



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



**Dejan Mrkovački**

# **Uticaj veličine kristalita na neke električne osobine nanokristalnog cink-ferita $ZnFe_2O_4$**

**-Diplomski rad-**

**Mentor: Dr. Srđan Rakić**

Novi Sad, 2007.

## Predgovor

Cilj ovog rada je ispitivanje električnih osobina nanokristalnog cink-ferita  $ZnFeO_4$  sintetizovanog sol-gel metodom. Najpre je izvršena karakterizacija novosintetizovanog praha kako bi se potvrdila njegova spinelna struktura i nanočestični karakter. Iz difraktograma praha je preko Šererove formule određena veličina kristalita.

U prvom delu rada razmatraju se ukratko struktura spinela i teorijske postavke električnih osobina i rendgenostrukturne analize.

Drugi deo rada je posvećen sintezi uzorka i njegovoj karakterizaciji pomoću rendgenskog zračenja.

Treći deo je i najobimniji i on se bavi električnim osobinama zink-ferita. Dielektrične osobine su snimane na sobnim i povišenim temperaturama.

Diplomski rad je rezultat saradnje Katedre za inžinjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu i Katedre za opštu fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, a finansiran je od strane Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije u okviru Projekta br. 142059.

## Sadržaj

<b>Uvod</b>	<b>4</b>
<b>1. Osnovne karakteristike</b>	<b>5</b>
1.1. Struktura ferita . . . . .	5
1.1.1. Raspored atoma u elementarnoj čeliji . . . . .	5
1.1.2. Raspored katjona $\text{Me}^{2+}$ , $\text{Me}^{3+}$ . . . . .	6
1.1.3. Faktori koji utiču na raspodelu katjona . . . . .	6
1.2. Električne osobine . . . . .	7
1.2.1. Frekventna zavisnost permitivnosti. . . . .	7
1.2.2. Faktor gubitaka . . . . .	9
1.3. Difrakcija na prahu . . . . .	11
1.3.1. Difraktometar za prah . . . . .	11
1.3.2. Indeksiranje pikova . . . . .	14
1.3.3. Intenzitet pikova . . . . .	18
1.3.4. Određivanje širine pikova i veličine kristalita . . . . .	21
<b>2. Veličina kristalita</b>	<b>23</b>
2.1. Sinteza uzoraka . . . . .	23
2.2. Rendgenostrukturna ispitivanja . . . . .	23
2.2.1. Sintetisani uzorak bez odgrevanja . . . . .	24
2.2.2. Uzorak odgrevan na $400^{\circ}\text{C}$ . . . . .	26
2.2.3. Uzorak odgrevan na $500^{\circ}\text{C}$ . . . . .	28
<b>3. Ispitivanje električnih osobina</b>	<b>30</b>
3.1. Merni uređaj . . . . .	30
3.2. Korekcija za realne uzorke . . . . .	33
3.3. Rezultati merenja . . . . .	34
3.3.1. Merenje nekih električnih osobina za različite pritiske presovanja . . . . .	35
3.3.2. Snimanje temperaturne zavisnosti nekih električnih veličina . . . . .	38
<b>4. Zaključak</b>	<b>44</b>

## Uvod

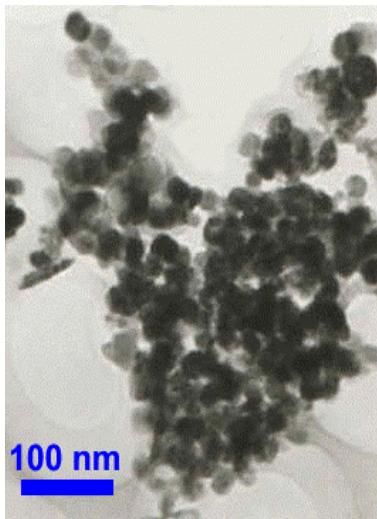
Feriti predstavljaju oksidne spinele opšte formule  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , gde je  $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg}$  ili odgovarajuće kombinacije. Cink-ferit spada u podgrupu franklinit (naziv je dobio po Franklinovom Univerzitetu, NJ, u blizini kojeg je otkriven ovaj mineral). Pored cink-ferita u frankilinit spadaju minerali tipa  $(\text{Zn, Fe, Mn})(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$ .

Zanimljive električne i magnetne osobine ove klase materijala pobuđuju interes za njihovo istraživanje, kako bi se realizovale i praktične primene. Zbog svog poluprovodničkog karaktera i dobrih ferimagnetskih osobina, potencijalna primena elektrotehničkih i elektronskih komponenata na bazi ovih jedinjenja je u oblastima viših frekvencija, senzorskoj tehnici, novim hemijskim izvorima električne energije...

Vrlo je značajna činjenica da se gore pomenute osobine značajno razlikuju kod nanokristalnih materijala u poređenju sa voluminoznim (bulk) materijalima. Na slikama dole su prikazani voluminozni materijal i nanokristalni materijal. Bulk kristal ima oktaedarski habitus, crne je boje, tvrdoća je 6, a poseduje zanemarljive magnetne osobine (antiferomagnetički do 10K). Nanočestični materijali su ferimagnetički u širokom opsegu temperaturu.



Voluminozni materijal



Nanočestični materijal

# 1. OSNOVNE KARAKTERISTIKE

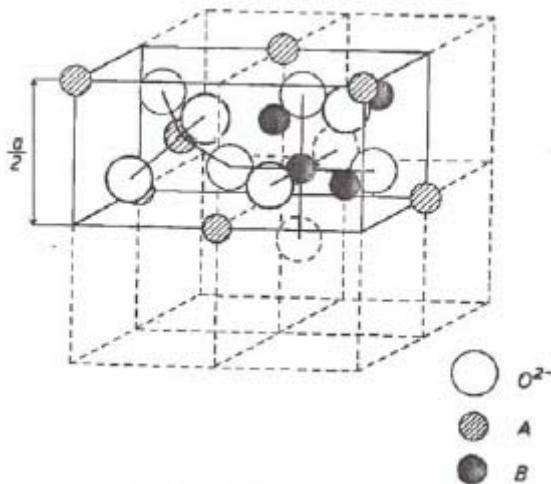
## 1.1. Struktura ferita

### 1.1.1. Raspored atoma u elementarnoj ćeliji

Osnovna formula jedinjenja sa spinelnom strukturom je  $AB_2X_4$ , a broj molekula u jediničnoj ćeliji je 8. Spinelna struktura se može opisati kao gusto kubično pakovanje anjona u kojem katjoni zauzimaju oktaedarske i tetraedarske šupljine. Jedinična ćelija sadrži 32 anjona koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine, od kojih je katjonima popunjeno 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih.

U kristalnoj rešetki spinelne strukture (kubični sistem, prostorna grupa Fd-3m) katjoni su raspoređeni u specijalnim 8a i 16d položajima, a anjoni u specijalnim 32e položajima:

- 8(a) (000; 3/4 1/4 3/4);
- 16(d) (5/8 5/8 5/8; 3/8 7/8 1/8; 7/8 1/8 3/8; 1/8 3/8 7/8);
- 32(e) ( $uuu$ ;  $1/4-u$   $1/4-u$   $1/4+u$ ;  $3/4-u$   $3/4+u$   $1/4+u$ ;  $1/2+u$   $-u$   $1/2-u$ ;  $-u1/2-u$   $1/2+u$ ;  $1/2-u$   $1/2+u$   $-u$ ;  $3/4+u$   $1/4+u$   $3/4-u$ ;  $1/4+u$   $3/4-u$   $3/4+u$ ).



Tetraedarski katjonski položaji su označeni sa A, a oktaedarski sa B, kao što je prikazano na slici 1.1. Jedinična ćelija, dimenzije  $a$ , može se predstaviti sa dve različite grupe oktanata sa ivicama  $1/2a$ . Isti oktanti imaju zajedničku ivicu, a različiti su spojeni zajedničkom stranom.

Slika 1.1: Spinelna struktura

Za idealnu spinelnu strukturu parametar položaja kiseonika  $u$  u elementarnoj ćeliji kristala ima vrednost  $3/8$ . Kao posledica zapremski većeg slobodnog prostora oko položaja A i manjih šupljina oko položaja B, joni kiseonika se pomeraju od idealnih položaja u pravcu [1 1 1] od najbližih tetraedarskih jona, tako da je  $u > 3/8$ .

Svaki anjon je u spinelnoj strukturi okružen sa jednim A i tri B katjona. Katjoni u A položaju okruženi su sa  $4O^{2-}$  jona na rastojanju  $\approx 1,9\text{\AA}$ , dok su katjoni u B položajima okruženi sa  $6O^{2-}$  jona koji su udaljeni oko  $2,1\text{\AA}$ . Za male devijacije od idealne rešetke, dužine katjon-anjon veza su:  $d(A-X) = a(u-1/4)\sqrt{3}$  i  $d(B-X) = a(5/8-u)$ . Ugao ABX je oko  $125^\circ$ , a ugao BXB oko  $90^\circ$ .

### **1.1.2. Raspored katjona $\text{Me}^{2+}$ , $\text{Me}^{3+}$**

Katjonska raspodela u jedinjenjima sa spinelnom strukturom odnosi se na raspodelu katjona u tetraedarskim (A) i oktaedarskim (B) položajima. Spinel,  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$  je sa normalnom katjonskom raspodelom ukoliko svi A joni zauzimaju tetraedarske, a svi B joni oktaedarske položaje (normalni spineli). Drugi tip raspodele u spinelima nazvan je inverzna: jedna polovina katjona B je u tetraedarskim položajima, druga polovina je raspoređena zajedno sa katjonima A u oktaedarskim položajima (inverzni spineli).

Opšta formula inverznih spinela je  $\text{B}^{3+}[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ . Da li će nastati normalni ili inverzni spinel ili neki prelazni tip između ova dva zavisi od jona koji ga igraju. Primeri inverznih spinela su magnezioferit  $\text{Fe}^{3+}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+})\text{O}_4^{2-}$  i magnetit  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{O}_4^{2-}$ . Zavisno od toga koji tip spinela nastaje i koji katjoni ga izgrađuju, menjaće se i vrednost parametara rešetke.

Mnogo je primera u kojima je raspodela između normalne i inverzne (mešoviti spineli). Uopšte, hemijska formula spinela može se napisati u obliku  $[\text{A}_{1-\delta}\text{B}_\delta][\text{A}_\delta\text{B}_{2-\delta}]\text{O}_4$ , gde su katjoni u oktaedarskim položajima u zagradi.  $\delta$  je parametar kojim se opisuje stepen inverzije. Ukoliko je  $\delta=0$  raspodela je normalna,  $\delta=1$  inverzna, a  $\delta=1/3$  slučajna. Pored navedenih diskretnih vrednosti postoji i kontinuum vrednosti parametara  $\delta$ ,  $0 < \delta < 1$  ( $\delta \neq 1/3$ ).

U nekim spinelima postoji dugodometno uređenje u okviru jedne podrešetke i u tom slučaju se radi o superstrukturama. U superstrukturama dve vrste katjona mogu biti raspoređene u oktaedarskim ili tetraedarskim položajima i to u odnosu 1:1, a moguć je i odnos 1:3.

### **1.1.3. Faktori koji utiču na raspodelu katjona**

Faktori koji utiču na raspodelu katjona u spinelima mogu biti elektrostatički-energijski, preferencije katjona za pojedina mesta (kristalno polje i kovalentnost) i anjonska polarizacija.

U energijske faktore spadaju: Kulonova energija, Bornova energija i energija uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki; oni zavise od parametra rešetke  $a$ , parametra kiseonika  $u$  i katjonske raspodele. Tada bi se ravnotežna katjonska raspodela mogla pronaći minimizacijom totalne energije rešetke. Međutim, jedini energijski faktor koji se može povezati sa parametrima rešetke je Kulonova energija:

$$V_c = -A_M \frac{e^2}{a}$$
, gde je  $A_M$  Madelungova; ona zavisi od parametara kiseonika i raspodele nanelektrisanja između A i B položaja. Stabilnost spinela raste sa porastom Madelungove konstante, odnosno stabilnost normalnih struktura raste sa prastom parametra  $u$ .

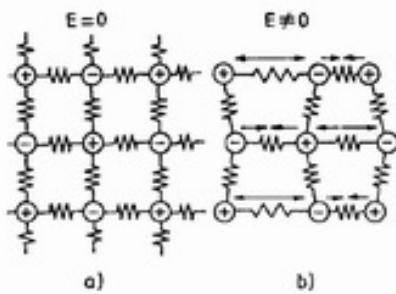
Kulonova energija je najvažnija za raspodelu katjona između A i B položaja. Uključivanje preostala dva člana u određivanje raspodele dovodi do teorijskih poteškoća, te se zbog manje važnosti često zanemaruju.

Dobijene energije često mogu imati bliske vrednosti za različite raspodele, pa se koriste i drugi faktori kao što je anjonska polarizacija. Polarizaciona energija se pojavljuje kao posledica deformacije sfernih elektronskih oblaka jona kiseonika u lokalnom kristalnom polju. Anjonska polarizacija zavisi od valentnosti katjona u A i B položajima, i značajnija je ukoliko je razlika u nanelektrisanjima katjona veća. Ukoliko je polarizacija velika dolazi do jačeg vezivanja katjona i anjona, i time se povećava stabilizacija.

## **1.2. Električne osobine**

Nanokristalni spinelni feriti poseduju jedinstvene električne osobine sa šarolikim potencijalom primene u skladištenju informacija, tehnologiji senzora... Najveći uticaj na fizičke karakteristike ovih materijala imaju tehnika sinteze, raspodela katjona, veličina zrna kristalita i granice između zrna. Na električnu provodljivost spinela utiče kretanje nosilaca nanelektrisanja između katjona različitih valenci i jaka veza između mehanizma provođenja i dielektričnih osobina.

Nanokristalni spineli nemaju stalne električne dipole, odnosno u odsustvu spoljašnjeg električnog polja joni se nalaze na međusobno jednakim rastojanjima (slika 1.2.a). Dejstvom dovedenog električnog polja, jonska rešetka se deformiše, što dovodi do formiranja dipola (slika 1.2.b).



Slika 1.2: Jonska polarizacija

### **1.2.1. Frekventna zavisnost permitivnosti**

Za razliku od vakuma, polarizacija materije od stranog polja uvek zavisi od frekvencije datog polja. Zavisnost od frekvencije je posledica činjenice da polje ne reaguje trenutno na materiju, to jest reakcija uvek mora biti kauzalna. Zato se permitivnost često tretira kao kompleksna funkcija frekvencije  $\omega$  primjenjenog polja.

Tada se permitivnost definiše kao:

$$D_0 e^{-i\omega t} = \hat{\varepsilon}(\omega) E_0 e^{-i\omega t}, \text{ gde su } D_0 \text{ i } E_0 \text{ amplitude električnog pomeraja i polja.}$$

Reakcija medijuma na statično električno polje se opisuje nisko-frekventnim oblastima permitivnosti i naziva dielektričnom konstantom:  $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \hat{\varepsilon}(\omega)$ .

Statička permitivnost je dobra aproksimacija za promenljiva polja niskih frekvencija, i dok frekvencija raste, počinje da se javlja fazna razlika između D i E. Frekvencija na kojoj fazna razlika biva uočljiva (merljiva) zavisi od temperature i karakteristika samog materijala. Pri slabim poljima D i E ostaju proporcionalni:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{D_0}{E_0} e^{i\delta} = |\varepsilon| e^{i\delta}.$$

Imaginarni  $\varepsilon''$  i realni  $\varepsilon'$  deo permitivnosti se mogu razdvojiti u jednačini:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta + i \sin \delta).$$

Klauzijus-Mosotijeva relacija za polarizabilnost jonskog kristala sa dva jona u primitivnoj ćeliji je data kao:

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

gde su  $\alpha_e^+$  i  $\alpha_e^-$  elektronske polarizabilnosti pozitivnih i negativnih jona, a treći član u zagradi predstavlja jonsku polarizaciju.  $V_0$  je zapremina elementarne ćelije.

Tada je statička relativna dielektrična propustljivost:

$$\frac{\varepsilon_{rj}(0)-1}{\varepsilon_{rj}(0)+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0 V_0} \left[ \alpha_e^+(0) + \alpha_e^-(0) + \frac{e^2}{M_j \omega_j^2} \right], \quad \text{a pri visokim učestanostima:}$$

$$\frac{\varepsilon_{rj}(\infty)-1}{\varepsilon_{rj}(\infty)+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0 V_0} [\alpha_e^+(0) + \alpha_e^-(0)].$$

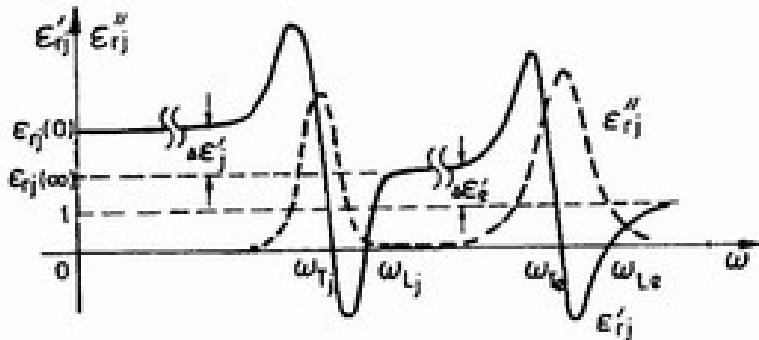
Kao karakteristične vrednosti frekvencije javljaju se  $\omega_j$  i  $\omega_e$  koje predstavljaju frekvencije znatno više od frekvencije vibracije rešetke ( $\omega_j$ ), odnosno znatno manje od frekvencije pobuđivanja atoma ( $\omega_e$ ).

Rešavanjem po  $\varepsilon_{rj}(\omega)$  dobija se, za frekventnu oblast  $\omega \ll \omega_e$ ,

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

Za frekventnu oblast  $\omega_j > \omega$  se dobija:

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



**Slika 1.3:** Disperziona zavisnost realnog i imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti jonskog kristala

### 1.2.2. Faktor gubitaka

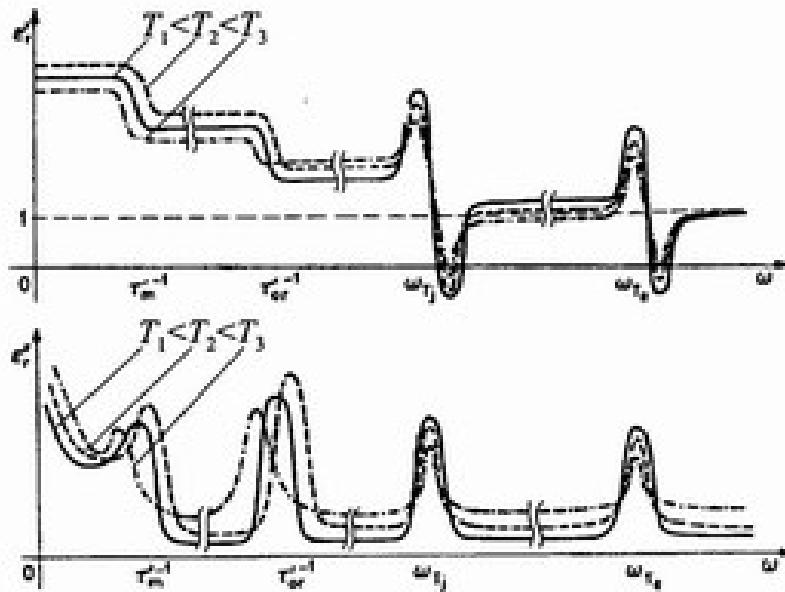
Imaginarni deo dielektrične konstante  $\varepsilon''_r$  karakteriše gubitke u dielektriku, ali je uobičajeno da se kao parametar gubitaka koristi tangens ugla gubitaka:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'_r(\omega)}.$$

Kada se dielektrik nalazi u vremenski stalnom električnom polju, onda se u njemu javljaju pretežno gubici usled Džulovog efekta. Ovi gubici postoje i u vremenski promenljivom električnom polju, ali praktično ne zavise od frekvencije. Promene disperzionih zavisnosti realne i imaginarnе komponente dielektrične propustljivosti sa frekvencijom polja su date na dijagramu 1.4.

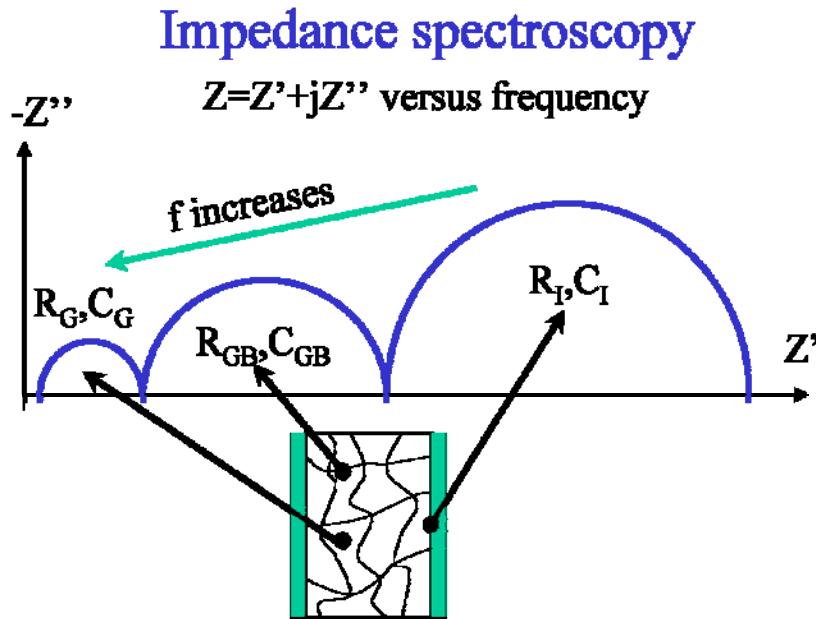
Direktna veza faktora gubitaka i frekvencije je data kao:  $\tan \delta(\omega) = RC\omega$ . Ovim putem, preko kapacitivnosti i otpora, možemo doći i do veze sa prividnim otporom,

impedansom:  $R = Z \sqrt{1 + \frac{1}{tg^2 \delta}}$ .



Slika 1.4: Zavisnost dielektrične propustljivosti od frekvencije

Na sledećem dijagramu (slika 1.5) je prikazana promena odnosa realnog i imaginarnog dela impedanse, u zavisnosti od oblasti merenja na kristalitima. Mogu se razlikovati tri karakteristične oblasti: sam kristalit (g), granica između kristalita (gb) i granična oblast kristala (spoljašnji kristaliti).



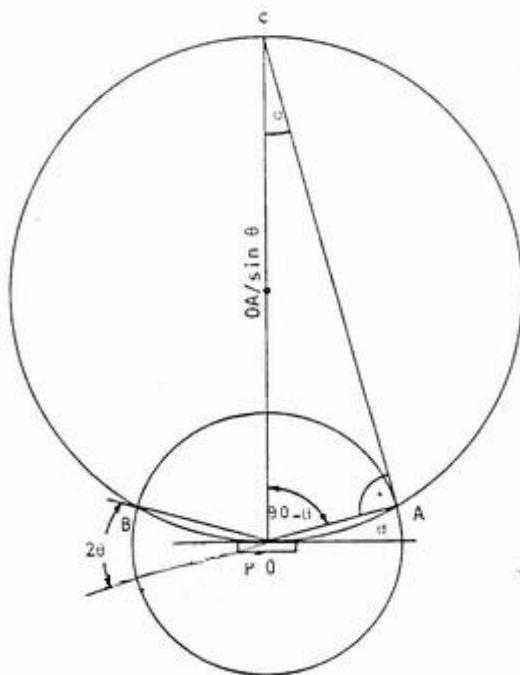
Slika 1.5: Odnos realnog i imaginarnog dela impedanse

## **1.3. Difrakcija na prahu**

Difrakcija rendgenskog zračenja kristalom predstavlja osnovnu metodu dobijanja informacije o strukturi polikristala i kristalnog praha. Ovom metodom mogu se odrediti bitni faktori: fazni sastav, veličina, oblik i raspored kristalita, koordinate atoma u jediničnoj ćeliji, međuravanska rastojanja, uglovi među njima, prisustvo nečistoća, homogenost... Rendgenskom difrakcijom je moguće razlikovati kristalne faze čak i kada je njihov hemijski sastav potpuno isti (polimorfizam).

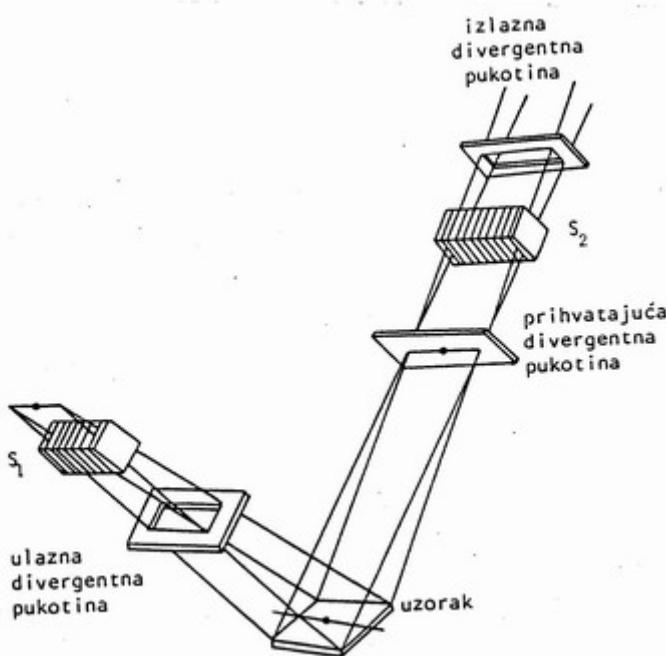
### **1.3.1. Difraktometar za prah**

Za ispitivanje strukture materijala najčešće se koristi metoda praha, a od instrumenata difraktometar za prah. Sprašeni materijal se oblikuje u okruglu ili pravougaonu tabletu reda veličine  $cm$  i debljine reda veličine  $mm$ . Svi zraci difraktovani sa pogodno orijentisanih kristala u uzorku se detektuju. Osnovni delovi difraktometra su: izvor visokog napona (generator), rendgenska cev, jednokružni goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta. Kao detektor se koristi proporcionalni ili scintilacioni brojač u kojima se izaziva ionizacija fotonima rasejanog X-zračenja a impulsi se pojačavaju i beleže analogno (integrator impulsa i pisač) ili digitalno. Današnji difraktometri za prah su uglavnom automatizovani, što znači da se svim operacijama upravlja pomoću računara, odnosno kompjuterskih programa.



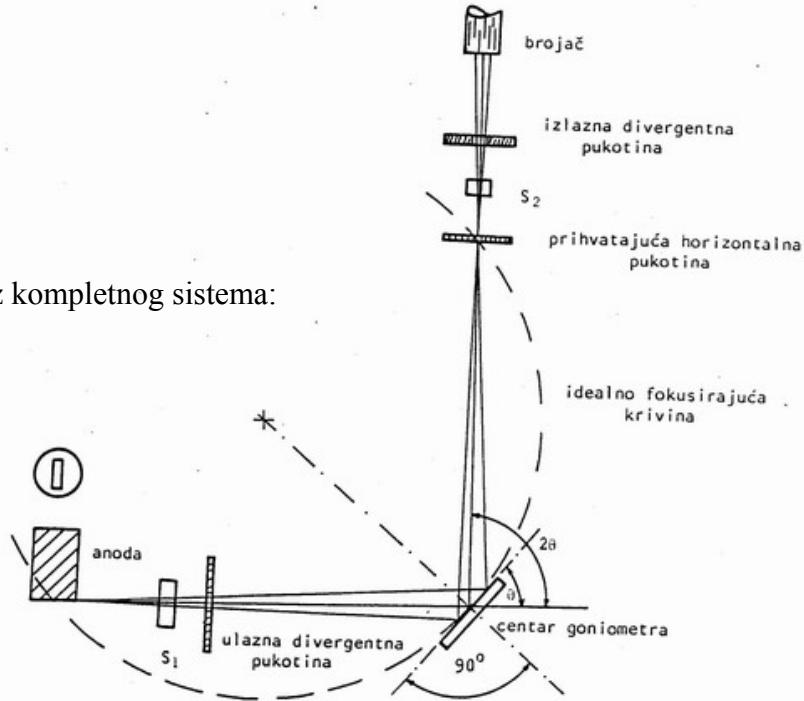
Slika 1.6: Parafokusna Brag-Bretano geometrija

Najčešće se koristi tzv. parafokusna Brag-Bretano geometrija (slika 1.6) pri kojoj se detektorski krug skeniranja (fokusni krug) nalazi u vertikalnoj ravni. U tački B se nalazi brojač, a u tački A linijski fokus rendgenske cevi, odakle zraci padaju na ravan. Normalno na ravan crteža kroz tačku O (centar ispitivanog uzorka) prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača. Iz osnovnih postavki Bragovog modela sledi da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom  $\theta$ , merenje se vrši na dvostruko većem uglu  $2\theta$  u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skeniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao (Brojač se kreće dvostruko većom ugaonom brzinom od uzorka).



**Slika 1.7:** Pukotine Sollera

S obzirom da uzorak ima značajne dimenzije, javlja se problem fokusiranja difraktovanog zračenja u tački B (brojač). Idealno bi bilo da je površina uzorka zakrivljena po velikoj kružnici (goniometarski krug), odnosno da poluprečnik krivine bude  $AO/\sin\theta$ , ali bi se tada morao menjati oblik uzorka tokom snimanja, što je suviše komplikovano. Da bi se defokusiranje smanjilo, na diferencijaciju upadnog i difraktovanog snopa se utiče sistemom pukotina (slitova). Takve pukotine se zovu pukotine Sollera (slika 1.7), i njima se smanjuje divergencija zračenja.



Slika 1.8: Šematski prikaz kompletног sistema:

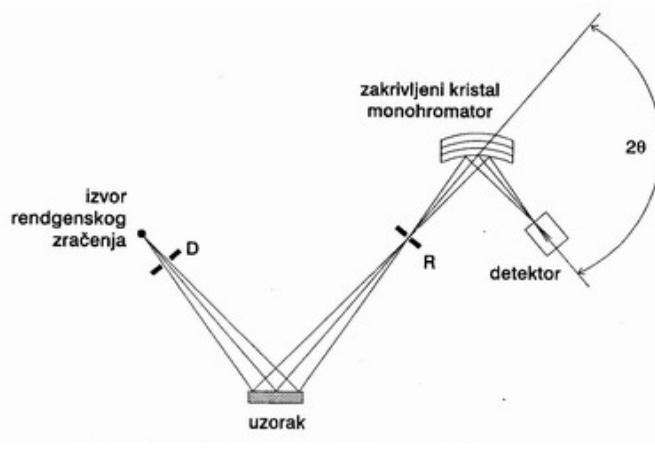
Difrakcija na prahu se uglavnom izvodi monohromatskim X-zračenjem, i to  $K_{\alpha}$  dubletom. Zbog bliskih linija u spektru, ovaj dublet se često detektuje kao jedinstvena linija čiju efektivnu talasnu dužinu treba ponderisati prema intenzitetima:

$$K_{\alpha1,2} = 1/3 (2K_{\alpha1} + K_{\alpha2}).$$

Snop rendgenskih zraka koji dolazi sa anode pored  $K_{\alpha}$ -dubleta sadrži i  $K_{\beta}$ -dublet i kontinualno (belo) zračenje, te je neophodno ukloniti njihov uticaj. Jedan od načina da se smanji njihov intenzitet jeste upotreba filtera. U zavisnosti od materijala anode bira se filter čija  $K$ -apsorpciona ivica  $\lambda_k$  leži između  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  talasne dužine koju emituje anoda. Npr. za Cu zračenje se koristi filter od Ni. Takav filter će jače apsorbovati  $K_{\beta}$  i belo zračenje, a slabije  $K_{\alpha}$  komponentu. Debljina filtera se bira tako da se postigne najpovoljniji rezultat.

anoda	$z$	$K_{\alpha1}$	$K_{\alpha2}$	$K_{\alpha1,2}$	$K_{\beta}$	$\lambda_k$	$V_k$ (kV)
Cr	24	2.28962	2.29352	2.2909	2.08479	2.070	5.99
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75654	1.743	7.11
Co	27	1.78890	1.79279	1.7902	1.62073	1.608	7.71
Ni	28	1.65783	1.66168	1.6591	1.50008	1.488	8.30
Cu	29	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217	1.381	9.89
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.620	20.0

Tabela 1.1: Karakteristične talasne dužine (u Å) i kritičan napon najčešće korišćenih anoda

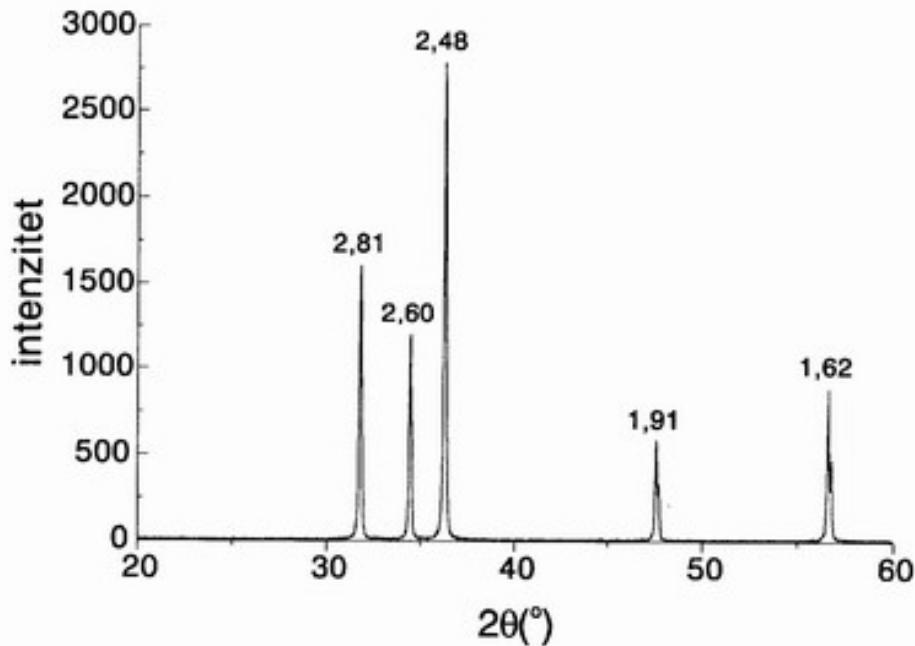


Za dobijanje monohromatskog zračenja moderni difraktometri uglavnom koriste kristalne monohromatore (Slika 1.9). To su monokristali koji difrakciju rendgenske zrake sa odabranog niza ravni pod odgovarajućim uglom  $2\theta$ . Obično se monohromator postavlja u difraktovani snop rendgenskih zraka i to između uzorka i detektora tako da difrakcije samo  $K_{\alpha}$  dublet.

Slika 1.9: Kristalni monohromator

### 1.3.2. Indeksiranje pikova

Pomoću difraktometra za prah mere se intenziteti i uglovi  $2\theta$ , a vrednosti za međuravanska rastojanja  $d$  se izračunavaju iz uglova  $2\theta$  pomoću Bragove jednačine  $n\lambda=2ds\sin\theta$ . Za precizno izračunavanje relevantnih međuravanskih rastojanja, potrebno je tačno određivanje ugla difrakcije sa horizontalne ose difraktograma. Intenziteti difrakcije sa svake kristalografske ravni linearne su proporcionalni površinama ispod krivih koje na snimku odgovaraju pojedinim pikovima. Na osnovu vrednosti ovih površina mogu se direktno vršiti normirana i određivati međusobni odnosi intenziteta difrakcije.



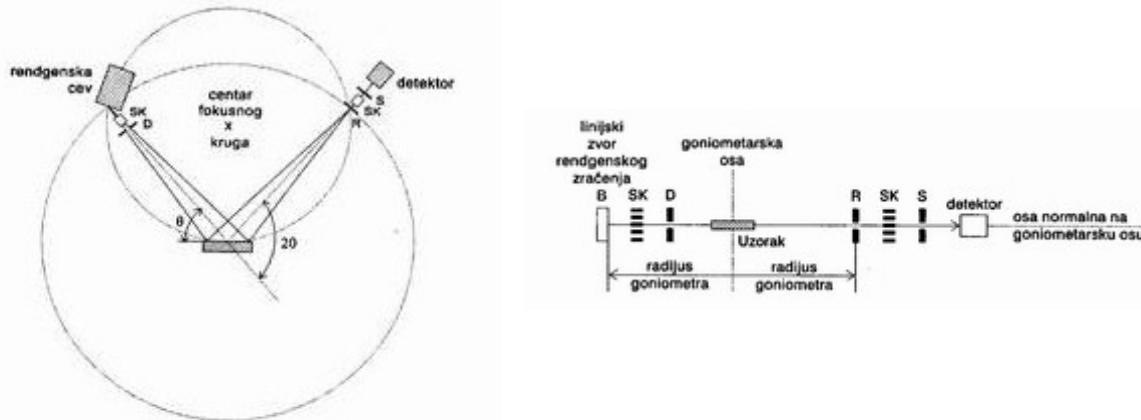
Slika 1.10: Primer snimka ZnO

Faktori koji utiču na tačnost merenja ugla  $2\theta$  su:

- podešenost instrumenta,
- podešenost beleženja impulsa,
- priprema i postavljanje uzorka,
- određivanje položaja pika,
- određivanje bazne linije,
- određivanje  $K_{\alpha 2}$ -linije,
- izračunavanje  $d$  iz  $2\theta$ .

### a) Podešenost instrumenta

Pri korišćenju parafokusne geometrije ključnu ulogu imaju Sollerove pukotine, divergentni prorez S i D i prijemni prorez R. Sollerove pukotine se sastoje od niza paralelnih pločica i one ograničavaju bočno rasipanje snopa, dok je uloga proreza R da izdvoji samo difraktovane rendgenske zrake. Divergentne prorezne D i S treba usaglasiti i izabrati zavisno od toga koji se ugaoni oseg  $2\theta$  želi obuhvatiti.



Slika 1.11: Geometrijsko podešavanje instrumenta

Izvor zračenja, uzorak i prorez R leže na fokusnom krugu, koji je promenljivog radiusa. Vrednost mu je beskonačna kada je  $2\theta = 0^\circ$ , a minimalna vrednost je jednaka polovini rastojanja između uzorka i izvora zračenja, tj.  $2\theta = 180^\circ$ . Istovremeno, uzorak leži i u centru goniometarskog kruga koji ima stalan radius, pri čemu su izvor rendgenskih zraka i prorez R na jednakom rastojanju od ose goniometra (slika 1.11). Prorez R i detektor su mehanički spregnuti i zajedno se kreću oko goniometarske ose dvostruko većom brzinom od uzorka.

Konstrukcija goniometra već ispunjava neke mehaničke zahteve parafokusne geometrije, međutim neki se moraju naknadno podešiti. Tu spadaju:

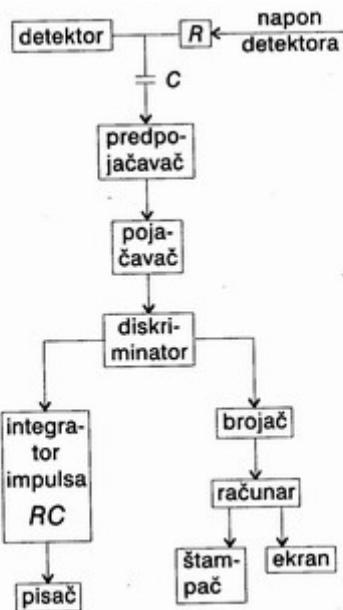
-podešavanje ugla rendgenske cevi – rendgenska cev može da ima 4 prozora kroz koje izlaze X-zraci, te se na dva javlja tačkasto, a na dva linijsko zračenje.

-podešavanje mehaničke nule goniometra – to je položaj u kome, na jednoj liniji, koja je normalna na goniometarsku osu, leže centar proreza R, goniometarska osa, površina uzorka i centar izvora rendgenskih zraka.

-podešavanje brzine rotiranja detektora i uzorka – ukoliko brzina nije dvostruka javljaju se ciklične greške u merenju  $2\theta$ .

### b) Podešenost beleženja impulsa

Informacije koje detektor daje u digitalnom obliku se beleže analogno ili digitalno. Pri analognom se pojačani impulsi šalju u integratora impulsa – uređaj koji daje srednju vrednost jedne grupe impulsa u određenom vremenskom periodu. Integriranje impulsa se dobija sukcesivnim punjenjem i pražnjenjem kondenzatora C, koji je vezan u kolo sa otpornikom R. Pre početka rada se bira vrednost proizvoda RC, pri čemu se ona mora uskladiti sa širinom proreza R i brzinom kretanja goniometra (što je brzina manja, veća je tačnost merenja). Izlaz iz integratora se nanosi na jednu osu pisača, osu intenziteta. Druga osa, vremenska, je sinhronizovana sa kretanjem goniometra i daje  $2\theta$  vrednosti.



Slika 1.12: Analogno i digitalno beleženje impulsa

Digitalno beleženje impulsa se sastoji od brojanja i beleženja impulsa u unapred određenom intervalu  $2\theta$ . Taj interval je podeljen na korake čija veličina treba da je takva da daje između 10 i 20 tačaka u okviru širine na poluvisini pika. Na položajima tih koraka brojač meri impulse u unapred zadatom vremenu, s tim što su rezultati tačniji ukoliko je vreme duže.

### c) Priprema i postavljanje uzorka

Dobro pripremljen uzorak podrazumeva slučajnu orientaciju čestica i glatku, ravnu površinu koja neće narušiti fokusnu geometriju difraktometra, što znači da treba težiti što sitnijim česticama. Veličina greške koja nastaje usled odstupanja površine uzorka od tangente fokusnog kruga je:

$$\Delta\theta = -2s(\cos\theta/r), \quad \text{gde je } S - \text{odstupanje, } r - \text{radijus goniometra, } \theta - \text{Bragov ugao.}$$

Ova greška se može ispraviti pažljivim postavljanjem uzorka. Mnogi difraktometri imaju uređaj koji rotira uzorak za vreme merenja u njegovoj sopstvenoj ravni, i time povećavaju ozračenu površinu i analiziranu zapreminu uzorka i do 50%.

#### d) Određivanje položaja pika

Niz faktora utiče na oblik difrakcione linije: bočna divergencija rendgenskog snopa, efekat veličine kristalita i mikronaprezanja u uzorku, upotreba monohromatskog izvora zračenja i stepen glaćanja grubih podataka. Širenje pika može dovesti do pogrešne procene njegovog maksimuma, te je bitna metoda kojom se određuje položaj pika. Najčešće je to metoda drugog izvoda, a može se izvesti manuelno ili pomoću kompjuterskih programa. Manuelne metode nisu pouzdane i često se moraju proveravati instrumenti pomoću standardnog uzorka. Problemi nastaju pri upotrebni premale skale za vrednosti  $2\theta$  i neprilagođene brzine papira.

Moderno difraktometri su mahom vezani sa računarom, iako i oni mogu praviti greške. Često se dešava da program prepozna više ili manje pikova nego što ih stvarno ima, zbog osetljivosti metode za izdvajanje drugog izvoda. Takođe, mnogi pikovi ne moraju biti stvarni, već statističke varijacije u merenju intenziteta. Za izdvajanje pikova uglavnom se koriste dve metode: fitovanje profila (traži najbolje slaganje između izmerene linije i linije izračunate nekom matematičkom funkcijom) i kombinacija glaćanja, eliminisanja  $K_{\alpha 2}$  linija, oduzimanja bazne linije i lociranja pika pomoću izvoda odgaovarajuće funkcije.

#### e) Određivanje bazne linije

Kvalitet difraktograma zavisi u velikoj meri od nivoa bazne linije. Previše šuma, nelinearnost bazne linije ili visok nivo mogu praviti teškoće u definisanju pravog intenziteta pika. Ukoliko je nivo bazne linije približno konstantan u ispitivanom opsegu  $2\theta$ , srednja vrednost bazne linije se oduzme od ukupnog intenziteta i tako dobija intenzitet pika. Na nivo i varijacije u baznoj liniji utiču sledeći faktori:

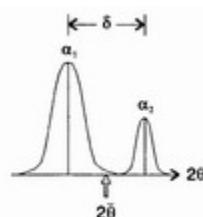
- rasipanje sa rama (nosača) u kome je uzorak, osetno na malim uglovima  $2\theta$
- fluorescencija sa uzorka, može se kontrolisati pomoću monohromatora
- Komptonovo zračenje, raste sa porastom ugla  $2\theta$
- prisustvo znatne količine amorfognog materijala u uzorku
- prisustvo defekata u strukturi materijala
- rasipanje sa čestica u vazduhu, na manjim uglovima  $2\theta$
- specifično opterećenje rendgenske cevi, sa njegovim porastom raste i bazna linija

#### f) Određivanje $K_{\alpha 2}$ -linije

Činjenica da se difrakcija vrši sa  $K_{\alpha}$ -dubletom ponekad može uticati na difraktogram zbog vrednosti talasne dužine. Dublet nastaje deekscitacijom elektrona sa L-ljuske, podnivoa  $L_3$  i  $L_2$ , na K-ljusku, pri čemu i nastaje rendgensko zračenje. Odnos intenziteta  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  je približno jednak 2:1 (slika 1.13). U praksi se najčešće upotrebljava talasna dužina  $K_{\alpha 1,2}$  koja predstavlja srednju vrednost dveju talasnih dužina i dobija se kao  $1/3(2K_{\alpha 1}+K_{\alpha 2})$ . Ova talasna dužina se koristi sve dok se ne dostigne vrednost  $2\theta$  pri kojoj je dublet dovoljno razdvojen da dozvoljava tačno merenje  $K_{\alpha 1}$  linije. Rastojanje  $\delta$  između položaja pika  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  na srednjem uglu  $2\theta$  je dato izrazom:

$$\delta = (360 / \pi) \left( \frac{\lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2}}{\lambda_{\alpha 1,2}} \right) \operatorname{tg} \bar{\theta}$$

Slika 1.13: Odnos talasnih dužina  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  linija



g) Izračunavanje  $d$  iz  $2\theta$ 

Pri određivanju intenziteta pikova, koriste se relativni intenziteti, a ne absolutni. Najjačoj liniji se dodeli relativni intenzitet 100 i sve druge linije se svedu na procenat te vrednosti. Tako normirajući intenzitete odabiraju se najveći pikovi i preko Bragove jednačine izračunava međuravansko rastojanje  $d$ . Greška u izračunavanju  $d$  je data kao:

$$\Delta d/d = \Delta \theta \operatorname{ctg} \theta.$$

Greška u uglu  $2\theta$  ima veći uticaj na tačnost  $d$  na manjim uglovima  $\theta$ .

Poznavajući strukturu kristala, vrednosti perioda i uglova, svaki pik se može indeksirati, tj. može mu se dodeliti Milerov indeks. Opšta formula za određivanje Milerovih indeksa je:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left(\frac{h}{a}\right)^2 \sin^2 \alpha + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \sin^2 \beta + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

U slučaju kubne strukture jednačina se znatno uprošćuje:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ i kao konačan rezultat dobijaju se Milerovi indeksi u obliku (hkl).}$$

### 1.3.3. Intenzitet pikova

Intenzitet pika je direktno proporcionalan njegovoj površini, iako se u kvalitativnoj faznoj analizi često koristi i visina pika, pod uslovom da je širenje linija malo. Ukoliko je struktura praha poznata, mogu se izračunati teorijski intenziteti linija, što umnogome olakšava merenje. Greške koje se javljaju mahom potiču od usmerene orientacije čestica u uzorku, što se otklanja pažljivom pripremom uzorka. Takođe se javljaju greške koje potiču od  $K_a$ -dubleta; nerastavljene linije dubleta daju veći intenzitet. Izmereni intenzitet difrakcione linije zavisi od četiri glavne grupe faktora:

- a) kristalna struktura
- b) instrument
- c) uzorak
- d) merenje

a) Faktori koji potiču od kristalne strukture su: atomski faktor rasipanja, strukturni faktor, Lorenc-polarizacioni faktor, multiplicitet i temperaturni faktor. Intenzitet difrakcionih linija je proporcionalan sa intenzitetom rendgenskog zračenja. Intenzitet rendgenskog zračenja predstavlja snagu radijacije po jedinici površine:

$$I = dP/dA \quad \text{gde su } P-\text{snaga radijacije}, \quad A-\text{površina}$$

Monohromatski snop pada na sprašeni uzorak koji sadrži veliki broj haotično raspoređenih kristala. Za svaki niz ravnih  $hkl$  međuravanskog rastojanja  $d_{hkl}$  postoji određen broj kristala čije ravnih  $hkl$  zadovoljavaju uslove za difrakciju. Difraktovani zraci

sa tih ravnih zaklapaju ugao  $2\theta$  sa primarnim snopom i formiraju konus difraktovanih zraka. Ukupna snaga difraktovanog zračenja P sa niza ravnih  $hkl$  je:

$$P = I_0 \lambda^3 r_e^2 L p M |F(T)|^2 \frac{V}{V_x^2} \quad \text{gde je:}$$

I – intenzitet primarnog snopa ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )

$\lambda$  – talasna dužina upotrebljenog zračenja (m)

$r_e$  – poluprečnik elektrona

$V_x$  – zapremina celije ( $\text{m}^3$ ) faze x koja daje refleksiju  $hkl$

$V$  – zapremina ozračenog dela ispitivane faze ( $\text{m}^3$ );  $V = N V_x$ , N je broj jediničnih celija

L – Lorencov faktor;  $L = 1/\sin(2\theta)$

p – polarizacioni faktor;  $p = (1+\cos^2 2\theta)/2$  za nepolarizovan snop

M – faktor multipliciteta, kao broj ravnih  $hkl$  koji daju refleksiju na istom ugлу  $\theta$

$|F(T)|$  - strukturna amplituda korigovana za temperaturni faktor:

$$|F(T)| = \left\{ \left[ \sum_{j=1}^n f_j O_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^n f_j O_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

$f_j$  – atomski faktor rasipanja atoma j

$O_j$  – okupacioni faktor mesta  $x_j, y_j, z_j$  za atom j

n – broja atoma u jediničnoj celiji

Ukupna snaga jedne refleksije je uniformno raspoređena po kružnici koja se nalazi u bazi difrakcionog konusa. Kada se porede zacrnjenja dve difrakcione linije, poređi se snaga po jediničnoj dužini difrakcionog kruga na mestu gde su difraktovani zraci:

$$P' = \frac{P}{2\pi r \sin 2\theta} \quad \text{jer obim difrakcionog kruga iznosi } 2\pi r \sin 2\theta.$$

b) Faktori koji potiču od instrumenta su: stabilnost izvora rendgenskih zraka, efiksanošću difraktometra, širina proreza R, dozvoljana bočna divergencija i mrtvo vreme detektora.

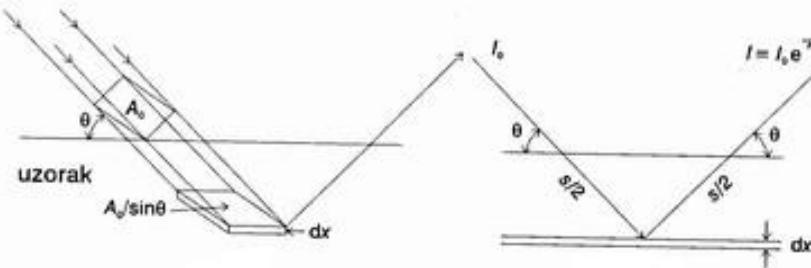
Divergentni prorezi D mogu biti fiksni i promenljivi. Pri upotrebi fiksnih proreza bitno je da uzorak potpuno preseca snop rendgenskih zraka koji dolazi iz tog proreza. U tom slučaju veličina proreza ne utiče na relativni intenzitet difrakcione linije. Promenljivi divergentni prorezi omogućavaju da ozračena dužina uzorka ostane ista tokom merenja. Tada će na većim uglovima  $2\theta$ , gde su X-zraci prodorniji doći do povećanja zapremine uzorka sa kog dolazi do difrakcije. Time će se povećati i intenziteti u odnosu na intenzitete dobijene pomoću fiksног proreza. Teorijski odnos difraktovanih intenziteta u slučaju fiksног, odnosno promenljivog proreza je dat kao:  $1/\sin\theta$ .

c) Faktori koji potiču od uzorka su: apsorpcija, veličina čestica, stepen kristaliniteta i orijentacija čestica.

Idealan uzorak treba da bude potpuno homogen u prečniku manjem od  $10 \mu\text{m}$ , da ima veličinu čestica između  $1$  i  $10 \mu\text{m}$  i da ne pokazuje ni usmerenu orijentaciju ni

mikronaprezanje. Prilikom prolaska rendgenskih zraka kroz materijal na njihov intenzitet utiče apsorpcija (slika 1.14). Pri apsorpciji dolazi do konverzije energije elektromagnetsnog zračenja u toplotnu energiju. Prolaskom kroz materijal debljine  $x$ , početni intenzitet  $I_0$  će se smanjiti na  $I$ :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{gde je } \mu \text{ apsorpcioni koeficient datog materijala.}$$

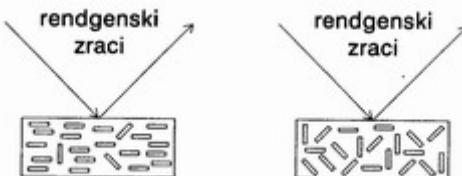


Slika 1.14: Uticaj apsorpcije na intenzitet zraka

Ukupan intenzitet difraktovanog snopa se dobija kao:  $I = \int dI = \frac{I_0 A_0}{2\mu}$ ,

gde je  $A_0$  presek upadnog snopa u tački dodira sa uzorkom

Samo kristali kojima su difraktujuće ravni paralelne površini uzorka doprinose difraktovanom intenzitetu. Ukoliko je broj takvih kristala manji ili veći od pretpostavljene slučajne raspodele dolazi do usmerene orientacije čestica i javlja se greška u merenju intenziteta.

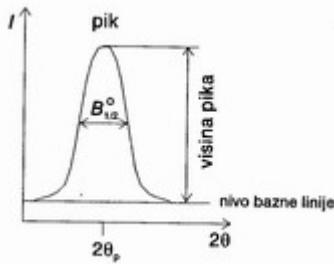


Slika 1.15: Usmerena i slučajna orientacija čestica

d) Faktori koji potiču od merenja su: metoda merenja intenziteta, metoda oduzimanja bazne linije, eliminacija  $\alpha_2$  linije i stepen glačanja.

Na malim uglovima  $2\theta$ , linije  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  se potpuno preklapaju i intenzitet pika je suma njihovih intenziteta. S obzirom da je  $\alpha_1$  komponenta dvostruko veća od  $\alpha_2$  komponente, eliminacijom  $\alpha_2$  linije intenzitet će se smanjiti za 1/3. Smanjenje opada na većim uglovima kad se linije počinju odvajati, tako da na velikim uglovima eliminisanje  $\alpha_2$  linije neće uticati na intenzitet  $\alpha_1$ .

### 1.3.4. Određivanje širine pikova i veličine kristalita



Slika 1.16: Difrakcioni pik

Širina difrakcione linije se meri na polovini visine pika i tada se naziva širina na poluvisini (slika 1.16). Za difrakcione linije kojima je širina na poluvisini oko  $0,1^\circ$  ( $2\theta$ ) kaže se da su oštreti. Na širinu difrakcione linije utiču instrumentalni i strukturni faktori. Pored njih javlja se i faktor podešenosti difraktometra i on se zanemaruje u slučaju dobre podešenosti.

Najvažniji instrumentalni faktori su:

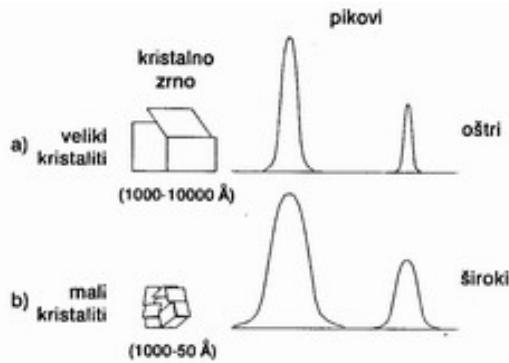
- a) tip rendgenske cevi - zavisi od širine snopa; što je uži snop širenje pika je manje
  - b) prorez R – zavisi od širine proresa; što je uži prorez širenje pika je manje
- Oba faktora imaju simetričan uticaj na širinu linije i u slučaju idealnih kristala njihova širina je mala.

U strukturne faktore spadaju:

- a) površina uzorka – zavisi od pravilno postavljenog uzorka
- b) bočno rasipanje snopa rendgenskih zraka – zavisi od Sollerovih pukotina; najveći uticaj ima na malim uglovima  $2\theta$ , dok je između  $90^\circ$  i  $120^\circ$  jednak nuli
- c) transparentnost uzorka na rendgenske zrake – zavisi od apsorpcionog faktora; najveći uticaj ima kada uzorci imaju mali apsorpcioni koeficijent

Ova tri faktora deluju asimetrično na širinu linije. U slučaju idealnih kristala ovi faktori bi se mogli zanemariti.

Realni kristali imaju blokmozaičnu strukturu tj. kristalno zrno je izgrađeno od više kristalita, sa kojih se koherentno rasipaju rendgenski zraci rendgenski zraci. Između kristalita jednog kristalnog zrna nema međuprostora, međutim svaki kristalit je malo pomeren jedan u odnosu na drugi. Kristali sa dovoljno velikim kristalitima ( $10000\text{\AA}$ ) imaju oštreti pikove jer je njihova širina posledica samo instrumentalnih faktora. Međutim, mali kristaliti (ispod  $10000\text{\AA}$ ) uzrokuju širenje difrakcione linije jer svaki kristalit daje nezavisnu refleksiju, a zbog malih razlika u položajima tih refleksija, to neće dati razdvojene refleksije, već jednu široku (slika 1.17).



**Slika 1.17:** Širina pika u zavisnosti od veličine zrna kristalita

Veličina kristalita je data Scherrer-ovom formulom:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \frac{180}{\pi} \quad , \text{ a greška je } \partial D_{hkl} = \frac{K\lambda 180}{\pi} \frac{\partial \theta}{\beta \cos \theta} \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + \tan^2 \theta} ,$$

gde su:

$D_{hkl}$  – debљина kristalita, odnosno prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci ( $\text{\AA}$ )

$\lambda$  – talasna dužina upotrebljenog rendgensko zračenja ( $\text{\AA}$ )

$\beta$  – širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora;

može se definisati kao integralna širina  $\beta_i$ , ili kao širina na poluvisini  $\beta_{1/2}$

$\theta$  – Bragov ugao

$K$  – faktor oblika

Vrednost  $K$  je približno 1, a zavisi od oblika kristalita, ravni  $hkl$ , sa kojih difraktuju rendgenski zraci i načina na koji se definiše širina  $\beta$  i  $D_{hkl}$ .

$D_{hkl}$	$\beta_{1/2}$	$K = 0,9$
$D_{hkl}$	$\beta_i$	$K = 1,05$
$D_V$	$\beta_{1/2}$	$K = 0,95$
$D_V$	$\beta_i$	$K = 1,15$

$D_V$  predstavlja treći koren iz zapremine kristalita.

**Tabela 1.2:** Vrednosti faktora oblika

## 2. VELIČINA KRISTALITA

### 2.1. Sinteza uzorka

Za sintezu feritnih nanoprahova korišćeni su prekursori:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Nemačka) i  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Nemačka). Polazni rastvor za željenu kombinaciju katjona,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dobijen je rastvaranjem potrebne količine Fe-nitrata i Zn-nitrata u destilovanoj vodi. Dobijeni homogeni rastvor je usut uz intenzivno mešanje u prethodno pripremljen koncentrovan rastvor baze, pri čemu su podešeni uslovi za odvijanje reakcije i formiranje nanočestica. Reakcija se odvijala u prisustvu baze  $\text{NaOH}$  na  $80^\circ\text{C}$  u trajanju od 60 minuta. Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, sušene na  $120^\circ\text{C}$  i finalno kalcinisane na različitim temperaturama do  $500^\circ\text{C}$ . Sintetisani nanoprahovi su takođe i jednoosno presovani na različitim pritiscima (125 Mpa, 250 Mpa i 500 Mpa), a zatim i odgrevani na različitim temperaturama do  $500^\circ\text{C}$  jedan čas.

### 2.2. Rendgenostruktturna ispitivanja

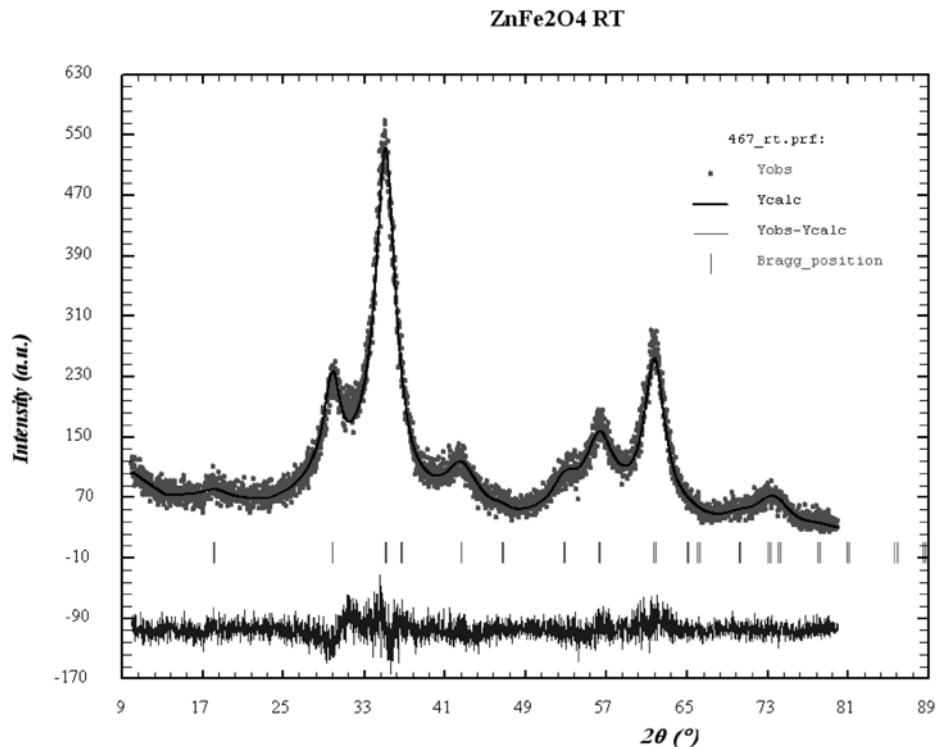
U cilju ispitivanja strukture i mikrostrukturnih karakteristika dobijenih nanočestičnih prahova provedena su snimanja pomoću X-zraka. Provedenim postupkom je potvrđeno da su dobijeni prahovi sitnočestični, i da su u strukturnom smislu spineli što pokazuje prisustvo pikova na difraktogramima koji su karakteristični za taj tip jedinjenja. Takođe, dobijeni rezultati su omogućili utvrđivanje strukture, tj. precizno određivanje položaja atoma unutar elementarne celije, dužine veza, uglova itd. U ovom radu je akcenat stavljen na veličinu kristalita, a ona je određena baziranjem na Šererovoj formuli koja je data u uvodu. Prati se promena veličine kristalita sa temperaturom i određuje iz širine odabranih difrakcionih linija za tri uzorka i to:

1. Sintetisani uzorak bez odgrevanja (kalcinisanja)
2. Uzorak odgrevan na  $400^\circ\text{C}$
3. Uzorak odgrevan na  $500^\circ\text{C}$

Prahovi su snimani pomoću difraktometra Siemens D5000 u Bagg-Brentano geometriji ( $\theta$ - $2\theta$ ), "step-scan" tehnikom u rasponu uglova  $2\theta = 10$ - $80^\circ$  i korakom od  $0,02^\circ$ . Vreme zadržavanja na svakom koraku je iznosilo 15s. Korišćeno zračenje dobijeno sa Cu anode je monohromatizovano sekundarnim monohromatorom tako da je detektovano zračenje talasnih dužina  $\lambda_1=1.540600\text{\AA}$  i  $\lambda_2=1.544390\text{\AA}$  u odnosu intenziteta  $I_1:I_2 = 0.514$ .

Rezultati merenja su dati na graficima, a podaci neophodni za izračunavanje veličine kristalita su dati u tabelama.

### 2.2.1. Sintetisani uzorak bez odgrevanja



**Slika 2.1:** Dijagram pikova za neodgrevani uzorak

Na snimku (slika 2.1) se, pored pikova, vide i konkretni položaji Bragovih uglova, kao i razlika izmerenog i izračunatog intenziteta. Parametri dobijeni difrakcijom od značaja za izračunavanje veličine kristalita su dati u tabeli 2.1 i pokazuju vrednosti ugla na kojoj je visina pika maksimalna, međuravansko rastojanje za odgovarajući pik, multiplicitet pikova i Milerov indeks linije. Izabrana su 4 karakteristična pika.

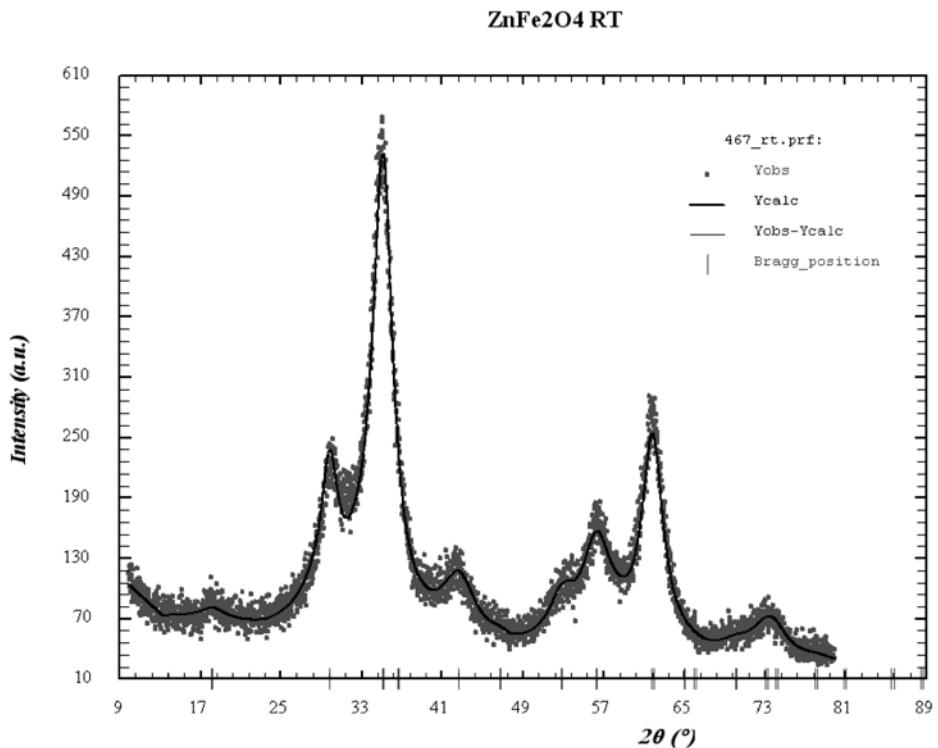
$2\theta$ (°)	d (Å)	N	(hkl)
30	2.979	8	220
35	2.564	11	311
56.5	1.629	27	333
62	1.497	32	440

**Tabela 2.1:** Indeksi pikova za neodgrevani uzorak

Ovde je  $d$  dobijeno iz Bragove formule: 
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

a  $N$  predstavlja  $N = h^2 + k^2 + l^2$  i dobijeno je preko relacije  $d = \frac{a}{\sqrt{N}}.$

Sa donjeg dijagrama (slika 2.2) koji predstavlja samo uvećanu sliku prethodne se vidi da su pikovi široki i da se delimično međusobno preklapaju. Odатле se unapred može zaključiti da se radi o kristalitima malih dimenzija. Naime, instrumentalno širenje linija je neznatno u odnosu na širenje usled specifičnosti mikrostrukture. Bazna linija nije ravna i linearna zbog udela amorfног dela, ali i zbog već pomenutog delimičnog preklapanja linija. Srednja vrednost bazne linije je 55.



**Slika 2.2:** Uvećani dijagram pikova za neodgrevani uzorak

Veličina kristalita D je izračunata Šererovom formulom i data u tabeli:

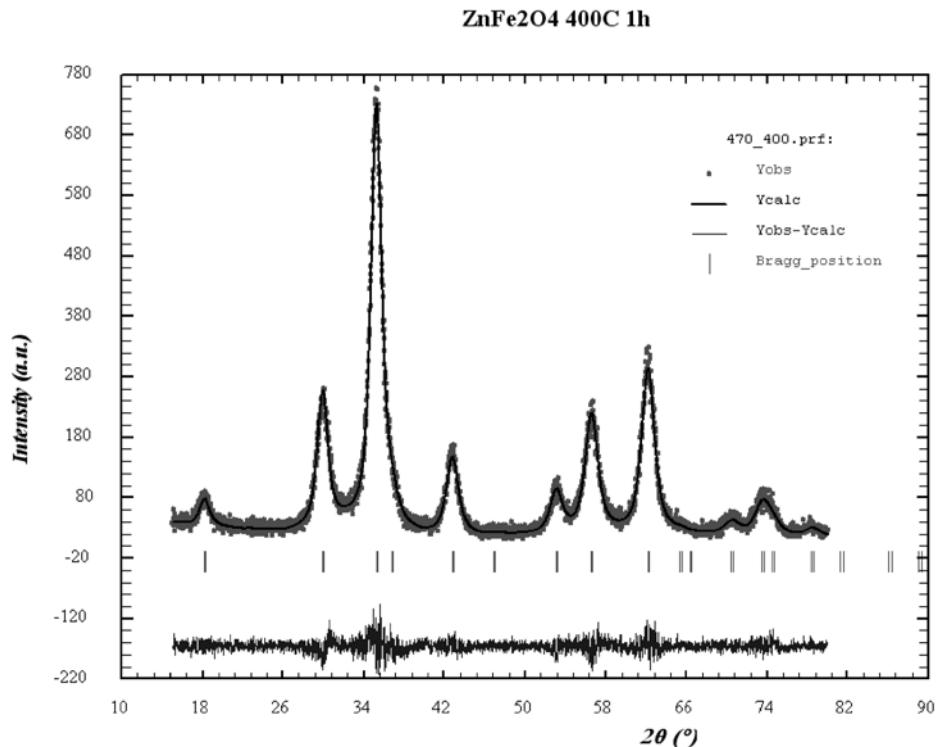
2θ (°)	Y	hkl	β (°)	D (Å)
30	238.5	220	3.4	24 (1)
35	532	311	2.7	31 (2)
56.5	167.5	333	3.1	29 (2)
62	265	440	2.6	36 (3)

**Tabela 2.2:** Veličina kristalita za karakteristične pikove

Greška određivanja  $2\theta$  je  $\Delta\theta = 0.1^\circ$

Srednja vrednost D (odносно prosečna veličina kristalita u uzorku):  $D_{RT} = 30 (2) \text{ \AA}$

### 2.2.2. Uzorak odgrevan na 400°C



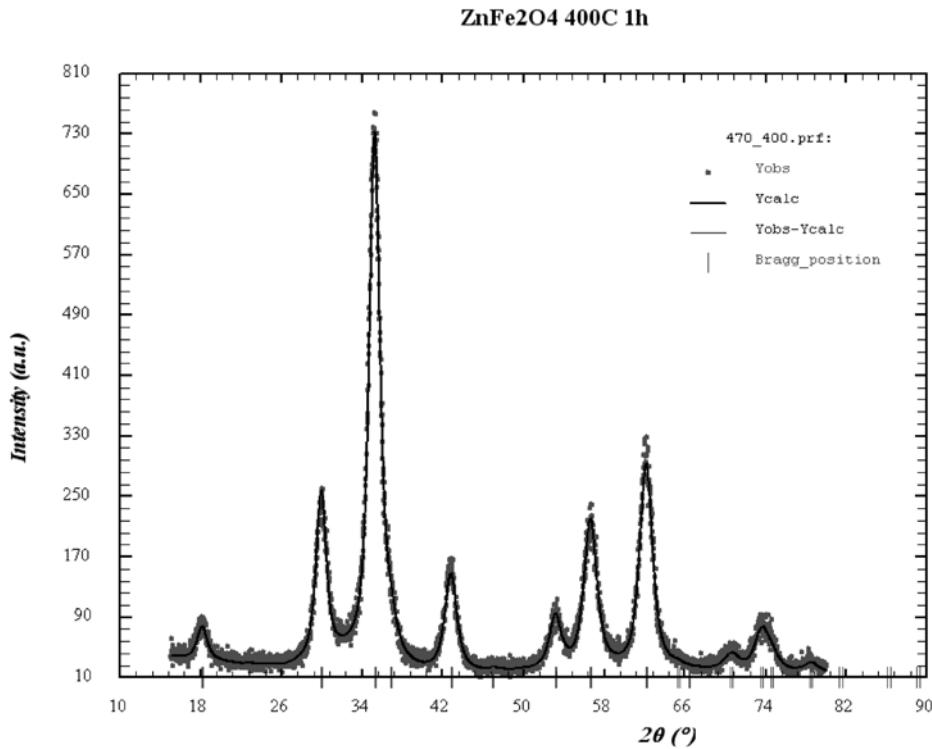
**Slika 2.3:** Dijagram pikova za uzorak odgrevan na 400°C

Izabrano je 5 karakterističnih pikova i na sličan način kao u prethodnom slučaju su tabelirani podaci:

2θ (°)	d (Å)	N	(hkl)
30	2.979	8	220
35	2.564	11	311
42.5	2.127	16	400
56.5	1.629	27	333
62	1.497	32	440

**Tabela 2.3:** Indeksi pikova za uzorak odgrevan na 400°C

Kod odgrejanog uzorka se vidi da su pikovi manje širine, gotovo da nema preklapanja, a i bazna linija je gotovo jasno definisana i praktično je prava linija. To nam ukazuje na ukrupnjavanje kristalita (smanjenje širine pikova) i nestajanje amorfne komponente (bolja definisanost bazne linije). To se jasno vidi na sledećem dijagramu (slika 2.4) koji je ustvari uvećana slika prethodnog.



**Slika 2.4:** Uvećani dijagram pikova za uzorak odgrevan na 400°C

U tabeli (2.4) su dati relevantni podaci u vezi sa izračunavanjem veličine kristalita kao sama veličina kristalita izračunata na osnovu Šerarovog obrasca.

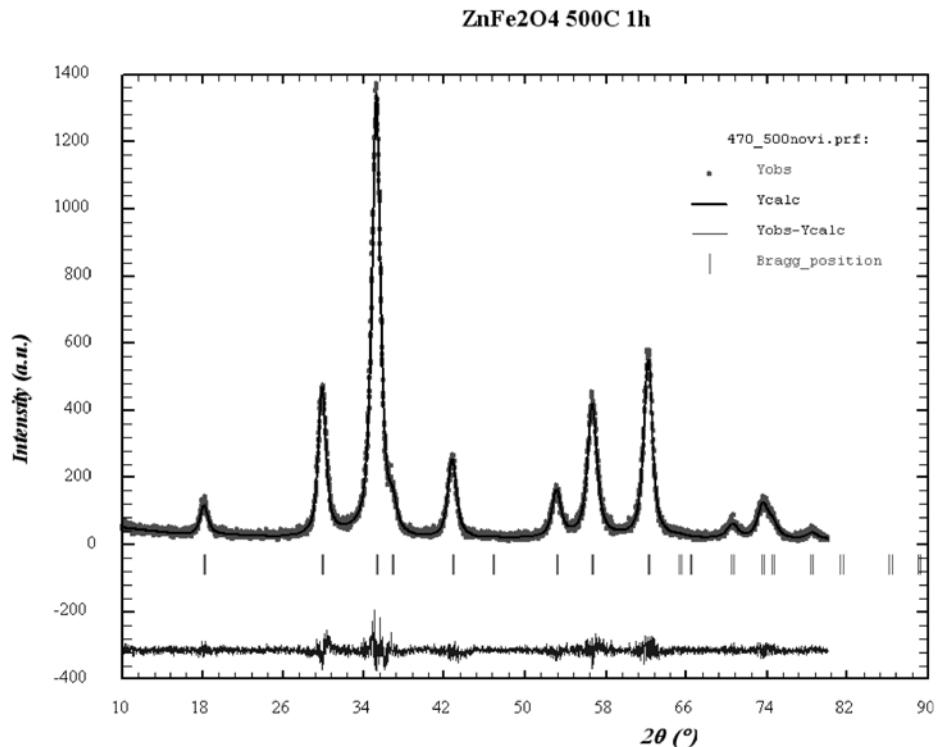
$2\theta$ (°)	Y	hkl	$\beta$ (°)	D (Å)
30	248	220	1.4	58 (5)
35	733.5	311	1.3	64 (5)
42.5	158	400	1.2	71 (7)
56.5	218.5	333	1.6	58 (5)
62	305	440	1.5	61 (6)

**Tabela 2.4:** Veličina kristalita za karakteristične pikove

Greška određivanja  $2\theta$  je  $\Delta\theta = 0.1^\circ$

Srednja vrednost D (odnosno prosečna veličina kristalita u uzorku):  $D_{400} = 62 (5)$  Å

### 2.2.3. Uzorak odgrevan na 500°C



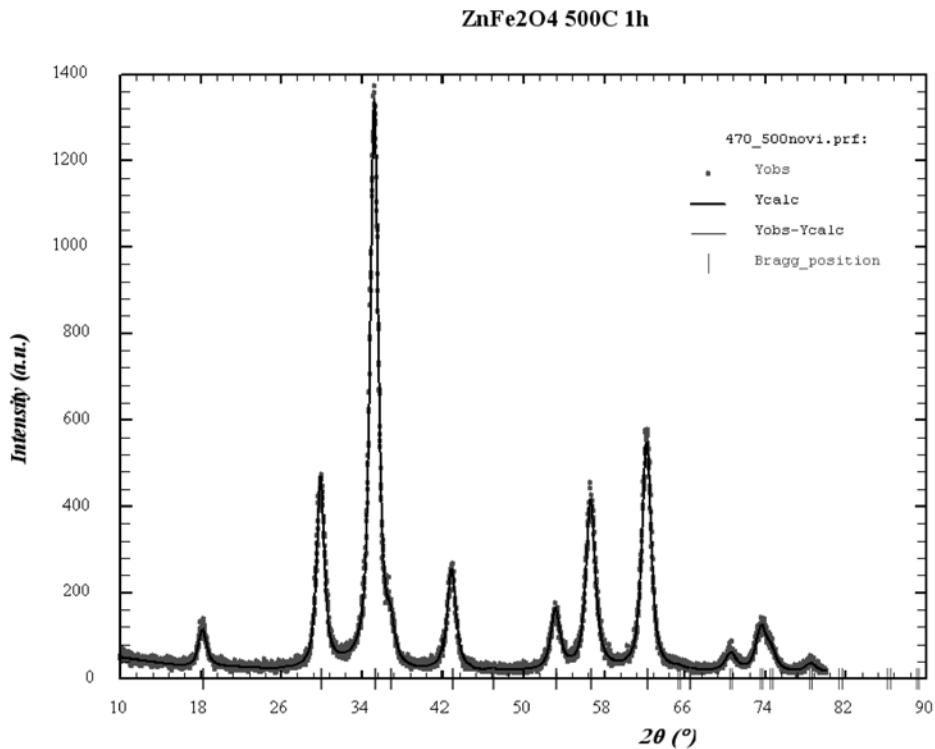
**Slika 2.5:** Dijagram pikova za uzorak odgrevan na 500°C

Na dijagrame se primeti da su odstupanja izmerene i izračunate vrednosti daleko manja nego kod uzorka dobijenog na sobnoj temperaturi. Izabrani pikovi su dati u tabeli:

$2\theta$ (°)	d (Å)	N	(hkl)
18	4.929	3	111
30	2.979	8	220
35	2.564	11	311
42.5	2.127	16	400
53	1.723	24	422
56.5	1.629	27	333
62	1.497	32	440
74	1.281	44	622

**Tabela 2.5:** Indeksi pikova za uzorak odgrevan na 500°C

U ovom slučaju je izabранo 8 pikova, tj. 4 više nego kod uzorka dobijenih na sobnoj temperaturi. Svi pikovi su jasno izraženi i nema preklapanja. Bazna linija ima praktično konstantnu vrednost i iznosi 32. Pikovi i bazna linija se jasnije vide na slici 2.6.



**Slika 2.6:** Uvećani dijagram pikova za uzorak odgrevan na  $500^\circ\text{C}$

$2\theta$ ( $^\circ$ )	Y	hkl	$\beta$ ( $^\circ$ )	D ( $\text{\AA}$ )
18	115	111	0.9	89 (10)
30	460	220	1.0	82 (9)
35	1341	311	1.0	85 (9)
42.5	251.5	400	0.9	91 (11)
53	158.5	422	1.0	84 (10)
56.5	414	333	1.1	81 (9)
62	566.5	440	1.0	89 (11)
74	124	622	1.7	60 (6)

**Tabela 2.6:** Veličina kristalita za karakteristične pikove

Greška određivanja  $2\theta$  je  $\Delta\theta = 0.1^\circ$

Srednja vrednost D (odnosno prosečna veličina kristalita u uzorku):  $\mathbf{D_{500} = 83 (8) \text{\AA}}$

Ovaj put je prosečna veličina kristalita je skoro 3 puta veća nego kod neodgrevanog uzorka; kristali su daleko krupniji, a amorfna faza je praktično nestala.

### 3. ISPITIVANJE ELEKTRIČNIH OSOBINA

#### 3.1 Merni uređaj

Merenje električnih osobina nanokristalnog cink-ferita je vršeno pomoću uređaja Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) američkog proizvođača DuPont (slika 3.1). Uredaj je upravljan preko računara a za sve potrebne operacije razvijeni su upravljački programi koji rade pod operativnim sistemom TA.



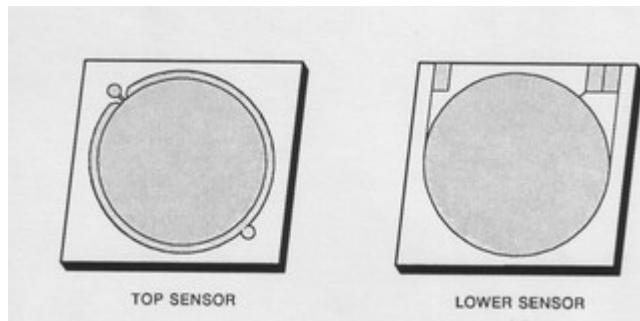
Slika 3.1: Dielectric analyzer

Tehničke karakteristike uređaja (oblasti merenja):

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

Prilikom merenja korišćen je metod paralelnih pločica kojim se određuje većina dielektričnih osobina. Koriste se dve elektrode: donja i gornja (slika 3.2). Donja elektroda, koja se nalazi na površini grejača, obezbeđuje električno polje i polarizuje

uzorak. Platinasti detektor temperature okružuje elektrodu, meri temperaturu uzorka i kontroliše temperaturu grejača. Gornja elektroda, pričvršćena za okvir uređaja, meri generisanu struju, koja se potom konvertuje u izlazni napon i pojačava. Zaštitni prsten oko kruga gornje elektrode koriguje rasipanje električnog polja i kapacitet na ivici pločica. Obe elektrode su zlatne. Debljina uzorka snimljena na početku metode se koristi u toku eksperimenta pri izračunavanju  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$ .



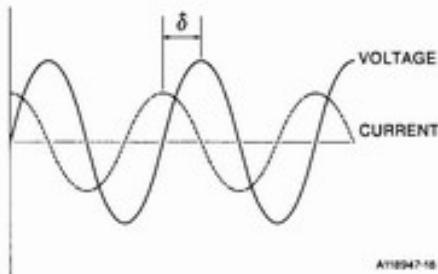
Dimenziije pločica:

dužina	25 mm
širina	25 mm
min. debljina	0.125 mm
max. debljina	0.75

Slika 3.2: Gornja i donja elektroda

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

Prilikom dielektrične analize, uzorak se stavlja između dve zlatne elektrode i primenom sinusoidnog napona, stvara se naizmenično električno polje. Ovim se dobija polarizacija uzorka, koji osciluje istom frekvencijom kojom i električno polje, ali je fazni ugao  $\delta$  pomeren (slika 3.3). Ovo pomeranje se meri poredeći primjenjeni napon i izmerenu struju.

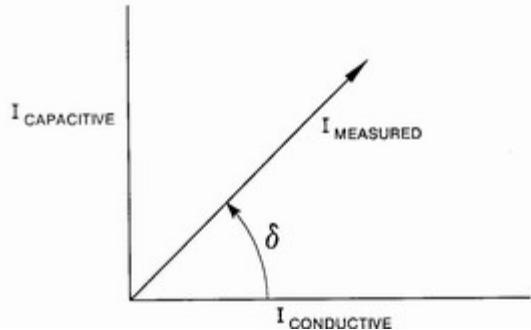


Slika 3.3: Pomeraj faznog ugla

Izmerena struja je podeljena na kapacitivnu i provodnu komponentu (slika 3.4), a kapacitet i provodljivost se dobijaju:

$$C = \frac{I_{\text{izmereno}}}{V_{\text{primenjeno}}} \frac{\sin \delta}{2\pi f} [F]$$

$$1/R = \frac{I_{\text{izmereno}}}{V_{\text{primenjeno}}} \cos \delta [mhos]$$



gde su R-otpor, I-struja, V-napon, f-frekvencija.

**Slika 3.4:** Kapacitivna i provodna komponenta struje

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

- a) permitivnost  $\epsilon'$  – koja je proporcionalna kapacitetu i meri uređenje diploa
- b) faktor gubitaka (obeležava se sa  $\epsilon''$ ) – koji je proporcionalan provodljivosti i meri energiju potrebnu za uređenje dipola.

Kod metode paralelnih elektroda  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  se izračunavaju:

$$\epsilon' = \frac{cd}{\epsilon_0 A} \quad \epsilon'' = \frac{d}{RA2\pi f\epsilon_0}$$

Gde su:

- c – kapacitet (F)
- R – otpornost ( $\Omega$ )
- A – površina elektrode
- d – razmak među elektrodama
- f – frekvencija (Hz)
- $\epsilon_0$  – permitivnost vakuma ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ )

Klasični Debajevi izrazi za permitivnost i faktor gubitaka su:

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

(permitivnost usled indukcije dipola + permitivnost usled uređenja dipola)

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

(komponenta faktora gubitaka dipola + komponenta jonske provodljivosti).

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

$$\sigma = \epsilon'' 2\pi f\epsilon_0$$

### 3.2 Korekcija za realne uzorke

S obzirom da je radijus elektroda 1 cm, a radijus uzorka  $ZnFe_2O_4$  0,5 cm (dakle dvostruko manji), preostala površina elektroda je nepokrivena, odnosno uređaj očitava dielektrične karakteristike vazduha. U tom slučaju, vrednosti koje dobijamo predstavljaju vrednosti paralelne veze uzorka i vazduha (ekvivalentna permitivnost). Zbog toga je neophodno izvršiti korekciju dobijenih rezultata, a prvi korak je određivanje odnosa površina uzorka i preostalog prstena elektrode.

$$d_1 \text{ (radijus uzorka)} = 0.01 \text{ m} \quad d \text{ (radijus elektrode)} = 0.02 \text{ m}$$

$S_1$  – površina uzorka

$S$  – površina elektrode

$S_2$  – površina preostalog prstena

$$S_1 = \frac{d_1^2 \pi}{4} = \frac{10^{-4} \pi}{4} \text{ m}^2$$

$$S = \frac{d^2 \pi}{4} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \pi}{4} \text{ m}^2$$

$$S_2 = S - S_1 = \frac{3 \cdot 10^{-4} \pi}{4} \text{ m}^2$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\frac{3 \cdot 10^{-4} \pi}{4}}{\frac{10^{-4} \pi}{4}} = 3$$

Tada je odnos površina preostalog prstena i uzorka:

Za dobijanje korigovane vrednosti za permitivnosti koristi se paralelna veza kondenzatora.

$C_e$  – ekvivalentna kapacitivnost

$\epsilon_e$  – ekvivalentna permitivnost

$C_1$  – kapacitivnost uzorka

$\epsilon_1$  – permitivnost uzorka, tj.  $\epsilon'$

$C_2$  – kapacitivnost vazduha

$\epsilon_2$  – permitivnost vazduha  $\epsilon_2 = 1$

$$C_e = C_1 + C_2 = \epsilon_1 \frac{S_1}{d} + \epsilon_2 \frac{S_2}{d} = \frac{1}{d} (\epsilon_1 S_1 + \epsilon_2 S_2)$$

a takođe i  $C_e = \epsilon_e \frac{S_1 + S_2}{d}$  Izjednačavanjem i sređivanjem po  $\epsilon_1$ , dobija se:

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

$\epsilon' = 4\epsilon_e - 3$

Za jonsku provodljivost će biti:

$R$  – otpornost       $l$  – debljina uzorka

$\sigma_e$  – ekvivalentna jonska provodljivost

$\sigma_1$  – jonska provodljivost uzorka, tj.  $\sigma$

$$R = \frac{1}{\sigma_e} \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{l}{S_1}, \text{ odатле sledи: } \sigma_1 = \sigma_e \left( 1 + \frac{S_2}{S_1} \right), \text{ и коначно:}$$

$$\boxed{\sigma = 4\sigma_e}$$

Preko jonske provodljivosti može se doći do faktora gubitaka:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 2\pi f} \quad \epsilon_e'' = \frac{\sigma_e}{\epsilon_0 2\pi f} \quad f - \text{frekvencija}$$

tada je       $\epsilon'' = \epsilon_e'' \frac{\sigma}{\sigma_e}$ , односно

$$\boxed{\epsilon'' = 4\epsilon_e''}.$$

### 3.3 Rezultati merenja

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

Uzorci su pripremljeni presovanjem na različitim pritiscima i to: 125 MPa, 250 MPa i 500 MPa. Na žalost, zbog male količine uzorka kao i ograničenja u smislu najvećeg dozvoljenog pritiska koji sme biti primjenjen u kalupu pripremljena su tri uzorka na pritiscima koji su pomenuti. Za svaku vrednost pritiska pripremljen su po dve tablete:  
a) od sintetisanog praha bez naknadnog odgrevanja  
b) odgrevane na 500°C tokom 1h.

Cilj merenja je bio da se vidi kakva je zavisnost merenih veličina a to su dielektrična konstanta, tangens gubitaka i provodljivost od primjenjenog pritiska. Sa porastom pritiska presovanja jasno je da se postiže veća gustina tj. popunjenošć uzorka koja se za ovakve uzorce može kretati do 80% u odnosu na gustinu voluminoznog uzorka. Kako pritisak raste tako se gustina povećava, međutim, iznad određenog pritiska više nema promene gustine, a oni su nedovoljni da izazovu nekakve mehanohemijujske reakcije unutar samog uzorka. Takvo ponašanje bi trebale da prate i električne osobine, tj.

da se menjaju vrednosti dielektrične konstante, tangensa gubitaka i provodljivost sve do neke određene vrednosti primjenjenog pritiska. Njegovim daljim povećanjem promene pomenutih veličina postaju zanemarljive.

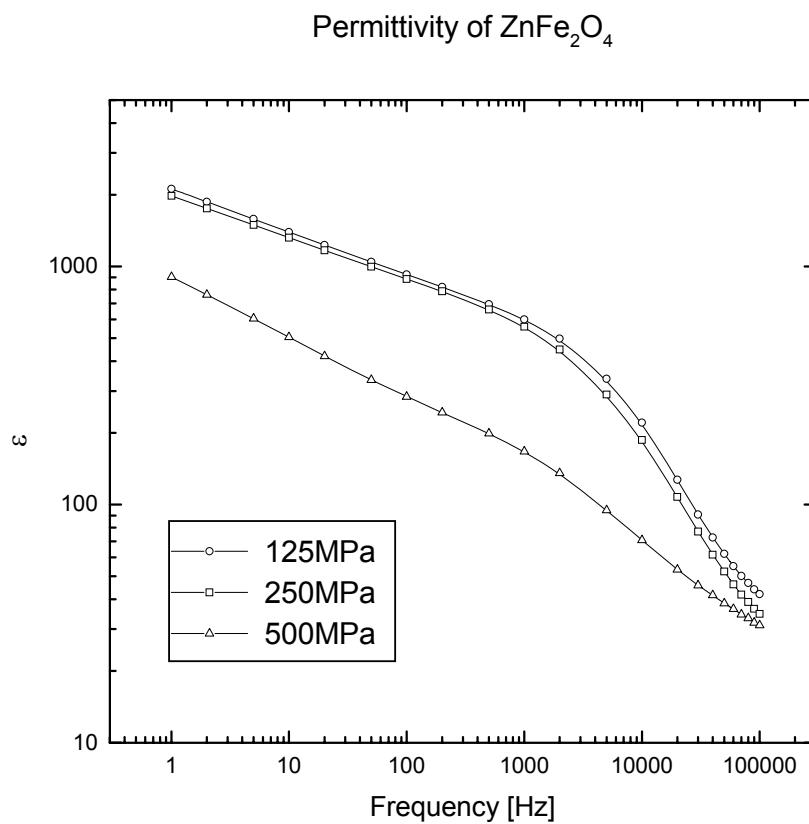
### **3.3.1. Merenje nekih električnih veličina za različite pritiske presovanja**

#### a) Neodgrevan uzorak

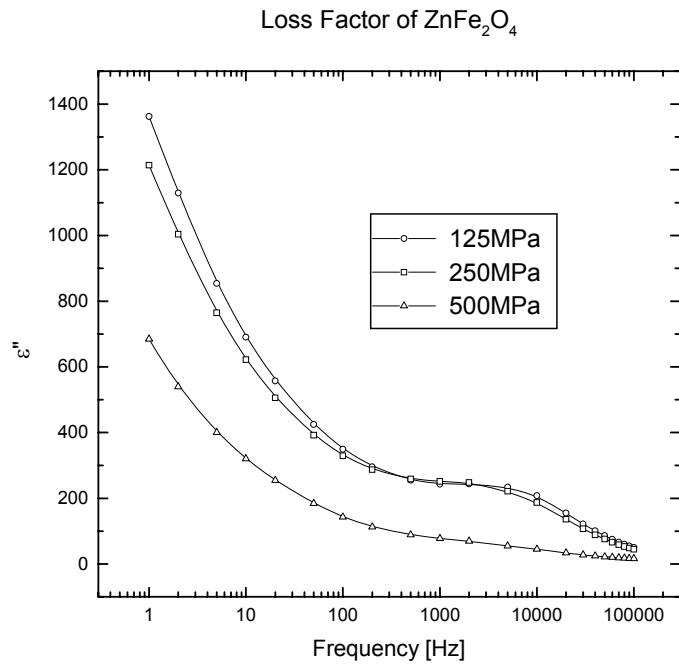
Debljine merenih uzoraka su određene pomoću dielektrometra i iznose:

uzorak	debljina
150 MPa	1.0585 mm
250 MPa	0.9390 mm
500 MPa	0.7915 mm

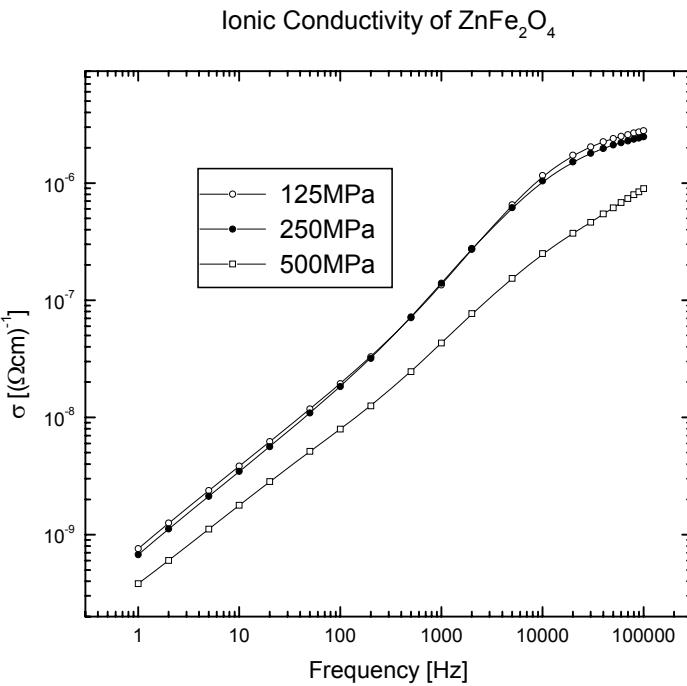
Merenja su vršena na sobnim temperaturama a sila kojom su elektrode delovale na uzorce je iznosila 10 N . Rezultati merenja su predstavljeni grafički.



**Slika 3.5:** Zavisnost izmerenih dielektričnih konstanti od frekvencije za neodgrevane uzorce pri različitim pritiscima presovanja



**Slika 3.6:** Zavisnost izmerenih faktora gubitaka od frekvencije za neodgrevane uzorke pri različitim pritiscima presovanja



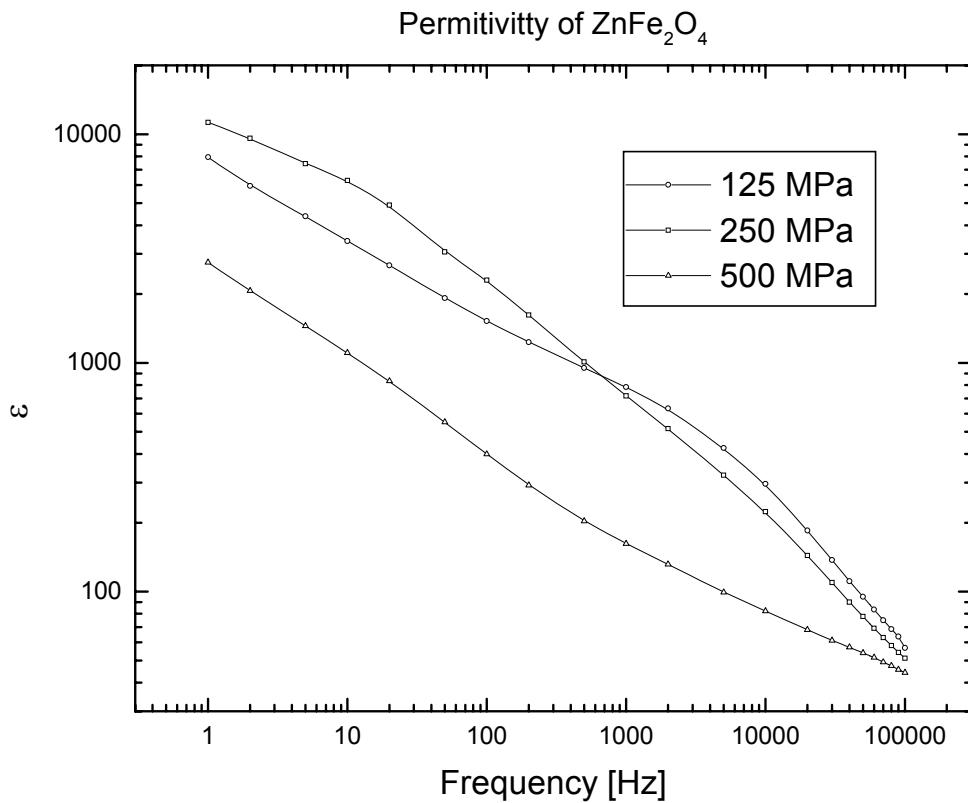
**Slika 3.7:** Zavisnost izmerenih provodljivosti od frekvencije za neodgrevane uzorke pri različitim pritiscima presovanja

### b) Odgrevan uzorak

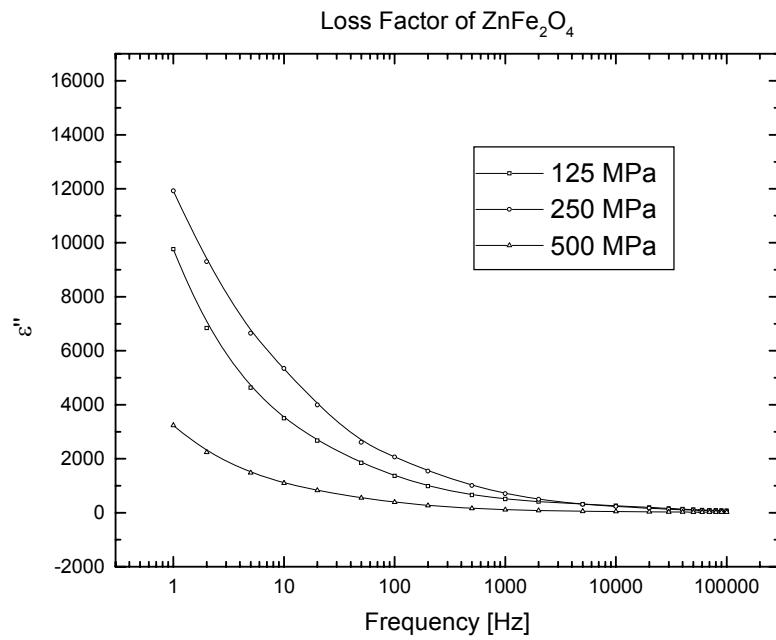
Debljine merenih uzoraka odgrevanih na 500°C su određene pomoću dielektrometra i iznose:

uzorak	debljina
150 MPa	– 1.0118mm
250 MPa	– 0.9004mm
500 MPa	– 0.7623mm

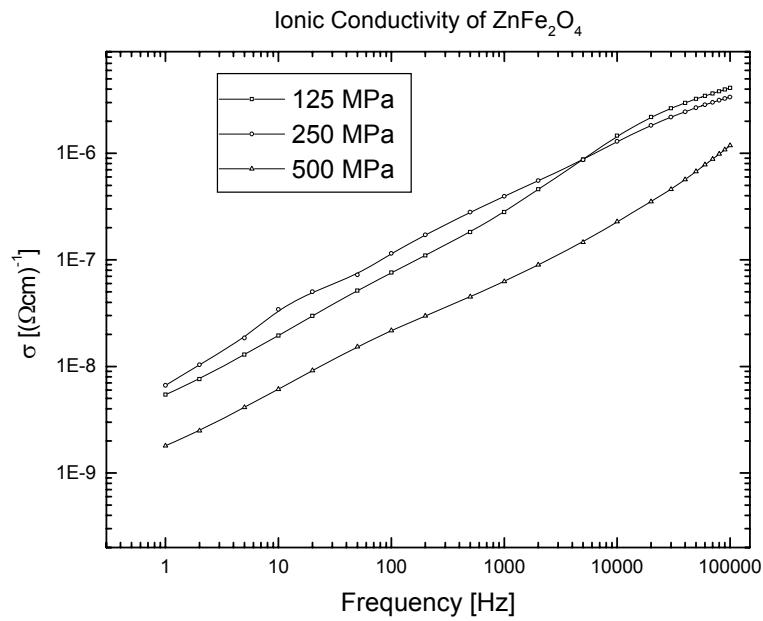
Merenja su vršena na sobnim temperaturama a sila kojom su elektrode delovale na uzorce je iznosila 10 N . Rezultati merenja su predstavljeni grafički.



**Slika 3.8:** Zavisnost izmerenih dielektričnih konstanti od frekvencije za odgrevane uzorce pri različitim pritiscima presovanja



**Slika 3.9:** Zavisnost izmerenih faktora gubitaka od frekvencije za odgrevane uzorke pri različitim pritiscima presovanja



**Slika 3.10:** Zavisnost izmerenih provodljivosti od frekvencije za odgrevane uzorke pri različitim pritiscima presovanja

Odmah se uočavaju veoma bliske vrednosti merenih veličina kod uzoraka pripremljenih na 125MPa i 250Mpa, dok uzorak pripremljen na 500MPa daje vrednosti koje se znatno razlikuju.

- Permitivnost uzoraka ima "normalno" ponašanje tj. sa povećanjem frekvencije vrednosti relativne dielektrične konstante opadaju. Ovaj efekat je povezan sa mehanizmom polarizacije i njenom brzinom uspostavljanja pri promeni smera i jačine primjenjenog električnog polja. U poljima niskih frekvencija je vrednost dielektrične konstante visoka, da bi u brzo promenljivim poljima dostigla vrednost dielektrične konstane voluminoznog zink-ferita ( $\approx 30\text{-}40$ ). Razlog "normalnog" ponašanja jeste konačna brzina razmene elektrona između jona  $\text{Fe}^{+2} \Leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ .
- Dielektrični gubici takođe opadaju sa porastom frekvencije i u ovom frekventnom opsegu nema ekstremnih vrednosti, naime, permitivnost, dielektrični gubici i provodljivost kod ferita su u tesnoj vezi. Postoji frekvencija već pomenutog elektronskog preskoka  $\text{Fe}^{+2} \Leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$  koja je rezonantna, tj. pri toj frekvenciji imamo najveću apsorpciju energije spoljašnjeg električnog polja a time i maksimum gubitaka. Tokom merenja nije uočena ova pojava a uzrok je verovatno u uskom opsegu, kod ferita se uočavaju tek na učestanostima od preko 1 MHz.
- Jonska provodljivost raste sa porastom frekvencije gotovo linearno. Sa povećanjem frekvencije primjenjenog polja povećava se broj preskočnih elektrona  $\text{Fe}^{+2} \Leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$  u oktaedarskim mestima.

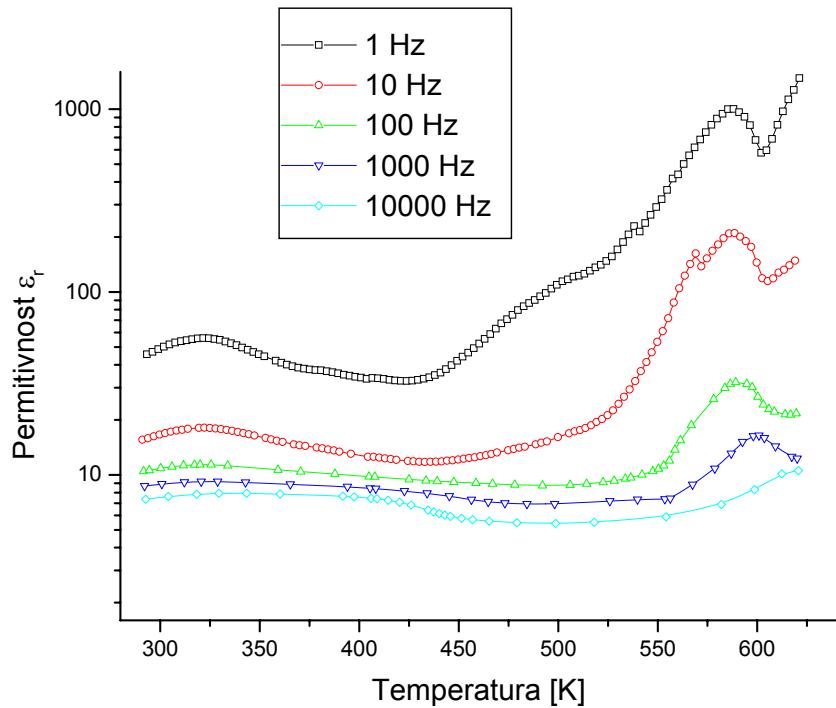
### **3.3.2. Snimanje temperaturne zavisnosti nekih električnih veličina**

Sa porastom temperature smanjuje se viskoznost uzorka i raste energija čestica. To doprinosi lakšoj aktivaciji pojedinih provodnih mehanizma pa se u nekim višim temperaturnim opsezima očekuje porast provodljivosti i dielektrične konstante.

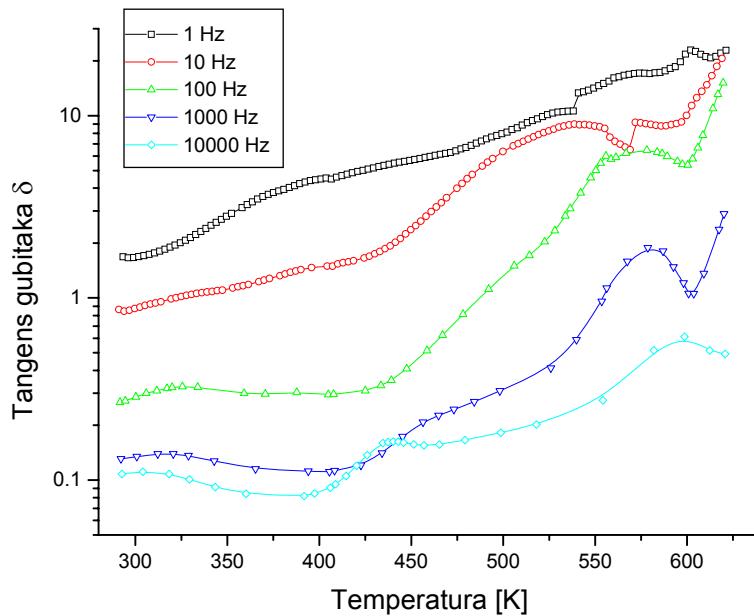
Za ova merenja pripremljene su tablete neodgrevanog i odgrevanog na 500°C praha  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Pritisak presovanja iznosio je 500 MPa, a prečnici tableta su 10 mm. Snimanje je obavljeno takođe pomoću uređaja Dielectric Analyzer 2970. Uslovi merenja su:

- Interval temperatura  $30 - 350^\circ\text{C}$ .
- Brzina zagrevanja  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Interval prikupljanja podataka za jednu tačku 15 s.
- Primjenjene frekvencije: 1Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz.

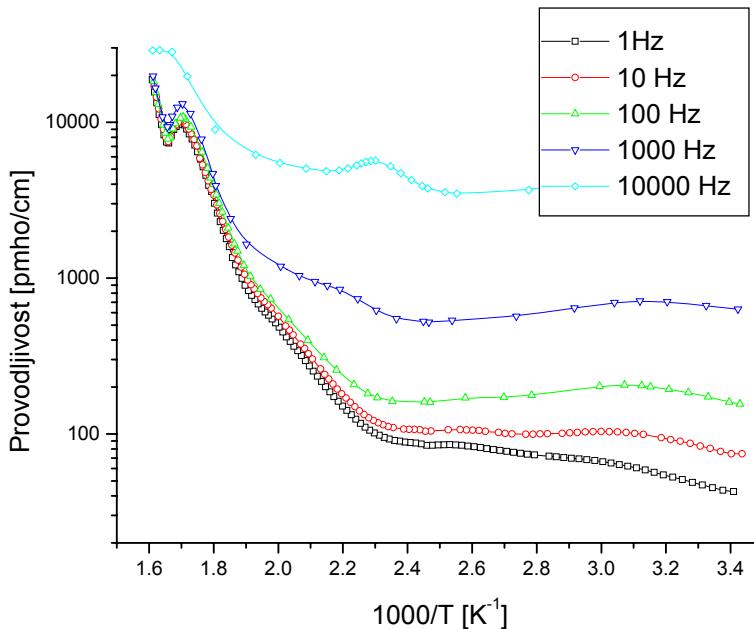
a) Neodgrejan uzorak



**Slika 3.11:** Zavisnost izmerenih vrednosti permitivnosti od temperature kod neodgrejanog uzorka na različitim frekvencijama

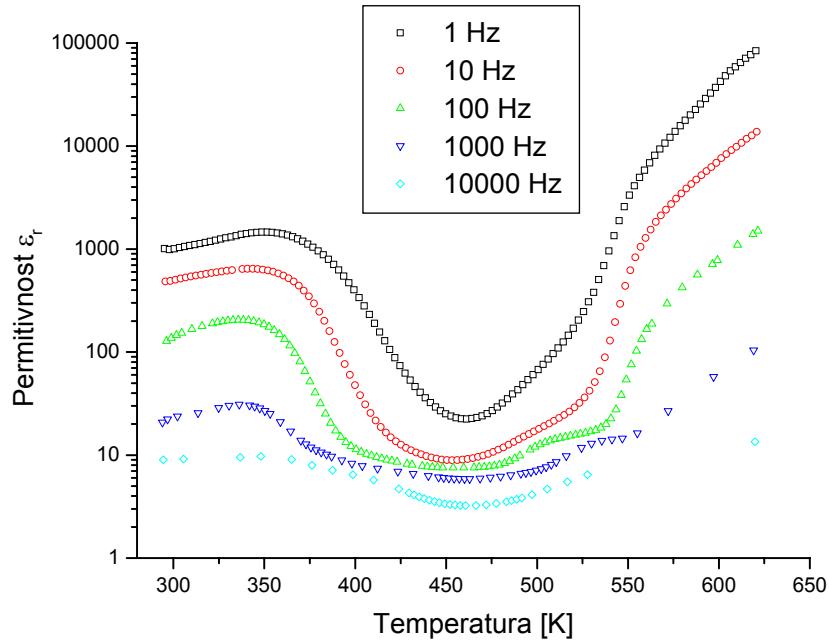


**Slika 3.12:** Zavisnost izmerenih vrednosti tangensa gubitaka od temperature kod neodgrejanog uzorka na različitim frekvencijama

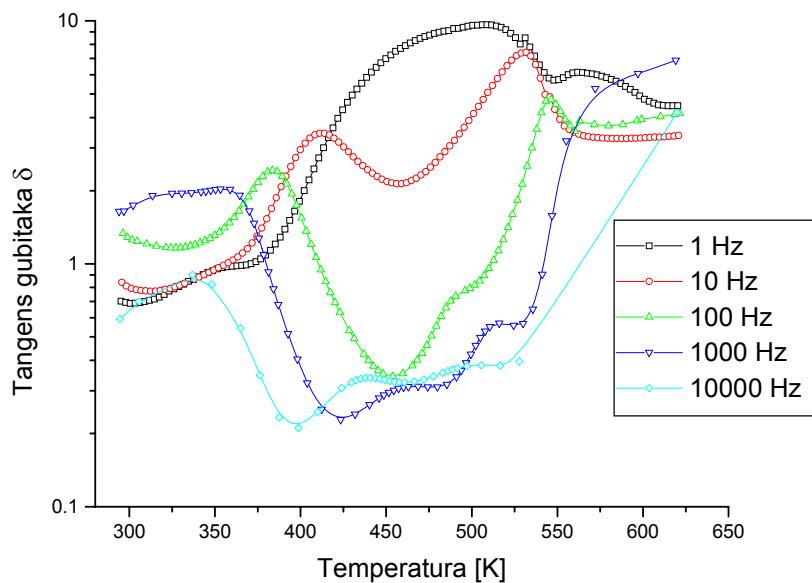


**Slika 3.13:** Zavisnost izmerenih vrednosti provodljivosti od temperature kod neodgrejanog uzorka na različitim frekvencijama

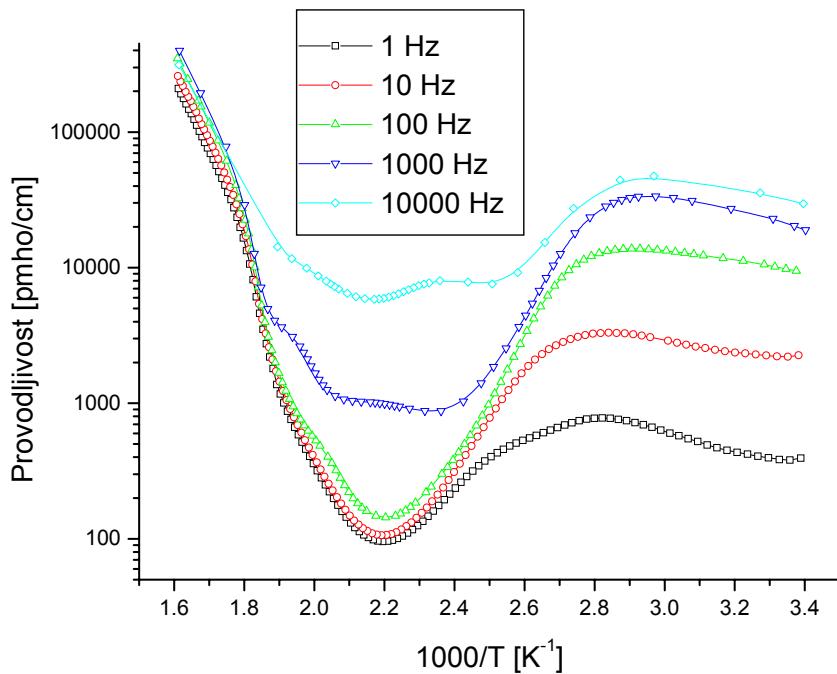
b) Odgrejan uzorak na 500°C



**Slika 3.14:** Zavisnost izmerenih vrednosti permitivnosti od temperature kod odgrejanog uzorka na različitim frekvencijama



**Slika 3.15:** Zavisnost izmerenih vrednosti tangensa gubitaka od temperature kod odgrejanog uzorka na različitim frekvencijama



**Slika 3.16:** Zavisnost izmerenih vrednosti provodljivosti od temperature kod neodgrejanog uzorka na različitim frekvencijama

Na osnovu dobijenih rezultata može se reći sledeće:

- Kod neodgrevanog uzorka prvi lokalni maksimumi merenih veličina, a to su permitivnost, tangens gubitaka i provodljivost se uočavaju u intervalu temperatura od 300-325K. Porast vrednosti se može pripisati mehanizmu tzv. međuslojne polarizacije koja se javlja zbog prisustva granica zrna a pošto je struktura materijala nanočestična to je granična površina veoma velika. Kod odgrevanog uzorka se takođe javljaju pikovi, no oni su pomereni ka nešto višim temperaturama i to od 350-375K. Uzrok pomeranja verovatno leži u ukrupnjavanju zrna kao posledice zagrevanja i smanjenja dodirnih površina između njih.
- Daljim zagrevanjem rastu vrednosti merenih veličina sve do pojave novih maksimuma koji kod neodgrevanih uzoraka leže u intervalu temperatura od 550-575K, dok se kod odgrevanih uzoraka uočava takođe porast, ali ne i maksimum koji leži iznad 630K što predstavlja krajnju temperaturu u zadatom inetrvalu merenja. Najverovatniji mehanizam koji dovodi do pojave pikova je dipolna polarizacija jer je za razliku od međuslojne potrebna viša temperatura kako bi došlo do njene aktivacije. Kod odgrevanog uzorka je došlo kao što je već napomenuto do ukrupnjavanja zrna ali i do stabilisanja sistema te u merenom opsegu nema maksimuma koji bi se pripisao ovoj vrsti polarizacije.

## Zaključak

U ovom radu su prikazane električne osobine zink-ferita i to, sintetisanog bez odgrevanja i odgrevanog na 500°C.

Uzorci su sintetisani sol-gel metodom tj. iz tečne faze taloženjem, a zatim sušenjem dobijenog taloga.

Rendgenostruktturnom analizom potvrđena je nanočestična struktura sintetisanog praha kao i spinelni strukturni tip. Primenom Šererove formule izračunate su veličine kristalita kako kod neodgrevanog ( $\approx 30 \text{ \AA}$ ), tako i kod odgrevanog uzorka ( $\approx 80 \text{ \AA}$ ).

Ponašanje merenih električnih veličina u zavisnosti od frekvencije je očekivano. Dielektrična konstanta opada sa frekvencijom zbog inercije sistema, tangens gubitaka takodje, zbog toga što uzorak apsorbuje samo mali deo energije, a provodljivost raste zbog povećanja intenziteta preskoka elektrona  $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ .

Temperaturska zavisnost merenih veličina otkriva da sa porastom temperaturama dolaze do izražaja određeni mehanizmi polarizacija, na nižim temperaturama dominantna je međuslojna polarizacija, dok je na višim temperaturama karakteristična dipolna polarizacija.

## Literatura

- [1] Ljiljana Karanović. *Primenjena kristalografska tehnika*. Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- [2] Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić. *Fizika čvrstog stanja – eksperimentalne vežbe*. Novi Sad, 1990.
- [3] Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić. *Fizika kondenzovane materije*. Novi Sad 2000.
- [4] Ž. Cvejić, S. Rakić, S. Skuban, A. Kapor. *Dielectric properties of nanosized Y-In ferrites*. PMF, Novi Sad
- [5] Wikipedia. Permittivity – Wikipedia, The Free Encyclopedia 2006.
- [6] Charles Kittel. *Uvod u fiziku čvrstog stanja..* Savremena administracija, Beograd, 1970.
- [7] B. Antić, D. Rodić, A.S. Nikolić, Z. Kačarević-Popović, Lj. Karanović. *Journal of alloys and compounds I*. 2001.
- [8] Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) – instruction guide, DuPont.
- [9] Dejan Raković. *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*. Akadembska misao, Beograd 2000.

## Kratka biografija

Dejan Mrkovački, rođen 15.02.1975. u Bačkoj Palanci, Republika Srbija. U Bačkoj Palanci je i završio osnovno osmogodišnje obrazovanje, a takođe i srednju mašinsku školu "9.maj", smer mašinski tehničar. Prirodno-matematički fakultet je upisao u Novom Sadu 1997., smer diplomirani fizičar.



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

*Redni broj:***RBR***Identifikacioni broj:***IBR***Tip dokumentacije:***TD**

Monografska dokumentacija

*Tip zapisa:***TZ**

Tekstualni štampani materijal

*Vrsta rada:***VR**

Diplomski rad

*Autor:***AU**

Dejan Mrkovački

*Mentor:***MN**

Dr Srđan Rakić

*Naslov rada:***NR**Uticaj veličine kristalita na neke električne osobine nanokristalnog cink-ferita  $ZnFe_2O_4$ *Jezik publikacije:***JP**

srpski (latinica)

*Jezik izvoda:***JI**

srpski/engleski

*Zemlja publikovanja:***ZP**

Srbija

*Uže geografsko područje:***UGP**

Vojvodina

*Godina:***GO**

2007

*Izdavač:***IZ**

Autorski reprint

*Mesto i adresa:***MA**

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

*Fizički opis rada:***FO**

4 / 44 / 39 / 8

*Naučna oblast:***NO**

Fizika

*Naučna disciplina:***ND**

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

*Predmetna odrednica/ ključne reči:***PO**

Nanočestice, spinel, električne osobine

**UDK***Čuva se:***ČU**

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

*Važna napomena:***VN**

nema

*Izvod:***IZ***Datum prihvatanja teme od NN veća:*

**DP***Datum odrbrane:***DO***Članovi komisije:***KO***Predsednik:*

Dr Agneš Kapor, redovan profesor, PMF u Novom Sadu

*član:*

Dr Vladimir Srdić, 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:*

Dejan Mrkovački

**AU***Mentor/comentor:*

Dr Srđan Rakić

**MN***Title:*Influence of grain size on some electrical properties of nanocrystalline zinc-ferrites ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**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 / 44 / 39 / 8

**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 Srdić, full professor, Faculty of Technology, Novi Sad

*Member:* Dr Srđan Rakić, assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad