

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO – METALURŠKI FAKULTET

Adis S. Džunuzović

**Magnetna i električna svojstva keramičkih
kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-
ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom
auto-sagorevanja**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Adis S. Džunuzović

**Magnetic and electric properties of ceramic
composite materials based on nickel-zinc
ferrite and barium titanate obtained by the
auto-combustion route**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

MENTORI:

prof. dr Milica Gvozdrenović, van. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Mirjana Vijatović Petrović, viši naučni saradnik,

Univerziteta u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

ČLANOVI KOMISIJE:

prof. dr Vesna Radojević, red. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

prof. dr Petar Uskoković, red. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

prof. dr Vladimir Srđić, red. prof.

Univerziteta u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Datum odbrane:

Doktorska disertacija "Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja" urađena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnog projekta III 45021 "Sinteza nanoprahova i procesiranje keramike nanokompozita sa specifičnim električnim i magnetnim svojstvima za primenu u integrisanim pasivnim komponentama", potprojekat "Sinteza nanoprahova i procesiranje keramičkih i nanokompozitnih materijala" koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod rukovodstvom dr Mirjane Vijatović Petrović, višeg naučnog saradnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja i prof. dr Milice Gvozdrenović, vanrednog profesora Tehnološko metalurškog fakulteta, kojima se zahvaljujem.

Dr Mirjani Vijatović Petrović dugujem zahvalnost na pomoći tokom izrade doktorske disertacije, veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Milici Gvozdrenović, na podršci i stručnim savetima tokom izrade doktorske teze i celokupnog istraživačkog rada.

Prof. dr Biljani Stojanović, naučnom savetniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja, dugujem posebnu zahvalnost za korisne savete tokom izrade ove doktorske disertacije, idejama koje je podelila sa mnom, pomoći tokom tumačenja rezultate, sveobuhvatnoj podršci.

Kolegama Nikoli Iliću i Dr Jeleni Bobić zahvaljujem se za pomoć pri izvođenju eksperimenata, pomoći prilikom tumačenja rezultata, predlozima koji su ovu doktorsku disertaciju znatno poboljšali i sveobuhvatnoj pomoći. Dr. Branimiru Jugoviću, Institut tehničkih nauka SANU, zahvaljujem se na korisnim savetima i diskusijama koji su pomogli u finalizaciji ove doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem kolegama iz drugih laboratorija i ustanova koji su omogućili istraživanja i saradnju tokom boravka u njihovim laboratorijama: dr Maksimu Ivanovu, prof. dr Jurasu Banysu i prof. dr Robertasu Grigalaitisu sa Fakulteta za fiziku iz Vilnusa, dr Andrei Golub Benčan i dr Tadeju Rojcu sa Instituta "Jožef Stefan" iz Ljubljane. Zahvalnost dugujem i prof. dr Darku Makovecu, Institut "Jožef Stefan" i prof. dr Liliani Mitoseriu na pomoći prilikom merenja i analize magnetnih karakteristika ispitivanih uzoraka. Zahvalnost za Raman merenja dugujem prof. dr Zorani Dohčević-Mitrović i kolegi Bojanu Stojadinoviću sa Instituta za Fiziku.

Mojoj Nataši ne zahvaljujem, jer bi to bilo skrnavljenje onoga sto jesmo. U ljubavi se ne duguje i ne zahvaljuje. Zauvek u jednom. Ako Bog da.

Beograd, 2017

Adis Džunuzović

Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikl-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja

Rezime

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana su magneto-električna svojstva kompozitnih materijala koji se sastoje od magnetne faze, nikl-cink ferita, i feroelektrične faze, barijum titanata u različitim masenim odnosima. Maseni odnosi ovih faza su menjani u cilju dobijanja kompozitnog materijala dobrih magnetnih i električnih svojstava.

Prahovi čistih polaznih materijala, nikl ferita i barijum titanata sintetisani su hemijskom metodom auto-sagorevanja. Ova metoda predstavlja važnu tehniku za sintezu kompozita, legura, katalizatora, itd. Danas metoda auto-sagorevanja čini veoma popularan pristup za pripremu nanomaterijala koji su našli industrijsku primenu u mnogim zemljama.

Prahovi nikl ferita i nikl cink ferita su dobijeni kalcinacijom prekursora na temperaturi od 1000 °C tokom 1h dok je kalcinacija barijum titanata vršena na od 900 °C tokom 2h.

Prahovi kompozita dobijeni su homogenizacijom prahova nikl ferita, nikl cink ferita sa prahom barijum titanata u izopropanolu kao medijumu za mlevenje i u planetarnom mlinu u trajanju od 24 h. Dobijeni prahovi su presovani i sinterovani na različitim temperaturama. Izvršena je optimizacija procesa sinterovanja kojom su određene temperature sinterovanja svakog kompozita pojedinačno u intervalu od 1120-1200 °C u cilju dobijanja najveće gustine keramičkih uzoraka.

Karakterizacija dobijenih keramičkih kompozita vršena je različitim fizičko hemijskim metodama analize.

Metodom rendgenske difrakcije praćen je fazni sastav dobijenih prahova i keramike i na osnovu XRD dijagrama određene su optimalne temperature sinterovanja.

Morfologije čestica praha čistog nikl cink ferita i barijum titanata određene su na osnovu analize mikrofotografija dobijenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Analizom je utvrđeno da se prah nikl cink ferita sastoji od individualnih čestica sfernog oblika, koje su malih veličina (< 200 nm). Čestice praha barijum titanata su veličine oko 100 nm, a njihov oblik čestica je takođe sferan. Analizom SEM mikrofografija keramike čistog nikl cink ferita utvrđeno je da

gustina uzoraka raste sa povećanjem koncentracije cinka što dovodi do rasta zrna i povećavanja stepena zgušnjavanja materijala. Prosečne veličine zrna se kreću između 0.8 i 1 μm gde sa povećanjem udela cinka dolazi do povećanja srednje veličine zrna. Iz SEM slika za dobijene kompozite može se uočiti da postoje dva tipa zrna u ovom kompozitu, poligonalna nikl cink ferita i sferna barijum titanata, dok BSE mikrografije pokazuju homogenu faznu raspodelu u dobijenim kompozitima.

Dielektrična merenja dobijenih kompozitnih materijala merena su u frekventnom opsegu od 20 Hz – 1 MHz, a u temperaturnom opsegu od -153 – 227 °C. Iz rezultata dielektričnih merenja za ispitivane kompozite identifikovani su temperaturni pikovi koji odgovaraju faznim transformacijama barijum titanata, iz kubne u tetragonalnu strukturnu fazu (~ 147 °C), iz tetragonalne u ortorombičnu (~ 17 °C) i iz ortorombične u trigonalnu (~ 73 °C). Uočeno je da dielektrična permitivnost opada sa porastom frekvence na višim temperaturama dok je njena vrednost gotovo konstantna na nižim temperaturama. Takođe došlo je i do pomeranja faznih prelaza što se može objasniti parcijalnom zamenom jona barijuma jonima cinka ili jona titana jonima gvožđa, što dovodi do promena veličine kristalne rešetke barijum titanata i tako utiče na promenu dielektričnih svojstava materijala. Na smanjenje vrednosti dielektrične permitivnosti utiču i nečistoće i defekti u materijalu, kao i samo prisustvo magnetne faze nikl cink ferita. Na frekvencijama između 333 kHz i 1 MHz dolazilo je do pomeranja Kiri temperature ka nižim vrednostima sa povećanjem frekvencije što ukazuje na pojavu termalno aktiviranog procesa. Povećanje masenog udela barijum titanata poboljšava električna svojstva, međutim uzorak sa najvišim udelom barijum titanata od 90 procenata pokazuje lošija električna svojstva od uzorka sa 70 procenata barijum titanata što je potvrđeno i merenjima feroelektričnih svojstava ovih kompozita.

Impendansna spektroskopija pokazala je da električna otpornost opada sa povećanjem temperature kako za ispitivane kompozite tako i za nikl cink ferit. Dobijene energije aktivacije kompozita, koje se kreću u opsegu 0.15 - 0.50 eV, ukazuju na mehanizam provođena putem polarona, što je omogućeno prelaskom 3d elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} , Ni^{2+} i Ni^{3+} u feritnoj fazi, kao i između Ti^{3+} i Ti^{4+} u feroelektričnoj fazi.

Merenjima magnetnih svojstava utvrđeno je postojanje dilutacionog efekta u kompozitima. Ovaj efekat podrazumeva da barijum titanat utiče na promene magnetnih svojstava tako što dovodi do smanjenja magnetizacije. Utvrđeno je da pored masenog odnosa

nikl cink ferita i barijum titanata na magnetna svojstva kompozita utiče i molarni odnos nikla i cinka u nikl cink feritu, pa je ispitivanjem magnetnih svojstava nikl cink ferita utvrđeno da je optimalni molarni odnos nikla i cinka 70-30. Električna i magnetna svojstava kompozitnih materijala poređena su sa svojstvima čistih feritnih i feroelektričnih faza.

Utvrđeno je da provodnost ovih materijala može biti smanjena optimizacijom odnosa feromagnetne i feroelektrične faze u ovim kompozitnim materijalima. Postojanje oba svojstva u materijalu ukazuju da se ovi kompoziti mogu koristiti kao dobri magneto-električni materijali.

Ključne reči: Auto-sagorevanje, magnetna svojstva, električna svojstva, kompozitni materijali

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

Magneto-electric properties of composite materials based on nickel-zinc ferrite and barium titanate

Abstract

In this doctoral dissertation magneto-electric properties of composite materials consisting of magnetic nickel zinc ferrite phase and ferroelectric barium titanate phase in different mass ratios were investigated. Mass ratios of these phases were differed in order to obtain composite materials with optimal magnetic and electrical properties.

Powders of pure starting materials, nickel zinc ferrite and barium titanate were synthesized by the chemical auto-combustion method. This is important technique for the synthesis of composites, alloys, catalyst, etc. In the present time the auto-combustion method is becoming rather popular method for the preparation of nano materials with industrial application in many countries.

Powders of nickel ferrite and nickel zinc ferrite were obtained by the calcination of precursors at the temperatures of 1000 °C with duration of 1h, while the calcination of barium titanate was conducted at 900 °C for 24h.

Powders of composites were obtained by homogenization of nickel ferrite and nickel zinc ferrite powders with the powder of barium titanate in isopropanol as the milling medium and in the planetary ball mill for 24h. The obtained powders were then pressed and sintered at different temperatures. The sintering process was optimized and the particular sintering temperatures of each composite within the temperature interval of 1120-1200 °C were determined in order to obtain ceramic samples with high density.

The characterization of the obtained ceramic composites was performed by different physical-chemical analytical methods.

The X-ray diffraction method was used for monitoring the phase composition of obtained powders and ceramics and based on XRD patterns the optimal sintering temperatures were determined.

The morphologie of the powders of pure nickel zinc ferrite and barium titanate powders were analyzed based on the analyses of the images obtained by scanning electron microscopy. It was determined that the powder of nickel zinc ferrite is consisted of the individual spherical particles, small in size (<200 nm). The size of the particles of barium titanate powders was approximately 100 nm in size and with spherical shape. The analysis of SEM images of pure

nickel zinc ferrite ceramics showed that the sample densities increases with the increase of the zinc concentration, leading to the grain growth and good densification of materials.

The average particle sizes were between 0.8 and 1 μm , where with the increase of the amount of zinc the average particle size also increases. It can be concluded, from the SEM images of the obtained composites, that there were two grain types in this composite, polygonal ones of nickel zinc ferrite and spherical ones of barium titanate, while the BSE images showed homogeneous phase distribution in obtained composites.

The dielectric measurements for obtained composites materials were performed in the frequency range between 20 Hz- 1 MHz and in the temperature range from -153 to 227 $^{\circ}\text{C}$. The temperature dependence of dielectric permittivity have shown phase transitions, corresponding to barium titanate phase transformations, from cubic to tetragonal structural phase (~ 147 $^{\circ}\text{C}$), tetragonal to orthorhombic (~ 17 $^{\circ}\text{C}$) and orthorhombic to trigonal ($\sim -73^{\circ}\text{C}$). It was observed that the dielectric permittivity decreases with the frequency increase at higher temperatures, while it remains almost constant at lower temperatures. Also the shifting of phase transformations occurs, which can be explained with the partial substitution of barium ions by the zinc ions or the substitution of Ti ions by the Fe ions. This occurrence can induce the changes in the size of the barium titanate crystal lattice size, causing the changes of the dielectric properties of the material. The decrease in the dielectric permittivity is also influenced by the impurities and defects within the materials as well as by the presence of magnetic nickel zinc ferrite phase. At the frequencies between 333 kHz and 1 MHz, the Curie temperature was shifted towards lower values with the frequencies increase, indicating the thermally activated process. The increase in the amount of barium titanate improves the electrical properties, even though the sample with the highest amount of barium titanate 90 % showed not as good electrical properties then the sample with 70% of barium titanate, which was confirmed by the measurement of ferroelectric properties of these composites.

The impedance spectroscopy analysis has shown that the resistivity decreased with the temperature increase which was observed for the investigated composites and also for nickel zinc ferrite. The obtained activation energies of composites, ranging from 0.15 – 0.50 eV indicated the mechanism of conductivity by polarons enabled by the transitions of 3d electrons between Fe^{2+} and Fe^{3+} , Ni^{2+} and Ni^{3+} in the ferrite phase, as well between Ti^{3+} and Ti^{4+} in the ferroelectric phase.

By the magnetic properties measurements the existence of the dilution effect in the composites was determined. This effect means that barium titanate influenced the changes in magnetic properties by inducing the decrease of magnetization. It was determined that, besides the mass ratio of nickel zinc ferrite and barium titanate, the magnetic properties of composites are also influenced by the molar ratio of nickel and zinc in nickel zinc ferrite. The investigation of magnetic properties of nickel zinc ferrite the optimal molar ratio of nickel and zinc was determined to be 70-30. The electric and magnetic properties of composites were compared to the properties of pure ferrite and ferroelectric phases.

It was determined that the conductivity of these materials can be lowered by the optimization of ferromagnetic and ferroelectric phases ratio in this composites materials. The existence of both properties in the material indicates that these composites can be utilized as good magneto-electric materials.

Key words: Auto-combustion, magnetic properties, electrical properties, composite materials

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Materials Engineering

UDC number:

Sadržaj

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO.....	3
1.1. Magnetna svojstva materijala	3
1.1.1. Dijamagnetizam	6
1.1.2. Paramagnetizam	6
1.1.3. Feromagnetizam.....	7
1.1.4. Antiferomagnetizam	8
1.1.5. Ferimagnetizam.....	9
1.1.5.1. Uticaj temperature na magnetna svojstva	9
1.2. Električna svojstva materijala	11
1.2.1. Feroelektrici	12
1.3. Feroelastična svojstva	15
1.4. Feritni sistemi.....	16
1.4.1. Kubna spinelna struktura feritnih sistema.....	16
1.4.2. Struktura nikel cink ferita	18
1.4.3. Svojstva feritnih materijala	19
1.4.4. Primena feritnih materijala	20
1.4.5. Metode sinteze nikel cink ferita.....	21
1.5. Barijum titanat	27
1.5.1. Struktura barijum titanata	27
1.5.2. Dielektrična svojstva barijum titanata	28
1.5.3. Metode dobijanja praha barijum titanata	29
1.6. Multiferoici	30
1.6.1. Jednofazni multiferoici, Bi i Pb perovskiti	33
1.6.2. Kompoziti- dvofazni multiferoici	34
1.6.3. Primena feromagnetnih - feroelektričnih materijala	35
1.6.4. Magnetoelektrični materijali	37
1.7. Proces dobijanja keramike	38
2. Eksperimentalni deo.....	41
2.1. Sinteza i karakterizacija prahova ferita i barijum titanata	42
2.1.1. Sinteza prahova nikel ferita, cink ferita i nikel cink ferita	42
2.1.2. Sinteza praha barijum titanata.....	44
2.1.3. Karakterizacija prahova ferita i barijum titanata	46
2.1.4. Dobijanje keramike nikel cink ferita	47
2.2. Dobijanje praha i keramike kompozitnih materijala.....	47
2.3. Karakterizacija keramike kompozitnih materijala	49
3. Rezultati i diskusija.....	52
3.1. Optimizacija procesa dobijanja $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x= 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) i odabir feritnog materijala za kompozit.....	52
3.2. Karakterizacija praha i keramike barijum titanata	61
3.3. Karakterizacija praha kompozitnih materijala formule $xNi_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4-(1-x)BaTiO_3$ ($x= 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)	63
3.4. Karakterizacija keramike kompozitnih materijala formule $xNi_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4-(1-x)BaTiO_3$ ($x= 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$).....	66

