

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU

Biljana Riđički

ELEKTRIČNE OSOBINE ZnFe_2O_4 DOPIRANOG ITRIJUMOM



DIPLOMSKI RAD

MENTOR

Dr Srđan Rakić

Novi Sad, 2007.

Predgovor

Cilj ovog rada je ispitivanje električnih osobina nanomaterijala iz klase spinelnih ferita. Nanočestični feriti su zbog svojih jedinstvenih električnih i magnetnih osobina našli široku primenu, što je jedan od razloga zbog kojih je analiza njihovih svojstava zanimljiva. Reč je o novosintetisanim uzorcima dobijenim iz tečne faze. Cink-ferit je dopiran itrijumom, pri čemu je dopiranje u prvom slučaju izvedeno na račun smanjenja koncentracije gvožđa, a u drugom na račun smanjenja koncentracije cinka. Hemijske formule ispitivanih uzoraka su $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ i $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$.

U prvoj glavi rada dat je teorijski uvod koji se odnosi na dobijanje materijala nanostrukturnog tipa, spinelnu strukturu, električne osobine i polarizaciju u promenljivom električnom polju.

U drugoj glavi je data kratka teorijska osnova metoda koje su korištene za karakterizaciju osobina čvrstih tela. To se pre svega odnosi na rendgenostrukturnu analizu, skenirajuću elektronsku mikroskopiju i način merenja dielektričnih osobina.

U trećoj glavi dati su rezultati dobijeni analizom podataka merenja električnih osobina, kao i onih dobijenih iz difrakcije X-zraka. Dati su snimci dobijeni elektronskim mikroskopom.

Ovaj diplomski rad je nastao kao rezultat saradnje Katedre za opštu fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i Katedre za inženjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu u okviru Projekta br. 142059, finansiranog od strane Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

Uzimajući u obzir da eksperimentalni rad sve češće zahteva saradnju više institucija, ni izrada ovog diplomskog rada ne bi bila moguća bez grupe dr Vladimira Srdića sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, gde su uzorci sintetisani. Grupa dr Aleksandra Kremenovića sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu je snimila difraktograme ispitivanih uzoraka, a Miloš Bokorov sa Departmana za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu je obezbedio SEM snimke. Koristim priliku da im se zahvalim na nesebičnoj pomoći, kao i svima ostalima koji su na bilo koji način pomogli u realizaciji ovog rada.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Pojam nanotehnologije	1
1.2	Primena nanomaterijala	2
1.3	Dobijanje materijala nanostrukturnog tipa	2
1.3.1	Mehanohemijske metode	2
1.3.2	Sinteza iz parne faze	3
1.3.3	Sinteza iz tečne faze	4
1.3.4	Metode formiranja <i>in situ</i>	4
1.4	Spinelna struktura $ZnFe_2O_4$	4
1.5	Električne osobine	6
1.5.1	Električna provodljivost materijala	6
1.6	Dielektrične osobine	6
1.6.1	Teorija polarizabilnosti	8
1.7	Polarizacija u promenljivom električnom polju	9
1.7.1	Elektronska polarizacija	9
1.7.2	Jonska polarizacija	11
1.7.3	Orijentaciona polarizacija	12
1.7.4	Međuslojna polarizacija	12
1.7.5	Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature	13
1.7.6	Dielektrični gubici	14
2	Metode karakterizacije čvrstih tela	15
2.1	Rendgenostrukturna analiza	15
2.1.1	Određivanje položaja pika	15
2.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija	17
2.3	Snimanje dielektričnih osobina	18
2.3.1	Korekcija za realne uzorke	19
2.3.2	Tehničke karakteristike uređaja	21
3	Rezultati merenja	22
3.1	Dobijanje uzoraka	22
3.2	Analiza rezultata dielektričnih merenja	22
3.3	Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka	33
3.4	Snimci dobijeni elektronskim mikroskopom	37
4	Zaključak	39

Glava 1

Uvod

1.1 Pojam nanotehnologije

Usled pojave sve većeg broja radova koji govore o primenama koje nanotehnologija može doneti u budućnosti, koncept nanotehnoške revolucije je našao uporište ne samo u naučnoj zajednici, već i u široj javnosti. Pojam nanotehnologije nije nov—iako je sam naziv nastao šezdesetih godina dvadesetog veka, može se reći da je nanotehnologija izučavana u hemiji i tehnologiji materijala od samog nastanka ovih oblasti. Naime, poznato je da su nanočestice korišćene pre više od dve hiljade godina u izradi stakla u Starom Rimu, gde su klasteri nanočestica zlata korišćeni za dobijanje živopisnih boja.

Do pravog napretka u korišćenju nanočestica došlo je početkom dvadesetog veka proizvodnjom *carbon black*¹-a i nakon toga, tehnologije naparavanja silicijum dioksida. Novi materijali su doveli do poboljšanja osobina polimera koji su nalazili sve širu primenu. Međutim, napredak je ostvarivan empirijskim putem—materijali su bili otkrivani, a ne dizajnirani. Do sledećeg koraka, dizajniranja nanomaterijala, došlo se tek sa razvojem nekoliko tehnologija: veoma brzih računara, i samim tim, mogućnosti modelovanja fizičkih procesa, naprednih tehnika karakterizacije materijala, kao što su mikroskopi visokih rezolucija (TEM—transmisioni elektronski mikroskop; SEM—skenirajući elektronski mikroskop) i novih načina sinteze materijala, kao što su sinteza iz parne i sinteza iz tečne faze.

Upravo ova razlika u pristupu diferencira modernu nanotehnologiju od pređašnjih metoda tehnologije dobijanja materijala.

Iako se o nanotehnologiji naširoko govori, ne postoji slaganje u pogledu definicije i granice nano-domena. Iz različitih pristupa sledi i nekoliko različitih načina kojima se nanotehnologija definiše kao [1]:

- tehnologija koja se bavi strukturnim jedinicama veličine do 100 nm,
- tehnologija koja se bavi elementima sub-mikronske veličine,
- tehnologija koja manipuliše česticama na nivou atoma i molekula.

Pored njihove veličine, još jedna specifičnost nanomaterijala jeste velik odnos dodirne površine i zapremine. Kod nanosilikata je ovaj odnos toliki da bi ekvivalent bila kišna kap sa površinom veličine fudbalskog igrališta.

¹U pitanju je materijal koji se najčešće dobija nepotpunim sagorevanjem naftnih proizvoda. Po sastavu je amorfni ugljenik, sa izuzetno visokim odnosom površine i zapremine, i kao takav, predstavlja jedan od prvih proizvedenih nanomaterijala.

Bitna odlika nanočestica je i da se mogu naći u veoma različitim materijalima, uključujući polimere, metale i keramiku, kao i u različitim morfologijama—od sfera, preko pločica i pahuljica, do dendritskih (končanih) struktura.

1.2 Primena nanomaterijala

Materijali nanostrukturnog tipa potencijalno imaju veoma zanimljive primene. Osobine materijala čija je veličina čestica u rasponu od 1 nm do 250 nm leže u oblasti između kvantnih efekata atoma i molekula i makroskopskih odlika voluminoznih uzoraka. Upravo u ovoj “ničijoj zemlji” većina fizičkih osobina se kontroliše putem pojava koje imaju kritične granice na nanoskali.

Mogućnost proizvodnje i kontrolisanja strukture nanočestica omogućava uticaj na krajnje osobine i, naposljetku, dizajniranje materijala koji će imati željena svojstva. Postoji izuzetno širok raspon primena u kojima veličina čestica dovodi do poboljšanja u karakteristikama materijala: mala veličina omogućava finije poliranje i dobijanje glatkijih površina; ukoliko je veličina zrna suviše mala za dislokacije dobijamo metale velike tvrdoće i jačine; velika dodirna površina omogućava dobijanje efikasnijih katalizatora i energijski bogatijih materijala.

Po pravilu, nanostrukturni materijali često imaju jedinstvene električne, hemijske, strukturne i magnetne osobine, pa se koriste u uređajima za čuvanje informacija, bioprociranje i u proizvodnji ferrofluida.

1.3 Dobijanje materijala nanostrukturnog tipa

Proizvodnja nanomaterijala se može ostvariti na više načina. Neke metode postoje godinama, dok su druge skorijeg porekla.

U suštini, postoje četiri opšte metode za dobijanje nanomaterijala [1]: mehanohemijske metode, sinteza iz tečne faze, sinteza iz parne, odnosno gasne faze i metode formiranja *in situ*. Pažnju treba posvetiti svakoj metodi ponaosob, jer se dobijeni materijali mogu značajno razlikovati po svojim osobinama. Takođe, neke metode su pogodnije za dobijanje određenih klasa materijala od drugih.

1.3.1 Mehanohemijske metode

U ove metode spadaju drobljenje, mlevenje i tehnike mehaničkog legiranja. Mlevenje je važan postupak u tehnologiji prerade metalnih i keramičkih prahova. Njegova osnovna namena je promena veličine i oblika čestica, kao i homogenizacija praškastih složenih smeša koje mogu biti naknadno kompaktirane presovanjem ili sinterovanjem. Mlevenje može dovesti i do različitih fizičkohemijskih i hemijskih promena materijala. U tom slučaju mlevenje se može opisati kao mehanohemijski tretman, promena reaktivnosti praškastog materijala kao mehanička aktivacija, a reakcije izazvane unošenjem mehaničke energije kao mehanohemijske reakcije.

Tokom mlevenja odigravaju se brojni procesi na makroskopskom, mikroskopskom i atomskom nivou: obrazovanje i kretanje jednodimenzionih defekata u strukturi, plastična deformacija, smicanje i lom čestica, lokalno zagrevanje i emisija elektrona. Za mehanohemijski tretman prahova koriste se različiti tipovi mlinova kao što su: vibracioni, atricioni, planetarni i horizontalni kuglični mlinovi.

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

Tipične veličine kristalita kod mehanohemijski dobijenih nanokristala su od 5 nm do 20 nm.

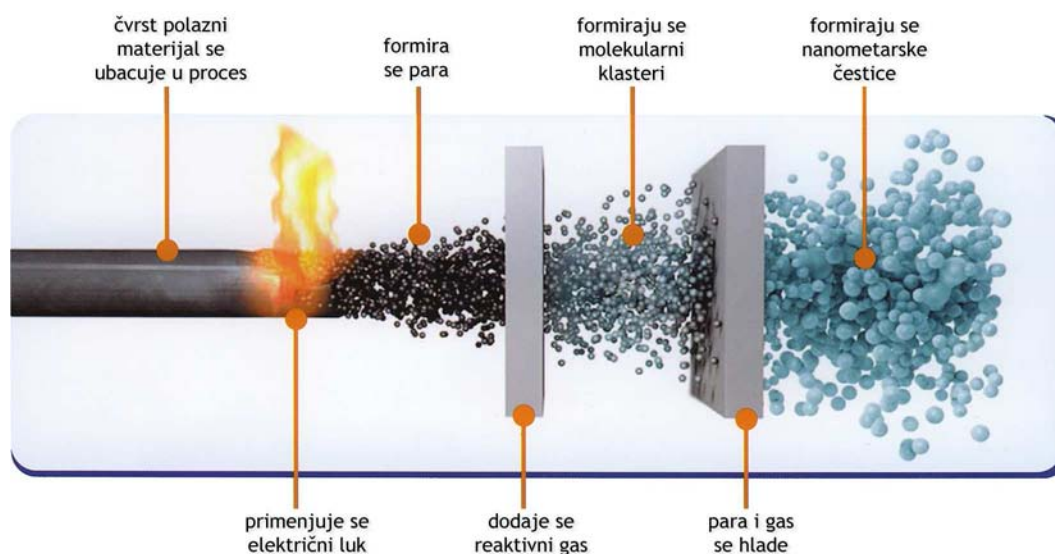
1.3.2 Sinteza iz parne faze

Metode sinteze keramičkih prahova iz gasne faze se mogu podeliti na [2]:

- metode koje uključuju isparavanje i kondenzaciju—osnova ovih metoda je prevođenje polaznog materijala u gasnu fazu isparavanjem i to bez uključivanja hemijskih reakcija. Nakon isparavanja sledi kondenzacija, pri kojoj se stvaraju čestice koje se zatim izdvajaju iz gasne faze primenom uređaja za separaciju;
- metode kod kojih je sinteza praćena hemijskim reakcijama u gasnoj fazi—u ovom slučaju keramički prahovi se sintetišu hemijskim reakcijama između polaznog materijala i odgovarajućih komponenata u gasnoj fazi. Ove tehnike sinteze su se razvile iz metoda nanošenja filmova i prevlaka. Podešavanjem uslova sinteze tako da spreči rast filma, a poveća brzinu homogenog rasta čestica mogu se dobiti veoma čiste nanočestice.

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

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



Slika 1.1: Šematski prikaz procesa dobijanja nanomaterijala iz parne faze

1.3.3 Sinteza iz tečne faze

U ovu grupu metoda spadaju hidrotermalne metode, sol-gel metoda i drugi procesi sinteze iz tečne faze metodom taloženja. U osnovi ovih metoda leži mešanje rastvora različitih jona u tačno definisanim odnosima pod kontrolisanom temperaturom i pritiskom. Razmenom toplote se podstiče formiranje nerastvorljivih kompleksa koji su dobijeni taloženjem iz rastvora. Ovakav materijal se onda skuplja putem filtriranja i/ili sušenja, čime se dobija prah.

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

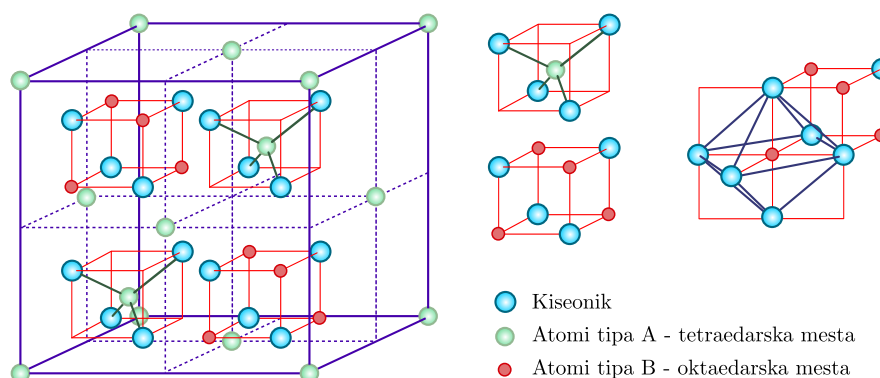
1.3.4 Metode formiranja *in situ*

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

Kao što se vidi, za proizvodnju nanomaterijala se može koristiti mnoštvo različitih metoda pri čemu svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke, i sve imaju komercijalnu primenu.

1.4 Spinelna struktura ZnFe_2O_4

Spinelima nazivamo klasu izostrukturnih jedinjenja sa karakterističnom, *spinelnom* strukturom. U tipične predstavnike spadaju spinel (MgAl_2O_4), po kome je cela klasa i imenovana, magnetit (Fe_3O_4), jakobsit (MnFe_2O_4) i hromit ($(\text{Fe} \cdot \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$). Njihove karakteristike su poznate od 1915. godine, kada su rešene strukture magnetita i spinela.



Slika 1.2: Spinelna struktura

Struktura spinela se u opštem slučaju može prikazati kao AB₂O₄ gde:

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

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

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

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

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

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

Opšta formula spinela može se predstaviti kao: (A_{1-δ}²⁺B_δ³⁺)[A_δ²⁺B_{2-δ}³⁺]O₄²⁻ gde mala i srednja zagrada označavaju tetraedarska A mesta i oktaedarska B mesta respektivno, a δ predstavlja stepen inverzije tj. pokazuje koji deo tetraedarskih mesta A je zauzet od strane B katjona.

Normalna spinelna struktura se javlja za $\delta = 0$, pri čemu je oblik jedinjenja AB₂O₄, što znači da svi A katjoni zauzimaju tetraedarske položaje a svi B katjoni oktaedarske položaje.

Inverzna spinelna struktura nastaje za $\delta = 1$. Oblik jedinjenja je B(AB)O₄, tj. jedna polovina B katjona je u tetraedarskim položajima, a druga polovina, zajedno sa A katjonom zauzima oktaedarske položaje.

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

Da li će nastati normalni, inverzni ili neki prelazni tip između ova dva spinela zavisi od jona koji ga izgrađuju. Takođe treba uzeti u obzir i energijske faktore kao što su Kulonova¹ energija, Bornova² energija i energija uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki. Ovi faktori zavise od parametra rešetke a , parametra položaja kiseonikovog atoma u i same katjonske raspodele. Ravnotežna katjonska raspodela se može dobiti minimalizacijom totalne energije rešetke.

¹Charles Augustin De Coulomb

²Max Born

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

Kulonova energija data preko relacije

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

je povezana sa parametrom kristalne rešetke a , i parametrom položaja kiseonika (preko Madelungove¹ konstante koja direktno zavisi od ovog parametra) i raspodelom naelektrisanja između tetraedarskih i oktaedarskih položaja.

1.5 Električne osobine

Električne osobine opisuju ponašanje materijala u primenjenom električnom polju. Za karakterizaciju materijala najčešće se koriste njegova električna provodljivost, odnosno električna otpornost i dielektrična propustljivost [3].

1.5.1 Električna provodljivost materijala

Sposobnost provođenja električne struje u nekom materijalu u najvećoj meri zavisi od koncentracije kvazislobodnih naelektrisanja (elektrona i šupljina) u njemu, mada u izvesnoj meri ova provodnost može biti uzrokovana defektima (vakancijama) u kristalnoj strukturi, koji dovode do jonske provodnosti.

Specifična električna provodljivost može se izraziti relacijom:

$$\sigma = en\mu,$$

pri čemu n predstavlja koncentraciju slobodnih naelektrisanja, a μ pokretljivost elektrona datu izrazom $\mu = \frac{en\tau}{m^*}$, gde je τ srednje vreme slobodnog puta elektrona, a m^* efektivna masa.

Recipročna vrednost provodljivosti je specifična električna otpornost ρ :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{en\mu}.$$

Vrednost specifične električne otpornosti za različite materijale varira u širokim granicama, pa se može uzeti kao jedan od kriterijuma klasifikacije materijala. Za provodnike je ρ u intervalu od $10^{-8} \Omega\text{m}$ do $10^{-6} \Omega\text{m}$, za poluprovodnike od $10^{-6} \Omega\text{m}$ do $10^{10} \Omega\text{m}$, a za dielektrike od $10^{10} \Omega\text{m}$ do $10^{18} \Omega\text{m}$.

1.6 Dielektrične osobine

Unošenjem dielektrika u statičko električno polje dolazi do pojave električne struje, koja se sastoji od dve komponente: provodne i pomerajne struje.

¹Erwin Madelung

Provodni deo električne struje je posledica usmerenog kretanja slobodnih naelektrisanja kojih u dielektriku ima zanemarljivo malo, pa se i njihov uticaj u ukupnoj struji može zanemariti.

Pomerajna struja nastaje kao posledica polarizacije, tj. preraspodele vezanih naelektrisanja u dielektriku, pod dejstvom električnog polja.

Vektor polarizacije \vec{P} predstavlja gustinu permanentnih ili indukovanih dipolnih momenata u dielektriku i u direktnoj je vezi sa primenjenim poljem:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \alpha \vec{E},$$

gde je ε_0 dielektrična konstanta, tj. permitivnost vakuuma, čija je vrednost $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, a χ električna susceptibilnost, odnosno sposobnost medijuma da prati promene u primenjenom polju. Veličina α je polarizabilnost materijala. Prethodna relacija primenljiva je za slučaj homogenog medijuma.

Za potpuno opisivanje stanja u datoj tački dielektričnog materijala, pored vektora \vec{E} i \vec{P} potrebno je odrediti i vektor električnog pomeraja \vec{D} . Ove veličine su međusobno zavisne i povezane su relacijom [4]:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} (1 + \chi) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}, \quad (1.6.1)$$

gde je ε_r relativna dielektrična propustljivost.

Pri proučavanju dielektrika najpogodnije je koristiti Maksvelove¹ makroskopske jednačine, ali je pri tome neophodno utvrditi vezu između mikroskopskih i makroskopskih pojava u dielektriku.

Mikroskopska teorija je potrebna za izračunavanje polarizabilnosti koja određuje odziv atoma, jona ili molekula na lokalno električno polje koje realno deluje na njih:

$$\vec{P} = \frac{\alpha_0}{V_0} \vec{E}_{\text{lok}}, \quad (1.6.2)$$

pri čemu je α_0 ukupna polarizabilnost, V_0 zapremina elementarne ćelije kristala, a \vec{E}_{lok} lokalno električno polje (polje u centru pojedinih polarizovanih molekula) koje je za kristale sa kubnom simetrijom dato relacijom:

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}. \quad (1.6.3)$$

Makroskopska teorija povezuje polarizabilnost sa dielektričnom konstantom preko dielektričnog pomeraja i eksperimentalno dobijene zavisnosti polarizacije i električnog polja. Korišćenjem relacija (1.6.1) i (1.6.3) dobijamo:

$$\vec{P} = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} \vec{E}_{\text{lok}}. \quad (1.6.4)$$

Kombinacijom mikroskopske (1.6.2) i makroskopske relacije (1.6.4) dobijamo dobro poznatu Klauzijus²-Mosotijevu³ relaciju [3]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0}{V_0}.$$

Dobijenu relativnu dielektričnu propustljivost ε_r dalje možemo da koristimo za određivanje električnih i optičkih svojstava dielektrika na osnovu Maksvelovih jednačina.

¹James Clerk Maxwell

²Rudolf Clausius

³Ottaviano-Fabrizio Mossotti

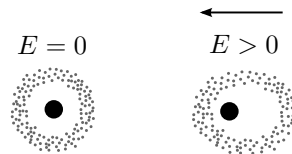
1.6.1 Teorija polarizabilnosti

Ukupna polarizabilnost materijala α_0 , u opštem slučaju, predstavlja sumu doprinosa elektronske (α_e), jonske (α_j), orijentacione (α_{or}) i međuslojne (α_m) polarizacije.

- **Elektronska polarizacija** predstavlja pomeranje elektronskog omotača pod dejstvom električnog polja, u odnosu na atomsko jezgro. Ovaj tip polarizacije je praćen deformacijom elektronske putanje zbog čega se još zove i deformaciona polarizacija.

Elektronska polarizacija je prisutna u svim dielektričnim materijalima (nepolarnim i polarnim), bez obzira da li u njima postoje drugi vidovi polarizacije. Pod dejstvom električnog polja, kod polarnih dielektrika dolazi do male ali konačne deformacije elektronskog oblaka, dok kod nepolarnih dolazi do razdvajanja efektivnih centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja odnosno, dolazi do obrazovanja dipola.

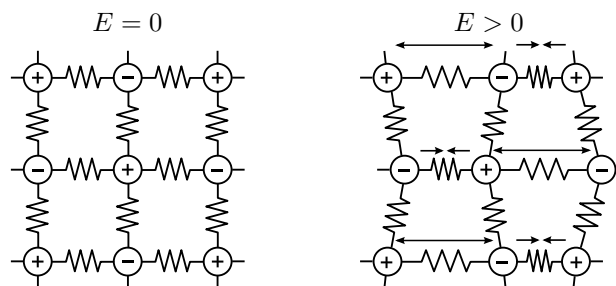
Za elektronsku polarizaciju je karakteristično da nastupa za $\tau = 10^{-15}$ s do 10^{-14} s nakon uspostavljanja polja.



Slika 1.3: Elektronska polarizacija

- **Jonska polarizacija** je prisutna je kod dielektrika u čijim se čvorovima kristalne rešetke nalaze joni, i nastaje kao posledica promene njihovog međusobnog položaja pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja. Naime, u odsustvu električnog polja joni se nalaze na međusobno jednakim rastojanjima, a dejstvom električnog polja dolazi do deformacije jonske rešetke, što dovodi do formiranja dipola.

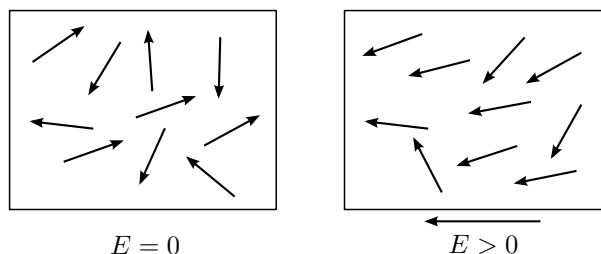
Jonska polarizacije je deformacija elastičnog tipa i nastaje u vremenu $\tau = 10^{-13}$ s.



Slika 1.4: Jonska polarizacija

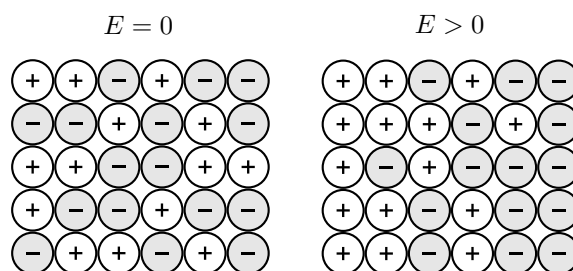
- **Orijentaciona polarizacija** se javlja kod polarnih dielektrika. Unošenjem dielektrika sa stalnim električnim dipolima u električno polje dolazi do delimičnog uređivanja dipolne orijentacije. Uređenost nije kompletna jer usled neprekidnog toplotnog kretanja dipoli ne mogu da se postave sasvim u pravcu električnog polja. Broj orijentisanih dipola se povećava sa povećanjem električnog polja i sa smanjenjem temperature.

Za uspostavljanje ove polarizacije potrebno je duže vreme (oko 10^{-9} s), pa je zato zovemo sporom ili relaksacionom polarizacijom. Orijentaciona polarizacija u dielektričnom materijalu praćena je velikim dielektričnim gubicima zbog pretvaranja električne energije u toplotnu.



Slika 1.5: Orijentaciona polarizacija

- **Međuslojna polarizacija** je posledica akumulacije slobodnih naelektrisanja na mestima defekata. Ukoliko postoje uslovi za nastanak međuslojne polarizacije, ona će se uspostaviti u vremenu $\tau = 10^{-2}$ s.



Slika 1.6: Međuslojna polarizacija

1.7 Polarizacija u promenljivom električnom polju

U slučaju kada se dielektrični materijali unesu u vremenski promenljivo električno polje, ukupna polarizacija P , odnosno ukupna polarizabilnost dielektrika α_0 , kao i dielektrična konstanta ϵ_r , zavise od sposobnosti dipola da prate promenu električnog polja.

Polarizacija dielektrika se ne javlja odmah nakon primene električnog polja, već nakon određenog vremena koje je karakteristično za određenu vrstu polarizacije. Vreme potrebno da se dostigne ravnotežno stanje naziva se vreme relaksacije, a njegova recipročna vrednost frekvencija relaksacije.

Kada frekvencija primenjenog polja postane veća od frekvencije relaksacije specifičnog procesa polarizacije, dipoli ne mogu dovoljno brzo da se preorijentišu i proces polarizacije prestaje. Kako se frekvencija relaksacije razlikuje za svaki tip polarizacije možemo dobiti zavisnost dielektrične konstante od frekvencije primenjenog polja.

1.7.1 Elektronska polarizacija

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

Diferencijalna jednačina ovakvog kretanja je oblika:

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

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

Rešenje ove diferencijalne jednačine je:

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

gde je ω_e sopstvena frekvencija oscilovanja atoma dielektrika i iznosi:

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

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

Na osnovu jednačine električnog dipolnog momenta: $\vec{p} = qx\vec{e} = Ze^2 x$, i jednačine za vektor polarizacije: $\vec{P} = \sum \vec{p} = \alpha \vec{E}$, dobijamo elektronsku polarizaciju kao sumu njenog realnog (1.7.1) i imaginarnog dela (1.7.2).

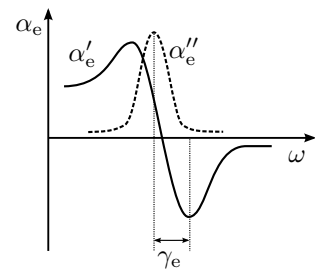
$$\alpha'_e(\omega) = \frac{(\omega_e^2 - \omega^2)Ze^2}{m_e [(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \gamma_e^2 \omega^2]}, \quad (1.7.1)$$

$$\alpha''_e(\omega) = \frac{(\gamma_e \omega)Ze^2}{m_e [(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \gamma_e^2 \omega^2]}. \quad (1.7.2)$$

Na slici 1.7 se vidi da je rastojanje između ekstremuma realnog dela elektronske polarizabilnosti jednako γ_e , koje se još naziva i širina rezonantnog opsega i predstavlja meru veličine prigušenja odziva dielektrika na spoljašnju pobudu i karakteriše elastična svojstva dielektrika. Pošto je realni deo α'_e u fazi sa spoljašnjom pobudom, on karakteriše elastična deformaciona svojstva elektronske ljuske atoma, dok imaginarni deo α''_e , koji se nalazi pomaknut po fazi za $\pi/2$ u odnosu na pobudu, karakteriše neelastična svojstva elektronske ljuske tj. dielektrične gubitke.

Korišćenjem Klauzijus-Mosotijeve jednačine i jednačina (1.7.1) i (1.7.2), za realni deo dielektrične konstante dobijamo:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_0 + \frac{N'e^2}{m_e} \frac{\omega_e^2 - \omega^2}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \gamma_e^2 \omega^2}, \quad (1.7.3)$$



Slika 1.7: Frekventna zavisnost realnog (α'_e) i imaginarnog (α''_e) dela elektronske polarizabilnosti

a za imaginarni deo:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{N'e^2}{m_e} \frac{\gamma_e \omega}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + i\gamma_e^2 \omega^2}, \quad (1.7.4)$$

gde je N' koncentracija dipola.

Na slici 1.8 vidimo da realni deo dielektrične konstante u početku ostaje nepromenjen, pa onda raste sa porastom frekvencije spoljašnjeg polja ω , do vrednosti frekvencije nešto manje od sopstvene frekvencije ω_e , a zatim opada i ima minimum za vrednosti frekvencija nešto većih od ω_e . Ovo se objašnjava time što se pri kritičnoj i višim učestalostima polarizacija ne može uspostaviti u toku jedne poluperiode električnog polja. Pri visokim učestalostima polja, elektroni ne mogu da prate promene polja i realni deo dielektrične konstante počinje da opada.

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

1.7.2 Jonska polarizacija

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

Analogno prethodnom razmatranju, oblik frekventne zavisnosti polarizabilnosti je:

$$\alpha_j(\omega) = \frac{e^2}{M_j [(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j \omega]}, \quad (1.7.5)$$

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

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

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

$$\alpha(\omega) = [\alpha_e^+(\omega) + \alpha_e^-(\omega)] + \alpha_j(\omega). \quad (1.7.6)$$

Koristeći Klauzijus-Mosotijevu relaciju i jednačinu (1.7.6) dobijamo:

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

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

$$\varepsilon_{rj} = \varepsilon_{rj}(\infty) + \frac{[\varepsilon_{rj}(0) - \varepsilon_{rj}(\infty)] \omega_{Tj}^2}{(\omega_{Tj}^2 - \omega^2) - i\gamma_j \omega}, \quad \text{gde je} \quad \omega_{Tj}^2 = \omega_j^2 \frac{\varepsilon_{rj}(\infty) + 2}{\varepsilon_{rj}(0) + 2}, \quad (1.7.7)$$

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

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

$$\varepsilon_{\text{rj}} = 1 + \frac{[\varepsilon_{\text{rj}}(0) - 1]\omega_{\text{Te}}^2}{(\omega_{\text{Te}}^2 - \omega^2) - i\gamma_e\omega}, \quad \text{gde je } \omega_{\text{Te}}^2 = \omega_e^2 \frac{3}{\varepsilon_{\text{rj}}(\infty) + 2}. \quad (1.7.8)$$

Realni i imaginarni delovi ovih rešenja prikazani su na slici 1.8.

1.7.3 Orijehtaciona polarizacija

Kod polarnih dielektrika dominantna polarizabilnost je orijentacionog karaktera i javlja se pri niskim frekvencijama, reda veličine 10^9 Hz.

Za razliku od rezonantnih pojava na karakterističnim učestanostima za jonsku i elektronsku polarizaciju, kod orijentacione polarizacije, pri $\omega_{\text{or}} \sim \tau_{\text{or}}^{-1}$ realni deo orijentacione polarizacije ispoljava tzv. relaksaciono ponašanje. Imaginarni deo, kao i ranije, karakteriše gubitke.

Kako se polarni molekuli sastoje od molekula koji imaju asimetričnu raspodelu pozitivnog i negativnog naelektrisanja, pored toga što obrazuju dipole, mogu i menjati veličinu dipolnog momenta pod dejstvom spoljašnjeg polja, kako usled promene rastojanja jona u dipolima tako i usled deformacije elektronske ljuske jona koji obrazuju molekularni dipol.

U gruboj aproksimaciji u kojoj se ove pojave tretiraju kao nezavisne, polarizabilnost polarnog dielektrika bila bi:

$$\alpha(\omega) = [\alpha_e^+(\omega) + \alpha_e^-(\omega)] + \alpha_j(\omega) + \alpha_{\text{or}}(\omega). \quad (1.7.9)$$

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

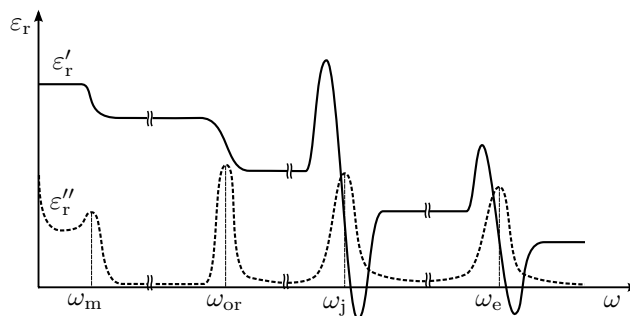
Dipolna, odnosno orijentaciona polarizacija se javlja uglavnom kod gasnih, tečnih i nekih amorfnih viskozni čvrstih dielektričnih materijala. U većini čvrstih dielektričnih materijala, ispod njihove tačke topljenja dipoli se ne bi mogli orijentisati pod dejstvom električnog polja, pa se zato u tim materijalima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

1.7.4 Međuslojna polarizacija

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

Pošto je ovaj tip polarizacije karakterističan za čvrste dielektrike sa defektima u strukturi, on se pretežno javlja kod neutralnih čvrstih dielektrika, pa bi izrazu (1.7.6) trebalo dodati i doprinos $\alpha_m(\omega)$.

Na osnovu razmatranih mehanizama polarizacije, vidimo da na polarizaciju, odnosno dielektričnu propustljivost u promenljivom električnom polju bitno utiče frekvencija primenjenog polja. Sa slike 1.8 vidimo da mehanizam elektronske polarizacije pokriva najširi deo frekventnog područja, jonska polarizacija mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje, orijentacijska polarizacija samo oblasti mikrotalasa, dok se međuslojna polarizacija javlja samo u oblasti radio talasa.



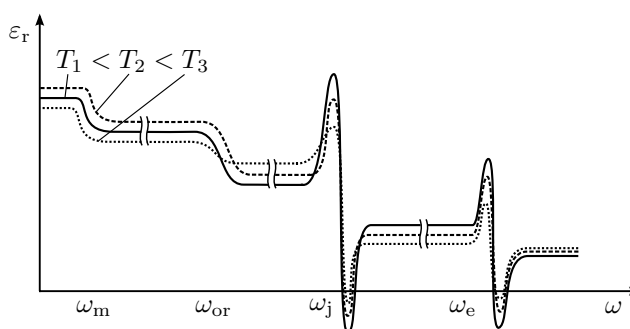
Slika 1.8: Opšti slučaj disperzione zavisnosti realnog i imaginarnog dela relativne dielektrične permitivnosti. Uočljiva su dva tipa ponašanja kod realnog dela: relaksaciono ponašanje za međuslojnu ($\omega_m \sim 10^2$ Hz) i orijentacionu ($\omega_{or} \sim 10^9$ Hz) polarizaciju, i rezonantno ponašanje za jonsku ($\omega_j \sim 10^{13}$ Hz) i elektronsku ($\omega_e \sim 10^{16}$ Hz) polarizaciju

1.7.5 Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature

Sem frekvencije primenjenog polja, na vrednost dielektrične propustljivosti utiče i niz spoljašnjih činilaca među kojima su najvažniji temperatura, vlažnost i pritisak.

Kod dielektričnih materijala sa dominantnom elektronskom polarizacijom, iako se iz teorijskog modela ne vidi, eksperimentalno je utvrđeno da se dielektrična propustljivost smanjuje sa porastom temperature. Ovo je uslovljeno toplotnim širenjem materijala, odnosno smanjenjem koncentracije molekula.

U nepolarnim dielektričnim materijalima sa dominantnom jonskom polarizacijom, dielektrična propustljivost raste sa porastom temperature, dok kod polarnih materijala dielektrična propustljivost u početku raste sa porastom temperature, prolazi kroz maksimum, a sa daljim povećanjem temperature počinje da opada. Naime, pri zagrevanju na nižim temperaturama, mogućnost orijentisanja dipola je sve lakša, međutim pri višim temperaturama uticaj haotičnog toplotnog kretanja molekula otežava orijentaciju molekula, pa zato pri porastu temperature dielektrična propustljivost opada.



Slika 1.9: Promena frekventne zavisnosti realnog dela relativne dielektrične permitivnosti

Usled zavisnosti dielektrične propustljivosti od temperature (slika 1.9) menjaju se i karakteristike uređaja sa dielektričnim materijalima, pa se u praksi preduzimaju posebne mere kompenzacije temperaturne promene dielektrične propustljivosti.

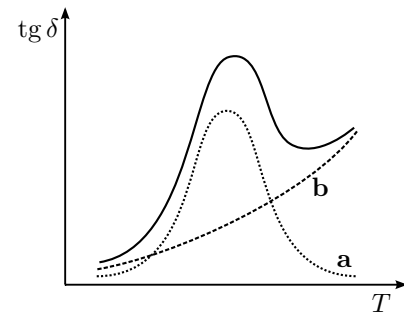
1.7.6 Dielektrični gubici

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

Izrazi za polarizabilnost dielektrika kao i relacije između relativne dielektrične propustljivosti i polarizabilnosti, mogu poslužiti za nalaženje zavisnosti $\varepsilon_r(\omega)$. Kako je ovo kompleksna veličina, možemo je rastaviti na realni i imaginarni deo, pri čemu imaginarni deo karakteriše gubitke u dielektriku. Međutim, uobičajno je da se za njihovu meru koristi tangens gubitaka:

$$\operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)}.$$

Naravno, pri razmatranju gubitaka treba uzeti u obzir i temperaturnu zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične propustljivosti (slika 1.10) [5].



Slika 1.10: Oblik zavisnosti dielektričnih gubitaka od temperature (puna linija), gubici usled Džulovog efekta (kriva **a**), gubici usled polarizacije (kriva **b**).

Glava 2

Metode karakterizacije čvrstih tela

2.1 Rendgenostrukturna analiza

Nanokristale karakteriše periodična prostorna uređenost strukturnih jedinica, kao i kod kristala, što nam omogućava da se korišćenjem pojave difrakcije talasa na kristalnoj rešetki identifikuje struktura i odrede njeni osnovni parametri [6].

Difrakcija je fenomen skretanja talasnog fronta pri nailasku na prepreku ili otvor reda veličine talasne dužine upadnog talasa. S obzirom da je međuatomska rastojanja u kristalima reda veličine nanometra, za upadni talas koristimo X-zrake, čije talasne dužine leže u intervalu od 0.01 nm do 10 nm, odnosno od 0.1 Å do 100 Å.

Postoji nekoliko metoda difrakcije na kristalima koji se međusobno razlikuju po vrsti uzorka, tipu upadnog zračenja i detektoru koji se koristi. Različitim eksperimentalnim metodama se dobijaju i različiti podaci o uzorku koji se posmatra, pa svaka od metoda ima i svoju namenu.

Za ispitivanje osobina različitih materijala najčešće se koristi difrakcija X-zraka, odnosno difraktometar za prah kao instrument. U najprostijem slučaju, jedan difraktometrijski sistem čine izvor visokog napona, rendgenska cev, jednokružni goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta.

Pomoću difraktometara za prah mere se intenziteti difraktovanog zračenja na odgovarajućim uglovima 2θ . Većina komercijalnih difraktometara za prah koristi tzv. parafokusnu Bragg¹-Brentano² geometriju, gde detektor rotira zajedno sa uzorkom, ali dvostruko većom ugaonom brzinom, čime se pri okretanju uzorka za ugao θ detektor okrene za 2θ . Ovim se obezbeđuje da difraktovani zraci budu fokusirani na detektor.

Difraktometri za prah su danas uglavnom automatizovani, što znači da se ovim operacijama upravlja pomoću računara.

2.1.1 Određivanje položaja pika

Kod kristalnih materijala položaj difrakcionih linija zavisi od međuravanskih rastojanja i njihove popunjenosti atomima. Uzimajući u obzir da su ove dve veličine u potpunosti određene preko parametara elementarne ćelije ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), tačnom identifikacijom i analizom pikova možemo odrediti mnoge relevantne parametre.

¹William Lawrence Bragg

²John C. M. Brentano

Položaj pika se može odrediti grafičkom metodom ili analitičkim metodama, uz pomoć računara, gde se najčešće koristi Ritveldova¹ metoda.

Grafička metoda

Kod grafičke metode određuje se položaj maksimuma difrakcione linije (2θ), tj. pika, njena visina i , kao najznačajnija, širina linije na polovini visine.

Na širinu linije utiču brojni instrumentalni i strukturni faktori. Širenje linija koje potiče od instrumentalnih faktora zavisi od monohromatskog izvora zračenja, tipa rendgenske cevi i veličine proreza—što je uži snop, širenje pika je manje. Ovi faktori utiču na simetrično širenje. Među strukturne faktore spadaju: bočno rasipanje snopa X-zraka koje ima uticaja na malim uglovima 2θ , transparentnost uzoraka na rendgenske zrake (što je manji apsorpcioni koeficijent uzorka, širenje je veće), kao i veličina kristalita i mikronaprezanja u uzorku. Strukturni faktori dovode do asimetričnog širenja difrakcionih linija [7].

Od posebnog interesa je širenje difrakcionih linija u zavisnosti od veličine kristalita. Naime, svaki kristalit daje nezavisnu refleksiju, ali se sa smanjenjem njihove veličine smanjuju i rastojanja između odgovarajućih linija na difraktogramu. Usled toga, pri veoma malim veličinama kristalita, dolazi do stapanja bliskih refleksija u jedan širi profil.

Šerer² je prvi pokazao da je dimenzija kristalita D povezana sa širinom difrakcione linije preko formule:

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

gde je K faktor oblika (za kristale kubne strukture $K \sim 1$), λ talasna dužina rendgenskog zračenja, β širina difrakcione linije kao posledica strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja), a θ ugao na kome se pik nalazi.

Mikronaprezanje se definiše izrazom:

$$\frac{\Delta l}{l} = e_{hkl} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta}.$$

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

Ritveldova metoda

Ritveldov metod omogućava utačnjavanje parametara pretpostavljenog strukturnog modela i efekata karakterističnih za dati instrument [8]. Osnov metoda je u suštini metod najmanjeg kvadrata koji se koristi sve dok se ne dobije najbolje slaganje između izmerenih, i na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, proračunatih difrakcionih profila. Metod je baziran na simultanom utačnjavanju strukturnog modela, uzimajući u obzir difrakciono-optičke efekte, instrumentalne faktore i ostale karakteristike uzorka kao što su: parametari elementarne ćelije, relativni položaji atoma u elementarnoj ćeliji kristala, kao i njihovi termički parametri, okupacioni parametri, ali i mikrostrukturni parametri (veličine kristalita i mikronaprezanja).

¹Hugo M. Rietveld

²Paul Scherrer

Za simulaciju profila difrakcionih linija realnih kristala najpogodnije je koristiti pseudo-Fojtovu¹ funkciju, koja predstavlja linearnu kombinaciju Gausove² i Lorencove³ funkcije.

Gausova funkcija dobro opisuje idealne kristale, dok se kod realnih kristala javljaju odstupanja prouzrokovana prisutnim defektima. Zbog toga se uvodi i Lorencova funkcija, koja mnogo bolje opisuje kristale sa manjom veličinom čestica i velikim brojem defekata.

Postupak utučnjavanja kristalne strukture pomoću programa FullProf

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

Za utučnjavanje kristalne strukture Ritveldovom metodom potrebno je da model bude poznat, tj. da se približno znaju parametri elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa. Ovi podaci se preuzimaju iz baze podataka ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Parametre koji se utučnjavaju možemo podeliti u tri grupe:

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

Prilikom utučnjavanja uobičajeno je da se prvo utučnjavaju faktor skale, parametri elementarne ćelije, nula detektora i bazna linija. Fon se utučnjava odabirom tačaka, pri čemu su istovremeno utučnjeni intenziteti i 2θ pozicije. Utučnjavanje bazne linije se svodi na linearnu interpolaciju odabranih tačaka iz fona, za šta je dovoljno dvadesetak tačaka. Zatim se u proces utučnjavanja uključuju koordinate atoma, a nakon toga se utučnjavaju profilni parametri, pa okupacioni brojevi i anizotropni temperaturni faktori. Mikrostrukturni parametri utučnjavaju se na kraju. U početnoj fazi parametri se utučnjavaju pojedinačno, a u završnoj fazi, kada su svi parametri dovoljno precizno određeni, možemo istovremeno utučnjavati pojedine grupe parametara.

Na osnovu podataka o variranju okupacionih parametara, dobijenih ovom analizom možemo utvrditi stehiometriju, odnosno hemijsku formulu jedinjenja.

2.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Optička mikroskopija je jedna od metoda ispitivanja makroskopskih detalja prostorne strukture materijala. Sa druge strane, korišćenje talasnih osobina elektrona u elektronskom mikroskopu omogućuje nam istraživanje finih detalja strukture i do nekoliko međuatomskih rastojanja (0.1 nm).

¹Woldemar Voigt

²Carl Friedrich Gauss

³Hendrik A. Lorentz

Elektronski mikroskop je tip mikroskopa koji koristi interakciju elektrona sa materijom za stvaranje slike ispitivanog objekta. Ima daleko veće uvećanje i moć razlaganja od normalnog optičkog mikroskopa, i do dva miliona puta, što omogućava uočavanje manjih objekata i detalja. Postoji više vrsta elektronskih mikroskopa: transmisioni (TEM), refleksioni (REM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i skenirajući tunel mikroskop (STM).

Skenirajući mikroskop koristi se za izuzetno precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala.

Pri interakciji upadnih elektrona sa atomima ispitivanog materijala dolazi do njihovog rasejanja ili do jonizacije atoma uzorka. Produkt jonizacije su sekundarni elektroni, koji su uvek praćeni karakterističnim X-zracima koji nastaju u rekombinacionim procesima u samom atomu. Energija sekundarnih elektrona je mala, reda veličine 50 eV, što ograničava njihovo detektovanje samo sa dubine do 10 nm [9]. Broj sekundarnih elektrona zavisi od ugla između upadnog snopa i površine uzorka, tako da njihovim detektovanjem dobijamo informaciju o obliku površine uzorka.

Rasejani elektroni imaju veću energiju, što nam omogućava dobijanje informacija sa dubine od 300 nm. Na osnovu činjenice da atomi različitih hemijskih elemenata različito rasejavaju elektrone dobijamo kontrastnu sliku na kojoj su dobro raspoznatljivi segmenti sačinjeni od različitih atoma. Mapiranjem detektovanog signala dobijamo podatke o geometrijskom sastavu uzorka, kao na primer o rasporedu kristalita u polikristalu.

Detekcijom karakterističnih X-zraka koji mogu da se emituju i sa dubine do 1000 nm dobijamo podatke o kvantitativnom sastavu uzorka.

Elektronski mikroskopi su zahtevni u pogledu tehničke podrške jer zahtevaju ekstremno stabilan napon i struju, ultra-vakuumski sistem (uzorci moraju biti u vakuumu kako molekuli koji se nalaze u vazduhu ne bi ometali elektronski snop) i stalno hlađenje detektorskog sistema vodom. Zbog velike osetljivosti na vibracije i spoljna magnetna polja moraju se držati u posebnim prostorijama.

SEM-om se obično snimaju provodni materijali dok je za neprovodne materijale potrebna posebna priprema. Uobičajna tehnika pripreme neprovodnih materijala je nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala kao što su zlato i srebro na uzorak, ili njihovim rasprskivanjem po uzorku. Ova druga metoda može da ošteti osetljivije uzorke, pa se u zavisnosti od samog uzorka koriste različiti načini pripreme.

2.3 Snimanje dielektričnih osobina

Uobičajeni metod merenja dielektrične permitivnosti se principijelno zasniva na poređenju kapaciteta C'' kondenzatora između čijih elektroda se nalazi ispitivani materijal i kapaciteta C' praznog kondenzatora. Odnos $C''/C' = \varepsilon$ je dielektrična permitivnost.

Uređaj kojim je merena dielektrična permitivnost, *Du Pont DEA 2970 Dielectric Analyzer*, koristi ovaj princip, pri čemu meri dve osnovne električne osobine materijala, kapacitivnost i provodljivost u funkciji vremena, temperature i frekvencije. Uzimajući u obzir izmerene vrednosti i geometrijske karakteristike samog uređaja, program koji se koristi za analizu (*TA Universal Analysis*) daje još četiri fizičke veličine karakteristične za posmatrani dielektrik:

- ε' – permitivnost,
- ε'' – faktor gubitaka,

- $\operatorname{tg} \delta$ – tangens gubitaka ($\varepsilon''/\varepsilon'$),
- σ – provodljivost.

Iako je uređaj prvenstveno namenjen za snimanje električnih osobina polimera, uz adekvatno izabranu metodu može se koristiti i za snimanje kristalnih uzoraka.

Prilikom merenja korišćen je metod paralelnih elektroda. Donja elektroda, koja se nalazi na površini grejača, okružena je platinastim detektorom temperature koji meri temperaturu uzorka i kontrolise temperaturu grejača.

Gornja elektroda, pričvršćena za okvir uređaja, služi kao deo kola za merenje izlazne struje. Zaštitni prsten oko kruga gornje elektrode koriguje rasipanje električnog polja i kapacitet na ivici pločica. Obe elektrode su zlatne.

Pre početka merenja instrument je potrebno kalibrisati. Za potrebe analize, uzorak se postavlja između dve elektrode na koje se dovodi sinusoidalni napon koji stvara promenljivo električno polje. To dovodi do polarizacije unutar uzorka, koja je periodična sa istom frekvencijom kao i električno polje, ali sa faznim pomerajem δ (slika 2.1). Ovaj fazni pomeraaj se meri poređenjem primenjenog napona i izmerene struje.

Izmerena struja se sastoji od kapacitivne i provodne komponente, pri čemu ugao δ predstavlja ugao gubitaka u realnim dielektricima. Kapacitet i provodljivost dobijamo kao:

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

gde je ν frekvencija električnog polja.

Dobijene vrednosti za kapacitet i provodljivost dalje koristimo za izračunavanje dielektrične konstante ε' , koja je proporcionalna kapacitetu i mera je uređenja dipola, kao i faktora gubitaka ε'' , koji je proporcionalan provodljivosti i predstavlja energiju potrebnu za orijentaciju dipola i pokretanje jona.

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

$$\varepsilon' = C \frac{d}{\varepsilon_0 S}, \quad \varepsilon'' = \frac{1}{R} \frac{d}{2\pi\nu\varepsilon_0 S}, \quad (2.3.1)$$

gde je C kapacitet, d razmak među elektrodama, S površina elektrode, a R otpornost.

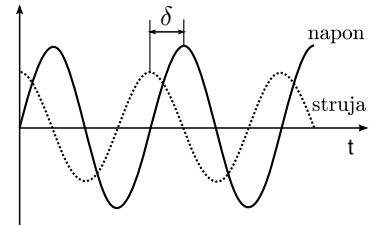
Pored toga, pomoću faktora gubitaka moguće je odrediti i jonsku provodljivost:

$$\sigma = \varepsilon'' 2\pi\nu\varepsilon_0. \quad (2.3.2)$$

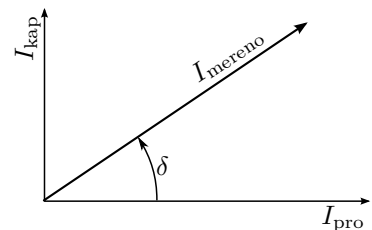
2.3.1 Korekcija za realne uzorke

S obzirom da je površina elektrode veća nego površina uzorka, potrebno je izvršiti korekciju dobijenih merenja, jer uređaj na nepokrivenom delu elektroda očitava dielektričnu karakteristiku vazduha. Stoga će vrednosti koje dobijamo predstavljati vrednosti paralelne veze uzorka i vazduha. Ekvivalentna dielektrična propustljivost je:

$$\varepsilon'_{\text{ekv}} = C_{\text{ekv}} \frac{d}{\varepsilon_0 S}, \quad (2.3.3)$$



Slika 2.1: Fazni pomeraaj između primenjenog napona i rezultujuće struje.



Slika 2.2: Odnos kapacitivne, provodne i merene struje.

gde C_{ekv} predstavlja ekvivalentnu kapacitivnost paralelne veze kondenzatora unutar koga se nalazi uzorak, kapacitivnosti C_1 i kondenzatora ispunjenog vazduhom, kapacitivnosti C_2 :

$$C_{\text{ekv}} = C_1 + C_2 = \varepsilon'_1 \varepsilon'_0 \frac{S_1}{d} + \varepsilon'_2 \varepsilon'_0 \frac{S_2}{d} = \frac{\varepsilon'_0}{d} (\varepsilon'_1 S_1 + \varepsilon'_2 S_2),$$

pri čemu je ε_1 permitivnost samog uzorka, ε_2 permitivnost vazduha, čija je vrednost 1, S_1 površina koju pokriva uzorak, a S_2 nepokrivena površina elektrode.

Izjednačavanjem izraza za C_{ekv} iz prethodne jednačine sa izrazom za C_{ekv} koji se dobija iz jednačine (2.3.3), i rešavanjem tako dobijene jednakosti po ε'_1 , dobijamo

$$\varepsilon'_1 = \varepsilon'_{\text{ekv}} \left(1 + \frac{S_2}{S_1}\right) - \frac{S_2}{S_1}.$$

U ovoj jednačini figuriše odnos površine nepokrivenog dela elektrode, S_2 , i površine uzorka, S_1 . Iz jednostavnih geometrijskih razmatranja se dobija

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{S - S_1}{S_1} = \frac{S}{S_1} - 1 = \frac{r^2}{r_1^2} - 1,$$

gde je r poluprečnik elektrode, a r_1 poluprečnik uzorka.

Za konkretan slučaj uzorka kružnog oblika prečnika 1 cm, i elektroda prečnika 2 cm, odnos površine preostalog dela elektrode i površine uzorka je 3. Ukoliko imamo uzorak nepravilnog oblika, potrebno je proceniti njegovu površinu i odrediti ovaj odnos.

Korekcija za provodljivost se može izračunati na sličan način kao i korekcija za permitivnost. Kombinovanjem izraza (2.3.1) i (2.3.2) dobijamo da je

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

Ovaj izraz povezuje provodljivost sa otpornošću uzorka, i kao i u prethodnom slučaju, merene vrednosti odgovaraju ekvivalentnim vrednostima paralelne veze dva otpora:

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

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

$$\frac{1}{\sigma_{\text{ekv}}} \frac{1}{S} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{1}{S_1}.$$

Rešavanjem ovog izraza po σ_1 dobijamo

$$\sigma_1 = \frac{S}{S_1} \sigma_{\text{ekv}}.$$

Za konkretan slučaj, odnos površina elektroda i uzorka je 4.

Pošto su provodljivost σ i faktor gubitaka ε'' u linearnoj vezi, korekcija za faktor gubitaka je

$$\varepsilon'' = \frac{S}{S_1} \varepsilon''_{\text{ekv}}.$$

Koristeći izraze za ε'_1 i ε''_1 , korekciju za tangens gubitaka dobijamo kao

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''_1}{\varepsilon'_1} = \frac{\varepsilon''_{\text{ekv}}}{\varepsilon'_{\text{ekv}} - \frac{S_2}{S}}.$$

2.3.2 Tehničke karakteristike uređaja

- primenjen napon: 1 V
- opseg frekvencije: od 0.003 Hz do 100 KHz
- opseg temperature: od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$
- tačnost faznog ugla na 1 kHz: 10^{-4} rad
- osetljivost $\text{tg } \delta$ na 1 KHz (na 10 sec): 10^{-4}
- osetljivost dielektrične konstante: 0.01
- opseg dielektrične konstante: od 1 do 10^5
- opseg faktora gubitaka: od 0 do 10^8
- opseg provodljivosti: od 10^{-5} do 10^{10} pS/cm
- greška merenja dimenzija uzorka: $1.0\text{ }\mu\text{m}$

Glava 3

Rezultati merenja

3.1 Dobijanje uzoraka

Za sintezu feritnih nanoprahova korišćeni su prekursori: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka) i Y_2O_3 (Rave Earth Production Ltd., Engleska).

Polazni rastvor za dobijanje željene kombinacije katjona, Zn^{2+} , Y^{3+} i Fe^{3+} dobijen je rastvaranjem potrebne količine Fe–nitrata, Zn–nitrata i Y–hlorida (dobijenog rastvaranjem Y_2O_3 u HCl) u destilovanoj vodi.

Dobijeni homogeni rastvor je usut, uz intenzivno mešanje, u prethodno pripremljen koncentrovan rastvor NH_4OH baze. Za formiranje nanočestica je korišćena temperatura od $80\text{ }^\circ\text{C}$ i vreme reakcije od 60 minuta.

Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, 24 h sušene na $120\text{ }^\circ\text{C}$ i po potrebi finalno kalcinisanе 1 h na $500\text{ }^\circ\text{C}$.

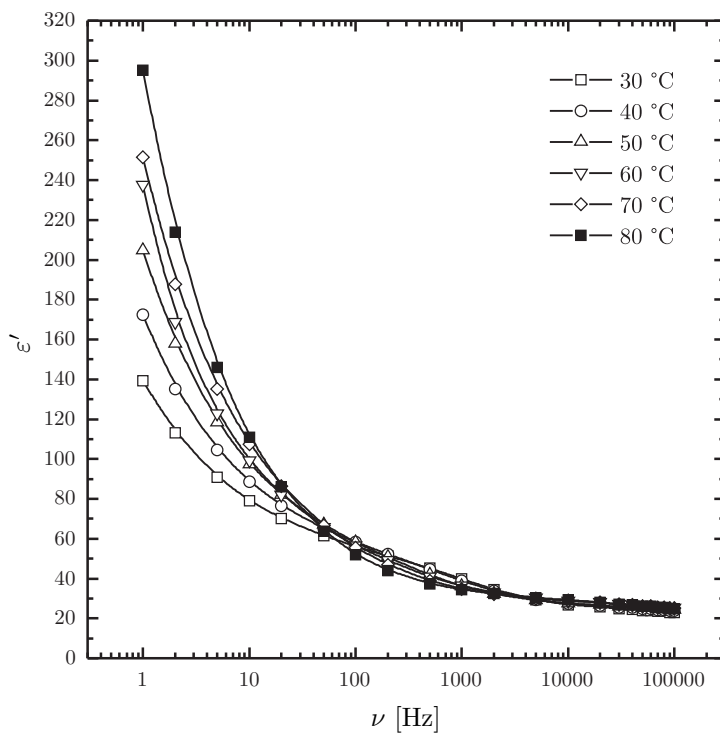
Za potrebe snimanja dielektričnih osobina sintetisan prah je presovan metodom jednoosnog presovanja, u kalupu prečnika 10 mm, pri pritisku od 500 MPa. Dobijeni uzorci u obliku tableta su sledeći:

- $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
- $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ odgrevan na $500\text{ }^\circ\text{C}$,
- $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$,
- $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$ odgrevan na $500\text{ }^\circ\text{C}$.

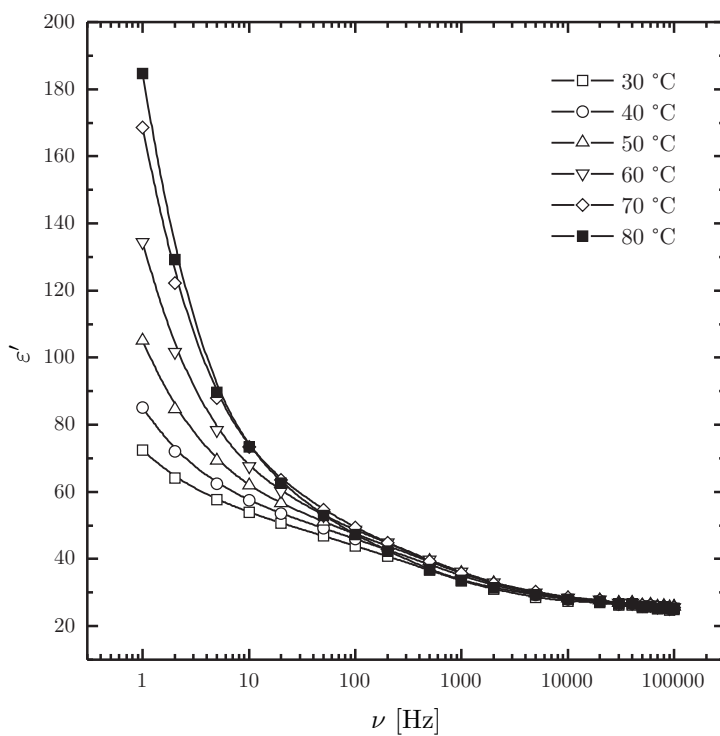
3.2 Analiza rezultata dielektričnih merenja

Snimanje dielektrične permitivnosti, tangensa gubitaka kao i provodljivosti, vršena su u temperaturnom intervalu od $30\text{ }^\circ\text{C}$ do $80\text{ }^\circ\text{C}$, pri frekventnom opsegu od 1 Hz do 100 kHz.

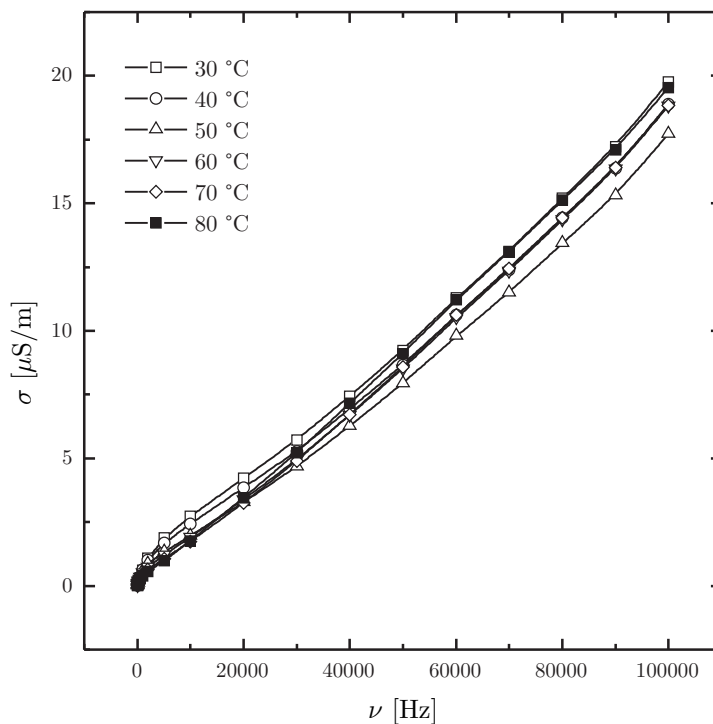
Merenja su rađena pomoću uređaja Du Pont DEA 2970.



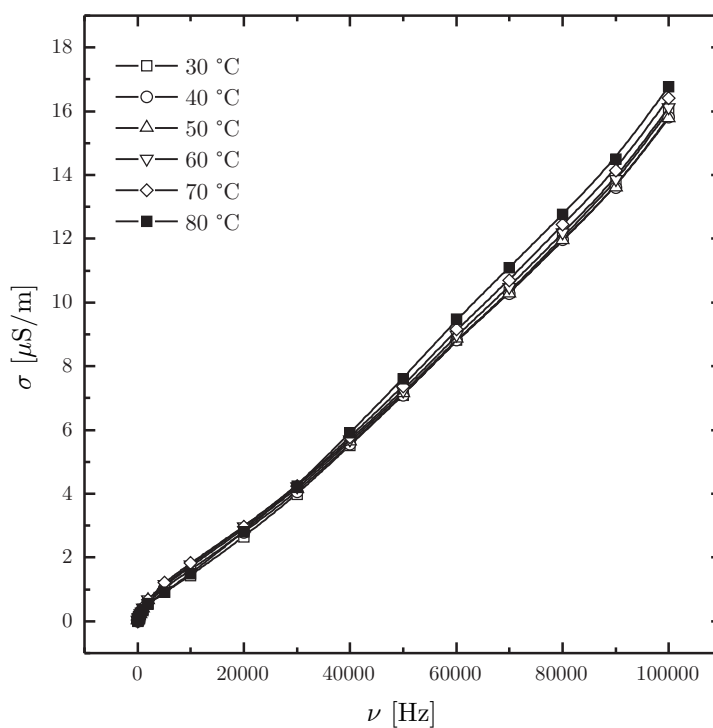
Slika 3.1: Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti neodgrevanog $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



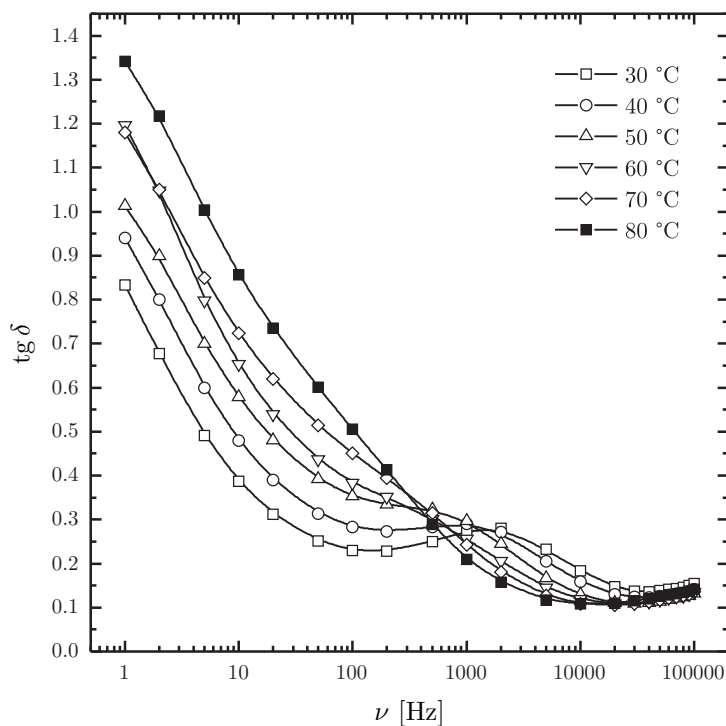
Slika 3.2: Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



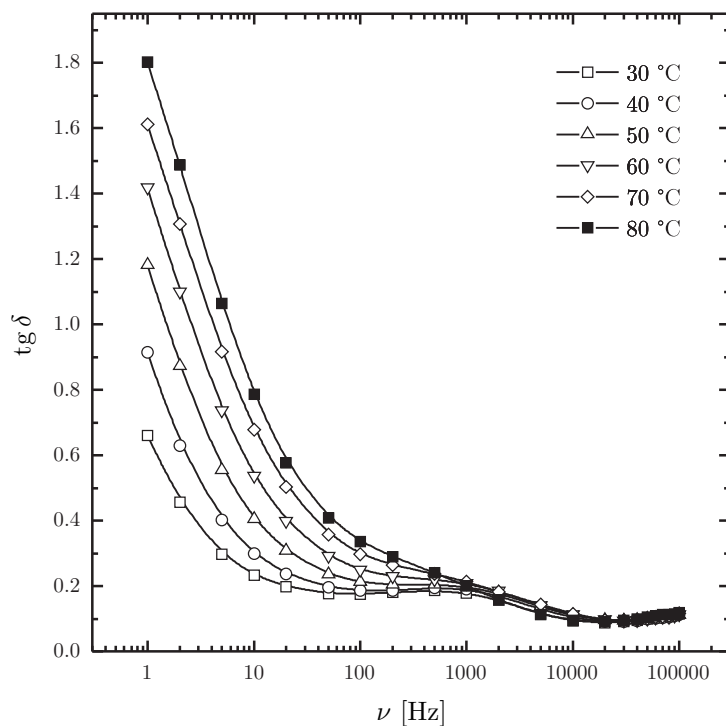
Slika 3.3: Frekventna zavisnost jonske provodljivosti neodgrevanog $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



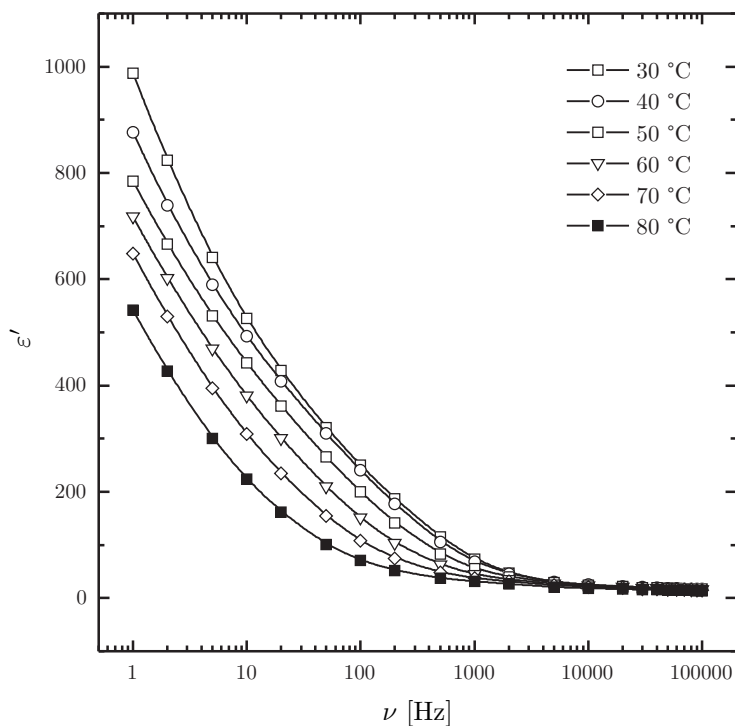
Slika 3.4: Frekventna zavisnost jonske provodljivosti neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



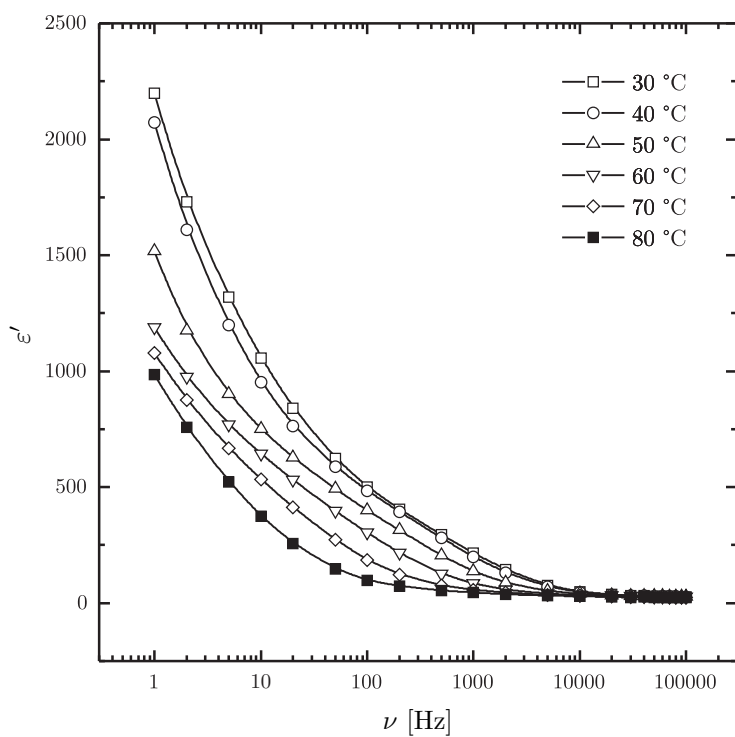
Slika 3.5: Frekventna zavisnost tangensa ugla gubitaka neodgrevanog $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



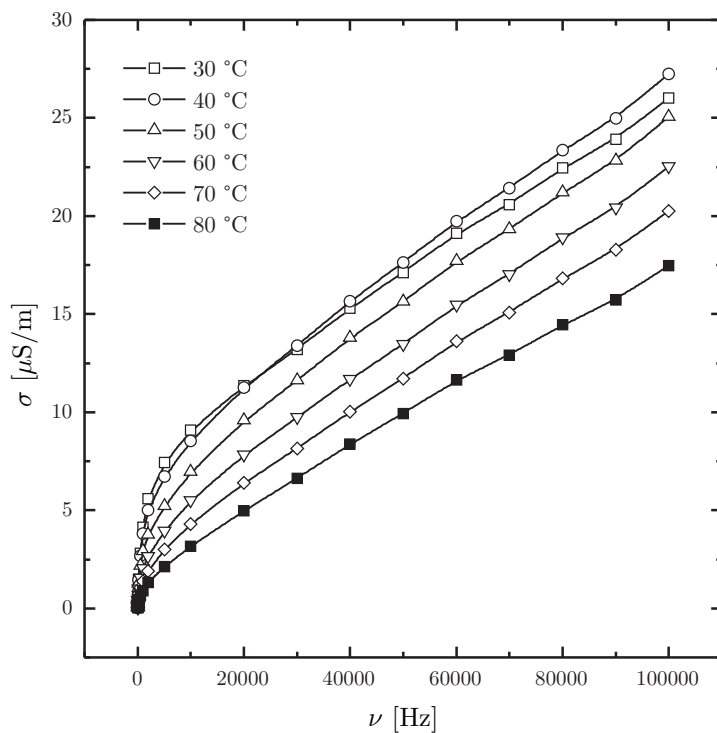
Slika 3.6: Frekventna zavisnost tangensa ugla gubitaka neodgrevanog $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



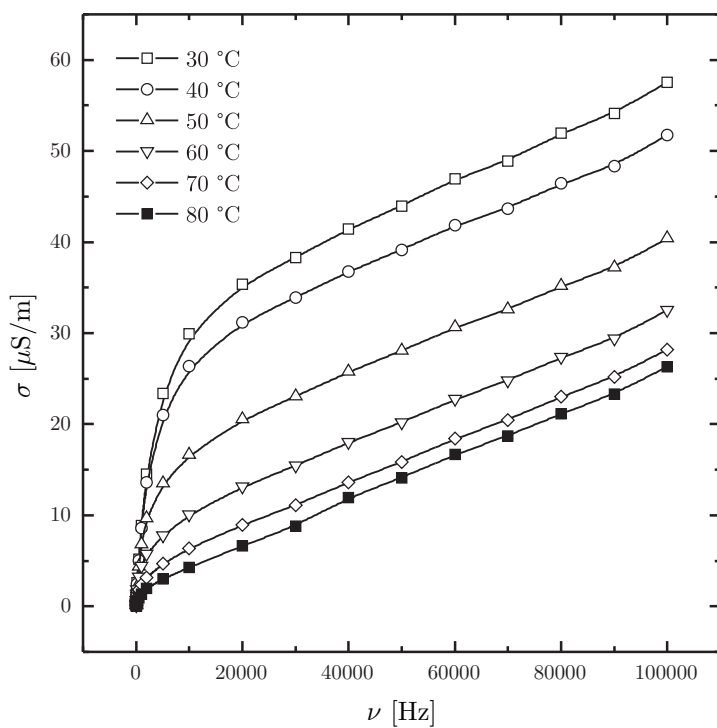
Slika 3.7: Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na 500 °C snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



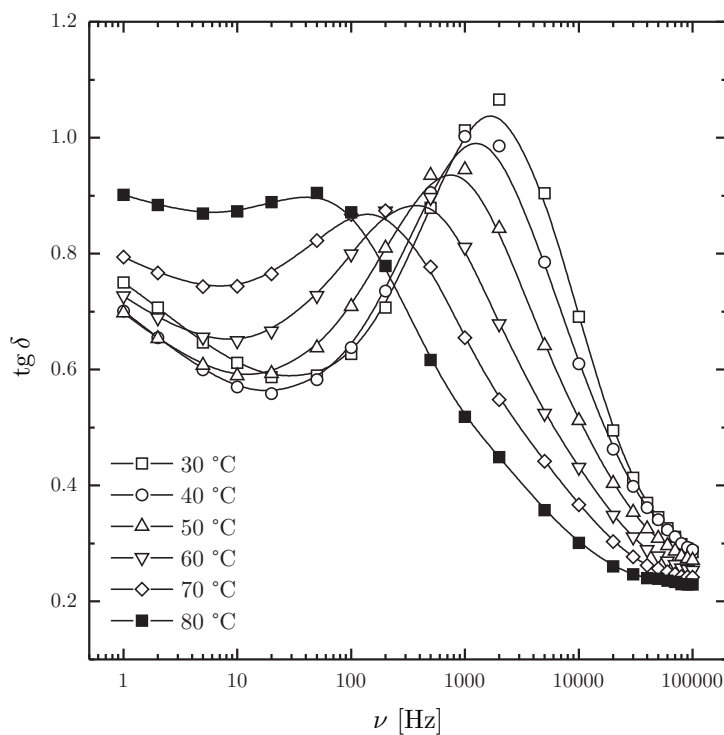
Slika 3.8: Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ odgrevanog na 500 °C snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



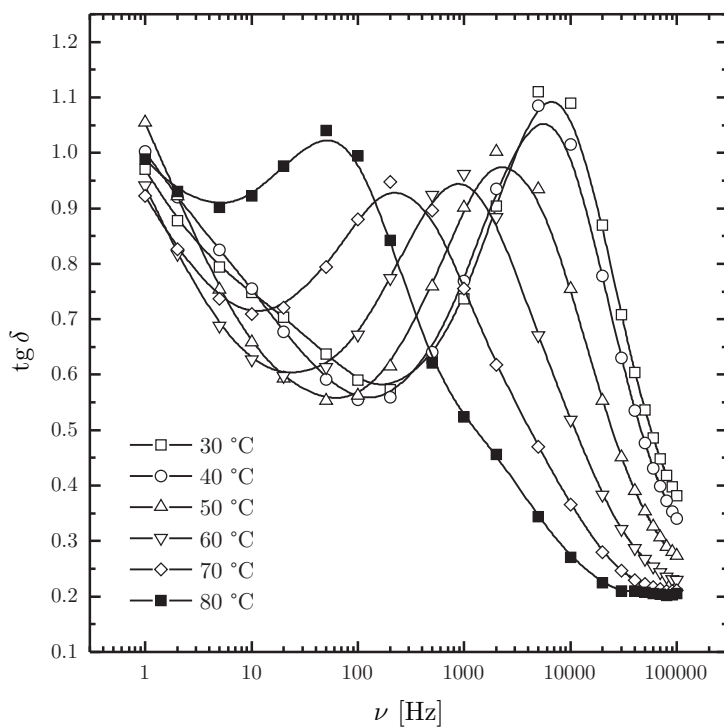
Slika 3.9: Frekventna zavisnost jonske provodljivosti $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$ odgrevanog na 500 °C snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



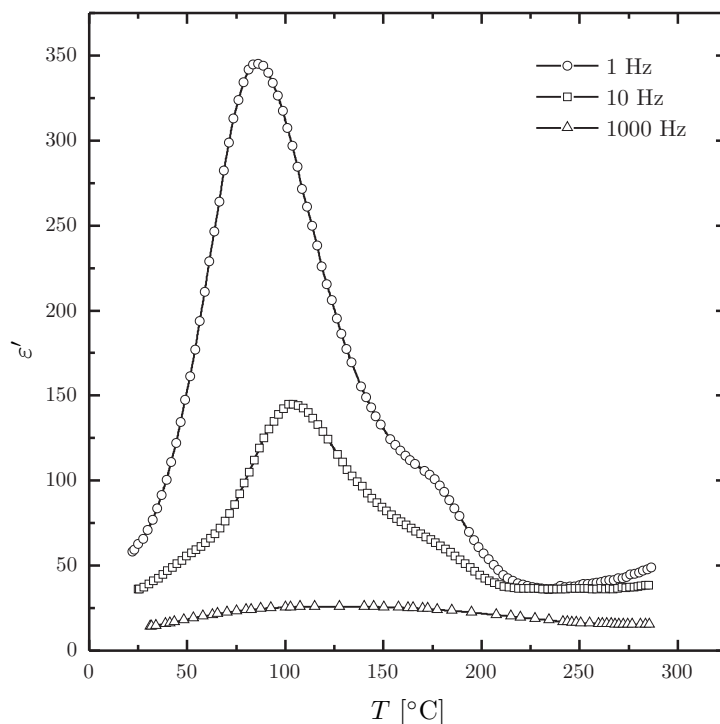
Slika 3.10: Frekventna zavisnost jonske provodljivosti $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ odgrevanog na 500 °C snimana na temperaturama od 30 °C do 80 °C.



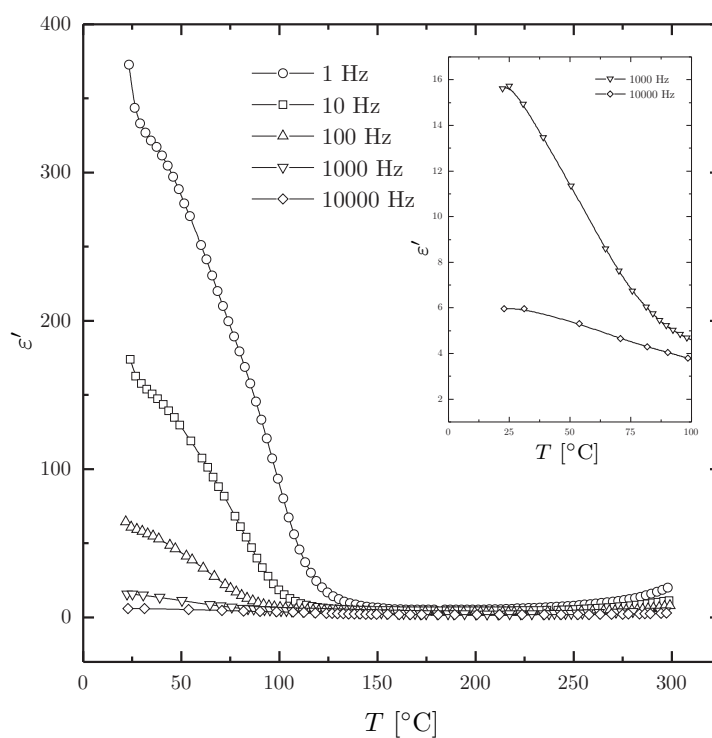
Slika 3.11: Frekventna zavisnost tangensa ugla gubitaka $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na $500\text{ }^{\circ}C$ snimana na temperaturama od $30\text{ }^{\circ}C$ do $80\text{ }^{\circ}C$.



Slika 3.12: Frekventna zavisnost tangensa ugla gubitaka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ odgrevanog na $500\text{ }^{\circ}C$ snimana na temperaturama od $30\text{ }^{\circ}C$ do $80\text{ }^{\circ}C$.



Slika 3.13: Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ za frekvencije $\nu = 1$ Hz, $\nu = 10$ Hz i $\nu = 1000$ Hz



Slika 3.14: Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na 500 °C za frekvencije od $\nu = 1$ Hz do $\nu = 10$ kHz

Dielektrična permitivnost kod neodgrevanih uzoraka

Sa slika 3.1 i 3.2, vidimo da kod neodgrevanih uzoraka dielektrična permitivnost opada sa porastom frekvencije, s tim da je na nižim temperaturama merenja trend opadanja blaži, dok sa povećanjem temperature ε' brže opada sa porastom frekvencije. Pri visokim učestalostima, od 1000 Hz do 100000 Hz, vrednost dielektrične konstante se zanemarljivo menja sa promenom temperature i frekvencije.

Ovakav rezultat merenja je očekivan i objašnjava se činjenicom da sa povećanjem frekvencije polarizabilnost datog materijala opada jer orijentacija nastalih dipola u materijalu ne može da prati promenu spoljašnjeg polja.

Takođe, možemo videti da dielektrična permitivnost uzoraka, na nižim frekvencijama (do 1000 Hz), raste sa porastom temperature. Porast temperature olakšava prenos naelektrisanja između katjona što rezultira povećanju vrednosti polarizabilnosti.

Provodljivost kod neodgrevanih uzoraka

Za oba neodgrevana uzorka provodljivost pokazuje praktično linearni rast sa porastom frekvencije, dok se neznatno menja sa promenom temperature (slike 3.3 i 3.4).

Naime, zbog karakteristične inverzne spinelne strukture ferita na sobnoj temperaturi, provodljivost ovih materijala se zasniva na preskočnom mehanizmu provođenja, odnosno prelaženju elektrona sa Fe^{2+} na Fe^{3+} jone u oktaedarskoj poziciji. Porastom frekvencije povećava se i broj preskočnih elektrona.

Koncentracija Fe^{2+} jona u oktaedarskim mestima je u suštini od presudnog značaja za mehanizam provođenja, tako da bi neodgrevani uzorak sa većim udeo m gvožđa trebao imati nešto veće vrednosti provodljivosti. Međutim, treba napomenuti da zbog male razlike u koncentraciji gvožđa kod ispitivanih uzoraka, dobijene vrednosti provodljivosti se neznatno razlikuju.

Tangens gubitaka kod neodgrevanih uzoraka

Ponašanje parametara koji karakteriše gubitke, odnosno tangensa gubitaka, u materijalu je takvo da pri porastu frekvencije on prvo opada.

U frekventnom regionu od 10^2 Hz do 10^3 Hz uočena je pojava blagog maksimuma, pri čemu za $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$ (zagrevan na 30°C i 40°C) položaj pika odgovara frekvenciji od oko 10^3 Hz (slika 3.5). Za isti uzorak ovaj položaj se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja.

Slično ponašanje tangensa gubitaka pokazuje i uzorak $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, gde je maksimum krive pozicioniran na frekvenciji od oko 10^3 Hz (slika 3.12).

Dobijeni rezultati su očekivani jer je na frekvenciji od 10^2 Hz dominantna međuslojna polarizacija.

Opadanje ε' i $\text{tg } \delta$ sa jedne strane i porast provodljivosti sa druge strane može se takođe objasniti Kopsovim modelom [10]. Prema ovom modelu feriti se mogu predstaviti kao da se sastoje od dva tipa sloja, od kojih jedan predstavlja samo zrno, a drugi sloj je granica zrna. Zrna predstavljaju provodan sloj sa niskom dielektričnom permitivnošću i njihov doprinos je značajan na visokim frekvencijama. Sa druge strane, granica zrna predstavlja slabo provodan sloj sa visokom dielektričnom konstantom, čiji se doprinos javlja na nižoj frekvenciji.

Na nižim frekvencijama, kada je otpornost visoka i kada je efekat granice zrna dominantan, više energije je potrebno za izmenu elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} jona lociranih

na granicama zrna i stoga je gubitak energije, odnosno tangens gubitaka visok, kao što je dobijeno u eksperimentu. Na visokim frekvencijama, kada je otpornost mala i kada je uticaj zrna dominantan, mala energija je potrebna za izmenu elektrona lociranih u zrnima, pa i gubitak energije odnosno tangens gubitaka ima malu vrednost. Stoga se može pretpostaviti da je mehanizam koji objašnjava ponašanje ovih ferita “tip dva sloja”.

Dielektrična permitivnost kod odgrevanih uzoraka

Kao što se i očekivalo, kod odgrevanih uzoraka ϵ' opada sa frekvencijom (slike 3.7 i 3.8) iz istog razloga kao i kod neodgrevanog materijala.

Ono što se takođe može uočiti je da sa porastom temperature zagrevanja tokom merenja, kod oba sinterovana uzorka dielektrična permitivnost opada.

Ovakav neočekivani trend se može objasniti ako razmatramo koncentraciju Fe^{2+} jona na oktaedarskim mestima. Naime, na sobnoj temperaturi oba jedinjenja su inverzni spineli, što znači da se u tetraedarskom položaju nalaze Fe^{3+} joni, dok su oktaedarska mesta zauzeta sa Zn^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} jonima. Itrijum se zbog svoje veličine ugrađuje na oktaedarsko mesto [11]. Prilikom sinterovanja uzoraka na $500\text{ }^\circ\text{C}$ moguće je preuređenje na taj način što će joni cinka zauzeti tetraedarska mesta a joni gvožđa oktaedarska mesta. Prilikom hlađenja takva konfiguracija je “zamrznuta”, što znači da ćemo na sobnoj temperaturi imati najveći udeo katjona Fe^{2+} u oktaedru. Ovo će za posledicu imati da je permitivnost na najnižoj temperaturi merenja najveća. Sa povećavanjem temperature dolazi do migracije jona cinka iz tetraedarskih u oktaedarske položaje, čime se koncentracija gvožđa na oktaedarskim položajima smanjuje, što dovodi do smanjenja permitivnosti.

Provodljivost kod odgrevanih uzoraka

Sa slike 3.9 i 3.10 vidimo da se provodljivost sa povećanjem frekvencije povećava, a sa povećanjem temperature opada. Ovo se može objasniti istim mehanizmom koji objašnjava ponašanje permitivnosti odgrevanih uzoraka. Takođe je provodljivost $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dva puta veća od provodljivosti $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$.

Tangens gubitaka kod odgrevanih uzoraka

Kod odgrevanih uzoraka tangens gubitaka pokazuje maksimum koji se sa porastom temperature pomera ka nižim frekvencijama (slike 3.11 i 3.12). Na višoj temperaturi merenja termičko kretanje je izraženije, pa se pik javlja na nižoj frekvenciji. Frekvencije na kojima se nalaze maksimumi tangensa gubitaka odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju.

Zavisnost dielektrične permitivnosti od veličine zrna

U ponašanju ispitanih električnih osobina neodgrevanog i odgrevanog uzorka veličina zrna nema značajnu ulogu, pošto je promena mala. Razlika između veličine zrna kod odgrevanog i neodgrevanog uzorka $\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ je svega 11 \AA , a kod $\text{Y}_{0.15}\text{ZnFe}_{1.85}\text{O}_4$ ova razlika iznosi oko 40 \AA . Ona može odigrati ulogu kod međuslojne polarizacije zbog promene dodirne površine.

Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti kod neodgrevanog uzorka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$

Prilikom snimanja temperaturne zavisnosti dielektrične permitivnosti za neodgrevani uzorak $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, pri konstantnoj frekvenciji uočeni su pikovi, čiji se intenziteti smanjuju i pomeraju ka višoj temperaturi sa povećanjem frekvencije (slika 3.13).

Naime, sa porastom temperature smanjuje se “viskoznost” skupa dipola u uzorku, čime im se povećava sposobnost orijentisanja pod dejstvom spoljašnjeg polja. Međutim, sa daljim porastom temperature toplotno haotično kretanje dipola otežava mogućnost njihove orijentacije što dovodi do smanjenja permitivnosti.

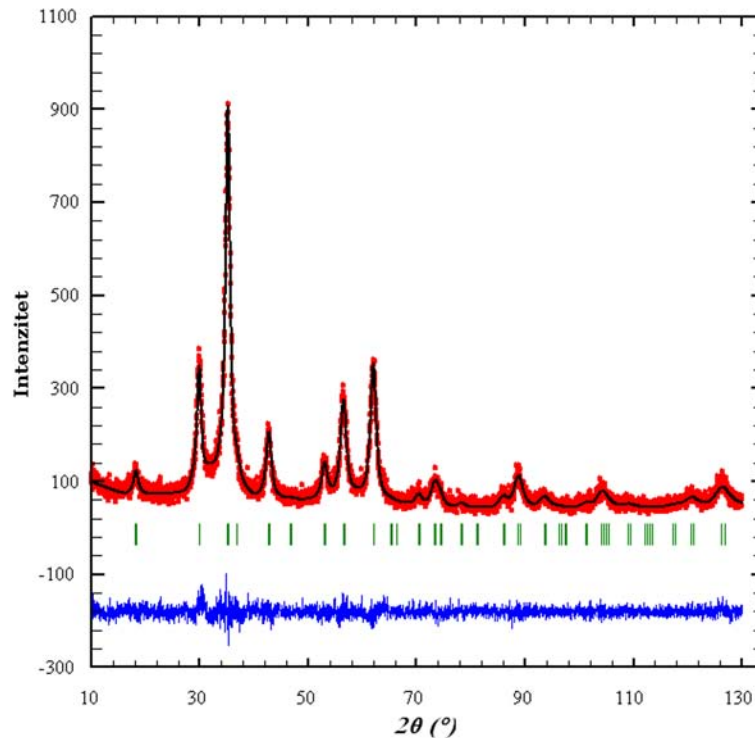
Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti kod odgrevanog uzorka $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$

Kod odgrevanog uzorka $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ zapaženo je isto ponašanje, ali zbog tehničkih nemogućnosti merenja na temperaturama ispod sobne (21 °C), snimljen je samo desni deo pika (slika 3.14).

3.3 Analiza podataka dobijenih difrakcijom X-zraka

Za dobijanje difrakcionih podataka korišćen je PHILIPS PW1710 automatski difraktometar za praškaste uzorke. Difraktometar je opremljen bakarnom cevi, grafitnim monohromatorom i proporcionalnim brojačem sa ksenonskim punjenjem. Kalibracija difraktometra je izvršena uzorkom silicijuma, kao standardom.

Snimanje je rađeno za uglove 2θ od 10° do 130° , sa korakom od 0.03° 2θ . Vreme zadržavanja po koraku iznosilo je 20.7 sekundi.



Slika 3.15: Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije

Difraktogram odgrevanog i neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, analiziran je pomoću Full-Prof kompjuterskog programa koji u osnovi koristi Ritveldovu analizu utučnjavanja strukture praha.

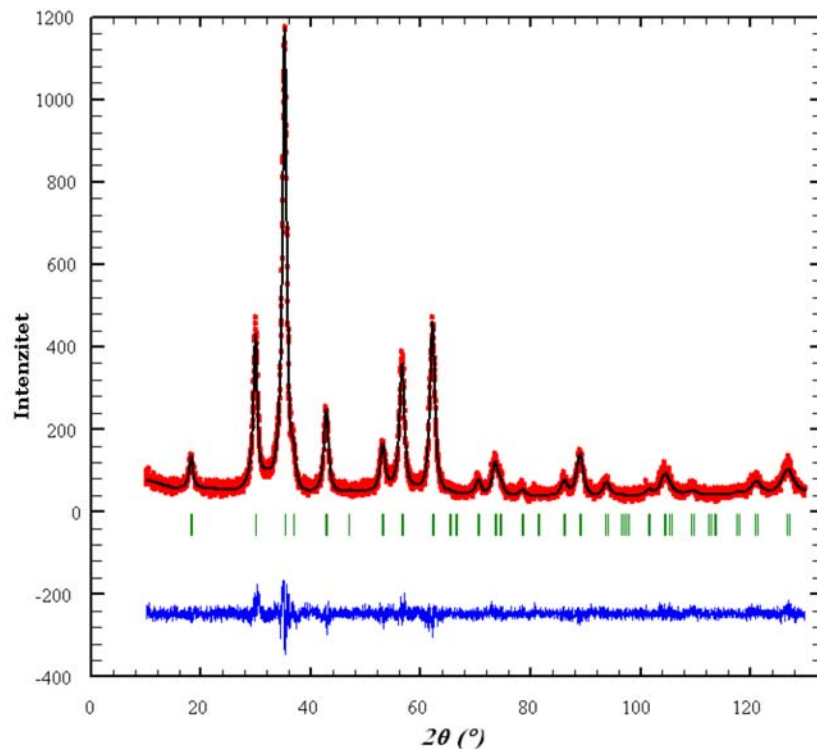
Da bi uračunali doprinos instrumentalnog širenje difrakcionih linija, dobijeni eksperimentalni podaci difraktogramskog snimka standarda BaF_2 su fitovani konvolucijom TCH-pV funkcije. Preko integralne širine normirane pseudo-Fojtove funkcije dobijamo podatke o veličini kristalita i mikronaprezanja kao:

$$\text{vidljiva veličina } [\text{Å}] = 1/(\beta_{\text{size}}),$$

$$\text{maksimalno naprezanje } (\times 10000) = 1/2(\beta_{\text{strain}}) \cdot d_{hkl}.$$

Veličine β_{size} i β_{strain} se dobijaju preko parametara veličine kristalita sadržanih u tzv. FWHM¹ parametrima.

¹Full width at half maximum—puna širina na polovini maksimuma intenziteta.



Slika 3.16: Poređenje merenih (kružići) i računatih (puna linija) intenziteta difrakcije kod $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ odgrevanog na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Vertikalne linije su mesta izračunatih maksimuma difrakcionih linija. Donja kriva predstavlja razliku izmerenih i izračunatih intenziteta difrakcije

Standardna greška koja se pojavljuje u usrednjenoj veličini kristalita i naprezanja je računata u različitim pravcima recipročne rešetke. Treba napomenuti da je to mera anizotropije, a ne izračunata greška.

Za neodgrevan uzorak $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, primenom ove analize dobijeni su sledeći rezultati:

- utaćnjeni parametar ćelije iznosi $a = b = c = 8.4615(3)\text{ \AA}$,
- utaćnjena srednja vrednost vidljive veličine zrna iznosi $65(5)\text{ \AA}$,
- utaćnjena srednja vrednost mikronaprezanja iznosi $4.54(2) \cdot 10^{-3}$
- faktor dobrote fita χ^2 iznosi 1.17

Kod odgrevanog uzorka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, rezultati su sledeći:

- utaćnjeni parametar ćelije iznosi $a = b = c = 8.4466(5)\text{ \AA}$,
- utaćnjena srednja vrednost vidljive veličine zrna iznosi $76(2)\text{ \AA}$,
- utaćnjena srednja vrednost mikronaprezanja iznosi $2.76(17) \cdot 10^{-3}$,
- faktor dobrote fita χ^2 iznosi 1.13

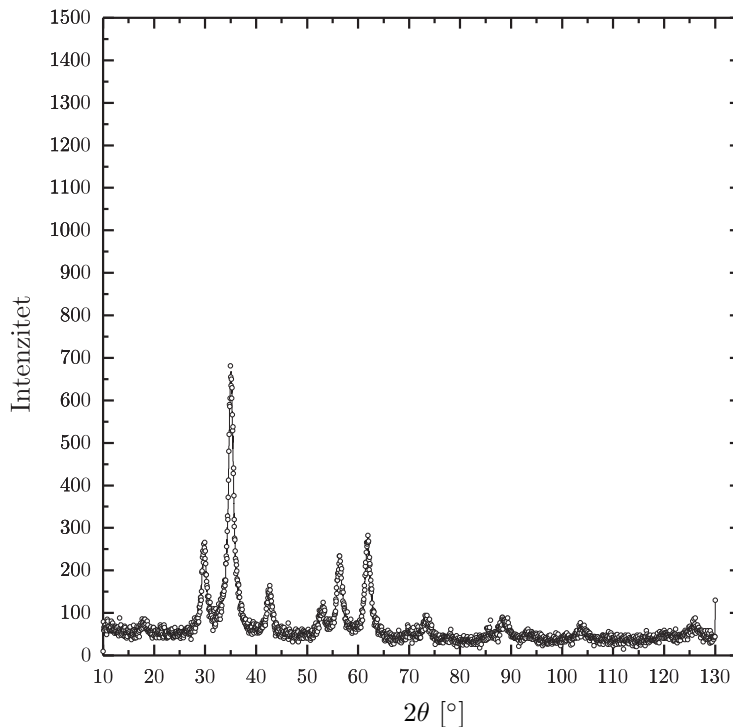
Grafičko određivanje parametara strukture

Određivanje veličine kristalita vršeno je preko Šererove formule $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$. Talasna dužina korišćenog zračenja je $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, a faktor K je jednak jedinici za kubnu strukturu. Širina difrakcione linije β određivana je na polovini visine pika, čiji je intenzitet prethodno oduzet od visine bazne linije, pri čemu nije uzeto u obzir širenje linije usled instrumentalnih faktora i mikronaprezanja.

Izračunavanje međuravanskog rastojanja rađeno je preko Bragove¹ formule $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ dok je parametar ćelije dobijen iz zakona ekstinkcije:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.3.1)$$

pri čemu su za sve računute veličine određene i otežane srednje vrednosti [12].

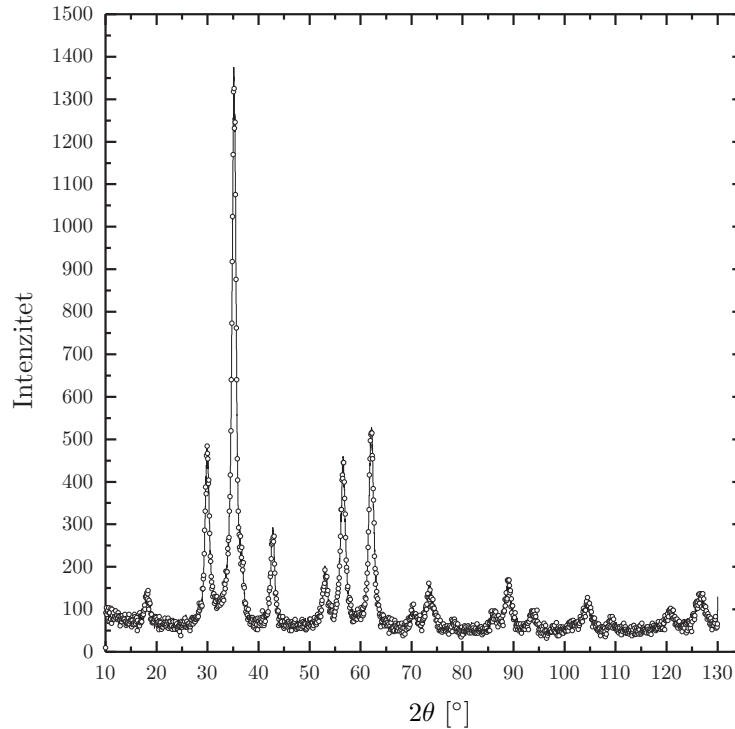


Slika 3.17: Mereni intenziteti difrakcije kod neodrevedanog $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$.

Tabela 3.1: Proračun parametra strukture i mikrostrukture za neodrevedani uzorak $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$

hkl	2θ [°]	$\cos \theta$	β [rad]	D_{hkl} [Å]	e_{hkl}	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	29.88(3)	0.9662	0.0142(7)	113(7)	0.0133(7)	2.9884(6)	8.452(16)
311	35.04(3)	0.9536	0.0114(7)	141(34)	0.0091(6)	2.5589(4)	8.487(13)
400	42.50(3)	0.9319	0.0177(7)	93(5)	0.0114(4)	2.1253(2)	8.501(11)
333	56.35(3)	0.8815	0.0173(7)	101(4)	0.0081(3)	1.6316(15)	8.478(8)
440	61.88(3)	0.8577	0.0142(7)	127(6)	0.0059(3)	1.4984(12)	8.476(7)

¹William Henry Bragg, William Lawrence Bragg



Slika 3.18: Mereni intenziteti difrakcije kod $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na $500^\circ C$

Tabela 3.2: Proračun parametra strukture i mikrostrukture za odgrevani uzorak $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$

hkl	2θ [°]	$\cos\theta$	β [rad]	D_{hkl} [Å]	e_{hkl}	d_{hkl} [Å]	a [Å]
220	29.878(3)	0.9662	0.0111(7)	144(9)	0.0104(6)	2.9884(6)	8.452(16)
311	35.101(3)	0.9535	0.0084(7)	193(16)	0.0067(6)	2.5547(4)	8.473(13)
400	42.758(3)	0.9312	0.0129(7)	128(7)	0.0082(4)	2.1133(2)	8.453(11)
333	56.552(3)	0.8807	0.0115(7)	152(9)	0.0053(3)	1.6262(15)	8.450(8)
440	62.129(3)	0.8566	0.0111(7)	163(10)	0.0046(3)	1.4929(12)	8.445(7)

Za neodgrevan uzorak $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$, dobijeni su sledeći rezultati:

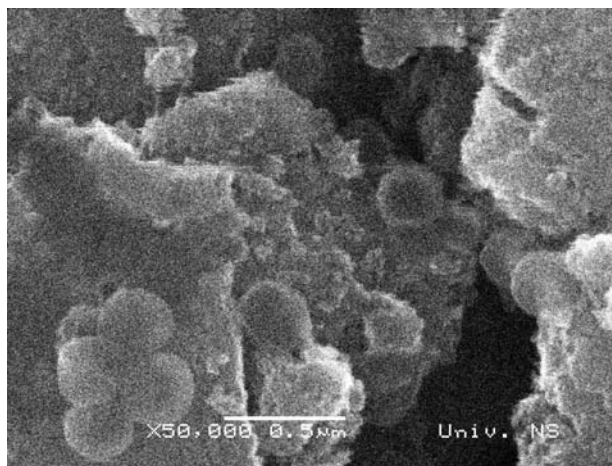
- srednja vrednost parametra ćelije iznosi $a = 8.480(5)$ Å,
- srednja vrednost vidljive veličine zrna $D = 105(6)$ Å,
- srednja vrednost mikronaprezanja iznosi $e = 0.0082(11)$

Kod odgrevanog uzorka $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$, rezultati su sledeći:

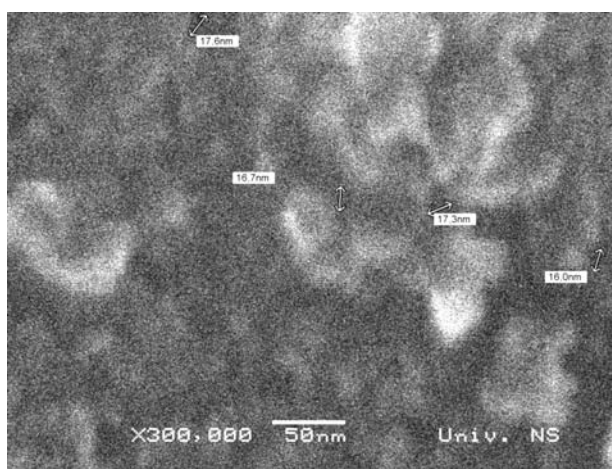
- srednja vrednost parametra ćelije iznosi $a = 8.451(4)$ Å,
- srednja vrednost vidljive veličine zrna $D = 147(9)$ Å,
- srednja vrednost mikronaprezanja iznosi $e = 0.0060(8)$

3.4 Snimci dobijeni elektronskim mikroskopom

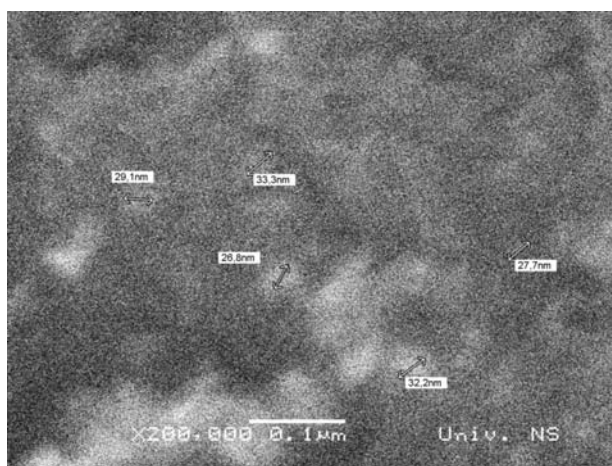
Za snimanje je korišćen skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM 6460LV. Dobijeni snimci, prikazani na slikama od 3.19 do 3.23 potvrđuju nanočestičnu strukturu ispitivanih uzoraka. Usled tehničkih nemogućnosti dobijene vrednosti vidljive veličine zrna su veće od vrednosti dobijenih analizom difraktograma ispitivanih uzoraka.



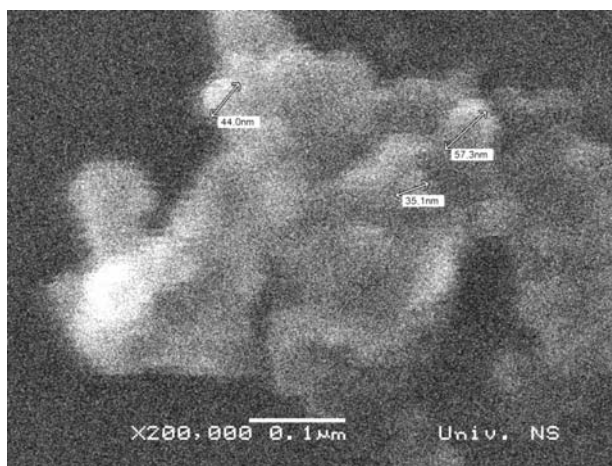
Slika 3.19: SEM snimak neodgrevanog $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$



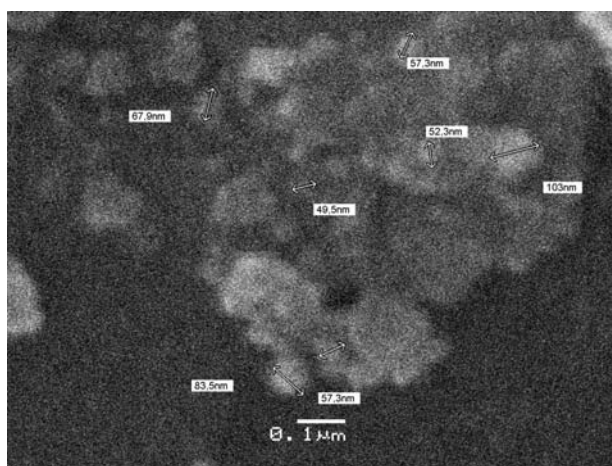
Slika 3.20: SEM snimak neodgrevanog $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$



Slika 3.21: SEM snimak neodgrevanog $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$



Slika 3.22: SEM snimak $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na 500 °C



Slika 3.23: SEM snimak $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ odgrevanog na 500 °C

Glava 4

Zaključak

U ovom radu date su električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom: $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$, neodgrevanog i $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ odgrevanog na $500\text{ }^\circ\text{C}$, kao i $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$, neodgrevanog i $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ odgrevanog na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci su dobijeni metodom formiranja nanočestica iz tečne faze.

Ispitivani uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa spinelnom strukturom, što je i potvrđeno rendgenostrukturalnom analizom. Nanostruktura je potvrđena i korišćenjem tehnike skenirajuće elektronske mikroskopije (veličine zrna kod uzorka $Y_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$ iznose 6.5 nm , kod neodgrevanog i 7.2 nm kod odgrevanog, a kod uzorka $Y_{0.15}ZnFe_{1.85}O_4$ iznose 10.5 nm kod neodgrevanog i 14.7 nm kod odgrevanog).

Ponašanje dielektrične permitivnosti u frekventnom regionu od 1 Hz do 100000 Hz , kod neodgrevanih uzoraka može se objasniti mehanizmom međuslojne polarizacije odnosno "tipom dva sloja". Provodljivost neodgrevanih uzoraka pokazuje linearni rast sa porastom frekvencije i neznatno se menja sa porastom temperature.

Dielektrična permitivnost odgrevanih uzoraka takođe opada sa porastom frekvencije primenjenog polja, međutim porast temperature zagrevanja prilikom merenja (od $30\text{ }^\circ\text{C}$ do $80\text{ }^\circ\text{C}$) za posledicu ima neočekivano smanjenje vrednosti ovog parametra. Dobijeni rezultati mogu se objasniti kao posledica povećane koncentracije katjona Fe^{2+} na oktaedarskim pozicijama pri sobnoj temperaturi.

Literatura

- [1] Michael J. Pitkethly. Nanoparticles as building blocks. *nanotoday*, dec:36–42, 2003.
- [2] Vladimir V. Srdić. *Procesiranje novih keramičkih materijala*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.
- [3] Dejan Raković. *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*. Akadem-ska misao, Beograd, 2000.
- [4] Wikipedia. Permittivity — Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2007. [Online; acces-sed 18-January-2007].
- [5] Živojin A. Spasojević, Zoran V. Popović. *Elektrotehnički i elektronski materijali*. Naučna knjiga, Beograd, 1979.
- [6] Charles Kittel. *Uvod u fiziku čvrstog stanja*. Savremena administracija, Beograd, 1970.
- [7] Ljiljana Karanović. *Primenjena kristalografija*. Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- [8] Ž. N. Cvejić, S. Rakić, Č. Jovalekić, A. Kremenović, B. Antić, A. Kapor. Sinteza i mikrostrukturni parametri nanočestičnog Fe_3O_4 . *Kongres fizičara Srbije i Crne Gore*, Petrovac na Moru, 2004.
- [9] JEOL. *A Guide to Scanning Microscope Observation*, 2000.
- [10] C. G. Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semi-conductors at audiofrequencies. *Phys. Rev.*, 83(1):121–124, Jul 1951.
- [11] Z. Cvejic, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, C. Jovalekic, P. Colomban. Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations. *Solid State Sciences*, 8:908–915, 2006.
- [12] Jaroslav Slivka, Mira Terzić. *Obrada rezultata fizičkih eksperimenata*. Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1995.
- [13] S. S. Ata-Allah, M. K. Fayek. Dielectric Relaxation in Mixed Spinel Ferrites $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$. *Physica Status Solidi Applied Research*, 175:725–733, 1999.
- [14] N. Ponpandian, P. Balaya, A. Narayanasamy. Electrical Conductivity and Dielectric Behaviour of Nanocrystalline NiFe_2O_4 Spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(12):3221–3237, 2002.

-
- [15] Harold P. Klug, Leroy E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 1954.

Kratka biografija



Rođena 14. 12. 1976. u Sremskoj Mitrovici gde je završila osnovnu školu "Boško Palkovljević-Pinki", a zatim gimnaziju "Ivo Lola-Ribar". Prirodno-matematički fakultet, odsek za fiziku, smer diplomirani fizičar upisala 1995.

Novi Sad, 19.02.2007.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Diplomski rad

VR

Autor:

Biljana Ridički

AU

Mentor:

Dr Srđan Rakić

MN

Naslov rada:

Električne osobine $ZnFe_2O_4$ dopiranog itrijumom

NR

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2007

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

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

MA

Fizički opis rada:

4 / 41 / 11 / 35 / 2

FO

Naučna oblast:

Fizika

NO

Naučna disciplina:

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

Nanočestice, spinel, električne osobine

PO

UDK

Čuva se:

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

nema

VN

Izvod:

IZ

Datum prihvatanja teme od NN

veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Dr Agneš Kapor, redovan profesor, PMF u Novom Sadu

član:

Dr Vladimir Srđić, redovan profesor, Tehnološki fakultet u Novom Sadu

član:

Dr Srđan Rakić, docent, PMF u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

Final paper

CC

Author:

Biljana Ridički

AU

Mentor/comentor:

Dr Srđan Rakić

MN

Title:

Electrical Properties of Yttrium-doped ZnFe₂O₄

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2007

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

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

PP

Physical description:

4 / 41 / 11 / 35 / 2

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Experimental condensed matter physics

SD

Subject/ Key words:

Nanoparticles, spinel, electrical properties

SKW

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note:

none

N

Abstract:

AB

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

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

Member:

Dr Vladimir Srđić, full professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member:

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