



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Stevan Jankov

# **Električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom**

- magistarska teza -

Novi Sad, 2011.

*Izražavam ogromnu zahvalnost ljudima koji su podsticali i omogućili nastanak ovog rada:*

*dr Srđanu Rakiću, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri eksperimentalnim merenjima i krucijalnim sugestijama prilikom obrade i tumačenja dobijenih rezultata, kao i na neponovljivom strpljenju, razumevanju i prijateljstvu,*

*dr Vladimiru Srđiću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na izuzetnoj pomoći oko sinteze uzoraka i ogromnoj toleranciji i poverenju tokom mog celokupnog naučnog angažovanja,*

*Pavletu Vukadinovu, svom nastavniku fizike, na davno posejanoj klici nauke, te upornom i mudrom zalivanju iste.*

*Posebno bih istakao svoj dug zahvalnosti prema mentoru ovog rada, dr Željki Cvejić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na stručnoj i ljudskoj podršci, ne samo tokom izrade rada, nego i tokom kompletnih postdiplomskih studija, kao i na, do sada meni nepoznatom, pozitivnom naučnom i životnom stavu.*

*Takođe se zahvaljujem kolegama i prijateljima, Vladimiru Jokiću, Biljani Jokić i Lazaru Gavanskom, na stručnoj, tehničkoj i prijateljskoj potpori tokom studija i izrade rada.*

*Supruzi Mileni hvala za iskrenu i beskrajnu veru u moje mogućnosti i odluke.*

*Rad posvećujem svojim roditeljima.*

# Sadržaj

<b>SADRŽAJ</b> .....	<b>3</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>4</b>
<b>2. SINTEZA SPINELNIH FERITA</b> .....	<b>5</b>
2.1 OPŠTE METODE .....	5
2.1.1 <i>Mehanohemijske metode</i> .....	5
2.1.2 <i>Sinteza iz tečne faze</i> .....	5
2.1.3 <i>Sinteza iz gasne faze</i> .....	6
2.1.4 <i>Metode formiranja in situ</i> .....	6
2.2 SINTEZA ISPITIVANIH UZORAKA .....	6
<b>3. STRUKTURA SPINELNIH FERITA</b> .....	<b>8</b>
3.3 RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA .....	9
3.3.1 <i>Aparatura</i> .....	9
3.3.2 <i>Geometrija</i> .....	10
3.3.3 <i>Princip rada</i> .....	11
3.3.4 <i>Interpretacija difrakcionog snimka</i> .....	12
3.3.5 <i>Elektronska mikroskopija</i> .....	13
<b>4. ELEKTRIČNE OSOBINE</b> .....	<b>16</b>
4.4 POLARIZACIJA I DIELEKTRIČNA KONSTANTA.....	16
4.4.1 <i>Polarizacioni mehanizmi</i> .....	16
4.4.2 <i>Veza između relativne dielektrične konstante i polarizabilnosti u dielektričnom materijalu</i> .....	17
4.4.3 <i>Frekventna zavisnost dielektrične konstante</i> .....	18
4.4.4 <i>Dielektrični gubici</i> .....	19
4.5 TEMPERATURSKA ZAVISNOST ELEKTRIČNIH OSOBINA FERITA .....	20
4.6 PRESKOČNI MEHANIZAM PROVODLJIVOSTI TIPA–VERVEJ (VERWEY) (RAZMENA VALENTNOSTI).....	21
4.7 OSOBINE ISPITIVANIH UZORAKA .....	23
4.7.1 <i>Merni uređaj</i> .....	23
4.7.2 <i>Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala</i> .....	25
4.7.3 <i>Dielektrične osobine i provodljivost kod ispitivanih nanokristalnih ferita</i> .....	26
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>41</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>42</b>
<b>BIOGRAFIJA</b> .....	<b>43</b>

# 1. Uvod

Pod nazivom nanomaterijali se podrazumevaju voluminozni (bulk) nanostrukturni materijali, čije su čestice dimenzija reda veličine nanometra. Čestice ovih materijala uglavnom 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.

Veliko interesovanje za nanomaterijale je opravdano s obzirom na specifične magnetne, električne i optičke osobine ovih materijala [3]. Prednost nanomaterijala u odnosu na ostale klase materijala je u tome što se osobine nanomaterijala mogu podešavati odabirom sastava, načina dobijanja i veličine zrna.

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

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 [1]. 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.

U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja strukturnih, magnetnih i električnih osobina ferita tipa  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ . Feritni prahovi dobijeni su metodom taloženja. Predmet istraživanja bile su strukturne i mikrostrukturne osobine (veličina zrna i mikronaprezanje), kao i njihovo povezivanje sa električnim osobinama.

## 2. Sinteza spinelnih ferita

### 2.1 Opšte metode

Osobine nanomaterijala se znatno 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 mehanohemijske metode, sinteza iz tečne faze, sinteza iz gasne faze i metode formiranja „in situ“ [19].

#### 2.1.1 Mehanohemijske metode

Mehanohemijski 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 mehanohemijskih metoda se kao prednosti izdvajaju jednostavnost, mogućnost sinteze velikog broja materijala niska cena potrebne 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.

#### 2.1.2 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 jon, OR-alkoksidna grupa). Proces sinteze kod ove metode je uslovljen 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 neorganskih 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 nehidratirane oksidne čestice i to u jednostepenom procesu [19]. Međutim, ovim metodom je jedino moguća sinteza oksidnih prahova.

### 2.1.3 Sinteza iz gasne faze

Metode sinteze iz gasne faze se mogu podeliti na [19]:

- 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 kondenzuje 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 povećavanjem 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.

### 2.1.4 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.

## 2.2 Sinteza ispitivanih uzoraka

Za sintezu nanopraha sastava  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0,05, 0,15, 0,20, 0,30$ ), korišćeni su prekursori:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, Nemačka) i  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck, Nemačka) i  $Y_2O_3$  (Rave 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%  $\text{NH}_4\text{OH}$  ili 5M  $\text{NaOH}$ ), ii) temperaturom ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) i iii) vremenom (od 1h). Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, 24 h sušene na  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i finalno kalcinisane (zagrevane) na različitim temperaturama do  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3. Struktura spinelnih ferita

Spinelni su jedinjenja koja poseduju spinelnu strukturu. Struktura spinela se uopšteno može opisati izrazom:



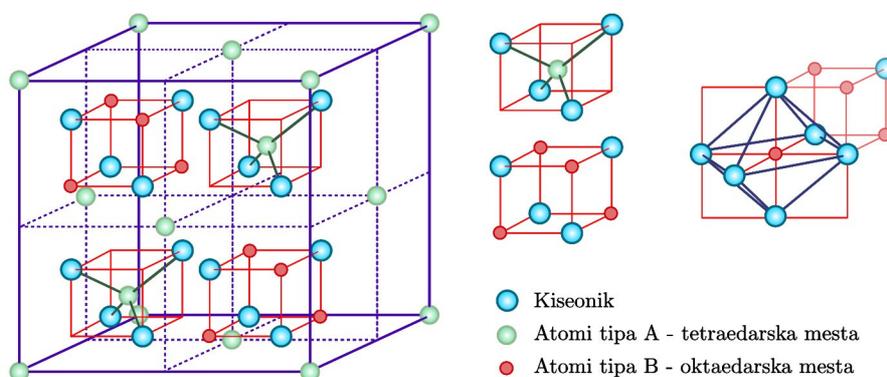
pri tome je A-divalentni katjon smešten u tetraedarskim položajima, B-trovalentni katjon smešten u oktaedarskim položajima, O-divalentni anjon kiseonika smešten u temenima tetraedara tj. oktaedara.

Osnova elementarne ćelije je površinski centrirana kubna struktura koju čine atomi B. Dakle, ovoj elementarnoj ćeliji 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 popunjenih 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 oktanta oktaedar-tetraedarske strukture leže duž pravca paralelnom drugoj dijagonali stranice kocke.

U elementarnoj ćeliji spinelske strukture ima 8 molekula. To znači da jedna elementarna ćelija 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 ćeliji spinelske strukture

Položaj pojedinih atoma u elementarnoj ćeliji je:

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

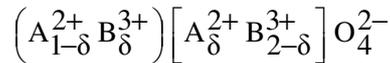
$$16d: \left( \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}; \frac{3}{8}\ \frac{7}{8}\ \frac{1}{8}; \frac{7}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}; \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{7}{8} \right)$$

32e:

$$\left( u \ u \ u; \frac{1}{4} -u \ \frac{1}{4} -u \ \frac{1}{4} +u; \frac{3}{4} -u \ \frac{3}{4} +u \ \frac{1}{4} +u; \frac{1}{2} +u \ -u \ \frac{1}{2} -u; \ -u \ \frac{1}{2} -u \ \frac{1}{2} +u; \ \frac{1}{2} -u \ \frac{1}{2} +u \ u; \frac{3}{4} +u \ \frac{1}{4} +u \ \frac{3}{4} -u; \ \frac{1}{4} +u \ \frac{3}{4} -u \ \frac{3}{4} +u \right)$$

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 katjoi 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 [2].

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.

### 3.3 Rendgenostrukturalna analiza

#### 3.3.1 Aparatura

Za snimanje difrakcionog spektra sprašenog ispitivanog uzorka  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$  korišćen je automatski goniometar za prah SEIFERT MZ IV.

Rendgensko zračenje se emituje 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 skladište u datoteku. Pod podacima se podrazumevaju vrednosti ugla  $2\theta$  i odbroj na datoj 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 udeo 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 napona SEIFERT ID 3000. Uslovi rada cevi su napon od 30 kV i struja jačine 30 mA .

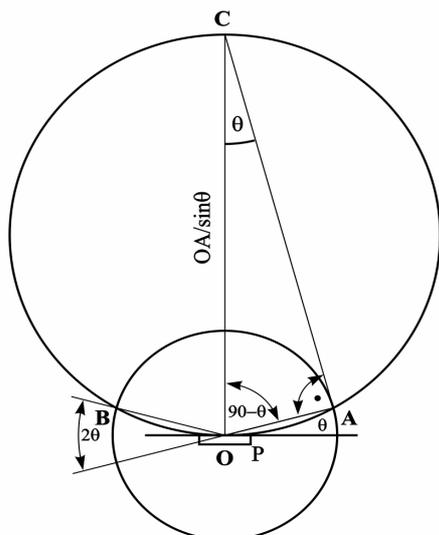
Kod nanokristalnih uzoraka se očekuju široki difrakcioni pikovi, što je i potvrđeno u eksperimentalnom delu ovog rada. Na osnovu poluširine difrakcionih pikova je moguće odrediti veličinu kristalita primenom Šererove formule.

### 3.3.2 Geometrija

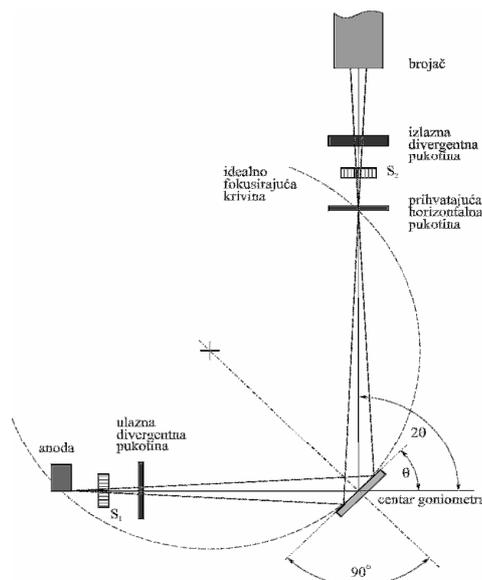
Snimanje difrakcionih spektara ispitivanih uzoraka je obavljeno u Brag-Brentano geometriji. Ova postavka podrazumeva da se izvor rentgenskog zračenja (A), ispitivani uzorak(O) i scintilacioni detektor (B) zračenja nalaze u istoj vertikalnoj ravni. Uzorak i detektor rotiraju oko iste ose, koja leži u 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 sprášeni 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 Bragg-Brentano geometrije



Slika 3: Šema mernog sistema

Uzorci su prethodno sprášeni i postavljeni u odgovarajući nosač, tj. kalup, tako da je zadržan oblik tablete. Kristaliti u ispitivanim nanočestičnim materijalima su uglavnom sfernog oblika [21], tako da nema preferentne orijentacije kristalografskih ravni.

### 3.3.3 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 ovakvu refleksiju, tj. konstruktivnu interferenciju zračenja je poznat kao Bragov uslov za refleksiju. Prema tom uslovu refleksija zračenja je moguća samo ako je putna razlika koji pređu paralelni zraci iste talasne dužine pri refleksiji od identičnih i paralelnih ravni, 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 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 ravni 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.

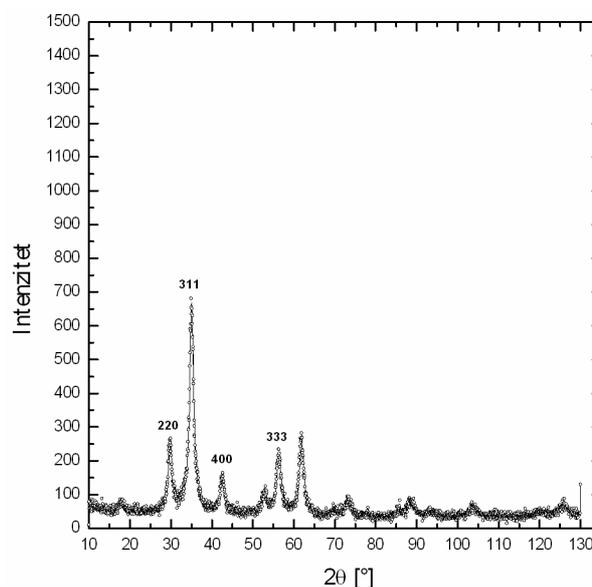
### 3.3.4 Interpretacija difrakcionog snimka

Interpretacija snimljenog difraktograma  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  podrazumeva potvrdu strukture na osnovu položaja maksimuma, i određivanje veličine kristalita pomoću 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  $\overline{D}_{hkl}$ .

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

hkl	$2\theta$ [ $^\circ$ ]	$\cos\theta$	$\beta$ [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)	

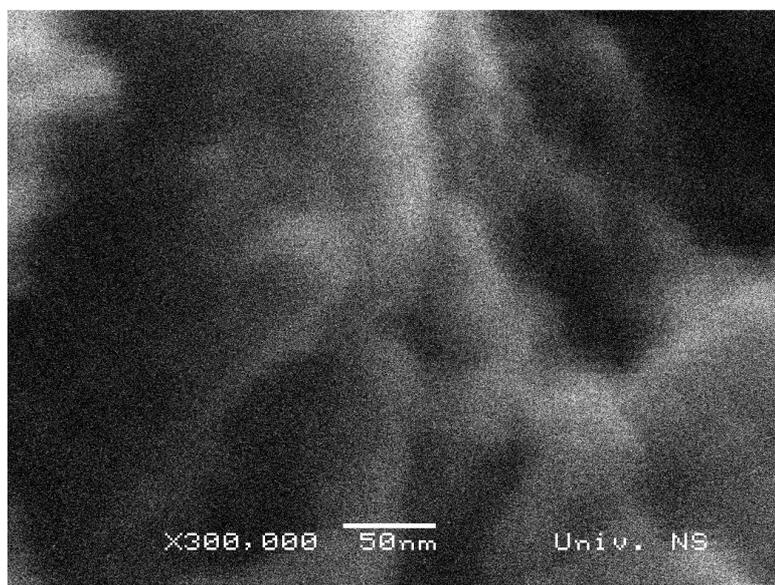
### 3.3.5 Elektronska mikroskopija

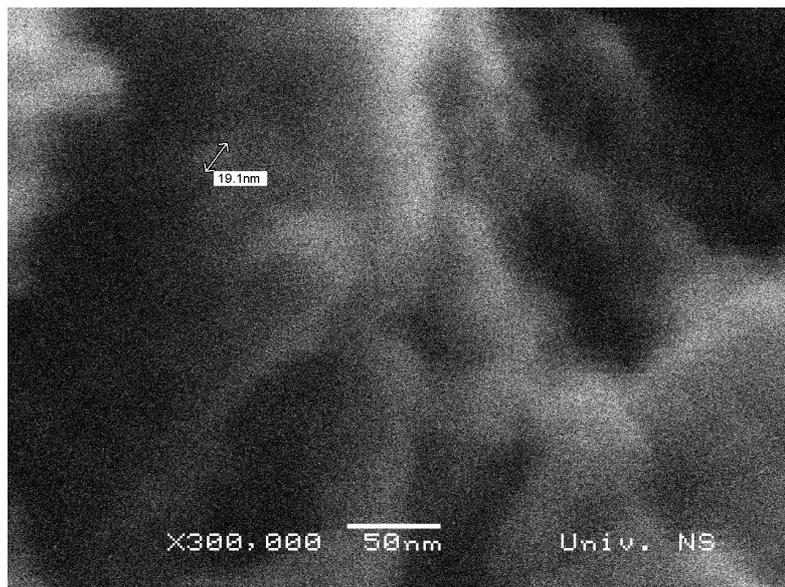
U cilju daljeg ispitivanja makroskopskih detalja prostorne strukture izvršeno je snimanje uzoraka na elektronskom mikroskopu. Dobijeni rezultati su iskorišćeni u okviru preliminarnog istraživanja radi poređenja sa drugim metodama.

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

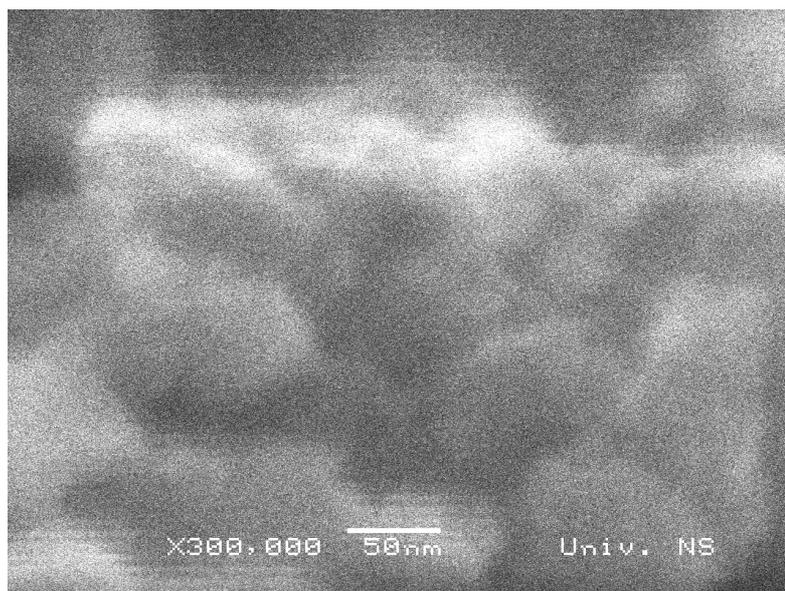
Uzorci sastava  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  i  $\text{ZnY}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  su prethodno posebno pripremljeni za snimanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6460LV. Sloj zlata (20 nm) je vakuumskim naparavanjem nanešen na uzorke.

Dobijeni snimci prikazani su na Slikama 4a, 4b, 4c i 4d i potvrđuju nanočestičnu strukturu ispitivanih uzoraka. Rezultati merenja na SEM-u su u saglasnosti sa izračunatim vrednostima usrednjene veličine zrna, i pokazala su da su zrna uglavnom sfernog oblika.

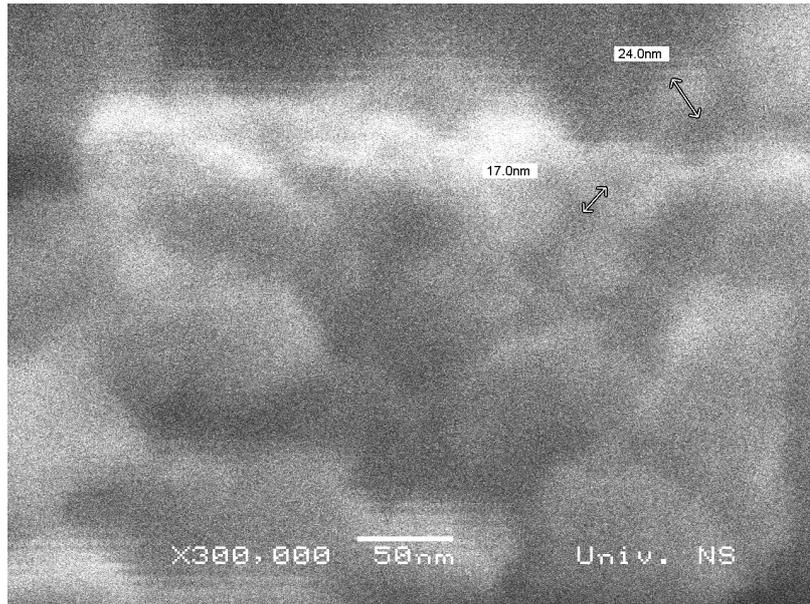
Slika 4a: SEM snimak uzorka  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$



Slika 4b: SEM snimak uzorka ZnY<sub>0.15</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>



Slika 4c: SEM snimak uzorka ZnY<sub>0.05</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>



Slika 4d: SEM snimak uzorka ZnY<sub>0.05</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>

## 4. Električne osobine

### 4.4 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 primenjenog polja sa materijalom je indukcija električnih dipola pod dejstvom primenjenog 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 primenjenog 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**.

#### 4.4.1 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 naelektrisanim jezgrom i negativno naelektrisanim elektronskim omotačem, pri čemu su količine naelektrisanja iste. Ukoliko se poklapaju centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja, što se pretpostavlja 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 indukovano.

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 susjedni 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.

**Orijentacijska 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 toplotnog 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 primenjeno električno polje jače a temperatura niža. Ipak, orijentacijska polarizacija u dielektričnom materijalu je praćena visokim dielektričkim gubicima zbog pretvaranja električne energije u toplotnu.

Orijentacijska 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 ovakvu preraspodelu je  $10^{-2}$  s.

#### 4.4.2 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  $\vec{\mu} = ql\vec{l}$  - vektor električnog dipolnog momenta i usmeren je od negativnog ka pozitivnom delu dipola i suprotnog je smera od primenjenog 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 vakuuma,  $\chi$  električna susceptibilnost a  $\alpha$  polarizabilnost materijala, i važi za homogenu sredinu.

U svrhe potpunog opisivanja stanja u datoj tački 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 [20]:

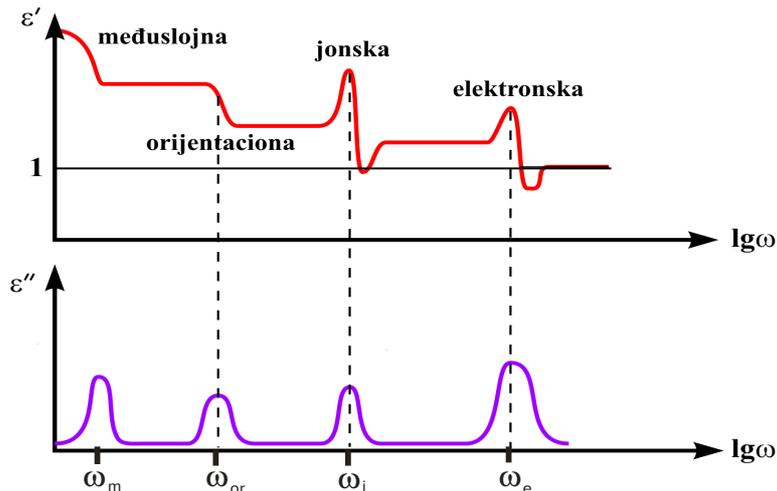
$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0}{3\epsilon_0 V_0}$$

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.

#### 4.4.3 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 primenjenog polja.

Polarizacija se zasniva na pomenutim mehanizmima, odnosno predstavlja vrstu odziva materijala na dejstvo primenjenog polja, što znači da na dovoljno visokim frekvencijama nestaju svi oblici polarizacije (Slika 5).



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 naelektrisanja 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. Orijetacijska polarizacija prestaje na još nižoj frekvenciji od jonske i javlja se samo u mikrotalasnoj oblasti.

Međuslojna polarizacija se zasniva na nagomilavanju naelektrisanja 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.

#### 4.4.4 Dielektrični gubici

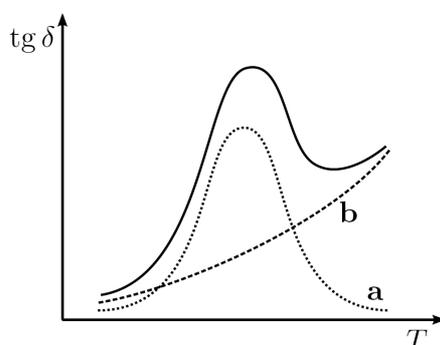
U dielektriku koji se nalazi u spoljašnjem polju se javljaju energetske gubitke usled kondukcione struje, a gubici su prisutni i pri polarizaciji materijala usled rezonantnih i relaksacionih pojava. Takođe, nehomogenost materijala dovodi do dodatnih gubitaka.

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

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

$\varepsilon_r''$ -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.

Dominantni 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 primenjenog polja. Oba efekta zavise od temperature (Slika 6).



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

## 4.5 Temperaturna zavisnost električnih osobina ferita

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

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}},$$

gde je  $k$ –Bolcmanova konstanta,  $T$ –temperatura, a koeficijent  $\sigma_0$  neznatno zavisi od temperature tako da ga je, u određenoj temperaturnoj oblasti, moguće smatrati konstantnim. Veličina  $E$  predstavlja energiju aktivacije elektroprovodljivosti. Kod poluprovodnika ova veličina je, u okviru zonskog modela, obično povezana sa širinom zabranjene zone (sopstvena provodnost), ili sa rastojanjem donorskog ili akceptorskog nivoa od dna provodne zone ili od vrha valentne zone. U slučaju donorskih ili akceptorskih primesa, porast provodljivosti sa temperaturom je povezana sa porastom broja nosilaca, pri čemu se pokretljivost neznatno menja. Generalno gledano, u slučaju zonske aproksimacije kod čistih poluprovodnika, energija aktivacije ima složeniji smisao. Temperaturna zavisnost  $\sigma$  je tada uslovljena promenom pokretljivosti. U nekim slučajevima temperaturna zavisnost ne može biti opisana na jednostavan način, čak i ako se uzme u obzir zavisnost veličine  $\sigma_0$  od temperature. Umesto ove relacije je onda moguće ponekad koristiti sumu dva ili više eksponencijalnih članova istog oblika sa različitim energijama aktivacije. Svaki od tih članova odgovara nekom drugom mehanizmu prenosa naelektrisanja. Osim toga, pri nekoj određenoj temperaturi ili u nekom intervalu temperatura može doći do izmene samog karaktera provodljivosti od poluprovodničkog ka metalnom tipu. Izmena karaktera može biti kontinualna ili skokovita.

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

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

Ponekad je zavisnost  $\ln \sigma = f(T^{-1})$  različita od linearne. Konačno ako je temperaturni interval veoma velik postaje primetna temperaturna zavisnost koeficijenta  $\sigma_0$  na sledeći način:

$$\sigma_0 = AT^{-1} e^{\frac{E}{kT}}.$$

Kod oksida sa visokom elektroprovodljivošću npr. kod magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i drugih spinela koji sadrže istovremeno oba tipa jona gvožđa, odnosno  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jone u velikim koncentracijama, pri visokim temperaturama, često se uočava potpuna izmena karaktera elektroprovodljivosti. Ona dostiže neki maksimum a zatim pri daljem povećanju temperature počinje da opada (kao kod metala). Takva izmena elektroprovodljivosti ne dešava se uvek kontinualno. Ona se može desiti i skokovito kao npr. kod nekih oksida titana i vanadijuma. Prilikom izmene, vrednosti elektroprovodljivosti se mogu razlikovati za nekoliko redova veličine. U nekim drugim slučajevima izmena karaktera temperaturne zavisnosti provodljivosti dešava se istovremeno sa magnetnim uređivanjem, posebno u slučajevima kada se uspostavlja feromagnetno uređivanje. U tim slučajevima, pri visokim temperaturama, materijal se ponaša kao poluprovodnik dok je provodljivost u oblasti ispod Kirijeve temperature, analogna metalnoj.

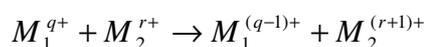
#### 4.6 Preskočni mehanizam provodljivosti tipa–Vervej (Verwey) (razmena valentnosti)

Vagner (Wagner) sa saradnicima je među prvima proučavao elektroprovodnost oksida prelaznih elemenata, i ukazao na presudnu ulogu odstupanja od stehiometrijskog sastava. Pretpostavilo se da provodljivost može biti uslovljena prelazom elektrona između jona istog elementa ali različite valentnosti. Vervej, De Bur (De Boer) i drugi, detaljno su ispitivali elektroprovodljivost spinela [13–16]. Oni su pokazali da je kod odgovarajućih smeša moguće izmeniti valentni sastav jona, a samim tim i provodnost bez izmene stehiometrije kiseonika (princip regulisanja valentnosti).

##### *Fenomenološki opis*

Gore navedeni radovi su zasnovani na početnoj pretpostavci da su provodni elektroni lokalizovani na mestima položaja jona. Talasne funkcije takvih elektrona imaju karakter atomskih talasnih funkcija i bitno se razlikuju od onih talasnih funkcija koje se koriste u zonskom modelu. Detaljne teorijske osnove te pretpostavke mogu se naći u radovima Landau (Landau) [17] i Mota (Mott) [18]. Eksperimentalna osnova ovakve pretpostavke je visoka vrednost specifičnog otpora i poluprovodnička svojstva razmatranih oksida.

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



Na ovaj način se odgovarajuća valentna stanja jona sama kreću po kristalu pa odatle potiče naziv *izmena valentnosti*. Ako u kristalu imamo u ekvivalentnim čvorovima rešetke jone jednog te istog elementa čije se valentnosti razlikuju za jedinicu, stanje kristala se praktično ne menja u procesu prenosa elektrona. Preskok se odigrava veoma lako. Elektron se bez velikih teškoća premešta po kristalu, a elektroprovodljivost pri dovoljno velikoj koncentraciji jona sa promenljivom valentnošću, ima visoku vrednost i karakteriše se veoma niskom energijom aktivacije. Preskoci elektrona se dešavaju i u odsustvu spoljašnjeg polja. Tada se kristal nalazi u stanju dinamičke ravnoteže, pri kojoj se preskoci naelektrisanja odigravaju statistički bez referentnog pravca, a sumarna struja kroz proizvoljni presek jednaka je nuli [7]. Uspostavljanje električnog polja utiče na statističku raspodelu preskoka elektrona, povećava njihovu relativnu frekvenciju u nekom određenom pravcu, što rezultira nastanku struje čija je sumarna vrednost različita od nule. Mehanizam je analogan difuziji, s tom razlikom da je makroskopska pokretačka sila koja izaziva fluks čestica (elektrona) električna sila  $e\vec{E}$ , a ne gradijent koncentracija. Kao i kod normalne difuzije moguće je odrediti koeficijent difuzije:

$$D = \beta a^2 W .$$

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

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

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{eD}{kT} = \frac{\beta a^2 e W}{kT} .$$

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

$$\tau = \tau_{\infty} e^{\frac{E_t}{kT}} .$$

tada se za temperaturnu zavisnost pokretljivosti dobija :

$$\mu = AT^{-1} e^{-\frac{E_t}{kT}} .$$

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

Tačniji kvantno mehanički proračun verovatnoće preskoka polarona malog poluprečnika dovodi do takozvanih neadijabatskih preskoka pri temperaturama većim od Debajevе  $\Theta_D$ , pa zavisnost pokretljivosti od temperature ima oblik:

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

U skladu sa tim, temperaturna zavisnost provodljivosti čak i u slučaju kada koncentracija nosilaca ne zavisi od temperature, biće karakteristična kao i za poluprovodnike. Energija aktivacije koja je u datom slučaju povezana izmenom pokretljivosti a ne sa njihovim nastajanjem ima ovde drugačiji smisao nego kod običnih poluprovodnika za koje je zonski model zadovoljavajući. U suštini, ova energija se može razmatrati kao energija neophodna za savladavanje energetske barijere koja sprečava slobodan prelaz elektrona od jednog jona ka drugom.

## 4.7 Osobine ispitivanih uzoraka

### 4.7.1 Merni uređaj

Merenje dielektrične konstante ispitivanih uzoraka  $ZnY_{0,05}Fe_{1,95}O_4$  i  $ZnY_{0,15}Fe_{1,85}O_4$  je izvršeno uređajem DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) (Slika 7.).



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.

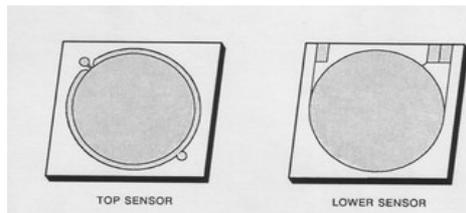
Korišćeni uređaj omogućava merenje električnih osobina uzorka u zavisnosti od vremena, temperature i frekvencija. Merenje se zasniva na merenju kapacitivnosti i provodljivosti materijala.

Oblasti merenja i tehničke karakteristike uređaja:

- |  |   |
|--|---|
| • frekventni opseg   | <b>0,003 Hz–100 Hz</b>                        |
| • maksimalni broj skeniranih frekvencija po merenju          | <b>28</b>                                     |
| • temperaturski opseg  | <b>150 °C–500 °C</b>                          |
| • primenjeni napon   | <b>1V</b>                                     |
| • preciznost merne amplitude                                 | <b>0,1%</b>                                   |
| • tačnost faznog ugla na <b>1KHz</b>                         | <b><math>10^{-4}</math> rad</b>               |
| • osetljivost $\tan \delta$ na <b>1KHz</b> (na <b>10 s</b> ) | <b><math>10^{-4}</math></b>                   |
| • osetljivost dielektrične konstante                         | <b>0,01</b>                                   |
| • opseg dielektrične konstante                               | <b><math>1-10^5</math></b>                    |
| • opseg faktora gubitaka                                     | <b><math>0-10^8</math></b>                    |
| • opseg jonske provodljivosti                                | <b><math>10^{-5} S/cm-10^{10} S/cm</math></b> |

- opseg sile **0 N – 500 N**
- preciznost dimenzija uzorka **1,0  $\mu$ m**
- maksimalna debljina ispitivanog uzorka **750 mm**
- minimalna debljina ispitivanog uzorka **0,125 mm**

Uređaj sadrži dve paralelne pločaste zlatne elektrode (Slika 8). Ove elektrode se nalaze u horizontalnom položaju te se može govoriti o gornjoj i donjoj elektrodi. Obe elektrode su kružnog oblika sa prečnikom od **25 mm**. Ispitivani uzorak u formi tablete se postavlja na donju elektrodu, a na njega naleže gornja elektroda.

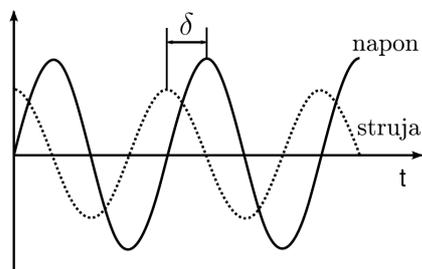


Slika 8: Elektrode uređaja DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970)

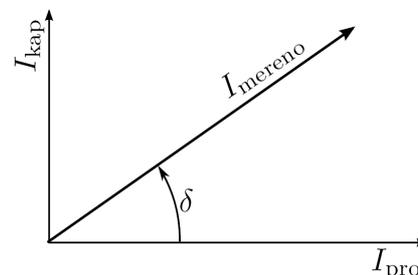
**Donja elektroda** je postavljena na grejač, kojim je omogućeno postizanje željene temperature ispitivanog uzorka. Platinasti detektor okružuje elektrodu i meri temperaturu uzorka, a ujedno i kontroliše temperaturu grejača kako bi se uzorak zagrevao u skladu sa zadatim sledom operacija koje uređaj treba 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 ubačenim uzorkom primenjuje sinusoidni napon, što dovodi do stvaranja naizmeničnog polja. Na ovaj način se dobija polarizacija uzorka, sa oscilacijama iste frekvencije kao frekvencija primenjenog električnog polja, ali sa pomerenim faznim uglom  $\delta$  (Slika 9). Pomeraj faznog ugla se može odrediti poređenjem primenjenog napona i izmerene struje koja je podeljena na kapacitivnu i provodnu komponentu (Slika 10).



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



Slika 10: Kapacitivna i provodna komponenta izmerene struje

## 4.7.2 Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala

### 4.7.2.1 Određivanje dielektrične propustljivosti i faktora gubitaka

Merenjem se dobijaju vrednosti kapaciteta i provodljivosti.

Kapacitet je:

$$C = \frac{I_{\text{izmereno}} \sin \delta}{V_{\text{primenjeno}} 2\pi\nu}$$

Provodljivost je:

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

gde je  $I$  -jačina struje,  $V$  -napon,  $R$  -otpor,  $\nu$  -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:

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

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

### 4.7.2.2 Korekcija za realne uzorke

Radius ispitivanog uzorka u formi tablete je oko dva puta manji od radiusa kružnih elektroda, što znači da je samo deo između elektroda ispunjen uzorkom, a ostatak vazduhom. Prema tome, kao što je to slučaj pri ispitivanju uzoraka 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 računa 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:

$$\epsilon_u'' = \frac{\sigma_u}{2\pi\nu\epsilon_0}, \quad \epsilon_{uk}'' = \frac{\sigma_{uk}}{2\pi\nu\epsilon_0}$$

$$\frac{\epsilon_u''}{\epsilon_{uk}''} = \frac{\sigma_u}{\sigma_{uk}}$$

$$\epsilon_u'' = 4\epsilon_{uk}''$$

### 4.7.3 Dielektrične osobine i provodljivost kod ispitivanih nanokristalnih ferita

Dielektrične osobine ferita su uslovljene različitim faktorima od kojih veličina zrna, granica zrna i temperatura sinterovanja igraju važnu ulogu [4]. Dielektrično ponašanje ferita je objašnjeno pre svega međuslojnom polarizacijom koja proizilazi iz heterogene prirode same strukture [10]. Ovaj tip polarizacije je dominantan za frekvencije koje su manje od 30 kHz [11].

Na frekvencijama manjim od 1Hz ponašanje dielektričnih osobina ferita se objašnjava LFD modelom (low frequency dispersion–nisko frekventna disperzija). Naime, kod većine materijala ovog

tipa pri frekvencijama od 3 do 10 mHz vrednost dielektrične konstante opada i ide ka negativnim vrednostima [11, 12].

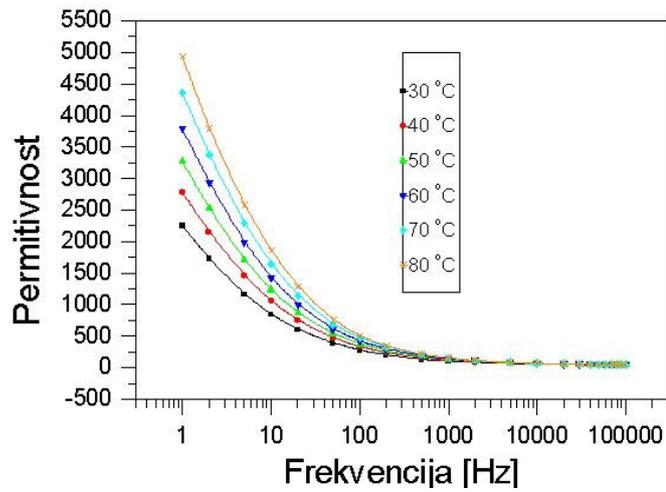
Na frekvencijama većim od 30kHz dielektrična konstanta ne opada kontinualno do nule kao što se očekuje kod međuslojne polarizacije. U ovom frekventnom regionu ponašanje ferita je analogno Debajevom relaksacionom procesu. Debajev tip polarizacije vezan je za polarne materijale koji manifestuju orijentacionu polarizaciju u frekventnom regionu od  $10^4$ – $10^9$  Hz. Jonska i elektronska polarizacija imaju neznatan udeo u vrednosti dielektrične konstante, jer se frekvencije, koje odgovaraju ovim tipovima polarizacije, nalaze u mikrotalasnoj oblasti [21].

Prisustvo  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  jona na oktaedarskim mestima definiše ferite kao polarne materijale.  $Fe^{2+}$  joni se između ostalog formiraju i zbog delimične redukcije  $Fe^{3+}$  jona u  $Fe^{2+}$  jone prilikom sinterovanja. Orijetaciona polarizacija je posledica rotacionog razmeštanja dipola. U slučaju ferita rotacija  $Fe^{3+}$ – $Fe^{2+}$  dipola može biti predstavljena kao unutrašnja izmena naelektrisanja tj. izmena elektrona između dva jona koja se razlikuju za jedinično naelektrisanje, te se dipoli uređuju u prisustvu polja. Potencijalna barijera, između dva različito naelektrisana jona, nametnuće inerciju u kretanju naelektrisanja, što dovodi do relaksacije u polarizacionom procesu. Drugi verovatni izvor orijentacione polarizacije je postojanje katjonskih vakancija. Naime, postoji tendencija zauzetih katijona da budu vezani sa pozitivnim jonima (anjonima) vakancija, pa tako vezani parovi poseduju dipolne momente. Sa primenom polja, katjoni i vakancije u susedstvu mogu onda zameniti pozicije. Način ponašanja međuslojne polarizacije u niskofrekventnom regionu i polarizacije Debajevog tipa na višim frekvencijama je slično, jer oba polarizaciona procesa zavise od prisustva provodnih elektrona čija je koncentracija jednaka koncentraciji  $Fe^{2+}$  jona. Osnovna razlika je ta, da na niskim frekvencijama pri međuslojnoj polarizaciji veliki deo elektrona efikasno preskače između nesavršenosti kristalne rešetke, dok pri višim frekvencijama ovo preskakanje se, pre svega, odnosi na preskoke između  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  jona [21].

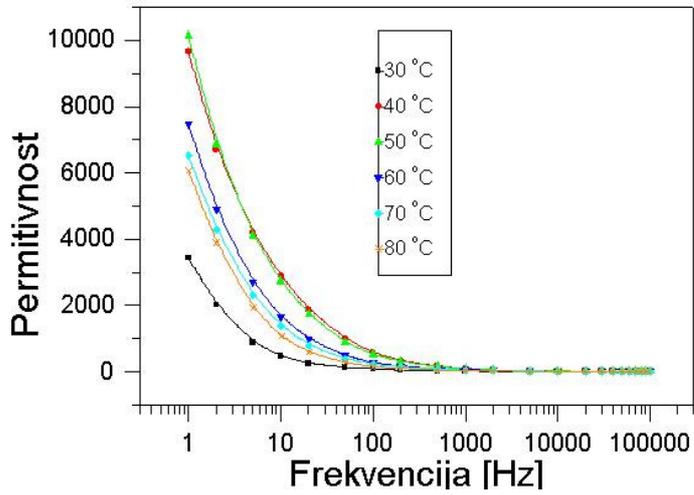
Treba istaći da postoji snažna korelacija između provodnog mehanizma i dielektičnog ponašanja spinelnih ferita. Provodni mehanizam se objašnjava preko preskočnog mehanizma (mehanizam skoka) koji se odigrava na oktaedarskim B mestima između  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  jona.

### ***Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka***

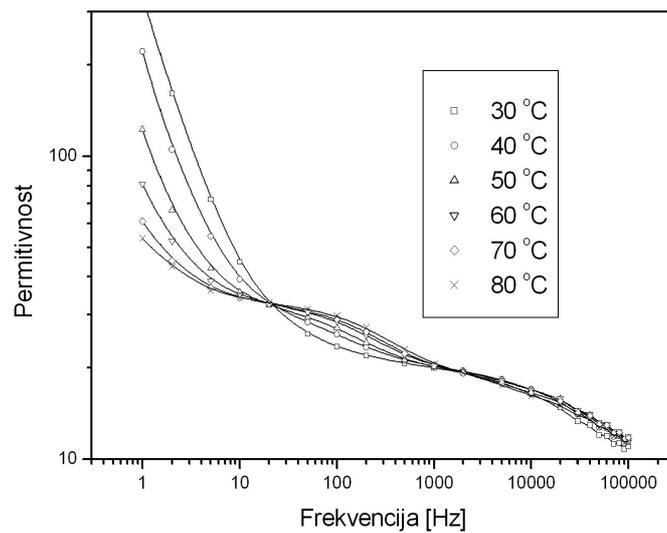
Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti svih uzoraka ispitivana je pri temperaturama zagrevanja od 30 °C do 80 °C kao parametrom, u frekventnom intervalu od 1 Hz do 100 kHz.



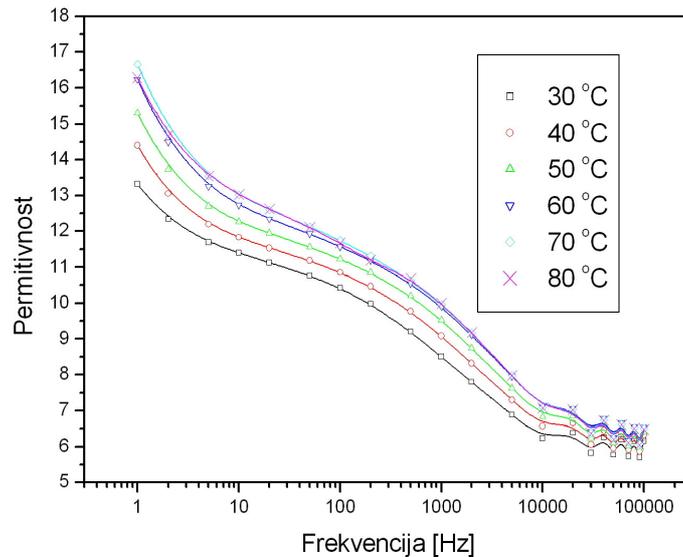
Slika 11. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$



Slika 12. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$



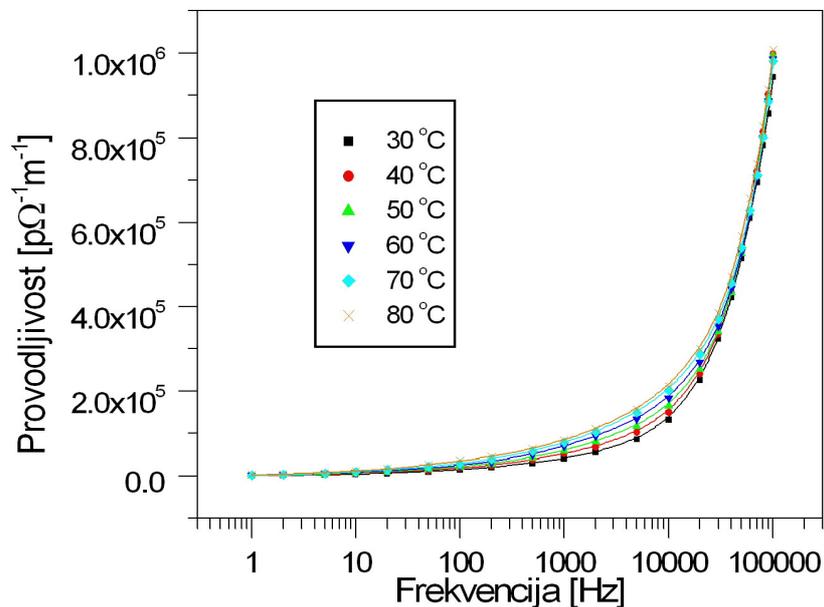
Slika 13. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$



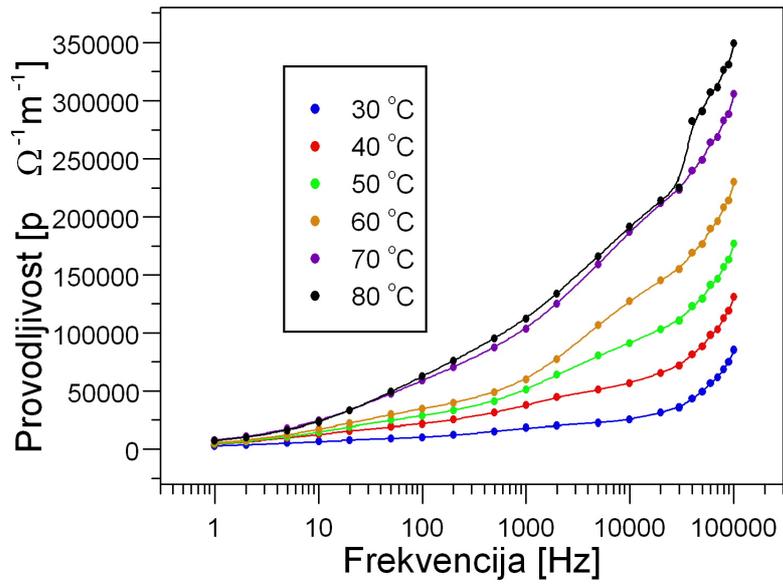
Slika 14. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{070}\text{O}_4$

Kao što se vidi sa dobijenih grafika dielektrična propustljivost  $\epsilon_r$  opada. Na nižim frekvencijama opadanje vrednosti  $\epsilon_r$  je mnogo izraženije, nego pri višim frekvencijama (oko 10 kHz) gde dostiže konstantnu vrednost. Slični rezultati dobijeni su i u radovima [5] i [6]. Elektroni koji učestvuju u preskocima između jona  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  lokalno se razmeštaju u pravcu polja i definišu polarizacioni proces. Polarizacija opada sa porastom frekvencije i dostiže konstantnu vrednost kada učestalost preskoka elektrona između  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  jona ne može pratiti brzu izmenu primenjenog električnog polje.

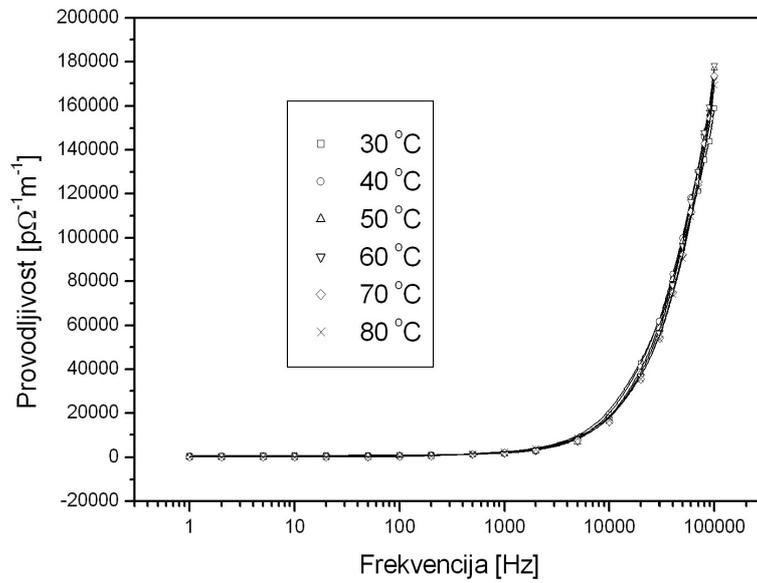
Što se tiče provodljivosti uzoraka, dobijeni su sledeći rezultati:



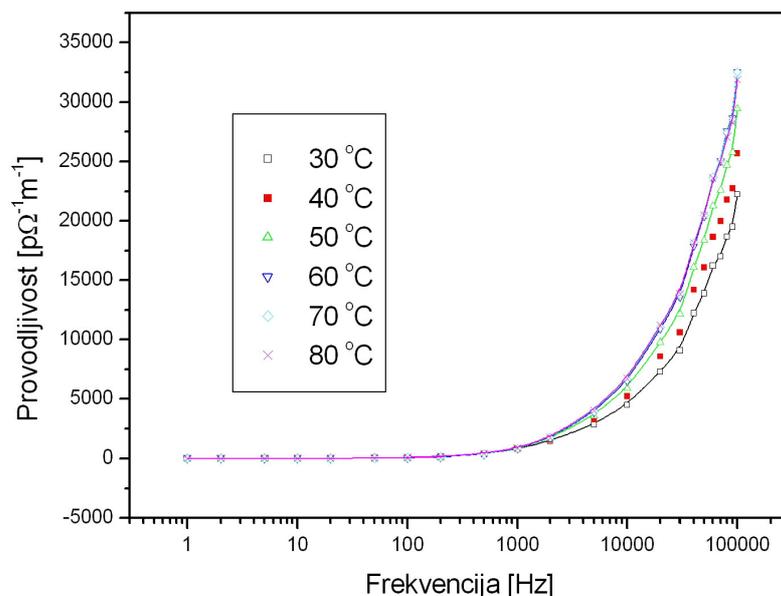
Slika 15. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$



Slika 16. Frekventna zavisnost provodljivosti za ZnY<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.85</sub>O<sub>4</sub>



Slika 17. Frekventna zavisnost provodljivosti za ZnY<sub>0.20</sub>Fe<sub>0.80</sub>O<sub>4</sub>



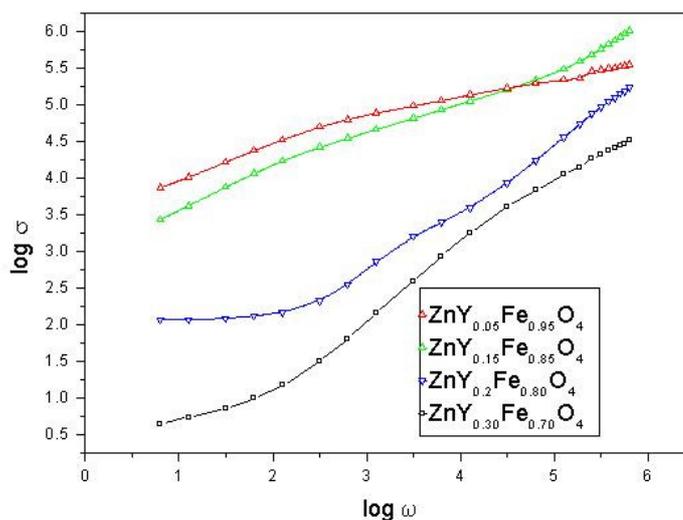
Slika 18. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

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

Ponašanje provodljivosti, uzrokovano preskočnim mehanizmom, može se opisati zakonom  $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$ , gde je  $A(T)$ –parametar karakterističan za dati materijal a  $n(T)$ –univerzalan eksponent, čije vrednosti leže između 0 i 1. Sa grafika linearne zavisnosti  $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$  pri temperaturi 80 °C i pri frekvencijama  $\leq 10$  kHz, izračunati su parametri  $A$  i  $n$ . U Tabeli 2. date su vrednosti ovih parametara. Eksponent  $n$  predstavlja meru odstupanja od idealnog Debajevog tipa relaksacionog procesa (kada je  $n = 0$ ). Pokazalo se da kada je  $n \leq 0.3$  polarizacioni proces je Debajevog tipa (slučaj interakcije dipola najbližih suseda).

Tabela 2. Vrednost parametra  $A$  i univerzalnog eksponenta  $n$  ( $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$ )

Sastav	A	n
$\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$	1378.10	0.477(9)
$\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$	6389.69	0.307(11)
$\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$	7.43	0.72(3)
$\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$	0.41	0.853(20)

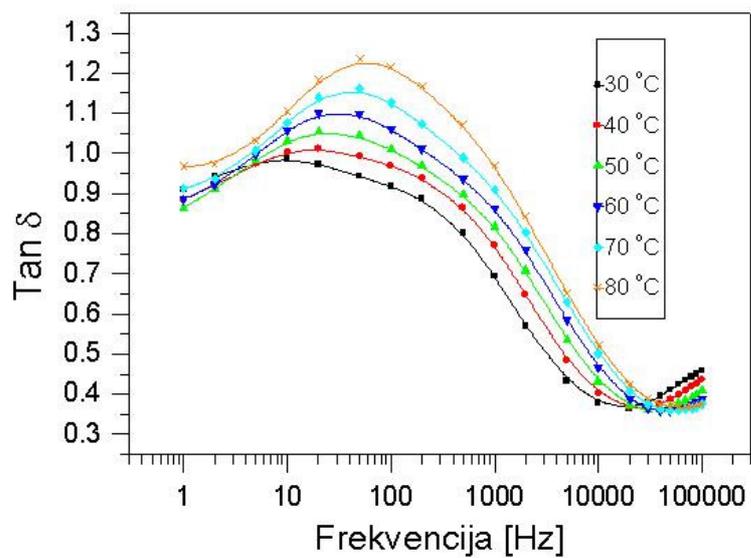


Slika 19. Funkcionalna zavisnost  $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$  na  $T=350$  K

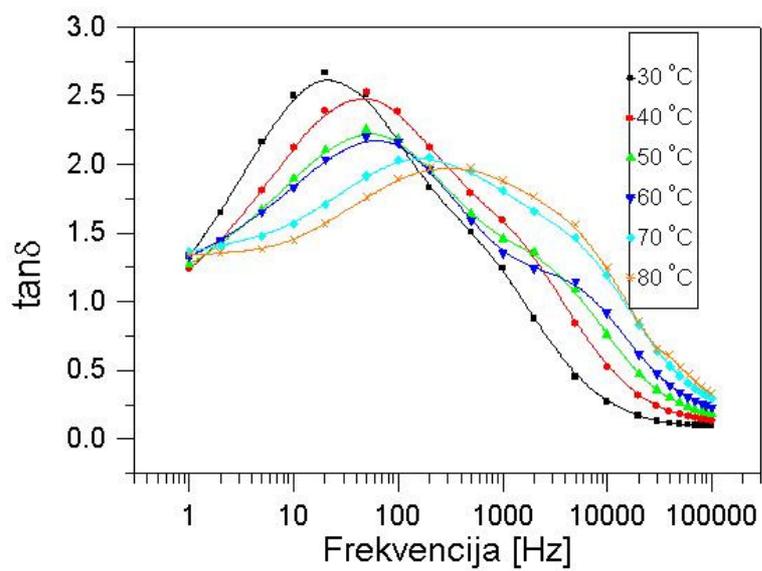
Ponašanje parametara koji karakteriše gubitke (Slike 20-23), odnosno tangens gubitaka, kod cink ferita i cink ferita dopiranog itrijumom je takvo da pri porastu frekvencije on prvo opada. Pri frekvencijama iznad 100 Hz raste, a maksimalne vrednosti se zapažaju od 1 kHz do 10 kHz. Položaj maksimuma se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja. Na višim temperaturama zagrevanja termičko kretanje je izraženije, pa se maksimumi javljaju na nižim frekvencijama. Frekvencije maksimuma  $\tan \delta$  odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju [21].

Opadanje ugla gubitaka,  $\tan \delta$ , prema Kopsovom modelu se objašnjava činjenicom da na nižim frekvencijama gde je otpornost velika i efekat granice zrna dominantan, potrebno je više energije za izmenu elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona lociranih na granicama zrna, odnosno energija gubitaka ( $\tan \delta$ ) je velika. Na visokim frekvencijama kada je otpornost mala a sama zrna imaju dominantnu ulogu potrebno je malo energije za preskok elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona lociranih u zrnju pa stoga i  $\tan \delta$  manifestuje malu vrednost. Maksimalna vrednost ugla gubitaka se zapaža kada frekvencija preskoka odgovara frekvenciji spoljašnjeg polja.

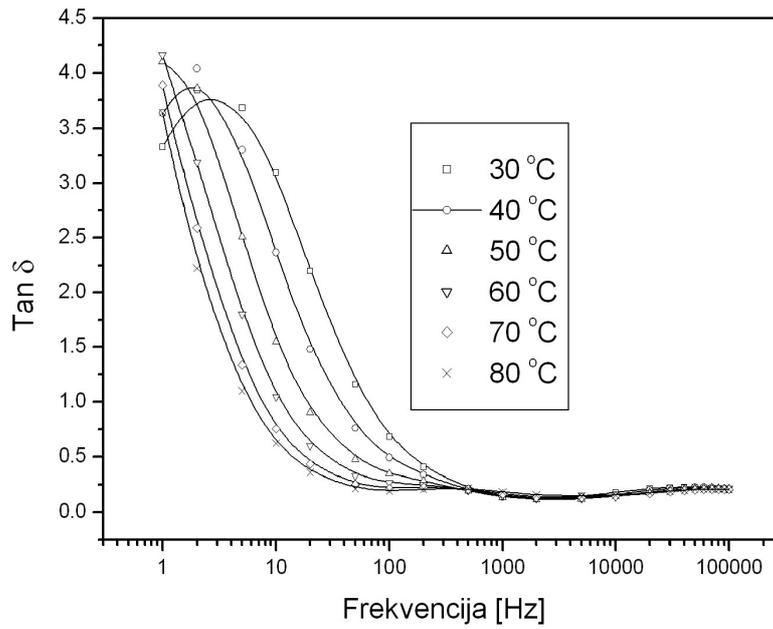
Uočeno je da se povećanjem koncentracije itrijuma provodljivost uzoraka smanjuje. Ovakav trend je zapažen na svim temperaturama. Ranija istraživanja pokazala su da katjon  $\text{Y}^{3+}$  zauzima isključivo oktaedarske pozicije. Naime, veliki jonski radijus (1.04 Å) onemogućava smeštanje ovog katjona na tetraedarska mesta. Posledica te činjenice je da manji broj jona gvožđa  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  učestvuje u mehanizmu provođenja [21].



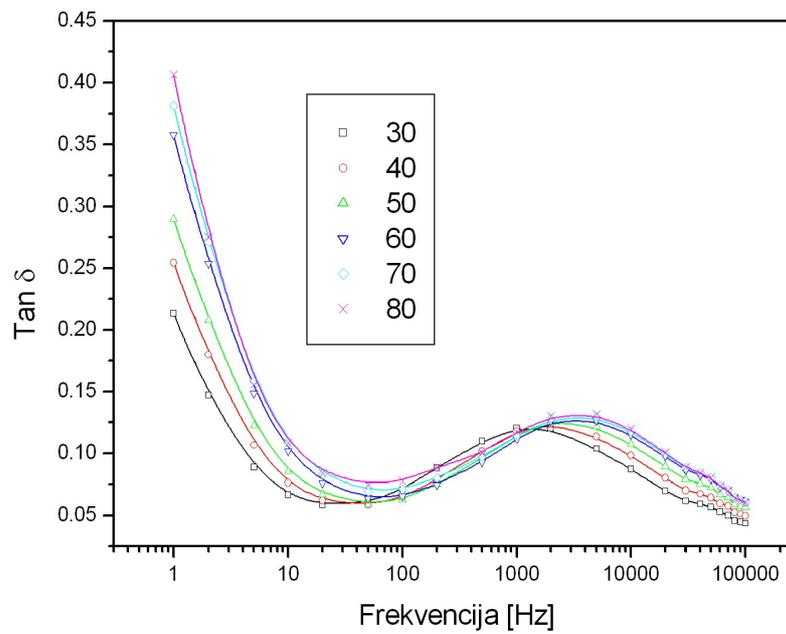
Slika 20. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$



Slika 21. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$



Slika 22. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$

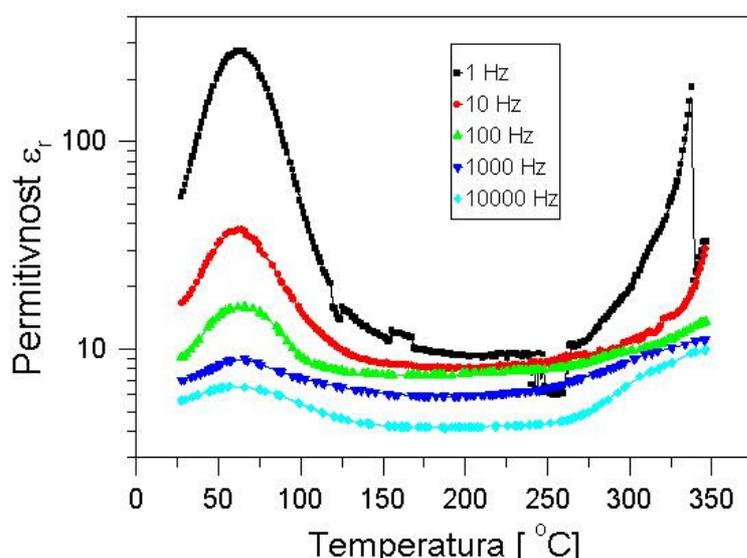


Slika 23. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

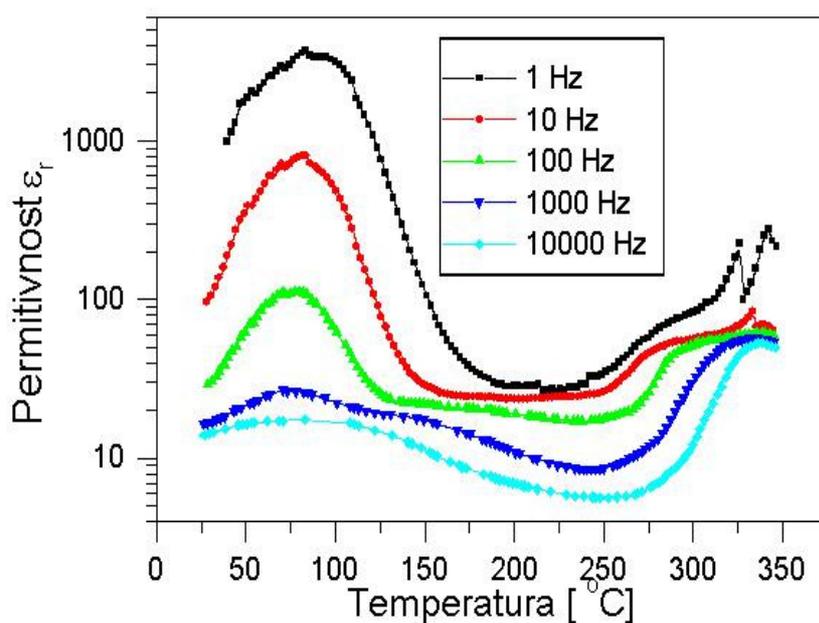
### Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka

Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka ispitivana je u intervalu od 30 °C do 350 °C, i pri frekvencijama: 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz i 10 kHz.

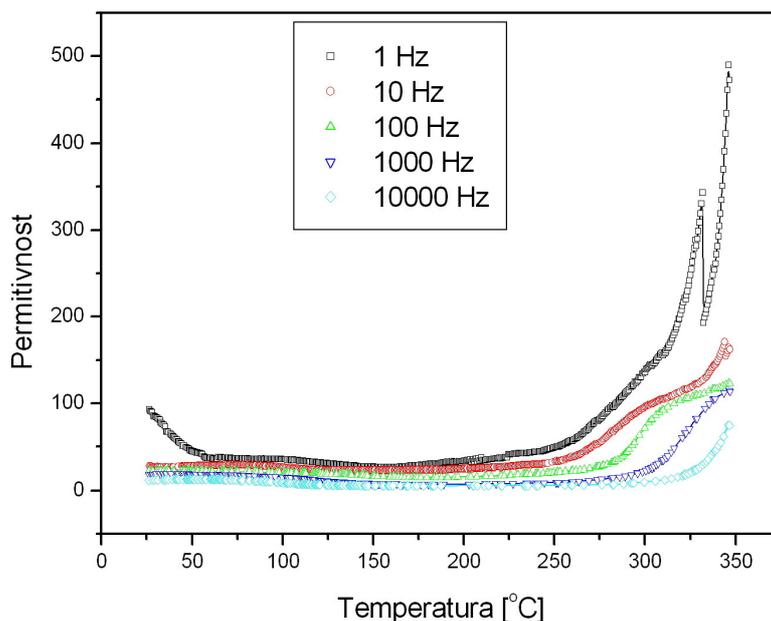
Rezultati merenja temperaturne zavisnosti dielektrične propustljivosti ispitivanih uzoraka dati su na Slikama 24-27. Mala promena dielektrične konstante sa izmenom temperature, pri frekvencijama većim od 10 Hz, karakteristika je materijala sa jonskim tipom hemijske veze [8]. Ova činjenica posledica je postojanja međuslojne polarizacije koja je uzrokovana nečistoćama i intersticijama u materijalu, a one su nezavisne od temperature. U uskoj zoni poluprovodnika nosioci naelektrisanja nisu slobodni već “trapovani” (“u zamci”) prouzrokujući polarizaciju.



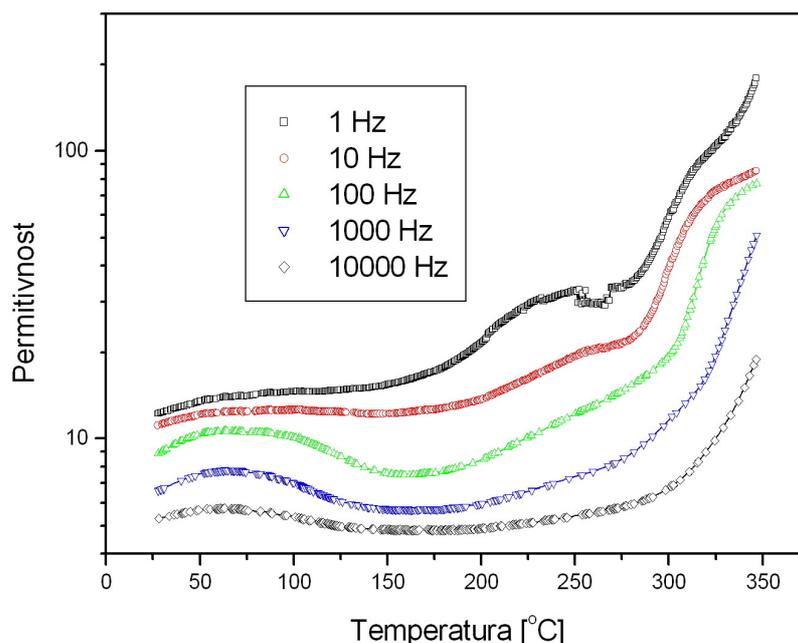
Slika 24. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$



Slika 25. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$



Slika 26. Temperaturska zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$



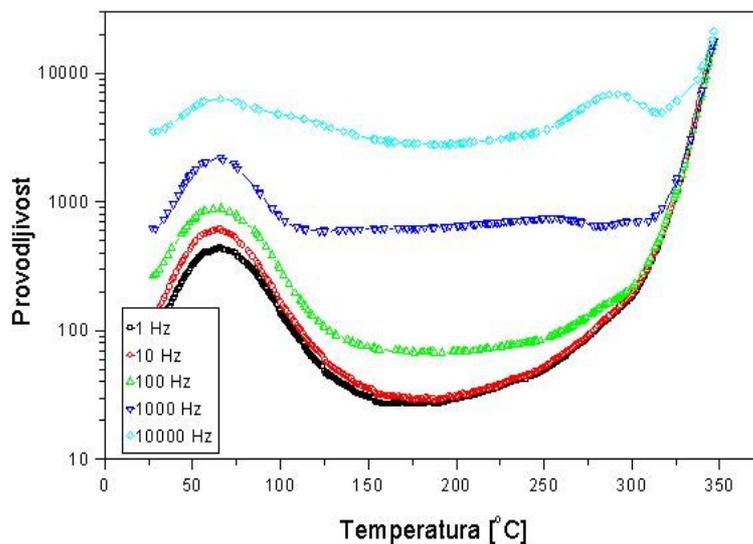
Slika 27. Temperaturska zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

Visoke vrednosti dielektrične konstante na nižim frekvencijama i visokim temperaturama javljaju se zbog prisustva permanentnog dipolnog momenta, što ukazuje na malo efektivno razdvajanje naelektrisanja. Ovo neznatno razdvajanje može biti posledica prisustva asimetričnog polja koje potiče od kiseonikovog ili metalnog jona. U većini slučajeva atomi ili molekuli u uzorku ne mogu se orijentisati u niskotemperaturnom delu. Sa porastom temperature orijentacija dipola je olakšana što za posledicu ima povećanje dielektrične polarizacije. Na visokim temperaturama haotične termičke oscilacije molekula su intezivnije i vrednost dielektrične konstante prolazi kroz svoj maksimum [21].

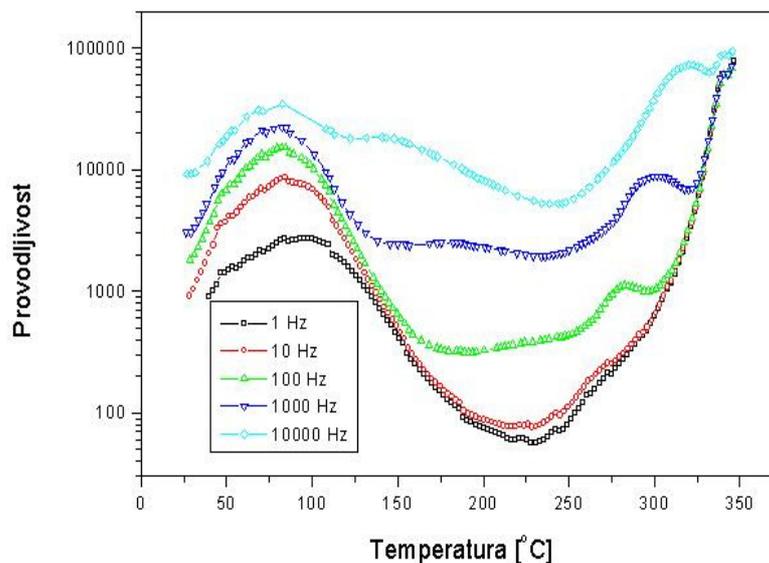
Na temperaturama većim od 230 °C broj nosilaca naelektrisanja povećava se eksponencijalno i prouzrokuje međuslojnu polarizaciju većih razmera, što dovodi do naglog povećanja dielektrične

konstante. Oba tipa nosilaca i p-tip i n-tip, doprinose polarizaciji, ali je doprinos p-tipa zanemarljiv gde su dominantni nosioci naelektrisanja elektroni. Takođe provodljivost lagano raste sa temperaturom do 350 K, zatim opada, i iznad 230 °C naglo raste (Slike 29-31). Povećanje provodljivosti sa porastom temperature i frekvencije može biti zbog povećanja koncentracije nosilaca naelektrisanja ili povećanja pokretljivosti [9]. U slučaju ferita, nagli rast provodljivosti sa povećanjem temperature može se objasniti povećanjem driftovske pokretljivosti temperaturno aktiviranih elektrona prema preskočnom modelu. Naime, sa porastom temperature intenzivira se izmena elektrona između  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  jona na oktaedarskim mestima. Ovo ide u prilog tvrdnji da se proces dielektrične polarizacije u feritima odvija preko mehanizma sličnom provodnom procesu [21].

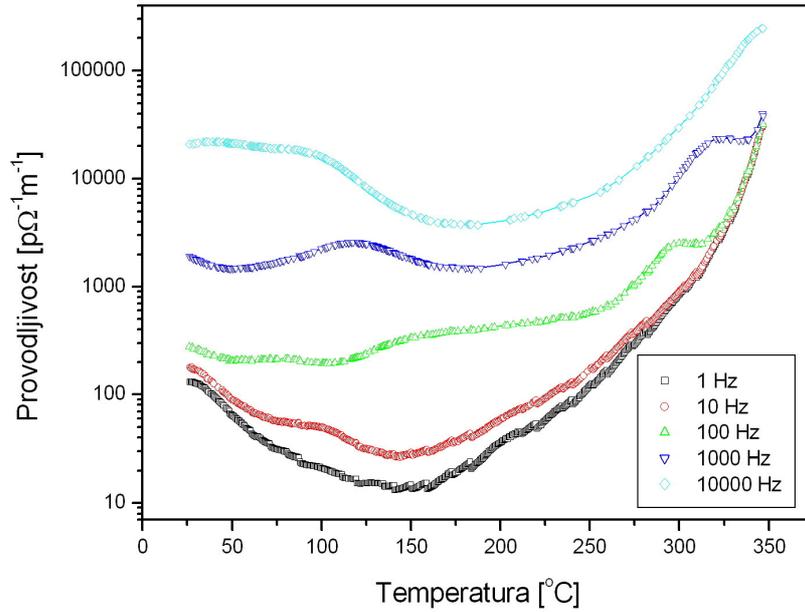
Prema rezultatima povećanje provodljivosti na nižim temperaturama je objašnjeno prisustvom nečistoća koje postoje na granicama zrna. Energetski nivoi ovih nečistoća leže ispod granice provodne zone, pa je mala aktivaciona energija potrebna za prelazak elektrona sa ovih nivoa u nivoe provodne zone. Prema tome, doprinos u provodnom mehanizmu na temperaturama manjim od 80 °C pre svega potiče od granice zrna, dok sama zrna imaju presudnu ulogu na visokim temperaturama. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom prema kojoj granice zrna imaju nisku provodnost (visoku otpornost), a zrna visoku provodnost (nisku otpornost).



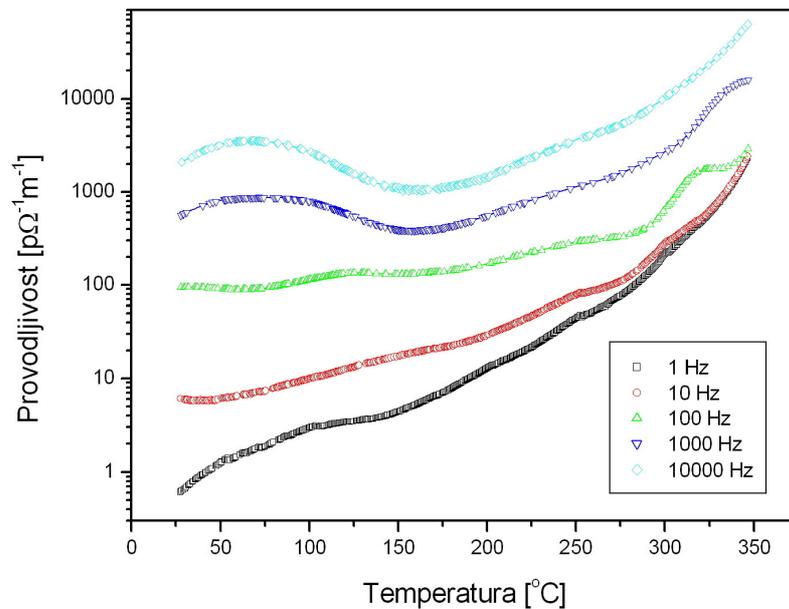
Slika 28. Temperaturska zavisnost provodljivosti za  $ZnY_{0.05}Fe_{0.95}O_4$



Slika 29. Temperaturska zavisnost provodljivosti za  $ZnY_{0.15}Fe_{0.85}O_4$

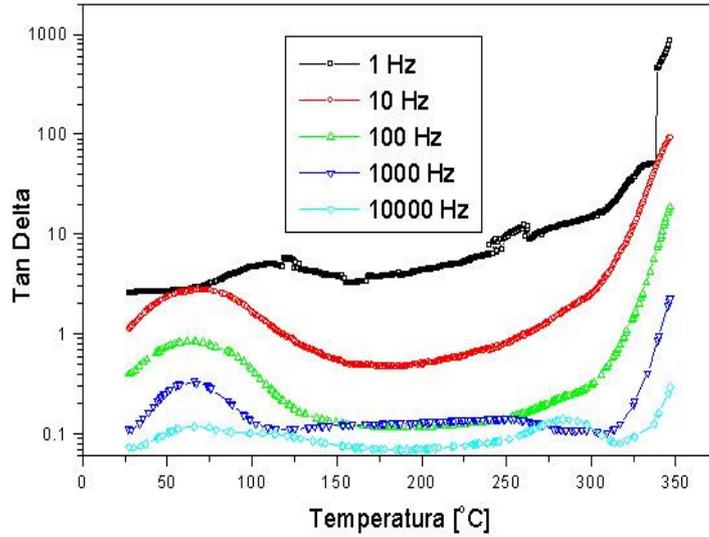


Slika 30. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$

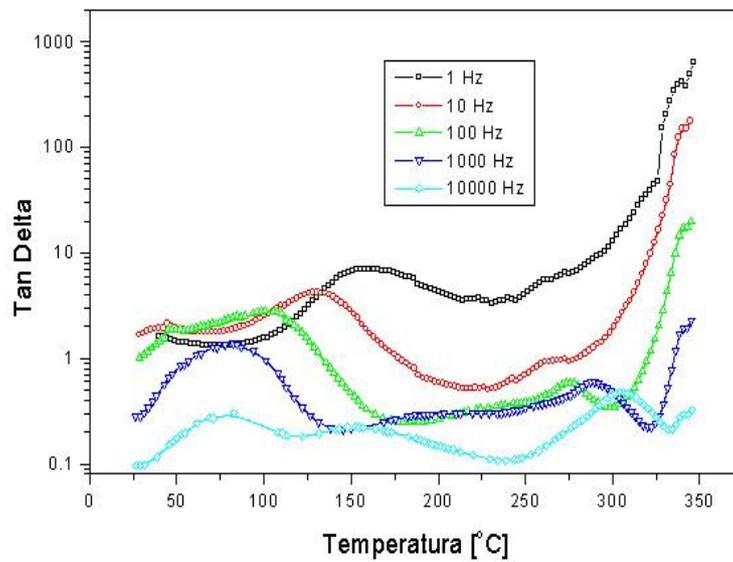


Slika 31. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

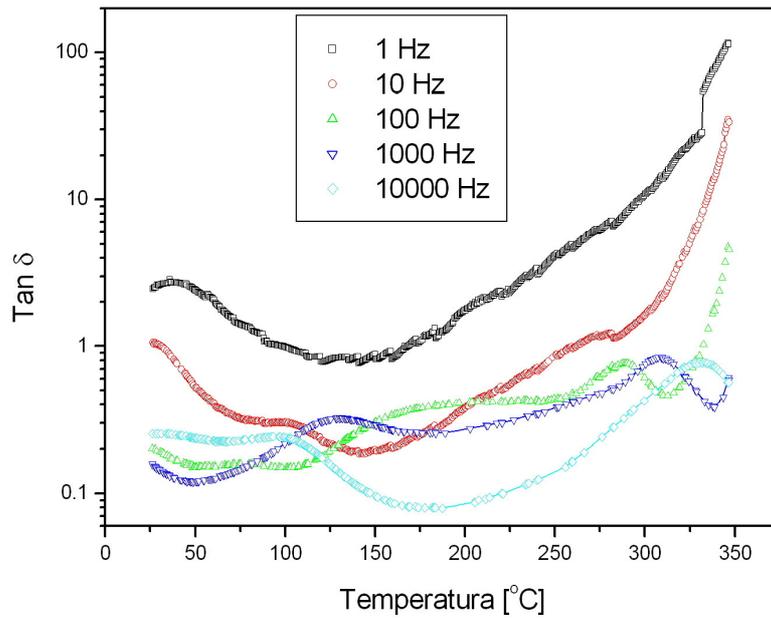
Na sobnoj temperaturi  $\tan\delta$  ima male vrednosti (Slike 32-35) Sa povećanjem temperature ovaj parametar počinje blago da raste dok ne dostigne prvi lokalni maksimum. Porast vrednosti se može pripisati mehanizmu tzv. međuslojne polarizacije koja se javlja zbog prisustva granica zrna, a pošto je struktura materijala nanočestična to je granična površina veoma velika.



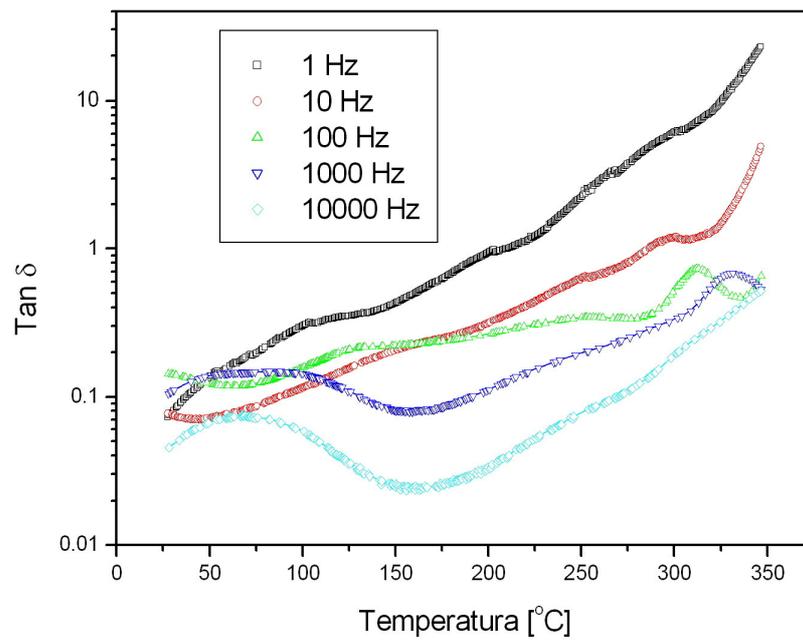
Slika 32. Temperaturska zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$



Slika 33. Temperaturska zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$



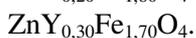
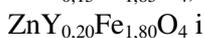
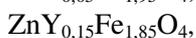
Slika 34. Temperaturna zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$



Slika 35. Temperaturna zavisnost jonske provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

## 5. Zaključak

U ovom radu su ispitivane električne osobine uzoraka sastava



Rendgenostrukturnom analizom je potvrđen nanostrukturni karakter ovih materijala. Tako je za  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  izračunata srednja veličina kristalita  $112 \text{ \AA}$  odnosno 11,2 nm, što je u oblasti nanorazmera.

Ispitivanja električnih osobina pokazala su da:

- dielektrična propustljivost opada, a provodljivost svih uzoraka raste sa porastom frekvencije. Ovakvo ponašanje je objašnjeno Kopsovim modelom u kojem se struktura materijala tretira kao dvoslojna. Jedan sloj čine zrna i predstavljaju provodan sloj, a drugi sačinjavaju granice zrna i predstavljaju slabo provodan sloj. Zrna poseduju malu dielektričnu konstantu i imaju dominantnu ulogu pri visokim frekvencijama, a granice zrna čija je uloga dominantna na niskim frekvencijama imaju visoku dielektričnu konstantu.
- ponašanje provodljivosti, uzrokovano preskočnim mehanizmom, se može opisati zakonom  $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$ , gde eksponent  $n$  predstavlja meru odstupanja od idealnog Debajevog tipa relaksacionog procesa. Izračunate vrednosti eksponenta  $n$  uzoraka (od 0.307 do 0.853) odgovaraju polarizaciji međuslojnog tipa.
- ponašanje parametara koji karakteriše gubitke, odnosno tangens gubitaka, kod cink ferita i cink ferita dopiranog itrijumom je takvo da pri porastu frekvencije prvo opada. Pri frekvencijama iznad 100 Hz raste, a maksimalne vrednosti se zapažaju od 1 kHz do 10 kHz. Položaj maksimuma se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja. Na višim temperaturama zagrevanja termičko kretanje je izraženije, pa se maksimumi javljaju na nižim frekvencijama. Frekvencije maksimuma  $\tan \delta$  odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju.
- na temperaturama većim od 230 °C broj nosilaca naelektrisanja povećava se eksponencijalno i prouzrokuje međuslojnu polarizaciju većih razmera, što dovodi do naglog povećanja dielektrične konstante. Takođe provodljivost lagano raste sa temperaturom do 80 °C, zatim opada, i iznad 230 °C naglo raste. Povećanje provodljivosti sa povećanjem temperature može se objasniti sa povećanjem driftovske pokretljivosti temperaturno aktiviranih elektrona prema preskočnom modelu. Sa porastom temperature intenzivirana je izmena elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona na oktaedarskim mestima. Ovo ide u prilog tvrdnji da se proces dielektrične polarizacije u feritima odvija preko mehanizma sličnom provodnom procesu.
- povećanje provodljivosti na nižim temperaturama je objašnjeno prisustvom nečistoća koje postoje na granicama zrna. Doprinos u provodnom mehanizmu na temperaturama manjim od 350 K pre svega potiče od granice zrna, dok sama zrna imaju presudnu ulogu na visokim temperaturama. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom prema kojoj granice zrna imaju nisku provodnost (visoku otpornost) a zrna visoku provodnost (nisku otpornost).

## 6. Literatura

- [1] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **8** 1770-1783 (1996)
- [2] R. V. Christy, Z. J. Zhang, *Int. Journ. of Nanotechnology* **1** Nos. ½ (2004)
- [3] B. H. Kear, L. E. Cross, J. E. Keem, R. W. Siegel, F. Spaepaen, K. C. Taylor, E. L. Thomas, K. N. Ru, *Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures NMAB-454*, National Academy Washington DC (1989)
- [4] G. Mathew, S. S. Nair, A. M. John, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. Phys. D. App. Phys.* **39** 900-910 (2006)
- [5] M. A. Ahamed and J. Elhiti, *Physique* **III 5** 775 (1995)
- [6] A. M. Snaikh, S. S. Bellard and B. K. Chougule, *J. M. M. M.* **195** 384 (1999)
- [7] P. Poddar, J. L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison, E. E. Carpenter, *Nanotechnology* **15** S570 (2004)
- [8] A. A. Sattar, S. A. Rahman, *Phys. Stat. Sol. (a)* **200** No 2 415-422 (2003)
- [9] A. Verma, T. C. Goyal, R. G. Mundiretta, R. G. Gupta, *J. M. M. M.* **192** 271 (1999)
- [10] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. M. M. M.* **269** Issue 2, 217-226 (2004)
- [11] M. H. Abdullah, A. N. Yusoff, *Journ. Mater. Sci.* **32** 5817-5832 (1997)
- [12] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press Ltd. London (1983)
- [13] C. Wagner, *Zs. Phys. Chem.* **22** 181 (1993); **23** 199 (1993); **24** 59 (1934); **32**,439 (1936)
- [14] J. H. De Boer, E. J. W. Verwey., *Proc. Phys. Soc.* **49** 59 (1937)
- [15] E. J. W. Verwey, P. W. Hajman, F. C. Romeijn, G. W. van Oosterhout, *Philips Res. Rep.* **5** 173, (1950)
- [16] E. J. W. Verwey, *“Semiconducting materials”*, Butterworth Scientific Publication London 151 (1951)
- [17] L. D. Landau, *Phys. Zs. Sowjetunion* **3** 664 (1933)
- [18] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **A62** 416 (1945)
- [19] V. V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala* (Univerzitet u Novom Sadu Tehnološki fakultet 2004)
- [20] C. Kittel, ch. 13<sup>th</sup> in *Introduction to Solid State Physics* 7<sup>th</sup> edition John Wiley and Sons New York (1996)
- [21] Ž. Cvejić, *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, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet 2008)
- [22] Ž. Cvejić, et al., *J. Alloys Compd.*, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.01.133 (2009)

## Biografija

Stevan Jankov je rođen 1. oktobra 1976. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu je završio u Rumenci, a Gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj“ u Novom Sadu. 2005. godine je diplomirao fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu i iste godine upisao magistarke studije na istom fakultetu na Katedri za fiziku kondezovane materije. Od januara 2006. godine radi kao istraživač pripravnik na Katedri za opštu fiziku i nastavu fizike na PMF-u u Novom Sadu i učestvuje u izvođenju nastave iz više predmeta studentima fizike, hemije i biologije.



Novi Sad, 1. mart 2011.

Stevan Jankov

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:*

Magistarski rad

**VR**

*Autor:*

Stevan Jankov

**AU**

*Mentor:*

Dr Zeljka Cvejić

**MN**

*Naslov rada:*

Električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom

**NR**

*Jezik publikacije:*

srpski (latinica)

**JP**

*Jezik izvoda:*

srpski/engleski

**JI**

*Zemlja publikovanja:*

Srbija

**ZP**

*Uže geografsko područje:*

Vojvodina

**UGP**

*Godina:*

2011

**GO**

*Izdavač:*

Autorski reprint

**IZ**

*Mesto i adresa:*

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

**MA**

*Fizički opis rada:*

6/43/22/2/13/26/0

**FO**

*Naučna oblast:*

**FIZIKA**

**NO**

*Naučna disciplina:*

Eksperimentalna fizika kondezovane materije

**6.7.1.1 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:*

U ovoj tezi predstavljeni su rezultati ispitivanja električnih osobina ferita tipa  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0.05, 0.15, 0.2, 0.3$ ). Feritni prahovi dobijeni su metodom taloženja. Analiza podataka difrakcije X-zraka potvrdila je da

**IZ**

ispitivani uzorci spadaju u klasu nanomaterijala sa spinelnom strukturom i određena je veličina zrna. Ispitivanja električnih osobina su pokazala da dielektrična propustljivost opada a provodljivost svih uzoraka raste sa porastom frekvencije. Ovakvo ponašanje je objašnjeno Kopsovim modelom koji tretira dielektrik kao nehomogenu strukturu koju čine dva sloja Maksvel-Vagner tipa.

*Datum prihvatanja teme od NN veća:*

27. januar 2011.

**DP**

*Datum odbrane:*

**DO**

*Članovi komisije:*

**KO**

*Predsednik:*

Dr Srđan Rakić, vanredni profesor, PMF u Novom Sadu

*član:*

Dr Milica Pavkov-Hrvojević, vanredni profesor, PMF u Novom Sadu

*član:*

Dr Goran Stojanović, vanredni profesor, FTN u Novom Sadu

*član:*

Dr Željka Cvejić, 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:*

Stevan Jankov

**AU**

*Mentor/comentor:*

Dr Zeljka Cvejić

**MN**

*Title:*

Električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom

**TI**

*Language of text:*

Serbian (Latin)

**LT**

*Language of abstract:*

English

**LA**

*Country of publication:*

Serbia

**CP**

*Locality of publication:*

Vojvodina

**LP**

*Publication year:*

2011

**PY**

*Publisher:*

Author's reprint

**PU**

*Publication place:*

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

**PP**

6.7.1.1.1 Physical description:

6/43/22/2/13/26/0

**6.7.1.1.2PD**

*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:*

This thesis presents the results of the investigation of the electrical properties of the nanosized ferrites with chemical composition  $ZnY_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0.05, 0.15, 0.2, 0.3$ ). The powdered ferrites have been obtained by the

**AB**

coprecipitation method. The X-ray analysis confirmed the nanonized nature and spinel type structure of the investigated samples. The results of the investigation of the electrical properties show that dielectrical permittivity decreases and electrical conductivity increases with increasing frequency. This behaviour is explained by the Koops model in which dielectric materials are treated as a Maxwell-Wagner type two layer structure.

*Accepted by the Scientific Board:*

27th January 2011.

**ASB**

*Defended on:*

**DE**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:*

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

*Member:*

Dr Milica Pavkov-Hrvojević, associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

*Member:*

Dr Goran Stojanović, associate professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

*Member:*

Dr Željka Cvejić, associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad