

b - 583



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

IMPREZIBILIO	24. 08. 2010.
OPRAVNI BROJ	4. P. O. I.
0603	9 / 1204

# **Strukturne i električne osobine nanočestičnih ferita $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ ( $x=0.05, 0.15$ )**

- diplomski rad -

Mentor: dr Srđan Rakić

Kandidat: Lazar Gavanski

Novi Sad, 2010.

# Sadržaj

<b>Uvod .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Sinteza spinelnih ferita .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Opšte metode .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 Mehanohemijске metode.....	4
1.1.2 Sinteza iz tečne faze .....	4
1.1.3 Sinteza iz gasne faze.....	5
1.1.4 Metode formiranja in situ .....	5
<b>1.2 Sinteza ispitivanih uzoraka .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Struktura spinelnih ferita .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Rendgenostruktturna analiza.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Aparatura.....	7
2.1.2 Geometrija .....	8
2.1.3 Princip rada.....	9
2.1.4 Interpretacija difrakcionog snimka.....	10
<b>3. Magnetne osobine .....</b>	<b>11</b>
<b>4. Električne osobine.....</b>	<b>11</b>
<b>4.1 Polarizacija i dielektrična konstanta .....</b>	<b>11</b>
4.1.1 Polarizacioni mehanizmi .....	11
4.1.2 Veza između relativne dielektrične konstante i polarizabilnosti u dielektričnom materijalu.....	12
4.1.3 Frekventna zavisnost dielektrične konstante .....	13
4.1.4 Dielektrični gubici.....	14
<b>4.2 Osobine ispitivanih uzoraka .....</b>	<b>15</b>
4.2.1 Merni uređaj .....	15
4.2.2 Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala.....	17
4.2.2.1 Određivanje dielektrične propustljivosti i faktora gubitaka .....	17
4.2.2.2 Korekcija za realne uzorke .....	17
4.2.2.3 Električne osobine ispitivanih uzoraka $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$ i $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$ .....	19
<b>5. Zaključak .....</b>	<b>22</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>23</b>
<b>Biografija.....</b>	<b>24</b>



## Uvod

Pod nazivom nanomaterijali se podrazumevaju voluminozni (bulk) nanostrukturi materijali, čije su čestice dimenzija reda veličine nanometra. Čestice ovih materijala ugalvnom nisu homogene, nego se sastoje od više kristalita (aglomerisane su), tako da unutar kristalita postoji prostorna uređenost, dok su kristaliti razdvojeni graničnim slojevima u kojima ne postoji uređenost.

Nanostrukturi materijali se mogu proizvesti korišćenjem dva prilaza:

1. „top-down” prilaz, pri kom se polazi od velikih struktura, pa se litografskim tehnikama materijali strukturiraju na nanometarskim dimenzijama.
2. „bottom-up” prilaz. U ovom slučaju se koristi rast i pojava samoorganizacije kako bi se formirale nanostrukture iz atomskih ili molekularnih predproizvoda.

Uz pomoć „top-down” tehnike je moguće proizvesti nanostrukture većih dimenzija od 50 nm, a „bottom-up” tehnikom se proizvode strukture dimenzija ispod 50 nm. Teži se povezivanju ove dve tehnike i razvijanju pristupa koji bi omogućio proizvodnju složenih sistema svih razmera, od molekularnog do makroskopskog nivoa.

Veliko interesovanje za nanomaterijale je opravdano s obzirom na specifične magnetne, električne i optičke osobine ovih materijala. Prednost nanomaterijala u odnosu na ostale klase materijala je u tome što se osobine nanomaterijala mogu podešavati odabirom oblika i forme na nanorazmerni.

Na osobine nanomaterijala utiče i relativno velik broj atoma na površini sferne nanočestice ( $N_s$ ) u odnosu na broj atoma u njenoj zapremini ( $N_v$ ). Odnos ovih brojeva je dat izrazom:

$$\frac{N_s}{N_v} \cong \frac{3a}{R}$$

gde je  $a$  - srednje međuatomsko rastojanje, a  $R$  radijus nanočestice.

U skladu sa tim se pri radijusu čestice  $R = 6a \approx 1\text{nm}$  polovina ukupnog broja atoma u čestice nalazi na njenoj površini. Velik broj atoma na površini čestice omogućava lakšu apsorpciju molekula gasa. Takođe, u procesima katalize se reakcije odvijaju samo na površini katalizatora.

Do povećanja broja atoma na površini čestice u odnosu na ukupan broj atoma dolazi usled smanjenja dimenzije čestica. Pri tome se povećava energija površine, a usled povećane difuzije atoma na nižim temperaturama tačke topljenja nanomaterijala mogu biti mnogo niže od tačaka topljenja bulk uzoraka.

# 1. Sinteza spinelnih ferita

## 1.1 Opšte metode

Osobine nanomaterijala se zнатно razlikuju u odnosu na osobine voluminoznih uzoraka istog hemijskog sastava. Na osobine nanomaterijala veoma utiče način sinteze materijala i veličina čestica.

Od metoda sinteze nanomaterijala se izdvajaju mehanohemiske metode, sinteza iz tečne faze, sinteza iz gasne faze i metode formiranja „in situ“.

### 1.1.1 Mehanohemiske metode

Mehanoheminski tretman predstavlja mlevenje prahova u odgovarajućim mlinovima. Mlevenje se koristi sa ciljem promene veličine i oblika čestica, homogenizacije praškastih smeša i izazivanja hemijskih reakcija koje dovode do sinteze željenih jedinjenja. Pri mlevenju se odigravaju procesi na atomskom, mikroskopskom i makroskopskom nivou, što dovodi do narušavanja strukture materijala i smanjenja veličine kristalita. Pomenuti procesi koji se odvijaju pri mlevenju su emisija elektrona, lokalno zagrevanje, lom i smicanje čestica, plastična deformacija i obrazovanje i pomeranje defekata strukture.

Kod mehanohemiskih metoda se kao prednosti izdvajaju jednostavnost, mogućnost sinteze velikog broja materijala niska cena potrebine opreme.

Nedostacima se mogu smatrati velika odstupanja u dimenzijama različitih čestica, ograničenje po pitanju minimalne dimenzije dobijenih čestica i kontaminacija sintetisanog uzorka od strane aparature.

### 1.1.2 Sinteza iz tečne faze

U metode sinteze iz tečne faze spadaju sledeće metode:

- hemijska koprecipitacija
- sol-gel sinteza
- hidrotermalna sinteza

**Hemijska koprecipitacija (taloženje)** se zasniva na korišćenju rastvora sa jonima dispergovanim na atomskom nivou. Ovi rastvori se mešaju u željenom odnosu na određenoj temperaturi i pri određenom pritisku čime se dobijaju homogene smeše. Zatim se dobija čvrst talog različitih jona u zahtevanom odnosu. Poteškoću predstavlja upravo postizanje potrebnih stehiometrijskih odnosa.

**Sol-gel sinteza** podrazumeva hidrolizu i kondenzaciju metal-alkoksida ( $M(OR)_x$ , M-metalni ion, OR-alkoksidna grupa). Proces sinteze kod ove metode je uslovjen unutrašnjim i spoljašnjim parametrima koji utiču na hidrolizu i kondenzaciju. Promenom ovih parametara se utiče na osobine i strukturu gela kao konačnog proizvoda. Kao konačni proizvod ove metode se dobija gel čije su osobine i struktura unapred zadati.

U *unutrašnje parametre* se ubrajaju osobine metalnog jona i alkoksidne grupe. *Spoljašnji parametri* obuhvataju vrstu rastvarača, pH vrednost, temperaturu, itd.

Prednosti ove metode su mogućnost sinteze veće količine kako organskih tako i neorganiskih materijala, pristupačnost opreme i zadovoljavajuća raspodela veličina čestica. Postizanje željenih stehiometrijskih odnosa je problematično i kod ove metode.

**Hidrotermalna sinteza** je metod sinteze pri kom se polazna suspenzija ili homogen rastvor izlažu visokoj temperaturi i visokom pritisku. Ovo utiče na fazne transformacije i nakon rastvaranja i formiranja čvrste faze se dobijaju nehidratisane oksidne čestice i to u jednostepenom procesu. Međutim, ovim metodom je jedino moguća sinteza oksidnih prahova.

### 1.1.3 Sinteza iz gasne faze

Metode sinteze iz gasne faze se mogu podeliti na:

- metode koje se zasnivaju na isparavanju i kondenzaciji
- metode sa hemijskim reakcijama u gasnoj fazi pri sintezi

U oba slučaja se koriste razni načini prevođenja supstance u gasno stanje (mikrotalasno, lasersko i otporno zagrevanje, električno tinjavo pražnjenje kroz gas, plamen, itd.)

Kod **metoda koje se zasnivaju na isparavanju i kondenzaciji** se polazni materijal isparava bez hemijskih reakcija, a zatim se kondenuje pri čemu nastaju čestice. Ove čestice se izdvajaju iz gasne faze odgovarajućim uređajem za separaciju.

Ukoliko se koriste **metode koje se zasnivaju na hemijskim reakcijama u gasnoj fazi**, željeni proizvod u vidu praha se dobija usled hemijske reakcije polaznog materijala i datih supstanci u gasnom stanju.

Ove tehnike pokazuju izvesne sličnosti sa tehnikama koje se koriste za dobijanje filmova, osim što se u prvom slučaju uslovi sinteze podešavaju tako da se spreči formiranje filmova a obezbedi formiranje nanočestica povećanjem brzine homogenog rasta čestica. Prednosti metoda sinteze iz gasne faze su u finoći, homogenosti i čistoći oksidnih i neoksidnih čestica dobijenih na ovaj način, kao i smanjenje kontaminacije čestica.

### 1.1.4 Metode formiranja in situ

Pod metodama formiranja *in situ* (lat. *na licu mesta*) se podrazumevaju procesi litografije, vakuumskog taloženja i tehnologija sprejnih premaza. Ove metode su pogodne za dobijanje elektronskih komponenti, a ne koriste se za dobijanje prahova usled male efikasnosti.

## 1.2 Sinteza ispitivanih uzoraka

Ispitivani uzorci u ovom radu su  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$ .

Za sintezu nanopraha sastava  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0,05, 0,15$ ), korišćeni su prekursori:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, Nemačka) i  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck, Nemačka) i  $Y_2O_3$  (Rare Earth Production Ltd., Engleska).. Polazni rastvor za željenu kombinaciju katjona,  $Zn^{2+}/Y^{3+}/Fe^{3+}$  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 baze, pri čemu su podešeni uslovi za odvijanje reakcije i formiranje nanočestica. Reakcija je kontrolisana sa: i) tipom baze (25%  $NH_4OH$  ili 5M  $NaOH$ ), ii) temperaturom ( $80^\circ C$ ) i iii) vremenom (od 1h). Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, 24 h sušene na  $120^\circ C$  i finalno kalcinisane (zagrevane) na različitim temperaturama do  $500^\circ C$ .

## 2. Struktura spinelnih ferita

Spineli su jedinjenja koja poseduju spinelu strukturu. Struktura spinela se uopšteno može opisati izrazom:



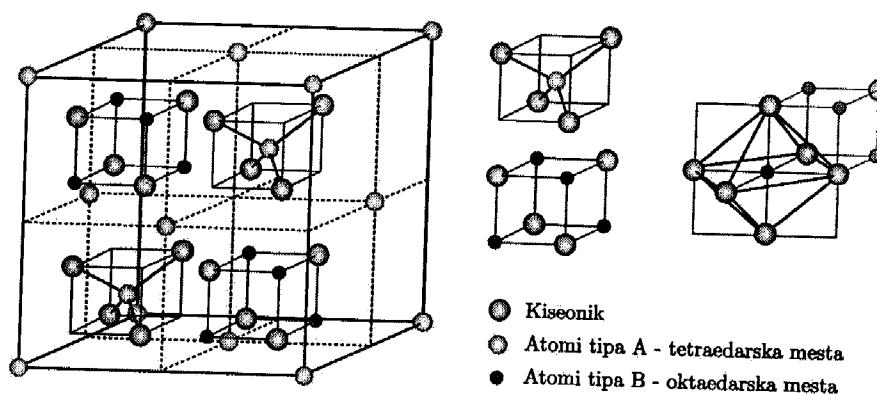
pri tome je A-dvoivalentni katjon smešten u tetraedarskim položajima, B-trovalentni katjon smešten u oktaedarskim položajima, O-dvoivalentni anjon kiseonika smešten u temenima tetraedara tj. oktaedara.

Osnova elementarne čelije je površinski centrirana kubna struktura koju čine atomi B. Dakle, ovoj elementarnoj čeliji se može pripisati kocka koja u rogljevima i u centru svake stranice ima po atom tipa B. Četiri od osam oktanata ove kocke su popunjena. Sva četiri popunjena oktanta se nalaze u istoj polovini kocke. Od četiri popunjena oktanta, po dva su popunjena na identičan način. Dva identična oktanta imaju jednu zajedničku ivicu, a dva različita oktanta dele zajedničku stranicu.

Svaki od popunjениh oktanata sadrži i oktaedarsku i tetraedarsku strukturu. Dva identična oktanta imaju strukturu tipa tetraedar-oktaedar, a preostala dva oktanta koji su međusobno identični imaju strukturu oktaedar-tetraedar.

S obzirom na prostorni raspored sva četiri popunjena oktanta, uočava se da ona dva oktanta koja imaju strukturu tetraedar-oktaedar leže duž pravca paralelnom jednoj dijagonale stranice kocke. Druga dva identična oktaedar-tetraedarske strukture leže duž pravca paralelnom drugoj dijagonali stranice kocke.

U elementarnoj čeliji spinelske strukture ima 8 molekula. To znači da jedna elementarna čelija sadrži 32 anjona ( $O$ ) koji obrazuju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine. Katjoni A-tipa od toga zauzimaju 8 tetraedarskih mesta. Katjoni B-tipa zauzimaju 16 oktaedarskih mesta (Slika 1).



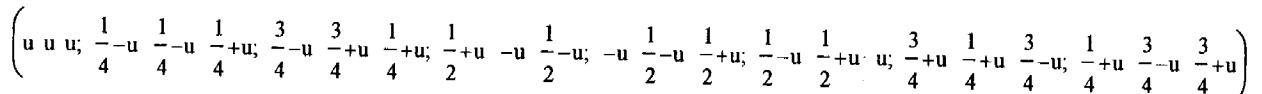
Slika 1: Raspored atoma tipa A i atoma tipa B u elementarnoj čeliji spinelske strukture

Položaj pojedinih atoma u elementarnoj čeliji je:

$$8a: \left( 0 \ 0 \ 0; \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \right)$$

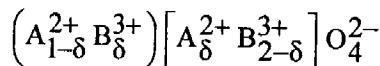
$$16d: \left( \frac{5}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{5}{8}; \frac{3}{8} \ \frac{7}{8} \ \frac{1}{8}; \frac{7}{8} \ \frac{1}{8} \ \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \ \frac{3}{8} \ \frac{7}{8} \right)$$

32e:



u-parametar položaja kiseonikovog atoma.

Spinel se može predstaviti formulom:



$\delta$ -stepen inverzije, koji pokazuje koji deo tetraedarskih mesta A je zauzetih katjonima B.

Kada je  $\delta = 0$ , u pitanju je normalna spinelna struktura. Tada svi katjoni A zauzimaju tetraedarske položaje, s svi katjoci B zauzimaju oktaedarske položaje. Formula jedinjenja je tada  $AB_2O_4$ .

Ukoliko je  $\delta = 1$  javlja se inverzna spinelna struktura. To znači da polovina katjona B zajedno sa katjonima A zauzima oktaedarske položaje. Preostala polovina B katjona je u tetraedarskim položajima. U ovom slučaju je opšta formula jedinjenja  $B(AB)O_4$ .

Ako je  $\delta = 1/3$  spinelna struktura je mešovita. Raspodela katjona je tada između normalne i inverzne spinelne strukture.

Koja od spinelnih struktura nastaje zavisi od jona koji ulaze u sastav spinela, kao i Kulonove, Bornove i energije uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki. Ove veličine su određene parametrima a i u, i katjonskom raspodelom. Katjonska raspodela kod nanomaterijala zavisi od metode sinteze i razlikuje se od katjonske raspodele kod voluminoznih uzoraka.

Na niskim temperaturama su stabilne jedino normalna i inverzna struktura, dok na višim temperaturama katjoni A i B tipa razmenjuju mesta pri čemu dolazi do narušavanja uređenosti strukture ali ne dolazi do izmene simetrije.

## 2.1 Rendgenostruktturna analiza

### 2.1.1 Aparatura

Za snimanje difrakcionog spektra sprašenih ispitivanih uzoraka  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$  je korišćen automatski goniometar za prah SEIFERT MZ IV.

Rendgensko zračenje se emitiše sa bakarne anode, tako da su u spektru zračenja na kontinualni spektar superponirane i diskretne linije  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  i  $K_{\beta}$ . Niklenom filterom se odstranjuje  $K_{\beta}$  linija. U spektru rendgenskog zračenja tada preostaju samo  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  linije, pri čemu je odnos intenziteta ovih spektralnih linija:

$$I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} = 2:1$$

odnosno  $K_{\alpha 1}$  linija učestvuje sa 66% u ukupnom intenzitetu zračenja, a  $K_{\alpha 2}$  linija sa 33%. Ovako filtrirano zračenje pada na ispitivani uzorak u praškastoj formi, pri čemu dolazi do difrakcije zračenja i, ukoliko je uzorak orijentisan pod odgovarajućim uglom, konstruktivne interferencije, te odgovarajući snopovi zračenja napuštaju uzorak pod odgovarajućim uglovima. Ovo difraktovano zračenje je potrebno detektovati i odrediti njegov intenzitet u zavisnosti od ugla refleksije. U te svrhe se koristi detektor zračenja.

Detektor zračenja korišćen u svrhe ovog rada je scintilacioni detektor. Prikupljanje podataka je automatsko, a podaci se skladiše u datoteku. Pod podacima se podrazumevaju vrednosti ugla  $2\theta$  i odbroj na dатoj vrednosti ugla. Odbroj je srazmeran intenzitetu zračenja. Za uzorke koji sadrže gvožđe, a osvetljavaju se zračenjem iz bakarne cevi, pogodno je korišćenje sekundarnog monohromatora (na putu zračenja od uzorka do detektora) kojim se eliminiše ideo fluorescentnog zračenja u spektru. Fluorescentno zračenje nije od koristi za ispitivanje osobina materijala, a povećava fon, te onemogućava uočavanje difrakcionih pikova manjeg intenziteta.

Bakarna cev, koja se koristi kao izvor zračenja, se napaja iz stabilisanog izvora visokog napon SEIFERT ID 3000. Uslovi rada cevi su napon od 30 kV i struja jačine 30 mA.

Kod nanokristalnih uzoraka se očekuju široki difrakcioni pikovi, što je i potvrđeno u eksperimentalnom delu ovog rada. Na osnovu poluširine difrakcionih pikova je moguće odrediti veličinu kristalita primenom Šererove formule.

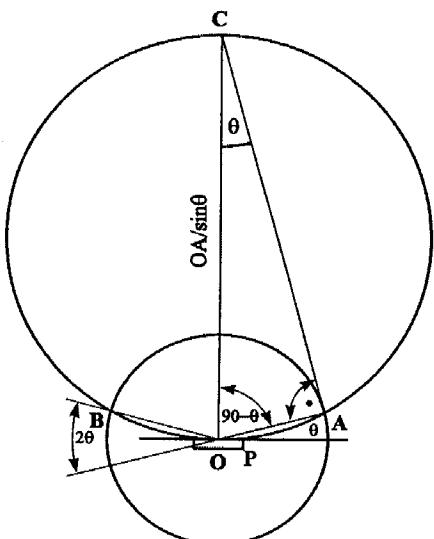
### 2.1.2 Geometrija

Snimanje difrakcionih spektara ispitivanih uzoraka je obavljeno u Brag-Brentano geometriji. Ova postavka podrazumeva da se izvor rentgenskog zračenja (A), ispitivani uzorak (O) i scintilacioni detektor (B) zračenja nalaze u istoj vertikalnoj ravni. Uzorak i detektor rotiraju oko iste ose, koja leži u horizontalnoj ravni i normalna je na vertikalnu ravan u kojoj leže izvor zračenja, uzorak i detektor (Slika 2).

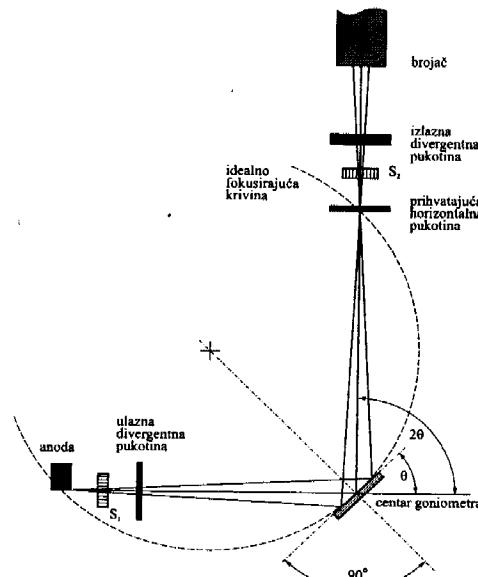
Filtrirano rentgensko zračenje pada na uzorak duž pravca AO. Detektor registruje zračenje koje se reflektovalo duž pravca OB. Rastojanje OB je radijus kružne putanje koju opisuje detektor.

Ako zračenje pada na uzorak pod uglom  $\theta$ , pravac AO zaklapa taj ugao sa površinom uzorka. U skladu sa Bragovim uslovom za refleksiju, ukoliko dolazi do konstruktivne interferencije, zračenje se i reflektuje pod uglom  $\theta$  u odnosu na površinu uzorka. Pravac OB koji spaja detektor i uzorak, sa površinom uzorka mora u svakom trenutku zaklapati isti taj ugao  $\theta$ . Međutim, ugao koji pravac OB tada zaklapa sa pravcem AO je  $2\theta$ . To znači da brzina rotacije detektora mora biti dvostruko veća od brzine rotacije uzorka, kako bi se očuvao položaj detektora u odnosu na uzorak.

Radi boljeg fokusiranja reflektovanog zračenja u tački detektora, površina uzorka treba bude zakrivljena. Radijus krivine koja prati površinu uzorka bi trebao da bude jednak polovini rastojanja OC. Međutim radijus te krivine je takođe jednak  $(AO/2) \sin \theta$ , što ukazuje na to da bi se radijus krivine morao menjati u zavisnosti od ugla  $\theta$ , te se ovaj pristup odbacuje. Umesto toga se koriste sprašeni uzorci preparirani u vidu planparalelne tablete, a fokusiranje reflektovanog zračenja u detektor se poboljšava primenom sistema paralelnih pukotina, tzv. „slitova“, S1 i S2. Slitovi uređuju snop zračenja po vertikalnim pravcima. Ulazne pukotine uređuju snop po horizontalnom pravcu i određuju površinu snopa. Površina snopa treba da bude jednaka površini uzorka. Izlazna pukotina služi za odabir zračenja koje potiče isključivo sa uzorka (Slika 3).



Slika 2: Prikaz Brag-Brentano geometrije



Slika 3: Šema mernog sistema

Uzorci su prethodno sprašeni i postavljeni u odgovarajući nosač, tj. kalup, tako da je zadržan oblik tablete. Kristaliti u ispitivanim nanočestičnim materijalima su sfernog oblika, tako da nema preferentne orientacije kristalografskih ravnih.

### 2.1.3 Princip rada

Snimanje difrakcionog spektra uzorka pomoću ovog uređaja se zasniva na Bragovom uslovu za refleksiju. Naime, pri ozračivanju uzorka rentgenskim zračenjem može se očekivati pojava interferencije i difrakcije zračenja na atomskoj strukturi uzorka. Ovo je moguće jer je talasna dužina upotrebljenog zračenja reda veličine međuatomskog rastojanja u kristalnoj rešetki uzorka. Za svrhe ovog ispitivanja se koristi mogućnost refleksije rendgenskog zračenja na kristalografskim ravnima uzorka. Naime, zračenje difraktuje na atomima jedne kristalografske ravni, pri čemu se svaki od tih atoma ponaša kao novi izvor zračenja u svim pravcima. Međutim, do konstruktivne interferencije tog zračenja može doći samo u određenom pravcu. U tom pravcu se javlja rezultujući snop zračenja, a u svim ostalim pravcima zračenje odsustvuje zbog pojave destruktivne interferencije. Ovaj celokupan proces se može jednostavnije modelirati kao prosta refleksija zračenja na skupu istovetnih i paralelnih kristalografskoj ravni uzorka, koja se odvija samo pod određenim uglom.

Uslov za ovaku refleksiju, tj. konstruktivnu interferenciju zračenja je poznat kao Bragov uslov za refleksiju. Prema tom uslovu refleksija zračenja je moguća samo ako je razlika u putu koji pređu paralelni zraci iste talasne dužine pri refleksiji od identičnih i paralelnih ravnih, jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine tih zraka. Matematički, Bragov uslov za refleksiju je dat:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

pri čemu je  $d$  -međuravansko rastojanje,  $\theta$  -upadni ugao, tj. ugao refleksije,  $n$  -red refleksije, koji mora biti ceo broj,  $\lambda$  -talasna dužina upotrebljenog zračenja.

S obzirom da se koristi monohromatsko i filtrirano rentgensko zračenje, talasna dužina je poznata i konstantna. Red refleksije se može smatrati poznatim i konstantnim ( $n = 1$ ), s obzirom da za vrednosti veće vrednosti od jedinice, intenzitet reflektovanog zračenja naglo opada.

Prema tome jedine dve promenljive veličine koje treba da omoguće pojavu refleksije zračenja, a time i detekciju zračenja, su upadni ugao i međuravansko rastojanje. Međuravansko rastojanje je karakteristika materijala i strukture materijala a upadni ugao je zadat geometrijom uređaja. Dakle jedina veličina na koju se može uticati je upadni ugao. Zato eksperiment podrazumeva kontinualno menjanje upadnog ugla, a detekcija

reflektovanog zračenja na diskretnim vrednostima upadnog ugla ukazuje na postojanje takvih skupova kristalografskih ravnih u uzorku, čije međuravansko rastojanje zadovoljava Bragov uslov refleksije.

Pod detektovanim zračenjem se podrazumeva zračenje znatno većeg intenziteta od fona. Odgovarajući pikovi se na difraktogramu nalaze na vrednostima ugla  $2\theta$  na kojima su detektovani. Na difraktogramu intenzitet detektovanog zračenja se nalazi na y-osi, a ugao  $2\theta$  na x-osi. Na taj način je analizom snimka moguće zaključiti o strukturi i sastavu ispitivanog uzorka.

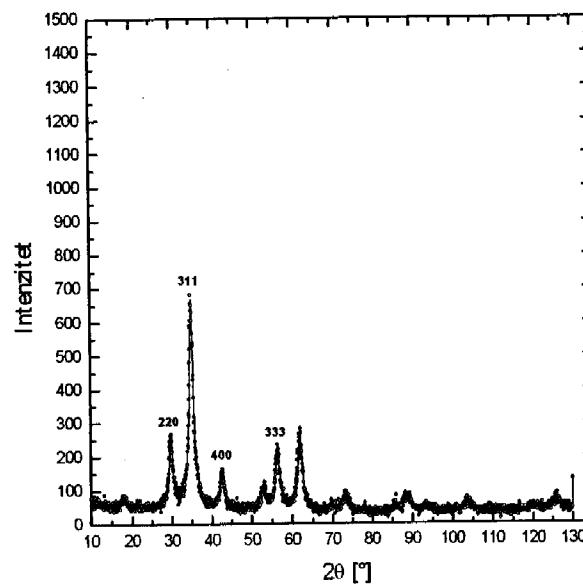
## 2.1.4 Interpretacija difrakcionog snimka

Interpretacija snimljenog difraktograma  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  se zasniva na upotrebi Šererove formule. Šererova formula uspostavlja vezu veličine kristalita čvrstog tela sa širinom difrakcionih pikova. Ova formula je primenjiva samo za nanočestične strukture i daje okvirnu vrednost za dimenzije čestica, s obzirom da niz faktora utiče na širinu difrakcionog maksimuma, kao na primer postojanje instrumentalnog profila linije.

Šererova relacija glasi:

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

pri čemu je  $K$  - form faktor (ima vrednost od 0,9 do 1),  $\lambda$  - talasna dužina zračenja,  $\beta$  - poluširina difrakcionog pika, tj. širina pika na polovini maksimuma intenziteta pika, a  $\theta$  - Bragov ugao. Tada je  $D_{hkl}$  veličina kristalita.



Slika 4: Difraktogram uzorka  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$

Na osnovu difraktograma i Šererove formule je moguće izračunati srednju veličinu kristalita  $\bar{D}_{hkl}$ .

Tabela 1: Eksperimentalni podaci i srednja veličina kristalita  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$

$hkl$	$2\theta [^{\circ}]$	$\cos\theta$	$\beta [\text{rad}]$	$D_{hkl} [\text{\AA}]$	$\bar{D}_{hkl} [\text{\AA}]$
220	29,88 (3)	0,9662	0,0142 (7)	113 (7)	
311	35,04 (3)	0,9536	0,0114 (7)	141 (34)	112 (9)
400	42,50 (3)	0,9319	0,0177 (7)	93 (5)	
333	56,35 (3)	0,8815	0,0173 (7)	101 (4)	

### 3. Magnetne osobine

Feromagnetični bulk materijali poseduju magnetne osobine koje su određene domenima i odgovarajućim domenskim zidovima. Unutar jednog magnetnog domena, materijal je homogeno namagnetisan i svi elementarni magnetni momenti su usmereni u istom pravcu i smeru. Pravac namagnetisanja varira od domena do domena, a prelazne oblasti koje razdvajaju susedne domene su domenski zidovi.

Međutim, smanjenjem dimenzija magnetika ispod kritične vrednosti formiranje magnetnih domena u materijalu više nije energetski povoljno, te čestice materijala egzistiraju kao jednodomenske. Ova pojava je zaslužna za veliku primenu feromagnetičnih materijala. Naime, kod materijala u formi jednodomenskih feromagnetičnih čestica reda veličine 10nm-100nm, postoji mogućnost upotrebe za binarni zapis u magnetnim memorijama jer su tada moguće samo dve vrednosti magnetnog momenta svakog domena.

Kod jednodomenskih nanočestičnih feromagnetičnih materijala se javlja superparamagnetizam. Superparamagnetizam je pojava pri kojoj se svaka čestica ponaša kao atom sa velikim rezultujućim magnetnim momentom a vektori magnetizacije čestica su nasumično orijentisani. U skladu sa tim do uređenja dolazi samo u spoljašnjem magnetnom polju.

### 4. Električne osobine

#### 4.1 Polarizacija i dielektrična konstanta

Dielektrična konstanta je parametar koji opisuje interakciju materijala i spoljašnjeg električnog polja u kojem se nalazi materijal.

Jedan od načina na koji se može ispoljiti interakcija primjenjenog polja sa materijalom je indukcija električnih dipola pod dejstvom primjenjenog polja, u materijalu u kom oni ne postoje u odsustvu spoljašnjeg polja. Istovremeno, spoljašnje polje teži da orijentiše indukovane električne dipole u pravcu paralelnom sebi. Materijal kod kojeg ne postoje električni dipoli u odsustvu spoljašnjeg polja je **neutralni dielektrik**.

Drugi način ispoljavanja interakcije predstavlja nastojanje primjenjenog električnog polja da uredi postojeće električne dipole u materijalu. Ovakav materijal u kom postoje permanentni dipolni momenti je **polarni dielektrik**.

U stvarnom slučaju električno polje istovremeno uređuje postojeće električne dipole u materijalu i indukuje nove, a ovakav sumarni efekat dejstva električnog polja na materijal se zove **polarizacija materijala**.

##### 4.1.1 Polarizacioni mehanizmi

Polarizacioni mehanizmi se mogu podeliti na četiri tipa:

1. elektronska polarizacija
2. jonska polarizacija
3. orijentacijska polarizacija
4. međuslojna polarizacija

**Elektronska polarizacija** se najlakše može objasniti na primeru nepolarnog dielektrika. Neka je atom sfernog oblika sa homogeno pozitivno naelektrisanim jezgrom i negativno naelektrisanim elektronskim omotačem, pri čemu su količine naelektrisanja iste. Ukoliko se poklapaju centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja, što se prepostavlja u odsustvu spoljašnjeg polja, tada ne postoji rezultujući električni dipolni moment atoma.

Međutim, ukoliko se primeni električno polje, dolazi do pomeranja elektrona u odnosu na pozitivno naelektrisanje jezgra pod dejstvom električne sile. Na taj način dolazi do razdvajanja centara naelektrisanja i javlja se električni dipolni moment atoma koji je na ovaj način indukovani.

Pojava elektronske polarizacije je elastičnog karaktera i traje samo dok je prisutno spoljašnje električno polje. Po prestanku dejstva spoljašnjeg polja sistem se vraća u prvobitno nepolarno stanje za  $10^{-16}$  s.

**Jonska polarizacija** je karakteristična za materijale u kojima dominira jonska hemijska veza. U ovim materijalima kristalnu rešetku grade pozitivni joni (katjoni) i negativni joni (anjoni) koji su povezani Kulonovom elektrostatičkom interakcijom. Svaki par katjon-anjon je sam po sebi električni dipol. Ukupna polarizacija zapremine materijala je jednaka nuli, pošto za svaki dipol u kristalnoj rešetki postoji susedni dipol iste jačine ali suprotne orijentacije, a rotacija dipola je isključena s obzirom da su katjoni i anjoni koji ih čine fiksirani u kristalnoj rešetki.

Ukoliko se na ovaj sistem primeni spoljašnje električno polje, dolazi do deformacije kristalne rešetke, a samim time su i dipolni momenti parova katjon-anjon različiti u pravcu polja. Usled promene položaja pozitivnih i negativnih jona javlja se rezultujući dipolni moment. Ova vrsta polarizacije predstavlja deformaciju elastičnog tipa, a nastaje za  $10^{-13}$  s.

**Orientacijska polarizacija** se javlja kod polarnih dielektrika. Permanentni dipoli ovih materijala su međusobno nezavisni i mogu slobodno rotirati. Međutim, ovi dipoli u odsustvu spoljašnjeg polja nisu uređeni, tj. orijentisani u istom pravcu. Razlog ovome je prisutnost haotičnog topotognog kretanja koje pokazuje tendenciju narušavanja uređenosti dipola.

Primenom spoljašnjeg električnog polja dolazi do povećanja uređenosti dipola u pravcu polja. Uniformna orijentacija dipola je utoliko izraženija što je primljeno električno polje jače a temperatura niža. Ipak, orientacijska polarizacija u dielektričnom materijalu je praćena visokim dielektričkim gubicima zbog pretvaranja električne energije u topotognu.

Orientacijska polarizacija se uspostavlja za  $10^{-9}$  s, te se naziva sporom ili relaksacionom polarizacijom.

**Međuslojna polarizacija.** Ukoliko su u materijalu u većoj meri prisutni defekti u strukturi, slobodni nosioci naelektrisanja koji se skupljaju na tim mestima se mogu pomerati dejstvom spoljašnjeg polja. Vreme potrebno za ovaku preraspodelu je  $10^{-2}$  s.

#### 4.1.2 Veza između relativne dielektrične konstante i polarizabilnosti u dielektričnom materijalu

Dielektrična konstanta  $\epsilon_r$  je makroskopska veličina. Polarizabilnost  $\alpha$  je mikroskopska veličina i ona predstavlja odziv atoma ili molekula na lokalno električno polje koje na njih deluje.

Uvodi se vektor polarizacije, kao gustina dipolnih momenata (permanentnih ili indukovanih):

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V}$$

gde je  $\vec{\mu} = q\vec{l}$  - vektor električnog dipolnog momenta i usmeren je od negativnog ka pozitivnom delu dipola i suprotnog je smera od primjenjenog električnog polja.

Veza gustine struje i jačine električnog polja:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \alpha \vec{E}$$

pri čemu je  $\epsilon_0$  dielektrična propustljivost vakuma,  $\chi$  električna susceptibilnost a  $\alpha$  polarizabilnost materijala, i važi za homogenu sredinu.

U svrhe potpunog opisivanja stanja u dатој таčки se uvodi:

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

$\vec{D}$ -vektor električnog pomeraja,  $\epsilon_r$ -relativna dielektrična konstanta za dati materijal.

Polarizabilnost se može povezati sa električnim poljem u centru pojedinih polarizovanih molekula ili atoma (lokalno električno polje  $\vec{E}_{lok}$ ):

$$\vec{P} = \frac{\alpha_0}{V_0} \vec{E}_{lok}$$

gde je  $\alpha_0$  polarizabilnost, a  $V_0$  zapremina elementarne ćelije kristala.

Tada važi:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

i dobija se:

$$\vec{P} = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} \vec{E}_{lok}$$

Iz navedenih relacija sledi Klauzijus-Mosotijeva jednačina:

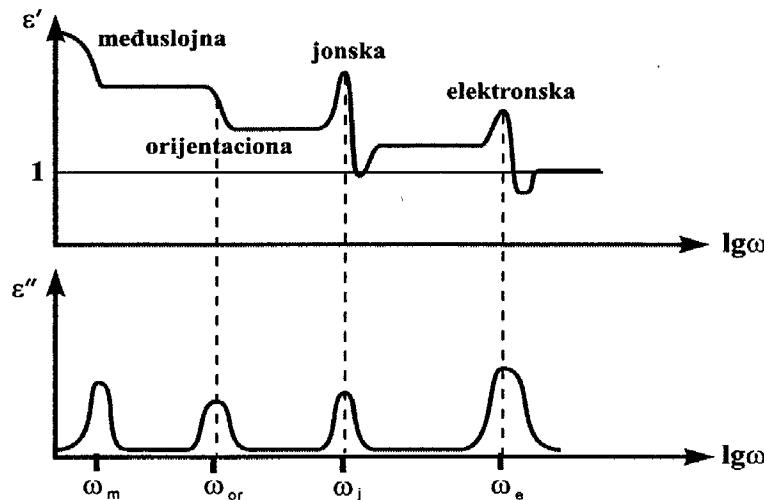
$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0}{3\epsilon_0 V_0}$$

pri tome se polarizabilnost elementarne ćelije kristala koji se sastoji od istih gradivnih jedinica može predstaviti kao  $\alpha_0 = N_a \alpha_a$ , pri čemu je  $\alpha_a$  polarizabilnost atoma ili molekula a  $N_a$  njihov broj u elementarnoj ćeliji. Ova relacija važi samo u slučaju linearnih dielektrika, tj. kada je dipolni moment elementarne ćelije u nedeformisanom stanju jednak nuli.

#### 4.1.3 Frekventna zavisnost dielektrične konstante

Pod dejstvom električnog polja u ispitivanom materijalu dolazi do preraspodele i kretanja čestica. Ovi procesi zavise od frekvencije spoljašnjeg polja, s obzirom na različitu inertnost čestica različite mase, odnosno samim time i različitog vremenskog intervala potrebnog da se javi odziv čestice u odnosu na dejstvo polja. Shodno tome, ukoliko je frekvencija spoljašnjeg električnog polja suviše velika, čestice materijala ne stižu da se preraspodele u toliko kratkom vremenskom intervalu, pa nema ni odziva sistema na dejstvo primjenjenog polja.

Polarizacija se zasniva na pomenutim mehanizmima, odnosno predstavlja vrstu odziva materijala na dejstvo primjenjenog polja, što znači da na dovoljno visokim frekvencijama nestaju svi oblici polarizacije (Slika 2).



Slika 5: Dominantni mehanizmi polarizacije za različite vrednosti frekvencije i prestajanje polarizacije svake vrste na dovoljno visokoj frekvenciji.

Elektronska i jonska polarizacija se zasnivaju na promeni rastojanja između nanelektrisanja koja čine dipol. Ovaj sistem se može smatrati klasičnim oscilatorom, gde je privlačna sila srazmerna rastojanju između polova i dolazi do pojavljivanja rezonancije na karakterističnoj frekvenciji. S obzirom na manju masu, a time i veću pokretljivost elektrona u odnosu na jone, razumno je očekivati da se elektronska polarizacija održava i na znatno višim frekvencijama od jonske. Elektronska polarizacija je prisutna na najširem intervalu frekvencija, dok je jonska polarizacija ograničena na frekventni interval zaključno sa vidljivim područjem (mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje).

Za orijentacijsku polarizaciju je zaslužan veliki broj statističkih događaja, a odziv dejstvu polja je srednja vrednost ovih faktora. Pri prestanku dejstva polja ansambl zauzima ravnotežno stanje slučajnom distribucijom. Prema tome, postoji karakteristično relaksaciono vreme, dok izostaje rezonantni fenomen. Orijentacijska polarizacija prestaje na još nižoj frekvenciji od jonske i javlja se samo u mikrotalasnoj oblasti.

Međuslojna polarizacija se zasniva na nagomilavanju nanelektrisanja na mestima defekata i formiranja dipola. Ovaj vid polarizacije prestaje na najnižoj frekvenciji od pomenuta četiri mehanizma polarizacije i javlja se samo u oblasti radiotalasa.

#### 4.1.4 Dielektrični gubici

U dielektriku koji se nalazi u spoljašnjem polju se javljaju energetski gubici usled kondukcione struje, a gubici su prisutni i pri polarizaciji materijala usled rezonantnih i relaksacionih pojava. Takođe, nehomogenost materijala dovodi do dodatnih gubitaka.

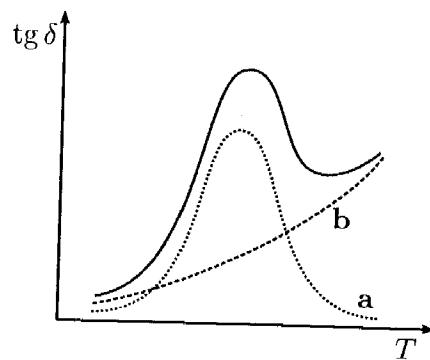
Mera dielektričnih gubitaka je tangens ugla gubitaka, tj. razlika ugla između ulaznog napona i rezultujuće struje u odnosu na idealni ugao od  $\pi/2$ :

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)}$$

$\epsilon_r''$ -imaginarni deo dielektrične konstante i on karakteriše gubitke u dielektriku. Temperaturna zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante je takođe bitna pri opisivanju dielektričnih gubitaka.

Dominanti uzroci dielektričnih gubitaka su Džulov efekat, tj. pojava indukovane električne struje u uzorku i gubici usled polarizacije. Dielektrični gubici usled Džulovog efekta su dominantni pri stalnom

električnom polju, a postoje i u vremenski promenljivom polju pri čemu skoro da ne zavise od frekvencije primjenjenog polja. Oba efekta zavise od temperature (Slika 3).

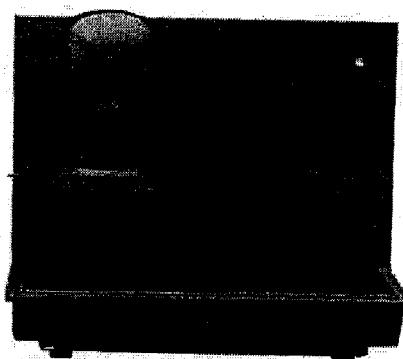


Slika 6: Temperaturska zavisnost gubitaka usled: a- Džulovog efekta i b- polarizacije.

## 4.2 Osobine ispitivanih uzoraka

### 4.2.1 Merni uređaj

Merenje dielektrične konstante ispitivanih uzoraka  $\text{ZnY}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  i  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  je izvršeno uređajem DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) (Slika 4.).



Slika 7: DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970)

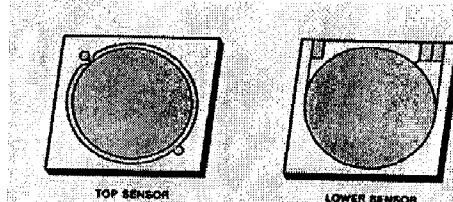
Uređajem se upravlja uz pomoć računara, što obuhvata i zadavanje parametara merenja. Podaci dobijeni merenjem se automatski beleže u digitalnoj formi u memoriji upravljačkog računara ili direktno na floppy disk. Očitavanje ovih podataka se ostvaruje programom Thermal Analyst. Za potrebe ovog rada rezultati merenja su konvertovani iz formata pogodnog za program Thermal Analyst u format kompatibilan sa programom Origin. Frekventna zavisnost dielektrične konstante ispitivanih uzoraka je prikazana grafički programom Origin.

Korišćeni uređaj omogućava merenje električnih osobina uzorka u zavisnosti od vremena, temperature i frekvencija. Merenje se zasniva na merenju kapacitivnosti i provodljivosti materijala.

Oblasti merenja i tehničke karakteristike uređaja:

• frekventni opseg	$0,003 \text{ Hz} - 100 \text{ Hz}$
• maksimalni broj skeniranih frekvencija po merenju	28
• temperaturski opseg	$150^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$
• primjenjeni napon	1V
• preciznost merne amplitudne	0,1%
• tačnost faznog ugla na 1KHz	$10^{-4} \text{ rad}$
• osetljivost $\tan\delta$ na 1KHz (na 10s)	$10^{-4}$
• osetljivost dielektrične konstante	0,01
• opseg dielektrične konstante	$1 - 10^5$
• opseg faktora gubitaka	$0 - 10^8$
• opseg jonske provodljivosti	$10^{-5} \text{ S/cm} - 10^{10} \text{ S/cm}$
• opseg sile	$0 \text{ N} - 500 \text{ N}$
• preciznost dimenzija uzorka	$1,0 \mu\text{m}$
• maksimalna debljina ispitivanog uzorka	750mm
• minimalna debljina ispitivanog uzorka	0,125mm

Uređaj sadrži dve paralelne pločaste zlatne elektrode (Slika 5). Ove elektrode se nalaze u horizontalnom položaju te se može govoriti o gornjoj i donjoj elektrodi. Obe elektrode su kružnog oblika sa prečnikom od 25mm. Ispitivani uzorak u formi tablete se postavlja na donju elektrodu, a na njega naleže gornja elektroda.

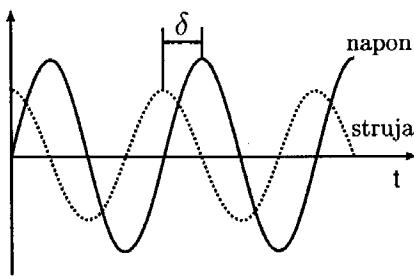


Slika 8: Elektrode uređaja DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970)

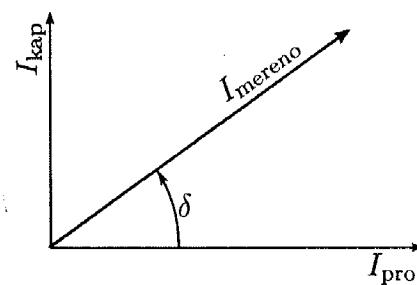
**Donja elektroda** je postavljena na grejač, kojim je omogućeno postizanje željene temperature ispitivanog uzorka. Platinasti detektor okružuje elektrodu i meri temperaturu uzorka, a ujedno i kontroliše temperaturu grejača kako bi se uzorak zagrevao u skladu sa zadatim sledom operacija koje uređaj treba da izvrši. Električno polje se takođe stvara na donjoj elektrodi i uzorak se polarizuje.

**Gornja elektroda** je pričvršćena za nosač koji se spušta do visine zadate putem upravljačkog računara i naleže na ispitivani uzorak i deluje na njega zadatom silom. Gornja elektroda meri električnu struju i pretvara je u izlazni naponski signal, koji se pojačava. Oko gornje elektrode se nalazi zlatni prsten koji služi da koriguje rasipanje električnog polja i kapacitet na perifernom delu elektroda.

Dielektrična analiza podrazumeva da se na elektrodama sa ubaćenim uzorkom primjenjuje sinusoidni napon, što dovodi do stvaranja naizmeničnog polja. Na ovaj način se dobija polarizacija uzorka, sa oscilacijama iste frekvencije kao frekvencija primjenjenog električnog polja, ali sa pomerenim faznim uglom  $\delta$  (Slika 6). Pomeraj faznog ugla se može odrediti poređenjem primjenjenog napona i izmerene struje koja je podeljena na kapacitivnu i provodnu komponentu (Slika 7).



Slika 9: Fazni pomeraj oscilacija u uzorku u odnosu na primjenjeni sinusoidni napon.



Slika 10: Kapacitivna i provodna komponenta izmerene struje u odnosu na primjenjenu struju.

#### 4.2.2 Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala

##### 4.2.2.1 Određivanje dielektrične propustljivosti i faktora gubitaka

Merenjem se dobijaju vrednosti kapaciteta i provodljivosti.

Kapacitet je:

$$C = \frac{I_{izmereno}}{V_{primjenjeno}} \frac{\sin \delta}{2\pi v}$$

Provodljivost je:

$$\frac{1}{R} = \frac{I_{izmereno}}{V_{primjenjeno}} \cos \delta$$

gde je  $I$  -jačina struje,  $V$  -napon,  $R$  -otpor,  $v$  -frekvencija.

Ove izmerene veličine omogućavaju izračunavanje dielektrične propustljivosti  $\epsilon'$  i faktora gubitaka  $\epsilon''$ .

Dielektrična propustljivost je mera uređenosti dipola i za korišćeni metod merenja se izračunava iz izraza:

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 S}$$

Faktor gubitaka je mera energije potrebne za uređenje dipola i za dati metod merenja se može odrediti iz jednačine:

$$\epsilon'' = \frac{1}{R} \frac{d}{2\pi v \epsilon_0 S}$$

$C$  -kapacitet,  $S$  -površina elektrode,  $d$  -razmak između elektroda.

##### 4.2.2.2 Korekcija za realne uzorke

Radius ispitivanog uzorka u formi tablete je oko dva puta manji od radijusa kružnih elektroda, što znači da je samo deo između elektroda ispunjen uzorkom, a ostatak vazduhom. Prema tome, kao što je to slučaj pri ispitivanju uzorka koji su tema ovog rada, elektrode sa uzorkom u stvari predstavljaju sistem od dva paralelno vezana kondenzatora sa jednakim rastojanjem između elektroda, različitom površinom i različitim materijalom koji ispunjava prostor između elektroda. Odavde i proizilazi neophodnost za korekcijom dobijenih rezultata, s obzirom da se oni odnose na vazduh i uzorak kao medijum između elektroda.

Ukupni kapacitet takvog sistema koji obuhvata i vazduh i uzorak je:

$$C_{uk} = \epsilon_{uk} \frac{S_{uk}}{d}, \quad S_{uk} = S_v + S_u$$

$S_v$ -površina elektrode koja je u kontaktu sa vazduhom,  $S_u$ -površina elektrode koju zauzima uzorak. Međutim, ukoliko se ovaj, realni sistem posmatra kao paralelna veza dva kondenzatora, važi:

$$C_{uk} = C_v + C_u = \epsilon_v \epsilon_0 \frac{S_v}{d} + \epsilon_u \epsilon_0 \frac{S_u}{d} = \frac{\epsilon_0}{d} (\epsilon_v S_v + \epsilon_u S_u)$$

pri čemu je dielektrična propustljivost vazduha  $\epsilon_v$  i dielektrična propustljivost uzorka  $\epsilon_u$ . Ukoliko se ovi izrazi izjednače:

$$\epsilon_{uk} \frac{S_{uk}}{d} = \frac{\epsilon_0}{d} (\epsilon_v S_v + \epsilon_u S_u)$$

sledi:

$$\epsilon_u = \epsilon_{uk} + \frac{S_v}{S_u} (\epsilon_{uk} - \epsilon_v)$$

a pošto je:

$$\frac{S_v}{S_u} = \frac{S_{uk} - S_u}{S_u} = \frac{r_{uk}^2 \pi - r_u^2 \pi}{r_u^2 \pi} = 3$$

konačno se dolazi do izraza:

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

za  $\epsilon_v = 1$ .

Provodljivost je takođe neophodno korigovati. Pomenuta ekvivalentnost realnog slučaja sa dva paralelno vezana kondenzatora se uračunava u provodljivost preko otpora, koji se izražava preko otpornosti pomenuta dva kondenzatora. S obzirom da je:

$$\sigma_{uk} = \frac{1}{R_{uk}} \frac{d}{S_{uk}}, \quad \frac{1}{R_{uk}} = \frac{1}{R_u} + \frac{1}{R_v}$$

međutim, ako se uzme da je otpor vazduha jako velik ( $R_v \rightarrow \infty$ ), tada je

$$\frac{1}{R_{uk}} \approx \frac{1}{R_u}, \quad R_u = \frac{1}{\sigma_u} \frac{d}{S_u}.$$

Tada važi:

$$\sigma_{uk} = \frac{1}{R_u} \frac{d}{S_{uk}} = \frac{\sigma_u S_u}{d} \frac{d}{S_{uk}} = \sigma_u \frac{S_u}{S_{uk}} = \sigma_u \frac{1}{4}$$

$$\sigma_u = 4\sigma_{uk}.$$

Faktor gubitaka je moguće korigovati na sledeći način:

$$\epsilon''_u = \frac{\sigma_u}{2\pi\nu\epsilon_0}, \quad \epsilon''_{uk} = \frac{\sigma_{uk}}{2\pi\nu\epsilon_0}$$

$$\frac{\epsilon''_u}{\epsilon''_{uk}} = \frac{\sigma_u}{\sigma_{uk}}$$

$$\epsilon''_u = 4\epsilon''_{uk}$$

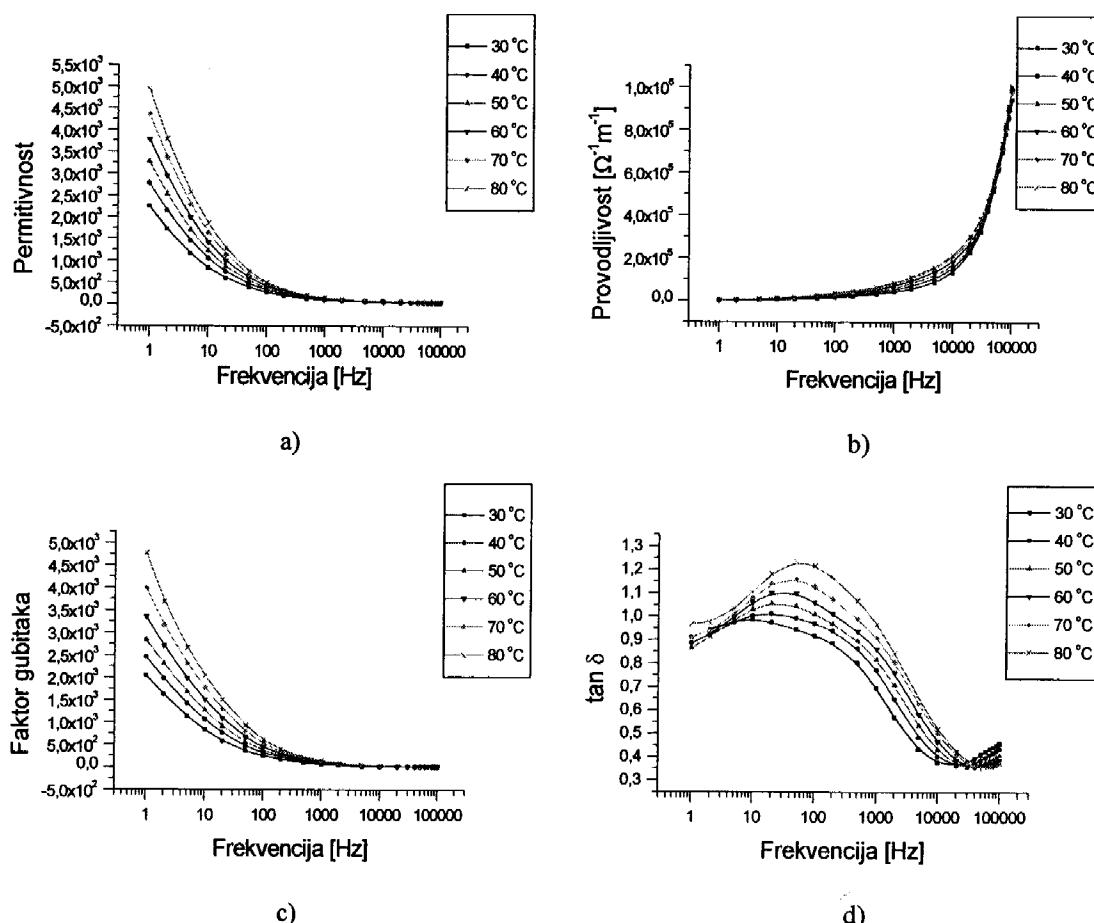
#### 4.2.2.3 Električne osobine ispitivanih uzoraka $\text{ZnY}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ i $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$

Ispitivanju osobina oba uzorka je pristupljeno identičnim eksperimentalnim metodama pri istim uslovima merenja. Osobine svakog od uzorka su snimane korišćenjem dva metoda u cilju dobijanja različitih funkcionalnih zavisnosti pojedinih električnih osobina. Na taj način su utvrđene zavisnosti niza električnih osobina uzorka od različitih promenljivih i pri različitim parametrima. Snimane karakteristike su dielektrična propustljivost uzorka, provodljivost uzorka, faktor gubitaka i tangens ugla  $\delta$ , u funkciji frekvencije primjenjenog električnog polja i temperature uzorka.

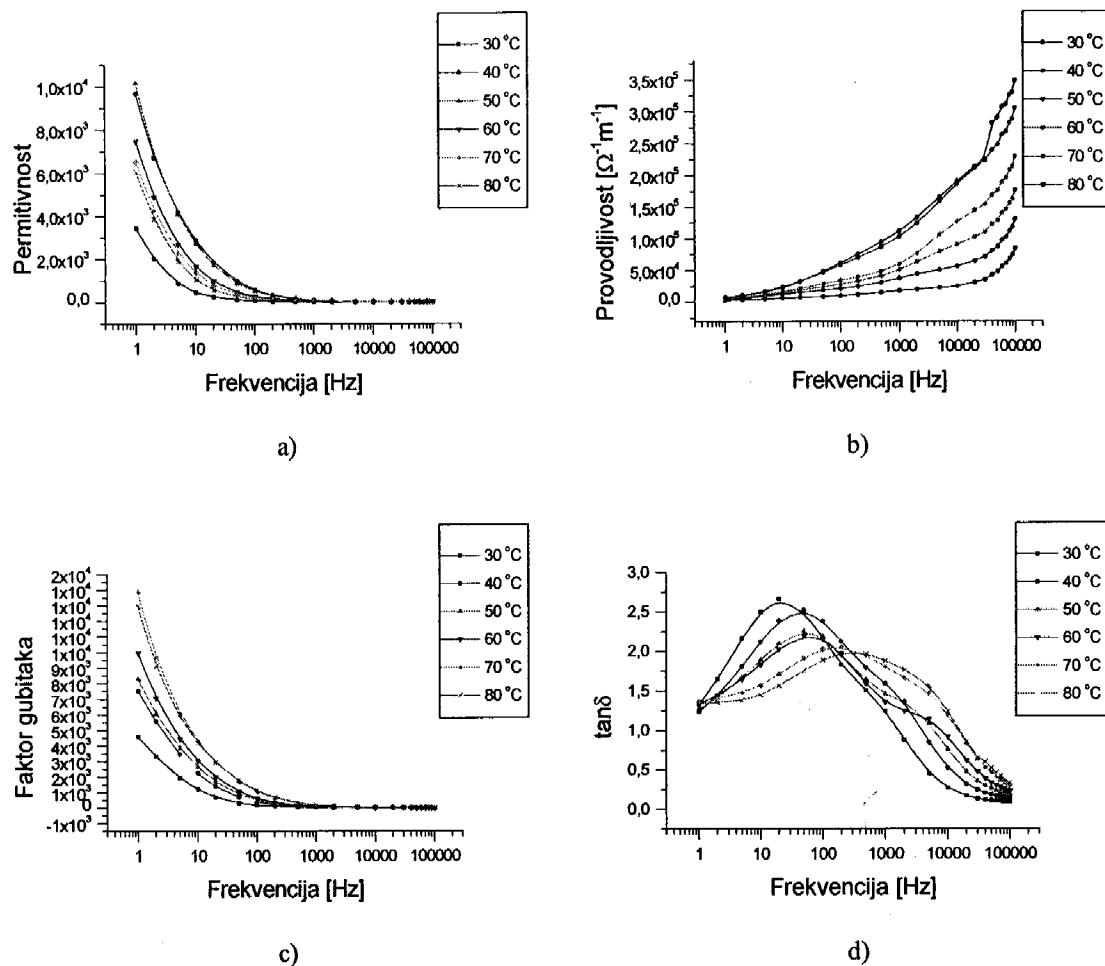
**Prvi metod** podrazumeva sukcesivno podizanje temperature uzorka na četiri zadate diskrette temperaturske tačke brzinom zagrevanja od  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Pri tome se temperatura uzorka po dostizanju svake od četiri zadate temperature održava konstantnom u vremenskom intervalu od 5min pre ponovnog podizanja temperature navedenom brzinom ka sledećoj višoj temperaturskoj tački. Četiri temperaturske tačke su  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na svakoj od četiri navedene temperaturske tačke su u toku pomenutog vremenskog intervala od 5min snimane gore navedene električne osobine uzorka pri 22 različite vrednosti frekvencije električnog polja u rasponu od 1 Hz do 100000 Hz. S obzirom da uređaj svaku od zadatih frekvencija održava 5 s, za sve 22 frekvencije bi bilo potrebno 110 s. Ipak vremenski interval od 5 min je izabran radi veće konzistentnosti podataka i omogućavanja dovoljno vremena za ustaljivanje temperature uzorka. Na taj način se po zadatoj temperaturskoj tački snime skoro tri ciklusa od po 22 frekvencije.

Ovom metodom se dobijaju frekventne zavisnosti relevantnih električnih osobina uzorka, sa temperaturom kao parametrom (Slike 11 i 12).



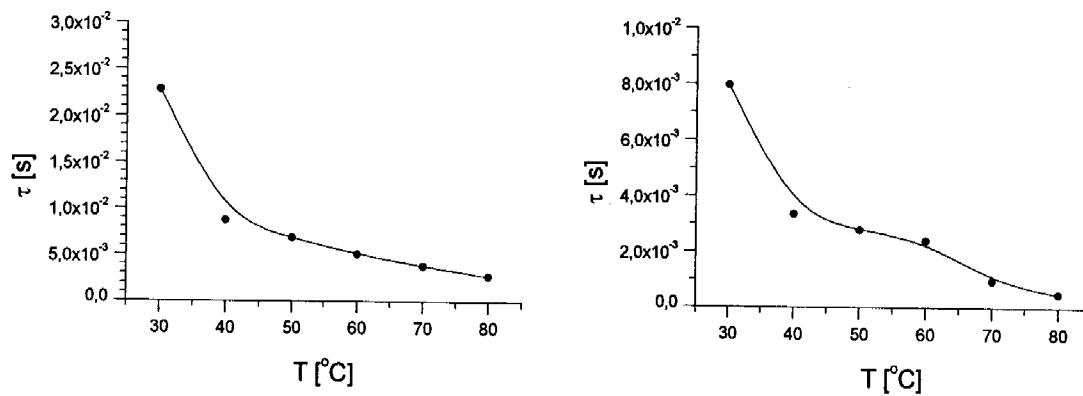
Slika 11: Frekventne zavisnosti a) permitivnosti, b) provodljivosti, c) faktora gubitaka i d) tangensa ugla gubitaka, pri različitim vrednostima temperature za  $\text{ZnY}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$



Slika 11: Frekventne zavisnosti a) permitivnosti, b) provodljivosti, c) faktora gubitaka i d) tangensa ugla gubitaka, pri različitim vrednostima temperature za  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$

Na osnovu snimljene frekventne zavisnosti tagensa ugla gubitaka pri različitim temperaturama, moguće je proceniti temperatursku zavisnost relaksacionog vremena. Frekvencija na kojoj kriva  $\tan\delta$  dostiže maksimum za datu vrednost temperature je  $v_m$ . Pošto je  $\omega_m \tau_m = 1$  ( $\omega_m = 2\pi v_m$ ), moguće je odrediti  $\tau_m$  koje predstavlja vreme relaksacije uzorka. Za dati uzorak, svakoj vrednosti temperature odgovara po jedna vrednost  $v_m$ , a time i jedna vrednost  $\tau_m$ .

Tada se za dati uzorak može grafički prikazati zavisnost relaksacionog vremena uzorka od temperature (Slika 12).

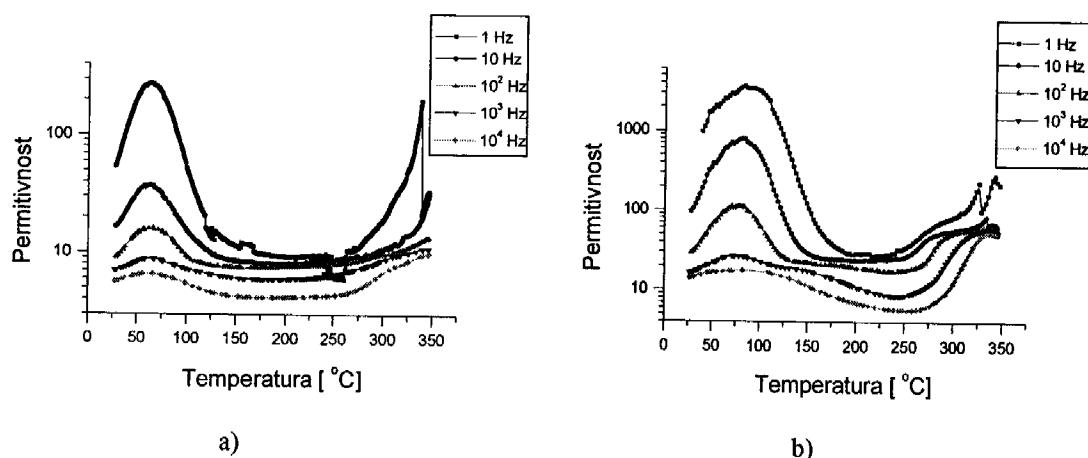


Slika 12: Temperaturska zavisnost relaksacionog vremena za a)  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i b)  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$

**Drugi metod** se zasniva na ravnomernom zagrevanju uzorka brzinom od  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  u temperaturskom intervalu od  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zagrevanje je kontinualno, bez diskretnih temperaturnih vrednosti kao u prvom metodu.

Uredaj ciklično menja frekvenciju električnog polja, pri čemu frekvencija zauzima pet diskretnih vrednosti od  $1\text{ Hz}$ ,  $10\text{ Hz}$ ,  $100\text{ Hz}$ ,  $1000\text{ Hz}$  i  $10000\text{ Hz}$ . S obzirom da uređaj održava jednu vrednost frekvencije  $5\text{ s}$ , za svih pet vrednosti frekvencije je potrebno  $25\text{ s}$ . Prema tome, brzina zagrevanja od  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  je i više nego dovoljna da se za svaki stepen temperature snime električne osobine uzorka na svih pet vrednosti frekvencije i time obezbedi veća konzistentnost dobijenih podataka.

Ovom metodom se dobija temperaturska zavisnost navedenih električnih osobina uzorka, sa frekvencijom kao parametrom (Slika 13).



Slika 13: Temperaturska zavisnost permitivnosti pri različitim vrednostima frekvencije za a)  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i b)  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$

## 5. Zaključak

U ovom radu su ispitivane strukturne i električne osobine odgrevanih uzoraka  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$ .

Rendgenostruktturnom analizom je potvrđen nanostruktturni karakter ovih materijala. Tako je za  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$  izračunata srednja veličina kristalita  $112 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$  odnosno  $11,2 \text{ nm}$ , što je u oblasti nanorazmara.

Iz snimaka vezanih za električne osobine uzoraka proizilazi da dielektrična propustljivost opada sa porastom frekvencije, dok provodljivost raste sa porastom frekvencije. Ova pojava se može objasniti ukoliko se struktura materijala smatra dvoslojnom. Pri tome provodan sloj čine čestice i njihov uticaj je dominantan na visokim frekvencijama usled male dielektrične konstante. Granice čestica obrazuju slabo provodan sloj i imaju velik uticaj na niskim frekvencijama usled velike vrednosti dielektrične konstante.

Provodljivost uzoraka je veća na višim vrednostima temperature. Ovo je slučaj za vrednosti temperaturu do  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ , tj. u oblasti nižih temperatura. U ovom temperaturskom intervalu pojavi porasta provodljivosti sa temperaturom se objašnjava prisustvom nečistoća na granicama čestica. Čestice značajnije doprinose procesu provođenja tek na visokim temperaturama.

## Literatura

1. Cvejić Ž.: Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa  $Fe_{3-x}Me_xO_4$ ,  $Fe_2Zn_yMe_{1-y}O_4$  ( $Me : Y, In$ ), doktorska disertacija, Novi Sad, 2008.
2. Kittel Ch.: Einführung in die Festkörperphysik, 14. überarbeitete und erweiterte Auflage, München Wien, 2006.
3. Carić S., Petrović D., Lukić S.: Fizika čvrstog stanja eksperimentalne vežbe, Beograd, 1990.
4. Riđički B.: Električne osobine  $ZnFe_2O_4$  dopiranog itrijumom, diplomski rad, Novi Sad, 2007.
5. Hammer A., Hammer H., Hammer K.: Physikalische Formeln und Tabellen, München, 2002.

## Biografija

Lazar Gavanski rođen je 01.10.1987. u Novom Sadu, gde je završio osnovnu školu „Petefi Šandor“, a zatim prvi razred gimnazije „Svetozar Marković“. Nakon toga pohađa benediktinsku gimnaziju „Ettal“ u Ettalu (Garmiš-Partenkirchen, Nemačka) gde maturira 2006. godine. Iste godine upisuje Prirodno-matematički fakultet, odsek za fiziku, smer fizičar istraživač.

Novi Sad, 23.09.2010.



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:* Lazar Gavanski

**AU**

*Mentor:* Dr Srđan Rakić

**MN**

*Naslov rada:* Strukturne i električne osobine nanočestičnih ferita  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0.05, 0.15$ )

**NR**

*Jezik publikacije:* srpski (latinica)

**JP**

*Jezik izvoda:* srpski/engleski

**JI**

*Zemlja publikovanja:* Srbija

**ZP**

*Uže geografsko područje:* Vojvodina

**UGP**

*Godina:* 2010

**GO**

*Izdavač:* Autorski reprint

**IZ**

*Mesto i adresa:* Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

**MA**

*Fizički opis rada:* 5/23/13/1

**FO**

*Naučna oblast:* Fizika

**NO**

*Naučna disciplina:* Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

**ND**

*Predmetna odrednica/ ključne reči:* Spinel, nanostrukture, 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:* 29.09.2010.

**DO**

*Članovi komisije:*

**KO**

*Predsednik:* Dr Željka Cvejić, docent, PMF u Novom Sadu

*član:* Dr Srđan Rakić, vanredni profesor, PMF u Novom Sadu

*član:* Dr Radomir Kobilarov, redovni profesor, PMF u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:*

**DT**

Monograph publication

**TR**

*Type of record:*

Textual printed material

**CC**

*Content code:*

Final paper

**AU**

*Author:*

Lazar Gavanski

**MN**

*Title:*

**TI**

Structural and electrical properties of nanosized ferrites  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$   
( $x=0.05, 0.15$ )

*Language of text:*

Serbian (Latin)

**LT**

*Language of abstract:*

English

**LA**

*Country of publication:*

Serbia

**CP**

*Locality of publication:*

Vojvodina

**LP**

*Publication year:*

2010

**PY**

*Publisher:*

Author's reprint

**PU**

*Publication place:*

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

**PP**

*Physical description:*

5/23/13/1

**PD**

*Scientific field:*

Physics

**SF**

*Scientific discipline:*

Experimental condensed matter physics

**SD**

*Subject/ Key words:*

Spinel, nanostructure, 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 Željka Cvejić, assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

*Member:*

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

*Member:*

Dr Radomir Kobilarov, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad