



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Aleksandar Antić

Master rad

Novi Sad, 2013



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Strukturne, mikrostrukturne i električne osobine nanokristalitnog nikl ferita

- master rad-

Mentori: Prof. dr Svetlana Lukić Petrović
Prof. dr Milica Vučinić Vasić

Kandidat: Aleksandar Antić

Novi Sad, 2013

Ovom prilikom želim da se zahvalim:

Dr Svetlani Lukić Petrović, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na korisnim sugestijama i primedbama koje su u mnogome doprinele poboljšanju kvaliteta rada. Posebno sam zahvalan na dugogodišnjoj konstruktivnoj saradnji i razumevanju koje mi je ukazano u mnogim prilikama, kako tokom osnovnih tako i tokom master studija.

Dr Milici Vučinić Vasić, vanrednom profesoru Fakulteta Tehničkih Nauka u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na izboru teme rada kao i na pomoći oko crtanja grafika i interpretaciji dobijenih rezultata.

Dr Čedomiru Jovalekiću sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, na ustupanju prethodno sintetisanog uzorka, na kojem je obavljeno istraživanje opisano u ovom radu.

Ovaj rad posvećujem devojci Sonji (za sve trenutke koje nismo proveli zajedno).

SADRŽAJ

1	<u>UVOD</u>	2
2	<u>STRUKTURNΑ UREĐENOST FERITA</u>	4
2.1	SPINELNA STRUKTURA	4
3	<u>METODE SINTEZE SPINELNIH FERITA</u>	7
3.1	SINTEZA BALK MATERIJALA	7
3.2	SINTEZA NANOČESTIČNIH MATERIJALA	8
3.2.1	MEHANOHEMIJSKI POSTUPAK SINTEZE	8
3.2.2	METODE SINTEZE IZ TEĆNE FAZE	9
3.3	MEHANOHEMIJSKA SINTEZA NANOKRSTALITNOG Ni FERITA	11
4	<u>ANALIZA STRUKTURE FERITA</u>	13
4.1	ODREĐIVANJE STRUKTURE MATERIJALA POMOĆU RIETVELD—OVOG METODA	13
4.2	DIFRAKCIJA X-ZRAKA	19
4.2.1	GEOMETRIJA I PRINCIP RADA DIFRAKTOMETRA	19
4.2.2	RENDGENOSTRUKTURNΑ ANALIZA NANOKRSTALITNOG Ni FERITA	20
4.3	STRUKTURA I MIKROSTRUKTURA NANOKRSTALITNOG Ni FERITA	21
5	<u>ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE FERITA</u>	27
5.1	PONAŠANJE FERITA U KONSTANTNOM ELEKTRIČNOM POLJU	27
5.1.1	PRESKOČNI MEHANIZAM PROVODNOSTI	27
5.1.2	ANALOGIJA IZMEĐU PRESKOČNOG I ZONSKOG MODELA PROVODNOSTI	28
5.1.3	UZROCI LOKALIZACIJE PROVODNIH ELEKTRONA	31
5.2	DIELEKTRIČNE OSOBINE I MEHANIZMI POLARIZACIJE MATERIJALA	36
5.2.1	POLARIZACIJA U KONSTANTNOM ELEKTRIČNOM POLJU	36
5.2.2	POLARIZACIJA U PROMENLJIVOM ELEKTRIČNOM POLJU	39
5.3	PONAŠANJE FERITA U PROMENLJIVOM ELEKTRIČNOM POLJU	44
5.4	ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE NANOKRSTALITNOG Ni FERITA	49
6	<u>ZAKLJUČAK</u>	56
7	<u>LITERATURA</u>	57

1 UVOD

Poslednjih 20–ak godina fiziku čvrstog stanja obeležila je, između ostalog, revolucija u oblasti metoda sinteze i primene nanomaterijala [1,2]. Pod nanomaterijalima se podrazumevaju materijali čije su fizičko–hemiske osobine posledica posebne strukture, koju čine konstituenti karakterističnih dimenzija reda veličine nanometra. Najčešće korišćen kriterijum za klasifikaciju nanomaterijala jeste njihova dimenzionalnost [2]. Termin *nanočestice* se odnosi na monokristalne, polikristalne ili amorfne strukture čije karakteristične dimenzije mogu varirati od dela nanometra, do nekoliko stotina nanometara, i međusobno su istog reda veličine. Ukoliko se za adekvatno objašnjenje fizičkih osobina nanočestica ne mogu zanemariti kvantno mehanički efekti, umesto „nanočestice“ se najčešće koristi termin *kvantne tačke*. Za nanočestice se, dakle, može reći da predstavljaju prelaznu formu između pojedinačnih atoma (molekula) i makroskopskog kristalnog ili amorfног uzorka. Pod jednodimenzionalnim (1D) nanostrukturama se podrazumevaju one strukture čije su dve karakteristične dimenzije u opsegu od $\sim 1\text{nm}$ do nekoliko stotina nm, dok je treća dimenzija znatno veća (bar za jedan red veličine) od preostale dve. U ovu klasu upadaju različite morfološke forme poput nanošipki, nanožica, nanokaiševa itd. [2]. Dvodimenzionalne (2D) nanostrukture odnose se na strukture kod kojih je jedna karakteristična dimenzija u nanometarskom opsegu, dok su preostale dve dimenzije makroskopske. U ovu grupu materijala spadaju jednofazni ili višefazni (višeslojni) tanki filmovi. Pod balk (3D) nanomaterijalima se podrazumevaju makroskopski uzorci (često u formi praha) sačinjeni od pomenutih vrsta nanostruktura [2].

Moglo bi se navesti mnoštvo razloga koji opravdavaju veliko interesovanje istraživača raznih struka za razvoj i primenu nanomaterijala. Jedan od njih je činjenica da se fizičke osobine ansambla atoma (molekula, jona) koji čini čvrst uzorak menjaju smanjenjem njegovih dimenzija [2,3]. Ove promene ne mogu se registrovati sve dok bar jedna karakteristična dimenzija uzorka ne dostigne vrednost za čije je merenje nanometarska skala najadekvatnija. Naime, klasična teorijska fizika čvrstog stanja prečutno polazi od pretpostavke da je predmet proučavanja „beskonačno“ veliko telo, t.j. zanemaruje se uticaj površinskih atoma (čije je okruženje različito u odnosu na okruženje atoma u unutrašnjosti) na fizičke osobine tela. Ovakva pretpostavka je opravdana u slučaju makroskopskih objekata. Primera radi, lako je proceniti da udeo površinskih atoma u monokristalnom uzorku $\alpha\text{-Fe}$ oblika kocke stranice 1cm iznosi oko $8,6 \cdot 10^{-6}\%$. Da bi taj udeo porastao do vrednosti od, recimo, 1% stranica kocke morala bi iznositi $\approx 86\text{nm}$. Dakle, u slučaju ispitivanja tako sićušnih objekata, uticaj površinskih atoma na njihove osobine mora biti uzet u obzir.

Brojna istraživanja su pokazala da veličina i oblik nanočestice određuju njene fizičke osobine [2,3]. Tačka topljenja čestice opada sa smanjenjem njenih dimenzija. Parametri elementarne ćelije nanočestičnih uzoraka najčešće su različiti od parametara svojstvenim makroskopskim kristalima. Kod poluprovodnika, širina zabranjene zone može se podešavati menjanjem veličine nanočestice. Smanjenjem čestice, poluprovodnik može postati izolator. Takođe, veličina i oblik nanočestice imaju presudan uticaj na njene električne, magnetne kao i na mehaničke osobine [2,3]. Ovladavanje procesima sinteze, u cilju dobijanja čestica određene veličine i oblika pruža mogućnost dobijanja novih materijala sa željenim fizičkim karakteristikama. Nanočestični materijali uveliko nalaze primenu u svakodnevnom životu i koriste se u automobilskoj industriji, izradi sportskih rezervata (ramovi za bicikle, teniske rekete, itd.), farmakologiji (kreme za bolju zaštitu od UV zračenja), vojnoj i telekomunikacionoj industriji, medicini, i mnogim drugim oblastima [1]. Širok raspon primena indukovani je veličinom čestica, što može dovesti do poboljšanja u karakteristikama materijala. Npr. mala veličina omogućava finije poliranje i dobijanje izuzetno glatkih površina. Ukoliko je veličina

zrna suviše mala za kretanje dislokacija mogu se dobiti metali velike tvrdoće i jačine. Velika dodirna površina (tačnije, velik odnos broja površinskih atoma prema ukupnom broju atoma u materijalu) omogućava dobijanje efikasnijih katalizatora i energetski bogatijih materijala. Današnji stepen iskorišćenja nanomaterijala daleko je od svog teorijskog maksimuma i stoga se može tvrditi da će tempo razvoja nanotehnologija¹ imati značajan uticaj na čovečanstvo u bliskoj budućnosti.

Spinelni feriti² u nanočestičnoj formi predstavljaju veoma atraktivne materijale zbog mogućnosti primene za proizvodnju katalizatora [4,5], osetljivih senzora gasova i vlage [6,7], termoparova [8], digitalnih uređaja za skladištenje podataka [9,10], ferofluida koji se mogu koristiti kao kontrastni agensi za dobijanje NMR snimaka, uređaja za magnetno hlađenje [11,12], komponenti elektronskih kola pogodnih za rad u opsegu frekvencija od radio [13,14] do mikro talasa [15,16] itd. Širok spektar ostvarene i potencijalne primene nanočestičnih spinelnih ferita proizilazi iz njihovih pogodnih fizičkih karakteristika, posebno električnih i magnetskih osobina [4–29]. Kod nanočestičnih spinelnih ferita uočava se pojava superparamagnetizma, koja se manifestuje kao posledica male veličine čestica [20,22,30]. Naime, ukoliko se čestica feromagnetskog materijala smanji do te mere da joj je karakteristična dimenzija uporediva sa dimenzijskim Weiss-ovim domenama u balk³ materijalu, formiranje domena postaje energetski nepovoljno. U tom slučaju sama čestica predstavlja jedan domen i sa aspekta magnetskih osobina se ponaša kao atom sa velikim rezultujućim magnetskim momentom, pri čemu su vektori magnetizacije čestica u odsustvu spoljašnjeg magnetskog polja slučajno orijentisani [30].

Cilj ovog rada je analiza veze između metode sinteze, strukture i električnih osobina nanočestičnih spinelnih ferita. Posebna pažnja biće posvećena uticaju mehanoheminskog postupka sinteze i naknadnog termičkog tretmana na strukturu, mikrostrukturu i električne osobine *nanokristalitnog*⁴ nikl ferita (NiFe_2O_4) koji sa stanovišta primene predstavlja veoma atraktivan materijal [17–20,22–26,28,29]. U drugoj glavi rada biće opisana struktura spinela. Treća glava je posvećena metodama sinteze spinelnih ferita. Na kraju glave je ukratko opisan postupak mehanohemiske sinteze nanokristalitnog Ni ferita, koji je predmet istraživanja u ovom radu. U četvrtoj glavi dat je detaljniji opis tzv. Rietveld-ove metode, analitičke metode koja se često koristi radi interpretacije podataka dobijenih difrakcijom (X-zraka, elektrona ili neutrona) na polikristalnim uzorcima. Pri kraju glave dat je kratak opis eksperimentalne tehnike iskorišćene za dobijanje difraktograma X-zraka praškastih nanokristalitnih ferita, kao i rezultati strukturne i mikrostrukturne analize do kojih se došlo primenom Rietveld-ove metode. Peta glava je posvećena analizi ponašanja ferita u spoljašnjem električnom polju i praktično je podeljena na četiri dela. Prvi deo odnosi se na opis mehanizma provodnosti ferita u konstantnom spoljašnjem polju. U drugom delu dat je pregled mehanizama polarizacije materijala u promenljivom spoljašnjem polju. Treći deo je posvećen opisu dominantnih mehanizama polarizacije u feritima kao posledice njihove specifične strukture. U četvrtom delu su izloženi rezultati ispitivanja električnih i dielektričnih osobina nanokristalitnog Ni ferita.

¹ Uopšteno, pod nanotehnologijom se može podrazumevati tehnologija sinteze, masovne proizvodnje i primene nanostruktura i nanomaterijala [2].

² Detalji o ovoj klasi materijala biće dati u nastavku teksta.

³ U nastavku rada pod balk materijalima će se podrazumevati klasični polikristalni materijali, kod kojih dimenzije kristalita nisu u nanometarskom opsegu.

⁴ Jasnoće radi, termin "kristaliti" odnosi se na monokristalne domene koji grade čestice, dok prefiks "nano" bliže određuje karakteristične dimenzije tog domena. Same čestice mogu biti izgrađene od velikog broja kristalita, te ne moraju imati dimenzije u nanometarskom opsegu.

2 STRUKTURNΑ UREĐENOST FERITA

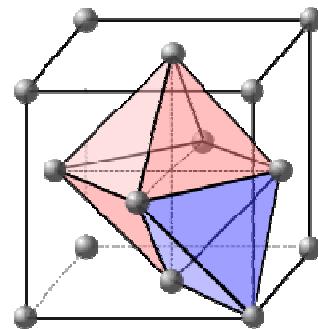
Pod feritima se podrazumeva klasa neorganskih materijala koji u svom sastavu kao glavne komponente sadrže okside gvožđa (magnetit Fe_3O_4 ili hematit Fe_2O_3). U ovom radu posebna pažnja će biti posvećena nikl feritu, kao jednom od reprezenata klase tzv. spinelnih ferita, materijala koji se mogu predstaviti opštom formulom⁵ $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, pri čemu se Me odnosi na element iz grupe prelaznih metala. Pomenuta grupa ferita u balk formi predstavlja polikristalne keramičke materijale, izrazite hemijske i termičke stabilnosti. Uglavnom ispoljavaju visoku vrednost specifične električne otpornosti, male dielektrične gubitke i vrtložne struje. Dobijaju se pomoću jednostavnih metoda sinteze i imaju relativno nisku cenu. Po temperaturnoj zavisnosti provodnosti, mogu se svrstati u poluprovodnike, dok pri standardnim uslovima najčešće ispoljavaju feromagnete osobine [31–38].

Zbog pomenutih karakteristika, spinelni feriti već nekoliko decenija nalaze primenu u raznim oblastima tehnike, posebno elektronike i telekomunikacija, kao materijali koji se koriste u izradi radio frekventnih kola, visoko kvalitetnih filtera signala, antena, transformatorskih jezgara, memorijskih uređaja za skladištenje podataka, uređaja za magnetno hlađenje, optičkih izolatora, optičkih prekidača itd. [39–46]. U sastavu kompozitnog materijala feriti predstavljaju atraktivne materijale za primenu u industriji proizvodnje aluminijuma [47,48]. Mešanje sa gumom, korišćenjem posebnih metoda sinteze, daje kompozite koji se mogu koristiti ukoliko primena zahteva elastičnost [49,50]. Fizičke osobine ferita zavise od mnoštva parametara, poput stehiometrijskog sastava, distribucije veličine i oblika kristalita, poroznosti, morfologije granica između kristalita, koncentracije nečistoća i defekata, itd. Dakle, za dobijanje materijala sa željenim karakteristikama, od ključne je važnosti poznavanje veze između određene metode sinteze i mikrostrukturnih parametara, kao i veze tih parametara sa određenim makroskopskim fizičkim veličinama.

2.1 Spinelna struktura

Poznavanje strukture spinelnih ferita od suštinske je važnosti za razumevanje fizičkih osobina ovih materijala. Zbog ograničenog obima, u radu će biti izloženi detalji koji opisuju vezu između strukture i električnih osobina. Spinel je oksidni mineral sastava MgAl_2O_4 i predstavnik je šire grupe izostrukturalnih jedinjenja, koja po njemu nosi ime. Spinelna struktura podrazumeva površinski centriranu kubnu (*eng.* Face Centered Cubic) strukturu ispunjenu anjonima kiseonika (O^{2-}), i katjonima metala koji strukturu čine električno neutralnom [17–29,31–38]. Anjoni kiseonika raspoređuju se na većim međusobnim rastojanjima u odnosu na rastojanja koja bi imali u hipotetičkoj FCC strukturi, koju bi samostalno obrazovali⁶. Metalni katjoni raspoređuju se u šupljinama između anjona kiseonika.

U FCC strukturi postoje dve vrste šupljina, tetraedarske i oktaedarske. Šupljine su dobine naziv po geometrijskim telima čija temena se u ovom slučaju poklapaju sa centrima O^{2-} jona,



Slika 1: Ilustracija položaja jedne oktaedarske i jedne tetraedarske šupljine u elementarnoj ćeliji FCC strukture. Sfere označavaju položaje O^{2-} jona, a metalni katjoni (nisu prikazani) raspoređuju se u geometrijskim centrima šupljina.

⁵ Formula se odnosi na spinelne ferite koji pored Fe sadrže samo još jedan metal. Ukoliko su, npr. pored Fe prisutna još dva metala (Me_1 i Me_2), formula se može napsati u obliku $\text{Me}_{1x}\text{Me}_{2y}\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$.

⁶ Ova rastojanja zavise od više faktora, pre svega od vrste i valentnog stanja metalnih katjona koji ulaze u sastav materijala.

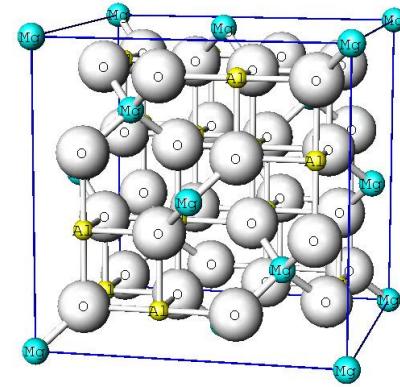
koji svojim položajem obrazuju šupljinu i ilustrovane su na slici 1. Korišćenjem jednostavnih geometrijskih razmatranja, može se pokazati da jednoj elementarnoj čeliji FCC strukture pripada 4 O^{2-} jona, 4 oktaedarske i 8 tetraedarskih šupljina. Uslov električne neutralnosti strukture nameće zaključak da je svaki O^{2-} ion kompenzovan sa $3/4$ katjona (u osnovnoj formuli figurišu 3 katjona i 4 anjona). Svaki katjon u tetraedarskoj šupljini okružen je sa 4 O^{2-} jona, a katjone u oktaedarskim šupljinama okružuje 6 O^{2-} jona. Ukoliko se sa a i b obeleže brojevi katjona (po jednom O^{2-} jonu) u tetraedarskim i oktaedarskim šupljinama, respektivno, električna neutralnost strukture nameće sledeću relaciju:

$$\frac{a}{4} + \frac{b}{6} = \frac{3}{4} \quad (1)$$

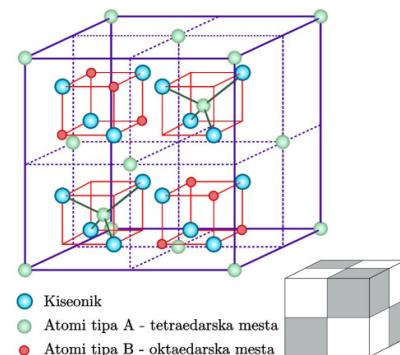
Gornja relacija daje dva rešenja, uz uslov da su a i b prirodni brojevi: $a_1 = 1$, $b_1 = 3$ i $a_2 = 3$, $b_2 = 0$. Ukoliko se uzme u obzir činjenica da katjoni, zbog međusobnog odbijanja, teže konfiguraciji u kojoj se nalaze na najvećim mogućim rastojanjima, nameće se zaključak da je rešenje $(a, b) = (1, 3)$ energetski povoljnije. Drugo rešenje se odbacuje i zbog toga što isključuje popunjavanje oktaedarskih šupljina. Dakle, na svaki O^{2-} ion dolazi jedan katjon u tetraedarskoj i tri katjona u oktaedarskim šupljinama. Pošto je svaki O^{2-} ion okružen sa 8 tetraedarskih i 6 oktaedarskih šupljina, dobija se rezultat po kome u idealnoj spinelnoj strukturi katjoni popunjavaju $1/8$ tetraedarskih i $1/2$ oktaedarskih šupljina.

U literaturi je za hemijski sastav spinela prihvaćena opšta formula AB_2O_4 pri čemu A i B označavaju katjone u tetraedarskim i oktaedarskim šupljinama⁷, respektivno. Ovakva formula slaže se sa zaključcima dobijenim u prethodnom pasusu, međutim ona ne odgovara sastavu elementarne čelije spinelne strukture. Ispostavlja se da elementarna čelija, prikazana na slici 2, mora sadržati minimum 8 AB_2O_4 jedinica kako bi bio ispunjen zahtev po kome ona repeticijom može generisati periodičnu strukturu [51]. Nešto jasniji prikaz geometrijskih odnosa koji važe u elementarnoj čeliji spinelne strukture dat je na slici 3.

Do sad je prečutno podrazumevano da je valentnost svih katjona u strukturi ista, odnosno da iznosi $+8/3$, što u slučaju jonskih struktura ne može biti tačno. Ukoliko se prepostavi da dvovalentni katjoni popunjavaju isključivo A položaje, a trovalentni katjoni isključivo B položaje, dobija se tzv. *normalna* spinelna struktura, opisana formulom $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$. Međutim, ne postoji izričit razlog zbog kojeg bi katjoni morali imati pomenutu raspodelu. Opšta formula



Slika 2: Prikaz elementarne čelije minerala spinela. Ona sadrži $32 O^{2-}$, 8 Mg^{2+} i $16 Al^{3+}$ jona, odnosno 8 $MgAl_2O_4$ motiva. Mg^{2+} i Al^{3+} joni zauzimaju A i B položaje, respektivno.



Slika 3: Šematski prikaz normalne spinelne strukture. Dvovalentni i trovalentni joni nalaze se na A i B položajima, respektivno. Struktura se može generisati pomoću dva različita tipa kubnih oktanata. Oktanti istog tipa međusobno se dodiruju ivicama, a dva susedna oktanta različitog tipa imaju zajedničku stranu. Jednu elementarnu čeliju spinelne strukture čini 8 kubnih oktanata, razmeštenih na način prikazan u donjem delu slike. Preuzeto iz literature [53].

⁷ Jasnoće radi, u ovom radu umesto termina tetraedarska i oktaedarska šupljina biće korišćeni termini A i B položaj. Ovakav zapis je korektniji, pošto u opštoj formuli za spinele A i B označavaju popunjena mesta u rešetki.

koja opisuje spinele sa dva tipa katjona⁸ može se predstaviti u sledećem obliku $(A_{1-\delta}^{2+}B_{\delta}^{3+})[A_{\delta}^{2+}B_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$ pri čemu se obična i uglasta zagrada odnose na popunjene A i B položaje, respektivno [53]. Oznaka δ označava parametar inverzije, čija vrednost se kreće u intervalu $0 \leq \delta \leq 1$. Iz navedene formule, zaključuje se da δ određuje udeo trovalentnih katjona u A položajima. Za $\delta = 0$ reč je o pomenutoj normalnoj spinelnoj strukturi, a ukoliko je $\delta = 1$ u pitanju je tzv. *inverzna* spinelna struktura kod koje važi da su A položaji ispunjeni isključivo trovalentnim katjonima, a B položaji sadrže jednak broj dvovalentnih i trovalentnih katjona. Ukoliko je $\delta = 1/3$ radi se o idealno *mešovitoj* spinelnoj strukturi, kod koje je udeo trovalentnih katjona u A i B položajima isti, i iznosi 2/3.

U literaturi je ustaljeno korišćenje tzv. Wyckoff–ove notacije za obeležavanje simetrijski ekvivalentnih položaja u rešetki [54]. Konkretan položaj određen je simbolom koji se sastoji iz jednog slova abecede (Wyckoff–ovo slovo) i jednog broja, koji označava broj simetrijski ekvivalentnih popunjениh položaja po elementarnoj ćeliji. Npr. u slučaju strukture minerala spinela, čija je elementarna ćelija prikazana na slici 2, položajima O^{2-} jona u Wyckoff–ovoј notaciji odgovara simbol 32e, a položajima Mg^{2+} i Al^{3+} jona odgovaraju simboli 8a i 16d, respektivno. Ovakva notacija biće korišćena i u nastavku teksta.

Mnogi faktori utiču na katjonsku distribuciju (vrednost parametra δ) u spinelnoj strukturi određenog ferita. Za dat stehiometrijski sastav materijala na određenoj temperaturi, ravnotežna katjonska distribucija određena je minimizacijom ukupne energije kristalne rešetke. Ona se sastoji iz više članova, od kojih su najznačajniji Coulomb–ova energija, Born–ova energija i energija raspodele različitih katjona u određenoj podrešetki⁹ [53]. Na niskim temperaturama, najstabilnije su uređene strukture sa ekstremnim vrednostima δ . Povećanje temperature favorizuje nastanak mešovite spinelne strukture. Takođe, katjonska distribucija zavisi od morfologije materijala, odnosno parametar δ imaće različite vrednosti kod voluminoznih balk uzoraka i nanomaterijala istog sastava. U slučaju nanomaterijala katjonska distribucija osetljiva je na metodu sinteze [53]. Detalji o uticaju raznih faktora na vrednost parametra δ biće dati u nastavku teksta.

⁸ Misli se na slučajeve postojanja jedne vrste katjona prisutne u dva valentna stanja ili najviše dva tipa katjona, prisutna u dva valentna stanja. Po usvojenoj konvenciji o korišćenju obične i uglaste zgrade, strukture magnetita i cink ferita se pišu u obliku $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ [52], $(Zn^{2+})[Fe^{3+}]O_4^{2-}$ [21]. Naravno, postoje i složenije strukture sa više tipova katjona, ali njihova detaljnija analiza prevaziđa okvir ovog rada.

⁹ U ovom slučaju, podrešetka se odnosi na rešetku čiji čvorovi odgovaraju 8a i 16d (odnosno A i B) položajima u strukturi ferita.

3 METODE SINTEZE SPINELNIH FERITA

3.1 Sinteza balk materijala

Standardni postupak za dobijanje keramičkih materijala spada među najčešće eksplorativne metode sinteze spinelnih ferita [31,32,34,38,42,55]. Kao polazne komponente uglavnom se koriste oksidi prelaznih metala. Prva faza ovog postupka je formiranje smeše praškastih komponenti u željenom stehiometrijskom odnosu. Na primer, ukoliko je cilj sinteza NiFe_2O_4 potrebno je da u smeši važi molarni odnos $n(\text{Fe}):n(\text{Ni}):n(\text{O}) = 2:1:4$. Dobijena smeša se određeno vreme, najčešće nekoliko sati, održava na visokoj temperaturi (kalciniše) kako bi njene komponente stupile u hemijsku reakciju čiji je rezultat dobijanje ferita željenog sastava. Nakon toga, dobijeni uzorak se hlađi kontrolisanom brzinom kako bi se dobio polikristalni ferit. Opisana metoda sinteze koristi se za dobijanje spinelnih ferita u balk formi. Jedan od glavnih nedostataka ove metode sinteze jeste njena zavisnost od difuzije atoma i jona kroz reaktante, odnosno proizvode reakcija što predstavlja otežavajuću okolnost kada je dobijanje homogenih uzoraka u pitanju. Takođe, postoji mogućnost da se na difraktogramu ohlađenog uzorka uočavaju Bragg-ove refleksije polaznih komponenti, što znači da one nisu u potpunosti izreagovale. U tom slučaju, potrebno je uzorak ponovo dovesti u praškastu formu i ponoviti postupak kalcinacije. Stoga je za sintezu potrebno utrošiti dosta vremena i energije.

Jednofazni uzorci dobijaju se u praškastoј formi, a za analizu se pripremaju uglavnom u obliku planparalelnih tableta radi lakšeg ispitivanja električnih osobina. Tablete se formiraju u presama pod dejstvom visokog pritiska što smanjuje fluktuacije gustine uzorka [31–38,53,55]. Nakon toga se sinteruju, odnosno izlažu temperaturama nešto nižim od temperature topljenja dobijenog uzorka u trajanju od nekoliko sati. U uslovima visokih temperatura difuzija jona u uzorku je značajno izraženija, što za posledicu ima rast i spajanje kristalita, smanjenje poroznosti i koncentracije defekata u materijalu kao i poboljšanje mehaničkih osobina [33,37,38].

Devedesetih godina prošlog veka razvijena je tehnika brzog sagorevanja¹⁰, kao alternativa za dobijanje ferita i drugih metalnih oksida. Ovom metodom mogu se sintetisati kako balk [33,56,57] tako i nanočestični spinelni feriti [20,25]. U prvobitno razvijenoj varijanti ove tehnike polazne komponente su metalni nitrati i urea¹¹ koja služi kao gorivo za reakciju sagorevanja [56,57]. Mešavina stehiometrijskog odnosa nitrata u koju je dodata urea se homogenizuje i melje dok se ne dobije fini prah, pri čemu treba voditi računa da mešavina ne dolazi u kontakt sa atmosferskom vlagom. Tako pripremljena mešavina se postavlja u peć u kojoj se održava konstantna temperatura. Veoma brzo dolazi do topljenja smeše koja postaje homogeni rastvor nakon čega počinje da ključa. Isparavanje suši rastvor do jednog momenta, kada se on pali i sagoreva u roku od par minuta, a kao proizvod se dobija praškasti uzorak.

Dalji tretman uzorka svodi se na oblikovanje i sinterovanje. Naknadno su razvijene tehnike brzog sagorevanja u kojima se koriste drugačiji reaktanti, poput kompleksnih jedinjenja koja sadrže metal i citratni [58] ili oksalatni [59] anjon. Nanočestice sintetisane ovom metodom uglavnom se dobijaju sagorevanjem organsko-neorganskih kompleksa, prethodno pripremljenih u obliku rastvora iz kojeg se odvajaju filtriranjem [20] (ukoliko se kompleks javlja kao talog) ili sušenjem [25]. Organska jedinjenja generalno služe kao gorivo koje održava visoku temperaturu prilikom sagorevanja, neophodnu za sintezu ferita.

¹⁰ Eng. flash combustion technique.

¹¹ U pitanju je organsko jedinjenje čija je formula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a poznato je i pod imenom karbamid.

U poređenju sa standardnim postupkom sinteze keramičkih materijala, tehnika brzog sagorevanja je vremenski i energetski znatno efikasnija. Naime, standardnim keramičkim postupkom sinteze polazne smeše se izlažu temperaturama $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ u vremenu od nekoliko časova [31,34,38], dok u slučaju tehnike brzog sagorevanja sinteza traje tipično nekoliko minuta pri nižim temperaturama u pećima, tipično oko $\sim 500^{\circ}\text{C}$ [56,57]. U oba slučaja sinteza ferita se odvija na visokoj temperaturi (temperatura plamena tokom sagorevanja reakcione smeše je iznad 1000°C) zbog čega dolazi do oslobođanja određene količine kiseonika. Deficit O^{2-} jona u uzorku praćen je redukcijom¹² određene količine jona gvožđa radi uspostavljanja elektroneutralnosti rešetke.

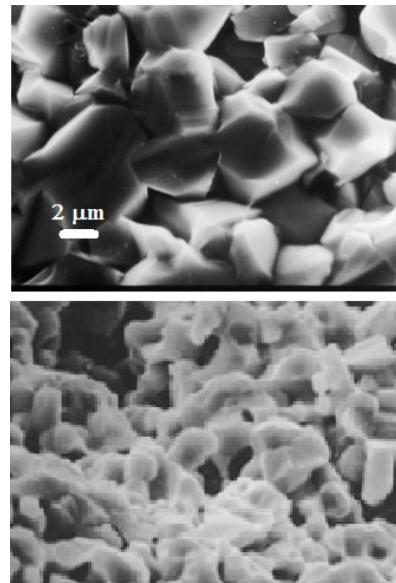
Uzorci dobijeni tehnikom brzog sagorevanja imaju veću poroznost i kristalna zrna manjih dimenzija u odnosu na uzorce dobijene standradnim keramičkim postupkom (slika 4). Takva struktura posledica je oslobođanja značajne količine gasova tokom sagorevanja, što otežava agregaciju čestica ferita [56–59]. Tokom hlađenja, nakon postupka sinterovanja postoji mogućnost difuzije kiseonika iz atmosfere u uzorak. Međutim difuzija kiseonika je znatno olakšana kod uzoraka dobijenih tehnikom brzog sagorevanja, zbog njihove veće poroznosti, što rezultira oksidacijom značajnog procenta Fe^{2+} jona nastalih tokom procesa sinteze [51]. U poglavlju posvećenom električnim osobinama ferita ukazaće se na vezu pomenutih procesa oksidacije i redukcije Fe katjona na električne osobine ferita.

3.2 Sinteza nanočestičnih materijala

Mogućnost dobijanja nanočestičnih ferita, sa poboljšanim fizičkim karakteristikama u odnosu na balk uzorke istog sastava, rezultirala je razvojem novih metoda sinteze. Pomenuti razvoj dodatno je podstaknut činjenicom da fizičke karakteristike uzorka zavise od distribucije veličine i oblika nanočestica, kao i od vrste i koncentracije defekata u dobijenom uzorku. Pomenute karakteristike upravo su posledice odabrane metode sinteze. Zbog stalnog razvoja, klasifikacija metoda sinteze nanomaterijala povremeno doživljava izmene i dopune. U suštini, postoje četiri opšte grupe metoda za dobijanje nanomaterijala a to su: mehanohemijske metode, metode sinteze iz tečne faze, metode sinteze iz gasne faze i metode formiranja *in situ* [60]. Obzirom na tematiku rada, lista metoda sinteze nanomaterijala čiji je kratak pregled dat u nastavku teksta biće svedena na one metode koje se koriste za dobijanje nanočestičnih spinelnih ferita.

3.2.1 Mehanohemijski postupak sinteze

Osim za sintezu ferita [36–38,61,62], mehanohemijski postupak se često koristi i za modifikaciju fizičkih osobina uzoraka prethodno sintetisanih nekom drugom metodom [15,26], mehaničko legiranje, kao i za podsticanje hemijskih reakcija u čvrstom stanju [60,63]. U



Slika 4: SEM snimci uzorka $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pripremljenog standardnim keramičkim postupkom (gore) i tehnikom brzog sagorevanja (dole) pri istom uvećanju. Nakon sinteze, uzorci su sinterovani na temperaturi 1150°C . Razlika u poroznosti i distribuciji veličine kristalnih zrna je jasno uočljiva.

Preuzeto iz literature [33].

¹² Nastaju dvovalentni Fe joni u reakciji $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ što ima presudan uticaj na električne osobine ferita, kako će biti pokazano u nastavku teksta.

posebno konstruisanim tzv. planetarnim mlinovima odgovarajuća smeša metalnih oksida postavlja se u cilindrični sud zajedno sa kuglicama koje služe za mlevenje komponenti smeše i stvaranje uslova za sintezu ferita. Sud može slobodno rotirati oko ose simetrije, a fiksiran je na kružnom nosaču koji može rotirati oko svog centra (slika 5). Potrebno je da zidovi cilindričnog suda i kuglice budu izrađeni od čvrstih materijala, kao i da su hemijski inertni u odnosu na reaktante i proizvode reakcija koje se odvijaju u sudu, kako bi se minimizovala mogućnost kontaminacije uzorka. Pored opisanog planetarnog mlina, u upotrebi su mlinovi različitih konstrukcija, poput vibracionih, atrpcionih i horizontalnih kugličnih mlinova [60,63].

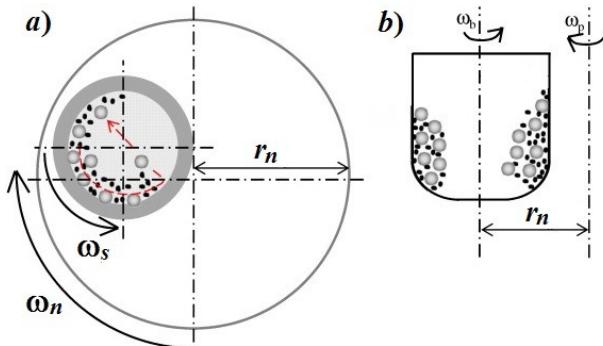
Parametri koji se mogu podešavati u okviru mehanohemijskog postupka su ugaone brzine rotacije suda ω_s i nosača ω_n , kao i vreme trajanja reakcije. Takođe, u određenim uslovima potrebno je voditi računa o odnosu ukupne mase kuglica i mase uzorka. Energija potrebna za sintezu uzorka dobija se na račun kinetičke energije koju kuglice stiču zbog delovanja jakih centrifugalnih sila. Brojni međusobni sudari kuglica kao i sudari za zidom dovode do lokalnog zagrevanja, što podstiče sintezu ferita. Pored smanjenja dimenzija čestica polaznih komponenti, mlevenje podstiče obrazovanje i difuziju jednodimenzionalih defekata u strukturi, plastičnu deformaciju, lom i smicanje čestica i brojne druge efekte koji po pravilu dovode do veoma narušene strukture sintetisanog uzorka [15,60–63]. Tipične veličine kristalita kod mehanohemijski dobijenih nanokristalnih materijala su 5 – 20nm. Pre otpočinjanja mehanohemijske reakcije konstituenti po pravilu smanjuju svoje kristalite do nanometarskih veličina [63].

Prednost mehanohemijskih metoda je u njihovoj jednostavnosti, niskoj ceni opreme i mogućnosti dobijanja velikog broja neorganskih materijala i metala. U nedostatke metoda se ubrajaju pojava aglomeracije praha, velika disperzija distribucije veličina dobijenih čestica, kao i otežano dobijanje čestica veoma male veličine¹³. Kontaminaciju je često nemoguće izbeći, što se smatra jednim od glavnih nedostaka ove metode sinteze.

3.2.2 Metode sinteze iz tečne faze

Sol-gel metoda

Sol-gel metodom se mogu sintetisati kako balki [35], tako i nanočestični feriti [13,23,24,27,29]. Ova metoda ima mnoštvo varijacija, ali se generalno može podeliti u dve faze. Za sintezu ferita prvo se u odgovarajućem molarnom odnosu u prečišćenu vodu dodaju metalne soli (najčešće nitrati), a zatim se u dobijeni rastvor dodaje alkohol (može se koristiti i urea, ili neki drugi organski rastvarač) koji ima ulogu katalizatora reakcije u kojoj nastaju nanočestice ferita. Da bi se kontrolisao rast nanočestica i sprečila njihova aglomeracija u rastvor se često



Slika 5: Šematski prikaz principa rada tzv. planetarnog mlinova, u kojem se vrši mehanohemijska sinteza uzorka: a) pogled odozgo; b) pogled sa strane. Na slici je, jednostavnosti radi, prikazan jedan sud u kojem se odvija mlevenje. U standardnim mlinovima za rotirajući nosač fiksirano je uglavnom nekoliko sudova, koji su raspoređeni tako da njihovi centri čine temena pravilnog mnogougla.

Preuzeuto iz literature [62].

¹³ Obično se tokom procesa mlevenja čestice uzorka smanjuju do jedne granice, nakon čega dalje mlevenje ne utiče na veličinu čestica.

dodaju tzv. stabilizatori (poput N,N-dimetil formamida [23,24]). Nastala stabilna disperzija nanočestica ferita u tečnom rastvaraču naziva se *sol*.

Tokom vremena, uz podešavanje odgovarajućih parametara (temperatura, pH vrednost rastvora, intenzitet mešanja rastvora, itd.) nanočestice se spajaju i formiraju neprekidnu trodimenzionalnu čvrstu mrežu „uronjenu“ u tečni rastvarač (nastaje koloidni dvofazni sistem–gel). Proces nastanka gela praćen je naglim porastom viskoznosti, tako da nastali gelovi zadržavaju svoj oblik pod uticajem zemljine teže i u tom smislu više podsećaju na čvrsta tela. Međutim, zapreminske udeo tečnosti u gelu najčešće je veći od udela čvrste faze. Zadržavanje tečne faze u gelu omogućava kapilarni efekat. Sušenjem gela nastaje prašasti uzorak, koji se zagревa kako bi se oslobođio od isparljivih organskih nečistoća. U nekim slučajevima, tokom sušenja dolazi do autokatalitičke reakcije paljenja gela [13].

Karakteristike ferita dobijenih sol–gel metodom zavise od dve grupe parametara, koji se mogu kontrolisati tokom procesa sinteze. U prvu grupu (tzv. internih) parametara, pre svega, spadaju osobine metalnih jona koji ulaze u sastav ferita, a u drugu grupu (tzv. eksternih) parametara ubrajaju se npr. molekulski ideo vode u hidrolizi, vrsta rastvarača i koncentracija rekatanata, pH vrednost rastvora, temperatura, izbor komponenti koje katališu proces itd. Npr., primećeno je da jonska distribucija Zn ferita dobijenog sol–gel metodom zavisi od toga da li je u procesu sinteze kao katalizator korišćena urea (bazna sredina) ili citratna kiselina [64]. Kontrola parametara koji utiču na reakcije hidrolize i kondenzacije omogućava formiranje gela unapred određene strukture i osobina [60]. Jedan od nedostataka ove metode jeste moguća kontaminacija površine nanočestica komponentama koje se javljaju u rastvoru tokom postupka sinteze, kao i otežana kontrola stohiometrije dobijenih nanočestica.

Hemiska koprecipitacija

Postupak dobijanja spinelnih ferita metodom hemijske koprecipitacije (taloženja) može se podeliti u nekoliko faza. Prvo se u destilovanoj vodi rastvaraju određene količine metalnih soli (najčešće se koriste nitrati [18,19,28], hloridi [14] i sulfati [22]) pri čemu usled disocijacije dolazi do oslobođanja metalnih jona. Koncentracije metalnih soli u rastvoru biraju se na osnovu željene stohiometrije ferita. Tako pripremljen rastvor meša se sa alkalnom bazom, najčešće rastvorom NaOH, koji izaziva izdvajanje nanočestičnog ferita u vidu taloga. Ponekad se koriste i rastvori određenih organskih kiselina, poput EDTA (eng. ethylenediaminetetraacetic acid) čija je uloga sprečavanje aglomeracije i kontrola rasta nanočestica [19,28].

Dobijena smeša rastvora se određeno vreme intenzivno meša, pod kontrolisanim uslovima (temperatura, pritisak, pH vrednost smeše) kako bi se postigla bolja homogenizacija uzorka ferita. Konačno, dobijeni ferit u vidu taloga se (najčešće centrifugiranjem) odvaja od rastvora, ispira¹⁴ nekoliko puta, suši i termički tretira (sinteruje). Prednost ove metode je relativna jednostavnost i pristupačnost polaznih komponenti, kao i niska temperatura na kojoj se odvija sinteza ferita (do ~150°C). Jedan od glavnih nedostataka jeste teško obezbeđivanje željene stohiometrije dobijenog uzorka [60].

Hidrotermalna metoda

Pored opisanih metoda, sinteza ferita iz tečne faze može se obaviti uz pomoć hidroermalnog postupka sinteze koji se može koristiti samostalno [65,66], ili može predstavljati jednu od faza tokom procesa sinteze [67]. U hidroermalnoj sintezi se polazna suspenzija ili

¹⁴ Za ispiranje se obično koriste destilovana voda i neki organski rastvarač, kako bi se uzorak očistio od polarnih i nepolarnih nečistoća [18,19].

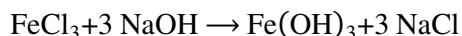
homogen rastvor metalnih soli izlaže dejstvu visoke temperature (do $\sim 400^{\circ}\text{C}$) i pritiska (do $\sim 100\text{ MPa}$), koji utiču na kinetiku faznih transformacija i omogućuju, preko procesa rastvaranja i nakandnog formiranja čvrste faze, dobijanje nehidratisanih oksidnih nanočestica [60].

Kao i u slučaju drugih metoda dobijanja ferita iz tečne faze, parametri koji se kontrolišu tokom hidrotermalne sinteze ferita igraju ključnu ulogu na njihove fizičke osobine. Primera radi, variranje pH vrednosti početnog rastvora može uticati na tip nosilaca nanelektrisanja u nanočestičnom Ni feritu. Čestice dobijene iz rastvora pH vrednosti oko 7 – 8 ponašaju se kao poluprovodnici n -tipa, dok je provodnost p -tipa primećena u slučaju da je pH vrednost početnog rastvora > 9 [66]. Poput drugih metoda sinteze nanočestičnih ferita iz tečne faze, i u slučaju korišćenja hidrotermalnog postupka je moguća fina kontrola distribucije veličine čestica. Dodatna prednost ove metode je što se finalni proizvod, nehidratisani oksid, dobija u jednosepenom procesu, a kao glavni nedostatak se smatra mogućnost dobijanja isključivo oksidnih prahova i pojava odstupanja od željene stehiometrije kod dobijenih uzoraka [60].

Svaka od nabrojanih metoda za dobijanje nanomaterijala ima svoje prednosti i nedostatke, a zajednička karakteristika im je komercijalna primena. Opis metoda sinteze keramičkih prahova iz gasne faze i metode formiranja *in situ* (na licu mesta) prevazilazi okvir ovog rada i može se naći u literaturi [60].

3.3 Mehanohemijska sinteza nanokrstralitnog Ni ferita

Kao polazne komponente za mehanohemijsku sintezu uzorka Ni ferita iskorišćeni su nikl (II) hidroksid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, proizvođača "Merck", čistoće 95%) i gvožđe (III) hidroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Za dobijanje $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ispraćena je sledeća procedura. U 25%¹⁵ vodenim rastvorom natrijum hidroksida (NaOH , proizvođača "Merck", čistoće 99%) dodat je 25% rastvor gvožđe (III) hlorida (kao izvor FeCl_3 iskorišćen je gvožđe (III) hlorid heksahidrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, proizvođača "Merck", čistoće 99%) [61]. Tamni talog koji se izdvaja tokom intenzivnog mešanja datih rastvora predstavlja hidrirani $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji nastaje u sledećoj reakciji:



Dobijeni talog je filtracijom odvojen iz rastvora, dobro ispran vodom i osušen u eksikatoru pod niskim pritiskom. Kako bi se oslobođio vezane vode, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ je termički tretiran na temperaturi od $105,8^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 24h. Kao rezultat je dobijen anhidrovani $\text{Fe}(\text{OH})_3$ čistoće 99,5%. Difrakcijom X-zraka je utvrđeno da je uzorak amorfni, sa kristalnom fazom prisutnom u tragovima [61]. Stehiometrijska mešavina praškastih hidroksida nikla i gvožđa bila je polazna komponenta u procesu mlevenja.

Za mehanohemijsku sintezu iskorišćen je automatizovani planetarni mlin, model Fritsch Pulverisette 5. Sinteza je obavljena na vazduhu, pri standardnim uslovima, bez dodavanja aditiva. Smeša hidroksida je usuta u cilindričnu posudu od ojačanog čelika, zapremine 500cm^3 , zajedno sa 40 kugli od istog materijala, prečnika 13,4mm. Masa praškaste smeše je bila 20g, a odnos mase kugli i uzorka¹⁶ iznosio je $20 \div 1$. Ugaone brzine nosača i suda (slika 5) podešene su na vrednosti $\omega_n \approx 32 \text{ rad/s}$ i $\omega_s \approx 40 \text{ rad/s}$, što odgovara uslovima u kojima kugle unutar suda stiču ubrzanje oko 10 puta veće od gravitacionog. Tokom postupka mehanohemijske sinteze praćena je kinetika faznih transformacija u smeši (detalji se mogu naći u prethodno obavljenom istraživanju [61]). Mlevenje je trajalo 25h što se pokazalo kao dovoljno dug interval, tokom kojeg su polazne komponente u potpunosti izreagovale, gradeći Ni ferit

¹⁵ Misli se na maseni procenat, odnosno odnos mase rastvorene supstance i mase rastvora.

¹⁶ Za ovaj parametar se često koristi skraćenica BPR (eng. balls to powder weight ratio).

(NiFe_2O_4) što je potvrđeno snimanjem difraktograma praha dobijenog uzorka koji je ustupljen autoru teksta radi dalje analize.

4 ANALIZA STRUKTURE FERITA

U drugoj glavi rada opisana je struktura stehiometrijski idealnog monokristalnog spinelnog ferita, bez defekata ili bilo kakvog oblika strukturne neuređenosti. Metode sinteze opisane u prethodnoj glavi daju polikristalne uzorke, sa karakterističnim dimenzijama kristalita u mikrometarskom (balk materijali), odnosno nanometarskom opsegu. Stehiometrija realnih uzoraka uvek u većoj ili manjoj meri odstupa od idealne. Čak i u veoma pažljivo pripremljenim uzorcima na određenoj temperaturi, saglasno termodinamičkim principima, mora egzistirati određena koncentracija vakancija [68]. Odstupanja od idealne strukture nisu uvek nepoželjna. Npr., sa aspekta primene nanometarskih materijala, upravo značajan udio atoma na površini čestica¹⁷ često dovodi do poboljšanja određenih karakteristika. Razvoj metoda sinteze materijala diktiran je saznanjima o tome kako se promene kontrolisanih parametara u toku procesa sinteze odražavaju na strukturu, samim tim i na fizičko–hemski osobine dobijenog materijala. Difrakcija na prahu predstavlja jednu od najčešće korišćenih eksperimentalnih metoda za određivanje strukture materijala. Nastavak teksta posvećen je opisu jedne analitičke metode koja maksimizuje količinu informacija o strukturi materijala, a koje se dobijaju na osnovu difraktograma praha.

4.1 Određivanje strukture materijala pomoću Rietveld–ovog metoda

Uprkos značajnom razvoju elektronskih mikroskopa i drugih metoda koje omogućuju neposrednu analizu strukture materijala na nivou klastera atoma, korišćenje difrakcionih metoda u te svrhe nije izgubilo na značaju. Naprotiv, metode elektronske mikroskopije i difrakcione metode često se koriste kao komplementarne [54,69,70]. Razvoj računarskih sistema omogućio je primenu programa za analizu difrakcionih snimaka iz koje se mogu izvesti brojni zaključci u vezi sa strukturnim uređenjem materijala. Rietveld–ov metod utačnjavanja strukture nastao je 60–tih godina prošlog veka i zasnovan je na računarskoj obradi spektra difrakcije praškastih uzoraka [71,72]. Originalan rad odnosi se na analizu snimaka dobijenih neutronskom difrakcijom, mada se metod koji je vremenom pretrpeo mnoga usavršavanja i dopune¹⁸ ravnopravno može koristiti u slučaju difrakcije X zraka [36,53], odnosno elektrona [54,69].

Rietveld–ov metod u suštini predstavlja metod najmanjih kvadrata koji se koristi sve dok se ne postigne zadovoljavajuće poklapanje između eksperimentalno dobijenog i, na osnovu prepostavljenog strukturnog modela, proračunatog difrakcionog spektra. Prepostavljeni strukturni model koji se utiče (dovodi do poklapanja sa eksperimentalno dobijenim difrakcionim spektrom) uzima u obzir karakteristike uzorka, ali i karakteristike mernog uređaja. Eksperimentalni podaci su diskretnog tipa i oblika (x_i, y_i) gde y_i predstavlja intenzitet, odnosno odbroj difraktometra na koraku x_i koji može predstavljati parametar poput brzine ili vremena leta (neutronska difrakcija) i energije (difrakcija elektrona), a najčešće se odnosi na ugao rasejanja (skretanja) monohromatskog zračenja $2\theta_i$, pri čemu se tipične vrednosti koraka kreću u intervalu $0,01^\circ - 0,05^\circ$ [53]. Metod najmanjih kvadrata minimizira sumu:

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

pri čemu su y_i i y_{ci} izmeren i proračunat intenzitet na i –tom koraku, a $w_i = 1/y_i$ predstavlja težinski faktor (ponder).

¹⁷ Zbog različitog okruženja atoma na površini nanočestice, u odnosu na okruženje atoma u unutrašnjosti, kao i brog velikog broja nezasićenih veza, sama površina se može smatrati jednim vidom "defekta" strukture.

¹⁸ Detalji vezani za razvoj Rietveld–ovog metoda mogu se naći u literaturi [53] i brojnim referencama na koje se poziva.

Proračunati intenziteti zavise od mnoštva parametara, a određuju se iz opšte formule [53]:

$$y_{ci} = s \cdot \sum_j L_j \cdot |F_j|^2 \cdot \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_j) \cdot P_j \cdot A + y_{bi} \quad (3)$$

U gornjem izrazu s predstavlja faktor skale¹⁹, odnosno konstantu proporcionalnosti koja se podešava tako da vrednost intenziteta najintenzivnije refleksije bude neki stepen broja 10, npr 100. Na ovaj način vrednosti intenziteta svih ostalih refleksija automatski su određene. Uvođenje faktora skale opravdano je iz razloga što, bez obzira na eksperimentalnu tehniku, veličinu i geometriju uzorka, međusobni odnosi intenziteta različitih refleksija ostaju očuvani.

Suma u izrazu za y_{ci} odnosi se na skup j Miller-ovih indeksa. Veličina L_j sadrži Lorentz–polarizacioni faktor i faktor multipliciteta. Lorentz–polarizacioni faktor posledica je dva nezavisna efekta. Lorentz–ov faktor predstavlja korekciju, koja se uvodi zbog činjenice da ravnomerno obrtanje praškastog uzorka koji je izložen zračenju doprinosi da određen skup ekvivalentnih kristalnih ravni efektivno biva kraće eksponiran pri manjim uglovima difrakcije. Polarizacioni faktor posledica je anizotropije intenziteta zračenja elektrona, pobuđenog na oscilovanje električnim poljem X zraka, tako da i on zavisi od ugla difrakcije. Faktor multipliciteta uvodi se zbog mogućnosti da se u slučaju viših simetrija na istom mestu pojavi difrkaciona tačka koja je posledica refleksije od različitih kristalografskih ravni.

Apsorpcioni faktor A zavisi od geometrije mernog sistema, atomskog sastava i oblika uzorka. Obično ima konstantnu vrednost u standardnim difrkatometrima Bragg–Brentano tipa, i najlakše se određuje za sferne, odnosno valjkaste uzorke. Ukoliko u uzorku nisu zastupljeni atomi sa većim rednim brojem, koji najviše utiču na apsorpciju, korekcija uvođenjem A se može zanemariti. P_j označava funkciju preferirane orijentacije, koja se uvodi zbog mogućnosti postojanja anizotropije u orijentaciji kristalita. Naime, kristaliti se mogu orijentisati više u nekom određenom pravcu, odnosno skupu pravaca, što dovodi do sistematske greške u merenju intenziteta refleksija. Uvođenje P_j predstavlja korekciju na pomenuti efekat.

U izrazu za y_{ci} figuriše i kvadrat modula strukturnog faktora²⁰ F_j definisanog relacijom [53]:

$$F_j = \sum_n N_n \cdot f_n \cdot e^{-M_n} \cdot e^{2\pi \cdot i(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)} \quad (4)$$

u kojoj se suma odnosi na sve atome (jone) u elementarnoj celiji. N_n označava okupacioni broj za n -ti atom, a f_n odgovarajući atomski faktor rasejanja²¹. h , k i l predstavljaju Miller-ove indekse, a x_n , y_n i z_n koordinate n -tог atoma u elementarnoj celiji, izražene u relativnim jedinicama. Upravo zavisnost $y_{ci}(F_j)$ uvodi ograničenje u primenu Rietveld-ovog metoda, koje se ogleda u tome da je za utaćnjavanje strukture nekog materijala potrebno unapred odrediti (ili prepostaviti) kojoj prostornoj grupi pripada data struktura. Član e^{-M_n} predstavlja Debye–Waller-ov faktor i opisuje uticaj termičkih oscilacija atoma ili jona na vrednost strukturnog

¹⁹ U literaturi [68] se koristi i termin faktor normiranja.

²⁰ U literaturi [68] se koristi i termin strukturalna amplituda. U izrazu za F_j indeks j se odnosi na konkretnu uređenu trojku (hkl) Miller-ovih indeksa, koji u njemu figurišu.

²¹ Atomska faktor definiše odnos amplitude rasejanja atoma prema amplitudi rasejanja pojedinačnog elektrona. On zavisi od vrste i jonskog stanja određenog atoma, kao i od talasne dužine zračenja i ugla difrakcije Θ . Pri $\Theta = 0$ atomska faktor odgovara broju elektrona u atomskom omotaču [68].

faktora. Bez njega, vrednost F_j bi odgovarala aproksimaciji koja prepostavlja da se atomi nalaze u fiksiranim položajima. Eksponent M_n može se predstaviti sledećom relacijom [53]:

$$M_n = \frac{8\pi^2 \mu_s^2 \sin^2 \Theta}{\lambda^2} \quad (5)$$

gde član μ_s^2 predstavlja kvadrat srednjeg odstupanja atoma od ravnotežnog položaja, u pravcu paralelnom sa vektorom difrakcije²². U opštem slučaju M_n ima tenzorski karakter i može se predstaviti kao zbir dve komponente. Prva, dinamička komponenta, opisuje anizotropiju oscilovanja pojedinih atoma u kristalnoj rešetki, pri čemu se anizotropija ogleda u zavisnosti M_n od Miller-ovih indeksa, t.j. situaciju u kojoj su određeni pravci oscilovanja favorizovani. Druga komponenta opisuje statička odstupanja atoma od idealnih položaja u rešetki, usled postojanja lokalnih naprezanja i neuređenosti strukture [73].

Veličina Φ iz izraza 3 predstavlja profilnu funkciju, a $\Phi(2\Theta_i - 2\Theta_j)$ se interpretira kao vrednost date funkcije na i -tom koraku, koja potiče od refleksije nastale od određenog seta kristalografskih ravnih (definisanog elementom iz skupa j , odnosno konkretnim vrednostima Miller-ovih indeksa). Φ može opisivati kako simetrične, tako i asimetrične profile. Najčešće se koriste Gauss-ova, Lorentz-ova, Voigh-ova, Pearson VII ili neka funkcija koja predstavlja konvoluciju ili linearnu kombinaciju pomenutih funkcija, poput često korišćene Thompson-Cox-Hastings preudo Voigt funkcije, čiji je analitički oblik [53]:

$$TCH - pV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad (6)$$

gde su L i G Lorentz-ova i Gauss-ova funkcija, a $\eta \in [0,1]$ predstavlja tzv. faktor mešanja. Modelovanje profilnih funkcija od suštinskog je značaja za određivanje brojnih strukturnih karakteristika ispitivanog uzorka. Položaj, broj i odnos intenziteta eksperimentalno dobijenih Bragg-ovih refleksija otkriva kojoj prostornoj grupi pripada određena struktura [68]. Dakle, pomenuti parametri definišu strukturu materijala na nivou pojedinačne elementarne celije. Širina²³, simetrija i eventualna zavisnost širine eksperimentalno dobijenih Bragg-ovih refleksija od Miller-ovih indeksa mogu se dovesti u vezu sa strukturom materijala na nivou kristalnih domena (kristalita) kod polikristalnih uzoraka i ujedno mogu poslužiti za određivanje zastupljenosti određenih oblika nesavršenosti u strukturi materijala [53]. Detaljnije razmatranje ovih veza biće dato pri kraju glave, u poglavljju posvećenom mikrostrukturnoj analizi nanokristalitnog Ni ferita.

Veličina y_{bi} u izrazu za y_{ci} predstavlja intenzitet fona (pozadinskog zračenja), odnosno bazne linije na i -tom koraku. Bazna linija se često modelira polinomom [53]:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \cdot \left[\left(\frac{2\Theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (7)$$

gde su B_m koeficijenti koji se utiču na vrednost, a $BKPOS$ predstavlja referentnu tačku u polaznoj datoteci. Jača izraženost Bragg-ovih refleksija na difraktogramu u mnogome olakšava

²² Pravac i smer vektora difrakcije poklapa se sa pravcem i smerom razlike talasnih vektora rasejanog i upadnog zračenja. Normalan je na odgovarajuću Bragg-ovu ravan, a intenzitet mu je jednak recipročnoj vrednosti međuravanskog rastojanja [68].

²³ Pod širinom Bragg-ove refleksije najčešće se podrazumeva širina pika na polovini maksimalne visine pika (eng. Full Width at Half Maximum), izražena preko ugla difrakcije ili neke adekvatne veličine iz inverznog prostora. U ovom tekstu za tu veličinu biće korišćena skraćenica FWHM, koja se uobičajeno koristi u literaturi.

identifikaciju doprinosa pozadinskog zračenja u izrazu za y_{ci} . Većina metoda za određivanje pozadinskog zračenja u praksi se svodi na odabir određenog broja tačaka na difraktogramu u kojima je doprinos od Bragg–ovih refleksija zanemarljiv i interpolaciju funkcije y_{bi} kroz date tačke [72]. Pozadinsko zračenje posledica je većeg broja faktora, od kojih su najznačajniji neuređenost strukture ispitivanog uzorka (postojanje defekata ili amorfnih komponenti) i elastično rasejanje na fononima²⁴. Takođe, baznoj liniji mogu doprineti neelastična rasejanja, poput neznatno modifikovanog rasejanja na plazmonima, Compton–ovo rasejanje ili rezontantno rasejanje X zračenja, koje dovodi do prelaza između metastabilnih stanja atoma u uzorku [74].

Gotovo svi članovi iz izraza 3 predstavljaju funkcije u kojima figurišu parametri koji se utačnjavaju, a čije optimalne vrednosti minimizuju sumu u izrazu 2. Neka je k broj parametara za utačnjavanje i neka su (β_l^0) i (β_l^{opt}) uređene k -torke ($l \in \{1, 2, \dots, k\}$) početnih i optimalnih vrednosti parametara koji se utačnjavaju, respektivno. Metod najmanjih kvadrata zahteva da važi: $(\partial S / \partial \beta_l)_{\beta_l = \beta_l^{opt}} = 0$.

Nakon zadavanja početnih vrednosti parametara $\boldsymbol{\beta}^0$, funkcija $y_{ci}(\boldsymbol{\beta}^0)$ ²⁵ može se raviti u Taylor–ov red oko tačke $\boldsymbol{\beta}^0$ što omogućuje primenu iterativnog postupka za nalaženje $\boldsymbol{\beta}^{opt}$ [75]. Cilj svakog ciklusa je dobijanje izmenjenog seta vrednosti parametara koji se utačnjavaju, a koji će dati manju vrednost S . Dakle, nakon prve iteracije dobijaju se nove vrednosti parametara $\boldsymbol{\beta}^1 = \boldsymbol{\beta}^0 + \delta\boldsymbol{\beta}^1$, gde $\delta\boldsymbol{\beta}^1$ predstavlja vektor čije su komponente “popravke” pojedinačnih parametara, za koje važi $\delta\beta_l^1 = \beta_l^1 - \beta_l^0$. Metod najmanjih kvadrata dovodi do sistema od k jednačina pri čemu su elementi kvadratne matrice sistema \mathcal{M}_{lp} ($l, p \in \{1, 2, \dots, k\}$) oblika [75]:

$$\mathcal{M}_{lp} = -2 \sum_i w_i \left[(y_i - y_{ci}(\boldsymbol{\beta}^0)) \cdot \frac{\partial^2 y_{ci}(\boldsymbol{\beta}^0)}{\partial \beta_l \partial \beta_p} - \left(\frac{\partial y_{ci}(\boldsymbol{\beta}^0)}{\partial \beta_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{ci}(\boldsymbol{\beta}^0)}{\partial \beta_p} \right) \right] \quad (8)$$

U praksi se često matrični elementi računaju bez člana sa mešovitim izvodom. Nepoznate veličine u pomenutom sistemu jednačina su upravo „popravke“ ($\delta\beta_l^1$) na početne vrednosti parametara koji se utačnjavaju. U matričnom zapisu pojedinačna (l -ta) jednačina sistema je oblika [75]:

$$\sum_p \mathcal{M}_{lp} \cdot \delta\beta_p^1 = \frac{\partial S(\boldsymbol{\beta}^0)}{\partial \beta_l} \quad (9)$$

Imajući u vidu poslednju jednačinu, jasno je da se rešenja sistema dobijaju nalaženjem inverzne matrice sistema (sa elementima \mathcal{M}_{lp}^{-1}) pa se može pisati:

$$\delta\beta_l^1 = \sum_p \mathcal{M}_{lp}^{-1} \cdot \frac{\partial S(\boldsymbol{\beta}^0)}{\partial \beta_p} \quad (10)$$

²⁴ Za ovaj efekat u literaturi je ustaljena skraćenica TDS (eng. thermal diffuze scatering).

²⁵ Da bi se zadale adekvatne početne vrednosti parametara za utačnjavanje, potrebno je da eksperimentator ima određeno znanje o strukturi materijala, npr. da zna kojoj prostornoj grupi pripada ispitivani materijal, i bar približan sastav elementarne ćelije [72,75]. Ukoliko su početne vrednosti parametara loše odabrane, nalaženje optimalnih vrednosti je dovedeno u pitanje.

Neka je $\boldsymbol{\beta}$ vektor čije su komponente parametri koji se utačnjavaju, pri čemu će gornji indeksi označavati broj iteracija.

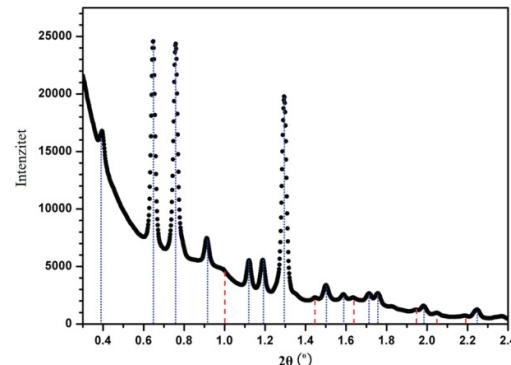
Nakon nalaženja $\delta\beta^1$, odnosno β^1 , dobijene vrednosti uređene k -torke (β_l^1) služe kao početne vrednosti, i opisani postupak se ponavlja dok se ne postigne konvergencija, što podrazumeva situaciju $\delta\beta_l \approx 0$ ($\forall l \in \{1, 2, \dots, k\}$).

Zbog izuzetne računske složenosti, Rietveld–ov metod utačnjavajna strukture nastaje i doživljava razvoj paralelno sa razvojem računara i programskih paketa koji su specijalizovani za njegovu praktičnu primenu. Među najčešće korišćenim programima za implementaciju Rietveld–ovog metoda ističe se FullProf, koji obezbeđuje i grafičko okruženje za analizu parametara kristala [76]. Kako je naglašeno na početku pogлавља, upotrebi Rietveld–ovog metoda mora prethoditi postupak određivanja prostorne grupe kojoj pripada struktura ispitivanog materijala. Primera radi, na ovom mestu će se ukratko opisati standardni postupak tokom kojeg se polazi od difraktograma, a čiji je cilj detaljna analiza strukture materijala.

Kod difraktograma praškastih uzoraka parametar FWHM po pravilu ima veće vrednosti u odnosu na vrednosti dobijenih na osnovu difraktograma monokristala istog materijala. Ovo je logična posledica veće zastupljenosti nešavršenosti u strukturi praškastih uzoraka. Stoga je pre svega potrebno precizno pozicionirati i identifikovati (indeksirati) sve Bragg–ove refleksije na difraktogramu praha. U slučaju nanomaterijala, uzoraka sa amorfnim komponentama i uzoraka sa velikim brojem defekata, ovaj korak može biti otežan zbog izrazito širokih refleksija i značajne vrednosti pozadinskog zračenja, zbog čega Bragg–ove refleksije manjeg intenziteta bivaju “maskirane” (slika 6). Uzorci sa više komponenti mogu imati veliki broj Bragg–ovih refleksija, pa se dešava da se susedne refleksije nalaze suviše blizu jedna drugoj i preklapaju u značajnoj meri, što dodatno otežava njihovu analizu.

Difraktogrami se po pravilu dobijaju u digitalnoj formi, pogodnoj za računarsku obradu. Program WinPLOTR poseduje alat za pozicioniranje Bragg–ovih refleksija [77]. Dobijeni položaji refleksija služe kao ulazni podaci za automatizovane programe (npr. CRYSFIRE [78]) koji određuju parametre elementarne celije i kristalografski sistem kome pripada ispitivani uzorak. Za određivanje najverovatnije prostorne grupe takođe su napisani specijalizovani programi, poput CHECKCELL²⁶ [79]. Nakon analize difraktograma pomoću pomenutih programa, u najboljem slučaju određeni su parametri elementarne celije, koordinate atoma i određena je prostorna grupa kojoj pripada struktura ispitivanog materijala. Najčešće se dolazi do liste od nekoliko prostornih grupa, na osnovu koje eksperimentator bira onu koja najbolje opisuje eksperimentalne podatke.

Nakon pomenute analize može se pristupiti Rietveld–ovom metodu utačnjavanja strukture. Parametri koji se utačnjavaju dele se u tri grupe: strukturni, profilni i mikrostrukturni [53,75]. U najčešće upotrebljavane strukturne parametre spadaju faktor skale, parametri elementarne celije



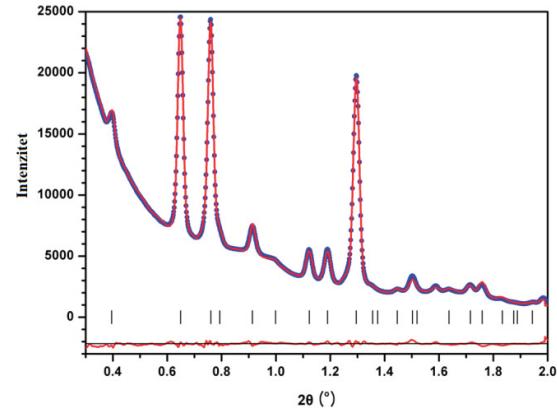
Slika 6: Tipičan difraktogram praha dobijen elektronskom difrakcijom (o čemu govore male vrednosti ugla skretanja). Na snimku je izdvojeno 13 refleksija, radi određivanja prostorne grupe i parametara elementarne celije. Dodatnih 6 pikova manjeg intenziteta, obeleženih isprekidanim linijom, služi da bi se broj mogućih prostornih grupa koje odgovaraju datom snimku sveo na minimum. Preuzeto iz literature [54].

²⁶ Programi za određivanje najverovatnije prostorne grupe povezani su sa ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) ili nekom drugom elektronskom bazom podataka [80,81].

(dužine vektora translacije i uglovi između njih), koordinate atoma u elementarnoj čeliji²⁷, okupacioni parametri²⁸, kao i temperaturni parametri koji definišu tenzor M_n , (eksponent Debye–Waller–ovog faktora). Pod profilnim parametrima se podrazumevaju nula brojača, parametri koji opisuju asimetriju Bragg–ovih refleksija, FWHM parametri, parametri koji opisuju profilnu funkciju, poput faktora mešanja u pomenutoj *TCHPV* funkciji, koeficijenti B_m polinoma koji modelira baznu liniju, parametri koji određuju funkciju preferirane orijentacije i drugi. Mikrostrukturni parametri služe za opis distribucije veličine i oblika kristalita kod polikristalnih uzoraka, kao i za opis naprezanja kristalita, koje se pojavljuje usled postojanja raznih vrsta nesavršenosti u strukturi. Detalji vezani za pomenute parametre mogu se naći u literaturi [75,76].

Ne postoji jedinstven algoritam, koji bi dao redosled utačnjavanja pojedinih parametara za svaki materijal. Međutim, uobičajeno je da se prvo utačnjavaju faktor skale, parametri elementarne čelije, nula brojača i bazna linija. Nakon toga se utačnjavaju profilni parametri, zatim okupacioni i temperaturni parametri. Utačnjavanje mikrostrukturnih parametara obično spada u poslednje faze Rietveld–ovog metoda. Standardno se u početku procesa utačnjavanja strukture parametri utačnjavaju pojedinačno, a kada su svi parametri dovoljno precizno određeni, pristupa se istovremenom utačnjavanju pojedinih grupa parametara [75,76]. Svi utačnjeni parametri dobijaju se u vidu statističkih rezultata, odnosno uz njihovu vrednost dobija se i vrednost standardne greške sa kojom su određeni. Vrednosti nekih parametara koji zavise od Miller–ovih indeksa predstavljaju usrednjenu vrednost po svim pravcima recipročne rešetke, tako da njihova standardna “greška” predstavlja meru anizotropije [75,76].

U poslednjih par decenija razvijeni su analitički postupci za ocenu “kvaliteta” postupka utačnjavanja strukture. Ova ocena obično se vrži numerički, izračunavanjem tzv. faktora slaganja (eng. agreement factors) i grafički, poređenjem eksperimentalno dobijenog i simuliranog difraktograma [76]. Nabranje i opis svih faktora slaganja prevazilazi okvir ovog rada i može se naći u literaturi [75,76]. Profilni faktor R_p i otežani profilni faktor R_{wp} spadaju među najčešće korišćene faktore slaganja i definišu se na sledeći način [75]:



Slika 7: Tipičan grafički prikaz poređenja eksperimentalno dobijenog (kružići) i modeliranog (puna linija) difraktograma, karakterističan za programski paket FullProf. Vertikalne crticice označavaju položaje uočenih Bragg–ovih refleksija. Uz apscisu je prikazana i tzv. differentna kriva, koja predstavlja zavisnost razlike $y_i - y_{ci}$ od ugla skretanja upadnog zračenja. Preuzeto iz literature [54].

²⁷ Misli se na bezdimenzione, tzv. frakcione koordinate atoma. Ukoliko se za teme elementarne čelije veže koordinatni početak kristalografskog sistema, atom koji se nalazi u tom temenu imaće koordinate (0,0,0). Položaj bilo kog atoma u elementarnoj čeliji može se jednoznačno odrediti pomoću linearne kombinacije vektora translacije. Skalarni koeficijenti u toj linearnej kombinaciji predstavljaju frakcione koordinate, čije vrednosti se kreću od 0 do 1 [68].

²⁸ Okupacioni parametri opisuju statističku popunjenošću određenog Wyckoff–ovog položaja u rešetki, i definišu se za svaki atom (jon) ponaosob. Oni se dobijaju kao količnik ukupnog broja atoma jedne vrste u kristalnoj strukturi i broja dostupnih Wyckoff–ovih položaja za te atome ili kao količnik srednjeg broja atoma jedne vrste i broja dostupnih Wyckoff–ovih položaja za te atome, po elementarnoj čeliji. Npr. u idealnoj strukturi minerala spinela okupacioni parametar O^{2-} jona za 32e položaj iznosi 1 (32 O^{2-} jona raspoređeno je na isto toliko položaja). Isto toliko iznosi okupacioni parametar Mg^{2+} i Al^{3+} jona za 8a i 16d položaje, respektivno. Za ove parametre u literaturi je ustaljena skraćenica SOF (eng. site occupation factor) [47, 80].

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (11) \quad R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

pri čemu oznake imaju isti smisao kao u jednačini 2. Treba naglasiti da se brojač i u gornjim sumama odnosi na sve "validne" eksperimentalne tačke. Naime, postoji mogućnost da se određeni segmenti difraktograma isključe iz Rietveld–ove analize. To isključenje može biti motivisano raznim uzrocima (neadekvatno pripremljen uzorak, postojanje amorfne faze, velika vrednost pozadinskog zračenja itd.) koji dovode do toga da neki delovi difraktograma ometaju postupak utačnjavanja strukture. Pored R_p i R_{wp} , često se koriste i očekivani otežani profilni faktori R_{exp} i redukovani hi kvadrat χ^2 definisani sledećim relacijama [75]:

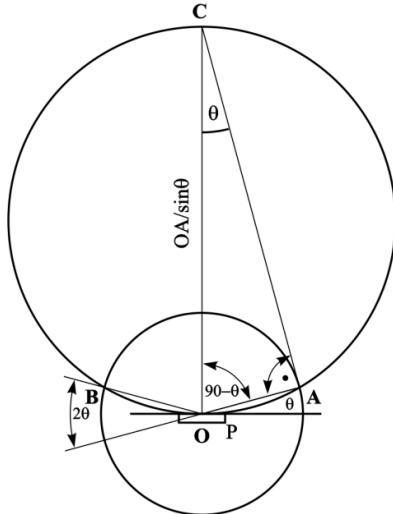
$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n - k}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13) \quad \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

U izrazu za R_{exp} n označava ukupan broj "validnih" eksperimentalnih tačaka, a k broj parametara koji se utačnjavaju. Konvencionalni Rietveld–ovi faktori slaganja cR_p i cR_{wp} definišu se analogno faktorima R_p i R_{wp} sa tim što se umesto y_i u imenocima odgovarajućih izraza koristi razlika $y_i - y_{bi}$ [75]. Ne postoji jedinstven kriterijum po kome bi se moglo odrediti koja vrednost faktora slaganja potvrđuje da strukturalni model dobijen Rietveld–ovim metodom dobro opisuje ispitivani uzorak, ali se uzima da su vrednosti R faktora od nekoliko procenata, odnosno vrednost χ^2 oko 1 sasvim zadovoljavajuće [54,75]. U slučaju deformisanih struktura i uzorka sa velikom koncentracijom defekata tolerišu se i veće vrednosti. Programski paket Fullprof nudi i grafički prikaz poređenja eksperimentalno dobijenog difraktograma, sa modeliranim difraktogramom, tokom svake faze utačnjavanja (slika 7). Iskusni eksperimentator na osnovu ovog prikaza može lakše da planira redosled po kome će sprovesti postupak utačnjavanja.

4.2 Difrakcija X–zraka

4.2.1 Geometrija i princip rada difraktometra

Na slici 8 dat je šematski prikaz geometrijske osnove tzv. parafokusne Bragg–Brentano ($\theta - 2\theta$) konfiguracije koja se koristi kod većine komercijalnih difraktometara, u cilju snimanja difraktograma polikristalnih uzorka [68]. Šema kompletног difrakcionog sistema data je na slici 9. Ovakva eksperimentalna postavka podrazumeva da se izvor rendgenskog zračenja, ispitivani uzorak²⁹ i scintilacioni brojač (koji se najčešće koristi kao detektor difraktovanog zračenja) nalaze u istoj vertikalnoj ravni. Snop monohromatizovanog³⁰ upadnog X–zračenja pada na uzorak koji je fiksiran na odgovarajućem nosaču. Nosač



Slika 8: Geometrijska osnova Bragg–Brentano konfiguracije. Tačke A i B odgovaraju položajima izvora i detektora zračenja, a pravci AO i OB predstavljaju pravce upadnog i rasejanog zračenja, respectivno. Detalji su dati u tekstu.
Preuzeto iz literature [53].

²⁹ Ukoliko je uzorak praškast, on se sabija u odgovarajući kalup koji se pričvršćuje za nosač. Polikristalni uzorci se, nakon prepariranja u formu tablete, direktno pričvršćuju za nosač [68].

³⁰ Za dobijanje monohromatskog snopa koriste se posebni apsorpcioni filtri ili monokristalni monohromatori [68].

se zajedno se uzorkom obrće oko horizontalne ose, koja prolazi kroz tačku O na slici 8, po unapred definisanom režimu. Najčešće se nosač zadržava u fiksiranom položaju određeno vreme, nakon čega se obrne za mali ugao. Vreme zadržavanja u jednom položaju je najčešće reda veličine $\sim 10\text{s}$, a ugao obrtanja između dva susedna položaja tipično iznosi $0,01^\circ - 0,05^\circ$. Obzirom na to da rotacija uzorka za ugao $d\theta$ odgovara rotaciji reflektovanog snopa za ugao $2d\theta$ (slika 8), režim obrtanja detektora zračenja usklađuje se sa režimom obrtanja uzorka, pri čemu je jedina razlika u tome što se detektor obrće sa dvostruko većim korakom oko iste ose.

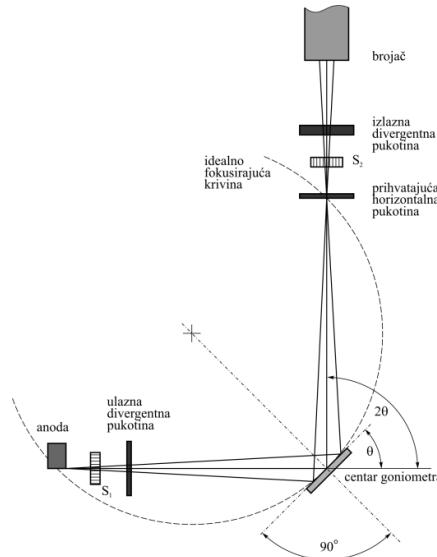
Najbolje fokusiranje rasejanog zračenja ka detektoru bilo bi postignuto ukoliko bi površina uzorka bila zakriviljena, sa odgovarajućim radijusom krivine koji iznosi $\overline{OA}/2 \sin \theta$ (slika 8). Međutim, takav zahtev je izuzetno teško ostvarljiv u praksi, pošto se tokom procesa snimanja difraktograma ugao θ menja. Stoga se koriste sprašeni uzorci preparirani u vidu planparalelne tablete, a za fokusiranje rasejanog zračenja u detektor služi sistem paralelnih pukotina, tzv. „slitova“, S_1 i S_2 . Uloga slitova je da kolimišu (ograniče divergenciju) snop zračenja u pravcima koji leže u vertikalnoj ravni i normalni su na trenutne pravce upadnog i rasejanog zračenja. Ulazne pukotine kolimišu snop duž horizontalnog pravca i određuju površinu snopa, koja bi trebalo da bude jednakova površini uzorka. Izlazna pukotina služi za odabir zračenja koje potiče isključivo sa uzorka (slika 9).

Fotoni rasejanih X-zraka izazivaju ionizaciju u radnoj sredini scintilacionog brojača, na osnovu čega se za svaki položaj uzorka dobija signal koji je proporcionalan intenzitetu I rasejanog zračenja i vremenu zadržavanja u datom položaju. Na taj način se dobija skup tačaka $(2\theta_i, I_i)$ koji čini difraktogram, pri čemu indeks označava određeni položaj uzorka (odnosno detektora).

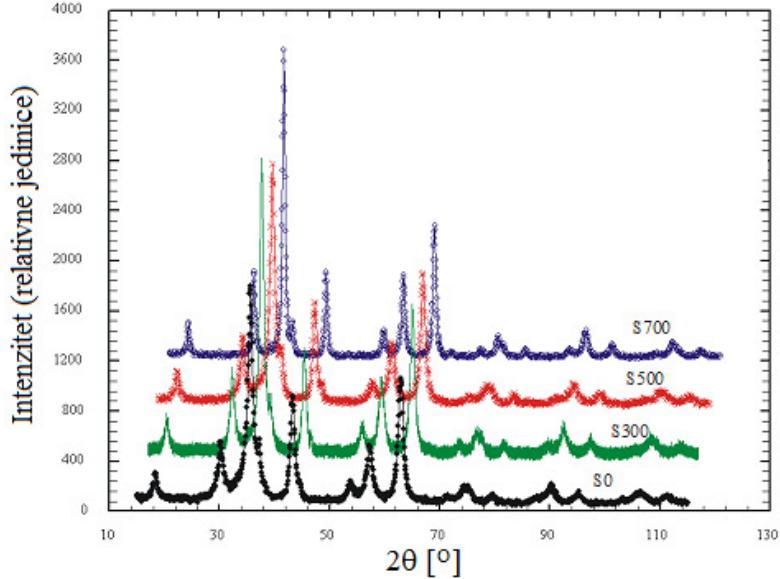
4.2.2 Rendgenostruktturna analiza nanokristalitnog Ni ferita

Uzorak nanokristalitnog Ni ferita čija je sinteza opisana u poglavljju 3.3 podeljen je na četiri dela. Od toga, tri uzorka su odgrevana na različitim temperaturama kako bi se ispitalo uticaj odgrevanja na strukturu (mikrostrukturu). Uzorci su odgrevani na temperaturama od 300, 500 i 700°C i pridružene su im oznake S300, S500 i S700 respektivno, pri čemu je vremenski interval odgrevanja za sve uzorce bio isti i iznosio je 3h. Uzorak koji nije prošao naknadni termički tretman obeležen je sa S0.

Za snimanje difraktograma praškastih uzoraka korišćen je difraktometar Brucker D8 Advance. Zračenje odgovara CuK_α dubletu, i monohromatizovano je korišćenjem Ni filtera. Snimanje difraktograma obavljeno je na sobnoj temperaturi, a napon i jačina struje u generatoru X-zračenja podešeni su na vrednosti 40kW i 40mA, respektivno. Divergencija upadnog snopa i širina prihvatajuće pukotine iznosili su $0,3^\circ$ i $0,1\text{mm}$, respektivno. Merenja su vršena u opsegu $15^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$, sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom zadržavanja na svakom koraku od 35s. Dobijeni difraktogrami prikazani su na slici 10 [82].



Slika 9: Šematski prikaz difrakcionog sistema. Detalji su dati u tekstu. Preuzeto iz literature [68].

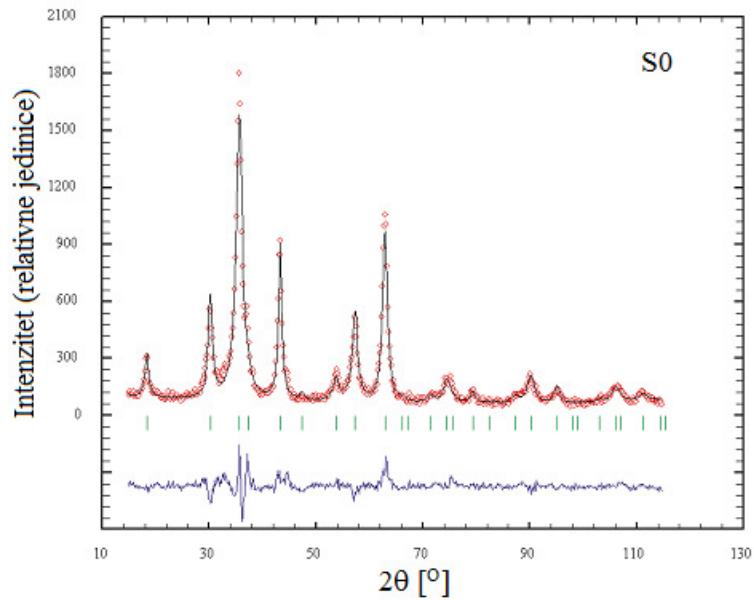


Slika 10: Difraktogrami praha uzoraka dobijenih odgrevanjem nanokristalitnog Ni ferita. Susedni difraktogrami su radi jasnijeg prikaza translirani duž 2θ ose.

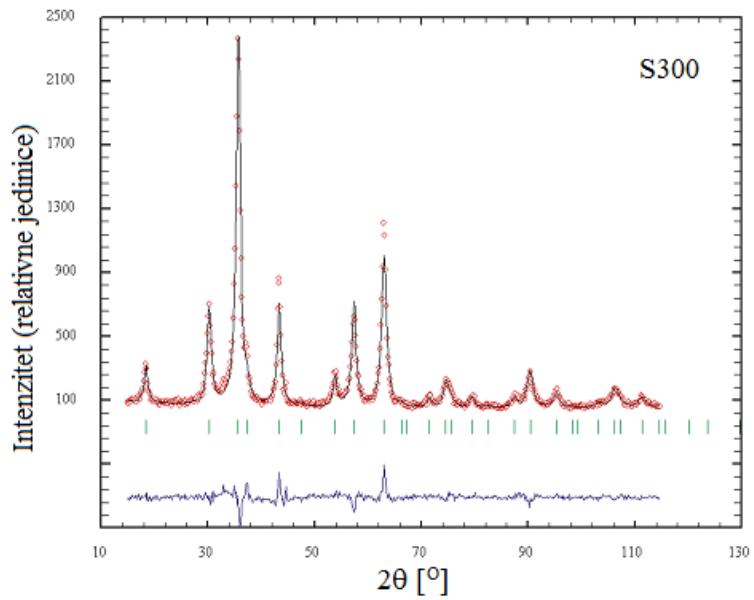
4.3 Struktura i mikrostruktura nanokristalitnog Ni ferita

Poznato je da kristal nikl ferita (NiFe_2O_4) pripada prostornoj grupi $Fd3m$ sa spinelnom strukturom, i parametrom elementarne celije $a = 0,8338\text{nm}$. U pitanju je inverzni spinel ($\delta = 1$) sa strukturnom formulom $(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$ [80,81]. Dakle, 8a položaji ispunjeni su isključivo Fe^{3+} jonima, dok je polovina 16d položaja ispunjena Ni^{2+} jonima, a druga polovina Fe^{3+} jonima. Ovi podaci su iskorišteni prilikom Rietveld-ovog postupka utačnjavanja strukture koji je sproveden za svaki uzorak. Bragg-ove refleksije na difraktogramima su pozicionirane u skladu sa tim podacima i njihovi položaji su predstavljeni na svakom difraktogramu vertikalnim linijama. Grafički prikaz Rietveld-ove analize difraktograma uzorka dat je na slikama 11–14 [82]. Mala odstupanja u položaju i širini Bragg-ovih refleksija na difraktogramima različitih uzoraka ukazuju na promene parametra elementarne celije i mikrostrukture, indukovane različitim termičkim tretmanima kojima su uzorci bili izloženi.

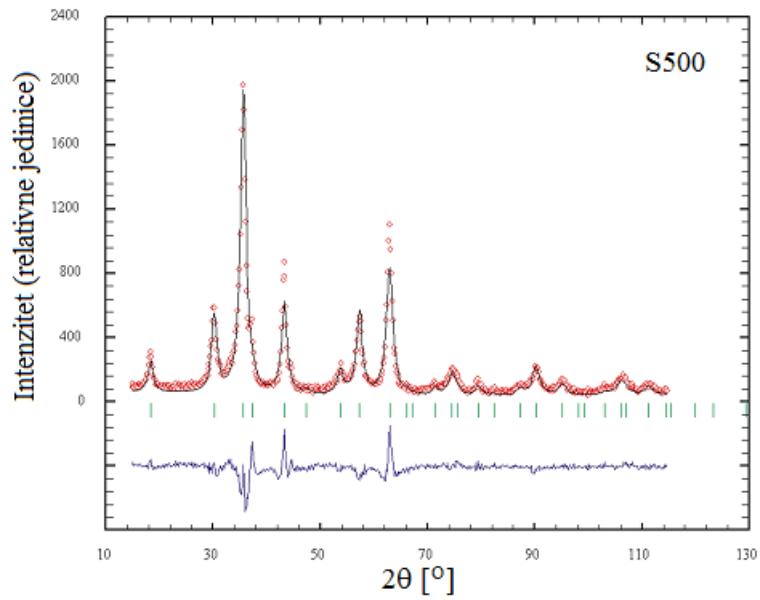
Uporedni pregled svih difraktograma (slika 10) ukazuje na smanjenje koncentracije defekata u strukturi sa povećanjem temperature odgrevanja (T_O), kao i na povećanje dimenzija kristalita, što je uobičajen trend [13,17]. Na ovakav zaključak navodi smanjenje širine Bragg-ovih refleksija sa povećanjem T_O dok su najšire refleksije dobijene za uzorak S0.



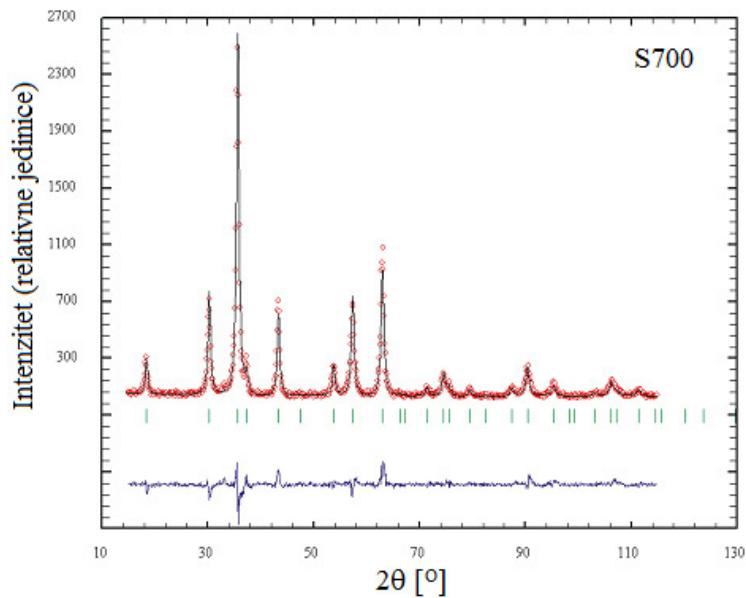
Slika 11: Rezultat Rietveld–ovog postupka utačnjavanja strukture za uzorak S0. Tačke reprezentuju eksperimentalne vrednosti, a linija predstavlja utačnjeni strukturalni model. Uz 2θ osu data je differentna kriva.



Slika 12: Rezultat Rietveld–ovog postupka utačnjavanja strukture za uzorak S300. Tačke reprezentuju eksperimentalne vrednosti, a linija predstavlja utačnjeni strukturalni model. Uz 2θ osu data je differentna kriva.



Slika 13: Rezultat Rietveld–ovog postupka utaćnjavanja strukture za uzorak S500. Tačke reprezentuju eksperimentalne vrednosti, a linija predstavlja utaćnjeni strukturni model. Uz 2θ osu data je diferentna kriva.

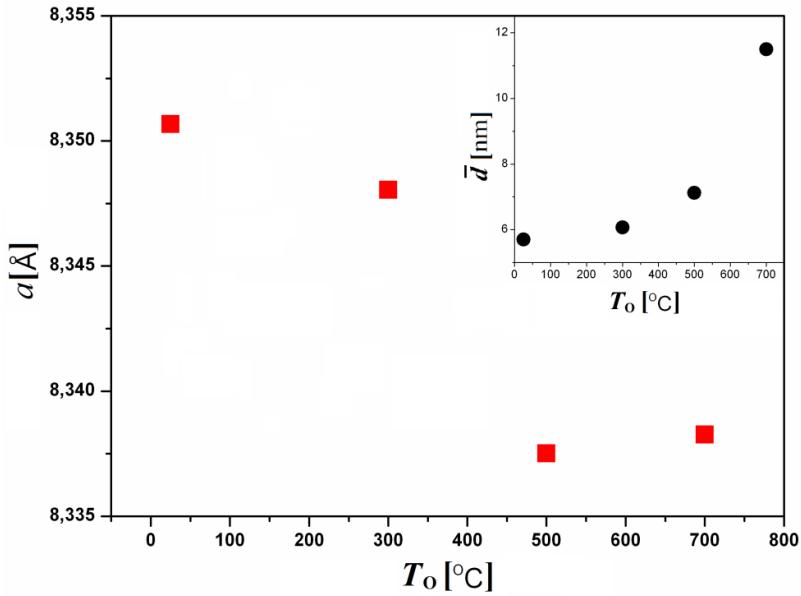


Slika 14: Rezultat Rietveld–ovog postupka utaćnjavanja strukture za uzorak S700. Tačke reprezentuju eksperimentalne vrednosti, a linija predstavlja utaćnjeni strukturni model. Uz 2θ osu data je diferentna kriva.

Za utačnjavanje strukture uzoraka iskorišten je programski paket FullProf [76]. Postupku utačnjavanja podvrgnuti su strukturalni (parametar elementarne celije, okupacioni parametri i koordinata položaja 32e (x, x, x) u kom je smešten kiseonik) i profilni parametri $TCH-pV$ funkcije iz kojih se dobijaju mikrostrukturalni podaci (srednja veličina kristalita i srednje mikronaprezanje). Postignuto je zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka i kompjuterski generisanog modela što se može zaključiti kako na osnovu diferentnih krivih tako i na osnovu redukovane vrednosti hi kvadrata (χ^2), profilnih (R_p) i Bragg-ovih (R_B) R faktora koji su dati u tabeli. Utačnjene vrednosti parametra elementarne celije za uzorke S0 i S300 su veće od vrednosti dobijenih za uzorke S500 i S700, koje su bliske vrednosti za balk Ni ferit. Kao što se može videti na slici 15, parametar elementarne celije opada sa povećanjem temperature odgrevanja i približava se vrednosti za balk uzorak [82].

	S0	S300	S500	S700
R_p [%]	10,3	8,7	10,6	10,6
R_B [%]	5,06	2,83	6,9	4
χ^2	3	2	2,86	1,86

Vrednosti redukovanih hi kvadrata, profilnih i Bragg-ovih faktora za uzorke nanokristalitnog Ni ferita



Slika 15: Zavisnost parametra elementarne celije (a) nanokristalitnog Ni ferita od temperature odgrevanja. U ugлу je prikazana zavisnost srednje veličine kristalita (\bar{d}) od temperature odgrevanja (a i \bar{d} su dobijeni na osnovu Rietveld-ove analize difraktograma praha).

Ovakav trend se može objasniti postojanjem jona gvožđa u dva valentna stanja Fe^{2+} i Fe^{3+} , katjonskom distribucijom u uzorcima kao i prisustvom značajne koncentracije strukturnih defekata. Jedna od glavnih karakteristika mehanohemijskog postupka sinteze je velika koncentracija defekata u strukturi dobijenog materijala, kao i blago odstupanje od ciljane stehiometrije [36,53]. Nastanak vakancija O^{2-} jona izaziva redukciju određenog broja Fe^{3+} jona, u cilju održanja elektroneutralnosti rešetke. Jonski radijus Fe^{2+} jona je veći od jonskog radiusa Fe^{3+} jona, nezavisno od položaja u rešetki. Prisustvo veće koncentracije Fe^{2+} jona u uzorcima S0 i S300 objašnjava najveću vrednost parametra elementarne čelije. Prepostavka o povećanju koncentracije Fe^{2+} jona indukovanim mehanohemijskim postupkom sinteze ide u prilog i dobijenoj zavisnosti $a(T_O)$. Naime, prilikom odgrevanja olakšana je difuzija kiseonika iz atmosfere u uzorak, a propratni efekat te pojave jeste oksidacija određenog broja Fe^{2+} jona, odnosno smanjenje njihove koncentracije u uzorku (praćeno postepenim smanjenjem parametra elementarne čelije) [51]. Sa slike 15 bi se moglo zaključiti da odgrevanje na temperaturi od 500°C u trajanju od 3h izaziva oksidaciju značajnog procenta Fe^{2+} jona prisutnih u uzorcima S0 i S300.

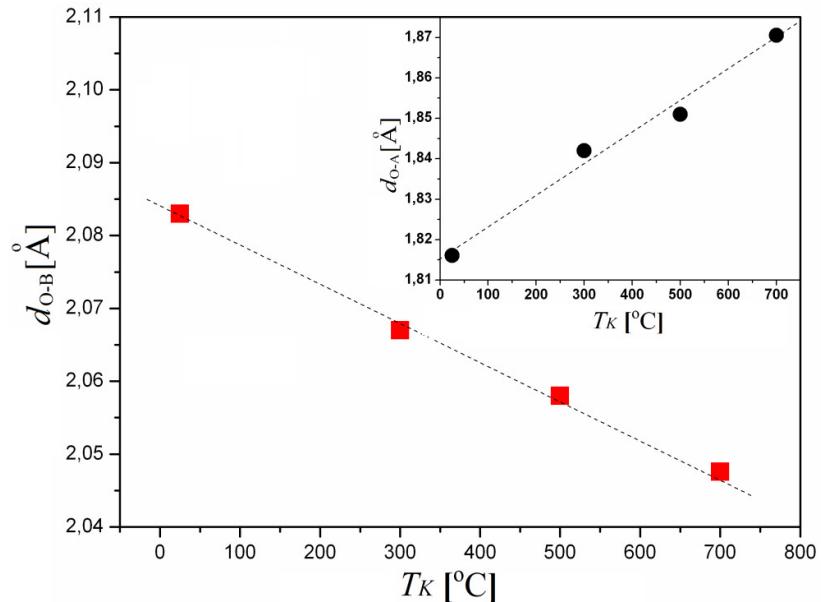
Za uzorak S0 u prethodno objavljenom istraživanju, na osnovu Mössbauer-ove spektroskopije je dobijena katjonska distribucija koja se može predstaviti strukturnom formulom $(\text{Ni}_{0,34}\text{Fe}_{0,66})[\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_{1,34}]\text{O}_4^{2-}$ [61]. Po ovom rezultatu isпадa da je nanokristalitni Ni ferit mešoviti spinel ($\delta = 0,66$), odnosno da je katjonska distribucija različita u odnosu na balk analog, što je pojava tipična za nanočestične ferite [14]. Pošto je dobijena katjonska distribucija metastabilna, očekuje se da odgrevanje uzorka Ni ferita dovodi do migracije Ni^{2+} jona iz tetraedarskih u oktaedarske položaje, odnosno da katjonsku distribuciju prevodi u oblik karakterističan za balk Ni ferit. Međutim, pokušaj da se utačne okupacioni parametri katjona (utvrđeni katjonska distribucija) za odgrevane uzorke nije dao fizički prihvatljiv rezultat. Nikl i gvožđe su drugi najbliži susedi u periodnom sistemu elemenata, tako da je zbog sličnog ponašanja atomskog faktora rasejanja teško razlikovati njihove difrakcione odzive ukoliko se koriste X-zraci.

Migracija katjona (promena parametra inverzije), međutim, utiče na međuatomska (međujonska) rastojanja. Na slici 16 su prikazane zavisnosti katjon-anjon rastojanja od temperature odgrevanja [82]. Rastojanja katjona na 8a položajima (d_{O-A}) odnosno 16d položajima (d_{O-B}) od anjona kiseonika dobijena su Rietveld-ovom analizom, na osnovu koje je nađeno da je $d_{O-A}(T_O)$ rastuća, a $d_{O-B}(T_O)$ opadajuća funkcija. Uzimajući u obzir jonske radijuse Ni^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} jona, kako za nisko-spinska tako i za visoko-spinska stanja, dobija se da su zavisnosti $d_{O-A}(T_O)$ i $d_{O-B}(T_O)$ u skladu sa migracijom Ni^{2+} iz 8a u 16d položaje, praćenom migracijom Fe^{2+} jona iz 16d u 8a položaje. Uzimanje u obzir zavisnosti katjon-anjon rastojanja i parametra elementarne čelije od temperature odgrevanja navodi na zaključak da je došlo do generisanja Fe^{2+} jona u strukturi Ni ferita prilikom mehanohemijskog procesa sinteze.

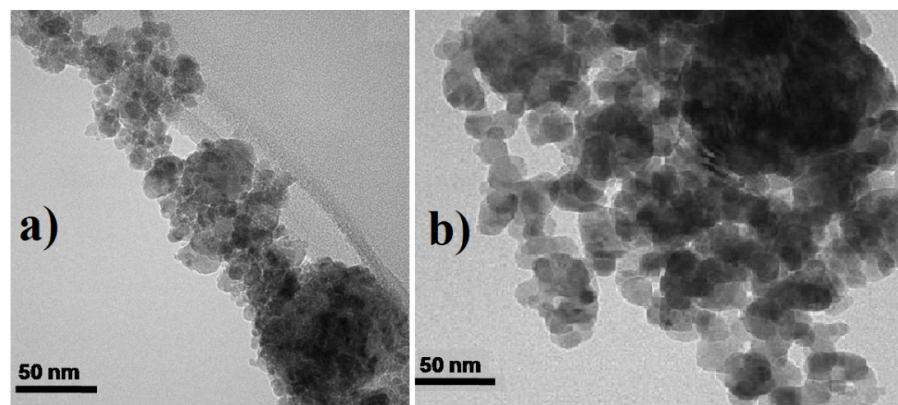
Srednja veličina kristalita (\bar{d}) za uzorke S0, S300, S500 i S700 dobijena je Rietveld-ovom analizom profila Bragg-ovih pikova, takođe korišćenjem programskog paketa Fullprof. Analiza širine pikova sprovedena je utačnjavanjem parametara regularne $TCH-pV$ (Thompson-Cox-Hastings pseudo Voigt) funkcije, pri čemu je zanemaren uticaj anizotropije, odnosno zavisnosti utačnjavanih parametara od Miller-ovih indeksa. Zavisnost $\bar{d}(T_O)$ (ugao slike 15) ukazuje na to da temperature odgrevanja do 500°C ne utiču znatno na povećanje kristalita, dok se drastično povećanje dobija pri $T_O = 700^\circ\text{C}$ za koje njihova veličina iznosi $\bar{d} \approx 11\text{nm}$ [82].

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) iskorištena je radi neposredne analize distribucije veličine i oblika nanočestica Ni ferita. Snimci su dobijeni uz pomoć termojonskog

transmisionog elektronskog mikroskopa (model Tecnai T20) pri čemu je ubrzavajući napon iznosio 200kV. Odabrana su dva uzorka za analizu, S0 i S700. Sa snimaka datih na slici 17 se vidi da su čestice približno sfernog oblika i aglomerisane zahvaljujući magnetnoj interakciji [82]. Pažljivija analiza snimaka pokazuje da najveći broj čestica u uzorku ima veličinu između 8 i 12nm, dok se u slučaju uzorka S700 taj interval kreće od 15 do 25nm. Poređenje ovih nalaza sa rezultatima Rietveld–ove analize nameće zaključak da se svaka čestica sastoji od nekoliko monokristalnih domena (kristalita).



Slika 16: Zavisnost rastojanja između katjona u 16d položaju i O^{2-} jona (d_{O-B}) od temperature odgrevanja. U uglu je prikazana zavisnost rastojanja između katjona u 8a položaju i O^{2-} jona (d_{O-A}) od temperature odgrevanja. (vrednosti d_{O-A} i d_{O-B} su dobijene na osnovu Rietveld–ove analize difraktograma praha).



Slika 17: TEM snimci nanočestica uzorka Ni ferita: a) S0 b) S700.

5 ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE FERITA

5.1 Ponašanje ferita u konstantnom električnom polju

Tipične izmerene vrednosti specifične provodnosti³¹, kao i direktna proporcionalnost između provodnosti (σ) i temperature (T) kod spinelnih ferita svrstavaju ove materijale u grupu poluprovodnika [31–38] pa se i njihova provodnost može opisati zavisnošću:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (15)$$

pri čemu se uticaj temperature na predeksponencijalni faktor ($\sigma_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \sigma$) može zanemariti najčešće samo u uskim temperaturnim intervalima. Kod klasičnih kristalnih poluprovodnika, za koje je zonski model provodnosti adekvatan, veličina E_0 naziva se energija aktivacije provodnosti [68]. Za sopstvene poluprovodnike ona odgovara širini zabranjene zone, dok se kod primesnih poluprovodnika dovodi u vezu sa udaljenošću donorskog (akceptorskog) nivoa od dna provodne (vrha valentne) zone.

Istraživanja su pokazala da je za velik broj oksida prelaznih metala, među koje spadaju i spinelni feriti, zonski model provodnosti neprimenjiv [83–85]. Stoga je interpretacija veličine E_0 u slučaju ferita nešto drugačija, o čemu će više reći biti u nastavku teksta. Ukoliko se provodnost ferita ispituje u širem temperaturnom intervalu funkcija $\sigma(T)$ je složena i ne može se adekvatno objasniti, čak i ako se uzme u obzir zavisnost $\sigma_0(T)$ koja je najčešće oblika $\sigma_0 \sim T^{-1}$ [86,87]. Ponekad se $\sigma(T)$ može predstaviti sumom nekoliko eksponencijalnih članova, sa različitim parametrima σ_0 i E_0 , pri čemu svakom članu odgovara određeni mehanizam transporta nanelektrisanja [53]. Promena nagiba linearne veze $\ln \sigma (T^{-1})$ na temperaturi bliskoj Curie–jevoj temperaturi T_C za dati materijal uglavnom se dovodi u vezu sa izmenom magnetnog stanja materijala, što utiče na vrednost E_0 [20]. Dakle, ponekad je potrebno uzeti u obzir i zavisnost $E_0(T)$. Takođe, kod nekih ferita se uočava promena karaktera provodnosti³² na određenoj temperaturi [29] ili postepena promena u određenom temperaturnom intervalu [88].

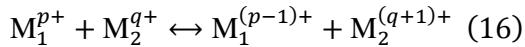
5.1.1 Preskočni mehanizam provodnosti

Prve sistematske analize provodnosti ferita ukazivale su na njenu zavisnost od valentnog stanja jona prelaznih metala [89,90]. Dobijeni rezultati, pre svega visoke vrednosti (specifične) otpornosti, tumačili su se pretpostavkom da se provodni elektroni mogu opisati talasnim funkcijama lokalizovanim u okolini katjona [83,84,91,92]. O uzrocima ove lokalizacije biće reči u nastavku teksta. Pomenute talasne funkcije značajno se razlikuju od Bloch–ovih talasnih funkcija, koje se koriste u zonskom modelu provodnosti. Pošto su $3d$ orbitale prelaznih metala delimično popunjene elektronima, na osnovu zonske teorije, provodnost njihovih oksida bi trebalo da pokazuje metalni karakter. Međutim, kod oksida kod kojih postoje katjoni prelaznih

³¹ U nastavku teksta podrazumevaće se da se temin *provodnost* odnosi na specifičnu provodnost materijala. Provodnicima se smatraju materijali kod kojih je $10^6(\Omega m)^{-1} < \sigma < 10^8(\Omega m)^{-1}$, dok se u klasu dielektrika ubrajaju materijali kod kojih je $10^{-16}(\Omega m)^{-1} < \sigma < 10^{-8}(\Omega m)^{-1}$. Poluprovodnicima se smatraju materijali čija provodnost upada u opseg između datih intervala. Ovu klasifikaciju treba prihvati samo orijentaciono, zbog velikog opsega vrednosti koje pokriva σ . Stoga se razlika između provodnika i poluprovodnika pravi na osnovu zavisnosti $\sigma(T)$, a između poluprovodnika i izolatora na osnovu širine zabranjene zone [68].

³² Ova promena obično se ogleda u tome da se sa povećanjem temperature menja karakter zavisnosti $\sigma(T)$, od poluprovodničkog u metalni. Ova pojava među prvima je uočena kod monokristalnog magnetita pri temperaturi $\sim 120\text{K}$ dok se daljim povećanjem temperature, pri $T_C = 858\text{K}$ dešava obrnut proces [51].

metaala (M_1 i M_2) u različitim valentnim stanjima, transfer elektrona moguće je predstaviti pomoću sledeće formule [53]:



Dakle, postojanje električne struje u nekom materijalu može se objasniti „preskakanjem“ (eng. hopping) elektrona sa jednog na drugi katjon [84,85,93]. Ukoliko se na određenim Wyckoff-ovim položajima u rešetki kristala nalaze joni istog elementa sa valencama koje se razlikuju za jedinicu, verovatnoća preskoka u jedinici vremena (P_H) je veća. Preskoci se pod dejstvom termičkih pobuđenja mogu odigravati i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja, ali su statistički ravnomerno raspoređeni u svim pravcima i ne daju rezultujuću struju kroz materijal.

Prisustvo spoljašnjeg polja daje rezultujuću struju u određenom pravcu, duž kojeg se odigrava najveći broj preskoka elektrona između katjona prelaznih metaala. Pomenuti proces analogan je procesu difuzije, pri čemu je u ovom slučaju uzrok usmerenog transporta nanelektrisanja električna sila, a ne gradijent koncentracije kvazi-slobodnih čestica. Za koeficijent difuzije (D_H) važi izraz [53]:

$$D_H = \beta a^2 P_H \quad (17)$$

gde a predstavlja dužinu preskoka (rastojanje katjona između kojih se odigrava preskok elektrona). β je numerički parametar, čija vrednost zavisi od geometrije rešetke. Veza koeficijenta difuzije i pokretljivosti (μ_H) može se predstaviti Ajnštajnovom relacijom [53]:

$$\mu_H = \frac{e D_H}{kT} = \frac{e \beta a^2 P_H}{kT} \quad (18)$$

Verovatnoća preskoka zavisi od temperature i visine energetske barijere za preskočni mehanizam transporta nanelektrisanja (E_H) pri čemu je veza oblika: $P_H \propto e^{-E_H/kT}$ [84,93]. Uvrštanjem ove veze u izraz 18 dobija se zavisnost $\mu_H(T)$, koja je eksperimentalno potvrđena za neke spinelne ferite [86,87]:

$$\mu_H \propto T^{-1} e^{-\frac{E_H}{kT}} \quad (19)$$

Poslednji izraz pokazuje da polazna pretpostavka o preskočnom mehanizmu transporta elektrona u spinelnim feritima daje zavisnost $\sigma_H(T)$ analognu zavisnosti kod poluprovodnika, pod pretpostavkom da je broj nosilaca nanelektrisanja konstantan [94]. Međutim, postoji značajna razlika u tumačenju veličine E_H koja kod zonskih poluprovodnika predstavlja energiju aktivacije. U slučaju spinelnih ferita zonski model nije zadovoljavajući i E_H se može dovesti u vezu sa energijom koja je potrebna elektronu da bi savladao određenu energetsku barijeru i „preskočio“ sa jednog katjona na drugi [84,86].

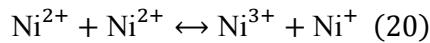
5.1.2 Analogija između preskočnog i zonskog modela provodnosti

Uprkos činjenici da se mehanizmi provodnosti u okvirima preskočnog i zonskog modela značajno razlikuju, između njih je korisno uspostaviti izvesnu analogiju. U tom smislu se može govoriti o sopstvenoj i primesnoj provodnosti u okviru preskočnog modela. Sopstvenu provodnost bi pokazivali metalni oksidi nenarušene stehiometrije i bez defekata, kod kojih se u određenom Wyckoff-ovom položaju nalaze samo joni jedne vrste i valentnog stanja (npr. NiO, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄, InMn₂O₄ itd.). Primesnu provodnost poseduju oni oksidi kod kojih se u određenom Wyckoff-ovom položaju nalaze joni jednog elementa, ali u različitim valentnim

stanjima, ili joni različite vrste kao posledica narušenja stehiometrije (pomenuti oksidi spadaju u tzv. poluprovodnike sa regulisanom valentnošću [89,90]).

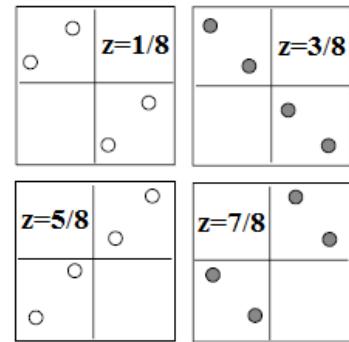
Obzirom na kriterijum po kome je obavljena klasifikacija, magnetit predstavlja poseban slučaj. Na niskim temperaturama, pretpostavlja³³ se da katjonska raspodela odgovara prikazanoj na slici 18 pa se magnetit može tretirati kao poluprovodnik sa sopstvenom provodnošću. Naime, zauzeti 16d položaji čine posebnu rešetku podeljenu na dva dela popunjena jonima različite valentnosti. U ovom specifičnom slučaju simetrija 16d položaja je narušena. Na temperaturama $> 120\text{K}$ ne može se govoriti o uređenosti katjonske raspodele [95,96] na 16d položajima (jednaka je verovatnoća da određeni 16d položaj bude zauzet od strane Fe^{2+} , odnosno Fe^{3+} jona) i stoga se u tim uslovima magnetit ponaša kao poluprovodnik sa primesnom provodnošću, bez obzira na nenarušenu stehiometriju.

Analogija između preskočnog i zonskog modela provodnosti biće ilustrovana na primeru NiO, zbog njegove jednostavne strukture i pošto su eksperimentalni podaci vezani za zavisnost $\sigma(T)$ kod NiO među prvima iskorišteni za razvoj teorije preskočnog mehanizma provodnosti [85,89]. U idealnom kristalu NiO, svi joni nikla su u stanju Ni^{2+} . Da bi se moglo govoriti o preskočnom mehanizmu provodnosti, putem izmene valentnosti katjona između kojih se odigrava preskog elektrona, potrebno je razmotriti uslove pod kojima nastaju nosioci nadelektrisanja. Ukoliko se zanemare izmene valentnosti jona O^{2-} nastanak pobuđenog stanja u NiO može se predstaviti sledećom reakcijom:



pri čemu je za nastanak električne struje potrebno da joni Ni^+ i Ni^{3+} budu dovoljno međusobno udaljeni, jer u protivnom reakcija predstavlja nastanak kvazi eksitonskog stanja (vezano stanje jona Ni^+ i Ni^{3+}) [85]. Neka je E_g ³⁴ energija koja je potrebna za generisanje dislociranog para Ni^+ i Ni^{3+} . Reakcija 20 formalno predstavlja nastanak jednog negativnog (elektron) i jednog pozitivnog (šupljina) nosioca nadelektrisanja, koji su locirani uz jone Ni^+ i Ni^{3+} , respektivno. Ravnotežne koncentracije elektrona (n) i šupljina (p) u ovom slučaju su jednake i na određenoj temperaturi, one se mogu odrediti pomoću Fermi Dirac–ove statistike:

$$n = p = (N_0 - n - p) \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (21)$$



Slika 18: Prikaz preseka elementarne ćelije magnetita pri $T < 120\text{K}$ za različite vrednosti z – parcijalne koordinate (radi boljeg razumevanja uporediti sa slikama 2 i 3). Obojeni i prazni kružnici predstavljaju Fe^{2+} i Fe^{3+} jone smeštene u 16d položaje. Orientacija kristalografskih osa je takva da Fe^{2+} joni za $z=3/8$ leže duž pravca [1,1,0]. Preuzeto iz literature [97].

³³ Na ovom mestu potrebno je napomenuti da pitanje katjonske distribucije kod magnetita na niskim temperaturama, koliko je autoru ovog rada poznato, i dalje predstavlja povod za debatu. Ilustrovanu distribuciju katjona predložio je Verwey [52,95,96] kako bi objasnio promenu karaktera provodnosti kod nekih oksida na određenoj temperaturi (tzv. Verwey–ev prelaz). Njegov model je prihvaćen i dodatno teorijski razrađen u drugoj polovini 20–og veka [85]. Međutim, eksperimentalno je izuzetno teško potvrditi ili opovrgnuti postojanje ovakvog razmeštaja katjona. Dodatni detalji u vezi sa ovom temom, ilustrovani mnoštvom eksperimentalnih podataka, mogu se naći u literaturi [97].

³⁴ Ova energija sadrži razliku energija ionizacije (ΔI) odgovarajućih Ni jona, energiju polarizacije krstalne rešetke i energiju stabilizacije kristalnim poljem. Za detalje videti [53].

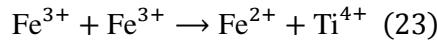
gde N_0 predstavlja koncentraciju Ni^{2+} jona. U uslovima ne suviše visokih temperatura važi $n \ll N_0$ pa se u poslednjem izrazu za predeksponencijalni faktor može uzeti N_0 . U graničnom slučaju $T \rightarrow \infty$ dolazi do saturacije ($n = p = N_0/3$).

U prethodnom poglavlju nađena je veza $\mu_H(T)$ (relacija 19). Kombinujući je sa poslednjim izrazom i imajući u vidu opšti izraz za provodnost kod poluprovodnika ($\sigma = en\mu$, gde su e i n nanelektrisanje i koncentracija nosilaca nanelektrisanja [94]) može se zaključiti da je energija aktivacije u slučaju preskočnog mehanizma oblika:

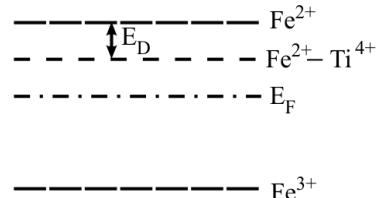
$$E_0 = \frac{E_g}{2} + E_H \quad (22)$$

pri čemu E_H ima različite vrednosti za elektrone i šupljine, pa isto važi i za E_0 . Poslednji izraz dobijen je razmatranjem uticaja temperature na pokretljivost i koncentraciju nosilaca nanelektrisanja koji učestvuju u preskočnom mehanizmu provodnosti. Međutim, dobijeno je da E_g iznosi približno 5,4eV za NiO , a za Fe_2O_3 približno 6,5eV [98,99]. Ove vrednosti su i suviše velike da bi sopstvena provodnost uopšte bila uočljiva³⁵ odnosno oksid bi se ponašao kao idealni dielektrik. Prethodna analiza ukazuje na to da je nemoguće postići takav stepen čistoće oksida, da bi koncentracija primesnih nosilaca bila uporediva sa koncentracijom sopstvenih nosilaca nanelektrisanja, odnosno izmerena elektroprovodnost metalnih oksida zapravo predstavlja primesnu provodnost.

Za analizu mehanizma primesne provodnosti može poslužiti cink ferit (ZnFe_2O_4) dopiran titanom. Idealni ZnFe_2O_4 ima normalnu spinelnu strukturu ($\delta = 0$) u kojoj Fe^{3+} joni zauzimaju isključivo 16d položaje [21]. Zamena male količine (nekoliko at%) jona Fe^{3+} jonima titana Ti^{4+} zbog zahteva o elektroneutralnosti strukture dovodi do stvaranja Fe^{2+} jona, čija je koncentracija jednaka koncentraciji titanovih jona. Dakle, zamena jednog jona Fe^{3+} u rešetki cink ferita može se formalno predstaviti sledećom šemom:



Rezultat dopiranja je povećanje specifične provodnosti [53] što ukazuje na porast koncentracije nosilaca nanelektrisanja. Provodnost je u ovom slučaju n -tipa, i po analogiji sa zonskim modelom, može se analizirati pomoću šeme prikazane na slici 19. Jasno je da se joni Fe^{2+} mogu smatrati „izvorima“ elektrona odgovornih za povećanje provodnosti ferita. Ovi elektroni nisu slobodni i ne mogu se sa jednakom verovatnoćom naći na bilo kom katjonu gvožđa, što potvrđuje i opažena zavisnost njihove koncentracije od temperature [53]. Uzrok tome je tendencija stvaranja lokalizovanih parova koje čine Fe^{2+} i Ti^{4+} joni. Ova tendencija objašnjava se elektrostatičkim privlačenjem između Fe^{2+} jona, koji u strukturi dopiranog ZnFe_2O_4 predstavlja višak negativnog nanelektrisanja, i Ti^{4+} jona koji predstavlja pozitivno nanelektrisan centar. Da bi preskočni mehanizam provodnosti postao dominantan potrebno je izvršiti delokalizaciju parova Fe^{2+} i Ti^{4+} jona, odnosno osloboditi „suvišan“ elektron sa Fe^{2+} jona od uticaja Ti^{4+} jona, za šta je potrebno uložiti energiju E_D (slika 19).



Slika 19: Šematski prikaz elektronskih nivoa dopiranog ZnFe_2O_4 u kome je mali procenat Fe^{3+} jona zamjenjen Ti^{4+} jonima. E_F predstavlja Fermi-jev nivo. Preuzeto iz literature [53].

³⁵ Ukoliko se u izrazu 21 zameni $T = 300\text{K}$, i tipična vrednost koncentracije metalnih katjona u oksidima $N_0 \sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ dobijene vrednosti E_g za pomenute okside daju koncentraciju slobodnih nosilaca nanelektrisanja koja je reda veličine 10^{-28}cm^{-3} !

Po analogiji sa primesnom provodnošću u okviru zonskog modela, par $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ može se posmatrati kao donorski centar, iz kojeg se oslobođa termički pobuđen elektron, koji postaje kvazi-slobodan nosilac nanelektrisanja. Oslobođeni elektroni pod uticajem spoljašnjeg električnog polja preskaču sa jednog na drugi Fe^{3+} ion, menjajući im valentno stanje. Iz linearne veze $\ln \sigma (T^{-1})$ za razne ferite eksperimentalno su dobijene vrednosti energije aktivacije bliske E_H , koje se odnose na povećanje pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja i po pravilu iznose manje od 1eV [32–34,36–38].

5.1.3 Uzroci lokalizacije provodnih elektrona

Zaključci dobijeni u prethodna dva poglavlja bazirani su na prepostavci da su za transport nanelektrisanja u nekim oksidima prelaznih metala odgovorni elektroni koji se mogu predstaviti lokalizovanim talasnim funkcijama. Ukoliko bi ta prepostavka bila neispravna, provodni elektroni bi prema teoriji zona “pripadali” svim atomima u kristalu, ili u specifičnim slučajevima atomima neke od podrešetaka. Shodno tome, provodnost oksida bi trebalo da poseduje metalni karakter, zbog delimične ispunjenosti zone obrazovane od $3d$ atomske orbitala prelaznih metala. Čak i slučaj delimičnog uklanjanja degeneracije $3d$ orbitala u kristalnom polju praćen formiranjem zona od novonastalih orbitala često nije u mogućnosti da objasni provodne karakteristike mnogih metalnih oksida³⁶.

Međutim, postoje i oksidi kod kojih je moguće objasniti karakter provodnosti primenom zonskog modela. Ovo se uglavnom odnosi na kristale sa niskom simetrijom, kod kojih okruženje katjona prelaznog metala izaziva cepanje zona čiji je rezultat nastanak popunjene zone, koja je odvojena zabranjenom zonom značajne širine od prazne provodne zone [101]. Treba napomenuti i da merenja saturacione magnetizacije pokazuju da magnetni momenti jona odgovaraju očekivanim vrednostima za slobodne jone u kristalnom polju [102,103], što navodi na opravdanost predstave o lokalizaciji elektrona. Naime, činjenica je da popunjene zone, čije postojanje je uslov da se materijal ponaša kao dielektrik, po pravilu rezultiraju ispoljavanjem dijamagnetskih osobina koje se principijelno razlikuju od magnetskih osobina slobodnih jona u kristalnom polju. I ako navedeni rezultati idu u prilog prepostavci o lokalizaciji provodnih elektrona, potrebno je ukazati na činjenicu da postoji niz oksida prelaznih metala čija provodnost ima metalni karakter [84,101]. Takođe, ukoliko se lokalizacija $3d$ elektrona prelaznih metala smatra dokazanom to ne znači obavezno da su oni odgovorni za električnu provodnost.

Do sada je bilo reči o posledicama lokalizacije $3d$ elektrona na provodnost nekih oksida prelaznih metala, ali je pitanje uzroka te lokalizacije ostalo nerešeno. Takođe, nije bilo reči o uzrocima koji dovode do promene karaktera provodnosti na određenoj temperaturi (tzv. Verwey–ev metal–izolator prelaz [52]) koji se javljaju kod nekih spinelnih ferita (Fe_3O_4 [52], NiFe_2O_4 [29]) i drugih oksida prelaznih metala (VO_2 , Ti_2O_3 , NbO_2 [84]). Teorija koja na zadovoljavajući način objašnjava ove fenomene mora obuhvatati kako zonsku, tako i teoriju preskočnog mehanizma provodnosti (kao jedan od utemeljivača ove teorije ističe se N. F. Mott [83–85]). Obim rada dozvoljava da se na ovom mestu iznesu samo osnovni koncepti na kojima je bazirana Mott–ova teorija. Posebno će se analizirati slučajevi koji odgovaraju sopstvenoj, odnosno primesnoj provodnosti. Prvi se odnosi na situaciju u kojoj svakom jonu prelaznog metala u kristalu pripada (u proseku) ceo broj elektrona, dok u drugom to nije slučaj. Ovakav

³⁶ Kao tipičan primer za ovaj slučaj može poslužiti NiO , čiji kristal ima FCC strukturu u kojoj je svaki jon nikla okružen sa 6 jona kiseonika, koji su mu najbliži susedi [68]. Po teoriji kristalnog polja, $3d$ orbitale nikla u oktaedarskom okruženju se cepaju na trostruko degenerisan (niži) t_{2g} i dvostruko degenerisan (viši) e_g nivo. U slučaju Ni^{2+} jona t_{2g} nivo je u potpunosti popunjen, a e_g nivo je polovično popunjen [100]. Ukoliko bi ovi nivoi gradili zone u slučaju NiO , on bi se morao ponašati kao metal. Međutim, eksperimentalna je činjenica da je čist NiO pri standardnim uslovima poluprovodnik sa malom vrednošću σ [89].

pristup je ispravan pošto su, kako će biti pokazano, dominantni mehanizmi koji dovode do lokalizacije elektrona u pomenutim slučajevima različiti.

Sopstvena provodnost i elektron–elektron interakcija

Razvoj Mott–ove teorije provodnosti iniciran je pitanjem zbog čega su d elektroni u nekim slučajevima lokalizovani (NiO) a drugim nisu (metal Ni) [83,85,104]. Pokazalo se da ključnu ulogu na ponašanje d elektrona igra rastojanje r između susednih jona prelaznih metala u kristalu. Mala vrednost r rezultira značajnim prekrivanjem orbitala valentnih elektrona i nastankom zone (Ni), dok velika međuatomска rastojanja daju lokalizaciju valentnih elektrona u orbitalama čija struktura zavisi od geometrije kristalnog polja (NiO). Povećanje međuatomskog rastojanja menja karakter elektronskih stanja od metalnog ka poluprovodničkom, pri čemu se prelaz dešava relativno naglo u oblasti nekog kritičnog rastojanja r_c , karakterističnog za svaki materijal. Mott–ova teorija je naknadno doživela poboljšanja i dopune [105–107] u okviru kojih će biti objašnjeno ponašanje $3d$ elektrona, na primeru NiO.

Po zonskoj teoriji, ansamblu delokalizovanih elektrona pridružene su Bloch–ove talasne funkcije, kod kojih je zanemarena interakcija parova elektrona iste energije sa različitim spinovima [94,100]. Dakle, zonska teorija dozvoljava da se u određenim trenucima vremena u okolini nekog jona nalazi više elektrona, nego što odgovara njegovoj valentnosti. U slučaju NiO ovo odgovara nastanku polarne fluktuacije, odnosno dislociranog para $\text{Ni}^{3+} – \text{Ni}^+$ jona, i to je prvi korak ka nastanku zone. Međutim, za taj proces je potrebno uložiti određenu energiju E_g (pogledati jednačinu 21) pri čemu se smatra da je lokalizacija premeštenog elektrona na Ni^+ jonu, odnosno šupljine na Ni^{3+} jonu, održana. Ova energija ima smisao Coulomb–ove korelace energije³⁷ i odražava činjenicu da “suvišni” elektron na Ni^+ jonu trpi odbijanje od strane ostalih $3d$ elektrona.

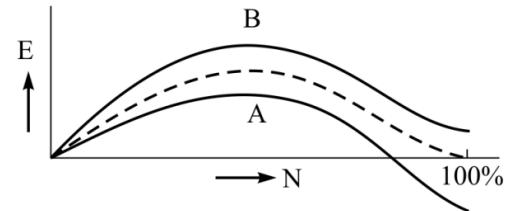
Nastanak većeg broja polarnih fluktuacija povećava energiju kristala i nastanak zone čini se energetski nepovoljnijim. Međutim, treba imati u vidu da je nastanak provodne zone praćen minimizacijom kinetičke energije slobodnih elektrona (orbitale se popunjavaju počev od onih sa najnižom energijom). Ukupna minimizacija energije kristala proporcionalna je širini provodne zone E_b . Da li će se neki materijal pod određenim uslovima ponašati kao metal ili dielektrik zavisi od odnosa E_g/E_b (što je ovaj odnos manji, izvesnije je ispoljavanje metalnog karaktera provodnosti). Treba imati u vidu obrnutu proporcionalnost između r i E_b ³⁸ [68,100]. Dakle, za velike vrednosti r malo je prekrivanje atomskih orbitala susednih jona, samim tim je E_g drastično veće od E_b i materijal se ponaša kao dielektrik (slučaj NiO). Osim toga, pokazuje se da je odnos E_g/E_b povoljniji za ispoljavanje zonske provodnosti kod zona nastalih od s i p orbitala, u odnosu na zone nastale od d orbitala [110].

U dosadašnjem razmatranju nije uzeta u obzir činjenica da je Coulomb–ova interakcija dugodometna, što ima dodatnu implikaciju na zavisnost ukupne energije kristala od

³⁷ U literaturi se za ovu veličinu koriste različite oznake (I [84] ili U [92]). Mott je za prvobitni model iskoristio sistem od N atoma vodonika, koji grade primitivnu kubnu strukturu sa rastojanjem između najbližih suseda (r), kao promenljivim parametrom. Pri velikim vrednostima r (Mott–ov izolator) nastanak polarne fluktuacije znači nastanak dislociranog para $\text{H}^+ – \text{H}^-$, odnosno nastaje jedna šupljina i jedan anjon. Odbojna energija između dva elektrona na anjonu je oblika $k e^2/r_{12}$, gde je k konstanta a r_{12} trenutno rastojanje između elektrona. U tom slučaju I se odnosi na obojnu energiju između dva elektrona, usrednjenu po svim vrednostima r_{12} (tzv. Coulomb–ov integral) [84].

³⁸ Kao zanimljiva ilustracija ove činjenice može poslužiti eksperiment vršen nad tečnim vodonikom, koji je pod uticajem ekstremno visokih pritisaka ispoljio karakteristike metala [108,109].

konzentracije $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^+$ parova u NiO . Naime, obrazovanje jednog $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^+$ para praćeno je nastankom Coulomb–ovog polja šupljine lokalizovane na Ni^{3+} jonu, koje deluje na elektron lokalizovan na Ni^+ jonu. Potencijal ovog polja je oblika $\varphi \propto R^{-1}$, gde se R odnosi na rastojanje između Ni^{3+} i Ni^+ jona. Obrazovanje velikog broja $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^+$ parova povoljno utiče na delokalizaciju dislociranih elektrona, kao posledica nastanka ekraniranog potencijala koji mnogo brže opada sa rastojanjem R (ekranirani potencijal je oblika $\varphi_e \propto R^{-1} e^{-\alpha R}$, pri čemu je α konstanta ekraniranja) [84]. Dakle, značaj Coulomb–ove interakcije između parova $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^+$ opada sa porastom njihove koncentracije. Uticaj koncentracije polarnih fluktuacija na energiju kristala, koji uzima u obzir pomenute efekte objašnjene na primeru NiO , prikazan je na slici 20. Parametar koji determiniše oblik krivih na slici je rastojanje r između susednih jona prelaznih metala u kristalu. Bitno je uočiti postojanje maksimuma energije kristala pri nekoj koncentraciji polarnih fluktuacija, i odnos $E_A(N = 1) < E_A(N = 0)$ koji važi za metale, dok je u slučaju dielektrika taj odnos $E_B(N = 1) > E_B(N = 0)$. Koja će od navedenih situacija nastati u slučaju konkretnog materijala zavisi od odnosa E_g/E_b odnosno od rastojanja r između susednih jona prelaznih metala³⁹. Jasno je da važi $r(A) < r(B)$, kao i da postoji određeno kritično rastojanje r_c ($r(A) < r_c < r(B)$) za koje je ispunjen uslov $E_C(N = 1) = E_C(N = 0)$ [53].



Slika 20: Zavisnost ukupne energije jonskog kristala od koncentracije delokalizovanih parova elektron-šupljina u nekom uzorku ($N = 1$ odgovara situaciji kada je polovina katjona oslobođila po jedan elektron). $E(N = 0)$ predstavlja unutrašnju energiju kristala. Kriva A odnosi se na metal, a kriva B na dielektrik. Isprekidana kriva odnosi se na slučaj kritičnog rastojanja r_c između susednih katjona prelaznih metala. Preuzeto iz literature [53].

Ispravnost uopštene Mott–ove teorije [105–107] potvrđena je na primerima oksida sa perovskitskom strukturu⁴⁰. Bilo je pokušaja da se električne osobine nekih spinelnih oksida vanadijuma (poput CoV_2O_4 i LiV_2O_4) povežu sa Mott–ovom teorijom. Spinel CoV_2O_4 je poluprovodnik, sa vrednošću rastojanja između jona vanadijuma $2,97\text{\AA}$ koja je bliska proračunatoj vrednosti r_c . U slučaju LiV_2O_4 to rastojanje je nešto manje od kritičnog ($2,91\text{\AA}$) i shodno Mott–ovoј teoriji LiV_2O_4 poseduje svojstva metala [53]. Po Mott–ovoј teoriji čisti stehiometrijski oksidi prelaznih metala mogu se podeliti na metalna i nemetalna jedinjenja (poluprovodnici i dielektrici). Međutim, nemetalne osobine jednakom uspešno mogu biti objašnjene u okviru zonske teorije, bez uvođenja koncepta kritičnog rastojanja r_c . Takođe, Verwey–ev metal izolator prelaz ne mora obavezno biti povezan sa promenom r_c , već pod određenim uslovima može biti objašnen kao posledica izmene simetrije [84,97] ili magnetnog uređenja kristala [51].

³⁹ Umesto r , za procenu ponašanja kristala prilikom variranja koncentracije polarnih fluktuacija, može se analogno koristiti tzv. integral prekrivanja Σ (odnosno integral izmene b , pošto važi $b \propto \Sigma$). Ove dve veličine povezane su sa r u tom smislu što opisuju nivo prekrivanja orbitala susednih katjona, odnosno energetski doprinos koji je rezultat tog prekrivanja i predstavljaju posledicu kvantno mehaničkog principa nerazlikovanja elektrona (za detalje pogledati [100]). Jasno je da smanjenje r dovodi do povećanja vrednosti Σ , odnosno b , a veličini r_c se mogu pridružiti odgovarajuće vrednosti Σ_c (b_c). Prednost uvođenja Σ je mogućnost procene širine provodne zone E_b . U slučaju NiO proračun je otežan iz dva razloga. Prvo zbog izrazite anizotropije $3d$ orbitala, a i zbog indirektnog preklapanja $3d$ orbitala Ni, koje uključuje hibridizaciju sa $2p$ orbitalama O^{2-} jona (proračun daje procenu $0,1\text{eV} \leq E_b(\text{NiO}) \leq 0,3\text{eV}$) [84].

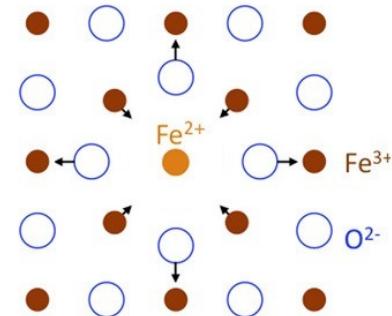
⁴⁰ Naziv grupe izostrukturnih kristala potiče od minerala perovskita (CaTiO_3). Opšta formula perovskitske strukture je oblika ABX_3 . A i B se obično odnose na katjone metala, pri čemu je A veći katjon, a X najčešće označava anjon kiseonika. Idealna perovskitska struktura je kubna, pri čemu se katjoni tipa A nalaze u temenima, katjon tipa B u preseku prostornih dijagonala, a anjoni X u preseku dijagonala stranica elementarne celije [111].

Primesna provodnost i elektron–fonon interakcija

Iz dosadašnjeg izlaganja isključena je mogućnost interakcije provodnih elektrona sa kristalnom rešetkom. Uzimanje u obzir ovog efekta kao i postojanja nesavršenosti i odstupanja od stohiometrije idealnih kristala u slučaju realnih uzoraka, svakako može doprineti boljem razumevanju električnih osobina oksida prelaznih metala i boljem slaganju sa eksperimentalnim rezultatima. U poglavlju posvećenom analogiji između preskočnog i zonskog modela provodnosti ukazano je na činjenicu da su u slučaju ZnFe_2O_4 dopiranog titanom “suvišni” elektroni lokalizovani na Fe^{2+} jonica zbog Coulomb–ove interakcije između Fe^{2+} i Ti^{4+} jona. Delokalizacija elektrona sa Fe^{2+} jona može se izvršiti ukoliko im se preda energija E_D (slika 19). Međutim, E_D je najčešće reda veličine 0,1eV [84] i usled termalnih pobuđenja svi polarni parovi Fe^{2+} i Ti^{4+} su jonizovani već na temperaturama znatno nižim od sobne (situacija analogna klasičnim primesnim poluprovodnicima). Ekvivalentnost svih Fe^{3+} jona u rešetki dopiranog ZnFe_2O_4 nameće zaključak da se Fe^{2+} stanja sa jednakom verovatnoćom mogu naći na bilo kom jonu gvožđa, odnosno da se njihov transport može opisati u okviru zonske teorije, korišćenjem delokalizovanih Bloch–ovih funkcija. Promena rastojanja između Fe^{3+} jona mogla bi da utiče na širinu provodne zone i energiju delokalizacije Fe^{2+} jona, ali ne i na samu delokalizaciju. Međutim, kod znatnog broja oksida prelaznih metala koji pokazuju nemetalne osobine, izmerene niske vrednosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja negiraju ovaj zaključak [84,89].

Bilo je potrebno na neki način objasniti odsustvo ekvivalentnosti položaja svih Fe^{3+} jona u strukturi i u tom cilju je iskorišten koncept polarona, uveden od strane Landau–a 1933. godine [112] (termin “polaron” skovao je Pekar desetak godina kasnije [113]). Polaron predstavlja nosioca naelektrisanja u spremi sa polarizujućim medijumom kroz koji se kreće (kristalna rešetka). Naime, postoji mogućnost da “spor” elektron tokom kretanja kroz kristal polariše svoju neposrednu okolinu. Negativni joni udaljavaju se od provodnog elektrona, a pozitivni joni mu se približavaju zbog čega se kristalna rešetka u blizini provodnog elektrona deforme, što upravo i dovodi do polarizacije (slika 21).

Elektrostaticki potencijal u blizini nosioca naelektrisanja je oblika $\varphi_s \propto -e/\epsilon_s r$, gde je ϵ_s statička dielektrična konstanta materijala a r rastojanje od nosioca naelektrisanja. Ako bi joni bili fiksirani u svojim položajima, elektrostaticki potencijal bi se mogao pisati u obliku $\varphi_\infty \propto -e/\epsilon_\infty r$, gde ϵ_∞ označava visokofrekventnu dielektričnu konstantu ($\epsilon_s > \epsilon_\infty \approx 1$)⁴¹ [84]. Stoga, usled polarizacije rešetke oko nosioca naelektrisanja nastaje potencijalna jama oblika:



Slika 21: Ilustracija nastanka polarona u ZnFe_2O_4 rešetki dopiranoj malom količinom Ti^{4+} jona. Nastali Fe^{2+} joni predstavljaju lokalizovan višak negativnog naelektrisanja u rešetki, koji odbija O^{2-} , a privlači Fe^{3+} jone u svojoj okolini. Ova interakcija gradi potencijalnu jamu koja u većoj ili manjoj meri ometa slobodno kretanje „suvišnog“ elektrona kroz kristal.

⁴¹ Može se smatrati da bi joni ostali fiksirani u svojim položajima ukoliko bi provodni elektroni imali velike termalne brzine, kao što je slučaj u zonskoj slici, primenjivo na metale. U slučaju metala, usled velike brzine provodnih elektrona, joni (zbog velike inercije u odnosu na provodne elektrone) ne stižu da „odreaguju“ na električno polje elektrona koji se u njihovoj blizini nalazi u veoma kratkom vremenskom intervalu. Ovaj efekat se uzima u obzir uvođenjem ϵ_∞ u izraz za potencijal provodnog elektrona. Detalji o polarizaciji materijala i dielektričnoj konstanti biće dati u nastavku teksta.

$$V_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_p} \frac{e^2}{r} \quad (14)$$

pri čemu važi $\epsilon_p^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$. Efektivni radius ove potencijalne jame (r_p) određuje se iz uslova minimizacije ukupne energije polaron. Još je Landau u izvornom radu ukazao da su energetski najpovoljnija dva suštinski različita stanja u kojima egzistira polaron [112]. Jedno stanje rezultira kretanjem "slobodnog" nosioca naelektrisanja u nedeformisanoj ili blago deformisanoj rešetki. Nastaje tzv. polaron velikog radiusa, za koji važi $r_p \gg a$ (a -karakteristično međuatomsko rastojanje). U ovom slučaju kinetička energija polaron je dominantna, njegovo kretanje može se opisati u okviru zonskog modela sa tim što je masa polaron velikog radiusa (m_{pv}) malo veća od efektivne mase elektrona (m^*). Drugo stanje se odnosi na situaciju kada je nosilac naelektrisanja zarobljen u potencijalnoj jami, nastaloj u oblasti jako deformisane rešetke (polaron malog radiusa, $r_p < a$). Kinetička energija polaron malog radiusa (mase m_{pm}) je zanemarljiva, on nastaje u slučaju jakog polarizujućeg dejstva nosioca naelektrisanja na okolne jone, pri čemu najčešće važi $m_{pm} \gg m^*$, dok se transport naelektrisanja opisuje preskočnim mehanizmom. Energija polaron malog radiusa približno je jednaka [84]:

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_p} \frac{e^2}{r_p} \quad (15)$$

i za okside prelaznih metala nađeno je da iznosi $\sim 1\text{eV}$ [93].

Nastanak određenog tipa polaron u konkretnoj rešetki diktiran je brojnim faktorima, a najviše širinom provodne zone krute rešetke E_b . Ova veličina zavisi isključivo od sastava i geometrije kristalne rešetke, a podrazumeva širinu zone koja se dobija pod pretpostavkom da su joni fiksirani u svojim položajima [84,93]. E_b je mera smanjenja energije kristalne rešetke usled delokalizacije elektrona, dok E_p ima analognu ulogu u slučaju lokalizacije elektrona. Shodno tome, $|E_p| > |E_b|$ predstavlja potreban uslov za nastanak lokalizovanog polaron malog radiusa.

Holstein je razradio prvo bitnu teoriju Landau-a i Pekar-a, razmatrajući vezu mehanizma transporta polaron i temperature kristala [114]. Pri temperaturama $T > \theta_D/2$ kretanje polaron malog radiusa ostvaruje se putem preskočnog mehanizma, pri čemu energetska barijera koju polaron mora savladati E_{Hp} iznosi:

$$E_{Hp} = \frac{1}{2}(E_b - E_p) \quad (16)$$

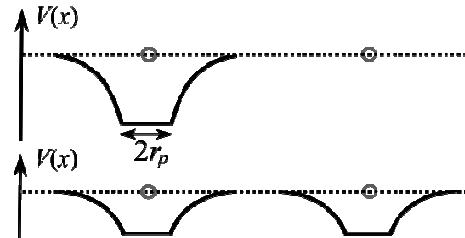
Vrednost E_{Hp} odgovara radu koji je potrebno izvršiti da bi došlo do izmene deformacionog potencijala na čvorovima rešetke između kojih se odigrava preskok. U određenom trenutku se usled vibracija rešetke, posredstvom emisije i apsorpcije fonona, razlika između deformacionih potencijala na pomenutim čvorovima značajno smanji što indukuje preskok polaron, kao što je prikazano na slici 22. Verovatnoća preskoka u jedinici vremena je oblika $P_{Hp} \propto e^{-E_{Hp}/kT}$ i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja preskoci se odigravaju ravnomerno u svim pravcima. Kvantno-mehanička analiza daje zavisnost $\mu_{Hp}(T) \propto T^{-3/2} e^{-E_{Hp}/kT}$ kao posledicu tzv. neadijabatskih preskoka polaron malog radiusa [115] (na ovom mestu indeks "p" samo naglašava prirodu nosioca naelektrisanja). U opštem slučaju E_{Hp} ima nižu vrednost od energije potrebne za disocijaciju polaron, odnosno energije potrebne za oslobađanje elektrona iz

potencijalne jame, nakon čega se elektron može slobodno kretati unutar kristala u malom intervalu vremena.

Po Holstein-u, pri temperaturama $T < \theta_D/2$ polaron malog radijusa ponaša se kao teška čestica, koja se kreće u uskoj zoni (širina zone je najčešće mnogo manja od E_b) i čija je efektivna masa [114]:

$$m_{pm} = m^* \cdot e^\gamma = m^* \cdot e^{\frac{2E_{Hp}}{\hbar\omega_0}} \quad (17)$$

gde je m^* efektivna masa nosioca nanelektrisanja u aproksimaciji krute rešetke, a ω_0 je frekvencija optičkog fonona. Zavisnost $\mu_{Hp}(T < T_c)$ je opadajuća funkcija, pošto sa porastom temperature raste broj fonona u rešetki, što je praćeno češćim rasejanjem polarona na fononima (skraćuje se srednji slobodni put polarona) i sužavanjem provodne zone. Nasuprot tome, $\mu_{Hp}(T > T_c)$ je rastuća funkcija pošto dalji porast temperature povećava P_{Hp} . Kritična temperatura T_c na kojoj dolazi do postepene promene mehanizma transporta polarona, po Holstein-u iznosi $T_c \approx \theta_D/2$, mada drugi teorijski [115] i eksperimentalni [84] rezultati za T_c daju niže vrednosti. Jasno je da i u slučaju primesne provodnosti međuatomskih rastojanja igraju važnu ulogu, zbog uticaja na E_b , odnosno E_{Hp} .



Slika 22: Ilustracija preskoka polarona malog radijusa između susednih čvorova rešetke (obeleženih kružićima) u hipotetičkom 1D kristalu. Gore: izgled potencijalnih jama pre preskoka (elektron se nalazi na levom čvoru). Dole: usled termalnih fluktuacija dolazi do eksitacije potencijalnih jama u okolini oba čvora, tako da elektron može da tuneluje sa jednog na drugi čvor. Oblik potencijalne jame odgovara E_p (jednačina 15) za $x > r_p$, gde je x rastojanje od čvora na kome je provodni elektron. Zbog konačnih dimenzija jona na kome se nalazi provodni elektron, jednostavnosti radi se uzima $E_p = \text{const}$, pri $x < r_p$. Preuzeto iz literature [84].

5.2 Dielektrične osobine i mehanizmi polarizacije materijala

Činjenica da je koncentracija slobodnih nosilaca nanelektrisanja u dielektrima zanemarljiva u odnosu na provodnike i poluprovodnike, mogla bi navesti na pogrešan zaključak da interakcija dielektrika sa spoljašnjim električnim poljem ne proizvodi nekakav poseban efekat. Međutim, treba imati na umu da značajan deo mase čvrstih tela čine vezana nanelektrisanja (vezani elektroni i protoni u atomskim jezgrima), koja se pod uticajem spoljašnjeg polja ipak pomeraju, ali su ta pomeranja mala, često mnogo manja od karakterističnih međuatomskih rastojanja. Rezultat tih pomeranja je polarizacija dielektrika. Postoji nekoliko mehanizama polarizacije, koji će biti opisani u nastavku teksta. Potrebno je istaći da je postojanje i izraženost određenih mehanizama polarizacije uslovljena mnoštvom faktora (struktura materijala, tip hemijske veze, metoda dobijanja, temperatura, frekvencija spoljašnjeg polja, itd.). Po tome da li molekuli koji ih čine poseduju, ili ne poseduju električne dipolne momente u odsustvu spoljašnjeg polja dielektrici se dele na polarne i nepolarne, respektivno. Takođe, podela se može izvršiti na osnovu agregatnog stanja pri standardnim uslovima, pri čemu bi se tečni kristali uvrstili u čvrste dielektrike [68].

5.2.1 Polarizacija u konstantnom električnom polju

Opis polarizacije dielektrika zahteva definisanje nekoliko parametara. Jednostavnosti radi, polazi se od opisa efekta koji konstantno i homogeno spoljašnje električno polje \vec{E}_0 ima na pojedini atom, sa sferno simetričnom raspodelom elektronskog omotača (nepolarni dielektrik). U odsustvu \vec{E}_0 centri pozitivnog i negativnog nanelektrisanja atoma se poklapaju, te atom ne

poseduje dipolni moment⁴². Uključenje \vec{E}_0 indukuje dipolni moment, čiji je intenzitet proporcionalan jačini polja. Međutim, polje koje direktno "oseća" atom nije \vec{E}_0 već tzv. lokalno polje⁴³ \vec{E}_l , tako da se može pisati:

$$\vec{p} = \alpha_e \vec{E}_l \quad (18)$$

gde α_e označava elektronsku polarizabilnost atoma [116].

Polarizacija uzorka \vec{P} definiše se kao gustina pojedinačnih dipolnih momenata⁴⁴:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{V} = n\vec{p} = n\alpha_e \vec{E}_l \quad (19)$$

Veoma važna veličina koja opisuje dielektrike i figuriše u Maxwell–ovim jednačinama elektromagnetskog polja u materijalnim sredinama je dielektrični pomeraj \vec{D} koji je definisan relacijom:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (20)$$

pri čemu se \vec{E} odnosi na jačinu polja unutar dielektrika ($\vec{E} \neq \vec{E}_0$). Relativna dielektrična propustljivost ϵ i dielektrična susceptibilnost χ materijala definisane su sledećim relacijama:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (21) \quad \vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (22)$$

Iz poslednjih relacija, za izotropne sredine⁴⁵ se dobija veza $\epsilon = 1 + \chi$.

Uz prepostavku da je lokalno polje jednako za sve vrste atoma u nekom uzorku, može se izvesti veza :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i \quad (23)$$

⁴² Električni dipolni moment sistema tačkastih naelektrisanja q_i definiše se kao $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$, gde su \vec{r}_i odgovarajući vektori položaja naelektrisanja. Može se pokazati da je \vec{p} invarijantno u odnosu na izbor položaja početka koordinatnog sistema, kao i da je $\vec{p} = 0$ za sistem naelektrisanja koji poseduje sfernu simetriju. U slučaju kontinualne raspodele naelektrisanja, u gornjem izrazu treba izvršiti smenu: $\sum_i \rightarrow \int_V d\vec{r}$.

⁴³ Spoljašnje polje indukuje električne dipole u svim atomima u uzorku. Indukovani dipoli stvaraju dopunsko električno polje, koje je suprotno usmereno od \vec{E}_0 , a svaki dipol ponaosob svojim poljem doprinosi lokalnom polju u položaju posmatranog atoma. U opštem slučaju, proračun lokalnog polja je komplikovan zadatak, pošto ono zavisi od strukture uzorka. Analitički se \vec{E}_l može dobiti samo za visokosimetrične strukture. Stroga definicija i detaljni postupak dobijanja lokalnog polja mogu se naći u literaturi [116].

⁴⁴ Dati izraz naveden je pod prepostavkom da je u pitanju elementarni dielektrik (\vec{p}_i je isto za sve atome). U slučaju da je uzorak sastavljen od više vrsta atoma, rezultujuća polarizacija jednak je sumi doprinosa od pojedinih vrsta atoma, i može se pisati $\vec{P} = \sum_i n_i \alpha_{ei} \vec{E}_{li}$, pri čemu indeks i označava da se određena veličina odnosi na i -tu vrstu atoma.

⁴⁵ U kristalima generalno ne važi kolinearnost vektora \vec{D} , \vec{E} i \vec{P} (ϵ i χ imaju tensorski karakter). Međutim, u praksi je najčešće dovoljno poznavati koeficijente ovih tenszora u dijagonalizovanom obliku, t.j. one parametre koje daju vezu $\vec{P}(\vec{E})$ i $\vec{D}(\vec{E})$, ukoliko je spoljašnje električno polje paralelno sa nekom od kristalografskih osa, pa se dobija $\vec{P} \parallel \vec{E}$. U slučaju polikristalnih uzoraka, usled haotičnog rasporeda kristalnih zrna, anizotropija se gubi, pa se ϵ i χ mogu tretirati kao skalari, što će se podrazumevati u nastavku teksta.

poznata kao Clausius–Mossotti–jeva relacija koja važi za nepolarne i izotropne materijale [68]. Veoma je korisna, pošto daje vezu između ϵ (makroskopske veličine koja se lako određuje) i polarizabilnosti i -te vrste atoma α_i u uzorku, eksperimentalno teško dostupne veličine. Polarizabilnost može imati više uzroka. Za pomenutu elektronsku polarizabilnost, u ne suviše jakim poljima se dobija [117]:

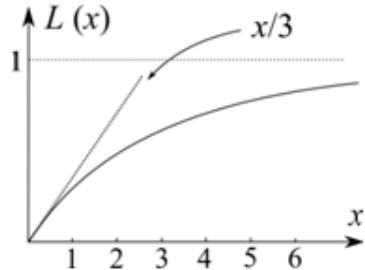
$$\alpha_e \approx 4\pi\epsilon_0 r_0^3 \quad (24)$$

gde je r_0 radijus atoma. Gornja relacija se dobija ako se atom modelira kao sfera ispunjena homogeno raspoređenim negativnim nanelektrisanjem u čijem centru se nalazi jezgro zanemarljivih dimenzija u odnosu na dimenzije atoma. U jonskim kristalima pod uticajem spoljašnjeg polja dolazi do polarizacije kristala usled pomeranja jona različitog znaka u suprotnim smerovima (efekat prikazan na slici 25). Za kristale sa dva jednostruko nanelektrisana jona po elementarnoj ćeliji⁴⁶, električni dipolni moment (po elementarnoj ćeliji) \vec{p}_j iznosi $\vec{p}_j = e(\vec{u}^+ - \vec{u}^-)$ gde \vec{u}^+ i \vec{u}^- predstavljaju odstupanja katjona i anjona od ravnotežnog položaja, respektivno [94]. Jonska polarizabilnost dobija se iz definicije:

$$\alpha_j = \frac{p_j}{E_l} \quad (25)$$

Usled dejstva spoljašnjeg polja, kod polarnih dielektrika, dolazi do delimične orijentacije dipola što rezultira polarizacijom, čija je vrednost rezultat kompromisa dva efekta. Prvi je efekat termičkog kretanja, koje teži uspostavljanju haotičnog rasporeda dipolnih momenata. Drugi efekat potiče od spoljašnjeg polja, koje teži da orijentiše dipole u pravcu polja, jer je takav položaj dipola energetski najpovoljniji⁴⁷. Ukoliko je $\theta = \alpha(\vec{p}, \vec{E})$ polarizacija uzorka iznosi [68]:

$$P = np \langle \cos \theta \rangle \quad (26)$$



Slika 23: Langevin–ova funkcija.

gde je n koncentracija dipola, a $\langle \cos \theta \rangle$ predstavlja srednju vrednost po ansamblu, koja figuriše u izrazu za P jer samo komponenta \vec{p} u pravcu spoljašnjeg polja efektivno doprinosi polarizaciji. Korišćenje Boltzmann–ove raspodele verovatnoće veličine $\cos \theta$ daje sledeći rezultat za polarizaciju [116]:

$$P = L\left(\frac{pE}{kT}\right)np \quad (27)$$

pri čemu $L(x)$ predstavlja tzv. Langevin–ovu funkciju⁴⁸, čiji je grafik prikazan na slici 23. Uzimajući u obzir standardne vrednosti za električni dipolni moment polarnih molekula ($p \sim 10^{-30}$ Cm) jasno je da se pri standardnim uslovima $L(x)$ može aproksimirati linearnom funkcijom, u ne suviše jakim spoljašnjim poljima. U ovom slučaju izraz za polarizaciju dobija

⁴⁶ U slučaju složenijih jonskih struktura, sa više vrsta jona različite valentnosti, određivanje \vec{p}_j predstavlja komplikovan zadatak. U tekstu je prečutno podrazumevano da se sami joni ne deformišu pod uticajem spoljašnjeg polja.

⁴⁷ Potencijalna energija polarnog molekula (dipolnog momenta \vec{p}) u spoljašnjem električnom polju iznosi $U = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ [68]. Dakle, U dostiže najnižu vrednost kada se pravci i smerovi vektora \vec{p} i \vec{E} poklapaju.

⁴⁸ Langevin–ova funkcija ima analitički oblik $L(x) = \coth x - 1/x$ i za $x \ll 1$ može se aproksimirati linearnom funkcijom $L(x) \approx x/3$ [68,116].

jednostavniju formu (važi proporcionalnost $P \propto E$) iz koje se dobija izraz za orijentacijsku polarizabilnost molekula:

$$\alpha_o = \frac{p^2}{3kT} \quad (28)$$

Treba istaći da je orijentacijska polarizacija značajna uglavnom kod sistema u kojima se molekuli mogu slobodno rotirati (tečnosti i gasovi). Na sobnim temperaturama α_e i α_o su najčešće istog reda veličine, pa je ukupna polarizabilnost jednaka zbiru elektronskog i orijentacijskog dela. Kod idealnih jonskih kristala nema pojave orijentacijske polarizacije, dok je elektronska polarizacija u većoj ili manjoj meri uvek prisutna.

5.2.2 Polarizacija u promenljivom električnom polju

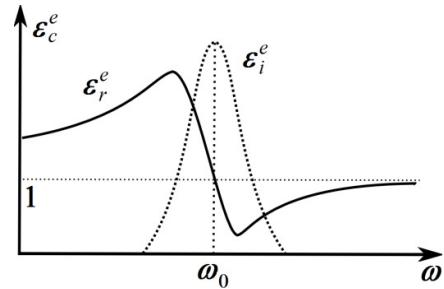
Iz definicija navedenih u prethodnom poglavlju može se zaključiti da intenzitet polarizacije (samim tim i parametri ϵ i χ) zavisi od mogućnosti konstituenata koji čine čvrsto telo da reaguju na pojavu spoljašnjeg električnog polja. Intuitivno je jasno da će pri statičkim poljima ϵ i χ imati maksimalne vrednosti, pošto svi prisutni mehanizmi polarizacije imaju neograničeno vreme da se "aklimatizuju" na promenjene spoljašnje uslove i daju svoj doprinos polarizaciji. Nasuprot tome, u graničnom slučaju kada frekvencija spoljašnjeg polja teži beskonačnoj vrednosti, može se očekivati da nema polarizacije uzorka ($\chi \rightarrow 0$, odnosno $\epsilon \rightarrow 1$) pošto ni jedan mehanizam nije u stanju da prati tempo promene spoljašnjeg polja.

Sistem jezgro–vezani elektroni u spoljašnjem promenljivom polju matematički se može tretirati kao prigušeni oscilator koji trpi dejstvo prinudne sile. Njegovo stanje posledica je dejstva restitucione sile $F_r = -Kx$, sile prigušenja $F_p = -\gamma mv$ i prinudne sile $F_E = qE^{49}$. Diferencijalna jednačina kretanja ovog sistema je oblika:

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + Kx = E_0 \exp(i\omega t) \quad (29)$$

i njeno rešenje je⁵⁰ [68]:

$$x(t) = \frac{qE_0}{m} \frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \frac{q}{m} \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (30)$$



Slika 24: Zavisnost ϵ_r^e i ϵ_i^e od kružne frekvencije spoljašnjeg polja. Oblik zavisnosti upućuje na rezonantni karakter pojave elektronske polarizacije. ϵ_r^e karakteriše tzv. elastična svojstva dielektrika i u fazi je sa spoljašnjim poljem. ϵ_i^e karakteriše tzv. dielektrične gubitke (energija polja pretvorena u toplotu) koji su značajnu samo u okolini ω_0 i defazovana je u odnosu na spoljašnje polje za $\pi/2$.

⁴⁹ Pod "stanjem" sistema jezgro–vezani elektroni podrazumeva se intenzitet električnog dipolnog momenta, koji za neutralni atom iznosi $p = qx$, pri čemu je q naieliktrisanje jezgra. U gornjim jednačinama x označava rastojanje između geometrijskih centara pozitivnog i negativnog naieliktrisanja u atomima, odnosno jonima, dok je $v = \dot{x}$. Sila prigušenja (γ predstavlja koeficijent prigušenja) potiče od činjenice da će se sistem nakon prestanka dejstva spoljašnjeg polja vratiti u stanje u kom je $x = 0$. K predstavlja konstantu elastičnosti sistema. U nastavku teksta će se podrazumevati da je spoljašnje električno polje oblika $E = E_0 \exp(i\omega t)$, gde E_0 i ω označavaju amplitudu i kružnu frekvenciju polja, respektivno.

⁵⁰ Očekivano je rešenje tražiti u obliku $x(t) = A \cdot \exp(i\omega t)$, pri čemu je potrebno pretpostaviti kompleksan oblik amplitude ($A = A_r + iA_i$), pošto se na taj način uvodi fazna razlika između x i E . U rešenju figuriše veličina $\omega_0 = \sqrt{K/m}$ koja predstavlja kružnu frekvenciju neprigušenih oscilacija dipolnog momenta.

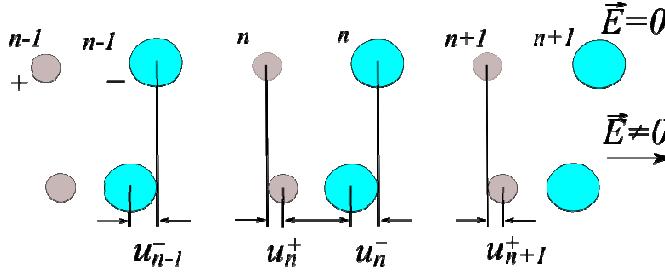
Ukoliko je n koncentracija električnih dipola, za elektronsku polarizaciju se dobija $P_e = nqx$. Kompleksna dielektrična konstanta ε_c^e dobija se zamenom $x(t)$ u prethodni izraz i korišćenjem relacije $P_e = \varepsilon_0(\varepsilon_c^e - 1)E$. Ona je oblika:

$$\varepsilon_c^e = 1 + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (31)$$

i nakon racionalizacije, za realni i imaginarni deo dielektrične konstante ($\varepsilon_c^e \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_r^e - i\varepsilon_i^e$) se dobija:

$$\varepsilon_r^e = 1 + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (32) \quad \varepsilon_i^e = \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (33)$$

Zavisnosti $\varepsilon_r^e(\omega)$ i $\varepsilon_i^e(\omega)$ prikazane su na slici 24. Pošto je masa elektrona mnogo manja od mase jezgra, može se smatrati da samo elektroni osciluju u spoljašnjem polju, dok je jezgro statično. Karakteristične vrednosti frekvencije neprigušenih oscilacija su reda veličine $\omega_0 \sim 10^{16}\text{Hz}$ [68], tako da se za frekvencije $\omega \ll \omega_0$ dielektrična konstanta koja potiče od elektronske polarizacije praktično svodi na vrednost $1 + nq^2/\varepsilon_0 m$, dok se pri uslovu $\omega \gg \omega_0$ dobija $\varepsilon_c^e \rightarrow 1$ kako je prepostavljeno na početku poglavlja. Dakle, disperzija ε_c^e značajna je samo u UV oblasti, tačnije u okolini ω_0 .



Slika 25: Ilustracija mehanizma jonske polarizacije.

Uticaj spoljašnjeg polja na jonski kristal ilustrovan je na slici 25. Jednostavnosti radi, posmatraće se 1D niz jona uz pretpostavku da je za mala pomeranja jona sila između susednih jona elastične prirode, sa konstantom elastičnosti K . Dakle, niz jona može se tretirati kao sistem spregnutih oscilatora, koji osciluju pod dejstvom periodične prinudne sile. Neka su M^+ i M^- mase pozitivnih i negativnih jona, respektivno. Ukoliko je γ koeficijent prigušenja oscilovanja, uz pretpostavku da su joni jednovalentni, za n -ti par jona u nizu važe sledeće jednačine kretanja:

$$M^+ \ddot{u}_n^+ = -M^+ \gamma \dot{u}_n^+ - K(u_n^+ - u_{n-1}^-) - K(u_n^+ - u_n^-) + eE \quad (34)$$

$$M^- \ddot{u}_n^- = -M^- \gamma \dot{u}_n^- + K(u_{n+1}^+ - u_n^-) + K(u_n^+ - u_n^-) - eE \quad (35)$$

U gornjim jednačinama treba voditi računa o predznaku sila i pomeraja jona. Elastične sile čiji se smer poklapa sa smerom polja uzete su sa pozitivnim predznakom (isto pravilo je poštovano pri odabiru znaka uz pomeraje jona).

Rešenja gornjih jednačina prepostavljaju se u obliku progresivnih talasa sa različitim amplitudama (zbog različite mase katjona i anjona) $u_n^\pm = u_{n0}^\pm \exp(ik_n x + i\omega t)$, gde ω odgovara kružnoj frekvenciji spoljašnjeg polja. Ukoliko se iskoristi tzv. dugotalasna aproksimacija ($k_n \rightarrow 0$) u izrazima za pomeraje jona ostaje samo vremenski zavisani član. Zamena

pojednostavljenih izraza u gornje jednačine kretanja, nakon sređivanja daje sistem jednačina po nepoznatim amplitudama oscilovanja jona:

$$-M^+u_0^+\omega^2 = -i\omega M^+\gamma u_0^+ - 2K(u_0^+ - u_0^-) + eE_0 \quad (36)$$

$$-M^-u_0^-\omega^2 = -i\omega M^-\gamma u_0^- + 2K(u_0^+ - u_0^-) - eE_0 \quad (37)$$

gde je indeks n izostavljen, pošto se prepostavlja da svi joni istog znaka imaju iste amplitude. Za razliku $u_0^+ - u_0^-$, koja figuriše u izrazu za električni dipolni moment po elementarnoj celiji, nakon sređivanja se dobija:

$$u_0^+ - u_0^- = \frac{eE_0}{M[\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega]} \quad (38)$$

U gornjem izrazu M i ω_T predstavljaju redukovani masu para jona i kružnu frekvenciju transferzalnog akustičnog fonona, respektivno. Date veličine definisane su sledećim relacijama:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M^+} + \frac{1}{M^-} \quad (39) \quad \omega_T = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad (40)$$

pri čemu treba naglasiti da dobijeni izraz za $u_0^+ - u_0^-$ važi u slučaju slabog prigušenja ($\gamma \ll \omega$) i u oblasti frekvencija bliskih ω_T .

Generalizacija dobijenih rezultata za slučaj 3D jonske strukture u kojoj je n koncentracija jonskih parova, za jonsku polarizaciju daje izraz:

$$P_j = np_j = ne(u^+ - u^-) = ne(u_0^+ - u_0^-)\exp(i\omega t) \quad (41)$$

Zamena dobijene razlike $u_0^+ - u_0^-$ u prethodni izraz uz korišćenje jednakosti $P_j = \varepsilon_0(\varepsilon_c^j - 1)E$ daje frekventnu zavisnost relativne dielektrične konstante u kompleksnom obliku:

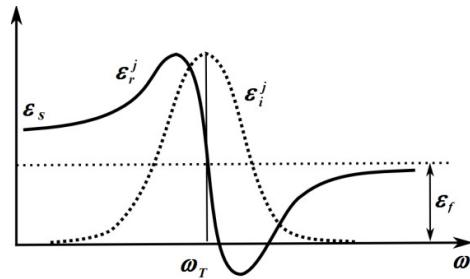
$$\varepsilon_c^j = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 M} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (42)$$

Uvođenjem veličina $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon_c^j$ i $\varepsilon_f = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon_c^j$, nakon racionalizacije se ε_c^j može napisati u algebarskom obliku ($\varepsilon_c^j \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_r^j - i\varepsilon_i^j$), pri čemu su realni i imaginarni deo dati izrazima:

$$\varepsilon_r^j = \varepsilon_f + \frac{\omega_T^2(\varepsilon_s - \varepsilon_f)(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (43) \quad \varepsilon_i^j = \frac{\omega_T^2(\varepsilon_s - \varepsilon_f)\gamma\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (44)$$

i njihove frekventne zavisnosti su prikazane na slici 26.

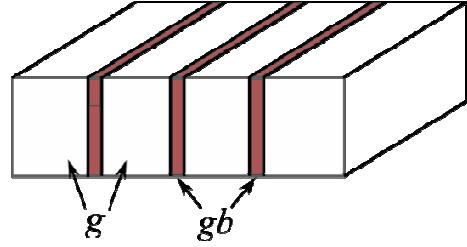
Pošto je masa jona mnogo veća od mase elektrona, očekivano je da karakteristične frekvencije oscilovanja jona budu znatno manje ($\omega_T \sim 10^{13}\text{Hz}$) [68]. Stoga je disperzija jonske polarizacije značajna u IC oblasti, t.j. u okolini ω_T . Za frekvencije spoljašnjeg polja mnogo manje (ili veće) od ω_T , ε_r^j teži konstantnim vrednostima kao što je prikazano na slici 26.



Slika 26: Zavisnost ε_r^j i ε_i^j od kružne frekvencije spoljašnjeg polja. Oblik zavisnosti upućuje na rezonansni karakter pojave pojave jonske polarizacije, sličan elektronskoj polarizaciji.

Kod materijala sa polarnim molekulima javlja se orijentacijska polarizacija. Mehanizam orijentacijske polarizacije razlikuje se od do sada opisanih zbog toga što disperzija dielektrične konstante u ovom slučaju ne ispoljava rezonantni, već relaksacioni karakter. U prethodnom poglavlju pokazano je da je polarizacija uzorka direktno srazmerna jačini električnog polja i da je obrnuto srazmerna temperaturi. Ukoliko bi se ansambl polarnih molekula nalazio u konstantnom električnom polju, koje bi se u jednom momentu isključilo, proteklo bi izvesno vreme dok se ne bi uspostavio haotičan raspored molekula. To vreme (τ_d) naziva se vreme relaksacije, i ono je najčešće reda veličine 10^{-9} s [68]. Izvođenje disperzije kompleksne dielektrične konstante za slučaj orijentacijske polarizacije ($\varepsilon_c^0 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_r^0 - i\varepsilon_i^0$) prevazilazi okvir ovog rada i može se naći u literaturi [68], dok će na ovom mestu biti navedeni rezultati. Ukoliko se sa ε_s i ε_v obeleže vrednosti ε_r^0 pri frekvencijama mnogo manjim, odnosno mnogo većim od τ_d^{-1} , za realni i imaginarni deo dielektrične konstante se dobijaju sledeći izrazi:

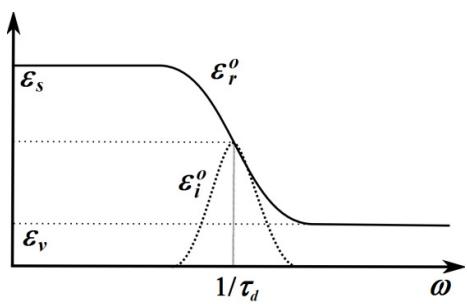
$$\varepsilon_r^0 = \varepsilon_v + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_v}{1 + \tau_d^2 \omega^2} \quad (45) \quad \varepsilon_i^0 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_v)\tau_d \omega}{1 + \tau_d^2 \omega^2} \quad (46)$$



Slika 28: Ilustracija tzv. Koops-ovog modela, koji je imao za cilj da objasni disperziju ε kod određenih nehomogenih materijala u oblasti audiofrekvencija. Materijal čine zrna (obeležena sa g) koja su odvojena granicama (obleženim sa gb). Debljina granica po ovom modelu mnogo je manja, a specifična otpornost mnogo veća u odnosu na zrna. Najčešće se uzima da važi $\varepsilon_g \approx \varepsilon_{gb}$. Preuzeto iz literature [55].

čiji su grafici prikazani na slici 27. Zbog karakterističnih vrednosti τ_d disperzija ε_c^0 je najizraženija u oblasti radio talasa. Pri frekvencijama $\omega \ll \tau_d^{-1}$ svi dipoli su u stanju da prate tempo promene spoljašnjeg polja, dok se sa povećanjem frekvencije u oblasti $\omega \approx \tau_d^{-1}$ broj takvih dipola smanjuje, što se odražava na smanjenje ε_r^0 , tako da u oblasti $\omega \gg \tau_d^{-1}$ realni deo dielektrične konstante dostiže najmanju vrednost.

Međuslojna (interfacijalna) polarizacija pojavljuje se kod nehomogenih materijala, tipično u oblasti audio frekvencija ($10^2 - 10^4$ Hz). Teorijski, prvi modeli pojavljuju se u radovima Maxwell-a, koji je dielektrik modelirao kao skup sfernih čestica, dispergovanih u beskonačnom medijumu sa različitom dielektričnom konstantom [118]. Naknadno su Maxwell-ove ideje generalizovane od strane Wagner-a [119] i Sillars-a [120]. Međuslojna polarizacija, kao i orijentacijska, pokazuje relaksacioni karakter. Naime, ukoliko u nehomogenom materijalu postoje oblasti različitih električnih svojstava (specifična otpornost ρ i dielektrična konstanta ε) u spoljašnjem polju će dolaziti do nagomilavanja slobodnih nosilaca nanelektrisanja na granicama datih oblasti, što rezultira polarizacijom materijala. Dimenzije tih oblasti su najčešće mnogo veće od karakterističnih međatomskih rastojanja, tako da se kod ovog tipa polarizacije opažaju vrednosti ε i za nekoliko redova veličine veće od onih koje se dobijaju pri višim frekvencijama⁵¹ [121]. Nakon prestanka



Slika 27: Zavisnost ε_r^0 i ε_i^0 od kružne frekvencije spoljašnjeg polja. Oblik zavisnosti upućuje na relaksacioni karakter pojave orijentacijske polarizacije. Tumačenje realnog i imaginarnog dela analogno je tumačenju za ostale mehanizme polarizacije.

⁵¹ Npr, kristalna zrna (kristaliti) u polikristalnim materijalima mogu imati dimenzije od nekoliko nm do nekoliko mm. Ukoliko je materijal sastavljen od poluprovodničkih kristalita uredjenih u amorfnu dielektričnu matricu, u

dejstva spoljašnjeg polja, polarizacija se gubi nakon određenog vremena koje odgovara vremenu relaksacije τ_m .

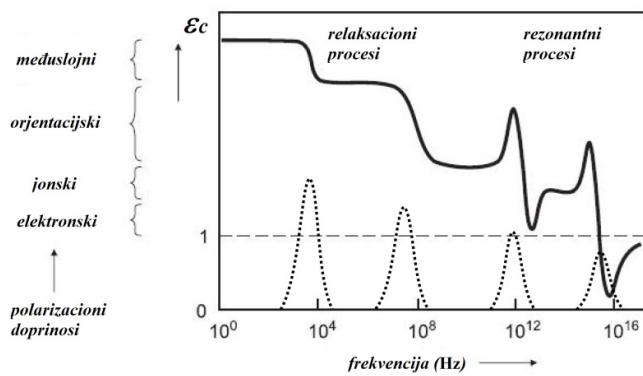
Disperzija dielektrične konstante pri ovako niskim frekvencijama opažena je kod polikristalnog Mn ferita, još u prvoj polovini dvadesetog veka [121]. Prvi teorijski model koji je uspešno objasnio dobijene eksperimentalne podatke zasniva se na pretpostavci da se ispitivani feriti mogu modelirati na način prikazan na slici 28. Neka je $\varepsilon_c^m \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_r^m - i\varepsilon_i^m$ kompleksna dielektrična konstanta koja je posledica međuslojne polarizacije. Za realni deo se dobija izraz [55]:

$$\varepsilon_r^m = \varepsilon_v^m + \frac{\varepsilon_s^m - \varepsilon_v^m}{1 + \tau_m^2 \omega^2} \quad (47)$$

pri čemu važi:

$$\varepsilon_v^m = \frac{\varepsilon_{gb}\varepsilon_g}{\varepsilon_{gb} + x\varepsilon_g} \quad (48) \quad \varepsilon_s^m = \frac{x\rho_{gb}^2\varepsilon_{gb} + \rho_g^2\varepsilon_g}{(x\rho_{gb} + \rho_g)^2} \quad (49) \quad \tau_m = \varepsilon_0 \frac{\rho_{gb}\rho_g(\varepsilon_{gb} + x\varepsilon_g)}{x\rho_{gb} + \rho_g} \quad (50)$$

Dakle, dobija se u potpunosti isti oblik disperzije, kao i kod orijentacijske polarizacije (slika 27), a isto važi i za ε_i^m , pri čemu treba imati na umu da je τ_m najčešće reda veličine 10^{-4} s.



Slika 29: Prikaz disperzije realnog (puna linija) i imaginarnog (isprekidana linija) dela dielektrične konstante u hipotetičkom materijalu koji poseduje sve opisane mehanizme polarizacije. Vrednosti frekvencija date su samo orijentaciono, kako bi se stekao uvid o redu veličine ω za koju je određeni mehanizam polarizacije karakterističan.

Zaključak je da je disperzija dielektrične konstante izražena samo u određenim oblastima frekvencija, determinisanim određenim mehanizmom polarizacije. Može se očekivati da $\varepsilon_r(\omega)$ ima opadajući trend sa porastom frekvencije (prikazan na slici 29), pošto bi se u hipotetičkom materijalu koji poseduje sve pomenute mehanizme polarizacije sa porastom frekvencije jedan po jedan mehanizam "gasio", usled nemogućnosti nosilaca nanelektrisanja da prate tempo promene spoljašnjeg polja, tako da pri najvišim frekvencijama važi $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon_r(\omega) = 1$, što znači da nema polarizacije.

spoljašnjem polju slobodni elektroni će se nagomilavati na jednom kraju kristalita, što dovodi do njegove polarizacije. Za razliku od prethodno pomenutih mehanizama polarizacije, kod kojih je pomeranje nanelektrisanja najčešće bilo manje od međuatomskih rastojanja, u ovom slučaju pomeranja su znatno veća, pa isto važi i za odgovarajuće indukovane dipolne momente, odnosno ε .

Pored $\varepsilon_c = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$, kao koristan parametar za opis interakcije materijala sa spoljašnjim električnim poljem koristi se tzv. tangens ugla gubitaka ($\tan \delta$) definisan relacijom:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} \quad (51)$$

Disperziju $\tan \delta (\omega)$ teško je generalizovati, pošto zavisi od mnoštva faktora, poput strukture i sastava materijala, stepena njegove uređenosti, frekventnog opsega nad kojim se posmatra itd. Svi mehanizmi polarizacije materijala podrazumevaju postojanje izvesne inercije, odnosno nanelektrisanja (bilo slobodna ili vezana) koja osciluju pod uticajem spoljašnjeg polja, čine to sa određenim zakašnjnjem, okarakterisanim veličinom ε_i . Tangens ugla gubitaka dostiže maksimalne vrednosti kada se frekvencija spoljašnjeg polja poklopi sa sopstvenim frekvencijama oscilovanja vezanih nanelektrisanja (u slučaju rezonantnih procesa) ili sa recipročnom vrednošću karakterističnog vremena relaksacije za određeni proces koji poseduje relaksacioni karakter. Stoga, $\tan \delta$ i ε_i ispoljavaju sličan trend sa promenom frekvencije spoljašnjeg polja. O detaljima vezanim za disperziju $\tan \delta (\omega)$ u slučaju ferita biće više reči u nastavku teksta.

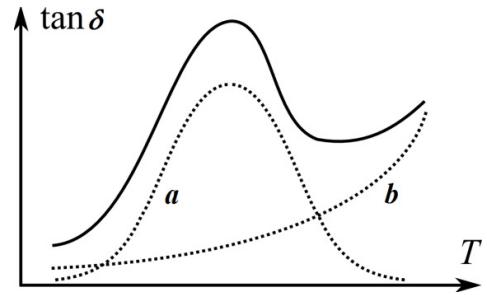
Osim frekventne, $\tan \delta$ pokazuje i temperaturnu zavisnost. Tipičan oblik zavisnosti $\tan \delta (T)$ za slučaj dielektričnih materijala prikazan je na slici 30. Dva su osnovna mehanizma koji dovode do pojave gubitaka⁵² a to su oslobođanje Džulove topote i dipolna, odnosno jonska, polarizacija materijala [68].

5.3 Ponašanje ferita u promenljivom električnom polju

Električne osobine ferita zavise od brojnih strukturalnih faktora poput stehiometrijskog sastava, katjonske distribucije u 8a (A) i 16d (B) položajima, koncentracije vakancija, odnosno nečistoća i drugih defekata u strukturi, distribucije veličina i oblika kristalnih zrna, itd. [4–38]. Na pomenute faktore se u znatnoj meri može uticati metodom sinteze [60]. Takođe, na osobine ferita se može uticati promenom spoljašnjih uslova, poput temperature ili frekvencije električnog, odnosno magnetnog polja. Cilj ovog poglavlja je da rasvetli neke od pomenutih uticaja i ukaže na postojanje određenih trendova, za koje eksperimentalni podaci pokazuju da se mogu generalizovati na čitavu klasu, ili bar na jednu grupu ferita.

Disperzija dielektrične konstante i tangensa gubitaka

Disperzija označava zavisnost određene karakteristike materijala od frekvencije ν , odnosno kružne frekvencije ω , spoljašnjeg elektromagnetskog polja. U poglavlju posvećenom polarizaciji u promenljivom električnom polju ukazano je na činjenicu da se različiti mehanizmi polarizacije ispoljavaju samo u određenim frekventnim intervalima. Pri veoma niskim frekvencijama $\nu < 1\text{Hz}$ polarizacija nekih ferita se objašnjava LFD⁵³ modelom. U ovoj frekventnoj oblasti ferite karakterišu veoma visoke vrednosti ε_r i ε_i [31,122]. Smanjenje frekvencije ispod određene

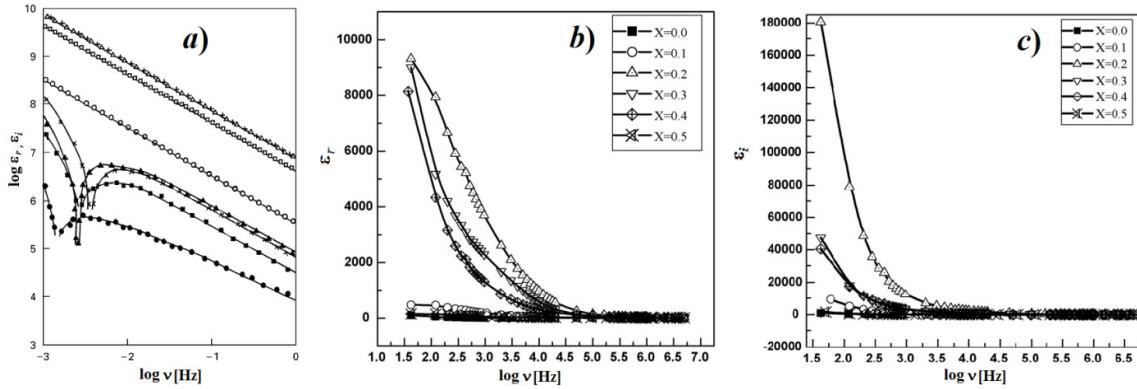


Slika 30: Tipičan oblik zavisnosti integralnog tangensa ugla gubitaka (puna linija) od temperature, za slučaj dielektrika. Krive a i b predstavljaju zavisnosti $\tan \delta (T)$ kao posledice Džulovog efekta i dipolne, odnosno jonske, polarizacije materijala. Preuzeto iz literature [68].

⁵² Misli se, pre svega, na ireverzibilne gubitke energije električnog polja, odnosno transformaciju električne u neki drugi oblik (najčešće topotne) energije.

⁵³ Nisko-frekventna disperzija (eng. low frequency dispersion).

vrednosti, reda veličine 10mHz dovodi do naglog pada i pojave negativne vrednosti ε_r (slika 31 a). Detalji vezani za LDF model mogu se naći u literaturi [123].



Slika 31: a) Tipična disperzija realnog ε_r (obojeni simboli) i imaginarnog ε_i (prazni simboli) dela dielektrične konstante u oblasti veoma niskih frekvencija za ferite sastava $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Preuzeto iz literature [31]. b) Tipična disperzija realnog i c) imaginarnog dela dielektrične konstante u oblasti frekvencija u kojima se javlja međuslojna polarizacija za ferite sastava $\text{Co}_{0.5}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. Simboli se odnose na razne vrednosti x . Preuzeto iz literature [35].

U frekventnoj oblasti⁵⁴ $1\text{Hz} < \nu < 10\text{kHz}$ dominira međuslojna polarizacija, kao posledica specifične strukture ferita [31,34,35,53]. Feriti se najčešće javljaju kao polikristalni keramički materijali, čiju strukturu čine kristalna zrna koja su međusobno odvojena granicama sa visokom koncentracijom defekata. Zrna se odlikuju mnogo većom provodnošću u odnosu na granice, što je rezultat mnogo veće pokretljivosti provodnih elektrona u njima. Stoga se feriti mogu modelirati na način prikazan na slici 28. Pri niskim frekvencijama spoljašnjeg polja, gotovo svi provodni elektroni (lokализovani na Fe^{2+} jonima) imaju dovoljno vremena da dospeju do najbliže granice zrna, gde se nagomilavaju što rezultira visokom vrednošću dielektrične konstante. Sa porastom frekvencije sve manji procenat nosilaca nanelektrisanja je u mogućnosti da prati tempo promene spoljašnjeg polja i koncentracija nagomilanih nosilaca nanelektrisanja na granicama zrna opada. Ovaj trend se reflektuje na vrednost dielektrične konstante (slika 31).

Povećanje frekvencije iznad par desetina kHz ne dovodi do potpunog odsustva polarizacije, pošto je za ferite u frekventnoj oblasti $10\text{kHz} < \nu < 1\text{GHz}$ karakteristična pojava orijentacione polarizacije [31,53]. Naime, parovi Fe^{2+} i Fe^{3+} jona (ili jona nekog drugog prelaznog metala, prisutnih u feritu u dva valentna stanja) predstavljaju električne dipole, čija orijentacija u odsustvu spoljašnjeg polja ne rezultira polarizacijom materijala. Spoljašnje polje delimično orjentiše dipole, tačnije preskoci elektrona su takvi da pravci dipolnih momenata teže da se postave u pravcu polja. Postojanje energetske barijere između jona različite valentnosti dovodi do toga da orijentaciona polarizacija poseduje relaksacioni karakter. Drugi mogući uzrok orijentacione polarizacije je postojanje katjonskih vakancija u strukturi ferita. Katjonska vakancija ima ulogu viška negativnog nanelektrisanja i u paru sa bliskim katjonom čini dipol, koji se u spoljašnjem polju može orjentisati ukoliko vakancija i katjon zamene mesta. Povećanje frekvencije spoljašnjeg polja dovodi do toga da preskoci elektrona (ili jona) sve teže prate tempo promene polja, što je uzrok opadanju vrednosti dielektrične konstante.

Teško je pronaći neku karakteristiku disperzije $\tan \delta (\omega)$ koja bi se mogla generalizovati na čitavu klasu ferita. Ipak, opadanje vrednosti $\tan \delta$ sa porastom ω tretira se kao uobičajen trend [31,34,35,124–126]. Ovaj trend objašnjava se u okviru Koops–ovog modela (slika 28) [55].

⁵⁴ Granice frekventnih oblasti treba shvatiti kao orijentacione vrednosti, odnosno reprezentante reda veličine.

Pri niskim frekvencijama, granice zrna u materijalu imaju dominantnu ulogu na vrednost $\tan \delta$. Unutar njih, zbog visoke koncentracije defekata, potrebno je znatno više energije za transport nosilaca nanelektrisanja što rezultira visokim gubicima energije spoljašnjeg polja u vidu topote. Povećanje frekvencije favorizuje uticaj zrna na disperziju. Njihova provodnost znatno je veća u odnosu na granice, transport elektrona kroz rešetku je olakšan i dielektrični gubici su manji.

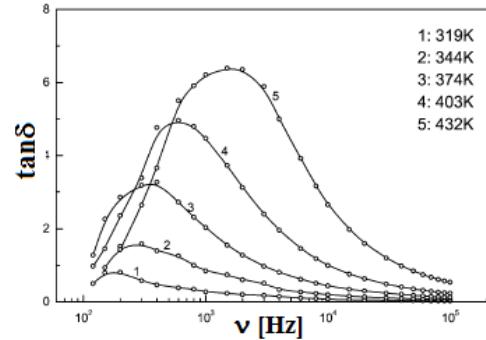
U određenom frekventnom opsegu $\tan \delta(\omega)$ može imati maksimum. Položaj i visina maksimuma zavise od mnoštva strukturnih i spoljašnjih faktora, a prevashodno od stehiometrije uzorka i temperature [34,35,53]. Iz definicije $\tan \delta$ (jednačina 51) i disperzije realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante koja je posledica određenog relaksacionog procesa (slika 27) može se zaključiti da kriva $\tan \delta(\omega)$ dostiže maksimum, pri vrednosti kružne frekvencije spoljašnjeg polja ω_{max} koja zadovoljava uslov:

$$\omega_{max}\tau_H = 1 \quad (52)$$

U prethodnoj jednačini τ_H se odnosi na tzv. vreme relaksacije i u slučaju ferita predstavlja srednje vreme koje nosilac nanelektrisanja provede na određenom katjonu pre nego što preskoči na susedni [84]. Trend porasta frekvencije $\nu_{max} = \omega_{max}/2\pi$ sa temperaturom, prikazan na slici 32 može se objasniti na sledeći način. Između τ_H i verovatnoće preskoka u jedinici vremena P_H postoji obrnuta proporcionalnost oblika $\tau_H = (2P_H)^{-1}$, odakle sledi veza $\tau_H \propto e^{E_H/kT}$ [84,124]. Dakle, povećanje temperature utiče na smanjenje τ_H . Dalje, iz jednačine 52 se vidi da manje vrednosti τ_H utiču na pomeranje maksimuma zavisnosti $\tan \delta(\omega)$ ka oblasti viših frekvencija. Usled pojave nisko-frekventne disperzije može se desiti da kriva $\tan \delta(\omega)$ divergira pri vrednostima frekvencije reda veličine 10mHz (usled $\epsilon_r \rightarrow 0$) [31].

Uticaj stehiometrije i temperature na polarizaciju ferita

Promena stehiometrije uzorka menja katjonsku distribuciju, odnosno koncentraciju polivalentnih katjona prelaznih metala na 16d položajima, koja je u direktnoj vezi sa polarizacijom uzorka. U proteklih par decenija vršena su brojna istraživanja uticaja sastava ferita na električne osobine [18,21,32,34,35,53,42,127,128], a detaljno navođenje rezultata i izvedenih zaključaka daleko prevazilazi okvir rada. Stoga će zavisnost disperzije dielektrične konstante od stehiometrijskog sastava ferita biti ilustrovan na primeru istraživanja sprovedenom na seriji uzoraka sastava $\text{Co}_{0,5}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2,5-x}\text{O}_4$ pri čemu je sastav kadmijuma menjan u intervalima od 0,1 ($0 < x < 0,5$) [35]. Analiza difraktograma⁵⁵ pokazala je da Cd joni preferiraju tetraedarsku koordinaciju, odnosno 8a položaje [128], dok se Fe i Co joni raspoređuju i na 8a i na 16d položajima [127]. Sa slike 31 se vidi da ϵ_r i ϵ_i rastu sa porastom x do 0,2 nakon čega opadaju. Porast ϵ_r i ϵ_i tumači se zamenom određenog broja Fe jona u (8a položajima) Cd jonima, kao i istiskivanjem određenog broja Co jona iz 8a položaja, na čija mesta dolaze Cd joni. Dakle, dopiranje materijala Cd jonima praćeno je povećanjem udela Co jona u 16d položajima. Pošto se



Slika 32: Zavisnost $\tan \delta(\omega)$ za uzorak sastava $\text{CoAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$. Merenja su vršena pri različitim temperaturama. Variranje količine Al ne utiče na direktnu proporcionalnost između temperature i frekvencije ν_{max} . Preuzeto iz literature [34].

⁵⁵ Poznato je da su intenziteti Bragg-ovih refleksija od ravni (220) i (422) osetljivi na koncentracije katjona u 8a položajima, dok je intenzitet refleksije (222) osetljiv na koncentracije katjona u 16d položajima [127]. Merenje odnosa intenziteta I_{220}/I_{222} i I_{422}/I_{222} za različite koncentracije Cd u uzorku može otkriti detalje o distribuciji Cd^{2+} jona [35].

Co joni javljaju u dva valentna stanja (Co^{2+} i Co^{3+}), povećanje njihovog udela na 16d položajima znači mogućnost generisanja veće koncentracije električnih dipola što dovodi do intenzivnije polarizacije uzorka. Dalje dodavanje Cd jona ($x > 0,2$) dovodi do značajnog povećanja otpornosti uzorka, što rezultira otežanim "postrojavanjem" električnih dipola duž pravca spoljašnjeg polja koje za rezultat daje slabiju polarizaciju uzorka [35].

Sa povećanjem temperature dielektrična konstanta raste. Tipična zavisnost $\epsilon_r(T)$ prikazana je na slici 33 i tumači se na sledeći način. Pri relativno niskim temperaturama, nosioci nanelektrisanja imaju manju pokretljivost, usled čega je otežana orijentacija dipolnih parova jona u pravcu spoljašnjeg polja. Ovo za posledicu ima smanjenu rezultira manjim vrednostima ϵ_r . Povećanje temperature, putem termalne ekscitacije, dovodi do povećanja pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja. Stoga je orijentacija dipola u pravcu spoljašnjeg polja olakšana, kao i njihova mogućnost da prate tempo promene polja, što je praćeno povećanjem ϵ_r [34,36].

Disperzija i temperaturna zavisnost specifične provodnosti

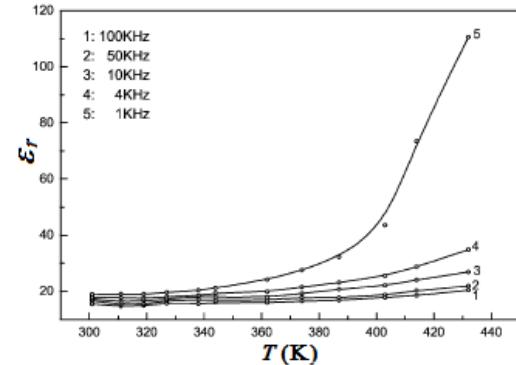
U dosadašnjem delu teksta oznaka σ odnosila se na specifičnu provodnost materijala u konstantnom električnom polju. Ukupna provodnost materijala u vremenski promenljivom polju je veličina koja pored temperaturne zavisnosti pokazuje disperziju i može se predstaviti kao suma dva člana [32,34–36]:

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{DC}(T) + \sigma_{AC}(\omega, T) \quad (53)$$

Član σ_{DC} upravo predstavlja provodnost detaljno analiziranu u poglavљу 5.1, zavisi isključivo od temperature i eksperimentalno se može odrediti pomoću Ohm-ovog zakona, na osnovu $I - V$ (struja-napon) karakteristike uzorka. Član σ_{AC} opisuje relaksacione procese, uzrokovane ponašanjem slabo vezanih nosilaca nanelektrisanja u promenljivom spoljašnjem polju. Disperzija σ_{AC} može se predstaviti u obliku [123,129]:

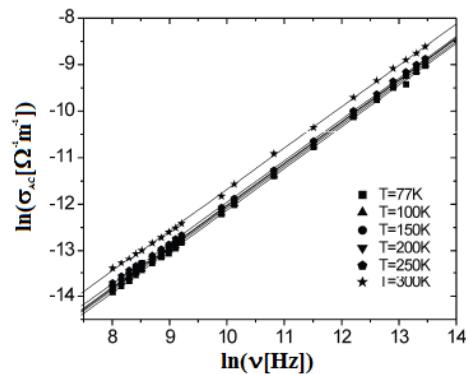
$$\sigma_{AC} = B\omega^n \quad (54)$$

pri čemu parametri B i n zavise od temperature i sastava ferita [32,34–36,129–131]. Eksperimentalno se disperzija σ_{AC} određuje posredno, na osnovu prethodno snimljenih zavisnosti $\sigma(\omega, T)$ i $\sigma_{DC}(T)$ pri konstantnoj temperaturi. Parametar n određuje se kao koeficijent pravca prave $\log \sigma_{AC}$ ($\log \omega$) i predstavlja bezdimenzionu veličinu, čija vrednost se kreće u intervalu $0 < n < 1$. Iz jednačine 54 sledi da se parametar B može odrediti na osnovu preseka prave



Slika 33: Zavisnost $\epsilon_r(T)$ za uzorak sastava $\text{CoAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$, snimana pri različitim frekvencijama. Jasno je uočljivo da sa porastom frekvencije vrednost ϵ_r opada što je posledica dominantne uloge međuslojne polarizacije u datom frekventnom opsegu. Preuzeto iz literature [34].

mogućnost polarizacije materijala, što rezultira manjim vrednostima ϵ_r . Povećanje temperature, putem termalne ekscitacije, dovodi do povećanja pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja. Stoga je orijentacija dipola u pravcu spoljašnjeg polja olakšana, kao i njihova mogućnost da prate tempo promene polja, što je praćeno povećanjem ϵ_r [34,36].



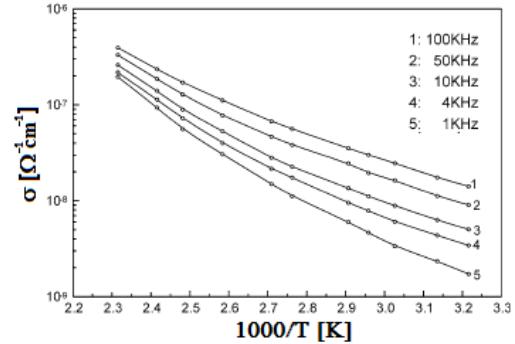
Slika 34: Zavisnost $\ln \sigma_{AC}$ ($\ln \nu$) za uzorak Mn–Ni ferita snimljena u različitim temperaturama. Linearna veza ukazuje na stepenu zavisnosti $\sigma_{AC}(\nu)$. Preuzeto iz literature [36].

$\log \sigma_{AC}$ ($\log \omega$) sa ordinatom čija je jednačina $\log \omega = 0$. Uzima se da B ima dimenziju provodnosti. Umesto dekadnog, analogno se može koristiti i prirodni logaritam, odnosno zavisnost provodnosti od frekvencije v spoljašnjeg polja (slika 34).

Porast σ_{AC} (samim tim i σ) sa frekvencijom objašnjava se u okviru Koops–ovog modela, po kome se materijal sastoji iz kristalnih zrna, čija je provodnost mnogo veća od provodnosti granica između susednih zrna [55]. Na niskim frekvencijama spoljašnjeg polja, nosioci nanelektrisanja se pretežno skupljaju na granicama između kristalnih zrna. Usled velike koncentracije defekata nosiocima nanelektrisanja je u oblasti granica između kristalnih zrna značajno skraćen srednji slobodni put. Takođe, defekti poput vakancija O^{2-} jona mogu zarobiti provodne elektrone, što kroz smanjenje njihove koncentracije dodatno utiče na povećanje otpornosti, odnosno smanjenje σ . Povećanjem frekvencije opada uticaj granica, a raste uticaj kristalnih zrna što se manifestuje kao povećanje σ . Ova interpretacija ukazuje na snažnu korelaciju između mehanizama provodnosti i dielektrične polarizacije u feritima, na koju su među prvima ukazali Iwauchi [125] i Rezlescu [126].

Pažljiva analiza provodnosti Mn–Ni ferita na niskim temperaturama pokazuje da funkcija $n(T)$ pri temperaturi $T \approx 175\text{K}$ dostiže maksimum [36]. U slučaju CoFe_2O_4 uočeno je da parametar n u intervalu $300\text{K} < T < 400\text{K}$ ima približno konstantnu vrednost [34]. Merenja vršena na Ni–Zn [32], Co–Al [34], Mg–Ni [130], Mg–Ni–Zn [130] i Ni–Sb–Co [131] feritim na sobnoj i višim temperaturama pokazuju da parametar n opada sa porastom temperature, dok se na temperaturama višim od Curie–jeve ne uočava zavisnost $\sigma_{AC}(\omega)$ ($n = 0$). U istim istraživanjima pokazano je da parametar B raste sa porastom temperature, i dobijene su empirijske zavisnosti oblika: $n \propto T^m$ i $B \propto T^g$, pri čemu su $m < 0$ i $g > 0$ konstante.

Priroda veze $n(T)$ zavisi od dominantnog mehanizma transporta nanelektrisanja u materijalu. Prema kvantno–mehaničkom modelu tunelovanja eksponent n ne zavisi od temperature [132,133]. Prema modelu u kome se transport nanelektrisanja ostvaruje kretanjem polarona velikog radiusa funkcija $n(T)$ ima minimum na određenoj temperaturi [133]. Ukoliko su nosioci nanelektrisanja polaroni malog radiusa, ili elektroni koji preskaču između katjona menjajući im valentno stanje, teorija predviđa opadajuću funkciju $n(T)$ [134]. Feriti najčešće pokazuju osobine poluprovodnika, sa malom pokretljivošću nosilaca nanelektrisanja, čiji transport se ostvaruje putem preskočnog mehanizma, ili se može opisati u okviru zonske teorije pri čemu je širina provodne zone veoma mala [84]. Ovakav mehanizam transporta nanelektrisanja u skladu je sa dobrim delom eksperimentalno utvrđenih zavisnosti $n(T)$, ali postoje i feriti kod kojih to nije slučaj. Stoga se zavisnost $n(T)$, za razliku od zavisnosti $\sigma_{AC}(\omega)$, ne može generalizovati na čitavu klasu ferita.



Slika 35: Zavisnost $\ln \sigma$ ($1/T$) za uzorak sastava $\text{CoAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ snimljena na različitim frekvencijama spoljašnjeg polja. Približno linearna veza tipična je za poluprovodničke materijale. Preuzeto iz literature [34].

Temperaturna zavisnost provodnosti Co–Al ferita u vremenski promenljivom polju prikazana je na slici 35. Ovakav oblik zavisnosti utvrđen je kod mnogih ferita, poput Ni–Zn [32] Ni–Mg, Mg–Ni–Zn [130], Ni–Sb–Co [131], Cu–Cr [135] i drugih. Provodnost ferita σ raste sa temperaturom što je odlika poluprovodnika. U zavisnosti od konkretnog oblika funkcije $\sigma_{AC}(T)$ mogu se javiti izvesna odstupanja od linearne veze $\ln \sigma$ ($1/T$). Sa slike 35 se vidi da je pri većim temperaturama disperzija provodnosti slabije izražena (razlika između grafika snimljenih na

različitim frekvencijama je sve manja). Ovakvo ponašanje u skladu je sa opadajućom funkcijom $n(T)$, pošto ona determiniše disperziju člana σ_{AC} (jednačina 54). Merenja vršena na visokim temperaturama kod ferita kod kojih se javlja prelaz iz uređenog magnetnog stanja u paramagnetsko stanje pokazuju da se u oblasti Curie-jeve temperature gubi disperzija σ (grafici poput onih koji su prikazani na slici 35 se stapaju u jednu liniju) [32,130,131,135,136]. Navedena istraživanja pokazuju postojanje disperzije energije aktivacije provodnosti u uređenom magnetnom stanju $E_0(\omega)$ koja je opadajuća funkcija kao i porast E_0 pri prelasku u paramagnetsko stanje.

5.4 Električne i dielektrične osobine nanokristalitnog Ni ferita

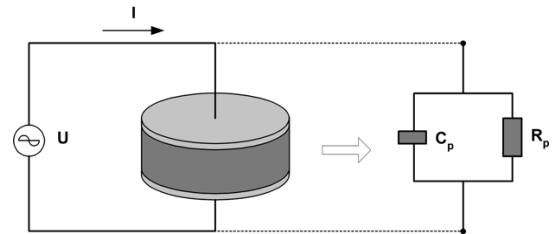
Stehiometrijski balk Ni ferit je u pogledu provodnosti klasifikovan kao Mott-ov izolator [83,85]. Po nekim istraživanjima je moguće sintetisati stehiometrijski nanočestični Ni ferit [137], dok rezultati drugih istraživanja beleže izvesna stehiometrijska odstupanja u odnosu na balk analog [138]. Pitanje o mogućnosti dobijanja stehiometrijskog nanočestičnog Ni ferita i dalje je otvoreno. Poznato je da električne osobine balk Ni ferita zavise od koncentracije vakancija O^{2-} jona [37,139]. Naime, nedostatak kiseonika u uzorku generiše Fe^{2+} jone (radi očuvanja elektroneutralnosti rešetke), koji predstavljaju lako jonizujuće donorske centre i povećavanju provodnosti Ni ferita.

Uzorci S0, S300, S500 i S700 su pomoću prese pripremljeni u obliku cilindričnih tableta, pre nego što se pristupilo određivanju električnih osobina. Baze uzorka pokrivena su srebrnom pastom, kako bi se uz pomoć bakarnih žica priključile za nosač uzorka (oznake HP-16047A) koji je povezan sa uređajem HP-4194A pomoću kojeg su snimljene disperzije električnih i dielektričnih osobina. Aparat pruža mogućnost generisanja naizmeničnog signala u frekventnom opsegu od 100Hz do 40MHz. Električna merenja su vršena na temperaturama od 25°C, 50°C i 70°C.

Cilindrični uzorci mogu se predstaviti električnom šemom, prikazanom na slici 36. Otpor R_p karakteriše ireverzibilne gubitke energije spoljašnjeg električnog polja (Džulovi gubici), dok kapacitivnost C_p karakteriše mogućnost skladištenja energije spoljašnjeg električnog polja u uzorku (polarizaciju). Poznate dimenzije uzorka (S -površina baze uzorka, d -debljina uzorka) zajedno sa vrednostima R_p i C_p koje se dobijaju direktno pomoću uređaja HP-4194A za svaku vrednost frekvencije primjenjenog polja, omogućavaju određivanje realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante pomoću sledećih obrazaca:

$$\varepsilon_r = \frac{C_p}{C_0} \quad (55) \quad \text{i} \quad \varepsilon_i = \frac{1}{\omega R_p C_0} \quad (56)$$

gde je C_0 kapacitivnost ekvivalentnog vazdušnog kondenzatora ($C_0 = \varepsilon_0 S/d$; ε_0 -dielektrična konstanta vakuuma), a ω predstavlja kružnu frekvenciju primjenjenog napona. Takođe, iz obrazaca 55 i 56 može se odrediti tangens gubitaka (jednačina 51), a za specifičnu otpornost ρ se dobija izraz:

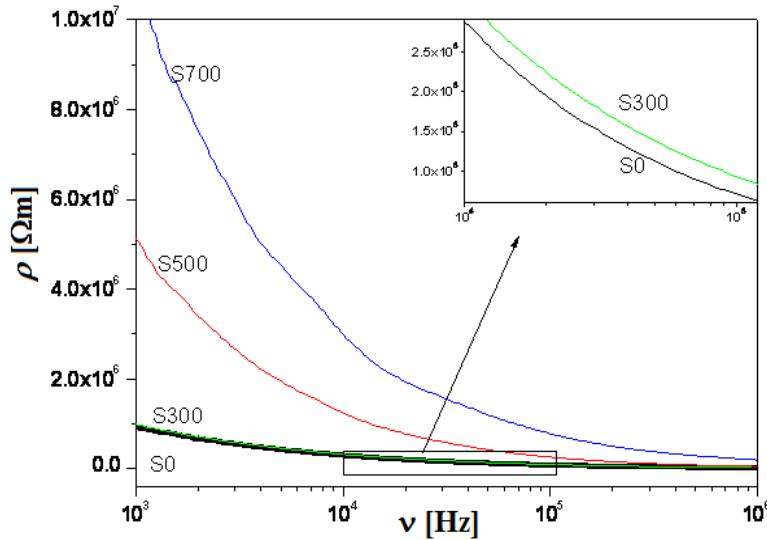


Slika 36: Geometrija uzorka pripremljenog za električna merenja i njegova ekvivalentna električna šema.

$$\rho = \frac{R_P S}{d} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_i \omega} \quad (57)$$

Uređaj HP-4194A je povezan sa računarom, tako da se dobijeni podaci skladište u elektronskoj formi, a disperzije ispitivanih veličina (za poznate dimenzije uzorka) mogu se prikazati na ekrantu tokom postupka merenja.

Disperzija specifične otpornosti ispitivanih uzoraka snimljena na sobnoj temperaturi prikazana je na slici 37 [82], pri čemu je odabrani frekventni opseg u okviru kojeg su vršena merenja ($10^3 \text{Hz} < \nu < 10^6 \text{Hz}$) od interesa za polarizacione efekte u feritima. Opadanje vrednosti specifične otpornosti sa frekvencijom primjenjenog polja dobijeno je za sve uzorce, što predstavlja uobičajen trend i u skladu je sa Koops-ovim modelom [55]. Naime, elektroni se tokom kretanja kroz ferit pomoću preskočnog mehanizma naglo usporavaju prilikom nailaska na granicu zrna gde se akumuliraju, zbog visoke vrednosti njene otpornosti (bivaju zahvaćeni potencijalom defekata, čija je koncentracija u granicama zrna velika). Pri niskim frekvencijama spoljašnjeg polja gotovo svi provodni elektroni nailaze na granice zrna. Povećanje frekvencije smanjuje dužinu pređenog puta u jednom smeru (elektroni češće menjaju smer kretanja), a samim tim se smanjuje i mogućnost da elektroni dospeju do najbliže granice zrna što se manifestuje kao smanjenje specifične otpornosti.

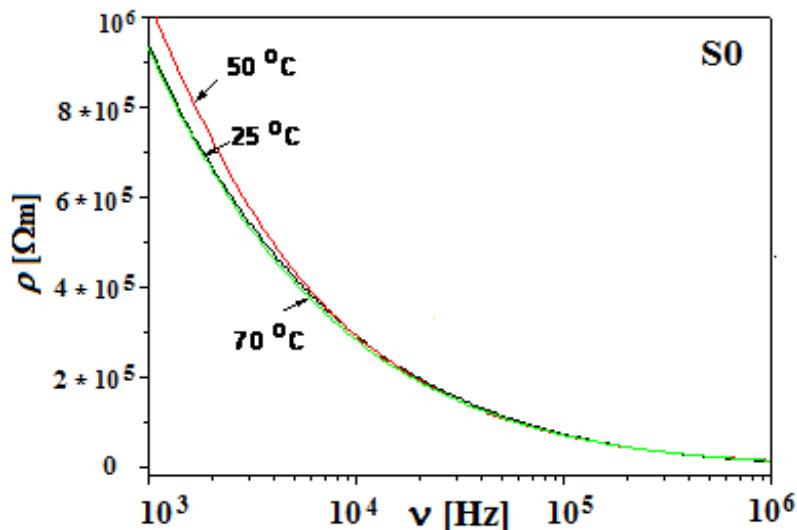


Slika 37: Disperzija specifične otpornosti uzoraka nanokristalitnog Ni ferita.
Snimanje krivih $\rho(\nu)$ obavljeno je na sobnoj temperaturi.

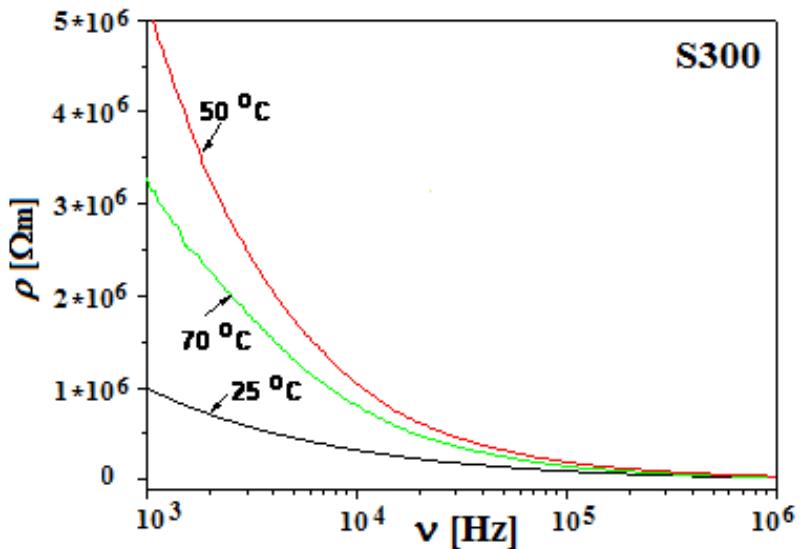
Na sobnoj temperaturi je nađeno da uzorak S0 ima najmanju specifičnu otpornost u celom frekventnom opsegu, i da otpornost raste u nizu $\rho(S0) < \rho(S300) < \rho(S500) < \rho(S700)$. Povećanje temperature odgrevanja uzorka rezultiralo je povećanjem otpornosti. Ovakav trend je neuobičajen, pošto se sa povećanjem temperature odgrevanja povećavaju i veličine zrna što dovodi do smanjenja efektivne površine između zrna. Dakle, povećanje veličine zrna (veće T_0 , samim tim i \bar{d}) trebalo bi da dovede do smanjenja otpornosti pošto bi za fiksiranu frekvenciju spoljašnjeg polja najviše elektrona trebalo da se akumulira na granicama zrna kod uzorka sa najmanjim zrnima (najvećom gustinom granica) [29,140,141].

Dobijena zavisnost $\rho(\bar{d})$ može se objasniti uzimanjem u obzir ukupnog efekta koji na otpornost imaju: 1) veličina kristalita; 2) katjonska distribucija i 3) koncentracija Fe^{2+} jona. U feritima se preskočni mehanizam provođenja dešava dominantno preskocima elektrona i šupljina između susednih 16d položaja [17–38], pošto je rastojanje između susednih 16d položaja manje u odnosu na rastojanje između susednih 8a položaja [34]. Analiza strukture i mikrostrukture nanokristalitnog Ni ferita predstavljena u poglavlju 4.3 u skladu je sa pretpostavkom da odgrevanje podstiče migraciju Fe jona ka 8a položajima, odnosno migraciju Ni jona ka 16d položajima. Deflacija Fe jona na 16d položajima rezultira smanjenjem broja dostupnih Fe^{2+} – Fe^{3+} parova, koji su odgovorni za provođenje, što uzrokuje povećanje otpornosti. Dakle, pretpostavljena promena katjonske distribucije sa temperaturom odgrevanja u skladu je sa dobijenim trendom $\rho(\bar{d})$. Takođe, do smanjenja koncentracije Fe^{2+} jona sa povećanjem temperature odgrevanja može doći zbog poboljšanja strukturne uređenosti, odnosno manje koncentracije anjonskih vakancija [51]. Najmanja otpornost uzorka S0 može se objasniti najvećom koncentracijom Fe^{2+} jona [37] i pretpostavljenom najvećom vrednošću okupacionog parametra gvožđa za 16d položaje. Ispostavlja se da katjonska distribucija i koncentracija Fe^{2+} jona imaju presudan uticaj na trend $\rho(\bar{d})$ u ispitanim frekventnim opsegu.

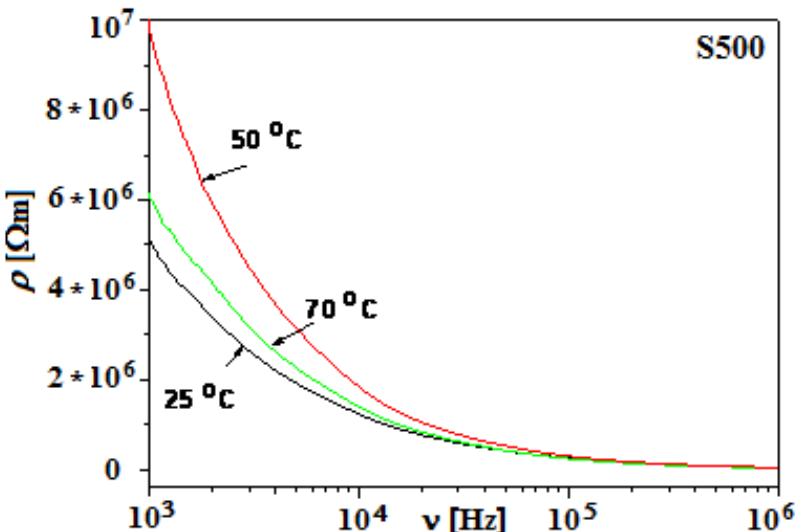
Ispitivanja otpornosti nanočestičnih Ni ferita u konstantnom spoljašnjem polju pokazuju postojanje maksimuma $\rho(T)$ na temperaturi $\sim 100^\circ\text{C}$ koja varira u zavisnosti od metode sinteze i temperature sinterovanja uzorka [28,142]. Na slikama 38–41 prikazane su disperzije $\rho(v)$ snimljene za svaki uzorak na tri različite temperature: sobnoj (25°C), 50°C i 70°C [82]. Za fiksiranu vrednost frekvencije spoljašnjeg polja, mogućnost nagomilavanja nosilaca nanelektrisanja na granicama zrna je verovatnija na nižim temperaturama [143,144]. Povećanje temperature utiče na lakše oslobođanje nosilaca nanelektrisanja od privlačnog potencijala strukturnih defekata, što je praćeno smanjenjem otpornosti granica zrna. Stoga je očekivan opadajući trend zavisnosti $\rho(T)$ za fiksiranu vrednost frekvencije. Međutim, takav trend je dođen samo u slučaju uzorka S700 (slika 41), dok je za ostale uzorke (slike 38–40) najveća vrednost otpornosti u odabranom temperaturnom intervalu dobijena na temperaturi od 50°C .



Slika 38: Disperzija specifične otpornosti uzorka S0. Snimanje krivih $\rho(v)$ obavljeno je na sobnoj temperaturi (25°C), 50°C i 70°C . U odabranom frekventnom intervalu otpornost na 25°C je nešto viša od otpornosti na 70°C .



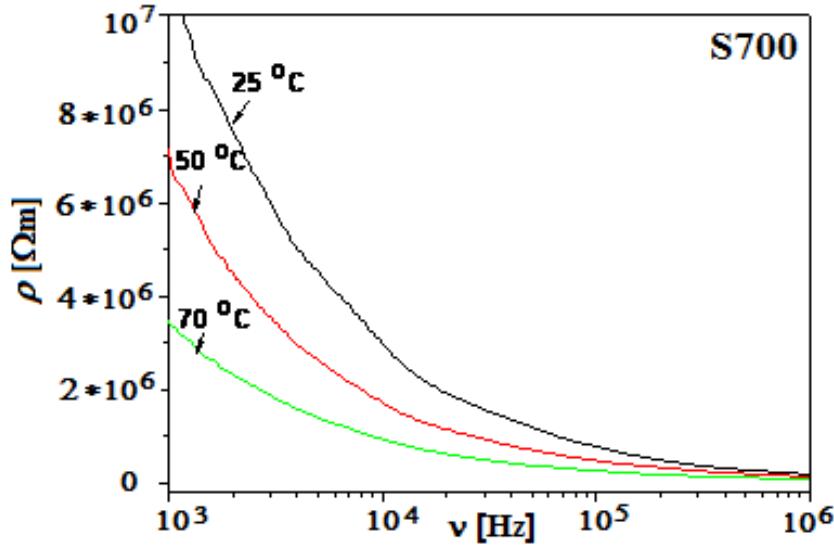
Slika 39: Disperzija specifične otpornosti uzorka S300. Snimanje krivih $\rho(v)$ obavljeno je na sobnoj temperaturi (25°C), 50°C i 70°C.



Slika 40: Disperzija specifične otpornosti uzorka S500. Snimanje krivih $\rho(v)$ obavljeno je na sobnoj temperaturi (25°C), 50°C i 70°C.

Pojava ekstrema funkcije $\rho(T)$ publikovana je u istraživanju sprovedenom na nanočestičnom Ni feritu sintetisanom pomoću sol–gel metode [29]. Dobijeno je da funkcija $\rho(T)$ prolazi kroz minimum na temperaturi od 85°C, što je ponašanje suprotno od onog koje je primećeno u ovom istraživanju. Postojanje minimuma funkcije $\rho(T)$ pripisano je promeni karaktera provodnosti (od poluprovodničkog u metalni) sa povećanjem temperature, kao

posledici delokalizacije talasnih funkcija nosilaca naelektrisanja. U ovom istraživanju nije primećena nagla promena otpornosti, karakteristična za metal–poluprovodnik prelaz [51,52]. Stoga, pojava maksimuma funkcije $\rho(T)$ za uzorke S0, S300 i S500 nije mogla biti posledica eventualnog metal–poluprovodnik prelaza.

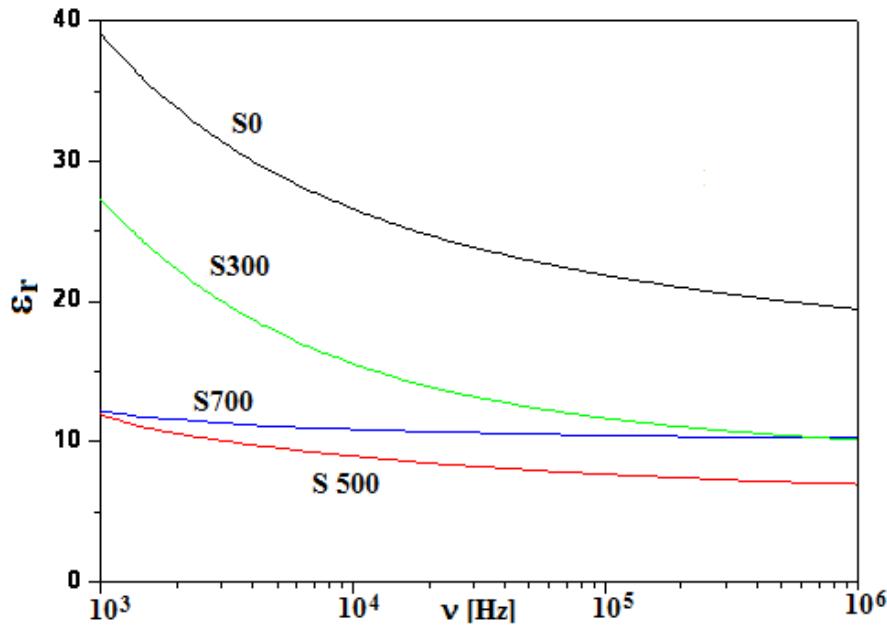


Slika 41: Disperzija specifične otpornosti uzorka S700. Snimanje krivih $\rho(\nu)$ obavljeno je na sobnoj temperaturi (25°C), 50°C i 70°C.

Specifična otpornost materijala određena je koncentracijom (n), kao i pokretljivošću (μ) nosilaca naelektrisanja [68,94]. Tempo promene $n(T)$ i $\mu(T)$ u određenom temperaturnom intervalu determiniše oblik zavisnosti $\rho(T)$. Na pokretljivost nosilaca naelektrisanja presudan uticaj imaju dva tipa rasejanja: rasejanje na nečistoćama i rasejanje na čvorovima rešetke (elektron–fonon interakcija) [94]. Fe^{2+} joni se u strukturi Ni ferita ponašaju kao donorski centri. Počev od veoma niskih temperatura, koncentracija nosilaca naelektrisanja (elektrona oslobođenih sa Fe^{2+} jona) raste sa porastom temperature i pri određenoj temperaturi saturira. Rasejanje nosilaca naelektrisanja na nečistoćama (vakancijama, intersticijalnim atomima i ionima, dislokacijama itd.) dominantno je na veoma niskim temperaturama, a njegov uticaj opada sa porastom temperature. Kvalitativno, takav trend se objašnjava kraćim zadržavanjem nosilaca naelektrisanja u okolini nečistoće (porast temperature povećava termalne brzine) što smanjuje ugao rasejanja i efektivno povećava brzinu drifta [94]. Dakle, u oblasti niskih temperatura (kada se rasejanje nosilaca naelektrisanja na čvorovima rešetke može zanemariti) očekuje se nagli pad otpornosti sa povećanjem temperature.

Međutim, u oblasti temperatura u kojoj su ispitivane provodne karakteristike nanokristalitnog Ni ferita, dominantan je uticaj rasejanja nosilaca naelektrisanja na čvorovima rešetke. Povećanje temperature u ovoj oblasti podstiče intenzivnije vibracije čvorova rešetke, što povećava frekvenciju elektron–fonon interakcije, smanjuje srednji slobodni put elektrona a samim tim i njihovu pokretljivost [94]. Na osnovu izloženog, može se zaključiti da je za uzorke S0, S300 i S500 promena otpornosti u temperaturnom intervalu $25^\circ\text{C} < t < 50^\circ\text{C}$ određena pre svega intenzivnjom elektron–fonon interakcijom. Odnos $\rho(70^\circ\text{C}) < \rho(50^\circ\text{C})$ dobijen za pomenute uzorke navodi na zaključak da je na nekoj temperaturi između 50°C i 70°C uticaj koncentracije nosilaca naelektrisanja na otpornost pomenutih uzoraka postao dominantan. Pošto

je za oslobođanje elektrona sa Fe^{2+} jona potrebno uložiti energiju reda veličine 0,1eV [84] svi Fe^{2+} joni oslobođaju "primesne" elektrone na temperaturama znatno nižim od sobne. Zaključak je da se primećeno smanjenje otpornosti odvija na račun generisanja sopstvenih nosilaca nanelektrisanja, pobuđenih termalnim ekscitacijama. Jedino se uzorak S700 ponaša kao sopstveni poluprovodnik kod koga u intervalu $25^\circ\text{C} < t < 70^\circ\text{C}$ otpornost monotono opada. U ovom slučaju uticaj na trend promene otpornosti vrši isključivo promena koncentracije slobodnih nosilaca nanelektrisanja, odnosno ne primećuje se uticaj elektron–fonon interakcije.

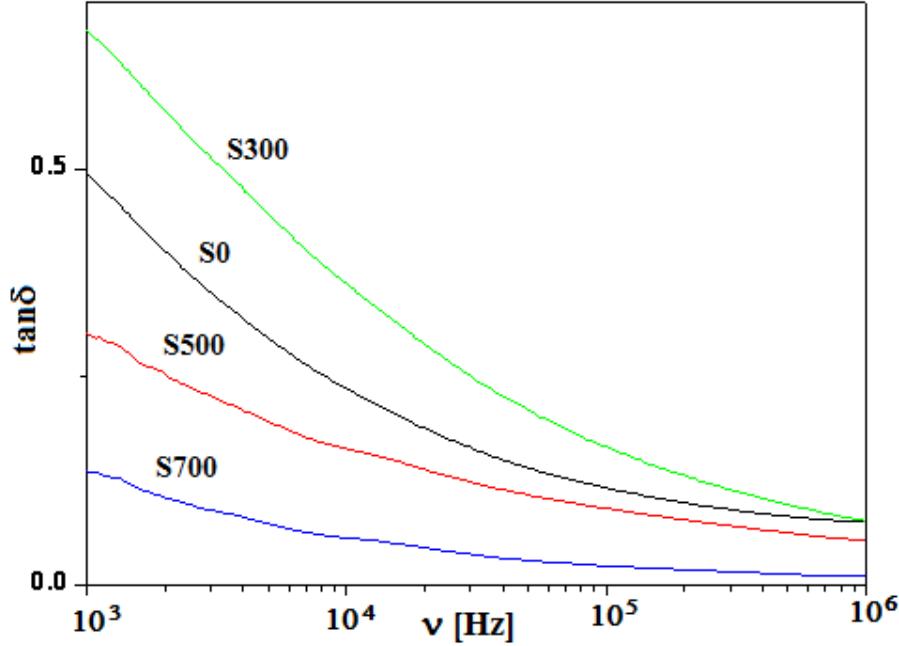


Slika 42: Disperzija realnog dela dielektrične konstante snimljena na sobnoj temperaturi.

Disperzija realnog dela dielektrične konstante za sve uzorke prikazana je na slici 42. Kod uzoraka S0 i S300 opažen je konstantan pad vrednosti ϵ_r unutar celog intervala frekvencija. Kod ostalih uzoraka se ϵ_r u većoj ili manjoj meri ustaljuje na određenoj vrednosti u oblasti visokih frekvencija. Opadanje dielektrične konstante u prikazanoj frekventnoj oblasti je uobičajen trend, pošto povećanje frekvencije otežava orijentaciju $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ parova (dipola) u pravcu spoljašnjeg polja. Dalje povećanje frekvencije u potpunosti onemogućuje orijentaciju dipola, što je praćeno slabljenjem i eventualnim gubitkom zavisnosti $\epsilon_r(v)$ [55].

Kao što se može primetiti sa slike 42, veličina kristalita značajno utiče kako na vrednost ϵ_r tako i na oblik disperzije. Za uzorke sa prosečnom veličinom kristalita manjom od 8nm (S0, S300 i S500) važi negativna korelacija između veličine kristalita i ϵ_r . Istraživanja sprovedena na nanočestičnim Ni feritima pokazuju i negativnu [145] i pozitivnu [146] korelaciju između veličine kristalita i ϵ_r . Predložen je model po kojem na pomenutu korelaciju uticaj ima oblik kristalita, kao i struktura granica između kristalita [147]. Vrednost realnog dela dielektrične konstante kod ferita direktno je proporcionalna koncentraciji Fe^{2+} jona [55,126] što je u saglasnosti sa rezultatima merenja za sve uzorke, izuzev za uzorak S700. Naime, prema rezultatima strukturne i mikrostrukturne analize (poglavlje 4.3) uzorak S700 ima najmanju koncentraciju Fe^{2+} jona, a sa slike 42 se vidi da u okviru ispitanih frekventnih intervala važi $\epsilon_r(S700) > \epsilon_r(S500)$. Ovakva "anomalija" u ponašanju dielektrične konstante može se

objasniti uticajem veličine kristalita na vrednost dielektrične konstante (pogledati sliku 15). Naime, polarizacija uzorka predstavlja srednju gustinu dipolnih momenata, pri čemu vrednost dipolnog momenta pojedinog kristalita zavisi od količine naelektrisanja koja se nagomilava na njegovim granicama, ali i od njegovih dimenzija. Za veće kristalite oblasti viška pozitivnog i negativnog naelektrisanja na njegovim krajevima su više razmaknute, što rezultira većim dipolnim momentom i polarizacijom, pa samim tim i većom vrednošću ϵ_r .



Slika 43: Disperzija tangensa gubitaka snimljena na sobnoj temperaturi.

Na slici 43 prikazana je disperzija tangensa gubitaka [82]. Opadanje vrednosti $\tan \delta$ sa frekvencijom u prikazanom frekventnom opsegu predstavlja uobičajen trend za ferite [14] i može se objasniti pomoću Koops–ovog modela strukture ferita [55]. Pri niskim frekvencijama (do $\sim 10^4$ Hz) izražena je međuslojna polarizacija i na vrednost $\tan \delta$ presudan uticaj imaju granice zrna na kojima se akumulira znatan deo nosilaca nanelektrisanja. Granice zrna imaju mnogo veću otpornost od samih zrna. Aktivaciona energija potrebna za preskok između susednih 16d položaja je veća u oblasti granica zrna zbog velike koncentracije defekata nego analogna veličina unutar zrna, što se manifestuje visokom vrednošću dielektričnih gubitaka. Sa porastom frekvencije, uticaj granica zrna na $\tan \delta$ slabi, koncentracija nosilaca nanelektrisanja koji dolaze u kontakt sa granicama zrna opada što se manifestuje kroz opadanje vrednosti $\tan \delta$.

Druga bitna odlika disperzije $\tan \delta$ jeste da je ona zavisna od veličine kristalita. Primećeno je opadanje vrednosti $\tan \delta$ sa povećanjem srednje veličine kristalita (smanjenjem koncentracije granica zrna), izuzev za uzorak S300 kod kojeg su izmerene najveće vrednosti $\tan \delta$. Indirektna korelacija između $\tan \delta$ i srednje veličine kristalita primećena je i ranije kod Ni ferita [146]. Niske vrednosti tangensa gubitaka favorizuju nanokristalitni Ni ferit dobijen mehanohemijskom metodom sinteze za primenu u uslovima visokih frekvencija. U poređenju sa Ni feritom dobijenim sol–gel metodom [29] vrednosti tangensa gubitaka su niže.

6 ZAKLJUČAK

Analizirane su strukturne, mikrostrukturne i električne osobine uzoraka nanokristalitnog nikl ferita, pripremljenih pomoću mehanohemijskog procesa sinteze i naknadno odgrevanih na različitim temperaturama (300°C , 500°C i 700°C) u periodu od 3h. Jedan od uzoraka (S0) nije podvrgnut termičkom tretmanu. Uporedna analiza TEM snimaka i rezultata dobijenih pomoću Rietveld–ove analize difraktograma praha pokazala je da uzorce čine nanočestice približno sfernog oblika, sastavljene od nekoliko kristalita. Najveća vrednost parametra elementarne celije dobijena je kod neodgrevanog uzorka. Uočeno je da sa povećanjem temperature odgrevanja parametar elementarne celije opada i približava se vrednosti karakterističnoj za balk materijal. Sa povećanjem temperature odgrevanja srednja veličina kristalita raste. Za temperature odgrevanja do 500°C primećen je blag porast srednje veličine kristalita, koja za neodgrevan uzorak iznosi nešto manje od 6nm a za uzorak S500 približno 7nm. Drastično povećanje dobijeno je za uzorak S700 kod kojeg srednja veličina kristalita iznosi približno 12nm. Rastojanje između katjona u 16d položajima i anjona opada sa povećanjem temperature odgrevanja, dok je suprotan trend uočen za rastojanje između katjona u 8a položajima i susednih anjona. Zavisnosti parametra elementarne celije i katjon–anjon rastojanja od temperature odgrevanja objašnjavaju se prisustvom Fe^{2+} jona u strukturi ferita, kao i katjonskom redistribucijom izazvanom odgrevanjem uzorka. Sa povećanjem temperature odgrevanja, mešoviti spinel dobijen mehanohemijskim postupkom prelazi u inverzni spinel što je strukturalna uređenost karakteristična za balk nikl ferit.

U frekventnom intervalu od 10^3Hz do 10^6Hz specifična otpornost uzorka S0 na sobnoj temperaturi ima najnižu vrednost, bez obzira na to što je srednja veličina kristalita kod ovog uzorka najmanja. Specifična otpornost u promenljivom polju raste sa porastom temperature odgrevanja i dostiže najviše vrednosti za uzorak S700. Dobijena neuobičajena veza između otpornosti i veličine kristalita objašnjava se presudnim uticajem smanjenja koncentracije Fe^{2+} jona u uzorcima odgrevanim na višim temperaturama. Snimljene su disperzije specifične otpornosti na tri temperature: 25°C , 50°C i 70°C . Za uzorce S0, S300 i S500 najviše vrednosti specifične otpornosti su izmerene na temperaturi od 50°C , dok je kod uzorka S700 primećeno opadanje specifične otpornosti sa porastom temperature. Porast otpornosti uzoraka S0, S300 i S500 u intervalu temperatura od 25°C do 50°C tumači se dominantnim uticajem frekventnije elektron–fonon interakcije, a naknadni pad otpornosti sa porastom temperature karakterističan je za poluprovodničke materijale u oblasti povećanja koncentracije sopstvenih nosilaca nanelektrisanja. Disperzije realnog dela dielektrične konstante (ϵ_r) i tangensa gubitaka ($\tan \delta$) pokazuju uobičajen trend za ferite. Takođe je uočena zavisnost ϵ_r i $\tan \delta$ od veličine kristalita. Dobijene disperzije dielektričnih osobina, kao i njihove zavisnosti od temperature odgrevanja, odnosno srednje veličine kristalita interpretirane su na osnovu Koops–ove fenomenološke teorije, po kojoj strukturu ferita čine kristalna zrna, međusobno odvojena granicama sa visokom koncentracijom defekata i mnogo većom specifičnom otpornošću. Zaključeno je da su atipična ponašanja električnih i dielektričnih osobina posledica prisustva Fe^{2+} jona u strukturi ispitivanih uzoraka nanokristalitnog nikl ferita.

7 LITERATURA

- [1] W. A. Goddard III, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, G. J. Iafrate: „*Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*“ – Second Edition, CRC Press (2007)
- [2] G. Cao: „*Nanostructures & Nanomaterials – Synthesis, Properties & Applications*“, University of Washington, Imperial College Press (2004)
- [3] Z. L. Wang: „*Characterisation of Nanophase materials*“, WILEY–VCH Verlag GmbH. D-69469 Weinheim (Germany) (2000)
- [4] P. T. A. Santos, A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, H. M. C. Andrade, H. L. Lira, L. Gama, J. Alloy. Compd. **483**, 399 (2009)
- [5] B. Baruwati, D. Guin, S. V. Manorama, Org. Lett. **9**, 5377 (2007)
- [6] N. Rezlescu, N. Iftimie, E. Rezlescu, C. Doroftei, P. D. Popa, Sensor. Actuator. B: Chem. **114**, 427 (2006)
- [7] C. V. Gopal Reddy, S. V. Manorama, V. J. Rao, Sensor. Actuator. B: Chem. **55**, 90 (1999)
- [8] O.H. Kwon, Y. Fukushima, M. Sugimoto, N. Hiratsuka, J. Phys. IV **7**, 165 (1997)
- [9] R.H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 359 (1999)
- [10] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996)
- [11] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R167 (2003)
- [12] M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. González-Carre, R. Pérez de Alejo, J. Ruiz-Cabello, S. Veintemillas-Verdaguer, Nanotechnology **15**, S154 (2004)
- [13] M. George, S. S. Nair, K. A. Malini, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1593 (2007)
- [14] E. Veena Gopalan, K. A. Malini, S. Saravanan, D. Sakthi Kumar, Y. Yoshida, M. R. Anantharaman, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 185005 (2008)
- [15] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, J. Magn. Magn. Mater. **269**, 217 (2004)
- [16] Z. H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, H. S. O. Chan, T. Yu, Z. X. Shen, J. Appl. Phys. **91**, 6015 (2002)
- [17] C. P. L. Rubinger, D. X. Gouveia, J. F. Nunes, C. C. M. Salgueiro, J. A. C. Paiva, M. P. F. Graca, P. André, L. C. Costa, Microw. Opt. Tech. Lett. **49**, 1341 (2007)
- [18] G. Stojanović, V. Srđić, M. Maletin, Phys. Stat. Solidi A **205**, 2464 (2008)
- [19] J. Jacob, M. Abdul Khadar, A. Lonappan, K. T. Mathew, Bull. Mater. Sci. **31**, 847 (2008)
- [20] A. More, V. M. S. Verenkar, S. C. Mojumdar, J. Therm. Anal. Calorim. **94**, 63 (2008)
- [21] Ž. Cvejić, S. Rakić, S. Jankov, S. Skuban, A. Kapor, J. Alloy. Compd. **480**, 241 (2009)
- [22] S. M. Patange, S. E. Shirsath, B. G. Toksha, S. S. Jadhav, K. M. Jadhav, J. Appl. Phys. **106**, 023914 (2009)
- [23] K. Mujasam Batoo, S. Kumar, C. G. Lee, Alimuddin, Curr. Appl. Phys. **9**, 1072 (2009)
- [24] K. Mujasam Batoo, S. Kumar, C. G. Lee, Alimuddin, Curr. Appl. Phys. **9**, 826 (2009)

- [25] M. B. Shelar, P. A. Jadhav, S. S. Chougule, M. M. Mallapur, B. K. Chougule, *J. Alloy. Compd.* **476**, 760 (2009)
- [26] G. Nabiyouni, M. Jafari Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian, *Chin. Phys. Lett.* **27**, 126401 (2010)
- [27] S. Abedini Khorrami, G. Mahmoudzadeh, S. S. Madani, S. S. Sepehr, S. Manie, Sh. Moradi, F. Gharib, A. Mehrdad Sharif, P. Abromand Azar, *J. Theor. Appl. Phys.* **4**, 1 (2010)
- [28] A. B. Rajput, S. Hazra, N. B. Krishna, P. Chavali, S. Datla, N. N. Ghosh, *Particuology* **10**, 29 (2012)
- [29] M. Younas, M. Nadeem, M. Atif, R. Grossinger, *J. Appl. Phys.* **109**, 093704 (2011)
- [30] C. Kittel, *Phys. Rev.* **70**, 965 (1946)
- [31] M. H. Abdullah, A. N. Yusoff, *J. Mater. Sci.* **32**, 5817 (1997)
- [32] A. M. Abdeen, *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 199 (1998)
- [33] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F. D. Gnanam, *J. Magn. Magn. Mater.* **253**, 56 (2002)
- [34] A. M. Abo El Ata, S. M. Attia, T. M. Meaz, *Solid State Sci.* **6**, 61 (2004)
- [35] A. M. M. Farea, S. Kumar, K. M. Batoo, A. Yousef, C. G. Lee, Alimuddin, *J. Alloys Compd.* **464**, 361 (2008)
- [36] S. Ghatak, A. K. Meikap, M. Sinha, S. K. Pradhan, *Mater. Sci. Appl.* **1**, 177 (2010)
- [37] B. Liu, K. Zhou, Z. Li, D. Zhang, L. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **45**, 1668 (2010)
- [38] F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, A. J. A. de Oliveira, D. Garcia, *Mater. Res.* **15**, 1 (2012)
- [39] J. Kulikowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **41**, 56 (1984)
- [40] H. Igarash, K. Okazaki, *J. Amer. Ceram. Soc.* **60**, 51 (1977)
- [41] P. Ravindaranathan, K. C. Patil, *J. Mater. Sci.* **22**, 3261 (1987)
- [42] M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (2), 269 (1999)
- [43] L. Zhao, Y. Cui, H. Yang, L. Yu, W. Jin, S. Feng, *J. Mater. Lett.* **60**, 104 (2006)
- [44] R. D. McMickael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson, *J. Magn. Magn. Mater.* **111**, 29 (1992)
- [45] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999)
- [46] K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Appl. Phys.* **69**, 7752 (1991)
- [47] E. Olsen, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* **29**, 293 (1999)
- [48] T. Zhong-liang, L. Yan-qing, L. Jie, Z. Gang, L. Ye-xiang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **14**, 421 (2004)
- [49] S. Sindhu, M. R. Anantharaman, B. P. Thampi, K. A. Malini, P. Kurian, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 599 (2002)
- [50] B. Zhang, Y. Feng, J. Xiong, Y. Yang, H. Lu, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 1778 (2006)
- [51] P. A. Miles, W. B. Westphal, A. von Hippel, *Rev. Modern Phys.* **29**, 279 (1957)
- [52] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939)

- [53] Ž. Cvejić: "Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa $Me_xFe_{3-x}O_4$, $Zn_yMe_{1-y}Fe_2O_4$ ($Me:Y; In$)", doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2008)
- [54] J. G. Kim, J. W. Seo, J. Cheon, Y. J. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. **30**, 183 (2009)
- [55] C. G. Koops, Phys. Rev. **83**, 121 (1951)
- [56] J. J. Kingsley, K. C. Patil, Mater. Lett. **6**, 427 (1988)
- [57] N. Balagopal, K. G. K. Warrier, A. D. Damodaran, J. Mater. Sci. Lett. **10**, 1116 (1991)
- [58] A. Verma, T.C. Goel, R. G. Mendiratta, J. Magn. Magn. Mater. **210**, 274 (2000)
- [59] N. D. Chaudhari, R. C. Kambale, J. Y. Patil, S. R. Sawant, S. S. Survavanshi, Mater. Res. Bull. **45**, 1713 (2010)
- [60] V. Srđić: „Procesiranje novih keramičkih materijala“, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet (2004)
- [61] Z.Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Rečnik, V.N. Ivanovski, A. Milutinović, M. Romčević, M.B. Pavlović, B. Cekić, N.Ž. Romčević, Mater. Res. Bull. **48**, 404 (2013)
- [62] L. Hao, Y. Lu, H. Sato, H. Asanuma, J. Guo, Int. J. Miner. Process. **121**, 51 (2013)
- [63] M. V. Zdujić: „Mehanohemijski tretman neorganskih materijala“, Institut tehničkih nauka SANU (2001)
- [64] M. Atif, S. K. Hasanian, M. Nadeem, Solid State Commun. **138**, 416 (2006)
- [65] C. Upadhyay, D. Mishra, H. C. Verma, S. Anand, R. P. Das, J. Magn. Magn. Mater. **260**, 188 (2003)
- [66] B. Baruwati, R. Kumar Rana, S. V. Manorama, J. Appl. Phys. **101**, 014302 (2007)
- [67] M. M. Bućko , K. Haberko, J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 723 (2007)
- [68] S. Lukić, D. Petrović: "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije", Edicija "Univerzitetski udžbenik", Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [69] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, J. Mayer, Acta Cryst. A **58**, 308, (2002)
- [70] P. W. Trimby, Ultramic. **120**, 16 (2012)
- [71] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. A **21**, 228 (1966)
- [72] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969)
- [73] U. H. Zucker, H. Schulz, Acta Crystallogr. A **38**, 568 (1982)
- [74] V. Honkimäki, P. Suortti: „Defect and Microstructure Analysis by Diffraction“ ed. R. L. Snyder, J. Fiala and H. J. Bunge, Int. Union of Crystallogr, Oxford University Press (1999)
- [75] R. A. Young: "The Rietveld Method", International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (1996)
- [76] J. R. Carvajal: "FULLPROF-A program for Rietveld profile matching and integrated intensities refinement of X-ray and/or neutron data", Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France (2000)
- [77] T. Rosinel, J. R. Carvajal: "WinPLOTR, a New Tool for Powder Diffraction", Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France (2000)
- [78] CRYSFIRE je napisao R. Shirley sa grupom saradnika, program se može preuzeti sa stranice: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/crys>

[79] CHECKCELL su napisali J. Laugier i B. Bochu, program se može preuzeti sa stranice: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmpg>

[80] Inorganic Crystal Structure Database, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg (2002)

[81] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File (PDF), International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (2003)

[82] M. Vučinić Vasić, M. Bošković, A. Antić, G. Stojanović, M. Radovanovic, M. Fabian, Č. Jovalekić, M. B. Pavlović, B. Antić: "Temperature induced evolution of structure/microstructure parameters and their correlations with electric/magnetic properties of nanocrystalline Nickel ferrite", Ceramic International, prihvaćeno za publikovanje, DOI:10.1016/j.ceramint.2013.08.127

[83] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949)

[84] I. G. Austin, N. F. Mott, Science **168**, 71 (1970)

[85] N. F. Mott: "Metal–Insulator Transitions", 2nd edition, Taylor and Francis, London (1990)

[86] N. Miyata, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 206 (1961)

[87] F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids **25**, 95 (1964)

[88] A. ur Rahman, M. A. Rafiq, S. Karim, K. Maaz, M. Siddique, M. M. Hasan, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 165404 (2011)

[89] J. H. De Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. A **49**, 59 (1937)

[90] E. J. W. Verwey, P. W. Hajman, F. C. Romejin, G. W. van Oosterhout, Philips Res. Rep. **5**, 173 (1950)

[91] L. D. Landau, Phys. Zs. Sowjetunion **3**, 664 (1933)

[92] P. P. Edwards, R. L. Johnston, C. N. R. Rao, D. P. Tunstall, F. Hensel, Philos. Trans. R. Soc. London A **356**, 5 (1998)

[93] I. G. Austin, N. F. Mott, Adv. Phys. **18**, 41 (1969)

[94] R. J. Elliott, A. F. Gibson: "*An Introduction to Solid State Physics and its Applications*", The Macmillan Press LTD, London (1974)

[95] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, Physica **8**, 979 (1941)

[96] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947)

[97] J. Garcia, G. Subias, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 145 (2004)

[98] S. Van Houten, J. Phys. Chem. Solids **17**, 7 (1960)

[99] G. H. Jonker, Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics, Prague 1960, Publishing House of the Czech. Academ. Sci. Prague 864 (1961)

[100] D. Grdenić: "Moleküle i kristali", Skolska knjiga, Zagreb (1973)

[101] D. Adler, Rev. Mod. Phys. **40**, 714 (1968)

[102] P. Weiss, R. Forrer, Ann. Phys. **12**, 279 (1929)

[103] E. W. Gorter, Nature **165**, 798 (1950)

[104] N. F. Mott, Can. J. Phys. **34**, 1356 (1956)

- [105] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1952)
- [106] G. Kemeny, Ann. Phys. **32**, 69 (1965); Ann. Phys. **32**, 404 (1965)
- [107] J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**, 403 (1968)
- [108] F. Hensel, P. P. Edwards, Science **271**, 1692 (1996)
- [109] S. T. Wier, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996)
- [110] E. C. Stoner, Proc. R. Soc. London A **165**, 372 (1938); Proc. R. Soc. London A **169**, 339 (1939)
- [111] A. Navrotsky, Chem. Mater. **10**, 2787 (1998)
- [112] L. D. Landau, Phys. Zh. Sowjetunion **3**, 664 (1933)
- [113] S. I. Pekar, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **16**, 335 (1946); Zh. Eksp. Teor. Fiz. **16**, 341 (1946)
- [114] T. Holstein, Ann. Phys. **8**, 325 (1959); Ann. Phys. **8**, 343 (1959)
- [115] J. Appel, Solid State Phys. **21**, 193 (1968)
- [116] C. Kittel: “*Uvod u fiziku čvrstog stanja*”, Savremena administracija, Beograd (1970)
- [117] H. M. Rosenberg: “*The solid state*”, Oxford Physics Series, Clarendon Press, Oxford (1978)
- [118] J. C. Maxwell: “*Electricity and Magnetism Vol. I*”, Oxford University Press, London (1873)
- [119] K. W. Wagner, Ann. Physik **40**, 817 (1913)
- [120] R. W. Sillars, J. Inst. El. Eng. **80**, 378 (1937)
- [121] E. Blechstein, Physik. Z. **39**, 212 (1938)
- [122] A. K. Jonscher, Nature **267**, 673 (1977)
- [123] A. K. Jonscher: “Dielectric relaxation in solids”, Chelsea Dielectics Press Ltd., London (1983)
- [124] M. B. Reddy, P. V. Reddy, Phys. D: Appl. Phys. **24**, 975 (1991)
- [125] K. Iwauchi, Jpn. J. Appl. Phys **10**, 1520 (1971)
- [126] N. Rezlescu, E. Rezlescu, Phys. Status Solidi A **23**, 575 (1974)
- [127] M. A. Gabal, S. S. Ata Allah, Mater. Chem. Phys. **85**, 104 (2004)
- [128] D. Ravinder, J. Mater. Lett. **43**, 129 (2000)
- [129] Y. Yamazaki, M. Satou, Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 998 (1973)
- [130] M. A. El Hiti, J. Phys. D: Appl. Phys **29**, 501 (1996); J. Magn. Magn. Mater **164**, 187 (1996)
- [131] M. A. Ahmed, M. A. El Hiti, M. K. El Nimr, M. A. Amer, J. Magn. Magn. Mater **152**, 391 (1996)
- [132] H. Botthger, V. V. Bryksin, Phys. Status Solidi B **78**, 415 (1976)
- [133] A. R. Long, Adv. Phys. **31**, 553 (1982)
- [134] S. R. Elliott, Adv. Phys. **36**, 135 (1987)

- [135] M. A. Ahmed, M. A. El Hiti, M. M. Mosaad, S. M. Attia, J. Magn. Magn. Mater. **146**, 84 (1995)
- [136] P. V. Reddy, T. S. Rao, Phys. Status Solidi A **77**, K63 (1983)
- [137] B. P. Jacob, A. Kumar, R. P. Pant, S. Singh, E. M. Mohamed, Bull. Mater. Sci. **34**, 1345 (2011)
- [138] J. Liu, H. He, X. Jin, Z. Hao, Z. Hu, Mater. Res. Bull. **36**, 2357 (2001)
- [139] H. Lord, R. Parker, Nature **188**, 929 (1960)
- [140] M. J. Aus, B. Szpunar, U. Erb, A. M. El-Sherik, G. Palumbo, K. T. Aust, J. Appl. Phys. **75**, 3632 (1994)
- [141] N. Ponpandian, P. Balaya, A. Narayanasamy, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 3221.
- [142] A. M. Bhavikatti, S. Kulkarni, A. Lagashetty, Int. J. Eng. Sci. Technol. **3**, 687 (2011)
- [143] F. Yonglai, Appl. Phys. Lett. **77**, 118 (2000)
- [144] L. Bingce, L. Cihui, X. Jun, Y. Bo, J. Semicond. **31**, 122001 (2010)
- [145] S. Singh, N. K. Ralhan, R. K. Kotnala, K. C. Verma, Indian J. pure Appl. Phys. **50**, 739 (2012)
- [146] L. Li, Z. Jian-Ping, L. Qian, Z. Gangqiang, C. Xian-Zhi, B. Xiao-Bing, L. Peng, Physica E **43**, 1798 (2011)
- [147] M. Tian, M. Li, J. C. Li, Physica B **406**, 541 (2011)



Aleksandar Antić rođen je 11. 10. 1983. godine u Kikindi, u kojoj je proveo celokupno detinjstvo. Upisuje se u OŠ „Sveti Sava“ u Kikindi, koju završava kao učenik generacije. Nakon toga upisuje gimnaziju „Dušan Vasiljev“ u Kikindi. Tokom srednjoškolskog obrazovanja, učestvovao je na brojnim takmičenjima iz fizike. Gimnaziju završava 2002. godine kao učenik generacije.

Nakon stečenog srednjoškolskog obrazovanja, upisuje Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, odsek za fiziku (smer diplomirani fizičar). Bio je izabran za člana šestočlane delegacije Srbije koja je prisustvovala na konferenciji „Physics for tomorrow“, održanoj u Parizu 2005. godine pod pokroviteljstvom UNESCO-a (2005. godina je proglašena svetskom godinom fizike od strane UNESCO-a). Tokom osnovnih studija učestvuje na nekoliko internacionalnih konferenciјa studenata fizike (ICPS). Njegova oblast interesovanja je eksperimentalna fizika kondenzovane materije, iz koje je 2009. godine odbranio diplomski rad, pod nazivom „Određivanje mikrotvrdoće i modula elastičnosti halkogenidnih stakala sa bakrom“. Iste godine upisuje master studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu (studijski program fizika materijala). Od 2010. godine zaposlen je kao saradnik u nastavi za užu naučnu oblast (fizika) na Fakultetu Tehničkih Nauka u Novom sadu.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Monografska dokumentacija

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Aleksandar Antić

prof. dr Svetlana Lukić Petrović

prof. dr Milica Vučinić Vasić

Strukturne, mikrostrukturne i električne osobine nanokristalitnog nikl ferita

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija

Vojvodina

2013

Autorski reprint

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

7 poglavља/62 stranice/147 referenci/1 tabela/43 slike

Fizika

Fizika kondenzovane materije

nikl ferit, mikrostruktura, otpornost, dielektrična konstanta, Koops–ov model

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

nema

Uzorci nanokristalitnog nikl ferita sintetisani su pomoću mehanohemijskog postupka i naknadno su odgrevani na različitim temperaturama, kako bi se utvrdila zavisnost strukturnih, mikrostrukturnih i električnih osobina od veličine kristalita. Dobijeno je da srednja veličina kristalita i rastojanje anjon–katjon u položaju 8a rastu, a parametar elementarne ćelije i rastojanje anjon–katjon u položaju 16d opadaju sa povećanjem temperature odgrevanja. Uočeni trendovi objašnjeni su odstupanjem od stehiometrije idealne strukture, uticajem temperature odgrevanja na katjonsku distribuciju i postojanjem Fe^{2+} jona u strukturi ferita. Uporedna analiza mikrostrukture i TEM snimaka navodi na zaključak da uzorce grade čestice sačinjene od nekoliko kristalita. Disperzija otpornosti na sobnoj temperaturi pokazuje očekivani trend, i atipičnu zavisnost od veličine kristalita, koja se objašnjava uticajem temperature odgrevanja na koncentraciju Fe^{2+} jona. Otpornost uzorka odgrevanih na temperaturama do **500°C** dostiže maksimum u intervalu od **25°C** do **70°C**. Direktna proporcionalnost između otpornosti i temperature objašnjava se dominantnim uticajem pokretljivosti

nosilaca naelektrisanja na otpornost ferita. Obrnuta proporcionalnost objašnjava se dominantnim uticajem koncentracije nosilaca naelektrisanja na otpornost ferita. Otpornost uzorka odgrevanog na **700°C** opada sa porastom temperature što je tipičan trend za poluprovodnike. Dielektrična konstanta i tangens gubitaka opadaju sa porastom frekvencije kod svih uzoraka, što je uobičajen trend. Zavisnosti dielektričnih osobina od veličine kristalita objašnjene su u okviru Kopps–ove fenomenološke teorije.

Datum prihvatanja teme od NN veća: 25. 9. 2013.
DP

Datum odbrane: 8. 10. 2013.
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik: dr Agneš Kapor,
redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
član: dr Svetlana Lukić Petrović,
redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor
član: dr Milica Vučinić Vasić,
vanredni profesor Fakulteta Tehničkih Nauka u Novom Sadu, mentor

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

Type of record:

TR

Textual printed material

Content code:

CC

Master's thesis

Author:

AU

Aleksandar Antić

Mentor/comentor:

MN

dr Svetlana Lukić Petrović

dr Milica Vučinić Vasić

Title:

TI

Structural, microstructural and electrical properties of nanocrystalline nickel ferrite

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

English

Country of publication:

CP

Serbia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2013

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:

PP

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

Physical description:

PD

7 chapters/62 pages/147 references/1 table/43 pictures

Scientific field:

SF

Physics

Scientific discipline:

SD

Physics of Condensed Matter

Subject/ Key words:

SKW

nickel ferrite, microstructure, resistivity, dielectric constant, Koops's model

UC

Holding data:

HD

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

Note:

N

none

Abstract:

AB

The samples of nanocrystalline nickel ferrite are synthesized by mechanochemical procedure followed by annealing at different temperatures to determine the dependence of structural, microstructural and electrical properties on crystallite size. The average size of crystallite and the anion–cation (in 8a Wyckoff position) distance are in a direct correlation with the annealing temperature. The lattice parameter and the anion–cation (in 16d Wyckoff position) distance are in an indirect correlation with the annealing temperature. The observed dependencies were explained by nonstoichiometry of the examined samples, the influence of annealing temperature on cation distribution and the existence of Fe²⁺ ions in the ferrite structure. A comparative analysis of microstructure and TEM images leads to the conclusion that samples represent ensambles of particles consisted of several crystallites. The dispersion of resistivity measured at room temperature shows expected behaviour and unusual dependence on crystallite size, which is explained by the influence of

annealing temperature on the concentration of Fe^{2+} ions. The resistivity of samples annealed at temperatures up to **500°C** reaches its maximum between **25°C** and **70°C**. The direct correlation between the resistivity and annealing temperature is explained by the dominant influence of charge carriers mobility on the resistivity of ferrites. The indirect correlation is explained by the dominant influence of charge carriers concentration on the resistivity of ferrites. The resistivity of sample annealed at **700°C** decreases with the rise of temperature, which is a usual trend for semiconductors. For every sample, the dielectric constant and loss tangent decrease with the rise of the frequency, which is a common trend. The dependencies of dielectric properties on crystallite size were explained within Kopps's phenomenological theory.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

25. 9. 2013.

8. 10. 2013.

Member:

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

dr Svetlana Lukić Petrović, full profesor,
Faculty of Sciences, Novi Sad, mentor

Member:

dr Milica Vučinić Vasić, assistant profesor,
Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, mentor