (razmena valentnosti)

Vagner (Wagner) sa saradnicima je među prvima proučavao elektroprovodnost oksida prelaznih elemenata, i ukazao na presudnu ulogu odstupanja od stehiometrijskog sastava. Pretpostavilo se da provodljivost može biti uslovljena prelazom elektrona između jona istog elementa ali različite valentnosti. Vervej, De Bur (De Boer) i drugi, detaljno su ispitivali elektroprovodljivost spinela [79–82]. Oni su pokazali da je kod odgovarajućih smeša moguće izmeniti valentni sastav jona a samim tim i provodnost bez izmene stehiometrije kiseonika (princip regulisanja valentnosti).

Fenomenološki opis

Gore navedeni radovi su zasnovani na početnoj pretpostavci da su provodni elektroni lokalizovani na mestima položaja jona. Talasne funkcije takvih elektrona imaju karakter atomskih talasnih funkcija i bitno se razlikuju od onih talasnih funkcija koje se koriste u zonskom modelu. Detaljne teorijske osnove te pretpostavke mogu se naći u radovima Landau (Landau) [83] i Mota (Mott) [84]. Eksperimentalna osnova ovakve pretpostavke je visoka vrednost specifičnog otpora i poluprovodnička svojstva razmatranih oksida.

Sa gledišta prostog zonskog modela, ti materijali bi trebali posedovati provodljivost metalnog tipa, jer je $3d$ zona elektrona popunjena delimično. Polazeći od pretpostavke postojanja lokalizovanih stanja $3d$ -elektrona, moguće je prikazati nastajanje električne struje kao proces preskoka elektrona sa jednog jona na drugi jon. Pri preskocima valentnost jona se menja u skladu sa opštom šemom :



Na ovaj način se odgovarajuća valentna stanja jona sama kreću po kristalu pa odatle potiče naziv *izmena valentnosti*. Ako u kristalu imamo u ekvivalentnim čvorovima rešetke jone jednog te istog elementa čije se valentnosti razlikuju za jedinicu, stanje kristala se praktično ne menja u procesu prenosa elektrona. Preskok se odigrava veoma lako. Elektron se bez velikih teškoća premešta po kristalu, a elektroprovodljivost pri dovoljno velikoj kocentraciji jona sa promenjivom valentnošću, ima visoku vrednost i karakteriše se veoma niskom energijom aktivacije. Preskoci elektrona se dešavaju i u odsustvu spoljašnjeg polja. Tada se kristal nalazi u stanju dinamičke ravnoteže, pri kojoj se preskoci naelektrisanja odigravaju statistički bez referentnog pravca, a sumarna struja kroz proizvoljni presek jednaka je nuli. Uspostavljanje električnog polja utiče na statističku raspodelu preskoka elektrona, povećava njihovu relativnu frekvenciju u nekom određenom pravcu, što rezultira nastanku struje čija je sumarna vrednost različita od nule. Mehanizam je analogan difuziji, s tom razlikom da je makroskopska pokretačka sila koja izaziva fluks čestica (elektrona) električna sila $e\vec{E}$, a ne gradijent koncentracija. Kao i kod normalne difuzije moguće je odrediti koeficijent difuzije:

$$D = \beta a^2 W . \quad (4.4)$$

gde je β -numerički koeficijent koji zavisi od geometrije rešetke, a -dužina preskoka i W -verovatnoća preskoka, jednaka za svaki od preskoka.

Veza koeficijenta difuzije sa elektroprovodljivošću ili sa pokretljivošću, kao i u slučaju jonske provodljivosti, data je Ajnštajnovom relacijom odakle sledi:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{eD}{kT} = \frac{\beta a^2 eW}{kT} . \quad (4.5)$$

Kada se umesto verovatnoće preskoka uvede vreme relaksacije tj. srednje vreme koje elektron provede oko nekog jona, i ako se pretpostavi da ono zadovoljava Arenijusovu (Arrhenius) relaciju:

$$\tau = \tau_{\infty} e^{\frac{E_t}{kT}} . \quad (4.6)$$

tada se za temperatursku zavisnost pokretljivosti dobija :

$$\mu = AT^{-1} e^{-\frac{E_t}{kT}} . \quad (4.7)$$

koja je analogna za eksperimentalno nađenu relaciju $\sigma=f(T)$.

Tačniji kvantno mehanički proračun verovatnoće preskoka polarona malog poluprečnika* dovodi do takozvanih neadijabatskih preskoka pri temperaturama većim od Debajeve Θ_D , pa zavisnost pokretljivosti od temperature ima oblik [85]:

$$\mu = A'T^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad (4.8)$$

U skladu sa tim, temperaturna zavisnost provodljivosti čak i u slučaju kada koncentracija nosilaca ne zavisi od temperature, biće karakteristična kao i za poluprovodnike. Energija aktivacije koja je u datom slučaju povezana izmenom pokretljivosti a ne sa njihovim nastajanjem ima ovde drugačiji smisao nego kod

* videti poglavlje *Primesna provodljivost – polaron*

običnih poluprovodnika za koje je zonski model zadovoljavajući. U suštini, ova energija se može razmatrati kao energija neophodna za savladavanje energetske barijere koja sprečava slobodan prelaz elektrona od jednog jona ka drugom.

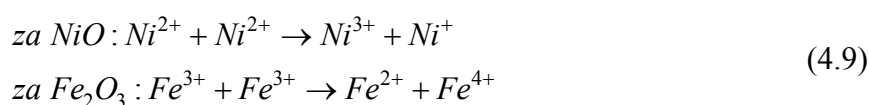
4.2. Sopstvena i primesna provodljivost

Da bi se dobila potpuna slika o prenosu naelektrisanja kod oksida prelaznih elementa neophodno je razmotriti uslove i razloge obrazovanja nosilaca naelektrisanja. Po analogiji sa normalnim poluprovodnicima, potrebno je napraviti razliku između sopstvene i primesne provodljivosti. Idealno čisti i stehiometrijski oksidi koji sadrže u ekvivalentnim čvorovima rešetke samo jone jedne vrste (npr. stehiometrijski NiO, α -Fe₂O₃, zatim ZnFe₂O₄, InMn₂O₄—normalni spineli, LaMnO₃, Y₃Fe₅O₁₂ i drugi), pokazuju samo sopstvenu provodljivost.

Primesnu provodljivost poseduju oni feriti i drugi oksidi kod kojih se u ekvivalentnim kristalografskim pozicijama nalaze joni jednog te istog elementa sa različitom valentnošću (tzv. poluprovodnici sa regulisanom valentnošću). Osim toga primesna provodljivost može biti uslovljena prisustvom jonizirajućih primesa.

Magnetit Fe₃O₄, sa te tačke gledišta, predstavlja u nekom smislu poseban slučaj. Pri niskim temperaturama i temperaturama ispod tačke prelaza, joni gvožđa različite valentnosti ravnomerno su raspoređeni u ekvivalentnom čvoru kristalne rešetke. U čistom obliku moguće ga je posmatrati kao poluprovodnik sa sopstvenom provodnošću. U temperaturskoj oblasti iznad tačke prelaza odsustvuje uređenje valentnosti i uočena provodljivost ima karakter primesne iako je sastav stehiometrijski.

Ako se u nekom oksidu prelaznih elemenata sa čistom sopstvenom provodljivošću, prenos naelektrisanja odigrava kao rezultat izmene valentnosti, potrebno je prvo nastajanje pobuđenog stanja u kojem samo jedan jon menja svoju valentnost. Kada se razmatranje ograniči na lokalizovana jonska stanja i zanemare moguće izmene valentnosti anjona kiseonika, najprostija pobuđena stanja nastaju kao rezultat reakcija:



pri čemu se joni sa desne strane relacije moraju nalaziti na dovoljno velikom rastojanju, kako bi nastale nosioce mogli smatrati za slobodne.

Prema tome, parovi jona Ni³⁺–Ni⁺, Fe²⁺–Fe⁴⁺ bi trebali biti disocirani, jer bi u protivnom govorili o kvazi eksitonskom stanju koje predstavlja par vezanih jona, pa takva stanja slična normalnim eksitonima ne mogu dovesti do nastanka električne struje. Za obrazovanje pomenutih parova i prevođenje kristala u pobuđeno stanje, potrebna je neka određene energija E_g . Ta energija je jednaka razlici odgovarajućih potencijala jonizacije ΔI od koje treba oduzeti energiju polarizacije i dodati energiju stabilizacije kristalnim poljem E_s :

$$E_g = \Delta I - 2E_p + \Delta E_s, \quad (4.10)$$

gde E_p označava višak energije na račun polarizacije kristala koja potiče od preskočnog elektrona. Pretpostavlja se da E_p slabo zavisi od valentnosti jona i ima približno istu vrednost za parove $Ni^{3+}-Ni^+$ i $Fe^{3+}-Fe^{4+}$. Kod NiO taj izbačeni elektron pripada jonu Ni^+ , a kod Fe_2O_3 on pripada jonu Fe^{2+} , faktor 2 se odnosi na činjenicu da nedostajući elektron (Ni^{3+} i Fe^{4+}) takođe doprinosi u energiji polarizaciji E_p .

Ako se sa I_j označi potencijal jonizacije razmatranog atoma valence j , tada je veličina ΔI za NiO jednaka razlici I_3-I_2 , a za Fe_2O_3 razlici I_4-I_3 . Broj nosilaca pri nekoj zadatoj temperaturi moguće je odrediti pomoću Fermi–Dirakove (Fermi–Dirac) statistike. Pošto obrazovanje svakog pobuđenog para formalno odgovara obrazovanju jednog negativnog (elektron) i jednog pozitivnog nosioca (šupljina), broj nosilaca oba tipa je isti, i jednak je:

$$n \equiv p = (N_0 - n - p) e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (4.11)$$

gde je N_0 broj jona (u cm^3) koji uzimaju učešće u provođenju.

Za temperature koje nisu mnogo visoke, izraz (4.11) se svodi na oblik (4.12):

$$n = p \approx N_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (4.12)$$

a pri visokim temperaturama ($T \rightarrow \infty$) zasićenje nastupa pri $n = p = \frac{N_0}{3}$.

U skladu sa tim energija aktivacije za sopstvenu provodljivost sastoji se od dva člana od kojih jedan određuje broj a drugi pokretljivost nosilaca. Oslanjajući se na relaciju (4.7) moguće je napisati energiju aktivacije u obliku:

$$E = \frac{1}{2} E_g + E_t \quad (4.13)$$

pri čemu E_t , pa samim tim i E imaju različite vrednosti za elektrone i šupljine. Rezultujuća provodljivost u opštem slučaju se određuje relacijom:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (4.14)$$

Nađene vrednosti E_g za čiste okside tipa NiO ili Fe_2O_3 su uglavnom toliko velike da se sopstvena provodljivost praktično ne može ni uočiti. Npr. za NiO energija E_g je približno 5.4 eV, a za Fe_2O_3 iznosi 6.5 eV [77, 86]. Pri sobnoj temperaturi u skladu sa relacijom (4.12) broj obrazovanih parova po cm^3 iznosio bi 10^{-21} , odnosno kristal bi se ponašao kao dielektrik. S druge strane ta procena pokazuje da nikada ne možemo postići takav stepen čistoće pri kojoj bi koncentracija sopstvenih nosilaca bila uporediva sa koncentracijom primesnih nosilaca. Odavde sledi da je izmerena elektroprovodljivost u većini slučajeva, zapravo primesna provodljivost.

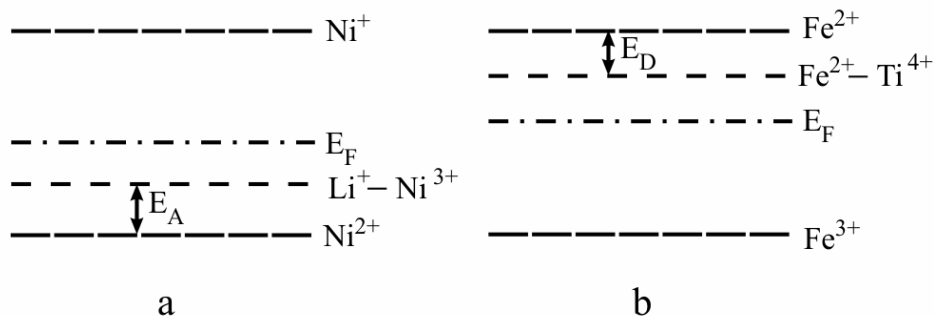
Primesna provodljivost

Ako se kod nikel oksida (NiO) mali broj jona Ni^{2+} , zameni jonima Li^+ , tada će saglasno uslovu elektroneutralnosti isti broj jona Ni preći u ekvivalentno stanje Ni^{3+} po šemi:



Na taj način menjajući sadržaj nikl oksida ubacivanjem jona litijuma, moguće je regulisati sadržaj jona Ni^{3+} (u skladu sa izrazom regulisanja valentnosti tipa-Vervej).

Kao rezultat mešanja dobijeno je da specifični otpor naglo pada. Nastajanje jona Ni^{3+} u rešetki koja sadrži jone Ni^{2+} dovodi do generisanja nosilaca naelektrisanja, termoelektromotorna sila ima pozitivan znak tj. provodljivost je p-tipa. (Slika 4.1). Očigledno je da jonima nikla u stanju Ni^{3+} odgovaraju pozitivne šupljine (koje ovde igraju ulogu nosilaca). Ako bi se te šupljine posmatrale kao slobodne i da sa jednakom verovatnoćom nastaju oko bilo kog jona Ni, sve bi bilo veoma jednostavno. Koncentracija nosilaca ne bi zavisila o temperaturi i bila bi jednaka koncentraciji jona Ni^{3+} (tj. koncentraciji jona Li^+). Šupljine u realnom slučaju predstavljaju višak pozitivnog naelektrisanja u rešetki i elektrostatičkim silama vezane su sa jonima Li^+ , koji predstavljaju negativno naelektrisane centre. Kao rezultat opisanog procesa uočava se tendencija stvaranja lokalizovanih parova Li^+-Ni^{3+} . Ako je električna struja rezultat prenosa elektrona između d -nivoa atoma Ni, potrebno je prvo izvršiti jonizaciju takvog para. Šupljina prelazi na sledeći jon nikla i postaje slobodna a umesto početnog para Li^+-Ni^{3+} ostaje par Li^+-Ni^{2+} .



Slika 4.1. Šema elektronskih nivoa nikl-oksida NiO a) sa dodatkom litijuma b) sa dodatkom titana

Polazeći od analogije sa primesnom provodljivošću homeopolarnih poluprovodnika, par Li^+-Ni^{3+} predstavlja akceptorski centar koji je u stanju da prihvati termički pobuđen elektron jona Ni^{2+} . Kao rezultat, nastaju šupljine koje mogu zatim preskakati sa jona na jon, postajući nosioci naelektrisanja, analogno šupljinama u valentnoj zoni homeopolarnih poluprovodnika. Razlika postoji isključivo u samom mehanizmu provođenja. Izmerene energije aktivacije se uglavnom odnose na povećanje pokretljivosti i predstavlja energiju neophodnu za savladavanje energetske barijere pri izmeni valentnosti $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$.

Ako se umesto nikl oksida uzme npr. $\alpha-Fe_2O_3$ ili $ZnFe_2O_4$, i deo jona Fe^{3+} zameni sa jonima više valentnosti (Ti^{4+} , Sn^{4+}) tj:



za ispunjenje uslova elektroneutralnosti potreban je odgovarajući broj Fe^{3+} jona. Ponovo se dobija poluprovodnik sa primesnom provodljivošću ali n-tipa. Nosioci naelektrisanja su elektroni lokalizovani na jonima Fe^{2+} , koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje četverovalentnih katjona. Slobodni nosioci-elektroni nastaju kao rezultat jonizacije para $Ti^{4+}-Fe^{2+}$ i predstavljaju donorske centre (Slika 4.1.).

Fizički uzroci lokalizacije i granice primenljivosti zonskog modela

Polazeći od pretpostavke o postojanju lokalizovanih spoljašnjih $3d$ -elektrona, i oslanjajući se na prethodno razmatranje, moguće je objasniti elektroprovodljivost oksida prelaznih elementa. Ako pretpostavka o postojanju lokalizovanih elektrona ne bi bila ispravna, prema zonskoj teoriji, elektroni bi pripadali svim atomima kristala ili, u krajnjem slučaju, atomima neke od podrešetaka. Tada bi veliki broj oksida trebao da poseduje metalnu provodljivost, jer bi zona obrazovana $3d$ -elektronima bila samo delimično popunjena. Čak ako se i pretpostavi da elektroni sa e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) i t_{2g} (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) obrazuju posebne zone, ne mogu se objasniti električne osobine većine oksida. Na primer, kod jona Ni^{2+} , u oktaedarskoj koordinaciji t_{2g} nivo je potpuno popunjen dok je e_g nivo samo polovično popunjen. Ako bi zonski model bio primenljiv, takav materijal bi bio elektroprovodan. Međutim, poznato je da čist NiO predstavlja dielektrik. Ova protivurečnost se ne može na zadovoljavajući način otkloniti, bez obzira na pretpostavku da se usled magnetnog uređenja svaka zona raspada na dve razdvojene zone zbog različite orijentacije spinova u različitim podrešetkama. U takvim slučajevima na Kirijevoj ili Nilovoj (Neel) tački treba da se promeni karakter elektroprovodljivosti, što eksperimentalno nije potvrđeno. Samo je u nekim slučajevima moguće pomoću zonskog modela na odgovarajući način objasniti ponašanje oksida sa niskom kristalnom simetrijom, koje je karakteristično za tipične dielektrike. Objašnjenje se svodi na to da kristalno polje niske simetrije izaziva takvo cepanje zone, da kao rezultat nastaje obična šema popunjene zone koja je odvojena od prazne provodne zone [87]. Zajedno s tim treba uočiti da magnetni momenti jona po vrednostima odgovaraju izmerenim vrednostima u jako razređenim magnetnim materijalima i odgovaraju magnetnim momentima slobodnih jona u kristalnom polju. Ta činjenica ukazuje na realnost predstave o lokalizaciji elektrona. Ovakav zaključak proističe iz činjenice da popunjene zone (uslov da se materijal ponaša kao dielektrik) po pravilu uslovljavaju dijamagnetne osobine koje se principijelno razlikuju od osobina slobodnih jona i razređenih magnetnih sistema. Dopunski podaci koji potvrđuju lokalizaciju d - ili f -elektrona daju optički spektri. Mada navedene činjenice ubedljivo potvrđuju pretpostavku o postojanju lokalizovanih elektrona kod većine izučavanih magnetnih oksida treba ukazati na dve stvari. Prvo, zaključak se ne sme automatski primeniti na sve okside prelaznih elemenata, jer postoji niz oksida koji poseduju metalne osobine gde su d -elektroni očigledno nelokalizovani. Drugo, ako se čak smatra kao dokazana lokalizacija to još uvek ne znači obavezno da je elektroprovodljivost uslovljena baš tim elektronima. Pri razmatranju elektroprovodljivosti NiO u zonama, koje su prvobitno odgovarale p - ili s -elektronima, može nastati i primesna provodljivost. Kako je širina takvih zona obično velika dobijena svojstva su analogna normalnim poluprovodnicima.

Na osnovu svega navedenog, potrebno je prvo, objasniti koji fizički razlozi uslovljavaju kvalitativno različito ponašanje spoljašnjih elektrona prelaznih jona kod oksida i nekih drugih jedinjenja u poređenju sa spoljašnjim elektronima drugih atoma u kristalima.

Osim toga interesantno je razjasniti na koji način bi sa jedinstvene tačke gledišta mogla biti objašnjena i opisana oba slučaja: lokalizovani elektroni i slobodni zonski elektroni. Kako razvoj sveobuhvatne teorije zahteva relativno veliki utrošak vremena i prostora kvalitativno će se razmotriti osnovna fizička ideja. Pri tom, ponovo će se odvojeno razmatrati slučaj koji odgovara sopstvenoj provodljivosti za

koju je karakteristično da svakom atomu (jonu) prelaznog elementa u kristalu u proseku pripada ceo broj elektrona i slučaj primesne provodljivosti kada taj broj nije ceo (u prvu grupu osim stehiometrijskih oksida npr. NiO u širem smislu spadaju i metali).

Ovakva podela ima dublju fizičku osnovu pošto su glavni mehanizmi koji dovode do lokalizacije različiti za oba pomenuta slučaja. U prvom slučaju to je elektrostatičko Kulonovo dejstvo između elektrona koje koreliše međusobna dejstva i može dovesti do lokalizacije. U drugom slučaju to su elektron–fononska međudejstva koja dovode do takozvanog zahvata elektrona ili šupljina.

Sopstvena provodljivost i Motov prelaz

Mot je prvi razmatrao pitanje zašto su d -elektroni u nekim slučajevima lokalizovani (NiO) a u drugim nisu (metal Ni). U nizu radova [84, 88, 89] ukazao je na osnove problema i pokazao kakav značaj za lokalizaciju d -elektrona ima rastojanje između susednih atoma (jona) u kristalu. Ako su međuatomska rastojanja mala, usled prekrivanja atomskih talasnih funkcija, nastaje zona i spoljašnji elektroni se mogu slobodno premeštati po kristalu. Nasuprot tome, pri većim rastojanjima između atoma, elektroni su lokalizovani na pojedinim jonima i odgovarajuće talasne funkcije samo se neznatno razlikuju od talasnih funkcija slobodnih atoma. Pri tom, bitno je naglasiti, da se prelaz od kolektivnih ka lokalizovanim elektronskim stanjima dešava relativno naglo u oblasti nekog određenog kritičnog međuatomskog rastojanja R_c (Motov prelaz). Zato se svi materijali, sa malim brojem izuzetaka, mogu podeliti na dve različite grupe: metali sa jedne strane a dielektrici i poluprovodnici sa druge strane.

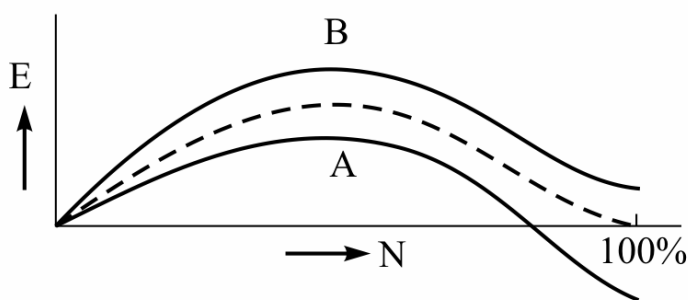
Kasnije je prvobitna koncepcija Mota bila razvijena i prerađena, i poslužila je kao prelazna u teoriji superizemske interakcije Andersona (Anderson) [90–94]. Koristeći Andersonovu argumentaciju ukratko će biti izložena osnovna fizička predstava koja ide u prilog ispravnosti Motove teorije.

Ukoliko se razmatra čist nikl oksid, a pretpostvka je da su $3d$ elektroni lokalizovani na jonima nikla tj. svaki jon Ni poseduje osam $3d$ elektrona. Da bi se mogao porediti model lokalizovanih elektrona sa zonskim modelom treba videti kako se realizuje prelaz od jednog modela ka drugom i razmotriti energetski bilans takvog prelaza. U zonskom modelu elektroni su delokalizovani i mogu se slobodno, ne interagujući jedan sa drugim, premeštati u kristalu. U određenom trenutku vremena potpuno je moguće da se kod nekog jona istovremeno pojavi veći broj elektrona nego što odgovara njegovoj valentnosti. Prvi korak ka obrazovanju zone se sastoji da se elektron premešta od jednog ka drugom jonu nikla, što rezultira pojavom polarnog stanja sa jonizovanim parom $Ni^+ - Ni^{3+}$ (Elektron treba da se premesti na takvo rastojanje van oblasti dejstva elektrostatičkog privlačenje sa šupljinom koja nastaje na jonu Ni^{3+} , jer u protivnom nastaje vezano stanje eksiton koje ne prenosi naelektrisanje).

Za obrazovanje takvog para neophodna je određena energija koja ima smisao Kulonove korelacione energije, koja je ekvivalentna energiji U i izračunata je kod razmatranja sopstvene provodljivosti (relacija (4.10)). Ova energija odgovara samo energiji koja je potrebna za premeštanje elektrona, pri čemu se njegova lokalizovanost održava. Ipak ako se dopusti mogućnost slobodnog premeštanja po kristalu dobija se određena energija koja je jednaka kinetičkoj energiji koju poseduje elektron na dnu

provodne zone (lokalizovano polarno stanje ima energiju koja odgovara približno energiji sredine zone). Ako se širina zone označi sa E_{be} tada je uvećanje energije $1/2 E_{be}$. Analogno povećanje energije na račun delokalizacije šupljine Ni^{3+} odgovara $1/2 E_{bh}$, gde energija E_{bh} odgovara vrhu popunjene zone koja ima širinu E_{bh} . Za s i p elektrone povećanje energije na račun delokalizacije po pravilu je dovoljan da bi kompenzovao korelacionu energiju U disociranog para elektron–šupljina. Zato se obrazovanje zona pokazuje kao energetski povoljno. Obratno, za $3d$ elektrone, energija E_b iznosi od 1 do 2 eV, dok korelaciona energije U ima vrednost 15 eV [96], pa su ovi elektroni lokalizovani. Pri obrazovanju polarnog stanja ukupna energija kristala raste. Ako se ipak nastajanje slobodnih parova elektron–šupljina nastavi, koncentracija nosilaca raste, i rezultat toga je da se korelaciona energija postepeno smanjuje usled uticaja elektrostatičkog ekraniranja pokretnih elektrona (Slika 4.2.).

Energija kristala predstavljena je na Slici 4.2. kao funkcija broja obrazovanih delokalizovanih parova pri čemu postoji maksimum pri nekoj određenoj koncentraciji. Razlika između dielektrika i metala se ispoljava pri potpunoj jonizaciji tj. u slučaju kada je od svih jona Ni^{2+} uzet po jedan elektron. Ti elektroni se mogu slobodno premeštati po kristalu kao što se uzima u zonskom modelu. Kod metala takvo stanje je stanje niže energije nego stanje sa lokalizovanim elektronima, dok je kod dielektrika situacija obrnuta. Vidi se da je nastanak prvog ili drugog slučaja određen odnosom Kulonove korelacione energije U sa jedne strane a širinom zone E_b sa druge strane. Obe energije su veoma zavisne od međuatomskog rastojanja R . Pri smanjenju R , raste uticaj elektrostatičkog ekraniranja na korelacionu energiju (smanjuje se U), veličina i poluprečnik dejstva sile koja povezuje pobuđeni par elektron–šupljina (eksiton) se takođe smanjuje, što opet dovodi do smanjenja energije neophodne za delokalizaciju elektrona. Ipak, pri malim međuatomskim rastojanjima raste i prekrivanje atomskih talasnih funkcija a shodno tome i širina zone E_b . Kao rezultat, energija delokalizacije elektrona i šupljina raste, što povoljno utiče na nastanak delokalizovanih stanja.



Slika 4.2. Zavisnost energije kristala od broja delokalizovanih parova elektron–šupljina (N) kod metala (A) i kod dielektrika (B).

Polazeći od navedenih činjenica može se predvideti da međuatomska rastojanja $R(A)$ i $R(B)$ treba da zadovoljavaju $R(A) < R(B)$ (stanje A odnosi se na metal i stanje B se odnosi na dielektrik). Lako je zaključiti da postoji određeno kritično međuatomsko rastojanje R_C ($R(A) < R_C < R(B)$) pri kojem su energije lokalizovanog i delokalizovanog stanja jednake (isprekidana linija na Slici 4.2.).

Da bi se shvatio fizički smisao pojma kritičnog međuatomskog rastojanja R_C treba imati u vidu da mora postojati određeno prekrivanje talasnih funkcija koje definišu širinu zone. Prekrivanje talasnih funkcija se karakteriše određenim integralom prekrivanja Σ , kao primarnom veličinom koja određuje nastajanje zone, te se kritično rastojanje R_C onda može zameniti nekom kritičnom vrednošću integrala prekrivanja. Prednost takve zamene je da osim direktnog prekrivanja talasnih funkcija katjona postoji i prekrivanje sa učešćem aniona. Takav oblik (katjon–anion–katjon) daje kovalentni doprinos u σ - i π -vezi i ima važnu ulogu u nastanku indirektno izmene (superizmene).

Opis uopštenog Motovog modela dao je Gudinaf (Goodenough) [97–99]. Ispravnost ove teorije potvrđena je kod oksida sa perovskitskom strukturom. Takođe se za neke vanadijum spinele tipa CoV_2O_4 i LiV_2O_4 pokušala odrediti vrednost kritičnog rastojanja. Spinel CoV_2O_4 je poluprovodnik kod kojeg je vrednost međuatomskog rastojanja bliska kritičnoj. Karakteriše se niskom vrednošću energije aktivacije i malim rastojanjem između susednih vanadijumovih jona 2.972 Å. Nasuprot tome, spinel LiV_2O_4 poseduje svojstva metala, pri čemu rastojanje između susednih vanadijumovih jona iznosi 2.91 Å.

Polazeći od razmatranja Mota i Gudinafa čisti stehiometrijski oksidi prelaznih metala se mogu podeliti na metalna i nemetalna jedinjenja (dielektrici i poluprovodnici) Treba naglasiti da nije neophodno poći od Motove koncepcije o postojanju kritičnog rastojanja R_C da bi se objasnile nemetalne osobine. One mogu biti objašnjene na osnovu zonskog modela, uzimajući u obzir cepanje d -zone usled niske simetrije ili antiferomagnetnog uređenja. Osim toga, prelaz poluprovodnik (dielektrik) \Leftrightarrow metal ne mora biti uslovljen samo Motovim prelazom (ili u vezi sa kritičnim rastojanjem R_C), nego važnu ulogu svakako ima izmena simetrije kristala ili magnetno uređenje.

Primesna provodljivost – polaron

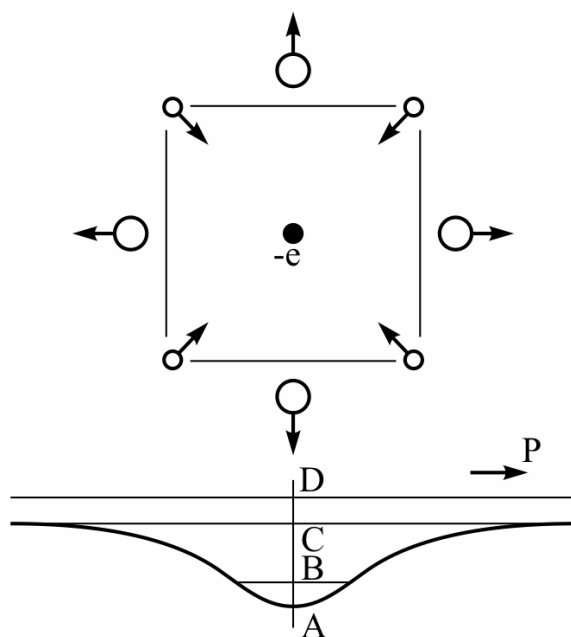
Kod primesne provodljivosti svakom atomu ne pripada ceo broj delokalizovanih elektrona. Razmatra se nikel-oksidi dopiran litijumom, tj. slučaj kada je mali broj jona Ni^{2+} zamenjen jonima Li^+ . U kristalnoj rešetki Ni^{2+} joni generišu određen broj šupljina, koje odgovaraju valentnom stanju Ni^{3+} , što dovodi do nastanka provodljivosti putem izmene valentnosti. Na analogan način se razmatra bilo koji drugi oksidni poluprovodnik koji umesto šupljina sadrži izvesnu količinu "viška elektrona". Preskočni mehanizam se realizuje kada su elektroni lokalizovani na pojedinim jonima, a kretanje naelektrisanja ima difuzni karakter, pri čemu nosioci naelektrisanja (elektroni ili šupljine) "preskaču" sa jednog jona na drugi određenom frekvencijom. Ovaj mehanizam nije trivijalan kao što to na prvi pogled izgleda, jer se za razliku od slučaja sopstvene provodljivosti ne može razmatrati samo uticaj međuatomskog rastojanja. Razlog netrivialnosti je, da usled ekvivalentnosti jona u kristalnoj rešetki, višak elektrona (šupljina) ne može biti lokalizovan. Naprotiv, elektroni (šupljine) se sa jednakom verovatnoćom mogu nalaziti oko bilo kog jona. Za adekvatan opis takvog ponašanja koriste se talasi Blohovskog (Bloch) tipa. Povećanje rastojanja između susednih jona može uticati na širinu zone i na energiju delokalizacije elektrona ali ne i na samu delokalizaciju elektrona. Za lokalizaciju elektrona (šupljina) neophodno je otkloniti degeneraciju koja je uslovljena

ekvivalentnošću čvorova rešetke. Landau je prvi pokazao da se degeneracija može otkloniti na račun dovoljno jake polarizacije u blizini elektrona [87].

Polarizaciju treba razmatrati kao posledicu uzajamnog dejstva elektrona i fonona, i izazvana je viškom naelektrisanja, pozitivnim u slučaju šupljine, i negativnim u slučaju elektrona. Usled polarizacije oko elektrona nastaju potencijalne barijere, pa elektron (šupljina) može biti zahvaćen u nastaloj potencijalnoj jami (Slika 4.3).

Tada se može reći da je polarizacija posledica pomeranja jona iz početnih položaja. Kako je polarizacija elektronskih oblaka susednih jona nedovoljna za nastanak potencijalne barijere a vreme relaksacije malo, kretanje elektrona (šupljine) se gotovo trenutno usaglašava sa kretanjem drugih elektrona (šupljina).

Očigledno je da elektron, bez obzira na pravac kretanja, stvara takvu polarizaciju pri kojoj nema nikakvih smetnji u svom kretanju. Nasuprot elektronima, joni, zbog veće inertne mase, mogu pratiti kretanje elektrona (šupljina) samo sa izvesnim zakašnjenjem. Upravo ta polarizaciona inertnost može dovesti do zahvata elektrona. Veličina inercione polarizacije je približno proporcionalna razlici $1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0$, gde je ϵ_∞ visoko frekventna, a ϵ_0 statička dielektrična propustljivost.



Slika 4.3. Nastajanje polarizacije u blizini elektrona i oblik nastale potencijalne jame. A, B, C i D su energetske nivoe elektrona

Elektron zahvaćen ili vezan sa novonastalom oblasti polarizacije se naziva *polaron*. Polaron predstavlja kvazi-česticu u kristalu sa efektivnom masom, koja je po pravilu znatno veća od efektivne mase slobodnog elektrona ($\frac{m_{ef}^*}{m_{ef}} \approx 10^2$). U slučaju kada elektron generiše jako polarizujuće dejstvo na okolne jone, tj. pri jakoj elektron-fonon interakciji, polaron (shodno tome elektron ili šupljina) se lokalizuje, i njegovo

kretanje se realizuje posredstvom preskočnog mehanizma, analognom mehanizmu izmene valentnosti. Goreopisani slučaj se zapravo odnosi na *polaron malog radijusa*.

Ako je elektron–fonon interakcija slaba, polaron se relativno slobodno može kretati u kristalu, opisuje se talasima Blohovskog tipa, a odgovarajuće energije obrazuju zonu sličnu onoj kod nelokalizovanih elektrona. U takvom slučaju se govori o *polaronu velikog radijusa*. Očigledno je, da je efektivna masa polarona malog radijusa značajno veća od efektivne mase polarona velikog radijusa.

Za kretanje polarona malog radijusa putem preskočnog mehanizma neophodna je odgovarajuća energija aktivacije. Ta energija aktivacije odgovara radu koji je potreban za takvu izmenu deformacionog potencijala na susednim čvorovima rešetke, između kojih se i odigrava preskok, da bi te pozicije ponovo postale ekvivalentne. Preskok se dešava u trenutku kada se usled vibracije rešetke, posredstvom apsorpcije ili emitovanja fonona, smanjuje razlika između deformacionih potencijala oblasti koju je polarizovao elektron i njoj susedne oblasti. Dakle, energija aktivacije je povezana sa verovatnoćom preskoka i shodno tome sa pokretljivošću polarona. U opštem slučaju ona je niža od energije neophodne za oslobađanje elektrona iz potencijalne jame (disocijacija polarona). Moguć je i slučaj, pri kom apsorpcija fonona dovodi do disocijacije polarona, a oslobođeni elektron se zatim može slobodno kretati u toku kratkog vremenskog intervala. Kada $T \rightarrow 0$ K obrazovanje uskih Blohovskih zona se dešava kao i kod polarona malog radijusa.

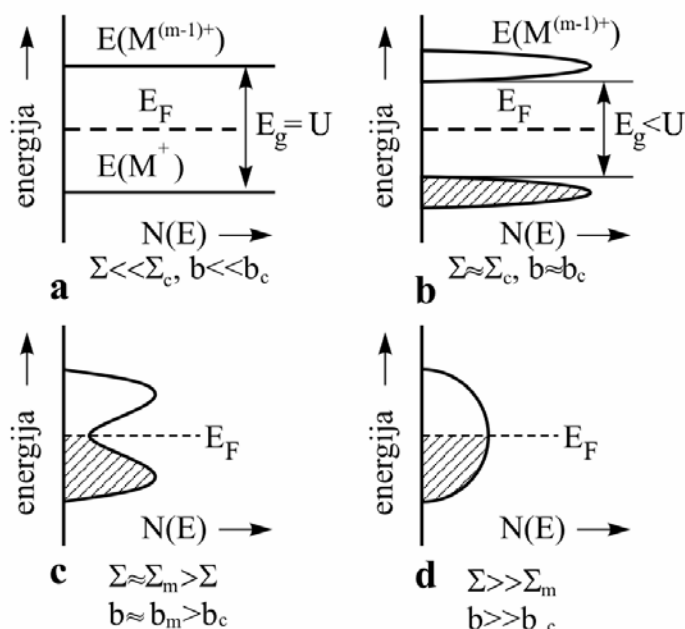
Oscilacije kristalne rešetke dovode do rasejanja polarona i ograničavaju srednju dužinu slobodnog puta. Holštajn (Holstein) je pokazao da širina polaronske zone brzo opada sa porastom broja fonona u rešetki (sa povećanjem temperature broj fonona raste), pa provodna zona uslovljena polaronima malog radijusa postoji u oblasti niskih temperatura. Prelaz iz stanja koje je opisano zonskim modelom u lokalizovano stanje određeno je zahtevom da je neodređenost energije (u skladu sa Hajzenbergovom relacijom) moguće predstaviti relacijom $\frac{\hbar}{\tau} \geq E_b$, gde je τ vreme relaksacije a E_b širina zone. Kako se τ smanjuje pri povećanju međudejstva elektrona sa rešetkom ova relacija jasno ukazuje na vrednost elektron–fonon interakcije potrebne za lokalizaciju elektrona. Vreme τ je srednje vreme tokom kojeg se elektron (u našem slučaju polaron) bez ikakvih prepreka kreće u talasnom obliku duž zapremine kristala. Odnosno, to vreme je jednako intervalu vremena tokom kojeg se stanje čestica ne menja i može se razmatrati kao vreme između dva uzastopna sudara sa fononima. Zavisnost od širine zone E_b ukazuje da lokalizacija lakše nastaje kod kristala kod kojih su atomi prelaznih elemenata međusobno dovoljno daleko, pa je prekrivanje talasnih funkcija i širina zone mala. Jasno je da i kod primesne provodljivosti međuatomsko rastojanje igra važnu ulogu.

4.3. Veza između zonskog modela i modela lokalizovanih elektrona

Pri razmatranju Motovog prelaza ukazano je da se prelaz iz stanja lokalizovanih elektrona u stanje delokalizovanih (kolektivnih) elektrona dešava naglo. Ova dva stanja opisuju se na principijelno različit način: višeelektronskom talasnom funkcijom u kristalnom polju u slučaju lokalizovanih elektrona i zonskim modelom tj. jednoelektronskom aproksimacijom, okarakterisanom Blohovskim talasima, u slučaju delokalizovanih elektrona (Slika 4.4.)

Nivo označen simbolom određenog valentnog stanja npr. Fe^{2+} razmatra se kao nivo elektrona koji se dodaje na pet d -elektrona koji obrazuju spoljašnji omotač jona Fe^{3+} i dovodi do izmene valentnog stanja $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Ako se smatra da je taj nivo jednoelektronski nivo zonske teorije, ostalih pet d -elektrona treba posmatrati kao unutrašnje elektrone koji zajedno sa drugim elektronima obrazuju sopstveni elektronski omotač jona, i imaju samo pasivnu ulogu. Na sličan način je moguće odrediti jednoelektronski nivo Fe^{3+} , uzevši da njemu odgovara elektronska konfiguracija $3d^4$...itd. Razlika energija oba nivoa se izražava preko Kulonove korelacione energije U i odražava činjenicu da na razmatrani elektron npr. u slučaju Fe^{2+} deluje odbojna sila od strane pet drugih d -elektrona, dok kod Fe^{3+} imamo dejstvo četiri d -elektrona. Ocena energije U data je relacijom (4.10).

Sa porastom stepena delokalizacije neophodno je uzeti u obzir efekat ekraniranja pokretnih elektrona, što rezultira smanjenjem vrednosti U . Treba imati u vidu da upravo Kulonova korelaciona energija $-U$ uslovljava neprimenjivost zonskog modela, odnosno dovodi do nastajanja lokalizovanih elektrona.



Slika 4.4. Šematski prikaz energetske strukture kod kvazi jednoelektronskog modela pri prelazu od lokalizovanog ka delokalizovanom stanju. Osnovna veličina je integral prekrivanja Σ ili integral prenosa b (koji je proporcionalan Σ). Postoje dve kritične vrednosti Σ_c i Σ_m (ili b_c i b_m). Prva od njih Σ_c (b_c) je povezana sa lokalizacijom, a druga Σ_m (b_m) sa spontanim zonskim magnetizmom koji može nastati kada je $\Sigma_c < \Sigma < \Sigma_m$. Sa $N(E)$ je označena gustina stanja.

U slučaju dva valentna stanja (Fe^{2+} , Fe^{3+}) koja se razlikuju za jedinično naelektrisanje, vrednost integrala prekrivanja je mnogo manji od vrednosti kritičnog integrala prekrivanja tj. $\Sigma \ll \Sigma_C$. Ova lokalizovana stanja karakterišu se uskim nivoima, a njihov broj (jednak za oba valentna stanja) je jednak broju jona Fe u razmatranoj zapremini kristala (*Slika 4.4.a*). Kada je veličina integrala prekrivanja približno jednaka vrednosti kritičnog integrala prekrivanja tj. $\Sigma \approx \Sigma_C$ (*Slika 4.4.b*) raste verovatnoća prelaza elektrona između susednih jona a naravno raste i verovatnoća nastajanja polarnih stanja. Oba razmatrana jednoelektronska nivoa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) prestaju da budu tačno određeni i umesto njih nastaju uske zone. Ako je početni najniži nivo bio u potpunosti naseljen a viši prazan (odgovara slučaju kada na jedan od razmatranih jona između kojih se dešava prelaz dolazi ceo broj d -elektrona) materijal i dalje ostaje dielektrik (ili poluprovodnik), samo se vrednost energije E_g , koja je prvobitno bila jednaka energiji U , neznatno smanjuje. Pri daljem porastu integrala prekrivanja Σ , širina zone se povećava a istovremeno se smanjuje širina zone zabranjena po energiji E_g . Ipak Kulonova korelaciona energija U i dalje ostaje različita od nule, čak i kada se obe zone prekrivaju (*Slika 4.4.c*). Uticaj korelacione energije rezultira da je na mestu prekrivanja zone gustina stanja mala. Takva situacija je pogodna za nastajanje spontanog zonskog magnetizma nelokalizovanih elektrona. Na kraju pri daljem rastu Σ iščezava mala zona prekrivanja, zatim $U \rightarrow 0$ i obe zone se sjedinjavaju obrazujući jednu zonu za koju je moguće zanemariti Kulonova korelaciona dejstva.

4.4. Veza elektroprovodljivosti sa magnetnim osobinama

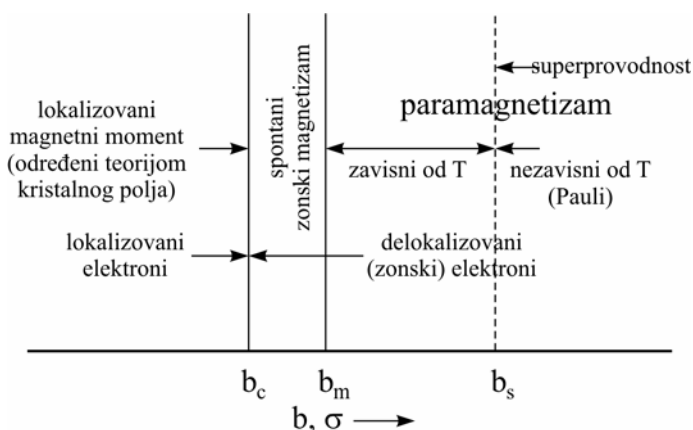
Transportni procesi i magnetno stanje

Pod transportnim procesima podrazumevaju se pojave koje su u vezi sa prenosom elektrona. Osim elektroprovodljivosti postoji čitav niz makroskopskih efekata koji se mogu okarakterisati kao transportni procesi. Na primer Holov (Hall) efekat, galvano-magnetni efekat (izmena elektroprovodljivosti pod dejstvom magnetnog polja). U izvesnom smislu u transportne procese ubrajaju se i promene termoelektromotorne sile u prisustvu magnetnog polja (Nerst-Estings-Hauzenov efekat).

Kod poluprovodnika kod kojih je moguća primena zonskog modela navedene pojave omogućavaju dobijanje važnih informacija o koncentraciji i pokretljivosti nosilaca, efektivnoj masi i itd. Kod oksida prelaznih elemenata se takođe uočavaju pomenute pojave, ali zbog ne primenjivosti zonskog modela i odsustva neke druge pogodne teorije, interpretacija rezultata tih efekata je veoma složena i u većini slučajeva neizvodljiva. Kada se prenos naelektrisanja ostvaruje putem d -elektrona njihovo stanje (stepen delokalizacije, korelaciona sila i širina zone) igra važnu ulogu u formiranju magnetnih osobine. Da bi se objasnila principijelna veza između magnetnih i transportnih efekata i dalje će se posmatrati slika 4.4. U slučaju lokalizovanih elektrona, izmehski integral je mnogo manji od energije širine zabranjene zone $\Sigma \ll \Sigma_C$, lokalizovani su i magnetni momenti koji po veličini odgovaraju momentima odgovarajućih jona u kristalnom polju. Spontano magnetno

uređenje, ako postoji, rezultat je indirektnih izmenschkih dejstava (superizmenska dejstva) (postoje izuzeci kod neposredne izmene katjon–katjon), a iznad kritične temperature T_C ili T_N susceptibilnost je opisana Kiri–Vajsovim zakonom ili hiperboličnim zakonom koji proističe iz Nilove teorije feromagnetizma. Drugi granični slučaj tj. slučaj široke zone tj. izmenski integral je mnogo veći od širine zone $\Sigma \gg \Sigma_c$, ima za posledicu tipično metalne osobine i dovodi do Paulijevog (Pauli) paramagnetizma, a pri niskim temperaturama nastaje superprovodljivost. U prelaznoj oblasti postoji interval kojem odgovaraju kritične vrednosti integrala prekrivanja Σ_C i Σ_M [94–98]. Interval se karakteriše tzv. spontanim zonskim magnetizmom tj. u ovom intervalu postoji korelacija spinova, što za posledicu ima pojavu spontane magnetizacije u prisustvu nelokalizovanih elektrona. Položaj prelazne oblasti, u blizini kritične vrednosti integrala prekrivanja, pokazuje da je d -zona u tom slučaju veoma uska (Slika 4.5.).

Spontani zonski magnetizam je po svom karakteru feromagnetizam ili antiferomagnetizam (može nastati nekolinearno helikoidalno uređenje). I dok feromagnetizam i metalne osobine mogu nastati kada na katjon dolazi neceli broj elektrona, antiferomagnetizam nastaje i pri celom broja d -elektrona na katjonu. Pri tom u antiferomagnetnom stanju (temperatura je niža od Nilove) materijal može ponovo postati poluprovodnik usled cepanja zone izmenschkim delovanjem (interakcija katjon–katjon).



Slika 4.5. Veza magnetnih osobina d -elektrona sa vrednošću integrala prekrivanja ili integralom prenosa

Spontani zonski magnetizam poseduje neke specifične osobine koje se razlikuju od osobina uređenog magnetnog stanja lokalizovanih momenata (npr. niskom vrednošću magnetnog momenta i time da se eksperimentalno određena Kirijeva temperatura na osnovu Kiri–Vajsovog zakona ne može korelisati sa brojem nosilaca magnetnog momenta). Zahvaljujući tome zonski magnetizam je moguće identifikovati posredstvom analize magnetnih osobina koja dozvoljava dobijanje predstave o stepenu lokalizacije d -elektrona [93, 94]. Drugi faktor koji treba uzeti u obzir pri objašnjenju veze između transportnih procesa i magnetnog stanja jeste to što spontani magnetizam neposredno utiče na transportne pojave. Ta strana problema ima veliki značaj pri ispitivanju elektronskih procesa u kristalima. Veza između

magnetnog stanja i transportnih procesa se izražava s jedne strane u zavisnosti od magnetizacije, a sa druge strane u anomalnom karakteru transportnih procesa u blizini Kirijeve temperature. Promena električnog otpora u magnetnom polju je parni efekat pošto pri promeni smera magnetnog polja, ne menja ni znak ni veličinu. U skladu sa tim u prvoj aproksimaciji je $\Delta R/R$ srazmerna sa M^2 . Na osnovu opštih termodinamičkih razmatranja i uzimajući u obzir osobine faznih prelaza II reda, može se očekivati da u oblasti Kirijevih temperatura treba da postoji zavisnost $M \propto H^{1/3}$ i shodno tome $\Delta R/R_{T=T_C}$ je srazmerna $H^{2/3}$. Za temperature znatno više od T_C važi zavisnost $\Delta R/R \propto H^2$ [99–101] dok je u oblasti ispod T_C pri dovoljno jakim poljima (oblast para procesa) $\Delta R/R \propto H$. Postojeći eksperimentalni podaci (kojih nema mnogo), ukazuju da su gore navedene relacije, prvobitno dobijene za metalne feromagnetike, približno ispravne i za ferite. Mnogo vremena je posvećeno istraživanju anomalije elektroprovodljivosti u oblasti Kirijeve temperature [102–104]. Pri izučavanju zavisnosti $\ln \sigma = f(T^{-1})$ kod nekih ferita jasno se uočava prevojna tačka na Kirijevoj temperaturi što odgovara promeni aktivacione energije [105, 106]. Kod drugih slučajeva zavisnost u blizini Kirijeve tačke je neprekidna bez ikakvih anomalija [107]. Za razliku od ovoga kod monokristala mangan ferita uočava se različiti tip anomalije na Kirijevoj tački koji se osim izmene energije aktivacije karakteriše i dužinom trajanja same izmene (veći temperaturski interval). U svim slučajevima kada je uočen prevoj kod linearne zavisnosti $\ln \sigma = f(T^{-1})$ oblast temperature iznad T_C odgovara višim vrednostima energije aktivacije. Pošto neki autori uočavaju analogne izmene i pri temperaturama koje nisu u vezi sa Kirijevom a samim tim i sa izmenama magnetnog stanja, postavlja se pitanje da li je uočeni prevoj zaista povezan sa Kirijevom temperaturom ili se radi o slučajnom podudaranju. Za sada ostaje nejasno zašto se u nekim slučajevima na Kirijevoj tački zaista javlja anomalija a u drugim slučajevima ne. Postoje različite protivrečne pretpostavke u odnosu na uslove pri kojima je moguće uočiti anomaliju. Jedni autori pripisuju odlučujuću ulogu niske vrednosti energije aktivacije a drugi dovoljno visoku elektroprovodljivosti pri $T=T_C$ [108], ili dovoljno veliku vrednost predeksponencijalnog množitelja σ_0 [103, 109].

U pojedinim slučajevima sa iščezavanjem feromagnetnog uređenja menja se čak i sam karakter elektroprovodljivosti od metalnog ka poluprovodničkom, pri čemu pri $T=T_C$ provodljivost dostiže minimum [110, 111]. Ovde se jasno uočava tesna veza između prenosa elektrona i magnetnog stanja i može se smatrati posledicom feromagnetnog uređenja i karaktera izmenske interakcije kod tih materijala.

4.5. Polarizacija i dielektrična konstanta

Ukoliko uzorak izložimo dejstvu spoljašnjeg električnog polja, parametar koji opisuje mađuinterakciju materijala i primenjenog polja predstavlja dielektričnu konstantu. Uticaj električnog polja može biti da:

- indukuje električne dipole u materijalu i pokušava ih urediti u pravcu polja, pri čemu dipoli ne postoje bez prisustva polja—neutralni dielektrik;
- nastoji da uredi postojeće dipole u materijalu, (materijal sadrži permanentne (postojane) dipolne momente – polarni dielektrik).

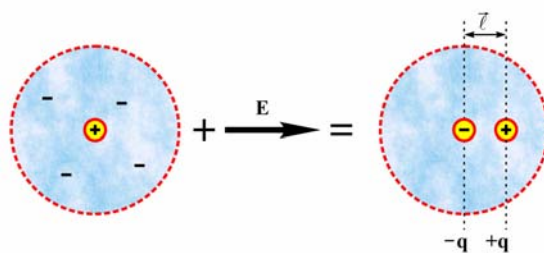
U realnom slučaju obe pojave praktično se dešavaju istovremeno, odnosno električno polje menja distribuciju postojećih dipola uređujući ih, i generiše nove dipole. Sumarni efekat spoljašnjeg električnog polja na dielektrični materijal naziva se polarizacija materijala.

U suštini postoje četiri osnovna tipa polarizacionog mehanizma:

- *elektronska (atomska) polarizacija*
- *jonska polarizacija*
- *orijentaciona polarizacija*
- *međuslojna polarizacija*

Elektronska polarizacija

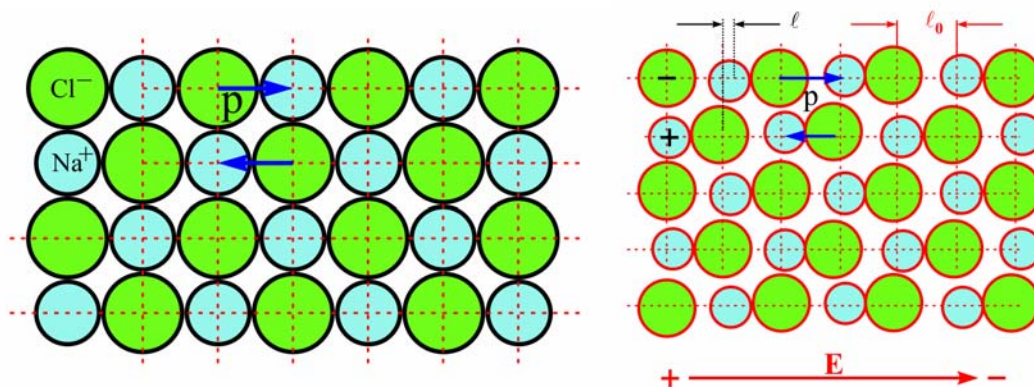
Ukoliko dielektrik u odsustvu spoljašnjeg polja nema stalne električne dipole kaže se da je nepolaran. Kao primer, razmatra se atom sa savršenom sfernom simetrijom, čije jezgro ima naelektrisanje $+q = Ze$, a elektronski omotač naelektrisanja $-q = Ze$ je homogeno raspoređen u zapremini atoma. (Z –broj elektrona u elektronskom omotaču, a e –elementarno naelektrisanje). U odsustvu polja centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja se poklapaju, pa je električni dipolni moment jednak nuli. U prisustvu polja, doći će do razdvajanja efektivnih centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja, što za posledicu ima obrazovanje dipolnog momenta $p = q\Delta l$ (Δl rastojanje između centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja). Opisana pojava je elastičnog karaktera i predstavlja *elektronsku polarizaciju*. Ovakav tip polarizacije traje dok postoji spoljašnje električno polje, a sa prestankom dejstva polja sistem se vraća u prvobitno stanje za $\tau_e = 10^{-16}$ s [112].



Slika 4.6. Elektronska polarizacija

Jonska polarizacija

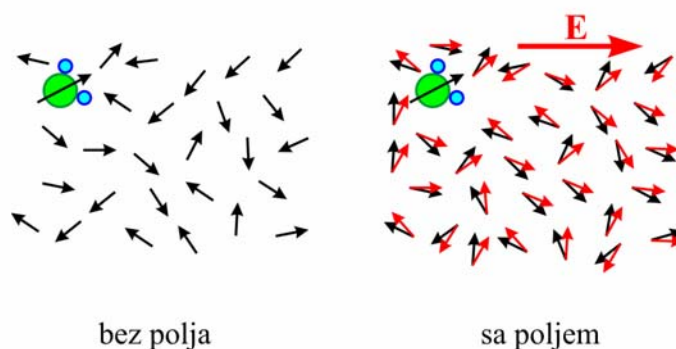
Ovakav tip polarizacija se javlja kod materijala u čijoj kristalnoj rešetki preovladava jonski tip hemijske veze. Primer jonskog kristala je natrijum hlorid–NaCl. Kristalnu rešetku praktično grade $\text{Na}^+\text{--Cl}^-$ dipoli. Svaki $\text{Na}^+\text{--Cl}^-$ par je prirodan dipol a ukupna polarizacija date zapremine je jednaka nuli, jer za svaki dipolni momenat postoji susedni iste jačine ali suprotnog znaka. Ovakvi dipoli ne mogu rotirati jer su im pravci fiksirani. U prisustvu polja jonska rešetka se deformiše, dipolni momenti $\text{Na}^+\text{--Cl}^-$ parova u pravcu polja su različiti, a zbog izmenjenog položaja pozitivnih i negativnih jona javlja se dipolni momenat. Ova vrsta polarizacije nastaje za $\tau_j = 10^{-13}$ s i predstavlja deformaciju elastičnog tipa.



Slika 4.7. Jonska polarizacija

Orijentaciona polarizacija

Orijentaciona polarizacija se javlja kod polarnih dielektrika, tj. materijala sa permanentnim dipolima koji su međusobno nezavisni i pri tome mogu slobodno rotirati (suprotno slučaju jonske polarizacije gde su dipoli vezani unutar kristalne rešetke i uređuju se samo u pravcu polja). Ukupni dipolni momenat predstavlja vektorsku sumu pojedinačnih dipolnih momenata. Međutim, uređenost nije kompletna jer usled neprekidnog toplotnog kretanja dipoli ne mogu da se postave sasvim u pravcu električnog polja. Broj orijentisanih dipola se povećava sa povećanjem električnog polja i sa smanjenjem temperature. Vreme potrebno za uspostavljanje orijentacione polarizacije je oko $\tau_o = 10^{-9}$ s, pa se naziva i sporom ili relaksacionom polarizacijom. Orijentaciona polarizacija u dielektričnom materijalu praćena je velikim dielektričnim gubicima zbog pretvaranja električne energije u toplotnu.



Slika 4.8. Orijentaciona (dipolna) polarizacija

Međuslojna polarizacija

U slučaju materijala sa defektima (vakancije, nečistoće, dislokacije) u strukturi, slobodni nosioci naelektrisanja koji se skupljaju na mestima defekata mogu se pomerati pod dejstvom spoljašnjeg polja. Vreme koje je potrebno za ovakvu preraspodelu naelektrisanja je $\tau_m = 10^{-2}$ s.

Veza između makroskopske (relativna dielektrična konstanta ϵ_r) i mikroskopske (polarizabilnost α) veličine u dielektričnom materijalu

Vektor polarizacije predstavlja gustinu permanentnih ili indukovanih električnih dipolnih momenata ($\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$) i dat je sledećom relacijom:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V}; \quad (4.18)$$

pri čemu je vektor električnog dipolnog momenta usmeren od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju i suprotnog je smera od smera vektora primenjenog polja. Ekvivalentna relacija Omovom (Ohm) zakonu, koja opisuje vezu između gustine struje i jačine električnog polja i predstavlja "polarizacioni zakon" data je sa:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (4.19)$$

gde je ϵ_0 dielektrična propustljivost vakuuma ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$), χ električna susceptibilnost, a α predstavlja polarizabilnost materijala. Prethodna relacija primenljiva je za slučaj homogenog medija. Za potpuni opis stanja u datoj tački materijala pored vektora polarizacije \vec{P} definiše se i vektor električnog pomeraja \vec{D} ;

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} \cdot (1 + \chi) = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}, \quad (4.20)$$

gde je ϵ_r relativna dielektrična propustljivost.

Za izračunavanje polarizabilnosti koja određuju odziv atoma, jona ili molekula na lokalno električno polje koje deluje na njih daje mikroskopska teorija sledećom relacijom:

$$\vec{P} = \frac{\alpha_0}{V_0} \cdot \vec{E}_{lok}, \quad (4.21)$$

gde su α_0 i V_0 polarizabilnost i zapremina elementarne ćelije kristala, respektivno, a \vec{E}_{lok} lokalno električno polje tj. polje u centru pojedinih polarizovanih molekula i u slučaju kristala sa kubnom simetrijom ima oblik:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (4.22)$$

Korišćenjem relacija (4.20) i (4.22) dobija se:

$$\vec{P} = \frac{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} \vec{E}_{lok}. \quad (4.23)$$

Kombinacijom mikroskopske (4.21) i makroskopske relacije (4.23) dolazi se do dobro poznate Klauzijus–Mosotijeve (Clausijus–Mossoti) relacije:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot V_0} \quad (4.24)$$

U slučaju da se kristal sastoji od gradivnih jedinica iste vrste, polarizabilnost elementarne ćelije može se predstaviti u obliku $\alpha_0 = N_a \alpha_a$, gde je α_a polarizabilnost atoma (jona ili molekula), a N_a njihov broj u elementarnoj ćeliji. Ako je $N = \frac{N_a}{V_0}$ koncentracija atoma (jona ili molekula) tj. gustina dipola u dielektriku, relacija (3.24) se može predstaviti kao [113]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \alpha_a}{3 \cdot \varepsilon_0}. \quad (4.25)$$

Polarizabilnost (α_a , odnosno α_0) zapravo predstavlja odgovor atoma (jona ili molekula, tj. jedinica koje grade kristal) na polje koje realno deluje na njih $-\vec{E}_{lok}$, i izračunava se preko mikroskopske teorije. Dobijena relativna dielektrična konstanta ε_r korišćenjem relacije (4.24) ili (4.25) može se onda koristiti za određivanje električnih i optičkih svojstava dielektrika na osnovu makroskopskih Maksvelovih (Maxwell) jednačina. Treba napomenuti da poslednje dve relacije važe samo u slučaju linearnih dielektrika (dipolni moment elementarne ćelije u nedeformisanom stanju jednak je nuli).

4.6. Frekventna zavisnost dielektrične konstante $\varepsilon_r = f(\omega)$

Polarizacioni mehanizam kao odgovor materijala na primenjeno električno polje na izvestan način podrazumeva pokretanje "mase". Za neko karakteristično vreme "masa" može biti i ubrzana i usporena, pa se može očekivati da odgovor materijala (u mehaničkom smislu) zavisi od frekvencije spoljašnjeg polja. Pri dovoljno visokim frekvencijama, ni jedan mehanički sistem nije u stanju da prati brze promene električnog polja, što znači da nestaju svi tipovi polarizacionih mehanizama. Odnosno, izostaje "odgovor" materijala na ekstremno visoku frekvenciju spoljašnjeg polja. Kada frekvencija polja teži beskonačnoj vrednosti, vrednost relativne dielektrične konstante ε_r približno je jednaka jedinici.

U slučaju elektronske i jonske polarizacije, električno polje teži da izmeni rastojanje između naelektrisanja električnog dipola. U odgovoru na polje, restituciona sila direktno je proporcionalna tom međurastojanju. U mehaničkom smislu, zapravo radi se o oscilatoru čija je karakteristična osobina rezonancija na specifičnoj frekvenciji.

Kod orijentacione polarizacije ne postoji direktna mehanička sila koja slučajno orijentiše dipole. Umesto toga postoji mnogo statističkih događaja a odgovor pokretačkim silama električnog polja je zapravo neka usrednjena vrednost. Drugim rečima, ako pokretačke sile nestanu, ansambl dipola će zauzeti novo ravnotežno stanje (slučajna distribucija dipola) za neko karakteristično vreme koje se definiše kao relaksaciono vreme. Proces ne podrazumeva rezonantni fenomen, i umesto rezonantne frekvencije karakteriše se relaksacionim vremenom.

Elektronska polarizacija

Na osnovu klasične teorije elektronske polarizacije, elektron u prostoperiodičnom električnom polju se može posmatrati kao da vrši prigušeno oscilatorno kretanje.

Diferencijalna jednačina ovakvog kretanja je oblika:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma_e m_e \frac{dx}{dt} + kx = eE_0 e^{-i\omega t}, \quad (4.26)$$

gde je k konstanta elastične sile između jezgra i elektrona, ω frekvencija primenjenog električnog polja, a γ_e faktor prigušenja. Do prigušenog oscilatornog kretanja dolazi usled ubrzanog kretanja elektrona zbog čega se deo energije gubi.

Rešenje ove diferencijalne jednačine je:

$$x = \frac{eE_0 e^{-i\omega t}}{m_e [(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma_e \omega]}, \quad (4.27)$$

gde je ω_e sopstvena frekvencija oscilovanja atoma dielektrika i iznosi:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_a^3}}.$$

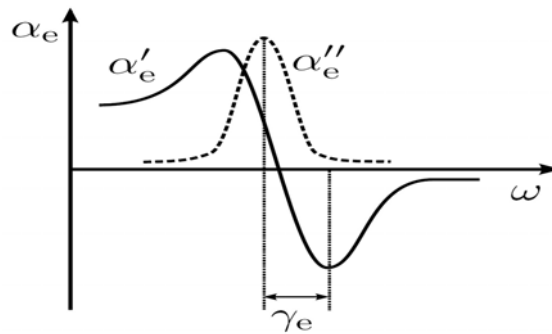
Zamenom vrednosti za elementarno naelektrisanje e , masu elektrona m_e , poluprečnik atoma r_a , i dielektričnu propustljivost vakuuma ϵ_0 , dobijamo vrednost ω_e reda veličine 10^{16} Hz. Dakle, frekventna zavisnost elektronske polarizabilnosti neće se ispoljavati sve do ultraljubičaste oblasti spektra.

Na osnovu relacije koja definiše električni dipolni moment: $\vec{p} = q\vec{x} = Ze\vec{x}$, i relacije za vektor polarizacije: $\vec{P} = \sum \vec{p} = \alpha \vec{E}$, dobijamo elektronsku polarizaciju kao sumu njenog realnog (4.28) i imaginarnog dela (4.29).

$$\alpha'_e(\omega) = \frac{(\omega_e^2 - \omega^2)Ze^2}{m_e [(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \gamma_e^2 \omega^2]}, \quad (4.28)$$

$$\alpha''_e(\omega) = \frac{(\gamma_e \omega) Z e^2}{m_e [(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + i \gamma_e^2 \omega^2]} \quad (4.29)$$

Na *Slici 4.9.* se vidi da je rastojanje između ekstremuma realnog dela elektronske polarizabilnosti jednako γ_e , koje se još naziva i širina rezonantnog opsega i predstavlja meru veličine prigušenja odziva dielektrika na spoljašnju pobudu i karakteriše elastična svojstva dielektrika. Pošto je realni deo α'_e u fazi sa spoljašnjom pobudom, on karakteriše elastična deformaciona svojstva elektronske ljuske atoma, dok imaginarni deo α''_e , koji se nalazi pomaknut po fazi za $\pi/2$ u odnosu na pobudu, karakteriše neelastična svojstva elektronske ljuske tj. dielektrične gubitke.



Slika 4.9. Frekventna zavisnost realnog (α'_e) i imaginarnog (α''_e) dela elektronske polarizacije

Korišćenjem Klauzijus-Mosotijeve jednačine i jednačina (4.28) i (4.29), za realni deo dielektrične konstante dobijamo:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{N'e^2}{m_e} \frac{\omega_e^2 - \omega^2}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \gamma_e^2 \omega^2}, \quad (4.30)$$

a za imaginarni deo:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{N'e^2}{m_e} \frac{\gamma_e \omega}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + i \gamma_e^2 \omega^2}, \quad (4.31)$$

gde je N' koncentracija dipola.

Sa *Slike 4.10.* se vidi da realni deo dielektrične konstante u početku ostaje nepromenjen, pa onda raste sa porastom frekvencije spoljašnjeg polja ω , do vrednosti frekvencije nešto manje od sopstvene frekvencije ω_e , a zatim opada i ima minimum za vrednosti frekvencija nešto većih od ω_e . Ovo se objašnjava time što se pri kritičnoj i višim učestalostima polarizacija ne može uspostaviti u toku jedne poluperiode električnog polja. Pri visokim učestalostima polja, elektroni ne mogu da prate promene polja i realni deo dielektrične konstante počinje da opada.

Imaginarni deo dielektrične konstante za male i velike vrednosti frekvencije spoljašnjeg polja teži nuli, a dostiže maksimum kada je frekvencija spoljašnjeg polja jednaka svojstvenoj frekvenciji.

Jonska polarizacija

Pri analizi jonske polarizacije posmatramo dva jona različitog naelektrisanja i njihove jednačine kretanja, tj. pomeraje iz ravnotežnog položaja usled dejstva prostoperiodičnog električnog polja.

Analogno prethodnom razmatranju, oblik frekventne zavisnosti polarizabilnosti je:

$$\alpha_j(\omega) = \frac{e^2}{M_j[(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega]}, \quad (4.32)$$

gde je M_j redukovana jonska masa data izrazom $M_j^{-1} = M_+^{-1} + M_-^{-1}$, $\omega_j^2 = C_j/M_j$, gde C_j predstavlja konstantu kratkodomne elastične sile koja teži da jone vrati u ravnotežni položaj, a samo ω_j predstavlja karakterističnu učestalost vibracija rešetke, dok je γ_j vrednost jonske disipativne konstante.

Kako je ω_j reda veličine 10^{13} Hz, frekventna zavisnost jonske polarizabilnosti se neće ispoljavati sve do infracrvene oblasti spektra. Zavisnost jonske polarizacije od frekvencije ima isti oblik kao i kod elektronske polarizacije, s tim što se javlja u nižoj frekventnoj oblasti.

Za potpuno opisivanje jonskih kristala, sem jonske, u obzir se moraju uzeti i elektronske polarizabilnosti pozitivnih α_e^+ i negativnih jona α_e^- , odnosno:

$$\alpha(\omega) = [\alpha_e^+(\omega) + \alpha_e^-(\omega)] + \alpha_j(\omega). \quad (4.33)$$

Koristeći Klauzijus–Mosotijevu relaciju i jednačinu (4.33) dobijamo:

$$\frac{\varepsilon_{Tj}(\omega) - 1}{\varepsilon_{Tj}(\omega) + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0 V_0} [\alpha_e^+(\omega) + \alpha_e^-(\omega) + \frac{e^2}{M_j[(\omega_j^2 - \omega^2) + i\gamma_j\omega]}]. \quad (4.34)$$

Rešenje ove jednačine po ε_r , zbog različite frekvencije na kojoj se ispoljava elektronska i jonska polarizacija, svodi se na superpoziciju dva rešenja. Prvo rešenje, za frekventnu oblast $\omega \ll \omega_e$, odgovara jonskoj rezonanci:

$$\varepsilon_{Tj} = \varepsilon_{Tj}(\infty) + \frac{[\varepsilon_{Tj}(0) - \varepsilon_{Tj}(\infty)]\omega_{Tj}^2}{(\omega_{Tj}^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega}, \quad \text{gde je } \omega_{Tj}^2 = \omega_j^2 \frac{\varepsilon_{Tj}(\infty) + 2}{\varepsilon_{Tj}(0) + 2}, \quad (4.35)$$

pri čemu $\varepsilon_{Tj}(\infty)$ i $\varepsilon_{Tj}(0)$ predstavljaju dielektričnu konstantu na veoma visokim, odnosno veoma niskim frekvencijama.

Drugo rešenje, za $\omega_j \ll \omega$ odgovara elektronskoj rezonanci:

$$\varepsilon_{Tj} = 1 + \frac{[\varepsilon_{Tj}(0) - 1]\omega_{Te}^2}{(\omega_{Te}^2 - \omega^2) - i\gamma_e\omega}, \quad \text{gde je } \omega_{Te}^2 = \omega_e^2 \frac{3}{\varepsilon_{Tj}(\infty) + 2}. \quad (4.36)$$

Realni i imaginarni delovi ovih rešenja prikazani su na *Slici 4.10*.

Orijentaciona polarizacija

Kod polarnih dielektrika dominantna polarizabilnost je orijentacionog karaktera i javlja se pri niskim frekvencijama, reda veličine 10^9 Hz. Za razliku od rezonantnih pojava na karakterističnim učestanostima za jonsku i elektronsku polarizaciju, kod orijentacione polarizacije, pri $\omega_{or} \sim \tau_{or}^{-1}$ realni deo orijentacione polarizacije ispoljava tzv. relaksaciono ponašanje. Imaginarni deo, kao i ranije, karakteriše gubitke.

Kako se polarni molekuli sastoje od molekula koji imaju asimetričnu raspodelu pozitivnog i negativnog naelektrisanja, pored toga što obrazuju dipole, mogu i menjati veličinu dipolnog momenta pod dejstvom spoljašnjeg polja, kako usled promene rastojanja jona u dipolima tako i usled deformacije elektronske ljuske jona koji obrazuju molekularni dipol. U gruboj aproksimaciji u kojoj se ove pojave tretiraju kao nezavisne, polarizabilnost polarnog dielektrika bila bi:

$$\alpha(\omega) = [\alpha_e^+(\omega) + \alpha_e^-(\omega)] + \alpha_j(\omega) + \alpha_{or}(\omega). \quad (4.37)$$

Kombinujući Klauzijus-Mosotijevu jednačinu i gore navedeni izraz, slično prethodnim razmatranjima možemo dobiti izraz za relativnu dielektričnu konstantu.

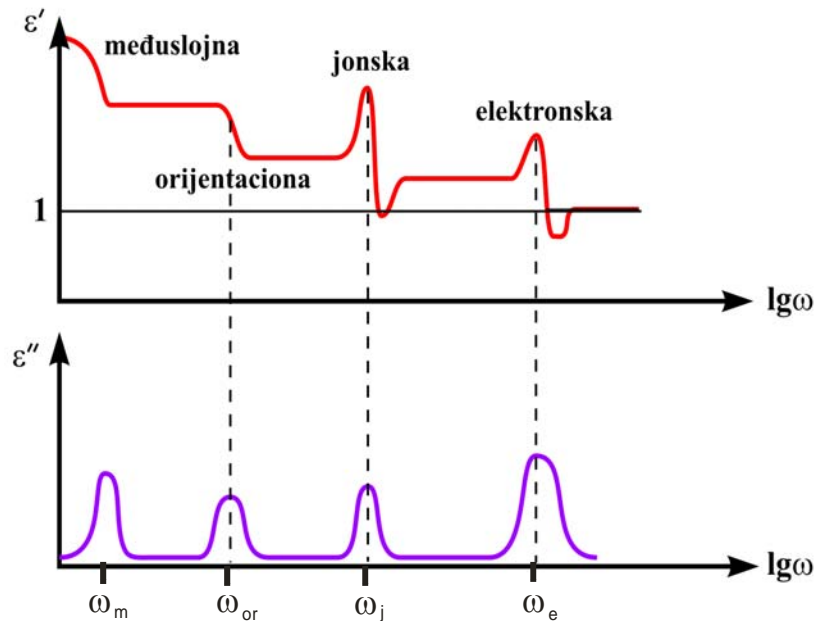
Dipolna, odnosno orijentaciona polarizacija se javlja uglavnom kod gasnih, tečnih i nekih amorfni viskozni čvrstih dielektričnih materijala. U većini čvrstih dielektričnih materijala, ispod njihove tačke topljenja dipoli se ne bi mogli orijentisati pod dejstvom električnog polja, pa se zato u tim materijalima ovaj vid polarizacije i ne javlja.

Međuslojna polarizacija

Ukoliko u čvrstom dielektriku dolazi do nagomilavanja slobodnih naelektrisanja na mestima defekata (vakancije, nečistoće, dislokacije), to su ovako formirani dipolni momenti odgovorni za međuslojnu polarizaciju. Izraz za realni deo međuslojne polarizacije ima formu analognu onoj za orijentacionu, sa razlikom u redu veličina međuslojne relaksacije. Imaginarni deo sadrži dve komponente od kojih prva ima formu analognu onoj za orijentacionu polarizaciju, dok druga potiče od omske komponente električne provodljivosti.

Pošto je ovaj tip polarizacije karakterističan za čvrste dielektrike sa defektima u strukturi, on se pretežno javlja kod nepolarnih čvrstih dielektrika, pa bi izrazu (4.33) trebalo dodati i doprinos $\alpha_m(\omega)$.

Na osnovu razmatranih mehanizama polarizacije, vidimo da na polarizaciju, odnosno dielektričnu propustljivost u promenljivom električnom polju bitno utiče frekvencija primenjenog polja. Sa *Slike 4.10*, vidimo da mehanizam elektronske polarizacije pokriva najširi deo frekventnog područja, jonska polarizacija mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje, orijentaciona polarizacija samo oblasti mikrotalasa, dok se međuslojna polarizacija javlja samo u oblasti radio talasa.



Slika 4.10. Opšti slučaj disperzije zavisnosti realnog i imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti. Uočljiva su dva tipa ponašanja kod realnog dela: relaksaciono ponašanje za međuslojnu ($\omega_m \sim 10^2$ Hz) i orijentacionu ($\omega_{or} \sim 10^9$ Hz) polarizaciju, i rezonantno ponašanje za jonsku ($\omega_j \sim 10^{13}$ Hz) i elektronsku ($\omega_e \sim 10^{16}$ Hz) polarizaciju

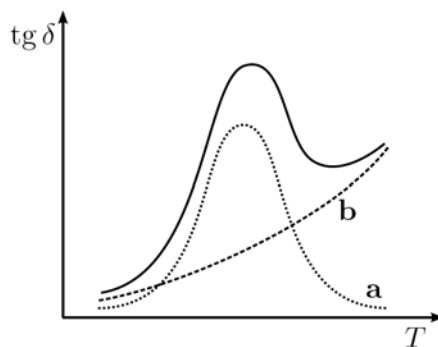
Dielektrični gubici

Kada se dielektrik nalazi u promenljivom električnom polju, u njemu dolazi do gubitaka energije zbog postojanja kondukcione struje. Pored toga, gubici nastaju i usled nehomogenosti materijala kao i pri polarizaciji dielektrika, na učestalostima relaksacionih i rezonantnih pojava.

Imaginarni deo dielektrične konstante ε_r'' karakteriše gubitke u dielektriku, ali je uobičajeno da se kao parametar gubitaka koristi tangens ugla gubitaka:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)}. \quad (4.38)$$

Pri razmatranju gubitaka treba uzeti u obzir i temperaturnu zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične propustljivosti (Slika 4.11.) [114].



Slika 4.11. Oblik zavisnosti dielektričnih gubitaka od temperature (puna linija), gubici usled Džulovog efekta (kriva a), gubici usled polarizacije (kriva b)

Kada se dielektrik nalazi u vremenski stalnom električnom polju, onda se u njemu javljaju pretežno gubici usled Džulovog efekta. Ovi gubici postoje i u vremenski promenljivom električnom polju, ali praktično ne zavise od frekvencije.

4.7. Električne osobine ispitivanih uzoraka

4.7.1. Merni uređaj

Merenje električnih osobina nanokristalnih uzoraka dobijenih mehanohemijom na sobnoj temperaturi u frekventnom opsegu 100 Hz–10 MHz vršeno je pomoću uređaja Gaint Impedance/Gain - Phase Analyzer (Model HP4194A Hewlett-Packard). Uzorci su pripremljeni u obliku tableta debljine 0,7 mm i radijusa 10 mm. Na osnovu izmerenih vrednosti za fazni ugao θ i impedancu $|Z|$, izračunate su vrednosti dielektrične konstante i provodljivosti σ , korišćenjem sledećih relacija:

$$\varepsilon_r = \frac{4 \cdot d}{A^2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{|Z| \cdot \omega \cdot \sqrt{1 + \tan^2 \theta}} ; \sigma = \frac{4 \cdot d}{A^2 \cdot \pi} \cdot \frac{\tan \theta}{|Z| \cdot \sqrt{1 + \tan^2 \theta}},$$

gde su d i A radijus i površina (respektivno) ispitivanih tableta.

Merenje električnih osobina nanokristalnih uzorka dobijenih sol-gel metodom je vršeno pomoću uređaja Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) američkog proizvođača DuPont (Slika 4.12.). Uređaj je upravljani preko računara a za sve potrebne operacije razvijeni su upravljački programi koji rade pod operativnim sistemom TA.



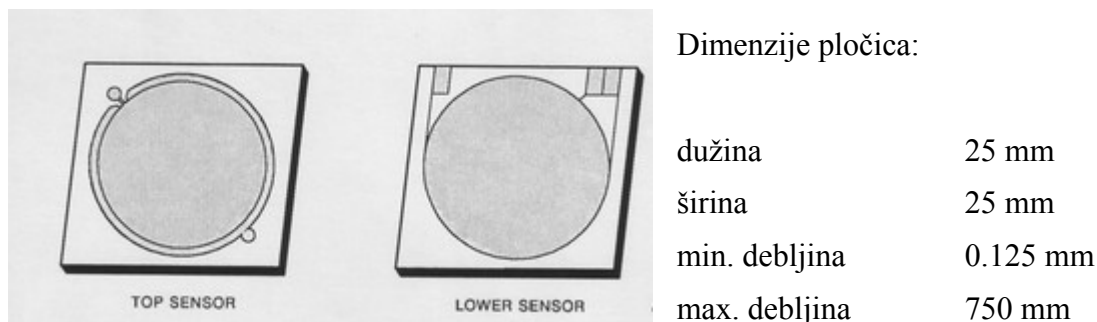
Slika 4.12. Dielectric Analyzer

Tehničke karakteristike uređaja (oblasti merenja):

- opseg frekvencije	0.003 Hz – 100 KHz
- max. broj skeniranih frekvencija po eksperimentu	28
- opseg temperature	150 - 500°C
- primenjen napon	1 V
- preciznost merne amplitude	0.1 %
- tačnost faznog ugla na 1 KHz	10^{-4} rad
- osetljivost $\tan \delta$ na 1 KHz (na 10 sec)	10^{-4}
- osetljivost dielektrične konstante	0.01
- opseg dielektrične konstante	1 - 10^5
- opseg faktora gubitaka	0 - 10^8
- opseg jonske provodljivosti	10^{-5} – 10^{10} S/cm
- opseg sila	0 – 500 N
- preciznost dimenzija uzorka	1.0 μ m

Prilikom merenja korišćen je metod paralelnih pločica kojim se određuje većina dielektričnih osobina. Koriste se dve elektrode: donja i gornja (Slika 4.13.). Električno polje generiše donja elektroda, koja se nalazi na površini grejača, i polarizuje uzorak. Platinasti detektor temperature okružuje elektrodu, meri temperaturu uzorka i kontroliše temperaturu grejača. Gornja elektroda, pričvršćena za okvir uređaja, meri generisanu struju, koja se potom konvertuje u izlazni napon i pojačava. Zaštitni prsten oko kruga gornje elektrode koriguje rasipanje električnog

polja i kapacitet na ivici pločica. Obe elektrode su zlatne. Debljina uzorka snimljena na početku metode se koristi u toku eksperimenta pri izračunavanju ϵ' i ϵ'' .



Slika 4.13. Gornja i donja elektroda

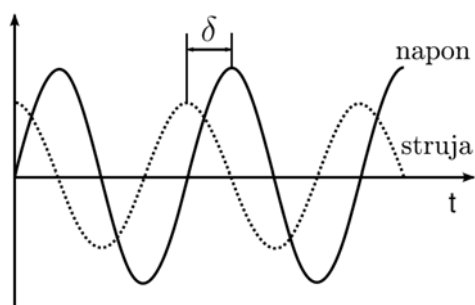
DEA meri električne osobine materijala kao funkcije vremena, temperature i frekvencije. Merenje se bazira na dve fundamentalne električne karakteristike materijala: kapacitivnost i provodljivost. Same po sebi ove veličine su vrlo bitne, ali povezane sa dejstvom na molekularnom nivou, imaju još veću važnost.

Prilikom dielektrične analize, uzorak se stavlja između dve zlatne elektrode i primenom sinusoidnog napona, stvara se naizmenično električno polje. Ovim se dobija polarizacija uzorka, koji osciluje istom frekvencijom kojom i električno polje, ali je fazni ugao δ pomen (Slika 4.14.). Ovo pomeranje se meri poređenjem primenjenog napona i izmerene struje.

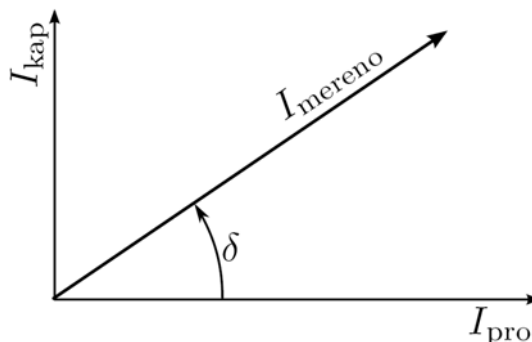
Izmerena struja je podeljena na kapacitivnu i provodnu komponentu (Slika 4.15.), a kapacitet i provodljivost se dobijaju:

$$C = \frac{I_{\text{izmereno}}}{V_{\text{primenjeno}}} \frac{\sin \delta}{2\pi\nu}, \quad \frac{1}{R} = \frac{I_{\text{izmereno}}}{V_{\text{primenjeno}}} \cos \delta,$$

gde su R —otpor, I —struja, V —napon, ν —frekvencija



Slika 4.14. Fazni pomeraj između primenjenog napona i rezultujuće struje



Slika 4.15. Odnos kapacitivne, provodne i merene struje

Koristeći izmereni kapacitet i provodljivost, mogu se dobiti vrednosti za:

a) dielektričnu propustljivost ϵ' – koja je proporcionalna kapacitetu i mera je uređenja dipola

b) faktor gubitaka (obeležava se sa ϵ'') – koji je proporcionalan provodljivosti i meri energiju potrebnu za uređenje dipola.

Kod metode paralelnih elektroda ϵ' i ϵ'' se izračunavaju:

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 S}, \quad \epsilon'' = \frac{1}{R} \frac{d}{2\pi\nu\epsilon_0 S},$$

Gde su:

C – kapacitet (F), R – otpornost (Ω), S – površina elektrode, d – razmak među elektrodama, ν – frekvencija (Hz), ϵ_0 – dielektrična propustljivost vakuuma (8.85×10^{-12} F/m).

Klasični Debajevi izrazi za dielektričnu konstantu i faktor gubitaka su:

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (2\pi\nu\tau)^2},$$

(dielektrična propustljivost usled indukcije dipola + dielektrična propustljivost usled uređenja dipola)

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} + \frac{\sigma}{2\pi\nu\epsilon_0}.$$

(komponenta faktora gubitaka dipola + komponenta provodljivosti).

Pored toga, pomoću faktora gubitaka moguće je odrediti i provodljivost:

$$\sigma = \epsilon'' 2\pi\nu\epsilon_0.$$

Korekcija za realne uzorke

S obzirom da je radijus elektroda 2 cm, a radijus uzorka 1 cm (dakle dvostruko manji), preostala površina elektroda je nepokrivena, odnosno uređaj očitava dielektrične karakteristike vazduha. U tom slučaju, vrednosti koje dobijamo predstavljaju vrednosti paralelne veze uzorka i vazduha (ekvivalentna dielektričnoj propustljivosti). Zbog toga je neophodno izvršiti korekciju dobijenih rezultata, a prvi korak je određivanje odnosa površina uzorka i preostalog prstena elektrode.

$$d_1 \text{ (prečnik uzorka)} = 0.01\text{m}$$

$$d \text{ (prečnik elektrode)} = 0.02\text{m}$$

S_1 – površina uzorka
prstena

S – površina elektrode

S_2 – površina preostalog

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{S - S_1}{S_1} = \frac{d^2 - d_1^2}{d_1^2} = 3$$

Za dobijanje korigovane vrednosti dielektrične propustljivosti koristi se paralelna veza kondenzatora.

Ako označimo sa

C_e – ekvivalentna kapacitivnost

ϵ_e – ekvivalentna propustljivost

C_1 – kapacitivnost uzorka

ϵ_1 – propustljivost uzorka, tj. ϵ'

C_2 – kapacitivnost vazduha

ϵ_2 – propustljivost vazduha $\epsilon_2 = 1$

onda je

$$C_{\text{ekv}} = C_1 + C_2 = \epsilon_1 \cdot \epsilon_0 \frac{S_1}{d} + \epsilon_2 \epsilon_0 \frac{S_2}{d} = \frac{\epsilon_0}{d} (\epsilon_1 S_1 + \epsilon_2 S_2) .$$

Sa druge strane ekvivalentni kapacitet je: $C_e = \epsilon_e \frac{S_1 + S_2}{d} .$

Izjednačavanjem i sređivanjem po ϵ_1 dobija se:

$$\epsilon_1 = \epsilon_e + \frac{S_2}{S_1} (\epsilon_e - \epsilon_2), \quad \text{a kao je } \epsilon_2 = 1 \text{ i } S_2/S_1 = 3, \text{ konačno je:}$$

$$\epsilon' = 4\epsilon_e - 3 .$$

Korekcija za provodljivost se može izračunati na sličan način kao i korekcija za dielektričnu propustljivost. Polazeći od izraza:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{S},$$

koji povezuje provodljivost sa otpornošću uzorka. Kao u prethodnom slučaju, merene vrednosti odgovaraju ekvivalentnim vrednostima paralelne veze dva otpora:

$$\frac{1}{R_{\text{ekv}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2},$$

gde je $R_1 = \frac{1}{\sigma_1} \frac{d}{S_1}$ otpornost uzorka. Pošto kroz sloj vazduha između elektroda nema provođenja, drugi član u prethodnom izrazu će biti jednak nuli, pa je $R_{ekv} = R_1$, odnosno $\frac{1}{\sigma_{ekv}} \frac{1}{S} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{1}{S_1}$.

$$\sigma = 4\sigma_{ekv}$$

Preko izraza za provodljivost može se doći do faktora gubitaka:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 2\pi\nu} \quad \varepsilon''_{ekv} = \frac{\sigma_{ekv}}{\varepsilon_0 2\pi\nu} ; \text{ onda je } \varepsilon'' = \varepsilon''_{ekv} \frac{\sigma}{\sigma_{ekv}} \text{ tj.}$$

$$\varepsilon'' = 4\varepsilon''_{ekv}$$

Iz gore navedenog opisa mernog uređaja vidi se da je najpogodniji geometrijski oblik uzorka tableta koja bi imala prečnik jednak prečniku merne elektrode. Kako je pravljenje takve tablete u našim uslovima nemoguće zbog nepostojanja odgovarajućeg kalupa, pripremljene su tablete manjeg prečnika a zatim su dobijene izmerene vrednosti korigovane. Taj nedostatak ne menja dobijene oblike zavisnosti između merenih veličina, nego ih samo pomera za neki faktor.

4.7.2. Dielektrične osobine i provodljivost kod ispitivanih nanokristalnih ferita

Dielektrične osobine ferita su uslovljene različitim faktorima od kojih veličina zrna, granica zrna i temperatura sinterovanja igraju važnu ulogu [115]. Dielektrično ponašanje ferita je objašnjeno pre svega međuslojnom polarizacijom koja proizilazi iz heterogene prirode same strukture [116]. Ovaj tip polarizacije je dominantan za frekvencije koje su manje od 30 kHz [117].

Na frekvencijama manjim od 1Hz ponašanje dielektričnih osobina ferita se objašnjava LFD modelom (low frequency dispersion–nisko frekventna disperzija). Naime, kod većine materijala ovog tipa pri frekvencijama od 3 do 10 mHz vrednost dielektrične konstante opada i ide ka negativnim vrednostima [117, 118].

Na frekvencijama većim od 30kHz dielektrična konstanta ne opada kontinualno do nule kao što se očekuje kod međuslojne polarizacije. U ovom frekventnom regionu ponašanje ferita je analogno Debajevom relaksacionom procesu. Debajev tip polarizacije vezan je za polarne materijale koji manifestuju orijentacionu polarizaciju u frekventnom regionu od 10^4 – 10^9 Hz. Jonska i elektronska polarizacija imaju neznatan udeo u vrednosti dielektrične konstante, jer se frekvencije, koje odgovaraju ovim tipovima polarizacije, nalaze u mikrotalasnoj oblasti.

Prisustvo Fe^{2+} i Fe^{3+} jona na okteadarskim mestima definiše ferite kao polarne materijale. Fe^{2+} joni se između ostalog formiraju i zbog delimične redukcije Fe^{3+} jona u Fe^{2+} jone prilikom sinterovanja. Orijetaciona polarizacija je posledica rotacionog razmeštanja dipola. U slučaju ferita rotacija Fe^{3+} – Fe^{2+} dipola može biti predstavljena kao unutrašnja izmena naelektrisanja tj. izmena elektrona između dva jona koja se razlikuju za jedinično naelektrisanje, te se dipoli uređuju u prisustvu polja.

Potencijalna barijera, između dva različito naelektrisanja jona, nametnuće inerciju u kretanju naelektrisanja, što dovodi do relaksacije u polarizacionom procesu. Drugi verovatni izvor orijentacione polarizacije je postojanje katjonskih vakancija. Naime, postoji tendencija zauzetih katijona da budu vezani sa pozitivnim jonima (anjonima) vakancija, pa tako vezani parovi poseduju dipolne momente. Sa primenom polja, katjoni i vakancije u susedstvu mogu onda zameniti pozicije. Način ponašanja međuslojne polarizacije u niskofrekventnom regionu i polarizacije Debajevog tipa na višim frekvencijama je slično, jer oba polarizaciona procesa zavise od prisustva provodnih elektrona čija je koncentracija jednaka koncentraciji Fe^{2+} jona. Osnovna razlika je ta, da na niskim frekvencijama pri međuslojnoj polarizaciji veliki deo elektrona efikasno preskače između nesavršenosti kristalne rešetke, dok pri višim frekvencijama ovo preskakanje se, pre svega, odnosi na preskoke između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona.

Treba istaći da postoji snažna korelacija između provodnog mehanizma i dielektičnog ponašanja spinelnih ferita. Na ovu činjenicu prvi je ukazao Iwauchi (Iwauchi). Provodni mehanizam se objašnjava preko preskočnog mehanizma (mehanizam skoka) koji se odigrava na oktaedarskim B mestima između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona [119].

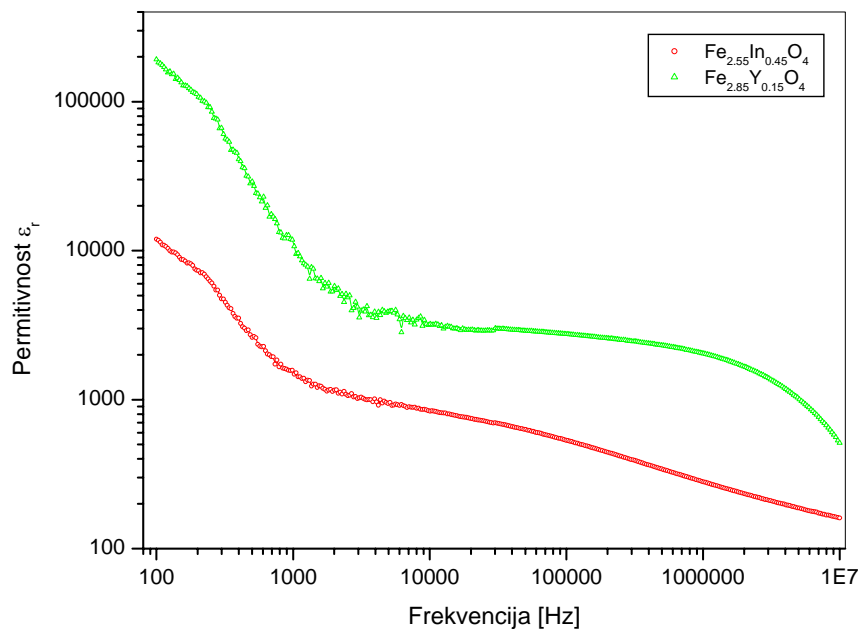
Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka

Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti i provodljivosti uzoraka $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ ispitivana je, na sobnoj temperaturi, u frekventnom intervalu od 100 Hz do 10 MHz.

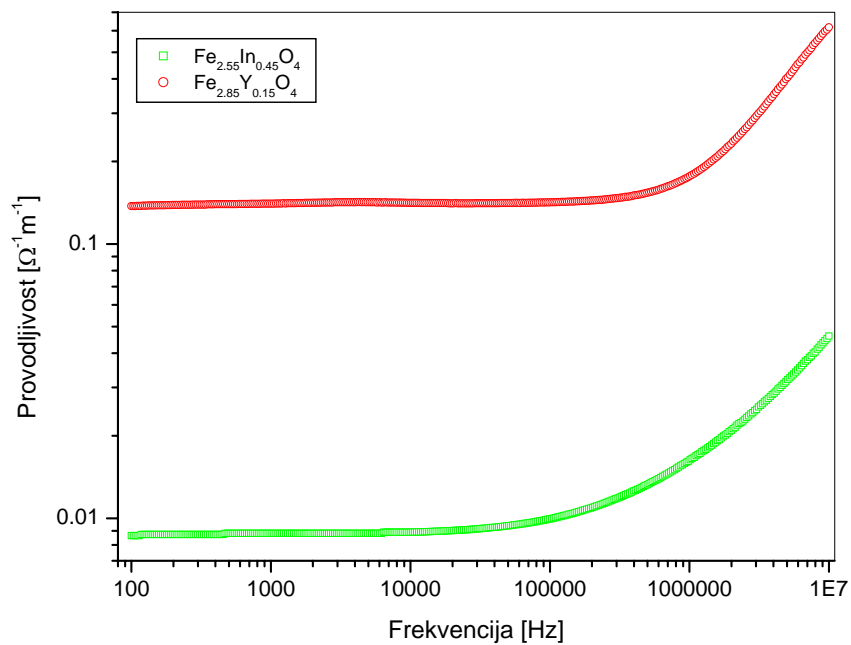
Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka ZnFe_2O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ispitivana je u intervalu od 1 Hz do 100 kHz, i pri temperaturama zagrevanja od 300 K do 350 K.

Kao što se vidi sa dobijenih grafika dielektrična propustljivost ϵ_r opada, a provodljivost σ raste sa porastom frekvencije.

Vrednosti dielektrične konstante ϵ_r i provodljivosti σ uzoraka dobijenih mehanohemijom (*Slike 4.16.– 4.17.*) su značajno veće od uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze (*Slike 4.18.– 4.31.*).



Slika 4.16. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti uzoraka $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ na sobnoj temperaturi

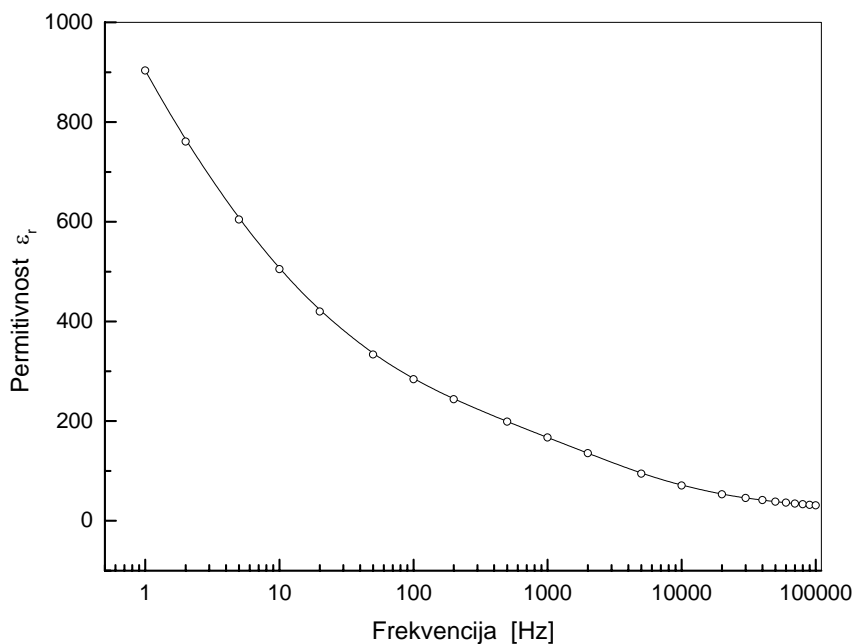


Slika 4.17. Frekventna zavisnost provodljivosti uzoraka $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}$ na sobnoj temperaturi

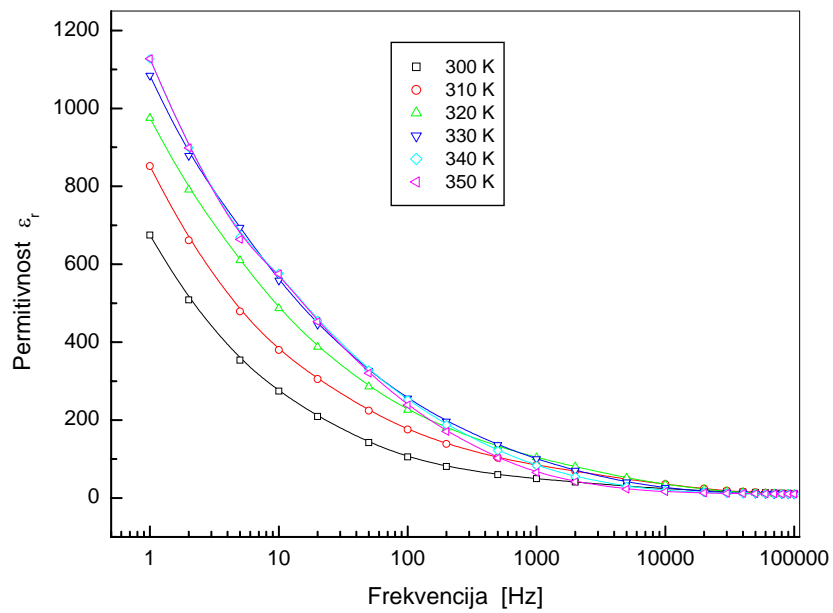
Na nižim frekvencijama opadanje vrednosti ϵ_r je mnogo izraženije, nego pri višim frekvencijama (oko 10 kHz) gde dostiže konstantnu vrednost. Slični rezultati dobijeni su i u radovima [120–122]. Elektroni koji učestvuju u preskocima između jona $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ lokalno se razmeštaju u pravcu polja i definišu polarizacioni proces. Polarizacija opada sa porastom frekvencije i dostiže konstantnu vrednost kada učestalost preskoka elektrona između $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ jona ne može pratiti brzu izmenu primenjenog električnog polje.

Kako je ispitivani frekventni interval za uzorke dobijene mehanohemijom bio veći (do 10 MHz), kod $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ iznad 10^4 Hz uočena je pojava i orijentacione polarizacije, tj. ponašanje ovih uzoraka može se opisati Debajevim relaksacionim procesom.

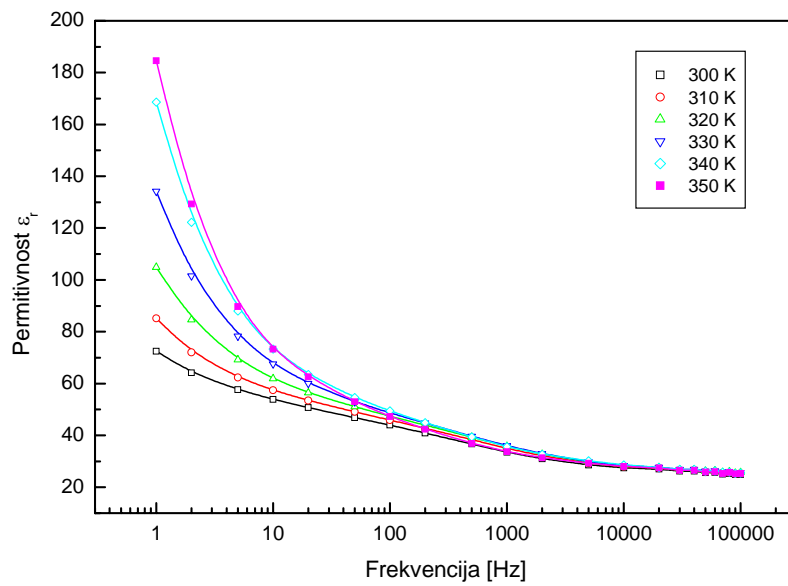
Vrednosti dielektrične konstante uzorka $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ su za oko 10 puta veće u odnosu na uzorak $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$. Ovakav rezultat mogao se i očekivati jer je vrednost okupacionog parametra jona indijuma na oktaedarskom B mestu skoro 2.5 puta veća nego vrednost istog parametra, za B mesto, jona itrijuma ($N(\text{Y})_{16d} = 0.029$, $N(\text{In})_{16d} = 0.075$). Kako jon indijuma u većem procentu zauzima B mesto, smanjen je broj raspoloživih $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jona koji učestvuju u polarizacionom procesu, a samim tim manje su vrednosti kako dielektrične konstante tako i vrednosti provodljivosti.



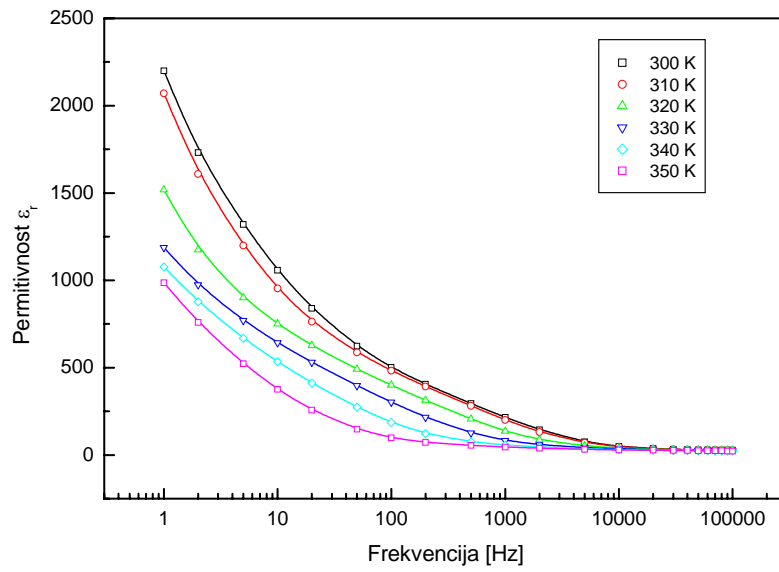
Slika 4.18. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog ZnFe_2O_4 na sobnoj temperaturi



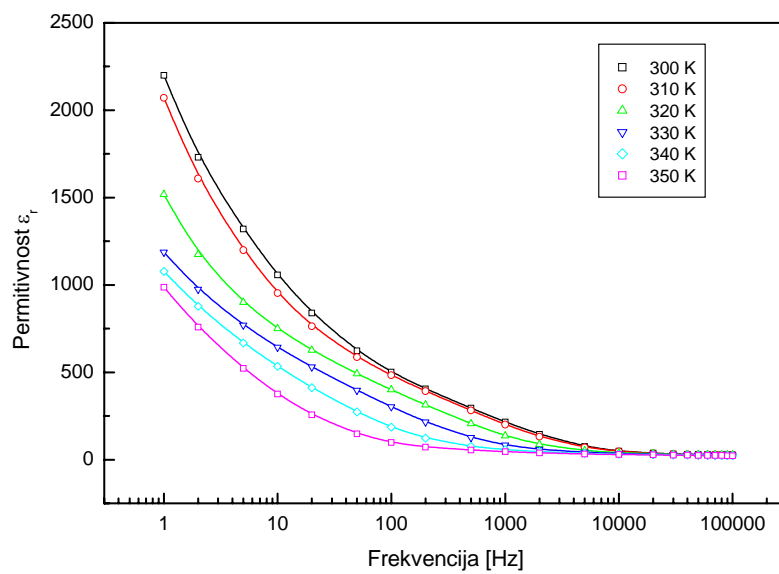
Slika 4.19. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti odgrevanog ZnFe_2O_4



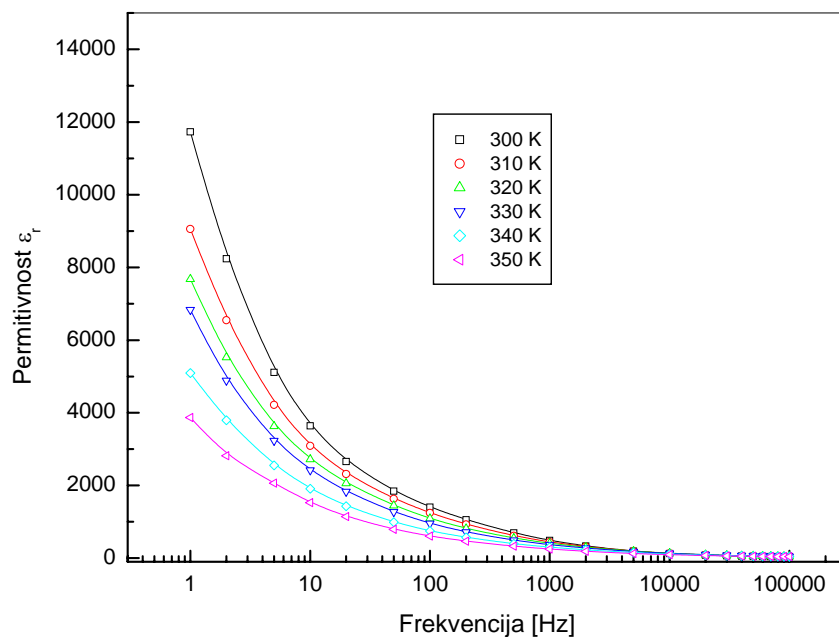
Slika 4.20. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$



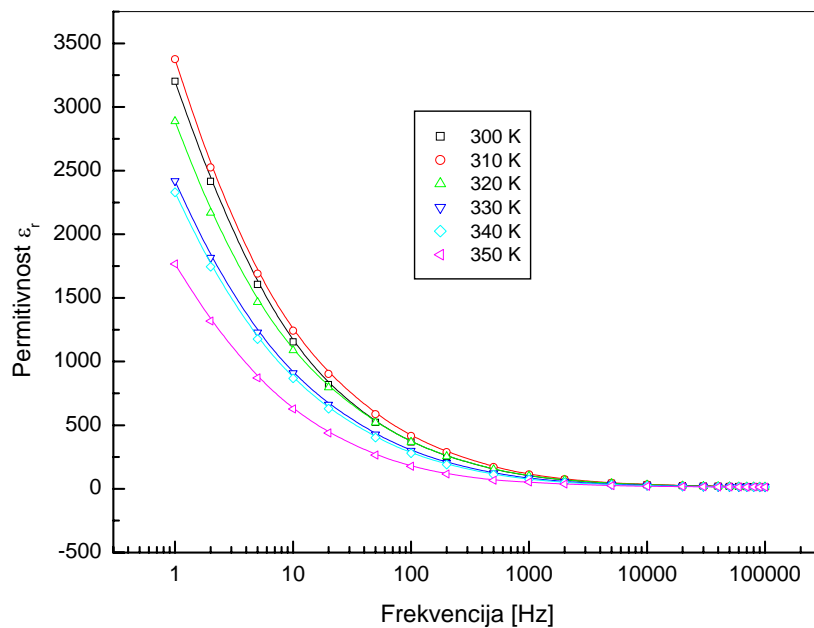
Slika 4.21. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti odgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.22. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.23. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.20}Zn_{0.80}Fe_2O_4$



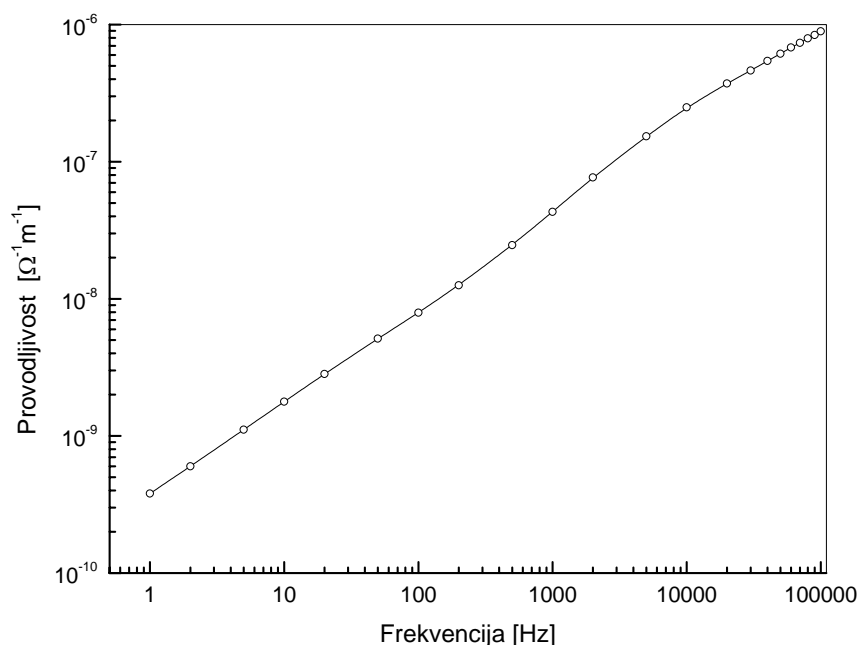
Slika 4.24. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.30}Zn_{0.70}Fe_2O_4$

Za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze (Slike 4.18–4.24.), pri nižim frekvencijama, najniže vrednosti dielektrične propustljivosti uočavaju se kod neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, a najviše kod $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$. Pri frekvencijama ≥ 10

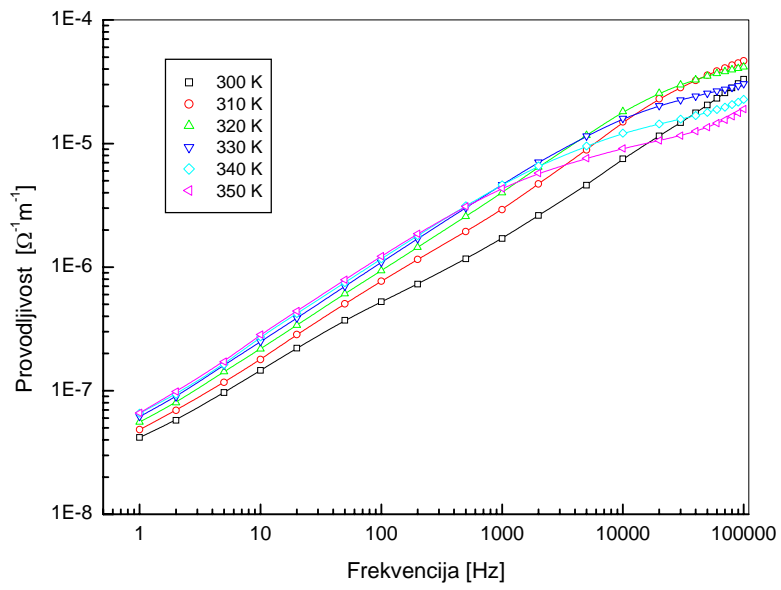
kHz, vrednost ε_r je istog reda veličine za ove uzorke (između 30 i 80) osim za $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, gde je deset puta veća (oko 300).

Povećanje električne provodljivosti σ i smanjenje dielektrične konstante ε sa povećanjem frekvencije može biti objašnjeno Kopsovim (Koops) modelom [123], koji tretira dielektrik kao nehomogenu strukturu koju čine dva sloja Maksvel–Vagner (Maxwell–Wagner) tipa [124]. Po ovom modelu jedan sloj čine zrna i predstavljaju provodan sloj, a drugi sačinjavaju granice zrna i predstavljaju slabo provodan sloj. Zrna poseduju malu dielektričnu konstantu i imaju dominantnu ulogu pri visokim frekvencijama, a granice zrna čija je uloga dominantna na niskim frekvencijama imaju visoku dielektričnu konstantu.

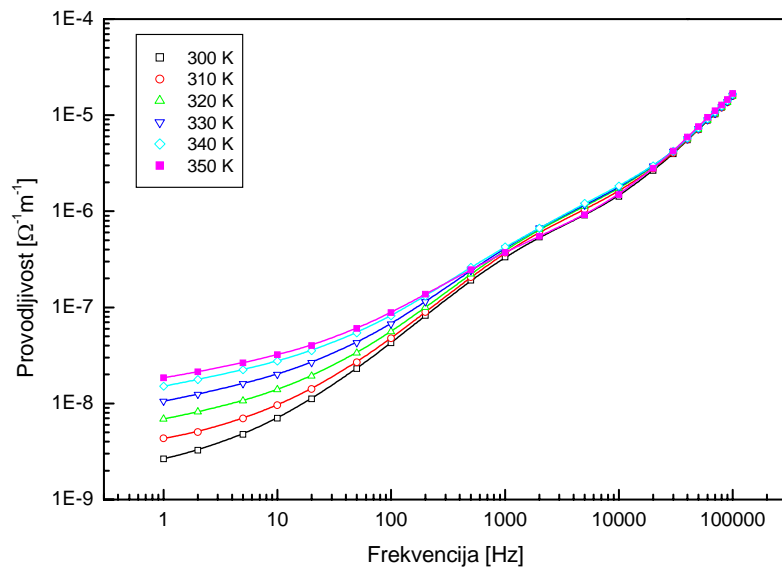
Ako se posmatra interval frekvencija od 100 Hz do 100 kHz, vrednost provodljivosti uzoraka dobijenih mehanochemijskim tretmanom se gotovo ne menja. Takođe se uočava da je ona za oko dva reda veličine veća u odnosu na provodljivost uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze. Ovakvo ponašanje može se objasniti posledicom kontaminacije uzoraka gvoždem usled korišćenja čeličnih kugli tokom procesa mlevenja.



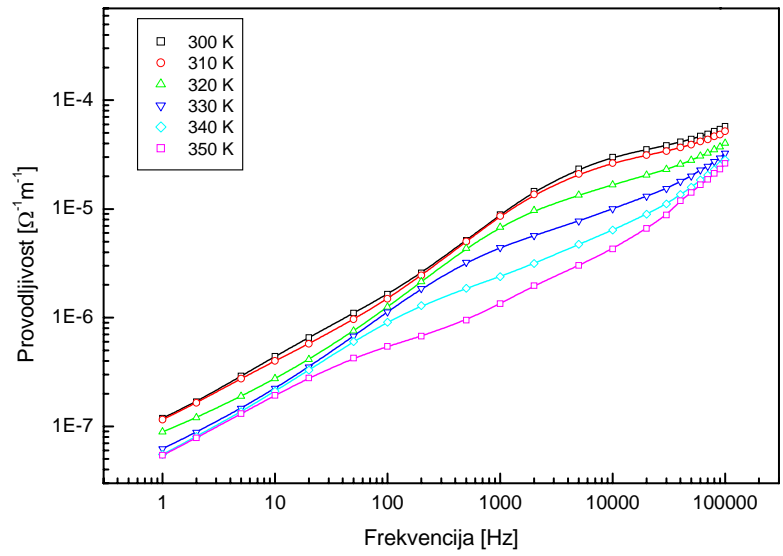
Slika 4.25. Frekventna zavisnost provodljivosti neodgrevanog ZnFe_2O_4



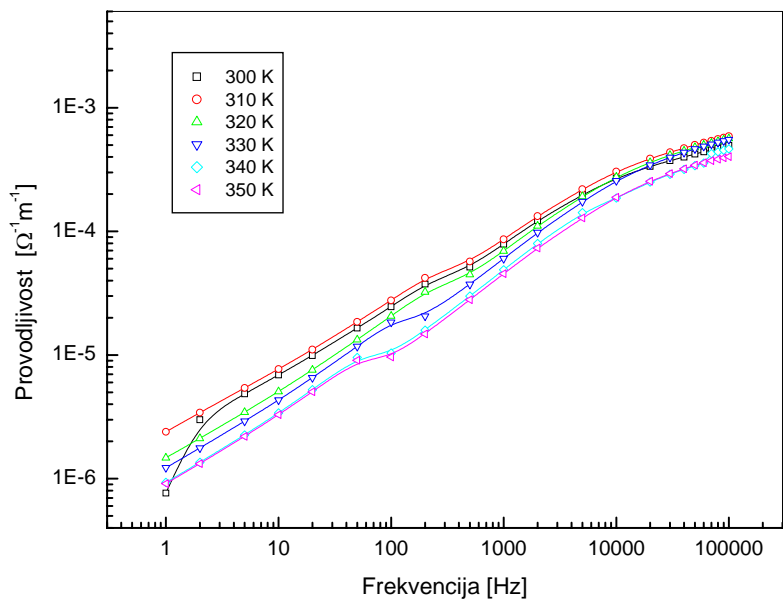
Slika 4.26. Frekventna zavisnost provodljivosti odgrevanog $ZnFe_2O_4$



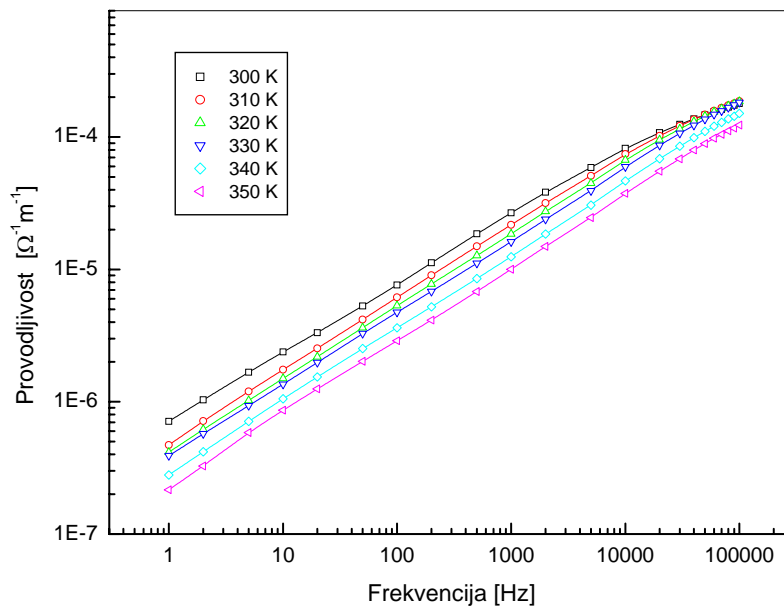
Slika 4.27. Frekventna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.58}Fe_2O_4$



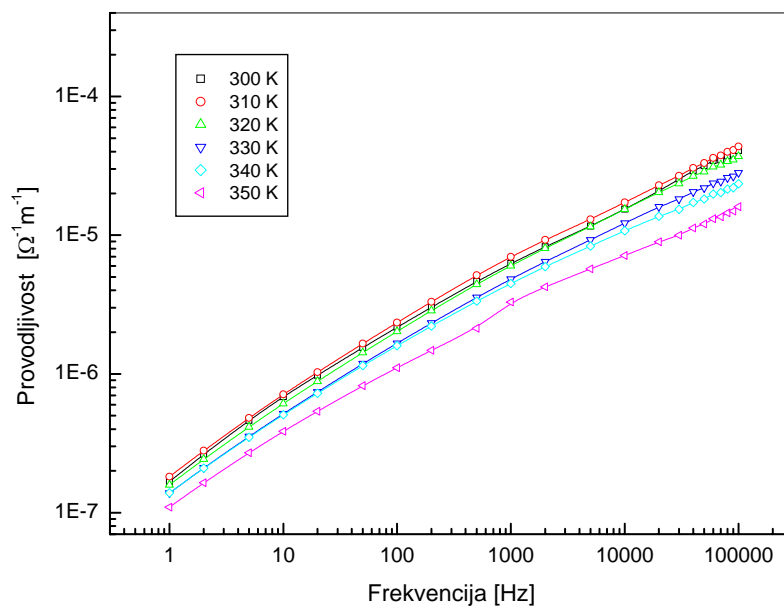
Slika 4.28. Frekventna zavisnost provodljivosti odgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.58}Fe_2O_4$



Slika 4.29. Frekventna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$

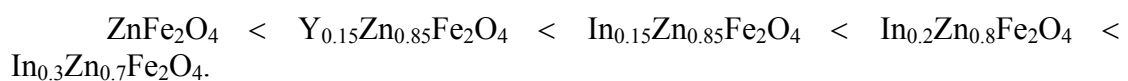


Slika 4.30. Frekventna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$

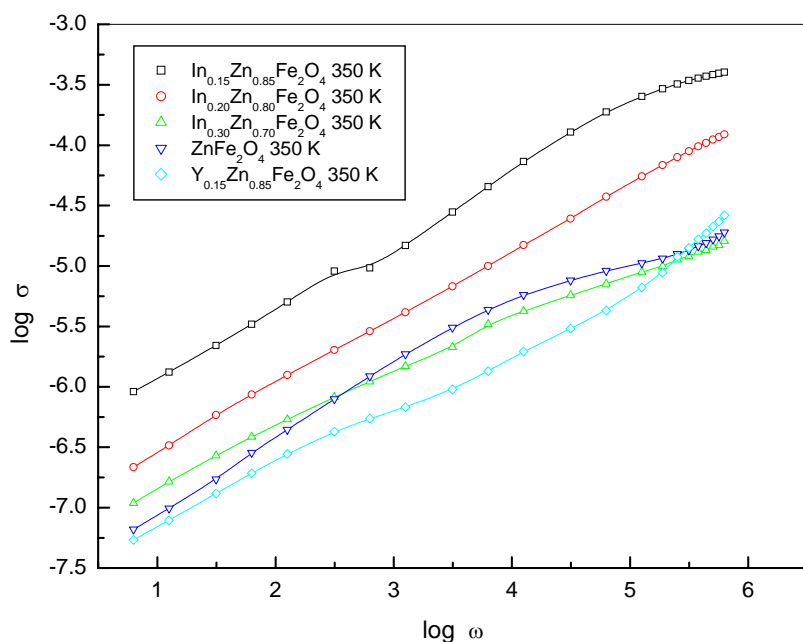


Slika 4.31. Frekventna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

Vrednosti provodljivosti neodgrevanih uzoraka, dobijenih taloženjem iz tečne faze rastu u nizu:



Ponašanje provodljivosti, uzrokovano preskočnim mehanizmom, može se opisati zakonom $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$, gde je $A(T)$ –parametar karakterističan za dati materijal a $n(T)$ –univerzalan eksponent, čije vrednosti leže između 0 i 1. Sa grafika linearne zavisnosti $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$ pri temperaturi 350 K i pri frekvencijama ≤ 10 kHz, izračunati su parametri A i n za neodgrevane uzorke: ZnFe_2O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Slika 4.32.). U Tabeli 4.1. date su vrednosti ovih parametara. Eksponent n predstavlja meru odstupanja od idealnog Debajevog tipa relaksacionog procesa (kada je $n = 0$). Pokazalo se da kada je $n \leq 0.3$ polarizacioni proces je Debajevog tipa (slučaj interakcije dipola najbližih suseda) [120]. Izračunate vrednosti eksponenta n uzoraka (od 0.41 do 0.61) odgovaraju polarizaciji međuslojnog tipa.



Slika 4.32. Funkcionalna zavisnost $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$ na $T=350$ K.

Uočava se da je provodljivost odgrevanog u odnosu na neodgrevani uzorak istog sastava veća (ZnFe_2O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Slike 4.25.–4.28.). Uzimajući u obzir vrednost okupacionog parametra jona gvožđa na okteadarskom mestu za navedene sastave ovakav rezultat bio je i očekivan.

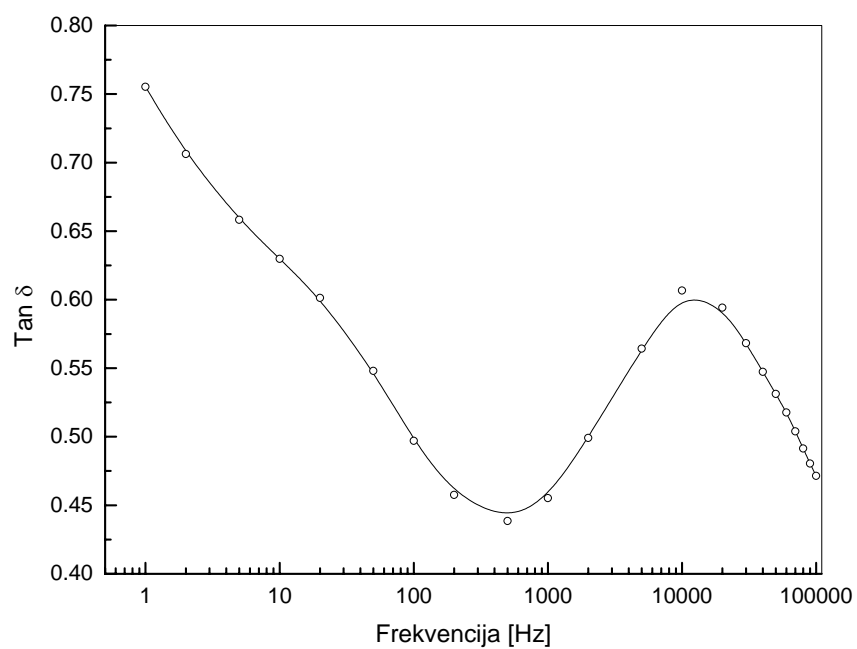
Tabela 4.1. Vrednost parametra A i univerzalnog eksponenta n ($\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$)

Sastav	A	n
ZnFe ₂ O ₄	2.29·10 ⁻⁸	0.61±0.01
Y _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	2.69·10 ⁻⁸	0.46±0.01
In _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	9.55·10 ⁻⁷	0.55±0.01
In _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	8.51·10 ⁻⁸	0.55±0.01
In _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄	6.76·10 ⁻⁸	0.41±0.01

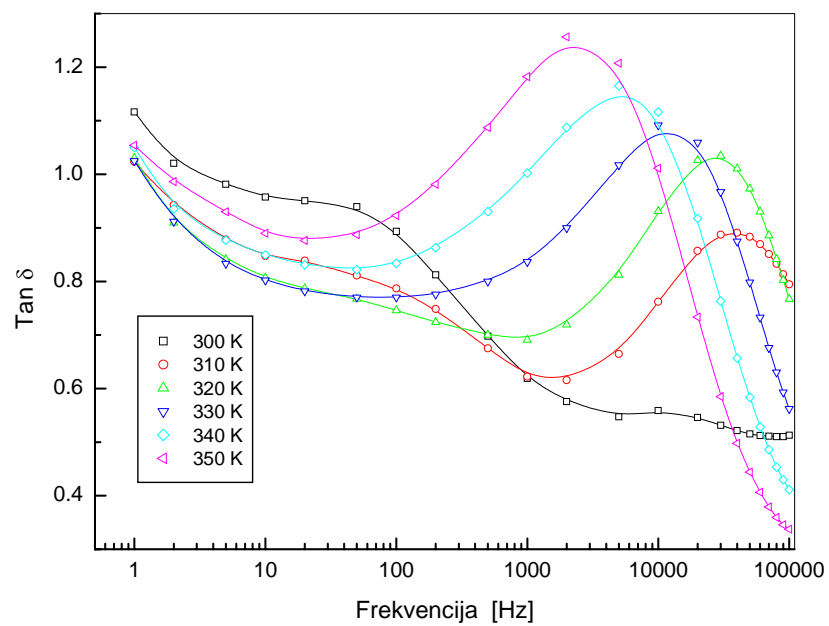
Ponašanje parametara koji karakteriše gubitke (*Slike 4.33–4.39.*), odnosno tangens gubitaka, kod cink ferita i cink ferita dopiranog itrijumom je takvo da pri porastu frekvencije on prvo opada. Pri frekvencijama iznad 100 Hz raste, a maksimalne vrednosti se zapažaju od 1 kHz do 10 kHz. Položaj maksimuma se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja. Na višim temperaturama zagrevanja termičko kretanje je izraženije, pa se maksimumi javljaju na nižim frekvencijama. Frekvencije maksimuma $\tan\delta$ odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju.

Kod cink ferita dopiranog indijumom (In_{0.2}Zn_{0.8}Fe₂O₄ i In_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄) u intervalu frekvencija do 10 Hz zapažen je blagi porast vrednosti $\tan\delta$. Maksimalne vrednosti uočavaju se pri frekvencijama oko 10 kHz (dipolna polarizacija).

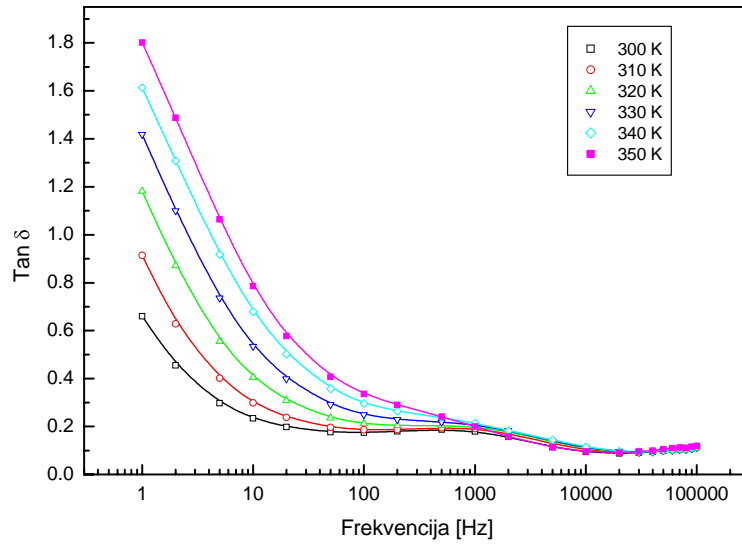
Opadanje ugla gubitaka– $\tan\delta$ prema Kopsovom modelu [123] se objašnjava činjenicom da na nižim frekvencijama gde je otpornost velika i efekat granice zrna dominantan, potrebno je više energije za izmenu elektrona između Fe²⁺ i Fe³⁺ jona lociranih na granicama zrna, odnosno energija gubitaka ($\tan\delta$) je velika. Na visokim frekvencijama kada je otpornost mala a sama zrna imaju dominantnu ulogu potrebno je malo energije za preskok elektrona između Fe²⁺ i Fe³⁺ jona lociranih u zrnu pa stoga i $\tan\delta$ manifestuje malu vrednost. Maksimalna vrednost ugla gubitaka se zapaža kada frekvencija preskoka odgovara frekvenciji spoljašnjeg polja.



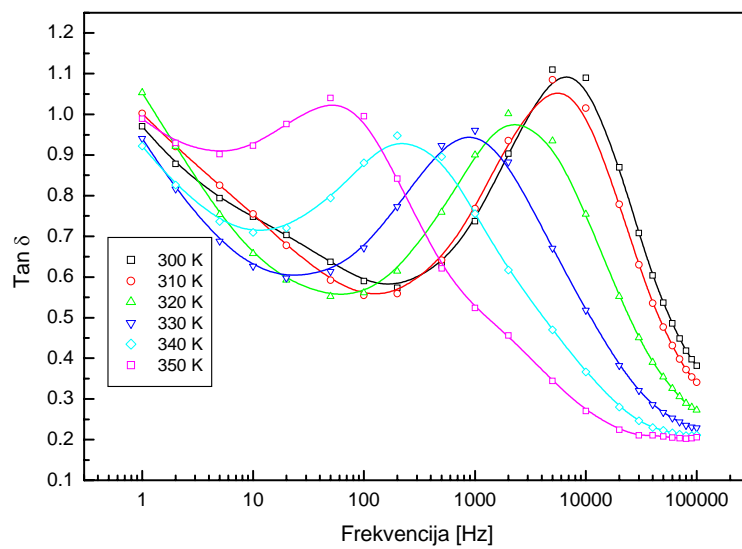
Slika 4.33. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $ZnFe_2O_4$



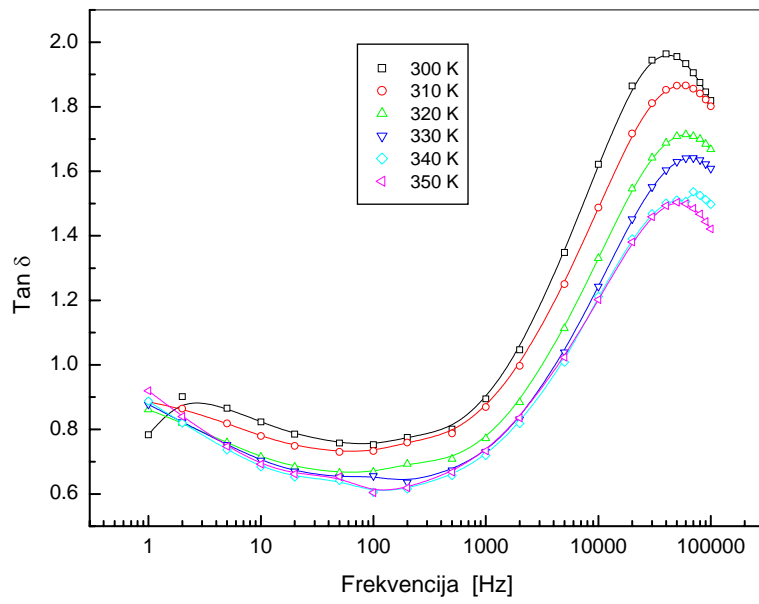
Slika 4.34. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka odgrevanog $ZnFe_2O_4$



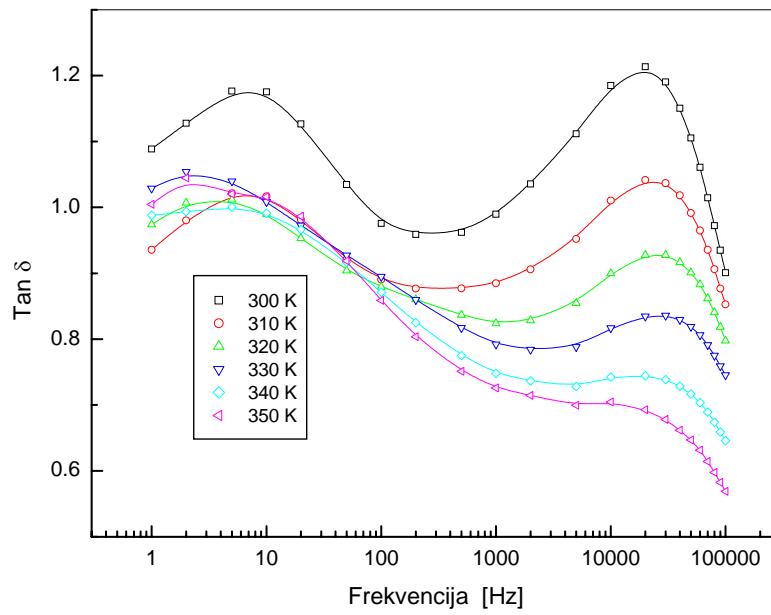
Slika 4.35. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



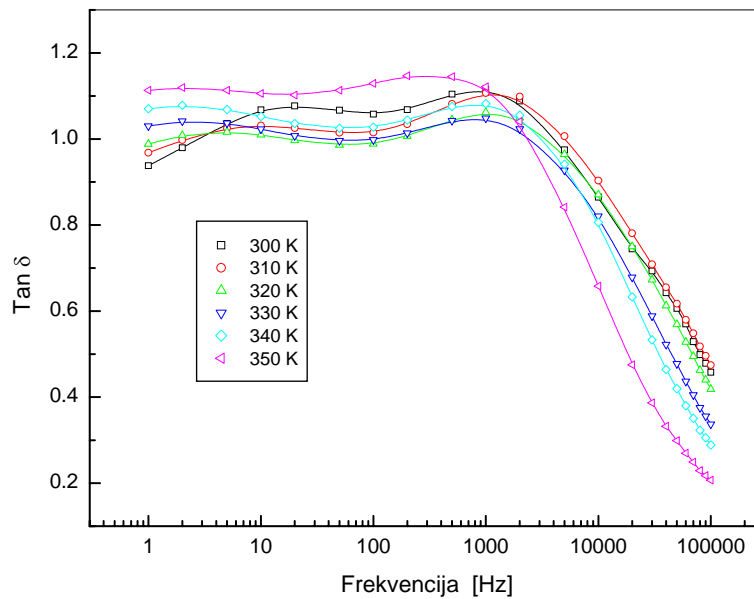
Slika 4.36. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka odgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.37. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.38. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$

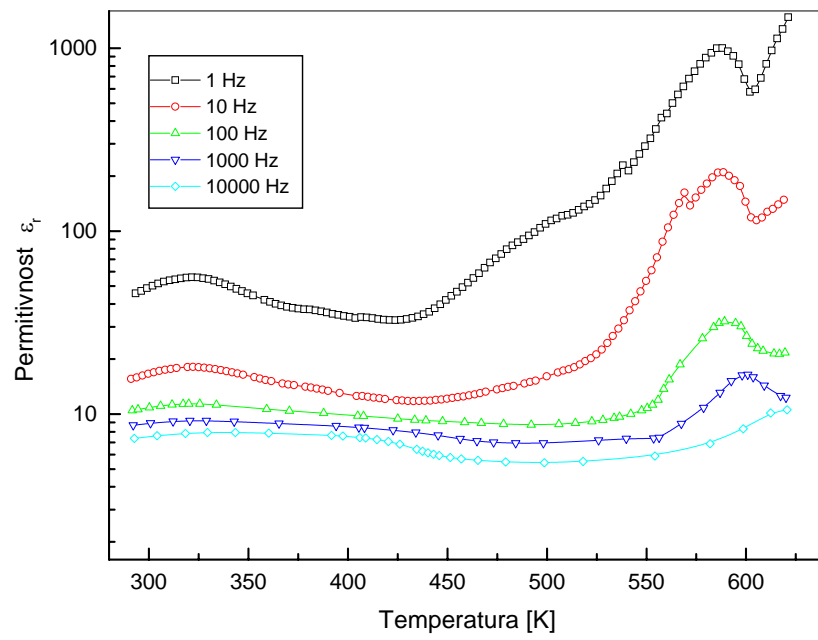


Slika 4.39. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

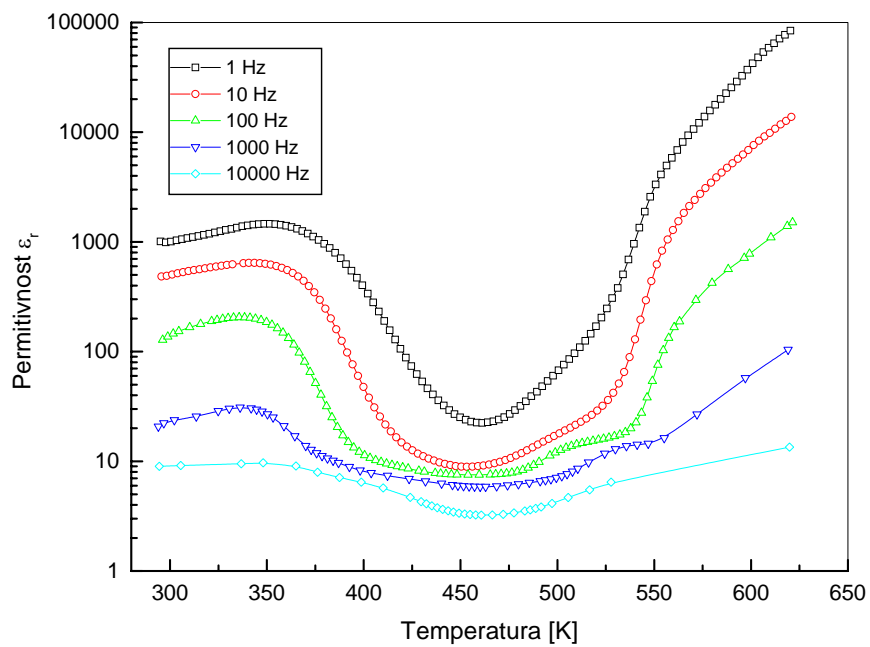
Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka

Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka ZnFe_2O_4 , $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ispitivana je u intervalu od 300 do 650 K, i pri frekvencijama: 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz i 10 kHz.

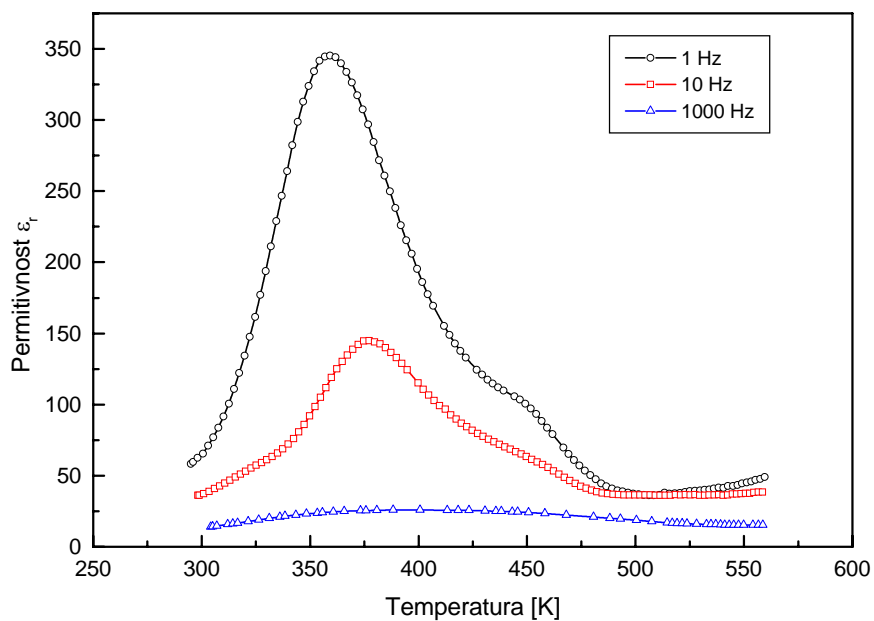
Rezultati merenja temperature zavisnosti dielektrične propustljivosti ispitivanih uzoraka dati su na Slikama 4.40.–4.45. Mala promena dielektrične konstante sa izmenom temperature, pri frekvencijama većim od 10 Hz, karakteristika je materijala sa jonskim tipom hemijske veze [125]. Ova činjenica posledica je postojanja međuslojne polarizacije koja je uzrokovana nečistoćama i intersticijama u materijalu, a one su nezavisne od temperature. U uskoj zoni poluprovodnika nosioci naelektrisanja nisu slobodni već “trapovani” (“u zamci”) prouzrokujući polarizaciju.



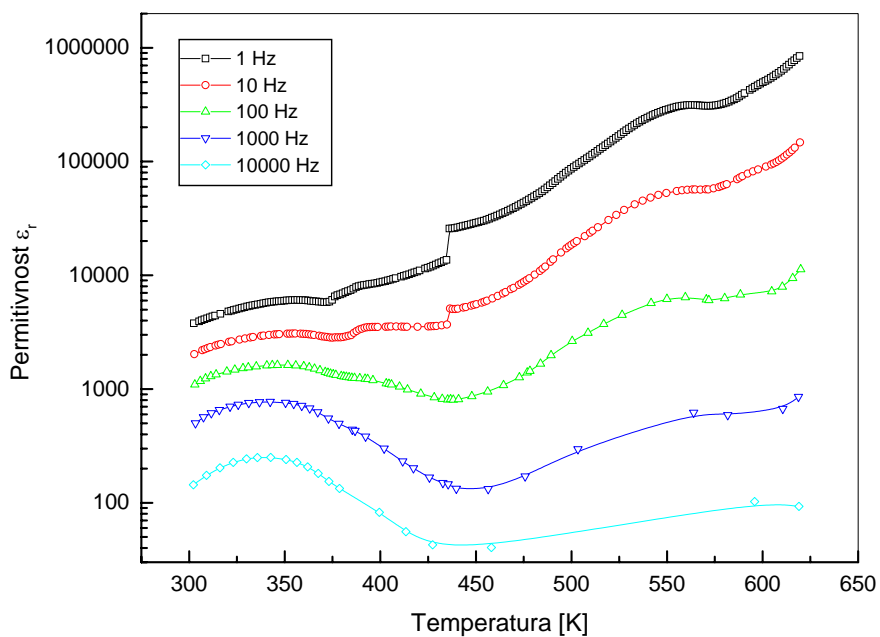
Slika 4.40. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $ZnFe_2O_4$



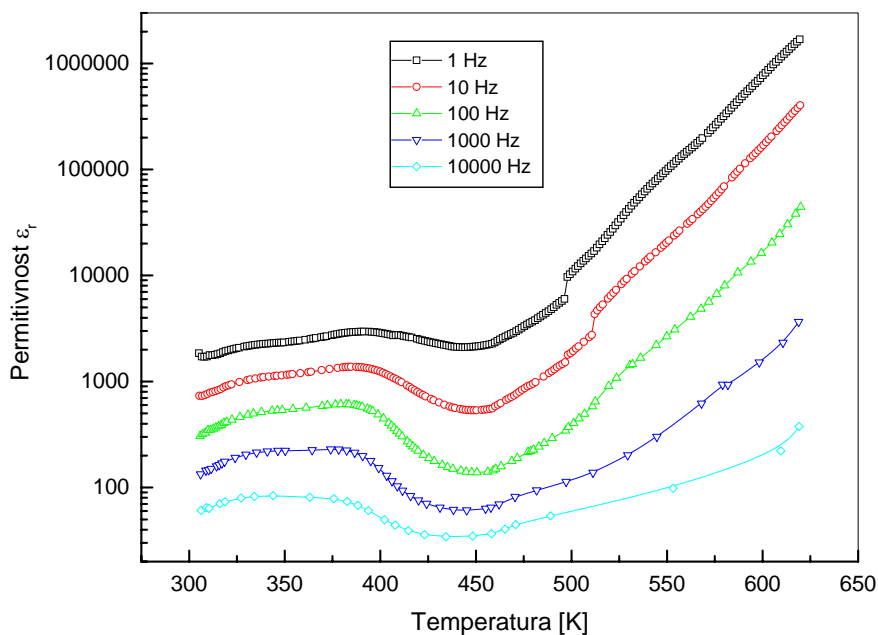
Slika 4.41. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti odgrevanog $ZnFe_2O_4$



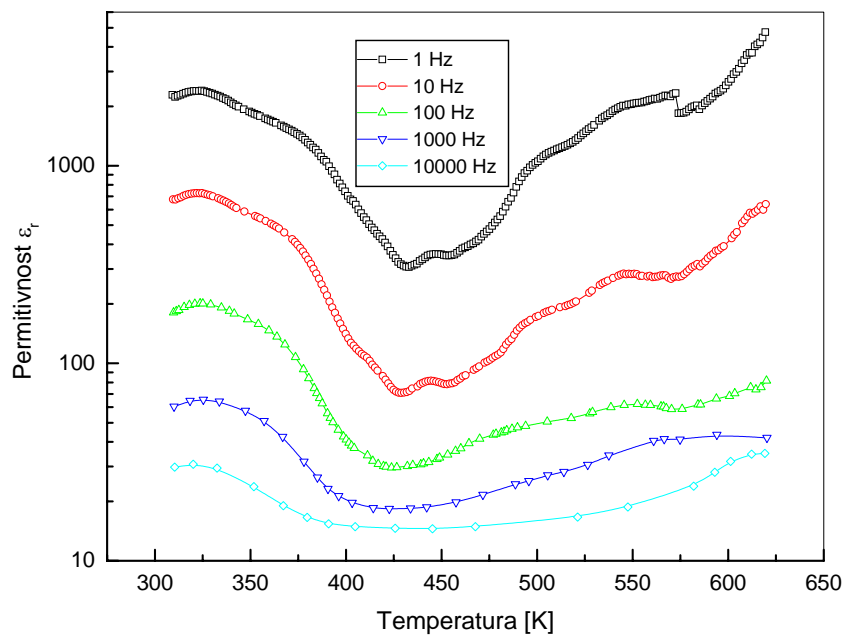
Slika 4.42. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.43. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 4.44. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$



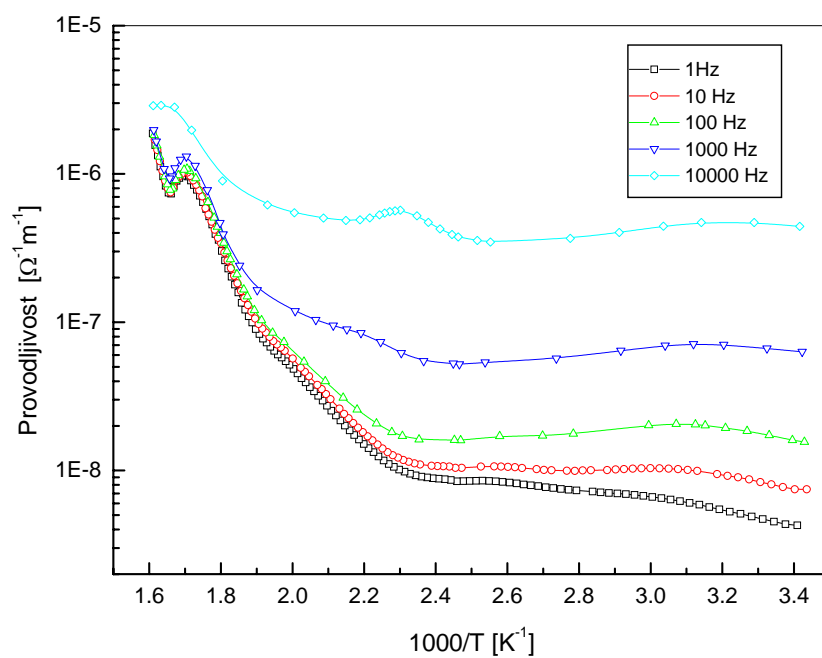
Slika 4.45. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti neodgrevanog $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

Visoke vrednosti dielektrične konstante na nižim frekvencijama i visokim temperaturama javljaju se zbog prisustva permanentnog dipolnog momenta, što

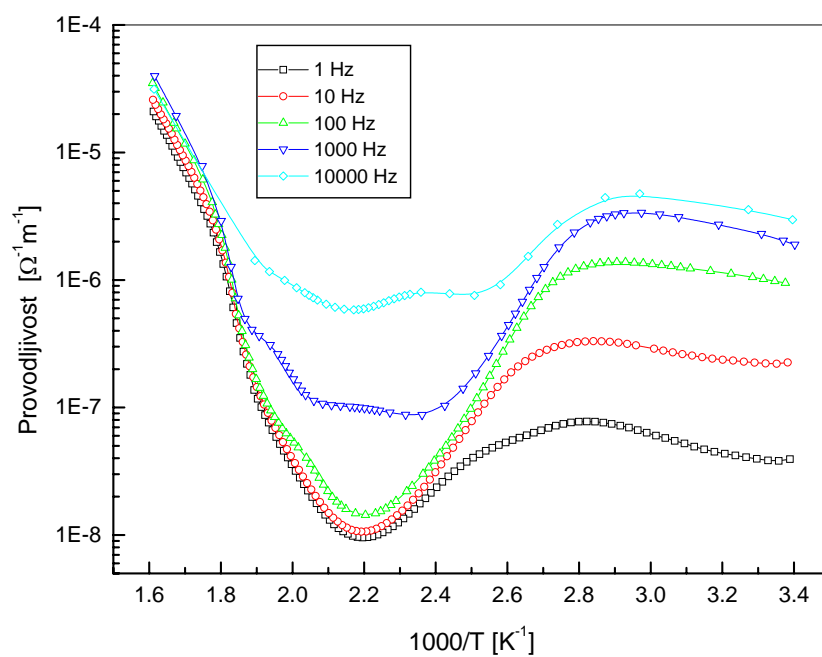
ukazuje na malo efektivno razdvajanje naelektrisanja [120, 121]. Ovo neznatno razdvajanje može biti posledica prisustva asimetričnog polja koje potiče od kiseonikovog ili metalnog jona. U većini slučajeva atomi ili molekuli u uzorku ne mogu se orijentisati u niskotemperaturnom delu. Sa porastom temperature orijentacija dipola je olakšana što za posledicu ima povećanje dielektrične polarizacije. Na visokim temperaturama haotične termičke oscilacije molekula su intezivnije i vrednost dielektrične konstante prolazi kroz svoj maksimum. Vrednosti dielektrične konstante na visokim frekvencijama su praktično ne izmenjene jer dipoli više nisu slobodni za orijentaciju, samim tim orijentaciona polarizacija je manja sa porastom temperature na višim frekvencijama.

Na temperaturama većim od 500 K (za uzorke cink ferita dopiranog indijumom iza 450 K) broj nosilaca naelektrisanja povećava se eksponencijalno i prouzrokuje međuslojnu polarizaciju većih razmera, što dovodi do naglog povećanja dielektrične konstante. Oba tipa nosilaca i p-tip i n-tip, doprinose polarizaciji ali je doprinos p-tipa zanemarljiv gde su dominantni nosioci naelektrisanja elektroni. Takođe provodljivost lagano raste sa temperaturom do 350 K, zatim opada, i iznad 500 K (za uzorke cink ferita dopiranog indijumom iznad 450 K) naglo raste (*Slike 4.46.–4.50.*). Povećanje provodljivosti sa porastom temperature i frekvencije može biti zbog povećanja koncentracije nosilaca naelektrisanja ili povećanja pokretljivosti [126, 127]. U slučaju ferita, nagli rast provodljivosti sa povećanjem temperature može se objasniti sa povećanjem driftovske pokretljivosti temperaturno aktiviranih elektrona prema preskočnom modelu. Naime, sa porastom temperature intenzivira se izmena elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona na oktaedarskim mestima. Ovo ide u prilog tvrdnji Ivaučija koji je naglasio da se proces dielektrične polarizacije u feritima odvija preko mehanizma sličnom provodnom procesu.

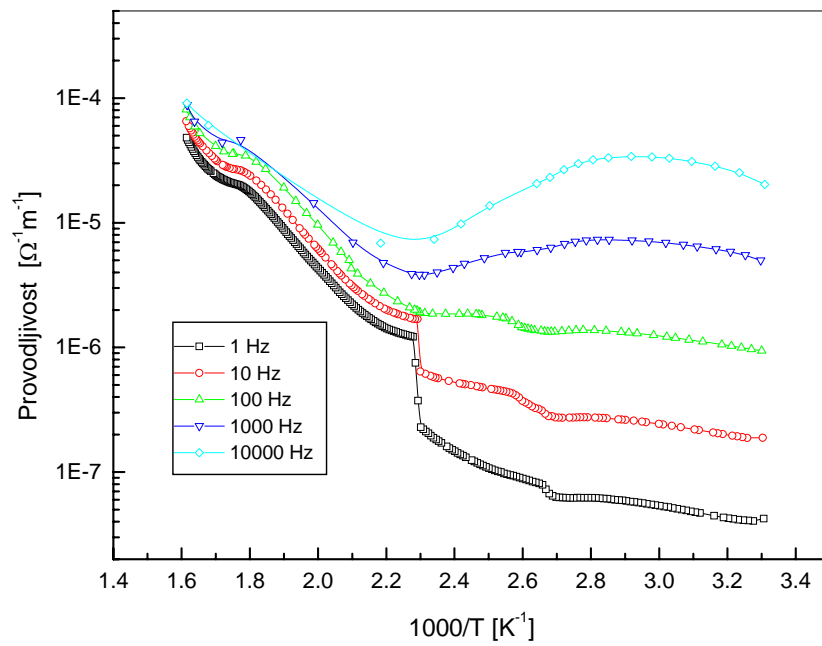
Prema rezultatima [128, 129] povećanje provodljivosti na nižim temperaturama je objašnjeno prisustvom nečistoća koje postoje na granicama zrna. Energetski nivoi ovih nečistoća leže ispod granice provodne zone, pa je mala aktivaciona energija potrebna za prelazak elektrona sa ovih nivoa u nivo provodne zone. Prema tome, doprinos u provodnom mehanizmu na temperaturama manjim od 350 K pre svega potiče od granice zrna, dok sama zrna imaju presudnu ulogu na visokim temperturama. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom prema kojoj granice zrna imaju nisku provodnost (visoku otpornost) a zrna visoku provodnost (nisku otornost).



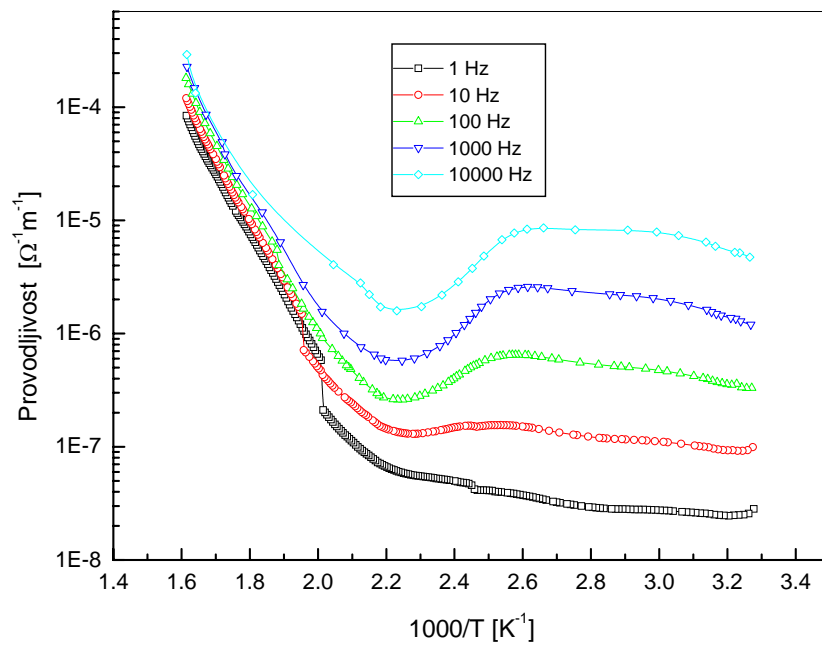
Slika 4.46. Temperaturna zavisnost provodljivosti neodgrevanog ZnFe_2O_4



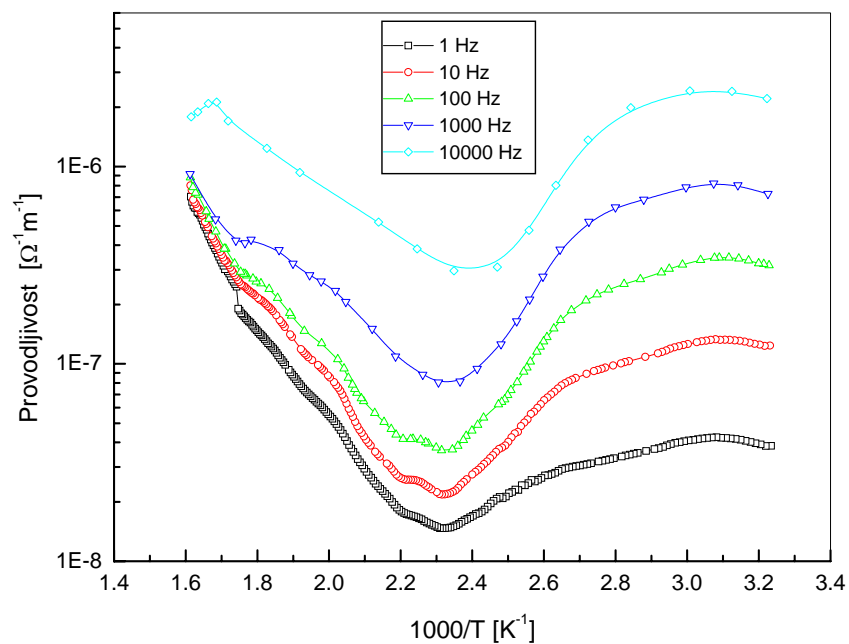
Slika 4.47. Temperaturna zavisnost provodljivosti odgrevanog ZnFe_2O_4



Slika 4.48. Temperaturna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$

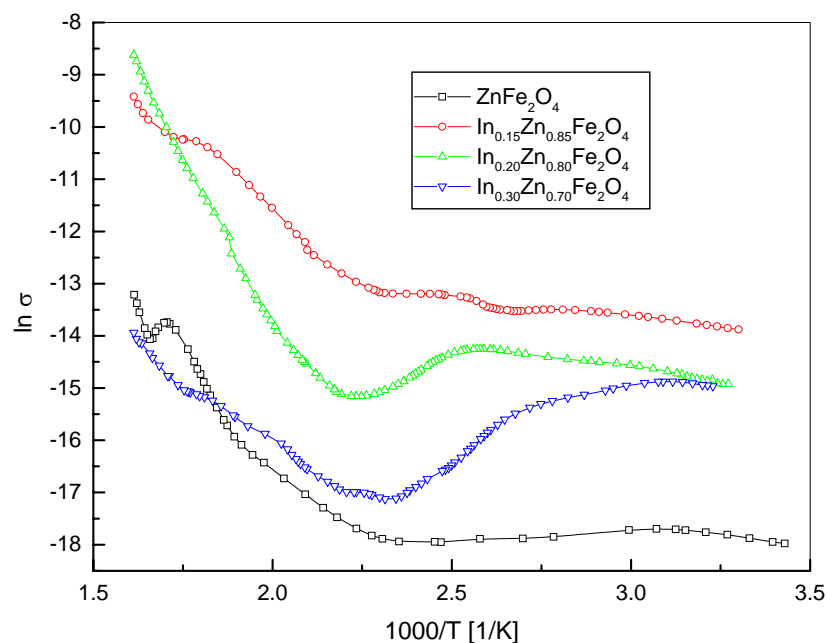


Slika 4.49. Temperaturna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$



Slika 4.50. Temperaturna zavisnost provodljivosti neodgrevanog $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

Korišćenjem relacije (4.1), odnosno iz grafičkog prikaza zavisnosti $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$ (Slika 4.51.), izračunate su energije aktivacije elektroprovodljivosti za temperaturne intervale: $T \leq 500$ K i $T \geq 500$ K. Dobijene vrednosti date su u Tabeli 4.2. i reda su veličine kao i u radovima [117, 130]. Dopiranje indijuma u sastav cink ferita smanjuje energiju aktivacije, međutim nije uočena tendencija da se pri povećanju sadržaja indijuma vrednost aktivacione energije smanjuje.



Slika 4.51. Grafik zavisnosti $\ln \sigma = f(T^{-1})$ pri frekvenciji 100 Hz

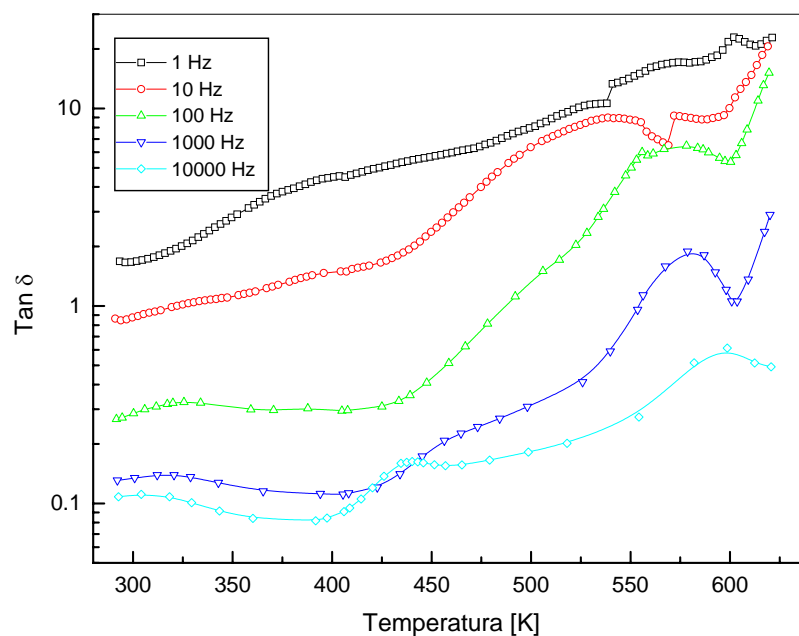
Promena u nagibu krive provodljivosti za neodgrevani i odgrevani uzorak ZnFe_2O_4 (Slike 4.46. i 4.47.) može biti povezana sa promenom Kirijeve temperature. Smatra se da sinterovanje uzorka u atmosferi inertnog gasa povećava sadržaj kiseonika, odnosno uzrokuje nastanak vakancija. Kao rezultat formiranja vakancija ova mesta predstavljaju centre trapovanja (zamki). Za vreme zagrevanja nosioci nalektrisanja postaju slobodni i imaju udela u provodnom procesu zajedno sa preskocima između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona.

Tabela 4.2. Energije aktivacije elektroprovodljivosti ispitivanih uzoraka

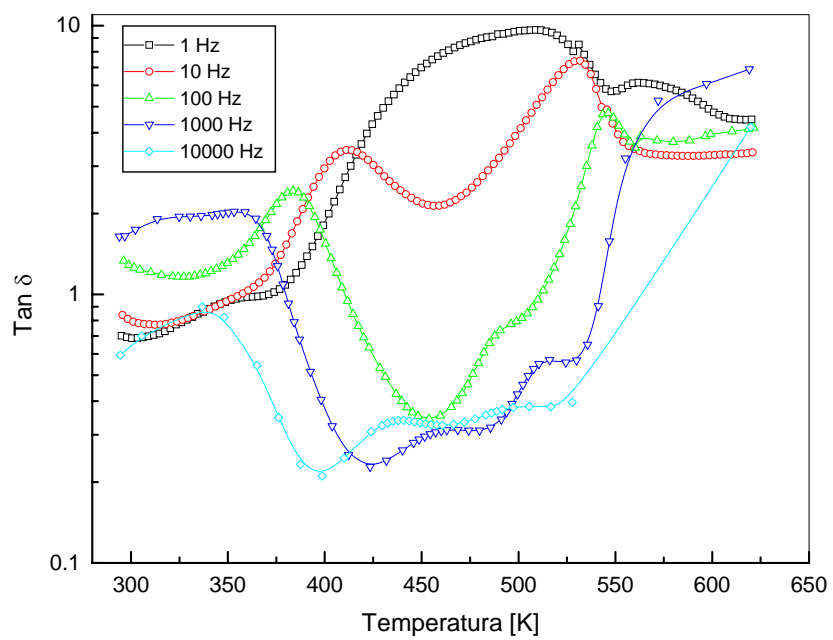
Sastav	E_a (eV) $T \leq 500$ K	E_a (eV) $T \geq 500$ K
ZnFe_2O_4	1.12 ± 0.02	1.76 ± 0.03
$\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.62 ± 0.03	0.92 ± 0.01
$\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.88 ± 0.01	1.32 ± 0.05
$\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.60 ± 0.03	0.81 ± 0.02

Na sobnoj temperaturi $\tan\delta$ ima male vrednosti (Slike 4.52.-4.56.) Sa povećanjem temperature ovaj parametar počinje blago da raste dok ne dostigne prvi lokalni maksimum (od 300–325 K za neodgrevani ZnFe_2O_4 , od 350–375 K za odgrevani ZnFe_2O_4 , od 350–400 K za uzorke cink ferita dopiranih indijumom pri frekvencijama većim od 100 Hz). Porast vrednosti se može pripisati mehanizmu tzv. međuslojne polarizacije koja se javlja zbog prisustva granica zrna a pošto je struktura materijala nanočestična to je granična površina veoma velika. Pomeranje pika odgrevanog uzorka u odnosu na neodgrevani uzorak ZnFe_2O_4 ka nešto višim temperaturama je verovatno zbog ukрупnjavanja zrna kao posledice zagrevanja i smanjenja dodirnih površina između njih.

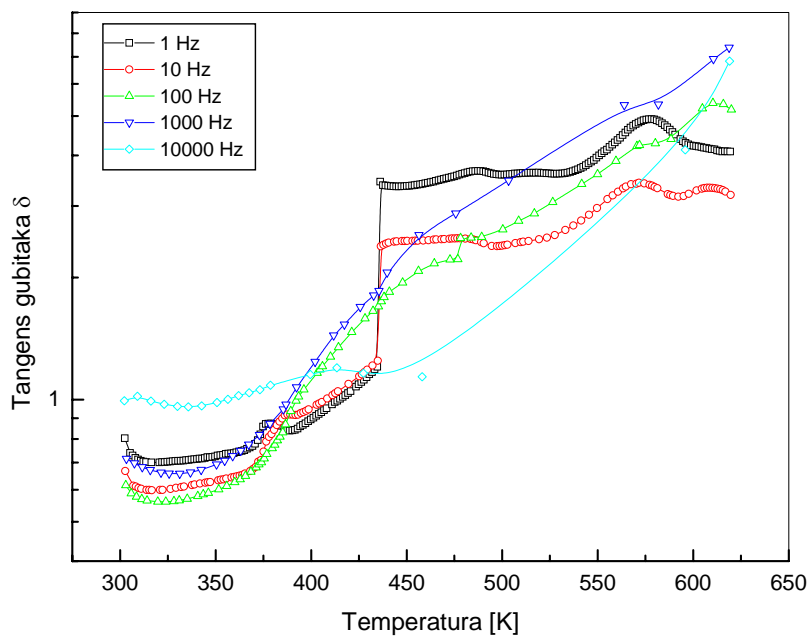
Daljim zagrevanjem rastu vrednosti merene veličine $\tan\delta$ sve do pojave novih maksimuma koji kod neodgrevanog ZnFe_2O_4 leže u intervalu temperatura od 550–575 K, dok se kod odgrevanog ZnFe_2O_4 , kao i kod uzoraka cink ferita dopiranih indijumom uočava takođe porast, ali ne i maksimum koji leži iznad 630 K što predstavlja krajnju temperaturu u zadatom intervalu merenja. Najverovatniji mehanizam koji dovodi do pojave maksimuma je dipolna polarizacija jer je za razliku od međuslojne potrebna viša temperatura kako bi došlo do njene aktivacije. Kod odgrevanog ZnFe_2O_4 je došlo kao što je već napomenuto do ukрупnjavanja zrna ali i do stabilisanja sistema te u merenom opsegu nema maksimuma koji bi se pripisao ovoj vrsti polarizacije.



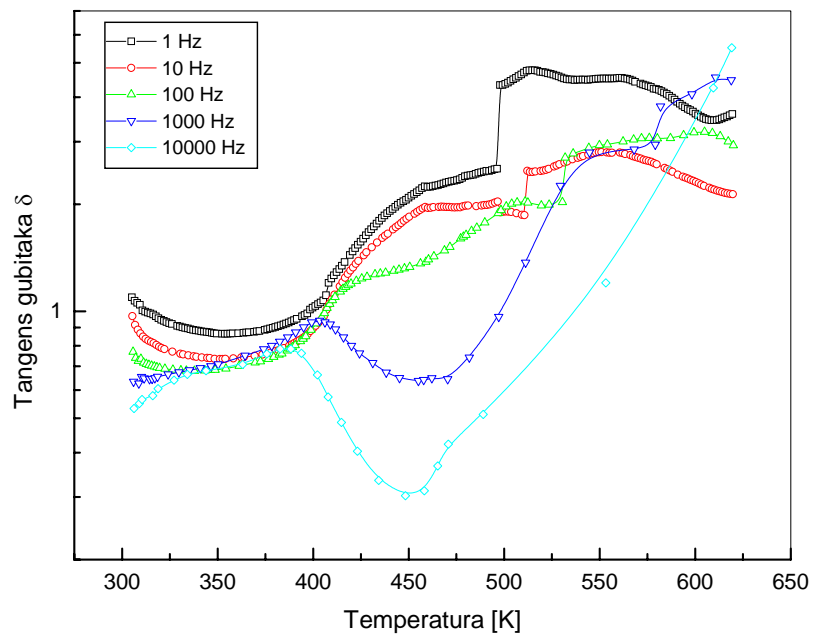
Slika 4.52. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog ZnFe_2O_4



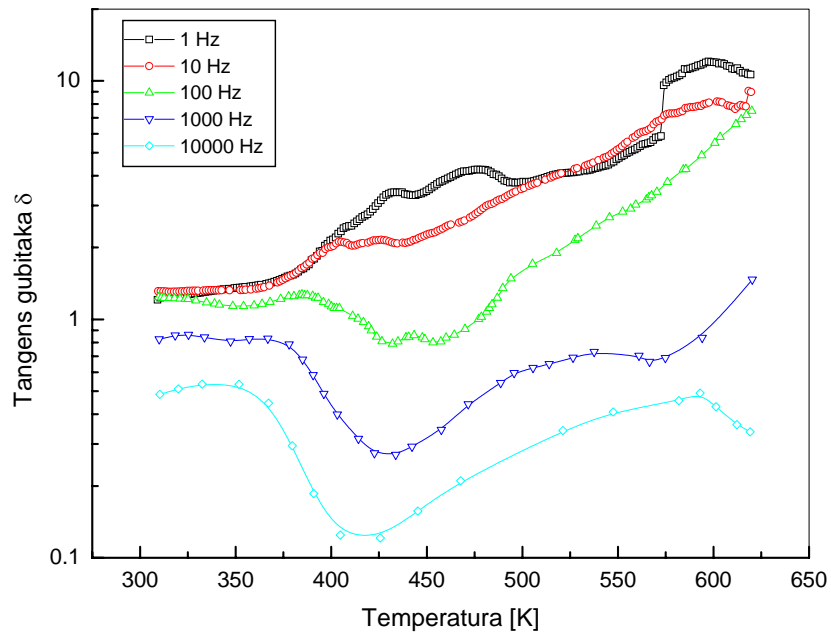
Slika 4.53. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka odgrevanog ZnFe_2O_4



Slika 4.54. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$



Slika 4.55. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$



Slika 4.56. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka neodgrevanog $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

5. MAGNETNE OSOBINE UZORAKA

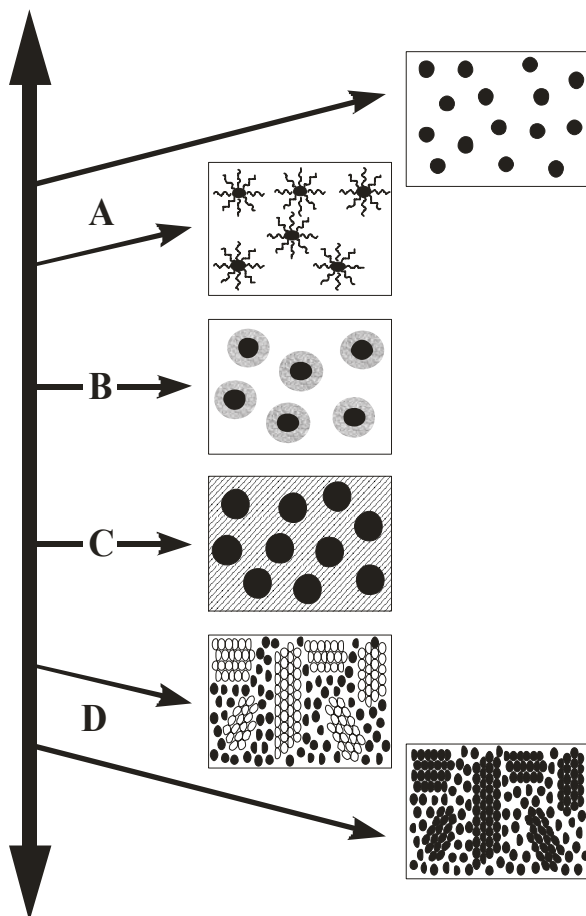
5.1. Magnetne osobine nanostrukturnih materijala

Usled postojanja evidentne veze nanostruktura–magnetne osobine pojavila se potreba za izvesnom klasifikacijom morfologije nanomaterijala. Sa ciljem barem delimičnog objašnjenja fizičkog mehanizma koji određuje magnetne osobine biće izložena jedna od mogućih klasifikacija [1]. Nanomaterijali se prema ovoj klasifikaciji dele na četiri tipa: A, B, C i D. Sistemi tipa A predstavljaju sisteme izolovanih čestica čiji je prečnik nanodimenzionog karaktera. Magnetne osobine ovih neinteragujućih sistema potiču isključivo od redukovane veličine komponenti pri čemu se ne uzimaju u obzir bilo kakvi doprinosi međučestičnih interakcija. Na drugoj strani, sistemi tipa D su balk materijali nanostrukturnog tipa u kojima značajan deo zapremine uzorka (preko 50 %) čine granice i dodirne površine zrna. Suprotno sistemima tipa A, magnetne osobine sistema tipa D su, pre svega, uslovljene međučestičnim interakcijama. Domet interakcije je takav da može obuhvatiti mnogo zrna i u najvećoj meri zavisi od karaktera granica zrna. Posledica dominantnog uticaja međučestične interakcije i granica zrna u sistemima tipa D je, da se kod njih postojeće teorije za polikristalne materijale pri objašnjenju magnetnih osobine ne mogu u potpunosti primeniti. *Slika 5.1.* šematski ilustruje četiri tipa magnetnih nanomaterijala polazeći od neinteragujućih čestica (tip A) u kojima je magnetizacija isključivo definisana efektom veličine, pa do fino-zrnastih nanostruktura, u kojima međučestične interakcije određuju magnetne osobine. Takođe, postoje podforme za oba navedena, granična tipa A i D. Materijal idealnog tipa A je onaj u kojem su čestice dovoljno razdvojene i međučestična interakcija se zanemaruje. Ferrofluidi u kojima površinski molekuli omogućavaju razdvajanje čestica su podforma tipa A. Materijali tipa D mogu biti jednofazni u kojima su i kristaliti i nekristalni deo istog hemijskog sastava, ili mogu biti višefazni sistemi (podforma D). Međuforme, uključuju ultrafine čestice sa "jezgro-omotač" ("core-shell") morfologijom (tip B) kao i nanokompozitne materijale koji se sastoje od dva različita materijala (tip C). Prisustvo omotača u sistemima tipa B, može onemogućiti interakciju tipa čestica-čestica, ali obično na račun dominantne interakcije između jezgra (tj. same čestice) i omotača. U većini slučajeva, omotači se formiraju tokom oksidacije i kao takvi mogu manifestovati neke magnetne osobine. Nanokompoziti (tip C) se sastoje od magnetnih čestica razmeštenih u matrici, a magnetna intarakcija je određena kako zapreminskim udelom magnetnih čestica tako i karakterom same matrice.

Jedna od osnovnih motivacija za sinteze i proučavanje nanomaterijala leži u dramatičnoj izmeni magnetnih osobina u poređenju sa balk materijalima istog sastava. Promene u magnetizaciji dešavaju se putem aktivacije preko energetske barijere. Svaki fizički mehanizam odgovoran za energetsku barijeru ima odgovarajući domet dejstva. Definisane dometa dejstva kristalne anizotropije l_K , primenjenog polja l_H i dužine magnetostatičkog dejstva l_S date su sledećim relacijama:

$$l_K = \sqrt{\frac{J}{K}}; \quad l_H = \sqrt{\frac{2J}{HM_S}}; \quad l_S = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_S^2}},$$

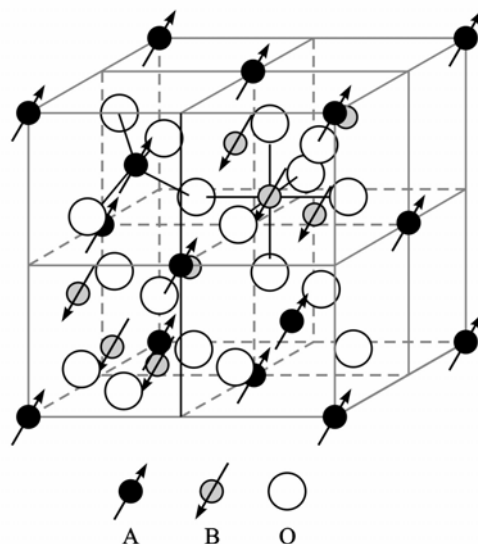
gde K označava konstantu anizotropije balk materijala, J izmensku interakciju, H jačina magnetnog polja, a M_S vrednost saturacione magnetizacije. Ako je prisutno više od jednog tipa energetskih barijera, magnetne osobine su određene najkraćom karakterističnom dužinom, odnosno najmanjom vrednošću dometa dejstva gore navedenih efekata. Vrednosti ovih parametara, na primer za nikel, pri jačini polja od 1 kOe na sobnoj temperaturi iznose $l_S \approx 8$ nm, $l_K \approx 45$ nm i $l_H \approx 19$ nm, pa su magnetne osobine, pre svega, posledica magnetostatičkog dejstva.



Slika 5.1. Šematski prikaz različitih tipova magnetnih nanostrukture. U materijale tipa-A ubrajaju se ultrafini čestični sistemi, sa međučestičnim rastojanjem dovoljno velikim da se zanemaruje međučestična interakcija. Ferofluidi u kojima su magnetne čestice okružene zaštitnim, površinskim slojem su podforma materijala A tipa. Materijali B tipa predstavljaju ultrafine čestice sa jezgo-omotač morfologijom. Nanokompoziti, tj. materijali C tipa se sastoje od malih magnetnih čestica "uglavljjenih" u matricu sličnog hemijskog sastava. Matrica može i ne mora biti magnetna po karakteru. Materijali D tipa se sastoje od malih kristalita dispergovani u nekristalnu matricu. Nanostruktura može biti dvofazna u kojoj se nanokristaliti razlikuju po fazi od matrice ili u idelanom slučaju kada su i matrica i nanokristaliti napravljeni od istog materijala.

Spinelni feriti opšte formule MFe_2O_4 ($M = Mg, Zn, Co, Ni, itd$) imaju feromagnetne osobine. Magnetni momenti katjona u A položaju jedan u odnosu na drugi su paralelno uređeni, kao i magnetni momenti katjona u B položaju. Između A i

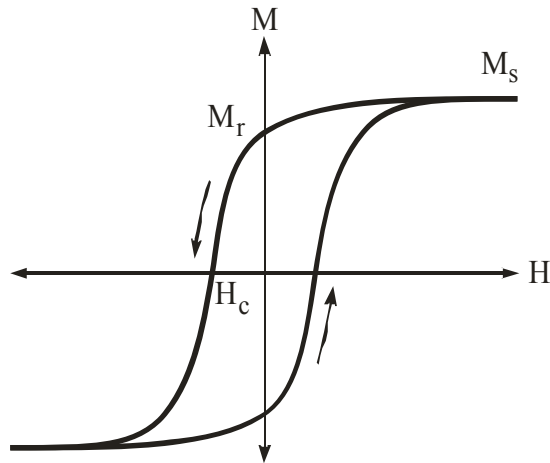
B pozicija usmerenost magnetnih momenata je antiparalelna, a kako je broj B pozicija dvostruko veći nego A pozicija ukupni magnetni moment spinova vodi ka feromagnetnom uređenju kristala (*Slika 5.2.*) Izbor metalnog katjona i raspodela jona između A i B pozicija može dovesti do sistema sa željenim magnetnim osobinama.



Slika 1.2. Šematski predstavljena jedinična ćelija i feromagnetno uređenje ferita spinelne strukture

Nanočestični spinelni feriti mogu biti dobijeni nekom od nabrojanih metoda sinteze nanomaterijala u poglavlju 2.1. U većini slučajeva željena veličina zrna se postiže nakon sinteze i to odgrevanjem na određenim temperaturama. Pokazalo se da temperatura odgrevanja, osim što utiče na veličinu zrna značajno utiče i na katjonsku raspodelu između A i B položaja kristalne rešetke [25]. Ukoliko se temperatura odgrevanja koristi u cilju kontrolisanja veličina zrna, direktna korelacija između efekta veličine zrna i magnetnog odgovora nije moguća bez informacije o katjonskoj (re)distribuciji. Da bi se uspostavila veza između magnetnih osobina i veličine zrna veoma je važno odabrati metod sinteze koji će odmah omogućiti kontrolu veličine dobijenih nanočestica, odnosno obezbediti uzanu distribuciju nanočestičnih veličina.

Uobičajeno mereni parametri histerezisne petlje dati su na *Slici 5.3.* U prisustvu dovoljno jakog magnetnog polja spinovi se uređuju duž polja. Maksimalna vrednost magnetizacije označena kao saturaciona M_S se dostiže kada su svi spinovi usmereni duž primenjenog polja. Ako jačina spoljašnjeg magnetnog polja opada, uređivanje spinova izostaje i magnetizacija opada. Za feromagnete karakteristično je postojanje zaostale magnetizacije M_r i bez prisustva polja ($H=0$). Vrednost odnosa zaostale (remanentne) i saturacione magnetizacije M_r/M_S se kreće između 0 i 1. Koercitivno polje označeno sa H_C predstavlja jačinu polja koje se mora primeniti u suprotnom smeru da bi magnetizacija uzorka imala nultu vrednost. Oblik histerezisne petlje je značajan kod praktične primene, posebno u uređajima za magnetni zapis, koji zahtevaju veliku remanentnu magnetizaciju, promenljivu koercitivnost i u idealnom slučaju kvadratnu histerezisnu petlju.



Slika 5.3. Parametri histerezisne petlje: saturaciona magnetizacija M_s , remanentna magnetizacija M_r i koercitivno polje H_c .

Većina materijala poseduju neki vid anizotropije koja utiče na ponašanje magnetizacije. Uobičajeni tipovi anizotropije su: (1) magnetnokristalna anizotropija, (2) anizotropija oblika, (3) anizotropija naprezanja i (4) površinska anizotropija. Dva najčešće prisutna tipa anizotropije kod nanostrukturnih materijala su: magnetnokristalna i anizotropija oblika. Anizotropija se često modelira kao jednoosna po karakteru i predstavlja u pojednostavljenom obliku:

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (5.1)$$

gde je K ukupna (zbirna) energija jedoosne anizotropije po jedinici zapremine, V zapremina nanočestice, a θ ugao između pravca magnetizacije i ose lake magnetizacije.

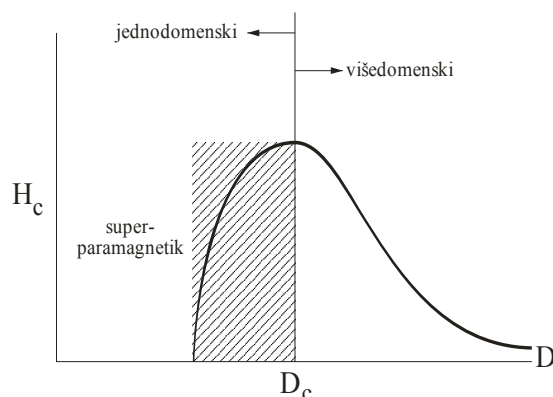
Magnetokristalna anizotropija energetski favorizuje usmeravanje magnetizacije duž specifičnog kristalografskog pravca, tj. predstavlja energetska barijeru koja onemogućava promenu pravca magnetizacija. Naime, rezultujući magnetni moment koji nastaje kao rezultat sabiranja (kuplovanja) spinskog i orbitalnog momenta usmeren je u tačno određenom pravcu. Pravac koji favorizuje magnetokristalna anizotropija naziva se osa lake magnetizacije i obično se poklapa sa pravcem jedne od kristalografskih osa. Sa usmeravanjem magnetizacije duž ose lake magnetizacije postiže se minimum potencijalne energije. Magnetokristalna anizotropija je karakteristika samog materijala i ne zavisi od oblika čestica. Koercitivnost je proporcionalna konstanti anizotropije, pa visoko-anizotropni materijali su atraktivni kandidati za primenu kada se zahtevaju materijali sa visokom vrednošću koercitivnosti.

Polikristalni uzorak u kojem ne postoji preferirana orijentacija zrna ne poseduje kristalnu anizotropiju. Za namagnetisane jednodomenske čestice sfernog oblika pravac magnetizacije u nultom polju poklapa se sa pravcem ose lake magnetizacije. Materijali čije čestice nisu sferno-simetričnog oblika mogu posedovati *anizotropiju oblika*. Pravac vektora magnetizacije u tom slučaju najviše zavisi od spoljašnjeg oblika čestice. U slučaju čestica cilindričnog oblika (jedna dimenzija je

izraženija u odnosu na ostale dve) vektor magnetizacije se, po pravilu, usmerava duž izraženijeg pravca.

Anizotropija naprezanja je rezultat kako spoljašnjih tako i unutrašnjih naprezanja (posledice brzog hlađenja), primene spoljašnjeg pritiska itd. Anizotropija može biti uzrokovana i hlađenjem u magnetnom polju, plastičnim deformacijama, i zračenjem, odnosno javlja se kod materijala sa izraženim naprezanjem kristalne rešetke.

Domenska struktura balk materijala nastaje kao rezultat postizanja stanja minimalne energije, pri čemu se energija sistema troši na stvaranje granica između domena. Unutar domena spinovi su usmereni duž jednog pravca. Formiranje domena uslovljeno je odnosom magnetostatičke energije i energije potrebne za formiranje granica između domena. Što je zapremina domena veća, veća je i magnetostatička energija. Energija potrebna za formiranje granica proporcionalna je površini domena. Sa smanjenjem dimenzije uzorka smanjuju se vrednosti obe energije. Ako smanjenje dimenzija čestica (prečnik čestice) vodi ka kritičnoj vrednosti dimenzije D_c formiranje domenskih zidova nije više energetski povoljno (smanjenjem zapremine smanjuje se magnetostatička energija pa i energija za formiranje granica) i čestice postaju *jednodomenske*. Promene u magnetizaciji ne dešavaju se više putem pomeranja granica domena i umesto toga zahteva se koherentna (usmerena) rotacija spinova, što rezultira velikom vrednošću koercitivnosti. Ako dimenzija čestica i dalje opada, ispod vrednosti kritičnog radijusa koji odgovara jednodomenskoj strukturi, rotacija spinova je, pre svega, uslovljena termičkim fluktuacijama i sistem pokazuje *superparamagnetno* ponašanje. Vrednost efektivnog magnetnog momenta koji se dobije iz temperaturske zavisnosti magnetizacije (ili susceptibilnosti) nanomaterijala mnogo je veća od vrednosti magnetnog momenta atoma (jona) u uzorku, pa je onda ovakvo ponašanje sistema označeno kao superparamagnetno. Egzistenciju jednodomenskih čestica teoretski su predvideli Frenkel (Frenkel) i Dorfman (Dorfman) [131]. Dimenzije čestica sa značajnom anizotropijom oblika koje odgovaraju jednodomenskoj strukturi su, po pravilu, mnogo veće nego kod sfernih antipoda.



Slika 5.4. Kvalitativni prikaz ponašanja koercitivnosti u ultrafinim čestičnim sistemima sa promenom veličine čestice.

Vreme za koje magnetizacija sistema ostaje u određenom stanju je važno ne samo zbog praktične primene nego i zbog izučavanja fundamentalnog mehanizma

premagnetisavanja [132, 133]. Promena magnetizacije sa vremenom bilo kog magnetnog sistema uopšteno se može opisati kao

$$\frac{dM(t)}{dt} = -\frac{M(t) - M(t = \infty)}{\tau} \quad (5.2)$$

gde je $M(t = \infty)$ magnetizacija koja se dostiže u polju za vreme koje je mnogo duže od vremena relaksacije τ . Vreme relaksacije je dato u sledećem obliku:

$$\tau^{-1} = f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5.3)$$

U relaciji (5.3) ΔE označava vrednost energetske barijere, i u slučaju sistema sa jednoosnom anizotropijom (magnetni moment usled kristalne anizotropije je orijentisan u pravcu ose lake magnetizacije) jednak je proizvodu konstante anizotropije i zapremine*, a k predstavlja Bolcmanovu konstantnu. Parametar f_0 se uzima kao konstanta veličina reda 10^9 s^{-1} , ali zapravo zavisi od jačine primenjenog polja, zapremine same čestice i vrednosti konstante anizotropije. Iako neki eksperimentalni rezultati [134, 135] sugerišu da vrednost ove konstante iznosi $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$, poznavanje stvarne vrednosti f_0 nije neophodno, jer je vreme relaksacije, pre svega, uslovljeno eksponencijalnim argumentom. Kako τ u velikoj meri zavisi od dimenzije čestice (kao $\exp(d^3)$), uzimajući neke uobičajene vrednosti za ostale parametre u jednačini (5.3) ($f_0 = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $K = 10^6 \text{ erg/cm}^3$, i $T = 300 \text{ K}$, pri $H=0$), vreme relaksacije čestica dimenzije 11,4 nm iznosiće 0,1 s. Ako bi npr. dimenzija čestica iznosila 14,6 nm, vrednost vremena relaksacije τ bi se drastično uvećala i iznosila bi 10^8 s . Na osnovu jednačine (5.3) može se, takođe, zaključiti da što je anizotropija uzorka veća, veće je i vreme relaksacije, kao i da vreme relaksacije opada pri porastu temperature.

Najjednostavnije rešenje jednačine (5.2) je ono kada sve komponente magnetnog sistema imaju isto vreme relaksacije. Međutim, u realnim sistemima ovakvo ponašanje se ne zapaža, zbog postojanja raspodele energetske barijere. Raspodela energetske barijere se javlja usled varijacija u dimanzijama čestica, anizotropije i nehomogenosti strukture. Postojanje raspodele energetske barijere za posledicu ima postojanje raspodele vremena relaksacije. Ako je funkcija raspodele energetske barijere približno konstantna, magnetizacija sistema opada logaritamski:

$$M(t) = M(t = 0) - S \ln(t) \quad (5.4)$$

gde magnetna viskoznost S sadrži informaciju o raspodeli energetske barijere. Ako funkcija raspodele nije konstantna zapažaju su odstupanja od logaritamskog ponašanja [136–141]. Uska raspodela energetske barijere vodi ka odstupanju od $\ln(t)$ ponašanja, dok se za sisteme sa širom raspodelom energetske barijere ponašanje magnetizacije sa vremenom dosta dobro opisuje relacijom (5.4). Ako je poznat oblik raspodele energetske barijere veličina S se može analitički izračunati. Ova veličina se može izračunati i iz raspodele zapremine čestica [142, 143], konstanti anizotropije [144] i preko osa anizotropije [145].

* U nultom magnetnom polju energija čestice $E = KV \sin^2 \theta$ ima minimume pri $\theta = 0$ i $\theta = \pi$ koji su razdvojeni energetsom barijerom veličine KV . Pri temperaturama većim od apsolutne nule postoji verovatnoća prelaska barijere na račun termičke energije u tzv. relaksacionim procesima.

Nil (Nèel)* je teoretski pokazao da za čestice malih dimenzija, zbog prisustva termičkih fluktuacija koje sprečavaju postojanje stabilne magnetizacije, vrednost H_c se približava nuli. Ako se u jednačini (5.3) proizvoljno uzme vreme relaksacije $\tau = 100$ s, a $f_0 = 10^9$ s⁻¹ onda je:

$$\Delta E_{crit} = \ln(\tau f_0) kT = 25kT \quad (5.5)$$

Za čestice sa jednoosnom anizotropijom $\Delta E = KV$ (pri nultom magnetnom polju, tj. $H = 0$), uslov za pojavu superparamagnetizma postaje:

$$KV = 25kT \quad (5.6)$$

Može se ponovo zaključiti da zbog prisustva eksponencijalnog argumenta poznavanje tačne vrednosti f_0 nije neophodno. Ako je f_0 reda veličine 10^{12} s⁻¹ kriterijum za pojavu superparamagnetizma postaje $KV = 32kT$.

Za vreme merenja u trajanju od 100 s, čestice sa $\Delta E > \Delta E_{crit}$ su blokirane, tj. u toku merenja se ne detektuje relaksacioni proces. Temperatura blokiranja T_B se onda može definisati kao:

$$T_B = \frac{\Delta E}{25k} \quad (5.7a)$$

Može se zaključiti da ukoliko je vreme trajanja merenja mnogo manje od vremena relaksacije ($t \ll \tau$), ukupna energija jednodomenskih čestica mnogo je veća od termičke energije $\Delta E \gg kT$, pa se promene magnetizacije (susceptibilnosti) ne mogu detektovati u toku merenja na datoj temperaturi. Sistem je blokiran u jednom od dva minimuma energije i može se odblokirati primenom spoljašnjeg magnetnog polja (histerezisna petlja postoji). Ako je vreme eksperimentalnog merenja mnogo veće od vremena relaksacije ($t \gg \tau$), ukupna energija čestica mnogo je manja od termičke energije $\Delta E \ll kT$, pa pri merenju u nultom magnetnom polju usled čestih promena pravca srednja vrednost magnetizacije iznosi nula. Sistem se ponaša kao paramagnetik (bez histerezisne petlje) ali postoji odgovarajuća magnetizacija saturacije (magnetni momenti svih čestica usmereni su paralelno). Temperatura na kojoj dolazi do prelaza između ova dva ekstremna slučaja označava temperaturu blokiranja:

$$T_B = \frac{KV}{k \ln(t \cdot f_0)} \quad (5.7b)$$

Treba istaći da ovako definisana temperatura blokiranja podrazumeva da je vreme merenja jednako vremenu relaksacije ($t = \tau$).

Temperatura blokiranja u superparamagnetnom sistemu opada sa porastom polja, proporcionalna je sa $H^{2/3}$ pri velikim magnetnim poljima, odnosno sa H^2 pri slabim poljima. Kriva koja opisuje zavisnost magnetizacije od temperature, pokazuje maksimum zakrivljenosti na temperaturi blokiranja T_B . Iznad ove temperature čestice se slobodno uređuju u primenjenom polju. Ovo stanje sistema naziva se superparamagnetno, zbog toga što se sistem ponaša slično paramagnetnom balk materijalu, ali sa mnogo većom vrednošću orbitalnog momenta. Magnetizacija sistema čestica M koja važi za voluminozne paramagnetne materijale a može opisati i

* Verovatnoću prelaska barijere na račun termičke energije u tzv. relaksacionim procesima prvi je proučavao Nil [138] još 1948 godine, a potom i Braun (Brown) [146].

ponašanje jednodomenskih feromagnetnih čestica bez izražene kristalne anizotropije u polju jačine H na temperaturama daleko nižim od Kirijeve data je Lanžvenovom (Langevin) funkcijom:

$$\frac{M}{\mu} = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H}, \quad (5.8)$$

gde je μ magnetni moment čestice. U slabim poljima ($\mu H \ll kT$) magnetizacija se ponaša kao $\frac{\mu H}{3kT}$, a u jakim poljima ($\mu H \gg kT$) kao $1 - \frac{kT}{\mu H}$. Ako postoji raspodela

veliĉine čestica, početna susceptibilnost uslovljena je česticama većih dimenzija, a saturaciona vrednost magnetizacije, česticama malih dimenzija. Eksperimentalni kriterijum za pojavu superparamagnetizma su: (1) kriva magnetizacije ne manifestuje histerezisnu petlju, (2) krive magnetizacije na različitim temperaturama $M\left(\frac{H}{T}\right)$ se

superponiraju [147–149]. Odstupanje od superpozicije može proizaći iz postojanja široke raspodele veliĉine čestica, zatim od izmene spontane magnetizacije čestica sa temperaturom i od postojanja anizotropije. Takođe, magnetna merenja supeparamagnetnih čestica mogu biti iskorišćena za određivanje raspodele veliĉine zrna, i to u slučajevima kada se zanemaruje meĉuĉestiĉna interakcija*.

Energija sistema neinteragujućih čestica u spoljašnjem magnetnom polju, u opštem slučaju, sadrži član koji se odnosi na magnetnu anizotropiju (koja određuje pravac preferirane orijentacije magnetnog momenta) i Zemanovu (Zeeman) energiju (koja predstavlja energiju interakcije između magnetnog momenta i spoljašnjeg polja). Prethodno razmatranje procesa relaksacije se odnosilo na slučaj kada su interakcije između čestica zanemarljivo male. Ako se meĉuĉestiĉne interakcije ne mogu zanemariti, ponašanje sistema ne može se u potpunosti objasniti u okviru Nil-Braunove teorije.

Od primarnog znaĉaja je dipol–dipol interakcija jer je uvek prisutna kod magnetnih nanoĉestiĉnih sistema. Ova interakcija je dugodometnog tipa i u osnovi anizotropna. Dipolna interakcija može favorizovati feromagnetno, antiferomagnetno ureĉenje magnetnih momenata kao i njihovu slučajnu orijentaciju. Za superparamagnetne čestice interakcija izmene ili drugi oblici interakcije se obično zanemaruju, pa je dipolna interakcija jedina relevantna meĉuĉestiĉna interakcija.

Osnovni tipovi magnetne interakcije koji preovladavaju kod nanoĉestiĉnih sistema su pored dipol–dipol inetrakcije, intaracije izmene (putem tunel efekta kod čestica koje se nalaze na rastojanjima nekoliko nanometara ili između čestica u direktnom kontaktu), RKKY[†] interakcija (prisutna kod nanoĉestiĉnih materijala gde su i matrica i dispergovane nanoĉestice metalnog tipa) i superizmenska interakcija (prisutna kod nanoĉestiĉnih materijala ĉija je matrica izolator) [150–153].

* Čestice datih dimenzija opisuju se Lanžvenovom funkcijom, integraleći ovu funkciju po veliĉinama čestica dobija se ukupna magnetizacija. Predpostavljajući oblik raspodele veliĉina zrna, iz krive koja opisuje zavisnost magnetizacije o primenjenom polju, može se izračunati usrednjena veliĉina zrna.

[†] Rudeman Kittel [150], Kasuya [151], Yosida [152]

Prvi pokušaj uvođenja međučestične interakcije u Nil–Braunovu teoriju izveden je od strane Štrikman-Volfarta (Shtrikmann-Wohlfarth (SW)). SW teorija razvijena je za opis ponašanja ansambla jednodomenskih neinteragujućih čestica sa jednoosnom anizotropijom [159], pri čemu se proučava uticaj različitih tipova anizotropije na magnetne osobine, pre svega, na koercitivnost i remanenciju. Koristeći aproksimaciju slabog polja, dobili su tzv. Fogel–Fulherov (Vogel-Fulcher) zakon gde je relaksaciono vreme sistema slabointeragujućih čestica dato sa [154]:

$$\tau_0 = f_0^{-1} \exp\left(\frac{E}{k(T-T_0)}\right), \quad (5.9)$$

gde je T_0 mera efekta međučestične interakcije i vrednost ove temperature je proporcionalna srednjem kvadratu jačine dipolnog polja. E predstavlja ukupnu energiju čestica.

Dorman (Dormann) i drugi [155] su predložili model u kojem su računali energiju interakcije pojedinačne čestice sa svakom od susednih. Ukupan doprinos interakcije na veličinu energetske barijere dobija se sumiranjem pojedinačnih doprinosa. Pri slabim interakcijama energetska barijera zavisi od magnetostatičkog efekta i anizotropije površine, a vreme relaksacije od veličine čestice, međučestičnog rastojanja i broja suseda. Za zanemarljivo male ili veoma jake interakcije njihov model se poklapa sa Ni–Braunovom teorijom superparamagnetizma. Za značajno prisutne interakcije ovaj model predviđa porast relaksacionog vremena i temperature blokiranja sa povećanjem jačine dipolnih interakcija.

U modelu Morupa i Tronka (Mørupa–Tronck) [156] temperatura blokiranja opada sa porastom interakcije za slabo interagujuće sisteme, što je i potvrđeno rezultatima Mesbauerove (Mössbauer) spektroskopije kod nanočestičnog γ -Fe₂O₃. Ovo je dovelo do kontraverze u radovima [157, 158]. Kontradikciju rezultata Morup [159] objašnjava da pri jakim interakcijama dolazi do prelaza iz superparamagnetnog u kolektivno stanje koje pokazuje osobine stanja spinskog stakla. Temperatura prelaza se označava kao temperatura zamrzavanja i raste sa porastom interakcije. Takođe, u radu [160] je pokazano da postojanje jake anizotropije (slaba interakcija) implicira opadanje temperature blokiranja sa povećanjem interakcije dok u slučaju slabe anizotropije (jaka interakcija) temperatura blokiranja raste sa porastom interakcije.

5.2. Merenje magnetnih osobina ispitivanih uzoraka

Merenje magnetne susceptibilnosti uzoraka dobijenih mehanohemijom izvršeno je na Institutu za nuklearne nauke "Vinča" na mernom uređaju MPMS XL-5 SQUID magnetometru (Superconducting Quantum Interference Device – strujno-naponski senzor magnetnog fluksa). Preciznost pri merenju magnetnog fluksa ovim uređajem je ispod 10^{-14} T [161]. Merenja magnetne susceptibilnosti uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze, izvršena su na Institutu za nauku o materijalima u Atini (Institute of Materials Science – IMS, NCRS Demokritos Athens), takođe na SQUID magnetometru čija je preciznost merenja 10^{-7} emu.

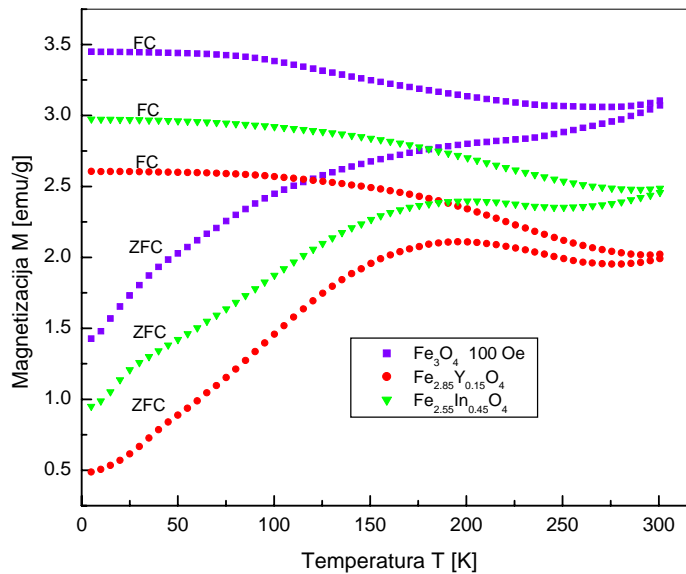
ZFC (zero-field-cooled) krive magnetizacije su dobijene nakon hlađenja u nultom magnetnom polju, u intervalu od 2–300 K za uzorke dobijene mehanohemijom, odnosno u intervalu od 5–300 K za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze. Magnetizacija nakon hlađenja u magnetnom polju tj. u FC režimu (field-cooled) merena je u istom temperaturskom intervalu, pri jačini polja $H = 100 \text{ Oe}$. Za uzorak $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ izvršeno je i merenje magnetizacije u ZFC i FC režimu za jačinu spoljašnjeg polja $H = 2 \text{ kOe}$.

Rezultujući magnetni moment nanočestica u nultom magnetnom polju usmeren je u pravcu ose lake magnetizacije, i jednak je nuli zbog slučajne orijentacije nanočestica (treba naglasiti da u okviru svake čestice postoji magnetno uređenje). U ZFC režimu rezultujući magnetni moment čestice ne menja pravac u odnosu na osu lake magnetizacije. Nakon uključanja spoljašnjeg polja, na temperaturama reda nekoliko K, deo čestica se orijentiše u pravcu tog polja, pa rezultujuća magnetizacija viže nije jednaka nuli. Pri porastu temperature, pri datoj jačini polja, rezultujući magnetni moment raste sve do temperature maksimuma – T_{max} . Ova temperatura označava se kao temperatura blokiranja – T_B ako se radi o prelazu iz superparamagnetnog u blokirano stanje, ili temperatura zamrzavanja – T_{coll} ako se radi o prelazu iz superparamagnetnog u stanje spinskog stakla ili superferomagnetno stanje (kolektivno stanje [162]). Iznad T_{max} magnetizacija uzorka opada sa porastom temperature.

Postojanje energetske barijere magnetne anizotropije odgovorno je za blokiranje (zamrzavanje) magnetnog momenta čestica u pravcu ose lake magnetizacije. Na temperaturama reda nekoliko K termička energija čestica nije dovoljna za savladavanje ove energetske barijere. Sa porastom temperature raste i termička energija čestica, pa raste i broj onih čestica čija je termička energija dovoljna za deblokiranje (odmrzavanje) magnetnih momenata i njihovo usmeravanje duž primenjenog polja. Rezultat ovog procesa je povećanje ukupne magnetizacije uzorka. Temperatura pri kojoj su svi magnetni momenti čestica deblokirani (odmrznuti) je označena kao T_{max} . Na T_{max} magnetizacija ima maksimalnu vrednost i sve čestice se nalaze u superparamagnetnom stanju.

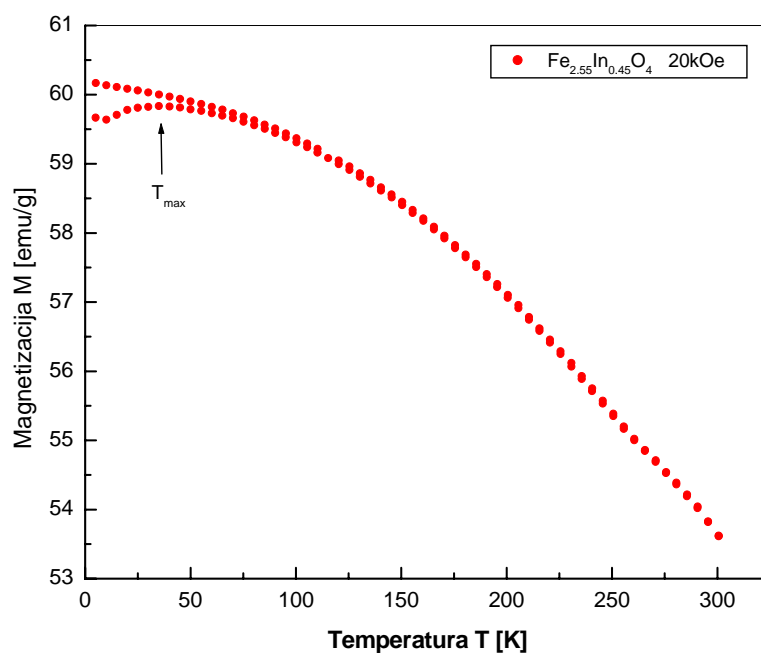
Ponašanje nanočestičnog materijala iznad T_{max} se opisuje u skladu sa Kirijevim (Curie) zakonom. Unutar nanočestica i dalje postoji magnetno uređenje, ali se čestice ponašaju kao paramagnetni atomi sa ogromnim magnetnim momentom. Eksperimentalna potvrda postojanje magnetnog momenta iznad T_{max} data je u [163, 164].

Krive magnetizacije u FC režimu dobijene su merenjem magnetizacije pri zagrevanju, prethodno ohlađenog uzorka u magnetnom polju. Na sobnoj temperaturi u prisustvu spoljašnjeg polja, magnetni momenti čestica su u izvesnoj meri usmereni u pravcu tog polja. Pri hlađenju uzorka u magnetnom polju, magnetni momenti se sve više uređuju u pravcu polja, što rezultira porastom magnetizacije uzorka čak i iznad temperature blokiranja. U opštem slučaju FC krive magnetizacije mogu pokazivati ili trend konstantnog opadanja ili pri nekoj temperaturi mogu dostići maksimalnu vrednost. Trend konstantnog opadanja FC krive magnetizacije karakteristika je sistema neinteragujućih čestica bez naprezanja [165]. Pojava maksimuma na FC krivoj magnetizacije može se pripisati prisustvu međučestične interakcije (dipol-dipol, ili izmenske interakcije) [166].

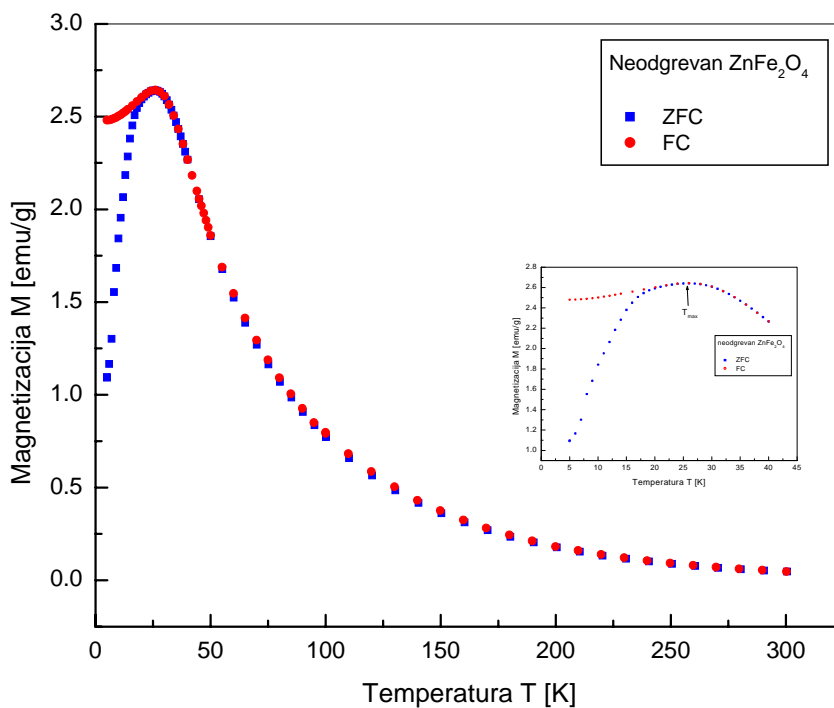


Slika 5.5. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 100 O \ddot{e} za uzorke Fe₃O₄, Fe_{2.55}In_{0.45}O₄ i Fe_{2.85}Y_{0.15}O₄.

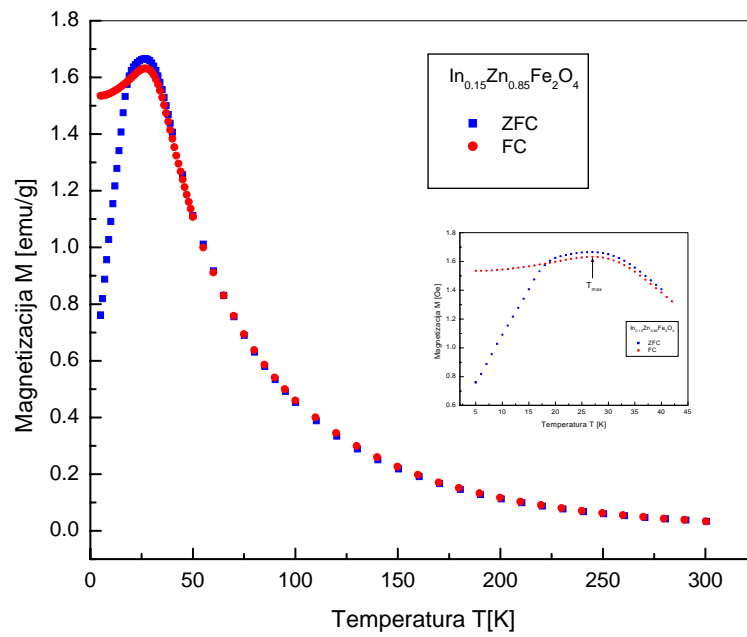
Na slikama 5.5.-5.10. prikazane su temperaturne zavisnosti ZFC i FC krive magnetizacije u magnetnom polju jačine $H = 100$ O \ddot{e} . Na Slici 5.5. za uzorke sastava: Fe₃O₄, Fe_{2.55}In_{0.45}O₄ i Fe_{2.85}Y_{0.15}O₄ vidi se da je razlika između vrednosti magnetizacije dobijene u ZFC i FC režimu velika. Pri magnetnom polju jačine $H = 20$ kO \ddot{e} za uzorak sastava Fe_{2.55}In_{0.45}O₄ ova razlika je značajno smanjena (slika 5.6.). Naime, ireverzibilnost krivih ZFC i FC režima nastaje kada spoljašnje magnetno polje nadjača magnetnu anizotropiju uzorka [167]. Ako je anizotropija uzorka izražena, jačina spoljašnjeg magnetnog polja za njeno savladavanje može da iznosi od nekoliko kO \ddot{e} do nekoliko desetina kO \ddot{e} [167–169]. Ova pojava se objašnjava jezgro–omotač morfologijom nanočestica [167]. Obzirom da je vrednost anizotropije usled veličine zrna, dobijena FullProf analizom Fe_{2.55}In_{0.45}O₄ i Fe_{2.85}Y_{0.15}O₄ značajna za ove uzorke, moglo se i očekivati da se ireverzibilnost krivih ZFC i FC režima neće zapaziti pri poljima manjim od reda veličine kOe.



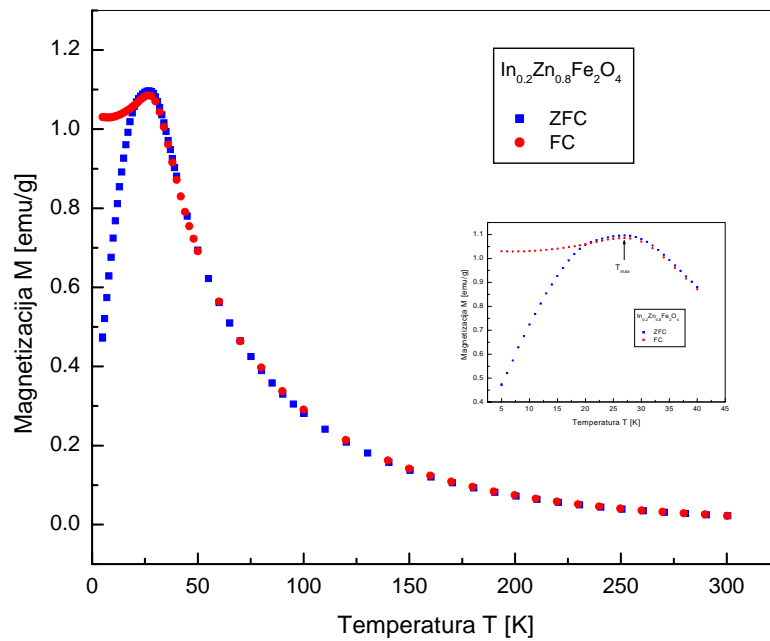
Slika 5.6. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 20 kOe za uzorak $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$.



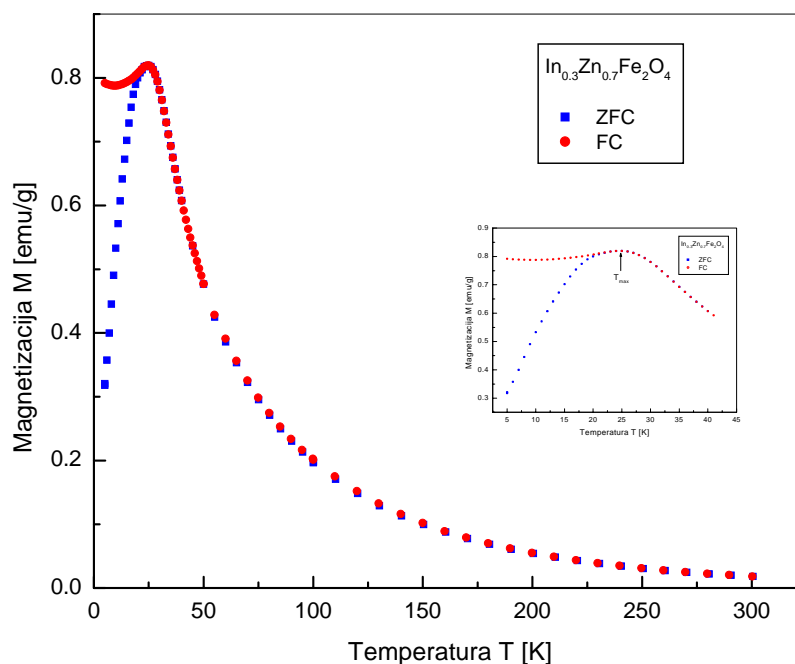
Slika 5.7. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 100 Oe za neodgrevani ZnFe_2O_4 .



Slika 5.8. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 100 Oë za $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Slika 5.9. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 100 Oë za $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Slika 5.10. Temperaturna zavisnost ZFC magnetizacije i FC magnetizacije u magnetnom polju jačine 100 Oë za $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$.

Sa Slika 5.7.–5.10. se vidi da se iznad neke temperature ZFC i FC krive magnetizacije poklapaju. Temperatura na kojoj se ZFC i FC krive magnetizacije spajaju označava se kao temperatura ireverzibilnosti T_{ir}^* ($T_{ir} \geq T_{max}$). Obično je ona približno jednaka temperaturi blokiranja T_B (temperaturi zamrzavanja T_{coll}) ili nešto viša. Razlika između ove dve temperature može poticati od doprinosa većih čestica ukupnoj magnetizaciji uzorka, koje su na višim temperatura deblokirane.

Razdvajanje ZFC i FC krivih magnetizacije i pojava maksimuma na ZFC krivoj magnetizacije karakteristično je za prelaze iz superparamagnetnog u blokirano stanje ali i za prelaze iz superparamagnetnog u kolektivno stanje.

Veličina čestice značajno utiče na magnetne osobine nanočestičnih materijala. Veće čestice poseduju veću energiju anizotropije, a samim tim i višu temperaturu blokiranja (zamrzavanja) [170–172]. Prema [173], energija anizotropije raste sa povećanjem veličine čestice, što za posledicu ima porast temperature maksimuma ZFC krive. Kod čestica reda veličine nanometra odnos površina/zapremina je značajno uvećan, pa je najveći deo atoma (50–70%) smešten na površini. Za uzorke u kojima je veličine čestice nekoliko nanometara, veliki deo spinova na površini, zbog prekinutih veza i narušene simetrije, imaće nelinearnu konfiguraciju u odnosu na jezgro (core). Odnosno, jači je uticaj magnetno uređenog jezgra čestica u odnosu na magnetno neuređen omotač (tanak sloj na površini čestica). Ovo za posledicu ima porast ukupnog magnetnog momenta jednodomske čestice [174]. Ako je veći magnetni moment čestice, veća je energija anizotropije a samim tim i temperatura

* Temperatura ireverzibilnosti definiše se kao temperatura pri kojoj je odnos $(M_{FC} - M_{ZFC}) / M_{ZFC}$ manji od 1%.

(T_{\max}) na kojoj je ukupna energija čestica dovoljna za savladavanje energetske barijere magnetne anizotropije. U *Tabeli 5.1.* date su vrednosti temperature blokiranja T_B za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze.

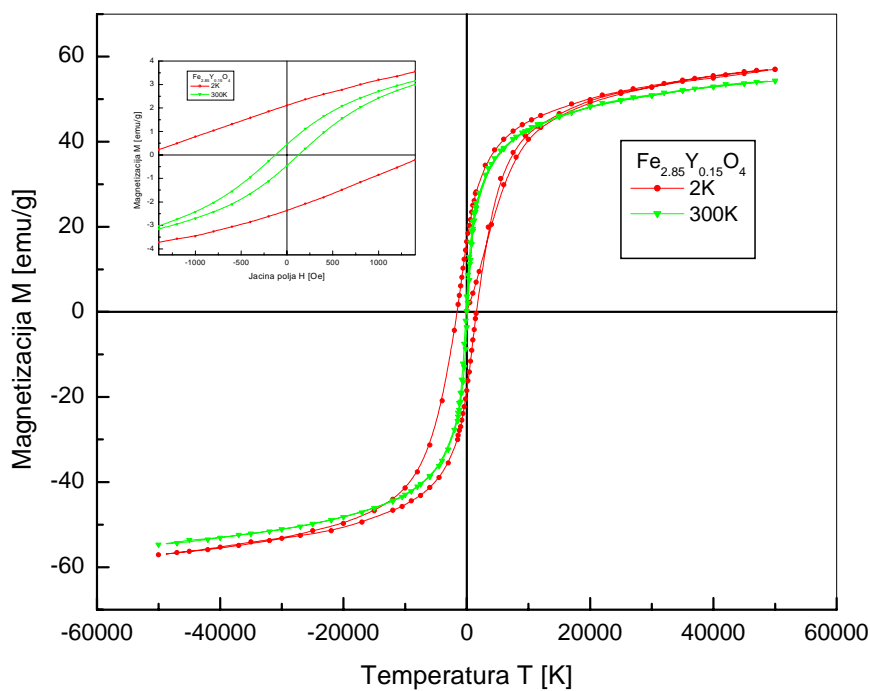
Tabela 5.1. Dobijene vrednosti temperature maksimuma T_{\max} pri jačini polja $H=100$ Oë.

Sastav	T_{\max} [K]
$ZnFe_2O_4$	26
$In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	27
$In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	26.9
$In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$	24.8

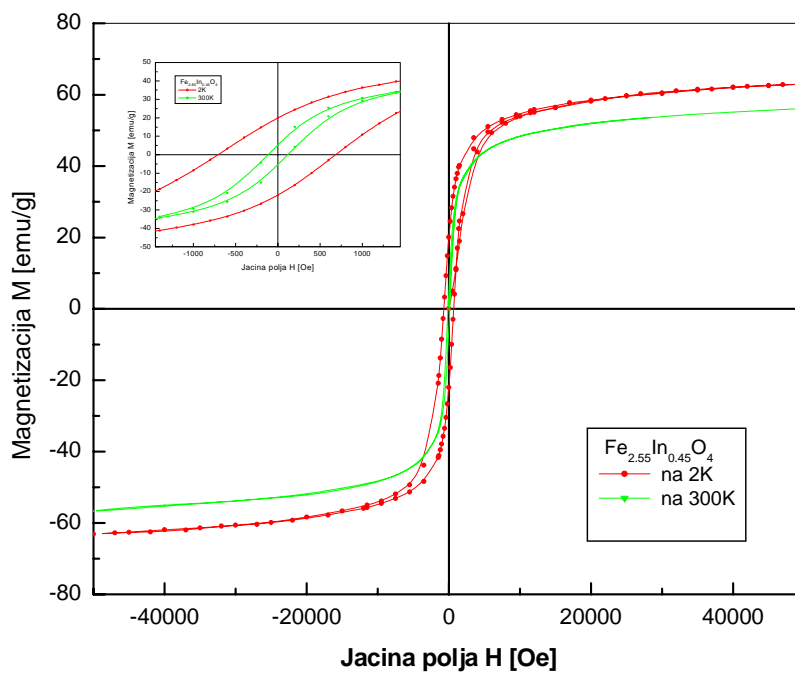
Može se zaključiti da povećanje sadržaja indijuma u cink feritu neznatno utiče na promenu temperature T_{\max} . Veličina kristalita dobijena analizom podataka iz difrakcije X-zraka iznosi 2.1 nm, 3 nm, 2.4 nm i 2 nm za $ZnFe_2O_4$, $In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ i $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ respektivno. Lako se da zaključiti da najviša vrednost temperature T_{\max} odgovara uzorku sa najvećom veličinom kristalita.

Magnetne osobine uslovljene su spinskim magnetnim momentom nesparenih 3d elektrona metala prelazne grupe, koji se vezuju superizmenskom interakcijom preko kiseonikovih jona. Jačina ove kratkodometne interakcije opada sa porastom rastojanja između magnetnih jona, kao i sa smanjenjem ugla između M–O–M veze sa 180° na 90° . Poznato je, da interakcija izmene A–O–B (J_{AB}) mnogo jača nego B–O–B (J_{AB}) i A–O–A (J_{AA}) interakcija. Magnetni joni na tetraedarskim i oktaedarskim mestima mogu se posmatrati kao feromagnetno uređeni (paralelna orijentacija spinova) unutar svake podrešetke – A i B, i antiferomagnetno uređeni (antiparalelna orijentacija spinova) između podrešetaka. Za sisteme u kojima su u jednoj ili u obe podrešetke nasumice raspoređeni magnetni joni, različiti vidovi interakcije izmene (prethodno navedene) mogu dovesti do antiferomagnetnog uređenja, feromagnetnog uređenja, stanja spinskog stakla ili neuređenih faza. Eksperimentalni rezultati dobijeni na spinelnim feritima potvrđuju ovaku bogatu varijaciju magnetnog uređenja koje se menja od klasičnog feromagnetnog uređenja do stanja spinskog stakla [175].

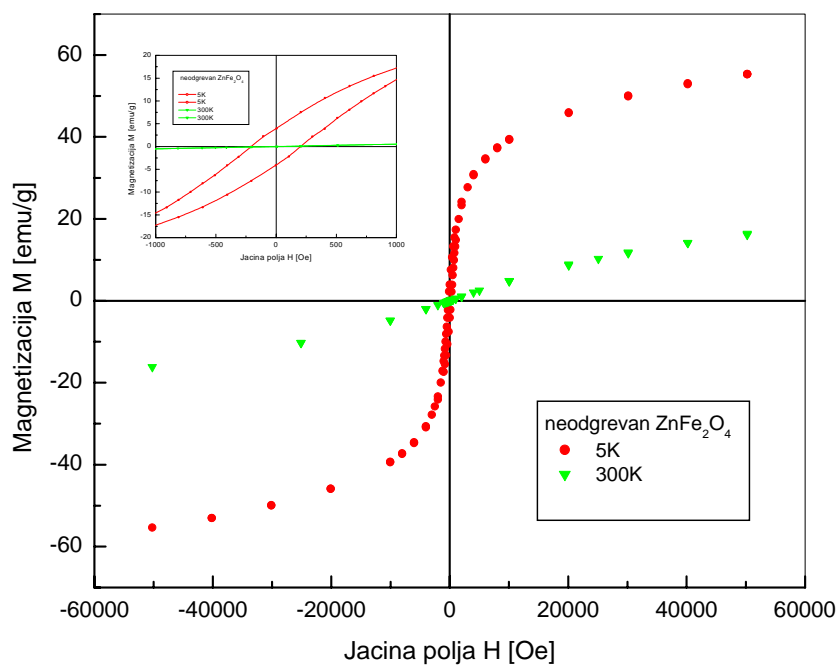
Histerezisne petlje snimljene su u FC režimu na temperaturama 2 K i 300 K za uzorke dobijene mehanohemijom, odnosno na temperaturama 5 K i 300 K za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze. Uzorci dobijeni mehanohemijom su hladeni u magnetnom polju jačine 50 kOë do 2 K, merenje je zatim izvršeno menjajući magnetno polje od 50 kOë do -50 kOë, i obrtnuto. Procedura merenja kod uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze, bila je slična, s tim što su uzorci hladeni u magnetnom polju jačine 60 kOë do temperature 5 K. Dobijene histerezisne petlje prikazane su na *slikama 5.11.–5.16.* Može se uočiti da $M(H)$ krive ne pokazuju saturaciju u prisustvu jakog magnetnog polja. Ova pojava se može objasniti činjenicom da je anizotropija polja veća od magnetnokristalne anizotropije ili anizotropije oblika koje su uobičajeno prisutne kod materijala nanočestičnog karaktera. Izostanak saturacije histerezisne petlje čak i pri jačem polju ($H = 50$ kOë), indicira prisustvo tvrde magnetne komponente koja je u vezi sa neuređenim spinovima površine čestice [174, 176].



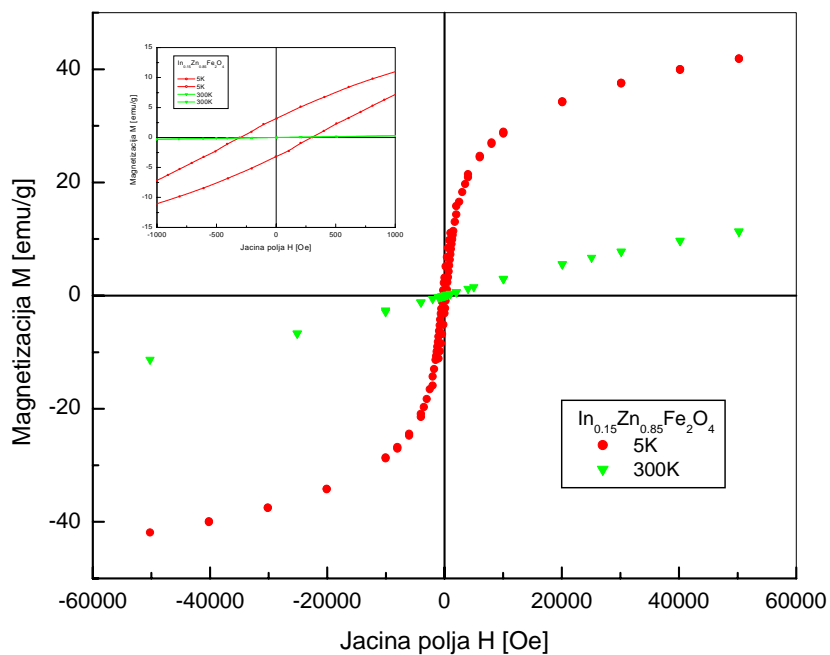
Slika 5.11. Histerezisne petlje uzorka $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ na temperaturama 2 K i 300 K.



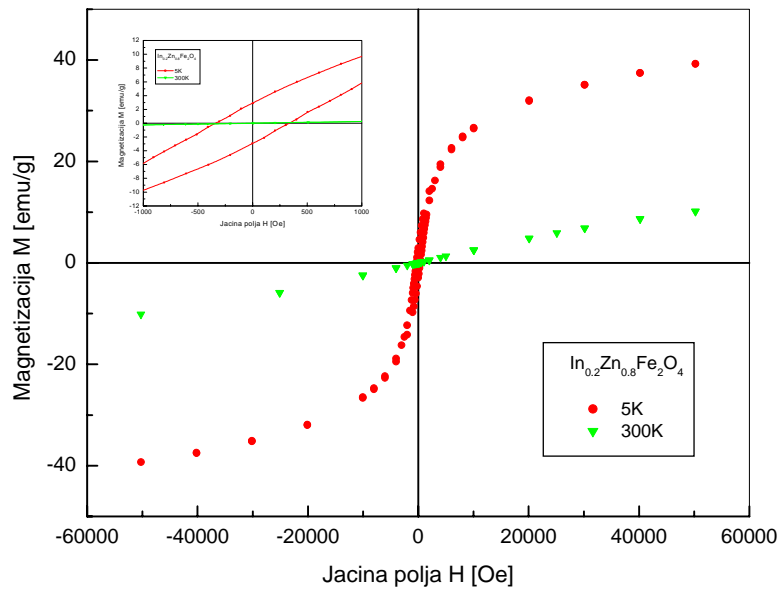
Slika 5.12. Histerezisne petlje uzorka $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ na temperaturama 2 K i 300 K.



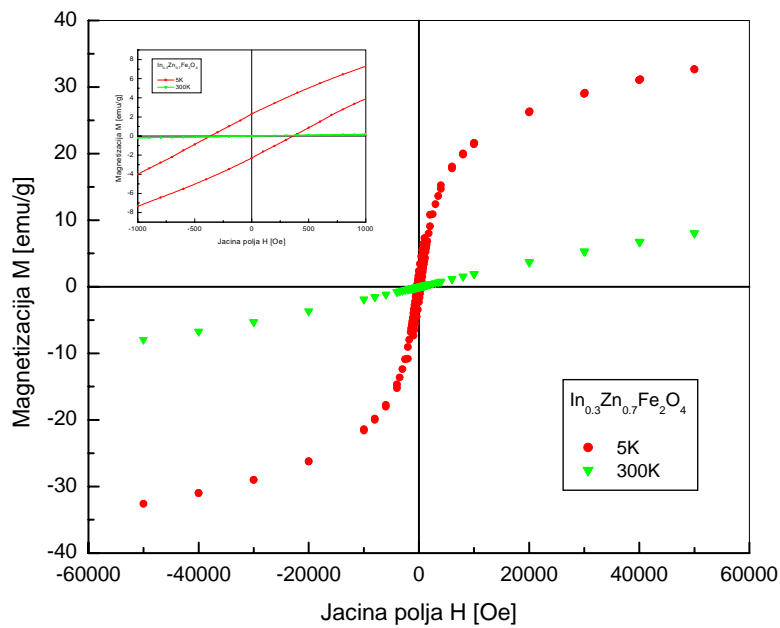
Slika 5.13. Histerzisne petlje uzorka ZnFe_2O_4 na temperaturama 5 K i 300 K.



Slika 5.14. Histerzisne petlje uzorka $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperaturama 5 K i 300 K



Slika 5.15. Histerezisne petlje uzorka $In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ na temperaturama 5 K i 300 K



Slika 5.16. Histerezisne petlje uzorka $In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ na temperaturama 5 K i 300 K

Saturaciona magnetizacija na temperaturama 2 K, odnosno 5 K, dobijena je ekstrapolacijom zavisnosti $M(H)$, pri jačini magnetnog polja $H \geq 20 kOe$. Funkcionalna zavisnost dobijene krive imala je u opštem slučaju oblik:

$$\frac{1}{M} = a + \frac{b}{H}$$
, gde su a i b parametri fita. Uzimajući u obzir da vrednost saturaciona vrednost magnetizacije odgovara slučaju kada je $\frac{1}{H} = 0$ iz prethodne jednačine

određene su vrednosti $M = M_S$. U Tabeli 5.2. pored vrednosti saturacione magnetizacije za ispitivane uzorke, date su i vrednosti remanentne magnetizacije M_R i vrednosti koercitivnog polja H_C .

Tabela 5.2. Vrednosti saturacione magnetizacije M_S , remanentne magnetizacije M_R i koercitivnog polja H_C pri $T=5K$ odnosno, pri $2K$ za uzorke $In_{0.45}Fe_{2.55}O_4$ i $Y_{0.15}Fe_{2.85}O_4$.

Sastav	m [g]	M_S [emu/g]	M_R [emu/g]	H_C [Oë]
$ZnFe_2O_4$	0.1110	80.44	4.00	208.8
$In_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	0.1157	64.50	3.11	300
$In_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	0.1130	59.79	2.89	340
$In_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$	0.1137	68.18	2.30	360
$In_{0.45}Fe_{2.55}O_4$	0.1764	70.92	20.00	710
$Y_{0.15}Fe_{2.85}O_4$	0.1280	69.40	16.40	1550

Cink ferit u formi balka poseduje normalnu spinelnu strukturu, gde su Zn^{2+} joni smešteni na A–mestima a Fe^{3+} joni na B–mestima. On je feromagnetan ispod 10K, i paramagnetan iznad ove temperature. Oblik dobijene histerezisna petlje nanočestičnog uzorka, na temperaturi 5 K i 300 K pokazuje da je došlo do izmene rasporeda katjona na A– i B– mestima, odnosno do delimične inverzije strukture spinelnog tipa. Rezultati analize podataka iz difrakcije X–zraka su to i potvrdili. Vrednost okupacionog parametra N (dobijena u okviru *FullProf* analize) Fe^{3+} jona na tetraedarskom A mestu iznosi 0.178, odnosno oko 70 % ovih mesta je zauzeto od strane jona gvožđa. Ova činjenica se odražava na izmensku interakciju tipa $A-B$ između Fe^{3+} jona (smeštenih na tetraedarska i oktaedarska mesta) i dovodi do ferimagnetnog uređenja. Eksperimentalni rezultati u nekoliko radova potvrdili su prisustvo Fe^{3+} jona na tetraedarskim mestima i prisustvo Zn^{2+} na oktaedarskim mestima [177, 178]. Nesaturisana magnetizacija potvrđuje superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica [179].

Vrednost saturacione magnetizacije nanočestičnog $ZnFe_2O_4$ ($d=10$ nm) od 88 emu/g dobijena Gilleo metodom [180] u radu [175], koristeći pretpostavku da su joni gvožđa u valentnom stanju Fe^{3+} , i da su raspoređeni na oba: A i B mesta, u saglasnosti je sa vrednošću koja je dobijena u našim merenjima. Pokazalo se da se vrednosti saturacione magnetizacije za nanočestični cink–ferita može nalaziti u intervalu od 12 do 88 emu/g, zavisno od metoda sinteze [175].

Magnetizacija M pokazuje skoro linearnu zavisnost o polju H pri $H>3$ kOë, tj. $M = M_0 + \chi H$, gde je M_0 ekstrapolisana vrednost magnetizacije pri nultom magnetnom polju. Korišćenjem prethodnog izraza za ukupnu magnetizaciju uzorka u magnetnom polju, i ekstrapolacijom histerezisne krive do preseka tačke ($M_0, 0$) pri kojoj je vrednost magnetnog polja nula, dobijene su vrednosti magnetne susceptibilnosti uzoraka χ u jakom magnetnom polju (Tabela 5.3.).

Tabela 5.3. Vrednosti početne magnetizacije M_0 i magnetne susceptibilnosti χ pri magnetnim poljima jačine $H > 20$ k Oe

Sastav	M_0 [emu/g]	χ [emu/(g·Oe)]
ZnFe ₂ O ₄ (5 K)	40.26	$3.02 \cdot 10^{-4}$
In _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄ (5 K)	29.49	$2.58 \cdot 10^{-4}$
In _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄ (5 K)	26.74	$2.58 \cdot 10^{-4}$
In _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄ (5 K)	22.39	$2.07 \cdot 10^{-4}$
In _{0.45} Fe _{2.55} O ₄ (2 K)	54.84	$1.82 \cdot 10^{-4}$
Y _{0.15} Fe _{2.85} O ₄ (2 K)	46.55	$2.18 \cdot 10^{-4}$

Koristeći metod razvijen od strane Šantrela i drugih (Chantrell et al.) [181], za slabointeragujuće sisteme (prvobitno razvijen za ferofluide), iz histerezisne petlje na sobnoj temperaturi, izračunata je usrednjena veličina čestica za svaki uzorak. Kao što je već navedeno relacija (5.8) predstavlja analitički izraz za magnetizaciju jednodomenskih čestica u superparamagnetnom stanju. Ponašanje krive magnetizacija sistema u superparamagnetnoj fazi se opisuje Lanžvenovom funkcijom:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}; \quad x = \frac{\mu \cdot H}{kT} = \frac{M_{SB} \cdot V \cdot H}{kT} \quad (5.10)$$

gde je μ magnetni moment čestice ($\mu = M_{SB} \cdot V$; M_{SB} – vrednost saturacione magnetizacije balka, V –zapremina čestice) i H – primenjeno polje. Vrednost saturacione magnetizacije ferofluida istog sastava kao balk materijala jednaka je $M_S = \varepsilon M_{SB}$, gde je ε udeo zapremine čestica u ukupnoj zapremini balk uzorka. Ako se pretpostavi da su čestice sfernog oblika i jednakih dimenzija, zapremina čestica se može predstaviti kao $V = \frac{\pi \cdot D^3}{6}$. U realnim sistemima čestice poseduju prečnike različitih velična, pa se parametar D (prečnik čestice) reprezentuje nekom funkcijom distribucije. Za sisteme nanočestičnog karaktera, pokazalo se da log–normalna raspodela najbolje opisuje raspodelu veličinu čestica [182]:

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_y \cdot y} \exp\left(-\frac{(\ln y)^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right), \quad (5.11)$$

gde su: $y = \frac{D}{D_V}$ (D_V je usrednjeni prečnik čestica) i σ_y standardna devijacija.

Magnetizacija sistema se onda dobije kao suma doprinosa pojedinačnih čestica različitih prečnika, otežana funkcijom distribucije:

$$M = M_S \int_0^{\infty} L \cdot f(y) dy \quad (5.12)$$

Rešavanjem integrala (5.12), koristeći izraz za Lanžvenovu funkciju u aproksimaciji jakih ($L = 1 - \frac{1}{x}$) i slabih ($L = x = \frac{\mu \cdot H}{kT}$) magnetnih polja, i uz uslov normiranja

funkcije raspodele $\int_0^{\infty} f(y) dy = 1$; dobije se izraz za usrednjenu veličinu zrna:

$$D_V = \left[\frac{18 \cdot kT}{\pi M_{SB}} \cdot \sqrt{\frac{\chi_i}{3 \cdot M_S} \cdot \frac{1}{H_0}} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (5.13)$$

gde su: M_{SB} vrednost saturacione magnetizacije balk uzorka na sobnoj temperaturi, χ_i vrednost početne susceptibilnosti, M_S vrednost saturacione magnetizacije uzorka, $\frac{1}{H_0}$ vrednost dobijena presekom krive $M\left(\frac{1}{H}\right)$ pri vrednosti $M = 0$. U Tabeli 5.4.

date su vrednosti veličina: χ_i , M_S i $\frac{1}{H_0}$ dobijene iz histerezisnih petlji i vrednosti M_{SB} preuzetih iz literature.

Tabela 5.4. Vrednosti saturacione magnetizacije M_{SB} balka, saturacione magnetizacije M_S ispitivanog uzorka, jačine magnetnog polja pri nultoj magnetizaciji uzorka H_0 i početne vrednosti magnetne susceptibilnosti χ_i .

Sastav	M_{SB} [emu]	M_S [emu]	H_0 [Oë]	χ_i [emu/(Oë)]
ZnFe ₂ O ₄	420 [183]	2.22	200	$4.34 \cdot 10^{-5}$
In _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	420 [183]	1.74	8	$2.9 \cdot 10^{-5}$
In _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	420 [183]	1.01	9	$2.83 \cdot 10^{-5}$
In _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄	420 [183]	1.02	40	$2.11 \cdot 10^{-5}$
In _{0.45} Fe _{2.55} O ₄	480 [184]	7.69	117	$4.11 \cdot 10^{-3}$
Y _{0.15} Fe _{2.85} O ₄	480 [184]	7.04	130	$1.64 \cdot 10^{-3}$

Izračunate vrednosti veličine zrna korišćenjem jednačine (5.13) i veličine kristalita dobijene analizom podataka iz difrakcije X-zraka date su u Tabeli 5.5. Za uzorke sastava cink-ferita, i cink-ferita dopiranog indijumom u različitom procentu, zapaženo je dobro slaganje veličine kristalita dobijenih različitim metodama. Ova činjenica implicira da je u ovim sistemima međučestična interakcija gotovo zanemarena. Kod uzorka sastava In_{0.45}Fe_{2.55}O₄ i Y_{0.15}Fe_{2.85}O₄ razlika u veličini kristalita dobijena iz histerezisne petlje i ona koja je dobijena iz *FullProf* podataka je značajna, pa je očigledno da se u ovim sistemima ne može zanemariti prisustvo međučestične interakcije.

Tabela 5.5. Izračunate vrednosti veličine zrna korišćenjem jednačine (5.13) i veličine kristalita dobijene analizom podataka iz difrakcije X–zraka.

Sastav	D_V [nm]	D_V [nm]
ZnFe ₂ O ₄	2.17	2.10 (FullProf)
In _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	3.60	3.00 (Šerer.jedn.)
In _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	3.86	2.40 (Šerer.jedn.)
In _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄	2.86	2.00 (Šerer.jedn.)
In _{0.45} Fe _{2.55} O ₄	3.94	18.40 (FullProf)
Y _{0.15} Fe _{2.85} O ₄	3.37	6.80 (FullProf)

Rezultati merenja $M(H)$ zavisnosti na temperaturi $T = 300$ K iskorištena su i za procenu vrednosti magnetnih momenata ispitivanih uzoraka. Na ovoj temperaturi ispitivani sistemi se nalaze u superamagnetnoj fazi, tj. svaka čestica se ponaša kao jednodomenska, odnosno svaka čestica, nezavisno, doprinosi ukupnom magnetnom momentu uzorka. Vrednost magnetnog momenta čestice - μ , dobijena je preko vrednosti saturacione magnetizacije M_S na 300 K (zanemaruju se međučestična dejstva) , koja se zatim deli sa ukupnim brojem molekula u uzorku N ($\mu_{molekula} = \frac{M_S}{N}$), i množi sa osam (broj molekula u elementarnoj rešetki spinela je osam $\mu_{elem.res} = \mu_{molekula} \cdot 8$). Broj elementarnih rešetki u zrnju $N_{elem.res.}$, se dobije kada se izračuna odnos zapremine zrna (uz pretpostavku da su zrna sfernog oblika) i zapremine elementarne rešetke. Vrednost magnetnog momenta čestice se onda dobije kao: $\mu = N_{elem.res.} \cdot \mu_{elem.res.}$. Dobijene vrednosti date su u Tabelama 5.6. i 5.7.

Tabela 5.6. Vrednosti magnetnih momenata elementarne rešetke i čestica uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze

Sastav	ZnFe ₂ O ₄	In _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	In _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	In _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄
$\mu_{elem.res.}$ [μ_B]	7.1	5.5	3.3	3.4
μ [μ_B]	49	126	39	24

Tabela 5.7. Vrednosti magnetnih momenata elementarne rešetke i čestica uzoraka dobijenih mehanohemijским postupkom

Sastav	Fe _{2.85} Y _{0.15} O ₄	Fe _{2.55} In _{0.45} O ₄
$\mu_{elem.res.}$ [μ_B]	15.3	20.9
$\mu \cdot 10^3$ [μ_B]	4.2	112

Niže vrednosti magnetnog momenta nanočestičnih materijala u odnosu na balk uzorke istog sastava uočene su u nizu radova [185–189]. Jedno od prihvaćenih objašnjenja pojave smanjenja vrednosti M_S , a samim tim i nižih vrednosti magnetnih momenata nanočestičnih materijala dao je Berkovic (Berkowitz) [190], koji je predložio strukturu tipa jezgro–omotač (magnetno neaktivni površinski sloj). Magnetno neuređeni omotač zapravo čine površinski (paramagnetni) spinovi. Nedavno je predloženo da ukošavanje površinskih spinova, kao posledica međučestične interakcije podrešetaka dovodi do magnetnog neuređenja na površini

čestica [167]. Eksperimentalna potvrda modela ukošavanja spinova data je u rezultatima Mesbauerove spektroskopije i neutronske difrakcije [185, 191–193].

Vrednosti magnetnog momenta elementarne rešetke uzoraka, dobijenih taloženjem iz tečne faze, značajno su niže od vrednosti magnetnog momenta elementarne rešetke uzoraka dobijenih mehanohemijom. Ovakav rezultat se i očekivao, s obzirom na činjenicu da se kod uzoraka sastava $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ međučestična interakcija ne može zanemariti.

6. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja su bile magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita sa spinelnom strukturom. Nanočestični feriti dobijeni su mehanohemijским tretmanom i taloženjem iz tečne faze.

Mehanohemijским tretmanom dobijeni su uzorci opšte formule: $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ gde je **Me**: **Y** ili **In**, odnosno uzorci sastava:

- Fe_3O_4
- $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$
- $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$

Uzorci opšte formule: $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ gde je **Me**: **Y** ili **In**, odnosno:

- ZnFe_2O_4
- $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- $\text{In}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- $\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

dobijeni su metodom taloženja iz tečne faze.

Difrakcioni snimci su pokazali da dobijeni uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa spinelnom strukturom. Svi ispitivani uzorci su monofazni osim uzorka Fe_3O_4 kod kog je utvrđeno postojanje druge faze, označene kao maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, u iznosu oko 14%. Analizom podataka difrakcije X-zraka, korišćenjem Fullprof-programskog paketa pokazano je da:

- uvođenje metalnih jona itrijuma i indijuma u sastav magnetita i cink ferita prouzrokuje promenu parametra elementarne ćelije, i promenu dužine katjon-anjon veze (prva koordinaciona sfera) na tetraedarskim i oktaedarskim pozicijama (*Tabele* 3.1.; 3.2. i 3.5.)
- utajnjavanjem parametra N određena je distribucija katjona u tetraedarskim 8a (A) pozicijama i oktaedarskim 16d (B) pozicijama. Uočena je delimično inverzna distribucija katjona, kao i da:
 - katjoni indijuma In^{3+} zauzimaju obe: (A) i (B) pozicije
 - katjoni itrijuma Y^{3+} zauzimaju isključivo (B) pozicije
 - katjoni cinka Zn^{2+} zauzimaju obe: (A) i (B) pozicije.

Ovakvo razmeštanje katjona u ispitivanim nanomaterijalima razlikuje se od katjonske distribucije voluminiziranih materijala istog sastava, za koje se pokazalo da joni In^{3+} i Zn^{2+} preferiraju tetraedarske pozicije. Takođe je uočeno da prilikom odgrevanja uzorka ZnFe_2O_4 na $500\text{ }^\circ\text{C}$ udeo cinka u oktaedarskom položaju opada sa 35,6 %, kod neodgrevanog uzorka, na 12,6 % kod odgrevanog uzorka (misli se na atomski procenat). Slično ponašanje tj. povećanje udela jona cinka na tetraedarskom mestu uočeno je i kod uzorka $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, gde je za oko 50 % vrednost

okupacionog parametra jona cinka na tetraedarskom mestu veći kod odgrevanog nego kod neodgrevanog uzorka.

- izračunate usrednjene veličine kristalita se kreću od 2 nm (ZnFe_2O_4 ; $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) do 18.4 nm ($\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$). Osim toga, ustanovljeno je da su veličine kristalita uzoraka dobijenih mehanohemijским tretmanom veće od veličina kristalita uzoraka dobijenih metodom taloženja iz tečne faze.
- anizotropija širine linije usled veličine kristalita značajna je za uzorke dobijene mehanohemijским postupkom. Anizotropija širine difrakcione linije usled naprezanja je mala za sve ispitivane uzorke.

Metodom elektronske mikroskopije potvrđen je nanočestični karakter ispitivanih materijala, a uočene veličine čestica (pretežno sfernog oblika) su u saglasnosti sa izračunatim vrednostima veličine kristalita dobijene iz mikrostrukturalne analize podataka difrakcije X-zraka.

Ispitivanja električnih osobina pokazala su da:

- dielektrična propustljivost opada a provodljivost svih uzoraka raste sa porastom frekvencije. Ovakvo ponašanje je objašnjeno Kopsovim modelom u kojem se struktura materijala tretira kao dvoslojna. Jedan sloj čine zrna i predstavljaju provodan sloj, a drugi sačinjavaju granice zrna i predstavljaju slabo provodan sloj. Zrna poseduju malu dielektričnu konstantu i imaju dominantnu ulogu pri visokim frekvencijama, a granice zrna čija je uloga dominantna na niskim frekvencijama imaju visoku dielektričnu konstantu.
- ponašanje provodljivosti, uzrokovano preskočnim mehanizmom, se može opisati zakonom $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$, gde eksponent n predstavlja meru odstupanja od idealnog Debajevog tipa relaksacionog procesa. Izračunate vrednosti eksponenta n uzoraka (od 0.41 do 0.61) odgovaraju polarizaciji međuslojnog tipa.
- kod uzoraka sastava $\text{Fe}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_4$ i $\text{Fe}_{2.55}\text{In}_{0.45}\text{O}_4$ iznad 10^4 Hz uočena je pojava i orijentacione polarizacije.
- veće vrednosti provodljivosti poseduju uzorci kod kojih je veći broj raspoloživih $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jona na oktaedarskom mestu.
- provodljivost odgrevanih u odnosu na neodgrevane uzorke istog sastava je veća, što je objašnjeno preko veće vrednosti okupacionog parametra jona gvožđa na oktaedarskom mestu.
- u intervalu frekvencija od 100 Hz do 100 kHz, vrednost provodljivosti uzoraka dobijenih mehanohemijским tretmanom je gotovo ne izmenjena. Takođe je uočeno da je ona za oko dva reda veličine veća u odnosu na provodljivost uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze. Ovakvo ponašanje je posledica kontaminacije uzoraka gvoždem usled korišćenja čeličnih kugli tokom procesa mlevenja.

- ponašanje parametara koji karakteriše gubitke, odnosno tangens gubitaka, kod cink ferita i cink ferita dopiranog itrijumom je takvo da pri porastu frekvencije prvo opada. Pri frekvencijama iznad 100 Hz raste, a maksimalne vrednosti se zapažaju od 1 kHz do 10 kHz. Položaj maksimuma se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja. Na višim temperaturama zagrevanja termičko kretanje je izraženije, pa se maksimumi javljaju na nižim frekvencijama. Frekvencije maksimuma $\tan\delta$ odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju. Kod cink ferita dopiranog indijumom ($\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i $\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) maksimalne vrednosti uočavaju se pri frekvencijama oko 10 kHz (dipolna polarizacija).
- na temperaturama većim od 500 K (za uzorke cink ferita dopiranog indijumom iza 450 K) broj nosilaca naelektrisanja povećava se eksponencijalno i prouzrokuje međuslojnu polarizaciju većih razmera, što dovodi do naglog povećanja dielektrične konstante. Takođe provodljivost lagano raste sa temperaturom do 350 K, zatim opada, i iznad 500 K (za uzorke cink ferita dopiranog indijumom iznad 450 K) naglo raste. Povećanje provodljivosti sa povećanjem temperature može se objasniti sa povećanjem driftovske pokretljivosti temperaturno aktiviranih elektrona prema preskočnom modelu. Sa porastom temperature intenzivirana je izmena elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona na oktaedarskim mestima. Ovo ide u prilog tvrdnji Ivaučija koji je naglasio da se proces dielektrične polarizacije u feritima odvija preko mehanizma sličnom provodnom procesu.
- povećanje provodljivosti na nižim temperaturama je objašnjeno prisustvom nečistoća koje postoje na granicama zrna. Doprinos u provodnom mehanizmu na temperaturama manjim od 350 K pre svega potiče od granice zrna, dok sama zrna imaju presudnu ulogu na visokim temperaturama. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom prema kojoj granice zrna imaju nisku provodnost (visoku otpornost) a zrna visoku provodnost (nisku otpornost).
- uvođenje indijuma u sastav cink ferita smanjuje energiju aktivacije, međutim nije uočena tendencija da se pri uvećanju sadržaja indijuma vrednost aktivacione energije smanjuje.
- promena u nagibu krive provodljivosti za neodgrevani i odgrevani uzorak istog sastava povezana je sa pojavom nastanka vakancija tokom procesa sinterovanja.

Magnetne osobine ispitivanih uzoraka proučavane su na osnovu merenja zavisnosti magnetizacije od temperature i od jačine magnetnog polja. Krive magnetizacije dobijene su nakon hlađenja van magnetnog polja (ZFC režim) i nakon hlađenja u magnetnom polju (FC režim). Uočeno je da magnetne osobine značajno zavise od metoda sinteze, mikrostrukturnih osobina ispitivanih uzoraka, kao i da:

- u magnetnom polju jačine 100 Oe značajna je razlika između vrednosti magnetizacije dobijene u ZFC i FC režimu uzoraka sastava $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$. Vrednost anizotropije usled veličine zrna je izražena, pa je potrebno veće spoljašnje magnetno polje (20 kOe) za njeno

savladavanje da bi se uočila ireverzibilnost krivih ZFC i FC režima. Ova pojava objašnjena je jezgro–omotač morfologijom nanočestica.

- uzorci sa većom veličinom zrna poseduju veću energiju anizotropije, a samim tim i višu temperaturu blokiranja (zamrzavanja) T_{max} .
- histerezisne petlje ne pokazuju saturaciju u prisustvu jakog magnetnog polja, što implicira da je anizotropija polja veća od magnetnokristalne anizotropije ili anizotropije oblika. Izostanak saturacije histerezisne petlje čak i pri poljima jačine $H = 50 \text{ kOe}$ može da indicira prisustvo tvrde magnetne komponente koja je u vezi sa neuređenim spinovima površine čestice.
- nesaturisana magnetizacija potvrđuje superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica.
- oblik histerezisne petlje uzorka sastava ZnFe_2O_4 je potvrdio da je došlo do izmene katjona na A– i B– mestima, što se odrazilo na izmensku interakciju tipa A–B jona gvožđa (smeštenih na tetraedarskim i oktaedarskim mestima), tj. dovelo do ferimagnetnog uređenja.
- za razliku od uzoraka dobijenih mehanohemijским postupkom gde se međučestična interakcija ne može zanemariti, kod uzoraka dobijenih taloženjem iz tečne faze ona je zanemarena. Ovakav zaključak proistekao je poređenjem veličine čestica izračunate analizom podataka difrakcije X–zraka i veličine čestice dobijene iz histerezisne petlje koristeći metod koji važi za slabointeragujuće magnetne sisteme.
- su vrednosti magnetnog momenta nanočestičnih materijala niže u odnosu na vrednosti voluminiziranih uzoraka, što je objašnjeno strukturom tipa jezgo–omotač (magnetno neaktivni površinski sloj).
- su vrednosti magnetnog momenta elementarne rešetke uzoraka opšte formule $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-x}\text{O}_4$ značajno niže od vrednosti magnetnog momenta elementarne rešetke uzoraka sastava $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, što je još jedna potvrda prisustva međučestične interakcije u uzorcima dobijenih mehanohemijским postupkom.

7. REFERENCE

- [1] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **8** 1770-1783 (1996)
- [2] R. W. Siegel, *Nanostruct. Mater.* **3** 1 (1993)
- [3] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33** 223 (1989)
- [4] V. G. Gryaznov, L. I. Trusov, *Prog. Mater. Sci.* **37** 289 (1993)
- [5] J. L. Dormann, D. Fiorini, *Magnetic Properties of Fine Particles*; North-Holland Amsterdam (1992)
- [6] B. H. Kear, L. E. Cross, J. E. Keem, R. W. Siegel, F. Spaepaen, K. C. Taylor, E. L. Thomas, K. N. Ru, *Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures NMAB-454*, National Academy Washington DC (1989)
- [7] C. Suryanarayana, *Int. Mater. Rev.* **40** 41 (1995)
- [8] R. D. Shull., *Report on the First NIST Workshop on Nanostructured Materials*, Nat. Inst. Of Standards and Technology, Washington DC (1994)
- [9] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1** 1 (1992)
- [10] L. Gunther, *Phys. World* **2** 28 (1990)
- [11] R. D. Shull, *IEEE Trans. Magn.* **29** 2614 (1993)
- [12] R. D. Shull, R. D. McMichael, L. J. Schwartendruher, L.H. Bennett, *Proc. of the 7th Int. Cryocoolers Conf.*; Ludwigsen J. Stoyanoff M. Eds (1992)
- [13] R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. Winstein, M. P.O Haro, B.N. Ganguly., V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science* **257** 219 (1992)
- [14] I. Anton et al., *J. M. M. M.* **85** 219 (1990)
- [15] K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari, *J. M. M. M.* **149** 174 (1995)
- [16] S. Odenbach, *Adv. Colloid Interface Sci.* **46** 263 (1993)
- [17] M. Vučinić-Vasić, *Magnetne strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih ferita dobijenih iz acetilacetonato kompleksa* (doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet 2007)
- [18] C. Kittel, *Phys. Rev.* **70** 965 (1946)
- [19] M. Sato, Y. Ishii, *J. Appl. Phys.* **Vol 54** 1018 (1983)
- [20] M. Sato, Y. Ishii, M. A. Nakae, *J. Appl. Phys.* **Vol 53** 6331 (1982)
- [21] Y. Du, M. Xu, J. Wu, Y. Shi, H. Lu, R. Xue, *J. Appl. Phys.* **70** 5903 (1991)
- [22] A. H. Morrish, S. P. Yu., *Phys. Rev.* **102** 670 (1956)
- [23] W. J. Schuele, V. D. Deet Sreek, u *Ultrafine Particles* (W.E. Kuhn, H. Lamprey, C. Sheer (Eds)), Wiley New York, 218 (1963)
- [24] A. E. Berkowitz, E. J. Scuele, *J. Appl. Phys.* **30** 1345
- [25] R. V. Christy, Z. J. Zhang, *Int. Journ. of Nanotechnology* **1** Nos. ½ (2004)

- [26] V. V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala* (Univerzitet u Novom Sadu Tehnološki fakultet 2004)
- [27] M. V. Zdujić, *Mehanohemijski tretman neorganskih materijala*, Institut tehničkih nauka SANU (2001)
- [28] R. R. Đenadić, *Niskotemperaturska sinteza olovo-titanatnih nanoprahova iz tečne faze* (magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet 2006)
- [29] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **21** A228 (1966)
- [30] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** 65-71 (1969)
- [31] G. Malmors and J. O. Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* **10** 7-11 (1977)
- [32] R.A. Young, P.E. Mackie and R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **10** 262-269 (1977)
- [33] C. P. Khattan and D.E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 405-411 (1977)
- [34] D. B. Wiles and R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **14** 149-51 (1981)
- [35] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallogr. Oxford University Press (1993)
- [36] M. Järvinen, *J. Appl. Crystallogr.* **26** 525 (1993)
- [37] J. W. Richardson and J. Faber, *Adv. X-Ray Anal.* **29** 143-52 (1986)
- [38] A. C. Larson and R.B. von Dreele, *GSAS* (Los Alamos National Laboratory, USA) **LAUR** 86-748 (1985-8)
- [39] T. M. Sabine, *Oral presentation at the International Workshop on the Rietveld Method*, Petten The Netherlands (1989)
- [40] W. Parrish, T. C. Huang and G. L. Ayers, *Am. Crystallogr. Assoc. Monograph* **12** 55-73 (1976)
- [41] J. I. Langford, R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, *Austral. J. Phys.* **41** 173-87 (1988)
- [42] H. J. Edwards and J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* **4** 43-50 (1971)
- [43] L. K. Frevel, *Powder Diffract.* **2** 237-41 (1987)
- [44] W. Parrish, M. Hart and T. C. Huang, *J. Appl. Crystallogr.* **20** 79-83 (1986)
- [45] A. J. C. Wilson, *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry* (Chapter 4), Phil. Tech. Lib., N. V. Philips, Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 128 (1963)
- [46] F. W. Jones, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **166** 16-43 (1938)
- [47] D. Taupin, *J. Appl. Crystallogr.* **6** 266-73 (1973)
- [48] S. A Huard and R. L. Snyder, *Adv. X-ray Anal.* **26** 73-81 (1983)
- [49] J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* **11** 10-14 (1978)
- [50] D. E. Cox, B. H. Toby and M. M. Eddy, *Austral. J. Phys.* **41** 117-31 (1988)
- [51] R. A. Young and D. B. Wiles, *J. Apl. Crystallogr.* **15** 430-8 (1982)

- [52] A. Brown. and J. W. Edmonds, *Adv. X-Ray Anal.* **23** 361 (1980)
- [53] A. J. C. Wilson, *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry* Centrex, Eindhoven (1963)
- [54] R. Delhez, Th. H. Keijser and E. J. Mittemeijer, *Accuracy in powder diffraction*, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. **567** (ed. S. Block and C. R. Hubbard) 212-53 (1980)
- [55] F. E. Bertaut, *Acta Crystallogr.* **3** 14-18 (1950)
- [56] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld and J. W. Visser, *Powder. Diffract.* **1** 211-21 (1986)
- [57] P. Tompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **20** 79-83 (1987)
- [58] C. Greaves, *J. Appl. Crystallogr.* **18** 48-50 (1985)
- [59] P. Suortti and L. D. Jennings, *Acta Crystallogr. A* **33** 1012 (1977)
- [60] V. Honkimäki and P. Suortti, Ch. 4 in *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* ed. R. L. Snyder, J. Fiala and H. J. Bunge, Int. Union of Crystallogr. Oxford Univ. Press (1999)
- [61] A. Guinier, *X-ray Diffraction* Freeman and Co., san Francisco (1964)
- [62] F. Bertaut, *Acta Crystallogr.* **3** 14 (1950)
- [63] A. J. C. Wilson, *X-Ray Optics* Methuen, London (1949)
- [64] J. N. Eastbrook and A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc. Land.* **B65** 67 (1952)
- [65] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, in *Crystallography and Crystal Perfection* (ed. G. N. Ramachandran) pp. 207-222, Academic Press, London (1963)
- [66] B. E. Warren, *X-Ray Diffract.* Addison-Wesley, Reading, MA (1969)
- [67] V. Honkimäki, *J. Appl. Crystallogr.* **29** 625-631 (1996b)
- [68] M. Kara and K. Kurki-Suonio, *Acta Crystallogr.* **A37** 201-210 (1981)
- [69] Inorganic Crystal Structure Database, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, # 81144 and # 67701, (July, 2002).
- [70] H. Okudera, H. Toraya, *Z. Kristallogr.* **213** 461 (1998)
- [71] A. Okamura, S. Nakamura, M. Tanaka, K. Siratori, *J. Phys. Soc. Japan* **64** 3484 (1995)
- [72] B. Antic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic and M. Stoiljkovic, *J. Phys. Chem. B* **108** 12646 (2004)
- [73] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41** 244 (1985)
- [74] N. E. Brese and M. O'Keefe, *Acta Cryst. B* **47** 192 (1991)
- [75] R.R. Heikes, W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.* **26** 582 (1957)
- [76] F. K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* **25** 95 (1964)
- [77] S. Van Houten, *J. Phys. Chem. Solids* **17** 7 (1960)

- [78] N. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan* **16** 206 (1961)
- [79] C. Wagner, *Zs. Phys. Chem.* **22** 181 (1993); **23** 199 (1993); **24** 59 (1934); **32**,439 (1936)
- [80] J. H. De Boer, E. J. W. Verwey., *Proc. Phys. Soc.* **49** 59 (1937)
- [81] E. J. W. Verwey, P. W. Hajman, F. C. Romeijn, G. W. van Oosterhout, *Philips Res. Rep.* **5** 173, (1950)
- [82] E. J. W. Verwey, *"Semiconducting materials"*, Butterworth Scientific Publication London 151 (1951)
- [83] L. D. Landau, *Phys. Zs. Sowjetunion* **3** 664 (1933)
- [84] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **A62** 416 (1945)
- [85] J. Appel, *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, vol. **21**, Academic Press New York 193 (1968)
- [86] G. H. Jonker, *Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics Prague 1960*, Publishing House of the Czech. Acad. Sci. Prague 864 (1961)
- [87] D. Adler, *Rev. Mod. Phys.* **40** 714 (1968)
- [88] N. F. Mott, *Progr. Metal Phys.* **3** 76 (1952); *Canad. Journ. Phys.* **34** 1356 (1956); *Nouvo Cimento Suppl.* **7** 312 (1958)
- [89] N. F. Mott, W. D. Twose, *Adv. Phys.* **11** 107 (1961)
- [90] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115** 2 (1952)
- [91] P. W. Anderson, *Magnetism* ed. G.T. Rado, H. Suhl, vol. **I** Academic Press New York-London 25 (1963)
- [92] G. Kemeny, *Ann. Phys.* **32** 69, 404 (1965)
- [93] J. B. Goodenough, *Czech. Journ. Phys.* **B17** 304 (1967)
- [94] J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **39** 403 (1968)
- [95] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **117** 1442 (1960), *Magnetism and the Chemical Bond*, J. Wiley and Sons New York-London (1963)
- [96] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc.* **A165** 372 (1938); **A169** 339 (1939)
- [97] E. P. Wohlfarth, *Magnetismus*, Dresden 1966, VEB Deutsch. Verlag fur Grundstoffindustrie Leipzig 21 (1967)
- [98] A. Blandin, P. Lederer, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 71 (1965)
- [99] К. Р. Белов, *Уїруїне, їейлове и елекїрические элекїрические явления в ферромаїнїеїкх*, ГИТТЛ, М., (1957)
- [100] К. Р. Белов, *Маїнїїные їреврашения*, ГИФМЛ, М. (1959)
- [101] К. Завета, *ФТТ* **3** 856 (1961)
- [102] А. П. Комар, Б. Б. Клошин, *Изв. АН СССР сер. физ.* **18** 400 (1954)
- [103] К. Zaveta, *Czech. Journ. Phys.* **B11** 376 (1961)
- [104] N. Razlescu, *Compt. Rend.* **B136** 268 (1969)

- [105] J. Brož, *Czech. Journ. Phys.* **6** 321 (1956)
- [106] R. Parker *Proc. Phys. Soc.* **70** 531 (1957)
- [107] К. П. Белов, А. А. Попова., Е. В. Талалаева, *Кристаллография* **3** 733 (1958)
- [108] К. П. Белов., А. С. Пахомов, Е. В. Талалаева, *ФТТ* **3** 436 (1961)
- [109] R. Parker, *Phil. Mag.* **3** 853 (1958)
- [110] И. П. Ирхин, Е. А. Туров, *ФММ* **4** 9 (1957)
- [111] Е. А. Туров, И. П. Ирхин, *ФММ* **9** 488 (1960)
- [112] D. Raković, *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala* pog. 3, Akademska misao Beograd (2000)
- [113] C. Kittel, ch. 13th in *Introduction to Solid State Physics* 7th edition John Wiley and Sons New York (1996)
- [114] Ž. A. Spasojević, Z.V. Popović, *Elektrotehnički i elektronski materijali* Naučna knjiga Beograd (1979)
- [115] G. Mathew, S. S. Nair, A. M. John, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. Phys. D. App. Phys.* **39** 900-910 (2006)
- [116] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. M. M. M.* **269** Issue 2, 217-226 (2004)
- [117] M. H. Abdullah, A. N. Yusoff, *Journ. Mater. Sci.* **32** 5817-5832 (1997)
- [118] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press Ltd. London (1983)
- [119] K. Iwauchi, *Jpn. J. App. Phys.* **10** 1520 (1971)
- [120] M. A. Ahamed and J. Elhiti, *Physique III* **5** 775 (1995)
- [121] A. M. Snaikh, S. S. Bellard and B. K. Chougule, *J. M. M. M.* **195** 384 (1999)
- [122] M. A. Ahamed, J. Elhiti, E. I. Nimar and A. M. Amar, *J. M. M. M.* **152** 391 (1996)
- [123] C. G. Koops, *Phys. Rev.* **83** 121 (1951)
- [124] K. W. Wagner, *J. Amer. Phys* **40**, 317 (1973)
- [125] A. A. Sattar, S. A. Rahman, *Phys. Stat. Sol. (a)* **200** No 2 415-422 (2003)
- [126] P. V. Reddy, R. Sathyanarayana, T. S. Rao, *Phys. Stat. Sol. (a)* **78** 109 (1983)
- [127] A. Verma, T. C. Goyal, R. G. Mundiretta, R. G. Gupta, *J. M. M. M.* **192** 271 (1999)
- [128] O. S. Joyulu, J. Sobhandri, *Phys. Stat. Sol. (a)* **59** 323 (1980)
- [129] A. A. Sattar, *J. Matter, Sci. Lett.* **15** 1090 (1996)
- [130] Ahmed M. A., E.H. El- Khawes, F. A. Radwan, *Jour. Mater. Sci.* **36** 5031-5035 (2001)
- [131] J. Frenkel, J. Dorfman, *Nature* **126** 274 (1930)

- [132] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **12** 339 (1951)
- [133] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5** 99 (1949)
- [134] D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. William, M El-Hilo, K. O'Grady, *J. M. M. M.* **125** 345 (1993)
- [135] X. Gang, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **34** 7573 (1986)
- [136] R. Street, P.G. McCormick, Y. Estrin, *Proc. Int. Workshop Rare-Earth Magnets Kyoto Japan* (1989)
- [137] A. Aharoni, *J. App. Phys.* **57** 4702 (1985)
- [138] M. El-Hilo, K. O'Grady, R. W. Chantrell, *J. M. M. M.* **109** 164 (1992)
- [139] D. K. Lottis, R. M. White, E. D. Dahlberg, *Phys. Rev. Lett.* **67** 362 (1991)
- [140] R. V. Chamberlin, F. Holtzeberg, *Phys. Rev. Lett.* **67** 1606 (1991)
- [141] R. V. Chamberlin, D. N. Haines, *Phys. Rev. Lett.* **65** 2197 (1990)
- [142] R. W. Chantrell, M. Fearon, E. P. Wohlfarth, *Phys. Status Solidi* **97** 213 (1986)
- [143] K. O'Grady, R. W. Chantrell, *J. M. M. M.* **54-57** 757 (1986)
- [144] M. El-Hilo, S. Uren, K. O'Grady, J. Popplewell, R. W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **26** 224 (1990)
- [145] A. M. deWitte, K. O'Grady, G. N. Coverdale, R. W. Chantrell, *J. M. M. M.* **88** 183 (1990)
- [146] W.F. Brown (Jr.), *Phys. Rev.* **30** 1667 (1963)
- [147] W. Heukelon, J. J. Broeder, L.L. Van Reijen, *J. Chim. Phys.* **51** 474 (1951)
- [148] J. J. Becker, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Petrol. Engrs.* **209** 59 (1957)
- [149] C. P. Bean, I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **27** 1448 (1956)
- [150] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** 99 (1954)
- [151] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** 45, 58 (1956)
- [152] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106** 893 (1957)
- [153] P. Poddar, J. L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison, E. E. Carpenter, *Nanotechnology* **15** S570 (2004)
- [154] S. Shtrikman, E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* **85A** 467 (1981)
- [155] J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys. C* **21** 2015 (1988)
- [156] S. Mørup, E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72** 3278 (1994)
- [157] M. F. Hansen, S. Mørup, *J. M. M. M.* **184** 262 (1998)
- [158] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *J. M. M. M.* **202** 251 (1999)
- [159] S. Mørup, *Europhys. Lett.* **28** 671 (1994)
- [160] D. V. Berkov, N. L. Gorn, *J. Phys. Cond. Matt.* **13** 9369 (2001)
- [161] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>

- [162] J. L. Dorman, D. Fiorani, *J. M. M. M* **140-144** 415 (1995)
- [163] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **103** 6876 (1995)
- [164] M. Han, C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **108** 583 (2004)
- [165] F. C. Fonseca et al, *Phys. Rev B* **66** 104406 (2002)
- [166] L. D. Tung et al, *Physica B* **319** 116 (2002)
- [167] R. H. Kodama, A. E. Berkowitch, E. J. Jr Mc Niff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** 394 (1996)
- [168] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. M. M. M.* **203** 141 (1999)
- [169] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80** 181 (1998)
- [170] C Liu., Z. J. Zhang., *Chem. Mater.* **213** 2092 (2001)
- [171] C. Liu, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *Pure Appl. Chem.* **72** 37 (2000)
- [172] E. C. Sousa et al, *J.M.M.M.* **289** 118 (2005)
- [173] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. London Ser. A* **240** 599 (1948)
- [174] C.Yao, Q. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang, and J.Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **111** 12274-12278 (2007)
- [175] H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81** (4), 1851-1857 (1997)
- [176] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault and J-M Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 7795-7805 (2000)
- [177] B. Jeyadeavan, K. Tohiji, K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.* **76** 6325 (1994)
- [178] F. K. Lotzering, *J. Phys. Chem. Solids* **27** 139 (1996)
- [179] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30** 120S (1959)
- [180] M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids* **30** 33 (1959)
- [181] R. W. Chantrell, J. Popplewell, S. W. Charles, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-14**, 975 (1978)
- [182] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47** 5, 2200 (1976)
- [183] E. P. Wohlfarth (Ed.) *Handbook of Ferromagnetic Materials* Vol. **2**, p.285 1982 (1962)
- [184] L. P. Ramirez Rios, *Superpara-and paramagnetic polymer colloids by miniemulsion process*, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat in der Wissenschaftsdiszipli Physikalische Chemie, Max-Planck Institute Potsdam (2004)
- [185] R. H. Kodoma, S. A. Maklaouf, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79** 1393 (1997)
- [186] S. A. Oliver, H. H. Hamdeh, J. C. Jo, *Phys. Rev. B* **60** 3400 (1999)
- [187] J. L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronck, *Adv. Chem. Phys.* **98** 283 (1997)

- [188] G. F. Goya, T. S. Berque, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. App. Phys.* **94** 3520 (2003)
- [189] Batlle X., Labarta A., *J. Phys. D* **35** R15 (2002)
- [190] A. E. Berkowitz, W. J. Schnele, P. J. Flanders, *J. Apl. Phys.* **30** 1261 (1968)
- [191] C. J. Serna, F. Bodner, S. Mørup., M. P. Morales, F. Sandiuemeng, S. Veintemillas-Verdagner, *Sol. State Commen.* **118** 437 (2001)
- [192] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Phys. Cond. Matter* **11** 4063 (1999)
- [193] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. F. Berkowitz, *J. M. M. M.* **145** 343 (1995)

PRILOG: Spisak radova koji su do sada proistekli iz teme disertacije

1. **Ž.N. Cvejić**, S. Rakić, A. Kremenović, B. Antić, Č. Jovalekić, A. Kapor:
"Size-strain Microstructure Analysis in Ultrafine Y-In Ferrites", *School of Ceramics, V Students Meeting*, Novi Sad (2003), p. 44-45
2. **Ž.N.Cvejić**, S. Rakić, Č. Jovalekić, A. Kremenović, B. Antić, A. Kapor:
"Sinteza i mikrostrukturni parametri nanočestičnog Fe₃O₄", *Zbornik radova sa kongresa fizičara Srbije i Crne Gore*, Petrovac na Moru, (2004), p. 4-49-4-52
3. Vladimir V. Srdić, Ljubica Đačanin, Ružica Đenadić, Srđan Rakić, **Željka Cvejić**:
"Uticaj procesnih promenljivih na formiranje nanokristalnih feritnih čestica iz rastvora", *Zbornik radova 49. Konferencije za ETRAN*, Budva, (2005), tom IV, p.281-283
4. **Željka Cvejić**, Srđan Rakić, Sonja Skuban, Agneš Kapor:
"Dielectric Properties of Nanosized Y-In Ferrites", *School of Ceramics, VI Students Meeting*, Novi Sad (2005), p. 58-61
5. M. Maletin, **Ž. Cvejić**, S. Rakić, V. V. Srdić:
"Low temperature synthesis of nanocrystalline ZnFe₂O₄ powders", *Recent Developments in Advanced Materials and Processes, Mat. Scien. For. Total 4*, (2006), p. 91-94
6. **Zeljka Cvejić**, Srđan Rakić, Aleksandar Kremenović, Bratislav Antić, Cedomir Jovalekić and Philippe Colombar:
"Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations", *Solid State Sciences 8* (2006), p. 908-915
7. Stevan B. Jankov, **Željka N. Cvejić**, Srđan Rakić, Vladimir Srdić:
"Dielectric Properties of Nanoferrites", *AIP Conf. Proceed. Volume 899* (2007), p.609.
8. **Ž.Cvejić**, S. Rakić, S. Jankov, Sonja Skuban, Agneš Kapor:
"Dielectric Properties of Nanosized ZnFe₂O₄", *School of Ceramics, VII Students Meeting*, Novi Sad (2007), p. 32
9. **Ž. Cvejić**, S. Rakić, S. Jankov, S. Skuban, A. Kapor, V. Srdić:
"Grain size influence on dielectric permittivity of nanocrystalline zinc ferrite", *XIV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Abstract*, Vršac (2007), p.48.

Biografija

Željka (rođ. Popović) Cvejić, rođena je 16.11.1970. godine u Sarajevu. Osnovnu i srednju školu završila je u Sarajevu.

Upisala je Prirodno-matematički fakultet odsek Fizika 1989. godine u Sarajevu, gde završava dve godine studija. Nakon izbijanja građanskog rata 1992. god. prekida studije, odlazi za Beograd i tamo te iste godine upisuje Fizički fakultet. Diplomirala je 22. marta 1996., sa opštim uspehom 9,38. u toku studija, i ocenom 10,00 na diplomskom ispitu sa temom "Difuzni refleksioni spektri Cu (II) jona u oktaedarskom okruženju", koja je rađena pri Katedri za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije.



Poslediplomske studije u Beogradu na Fizičkom fakultetu upisuje decembra 1996. god. na smeru Eksperimentalna fizika kondenzovane materije. Nakon uspešno položenih ispita na magistarskim studijama sa prosečnom ocenom 9.40, u decembru 1999. god. brani magistarsku tezu pod nazivom "Uticaj bakra na optičke osobine i stabilnost neuređenog sistema $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ ".

Februara 1996. god. preko Tržišta rada u okviru programa "Obdareni" zapošljava se na određeno vreme kao stručni saradnik u Institutu za Fiziku, pri katedri Eksperimentalne fizike. 30.10. 1998. god. izabrana je u zvanje i na radno mesto asistenta-pripravnika za naučnu oblast Eksperimentalna fizika na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. U zvanje asistenta za naučnu oblast fizika, uža naučna oblast Eksperimentalna fizika kondenzovane materije izabrana je 24.12.2002. god.

Predmet ranijeg naučno-istraživačkog rada su bili poluprovodnički materijali iz klase halkogenida. Trenutno se bavi ispitivanjem fizičkih osobina nanomaterijala iz klase ferita. Koautor je više radova u časopisima međunarodnog značaja.

U toku rada učestvovala je u realizaciji nastave kroz držanje eksperimentalnih i računskih vežbi na predmetima: fizika za studente Tehnološkog fakulteta, fizika za studente Više tehničke škole, fizike sa studente Veterinarske medicine, i fizike za studente Prirodno-matematičkog fakulteta.

Takođe je jedan od koautora Zbirke zadataka iz opšteg kursa za studente Tehnološkog fakulteta izdate 1998. god. izdate od strane Zavoda za udžbenike i nastavna sredstva Beograd.

Govori engleski jezik.

Novi Sad, 25.1.2008.

Željka Cvejić

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Doktorska disertacija

VR

Autor:

mr Željka Cvejić

AU

Mentor:

dr Srđan Rakić

MN

Naslov rada:

Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa

NR

$\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me: Y; In)

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2008

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada:

broj poglavlja – 7; broj strana – 136; broj lit.citata – 193;

FO

broj tabela – 14; broj slika – 22; broj grafika – 68; broj priloga – 1.

Naučna oblast:

Fizika

NO

Naučna disciplina:

Fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica/ ključne

nanomaterijali, spinelni feriti, mikrostruktura, feromagnetizam,

reči:

preskočni mehanizam provodljivosti

PO

UDK

Čuva se:

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta “Sinteza nanoprahova i dobijanje keramike i nanokompozita za primenu u novim tehnologijama” (br. 142059) Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije

VN

Izvod:

IZ

U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja strukturnih, magnetnih i električnih osobina ferita tipa $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ i $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me: Y; In). Feritni prahovi dobijeni su mehanohemijskim tretmanom i metodom taloženja. Analiza podataka difrakcije X-zraka potvrdila je da ispitivani uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa spinelnom strukturom. Određeni su strukturni i mikrostrukturni

parametri. Ispitivanja električnih osobina su pokazala da dielektrična propustljivost opada a provodljivost svih uzoraka raste sa porastom frekvencije. Ovakvo ponašanje je objašnjeno Kopsovim modelom koji tretira dielektrik kao nehomogenu strukturu koju čine dva sloja Maksvel-Vagner tipa. Ispitivanja magnetnih osobina su pokazala da histerezisne petlje ne pokazuju saturaciju u prisustvu jakog magnetnog polja, što je potvrdilo superparamagnetnu i jednodomensku prirodu čestica. Uočeno je da se međučestična interakcija ne može zanemariti za uzorke dobijene mehanohemijjskim postupkom i da je ona zanemarljiva za uzorke dobijene taloženjem iz tečne faze.

Datum prihvatanja teme od NN

veća:

12.07.2006.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Agneš Kapor, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Srđan Rakić, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Vladimir Srđić, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Bratislav Antić, viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

PhD Thesis

CC

Author:

mr Željka Cvejić

AU

Mentor/comentor:

dr Srđan Rakić

MN

Title:

Structural, magnetic and electrical properties of the nanosized ferrites of $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me: Y; In) type

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2008

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

PP

Physical description:

chapters – 7; pages – 136; references – 193; tables – 14; figures – 22; graphs – 68; appendices – 1.

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Condensed Matter Physics

SD

Subject/ Key words:

nanomaterials, spinel ferrites, microstructure, ferromagnetism, hopping mechanism of conductivity

SKW

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

HD

Note:

This work was supported by the Ministry of Science and Environmental Protection of the Republic of Serbia, Project “Synthesis of nanopowders and processing of ceramics and nanocomposites for application in novel technologies” (No. 142059).

N

Abstract:

AB

This thesis presents the results of the investigation of the structural, magnetic and electrical properties of the nanosized ferrites with chemical composition $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-x}\text{O}_4$ (Me: Y; In). The powdered ferrites have been obtained by the mechanochemical treatment and coprecipitation method. The X-ray analysis confirmed the nanonized nature and spinel type structure of the investigated

samples. Structural and microstructural parameters have been determined. The results of the investigation of the electrical properties show that dielectrical permittivity decreases and electrical conductivity increases with increasing frequency. This behaviour is explained by the Koops model in which dielectric materials are treated as a Maxwell-Wagner type two layer structure. The study of the magnetic properties showed that hysteresis loops do not saturate even in the presence of high magnetic field, which confirmed the superparamagnetic and single domain nature of samples. It is noticed that the interaction between particles can not be neglected for the samples obtained by mechanochemical treatment and can be neglected for the samples obtained by coprecipitation method.

12.07.2006.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

dr Agneš Kapor, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

dr Srđan Rakić, assistant professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

dr Vladimir Srdić, full professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

dr Bratislav Antić, research associate, Institute of Nuclear Sciences
“Vinča” Belgrade