3.4.1. Strukturna i mikrostrukturna analiza kompozitnih materijala	66
3.4.2. Dielektrična svojstva kompozitnih materijala	70
3.4.3. Impedans analiza kompozitnih materijala	75
3.4.4. Feroelektrična svojstva kompozitnih materijala	85
3.4.5. Magnetna svojstva kompozitnih materijala	87
4. Zaključak.....	89
Literatura.....	92

UVOD

Osnovni cilj savremenih procesa dobijanja keramičkih materijala je dobijanje materijala tačno definisane strukture i unapred zadatih svojstava, kao i materijala sa novim i poboljšanim svojstvima koja će doprineti njihovoj adekvatnoj primeni u složenim proizvodnim sistemima. Da bi se ovo ostvarilo potrebno je odrediti funkcionalnu zavisnost između sinteze, strukture i svojstava materijala.

Magnetoelektrični multiferoici su savremeni materijali koji imaju široku oblast primene za razne senzore, mikrotalasne uređaje, pretvarače, magnetne sonde, u spintronik tehnologijama kao i za memorije nasumičnog pristupa - memorije kod kojih je moguće pristupiti kompjuterskim podacima po bilo kom redosledu. Termin multiferoični materijal je prvi upotrebio Šmid (Schmid), 1994. godine i smatrao je da su to jednofazni materijali koji poseduju više od jednog feroičnog svojstva (feroelektričnog, feromagnetnog ili feroelastičnog). Ovi materijali istovremeno ispoljavaju i magnetna i električna svojstva zbog čega i privlače veliko interesovanje u oblasti istraživanja i primene.

Tema ovog rada su kompozitni materijali koji se sastoje od feromagnetne faze- nikl cink ferita ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) i feroelektrične faze- barijum titanata (BaTiO_3). $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ ima spinelnu strukturu, dok BaTiO_3 , ima perovskitnu strukturu. Poznato je da perovskiti i spinelni feriti imaju kompatibilnu strukturu i to omogućava kombinovanje feroelektričnih perovskita sa magnetnim spinelima i dobijanje materijala koji sadrže dva feroična svojstva u istom materijalu. Spinelni feriti predstavljaju magnetne sisteme gde odabir hemijskog sastava kao i načina dobijanja ove klase materijala može dovesti do sistema sa željenim magnetnim svojstvima. Barijum titanat je već preko 60 godina od praktičnog interesa zbog svojih specifičnih električnih svojstava, kao što su visoka dielektrična konstanta, dobra piezoelektrična svojstva, kao i zbog mogućnosti njegove široke primene kao kondenzatora, u različitim vrstama senzora, mikrotalasnim filterima, itd.

Ova doktorska teza za cilj ima optimizaciju uslova sinteze prahova nikl cink ferita i barijum titanata, kao i dobijanje kompozitnih materijala dobrih magnetnih i električnih svojstava. Ovom tezom pokazan je i uticaj koncentracije cinka na magnetna svojstva nikl cink ferita, kao i uticaj masenog udela barijum titanata na dielektrična svojstva kompozita. Korišćeni su različiti maseni udeli barijum titanata i nikl cink ferita u kompozitu i temeljnom analizom utvrđeno je da

povećanje udela barijum titanata doprinosi poboljšanju dielektričnih svojstava kompozita do određenog masenog udela.

1. TEORIJSKI DEO

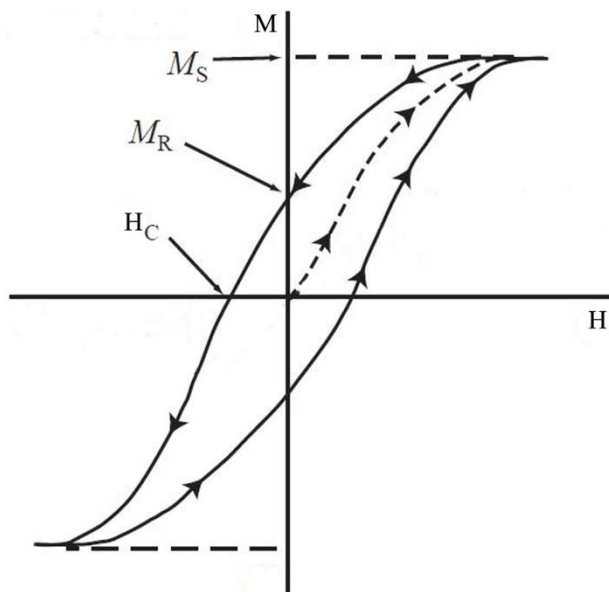
1.1. Magnetna svojstva materijala

Magnetni materijali mogu da poseduju dijamagnetična, paramagnetična, feromagnetična, ferimagnetična ili antiferomagnetična svojstva. Koje će svojstvo jedan materijal da poseduje zavisi od razlike između spoljašnjeg i unutrašnjeg fluksa i to:

$\Phi_{\text{unutrašnje}} < \Phi_{\text{spoljašnje}}$ - dijamagnetik

$\Phi_{\text{unutrašnje}} > \Phi_{\text{spoljašnje}}$ - paramagnetik i antiferomagnetik

Najizraženija karakteristika magnetnih materijala je njihova histerezisna petlja, koja predstavlja zavisnost magnetizacije od magnetnog polja, M-H. Tipična histerezisna petlja za ove materijale prikazana je na slici 1.1.

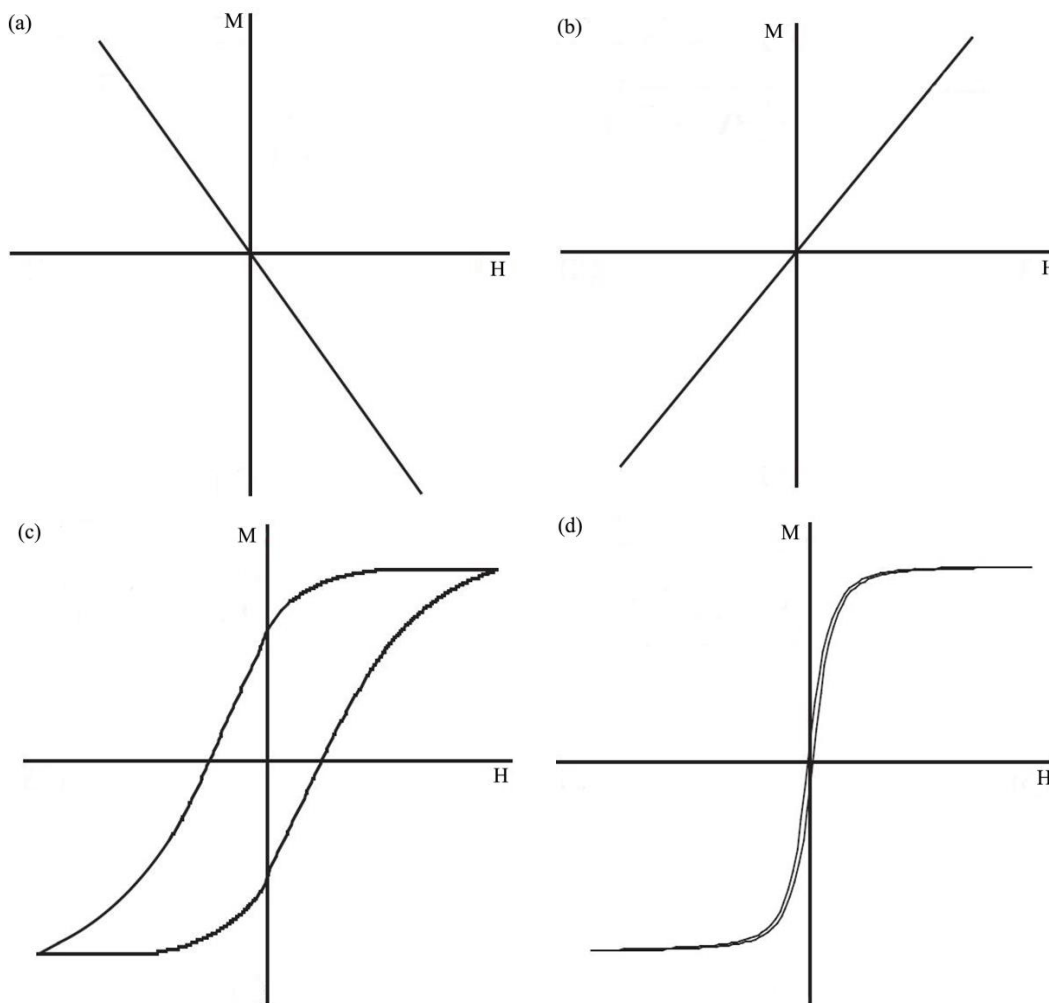


Slika 1.1. Histerezisna petlja za magnetne materijale

Magnetizacija saturacije (M_s) predstavlja vrednost zasićenja magnetizacije (zasićenje predstavlja nivo magnetizacije koja se dalje ne može povećati sa povećanjem vrednosti magnetnog polja). Vrednost magnetizacije saturacije se dostiže primenom magnetnog polja koje se naziva polje saturacije. Pri prestanku delovanja polja saturacije u materijalu zaostaje određena

vrednost magnetizacije koja se naziva remanentna magnetizacija (M_r). Vrednost polja koja odgovara remanentnoj magnetizaciji naziva se koercitivno polje.

Histerezijsne petlje za pojedinačne magnetne tipove (dija-, para, antifero- i ferimagnetične) prikazane su na slici 1.2.

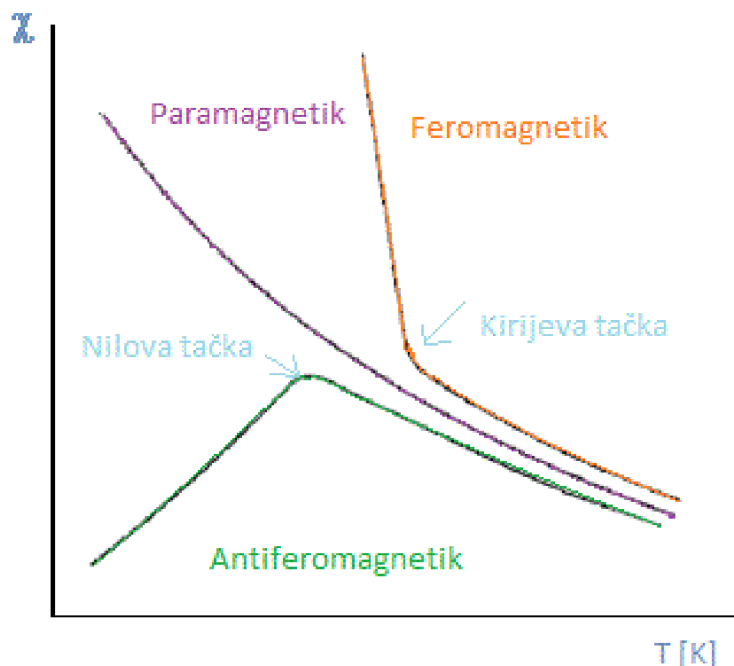


Slika 1.2. Histerezisne petlje za a) dijamagnetične, b) paramagnetične, c) antiferomagnetične i d) ferimagnetične materijale

Dijamagnetici i paramagnetici imaju linearne M-H krive, dok antiferomagnetici i ferimagnetici poseduju histerezisne petlje. Kod dijamagnetika na visokim poljima H magnetizacija koju stiče uzorak je negativna i pada na nulu kada se ukloni magnetno polje. Primenom magnetnog polja suprotnog smera magnetizacija raste u pozitivnom smeru. Slično ponašanje pokazuju i paramagnetici. Kod paramagnetika, isključivanjem spoljašnjeg magnetnog polja magnetizacija pada na nulu, pošto se spinski momenti elektrona i orbitalni momenti

međusobno poništavaju. Primena povratnog polja rezultira dobijanjem negativne magnetizacije koja se povećava u negativnom smeru. Pošto antiferomagnetici i feromagnetici imaju neparan broj elektrona, oni mogu postići stalnu ili zaostalu magnetizaciju, nakon primene spoljašnjeg magnetnog polja. Nakon što se ukloni primenjeno magnetno polje u materijalu postoji zaostala magnetizacija što nije slučaj kod paramagnetika i dijamagnetika. Zahvaljujući nižoj koercitivnosti ferimagnetika u odnosu na antiferomagnetičke, ferimagnetici imaju histerezisne petlje koje su strmije i uže u odnosu na histerezisne petlje antiferomagnetika.

Sa slike 1.3. na kojoj su prikazane granične tačke magnetizma uočava se da paramagnetična svojstva postoje i u feromagnetičnim materijalima koji su na temperaturama iznad Kirijeve temperature, kao i u antiferomagnetičnim materijalima koji su na temperaturama iznad Nilove temperature.



Slika 1.3. Granične tačke magnetizma

1.1.1. Dijamagnetizam

Dijamagnetizam je svojstvo materijala da formira magnetno polje koje je suprotno spoljašnjem magnetnom polju. Spoljašnje magnetno polje menja brzinu kruženja elektrona, što utiče na promenu magnetnog dipolnog momenta u smeru suprotnom spoljašnjem polju.

Dijamagnetni efekat se javlja u svim atomima, čak i ako su elektronske ljuske popunjene. Ovaj efekat je obično veoma slab, pa se samo atomi koji nemaju magnetni momenat smatraju dijamagnetičnim, a njega poseduju samo atomi kod kojih su sve orbitale potpuno popunjene ili prazne. Pošto elektroni popunjavaju istu orbitalu, njihovi spinovi su suprotno orijentisani [1]. Jedan elektron u orbitali poseduje spinski kvantni broj $m_s = +1/2$, dok je za drugi elektron $m_s = -1/2$. Spinovi ovih elektrona se međusobno poništavaju pa je njihov ukupni spin jednak 0. Plemeniti gasovi su dijamagnetični, ali i neki dvoatomski gasovi. Dijamagnetici nemaju veliku primenu. Koriste se njihove legure sa paramagneticima.

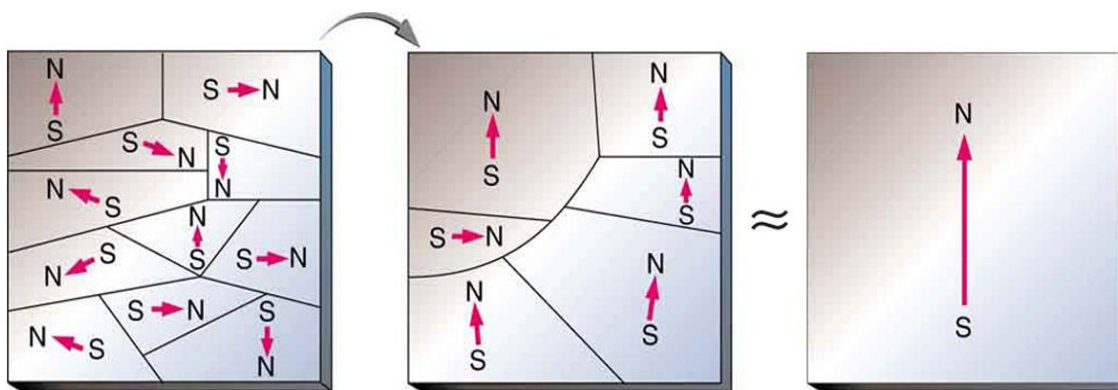
1.1.2. Paramagnetizam

Paramagnetizam je oblik magnetizma koji se javlja samo u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja kod materijala koji imaju magnetne momente, koji su slabo međusobno povezani, a toplotna energija izaziva njihovu nasumičnu orijentaciju. Elektroni koji se nalaze nesporeni u svojim orbitalama se nazivaju paramagnetični elektroni. Dovoljno je da u atomu postoji samo jedna orbitala koja poseduje nesporeni elektron da se takav atom može posmatrati kao paramagnetičan. Kada se primeni magnetno polje, momenti počinju da se orijentišu i magnetizacija raste. Samo mali procenat dipola se okreće potpuno u pravcu polja. Jači magnetni efekti se dobijaju samo u slučaju kada su uključeni d ili f-elektroni. Paramagnetici zadržavaju magnetizaciju samo dok traje primenjeno magnetno polje [2]. Mnoge soli prelaznih metala su paramagnetične. Paramagnetična svojstva se mogu uočiti i u feromagnetičnim materijalima na temperaturama iznad Kirijeve temperature.

1.1.3. Feromagnetizam

Feromagnetizam je svojstvo pojedinih materijala pomoću kog materijal formiraja stalne magnete ili su privučeni od strane magnetu. Ako dva elektrona u atomu imaju antiparalelne spinove, onda mogu da dele istu atomsku ili molekulsku orbitalu. Oni se tada preklapaju prostorno, i povećavaju elektrostatičke odbojne sile. Ako imaju paralelne spinove, onda moraju da zauzmu različite orbitale, i tako se odbijanje smanjuje. Ovakve izmenske interakcije su i uzrok feromagnetnog uređenja. Samo su Fe, Ni i Co feromagnetni u elementarnom stanju ali i mnoge legure prelaznih metala. Prelazni metali desno od Ni u periodnom sistemu nisu feromagnetični. Prelazni metali levo od Fe (Mn, Cr,...) imaju slabiju izmensku interakciju, a jaču energiju traka, tako da nema feromagnetizma. Za gvožđe, nikel i kobalt važi da su svi njihovi spinovi u atomima paralelni jedan u odnosu na drugi, a istraživanja su pokazala da svaki atom poseduje isti moment.

Feromagnetizam se na sličan način može objasniti i teorijom lokalizovanih momenata, gde se elektroni ne nalaze u trakama, već na diskretnim pozicijama sa malom razlikom u energiji. Kod feromagnetnih nanočestičnih materijala se uočava fenomen superparamagnetizma, tj. pojave da se svaka čestica ponaša kao atom sa velikim rezultujućim magnetnim momentom. Do uređenja dolazi samo u spoljašnjem magnetnom polju. Kada se magnet nađe u blizini feromagnetnog materijala, dovodi do lokalne magnetizacije u materijalu. Regioni unutar materijala, koji se nazivaju domeni, ponašaju se kao male magnetne trake (Slika 1.4.). Domeni su nasumično raspoređeni u materijalu, zbog čega je on nenamagnetisan. Pod primenom spoljašnjeg magnetnog polja, dolazi do pomeranja granica domena na taj način da domeni u celom materijalu postaju orijentisani u približno istom smeru što kod feromagnetnih materijala dovodi do stvaranja permanentnog magnetu. Nakon prestanka delovanja spoljašnjeg magnetnog polja, mnogi materijali nemaju magnetizaciju dok feromagnetni materijali zadržavaju remanentnu magnetizaciju., odnosno oni predstavljaju permanentne magnete [3].



Slika 1.4. Komad gvožđa koji se magnetiše orijentacijom polova domena

1.1.4. Antiferomagnetizam

U antiferomagnetičnim materijalima, interakcije između magnetnih momenata teže da orijentišu susedne magnetne momente antiparalelno. Kao rezultat, ovi materijali nemaju spontanu magnetizaciju i njihovo ponašanje u magnetnom polju je slično kao kod paramagnetika – magnetizacija je linearno zavisna od polja, a susceptibilnost je mala i pozitivna. Antiferomagnetni materijali postaju paramagnetici iznad Nilove temperature. Jedini element koji poseduje antiferomagnetna svojstva na sobnoj temperaturi je hrom, koji ima Nilovu temperaturu od 37 °C. Pokazatelj antiferomagnetizma je ponašanje susceptibilnosti na temperaturi iznad Nilove, koja prati Kiri-Vajsov zakon za paramagnetike sa negativnom vrednošću. Antiferomagnetici poseduju malu, ali pozitivnu susceptibilnost koja zavisi od temperature. Ispod kritične temperature tendencija ka antiparalelnom uređivanju je dovoljno jaka da deluje čak i u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, jer je uticaj toplotne energije mali na nasumičan raspored u materijalu. Ova tendencija ka antiparalelnom uređivanju postaje izraženija što temperatura dalje opada ispod Nilove temperature. Potencijalna primena im je za materijale koji u prisustvu magnetnog polja prelaze u feromagnetno uređenje. Poznato je da većina legura koje poseduju antiferomagnetna svojstva u sebi sadrže Mn ili Cr, MnAu_2 , MnAu_3 , CrSb, CrSe, MnSe, MnNi [3].

1.1.5. Ferimagnetizam

Slično feromagneticima, ferimagnetiци ispoljavaju spontanu magnetizaciju ispod neke kritične temperature. Struktura im je slična kao kod antiferomagnetika – susedni magnetni dipoli su antiparalelni, ali ukupna magnetizacija postoji jer je magnetizacija jedne podrešetke veća. Pošto sadrže nesparene elektrone, ovi materijali mogu steći stalnu magnetizaciju, i bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja. Spontana magnetizacija nestaje iznad kritične temperature T_c , koja se naziva Kirijeva temperatura, iznad koje ovi materijali prelaze u paramagnetno stanje. Suštinski, molekulska teorija polja je znatno komplikovanija nego kod antiferomagnetika jer poseduju kristalografski različita A i B mesta, koja su kod antiferomagneta kristalografski identična. Kod ferimagnetika magnetni fluks je koncentrisan u unutrašnjosti. Ferimagnetiци imaju uže histerezisne petlje od antiferomagnetika, jer imaju niže vrednosti koercitivnosti. Većina ferimagnetika su jonska jedinjenja i električni izolatori, dok veliki broj feromagnetika spada u provodnike. Najvažniji ferimagnetni materijali su oksidi gvožđa i drugih metala, koji se nazivaju feriti (nisu svi oksidni feriti ujedno i feromagnetiци). Pošto se ovi materijali sastoje od više vrsta katjona a podrešetke sadrže dva različita tipa jona, sa različitim magnetnim momentima za dva tipa atoma, kao rezultat se dobija ukupna magnetizacija koja je različita od 0 [4]. U grupu feromagnetnih materijala spadaju i garneti koji predstavljaju izomorfnu grupu materijala sa kompleksnom kubnom strukturom i generalnom formulom $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

1.1.5.1. Uticaj temperature na magnetna svojstva

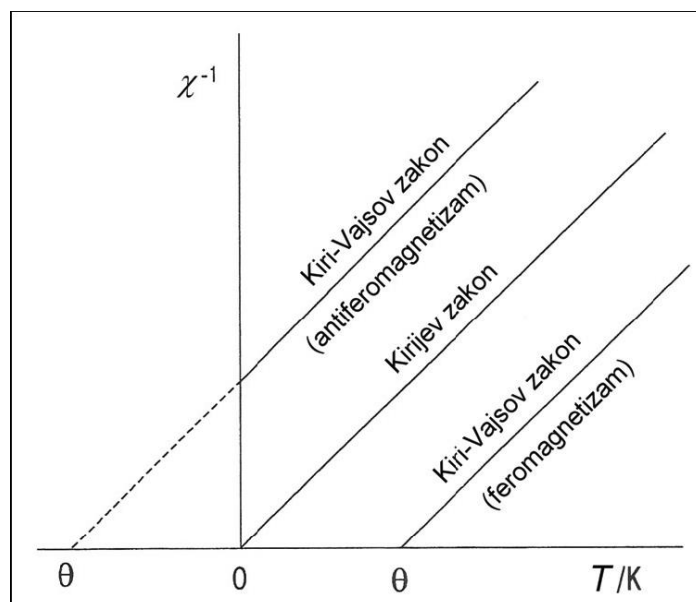
Primenom spoljašnjeg magnetnog polja na dijamagnetni materijal, pojavljuje se slabi magnetni moment u smeru koji je suprotan primenjenom magnetnom polju. Indukovani magnetni moment, po Lencovom pravilu, postavlja se suprotno od spoljašnjeg magnetnog polja, tako da dijamagnetne materijale karakteriše negativna susceptibilnost, koja ne zavisi od jačine primenjenog spoljašnjeg polja, niti od temperature.

Paramagnetni materijali se ponašaju u skladu sa Kirijevim zakonom gde je susceptibilnost obrnuto proporcijalna temperaturi :

$$\chi = C / T, \text{ C- Kirijeva konstanta}$$

Kod paramagnetika nema interakcija između valentnih elektrona. Ako ima spontanih interakcija između susednih elektrona, onda postoji mogućnost da pri niskim temperaturama dođe do fero ili anti-feromagnetizma. Tada važi Kiri-Vajsov zakon:

$\chi = \frac{C}{T - \theta}$, gde je θ Vajsova konstanta. Ove dve mogućnosti su prikazane na slici 1.5.



Slika 1.5. Dijagram recipročne susceptibilnosti u odnosu na temperaturu za supstance koje su paramagnetične, ali ispoljavaju tendenciju ka magnetnom uređenju na niskim temperaturama

Sa slike se vidi da kod paramagnetika, koji ne pokazuju tendenciju ka magnetnom uređenju, kriva prolazi kroz koordinatni početak, a kod onih koji pokazuju postoji delimično uređenje lokalnih spinova i tada χ postaje beskonačna za pozitivne vrednosti θ . Ispod Kirijeve temperature, T_c , uzorak postaje feromagnetičan.

Kod ferita može se uočiti prelazak iz feromagnetnog u paramagnetno stanje sa porastom temperature. Energija aktivacije je manja u feromagnetnim regionima nego u paramagnetnim [5].

1.2. Električna svojstva materijala

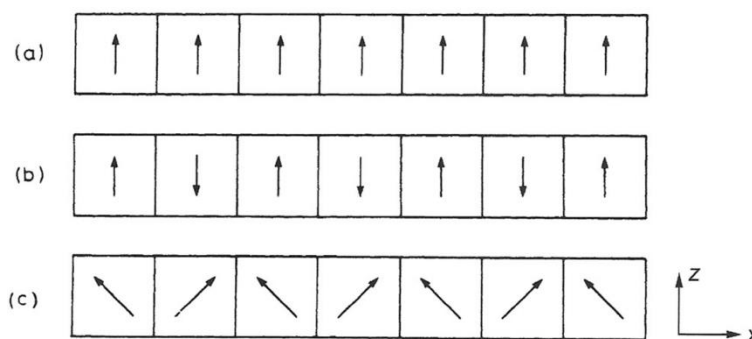
Prema električnim svojstvima materijali se dele na provodnike, poluprovodnike i dielektrike (izolatore). Kod provodnika se postavlja pitanje da li elektricitet provode elektroni ili joni. Po definiciji provodnici su materijali koji pružaju mali električni otpor prolazu slobodnih elektrona ili jona, dok kod izolatora postoji veliki električni otpor prolazu slobodnih elektrona. Elektronska provodnost materijala može se odvijati po različitim mehanizmima provođenja. Postoji provodnost metala, superprovodnika i poluprovodnika. Kod metalnih provodnika veliki broj valentnih elektrona ima sposobnost da se kreće kroz celu strukturu. Ova vrsta provodnosti javlja se kod metala, legura, kod nekih oksida i sulfida, a prisutna je i kod dopiranog polianilina i poliacetilena. Kod superprovodnika valentni elektroni su delokalizovani i kreću se u parovima. Pošto nema sudara između elektrona i fonona (vibracije rešetke) nema toplotnih gubitaka ni otpora protoku elektriciteta. Poluprovodnici su supstance čija se provodnost menja i kreće od velike, kada su slični provodnicima, do vrlo male, približne provodnosti izolatora. Provodnost ovih materijala zavisi od spoljnih uticaja, kao što su temperatura, zračenje, pritisak i prisustvo raznih primesa. Ovi materijali obuhvataju jedinjenja prelaznih metala, Si, Ge kao i neka organska jedinjenja. Jonska provodnost se javlja kod čvrstih elektrolita koji se nalaze između jonskih jedinjenja gde svi joni zauzimaju mesta u čvorovima rešetke i tečnih elektrolita gde su svi joni pokretni [6]. Ovi materijali najčešće poseduju umerenu provodnost, koja može biti povećana dopiranjem.

Dielektrične materijale karakteriše potpuno odsustvo električne provodnosti. Veza u tim jedinjenjima po tipu može biti jonska, delimično kovalentna, kovalentna nepolarna ili kovalentna polarna. Kada se na ove materijale primeni spoljašnje električno polje dolazi do polarizacije naelektrisanja, što predstavlja njihovo slabo pomeranje iz ravnotežnih položaja što izaziva dielektričnu polarizaciju. Kada se polje isključi nestaje i polarizacija [7, 8]. Međutim, kod posebnog tipa dielektrika i pri isključenju spoljašnjeg polja materijal zadržava određenu vrednost polarizacije. Takvi materijali se nazivaju feroelektrici. Ove materijale karakteriše i ekstremno velika vrednost permitivnosti. Paraelektrični materijali postaju polarizovani pod primenom spoljašnjeg električnog polja. Pošto permanentni električni dipoli ne postoje u ovom materijalu, po prestanku dejstva polja polarizacija se vraća na nulu.

1.2.1. Feroelektrici

Feroelektrici su stabilni materijali koji poseduju spontanu polarizaciju i mogu biti polarisani primenom električnog polja. Feroelektricitet je prvi put otkrio J. Valasek, 1921., kod natrijum tartarata tetrahidrata- Rošelove soli ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 1935. godine je otkriven drugi feroelektrični materijal (KH_2PO_4), praćen nekim njegovim izomorfima. Daljem značajnom razvoju feroelektrika doprinelo je otkriće BaTiO_3 , 1944. godine. Otkriće feroelektriciteta u jediničnim kristalima i keramici barijum titanata dovelo je do široke upotrebe keramike barijum titanata.

Feroelektrični materijali imaju spontanu električnu polarizaciju, P , koja se može promeniti spoljašnjim električnim poljem, E . Kada se na ove materijale primeni električno polje javlja se nelinearni i povratni odziv polarizacije. Kada dođe do prestanka dejstva električnog polja nema poklapanja centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja. Kod feroelektrika spontano polarisani dipoli se mogu okrenuti pod dejstvom električnog polja. Pored feroelektrika postoje još i antiferoelektrici i ferielektrici, zavisno od orijentacije dipolnih momenata [9]. Antiferoelektričnost usmerava dipolne momente tako da poništavaju jedni druge između svake pojedinačne kristalne ćelije, dok kod ferielektričnih materijala u pravcu x ose je efektivna polarizacija jednaka nuli, dok u pravcu z ose postoji spontana polarizacija (Slika 1.6). Pojava histereza, odnosno spontane polarizacije omogućava da se feroelektrici koriste kao memorije, gde polarizacija nosi binarnu informaciju „0“ ili „1“.

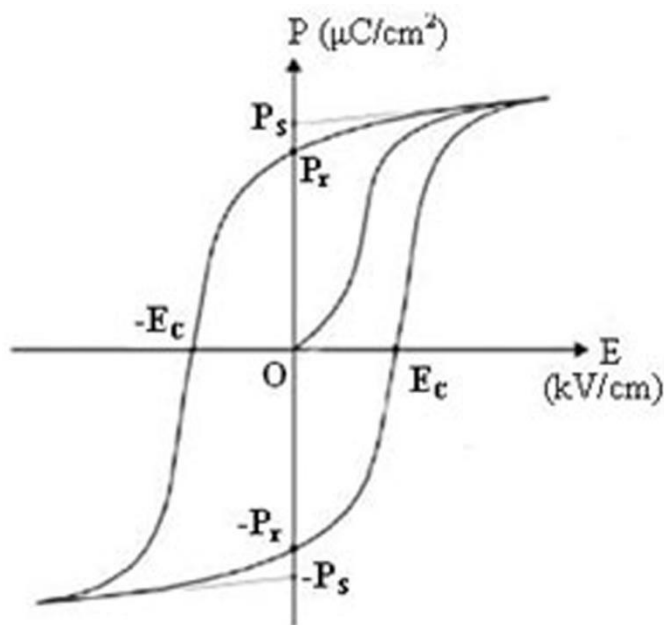


Slika 1.6. Šematski prikaz orijentacije dipola kod (a) feroelektrika, (b) antiferoelektrika i (c) ferielektrika.

Kod feroelektričnih materijala se javljaju domeni u kojima su električni dipolni momenti usmereni u istom pravcu i smeru [10]. Domeni mogu biti razdvojeni domenskim zidovima. Veličina feroelektričnih domena je u opsegu od 0.1 do 100 μm [11, 12]. Svaka elementarna

ćelija poseduje dipolni moment koji nastaje kao rezultat deformacije i kristalne rešetke i elektronskog omotača. Taj dipolni moment uslovljava pojavu električne polarizacije. Pod osom spontane polarizacije podrazumevamo kristalografsku pravu duž koje nastaje ili može nastati spontana polarizacija jedinične ćelije kristala u feroelektričnoj fazi. Na određenoj temperaturi, Kiri temperaturi, feroelektrici podležu faznoj transformaciji, a to je i temperatura do koje neki feroelektrik zadržava domensku strukturu.

Već u oblasti relativno slabih električnih polja, umesto pravolinijske zavisnosti P od E , koja karakteriše paraelektrike, zavisnost $P(E)$ ima složen oblik. Na slici 1.7. je prikazana zavisnost polarizacije od električnog polja, histerezisna petlja karakteristična za feroelektrične materijale. Proces polarizovanja ima nepovratan (ireverzibilan) tok.

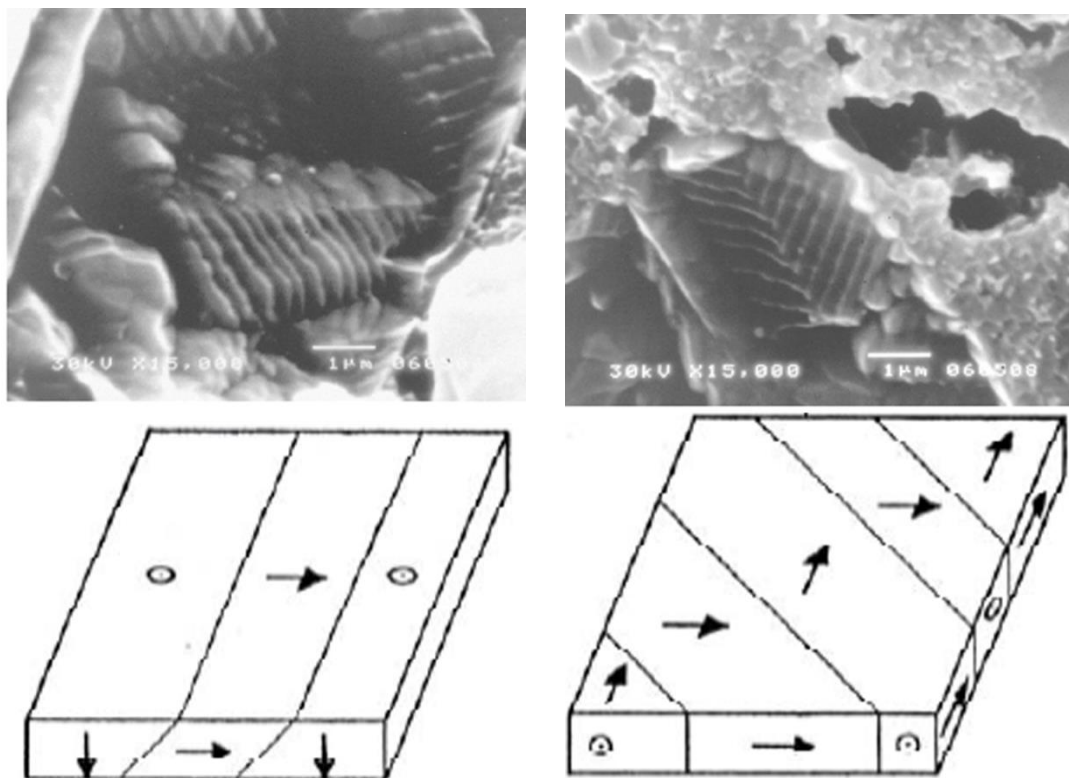


Slika 1.7. Histerezisna petlja za feroelektrične materijale [14]

Pri primeni električnog polja dipoli se usmeravaju u pozitivnom smeru i dolazi do brzog porasta polarizacije. Ta zavisnost je skoro linearna pa se u tom delu kristal ponaša kao normalan dielektrik. Ekstrapolacijom linearnog dela dobija se vrednost spontane polarizacije, P_s . Kada električno polje okrene dipole polarizacija dostiže zasićenje a kada spoljašnje električno polje vratimo na nulu, neki dipoli ipak ostaju okrenuti u pozitivnom smeru, a polarizacija koja zaostaje u materijalu naziva se remanentna polarizacija, P_r , koja za feroelektrike ima visoke vrednosti

[13]. Koercitivno polje, E_c , predstavlja vrednost polja kada je polarizacija redukovana na nulu [14].

Barijum titanat je jedan od najviše ispitivanih feroelektričnih materijala. Pri prelasku iz kubne (paraelektrične) u tetragonalnu (feroelektričnu) fazu dolazi do obrazovanja dva tipa domena. Prvom tipu feroelektričnih domena pripadaju oni koji mogu biti polarizovani normalno jedan u odnosu na drugi a razdvajaju ih domenski zidovi. Takvi domeni se nazivaju 90° domeni, a tip domenskih zidova koji ih razdvajaju nazivaju se 90° zidovi. Drugom tipu pripadaju oni domeni koji su polarizovani antiparalelno jedan u odnosu na drugi, takvi domeni se nazivaju 180° domeni a zidovi koji ih razdvajaju 180° zidovi. Domeni su teško uočljivi a da bi se videli pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) prvo materijal mora hemijski da se nagriza. U slučaju krupnih zrna, pored jediničnih domena može se javiti i trakasta struktura, koja utiče na feroelektrična svojstva. Pored veličine zrna, veliki uticaj na domensku strukturu imaju i naprezanja u materijalu. Na slici 1.8. prikazane su domenske strukture barijum titanata koje se stvaraju tokom fazne transformacije iz kubne u tetragonalnu strukturu na Kirijevoj temperaturi. Mikrostruktura koja je dobijena prilikom sinterovanja kao i prisustvo raznih aditiva određuju tip i konfiguraciju domena. Barijum titanatna keramika koja poseduje homogenu mikrostrukturu sa sitnim zrnima i pojedinačnim domenima pokazuje stabilno feroelektrično ponašanje. Takođe, spoljašnje naprezanje u zrnima ima veliki uticaj na domensku strukturu, gde je veličina zrna veoma važan parametar koji utiče na debljinu domena kao i na njegovu energiju.



Slika 1.8. Domenska struktura barijum titanata

Kod svih feroelektrika je prisutna velika vrednost dielektrične permitivnosti, koje je reda veličine od 10^2 - 10^4 . U Kirijevoj tački dolazi i do anomalnog rasta dielektričnih gubitaka ($\tan\delta$). Dielektrična permitivnost zavisi i od jačine električnog polja kao i od mehaničkog naprezanja koje smanjuje permitivnost [15]. Na dielektrična svojstva utiče niz faktora kao što su sinteza (čistoća, gustina, veličina zrna), zatim temperatura, frekvencija, dopanti, itd.

1.3. Feroelastična svojstva

Feroelektrična svojstva poseduju materijali koji imaju permanentnu deformaciju koja je promenljiva pod primenjenom silom. Javlja se kada materijal ima dva ili više orijentacionih stanja koja su u odsustvu pritiska identična u strukturi, dok pritisak favorizuje jedno od tih stanja. Iznad feroelastične Kirijeve temperature sistem ima kubnu strukturu, a ispod ove temperature je zastupljena tetragonalana struktura. Ova struktura može se naći u dve orijentacije koje imaju istu energiju u odsustvu pritiska, a mehaničkim naprežanjem mogu prelaziti jedna u drugu. Za

feroelastične materijale karakteristično je da imaju promenljive domene, ili blizance, koji mogu biti aktivirani primenom spoljašnjeg naprezanja [16]. Feroelastici su često i feroelektrični, i ova uparena svojstva se izražavaju kao piezoelektrična.

1.4. Feritni sistemi

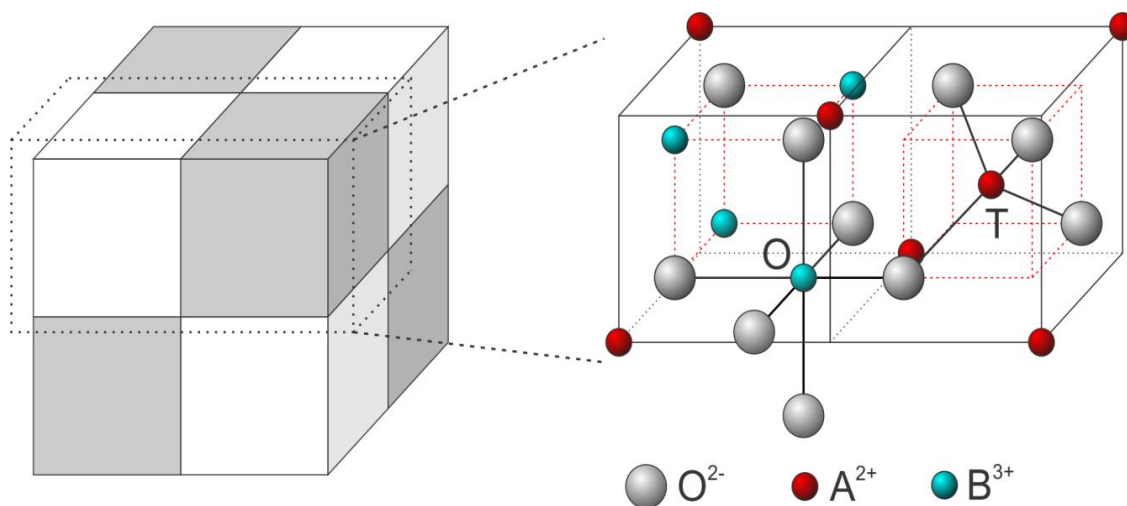
Feriti, jedinjenja oksida gvožđa i drugih metala, su najviše proučavani i korišćeni ferimagnetici. Električni su izolatori, i najviše se koriste u visokofrekventnim uređajima, gde polje u njima ne indukuje nepoželjne granične struje. Oni predstavljaju veoma važnu grupu magnetnih materijala jer pokrivaju širok opseg primene od malih do velikih permeabilnosti. Primenljivost feritnih materijala u poslednje vreme raste jer se koriste kao komponente za magnetoelektrične (multiferoične) uređaje.

1.4.1. Kubna spinelna struktura feritnih sistema

Kubni feriti imaju formulu $MO \cdot Fe_2O_3$, gde je M dvovalentni jon (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+}). Kubni feriti imaju strukturu spinela. Magnetit ($FeO \cdot Fe_2O_3$) je prvi korišćeni magnetni materijal. Zbog svojih specifičnih magnetnih svojstava korišćen je u kompasima još pre više od dve hiljade godina. Mineral spinel $MgAl_2O_4$, je osnovni predstavnik ove klase materijala i po njemu je i nazvana ova grupa materijala.

Još od 1915. godine su poznate strukture spinela i magnetita. Spinelni feriti (Slika 1.9.), sa površinski centriranom kubnom elementarnom ćelijom [17], se obično predstavljaju formulom AB_2O_4 , gde A predstavljaju jone koji popunjavaju tetraedarska, a B jone koji popunjavaju oktaedarska mesta. Ona se najjednostavnije može posmatrati kao skup četiri primitivne tetraedarske ćelije. Svaka primitivna jedinična ćelija se sastoji od dve jedinice AB_2O_4 . Prema tome, ukupan broj jedinica u jednoj elementarnoj ćeliji spinela je 8, što znači da jedinična ćelija spinela sadrži 32 anjona koji su formirani u 64 tetraedarske i 32 oktaedarske praznine (intersticije). Od 64 tetraedarske praznine 8 zauzimaju A katjoni, dok od 32 oktaedarske praznine, 16 zauzimaju B katjoni. Joni kiseonika se pakuju u površinski centriranom kubnom pakovanju. Kod normalne spinelne strukture, M^{2+} su na A pozicijama, a Fe^{3+} na B pozicijama. Ovakvu strukturu imaju feriti cinka i kadmijuma. Magnetni raspored je uslovljen

antiferomagnetnom interakcijom A i B katjona. Kako Zn^{2+} i Cd^{2+} nemaju magnetne momente, $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ interakcije su veoma slabe, i ponašanje ovih materijala je paramagnetično. Kod inverzne spinelne strukture, Fe^{3+} joni su ravnomerno raspoređeni na A i B mestima, sa M^{2+} jonima smeštenim na preostalim B mestima. Formula inverznog spinela je $B(AB)O_4$. Ovakva struktura zastupljena je kod ferita Fe, Co, Ni i svi su ferimagnetici.



Slika 1.9. Spinelna struktura ferita

Spinovi svih Fe^{3+} jona smeštenih na B pozicijama su paralelni, i suprotni sa spinovima Fe^{3+} jona koji se nalaze na A pozicijama, pa se stoga poništavaju. Ali M^{2+} joni imaju magnetne momente koji se slažu paralelno, i postoji spontana magnetizacija. Teoretski, magnetizacija zasićenja za ferimagnet se može izračunati iz magnetnih momenata M^{2+} jona i koncentracije ovih jona. Magnetizacija zasićenja i Kirijeva temperatura različitih ferita veoma variraju, a pravljenjem čvrstih rastvora ferita moguće je dobiti vrednosti koje su približne vrednostima koje su zahtevane.

Zavisno od vrednosti stepena inverzije, razlikuju se 3 vrste spinelne strukture i to normalni spinel ($\delta = 0$), inverzni spinel ($\delta = 1$) i mešoviti spinel ($0 \leq \delta \leq 1$). Po svojoj strukturi cink-ferit je normalni spinel, što znači da su svi joni A (Zn^{2+}) tetraedarski koordinirani, dok su B joni (Fe^{3+}) oktaedarski koordinirani kiseonikovim jonima, dok nikel-ferit ima inverznu spinelnu strukturu.

U realnosti se teško postiže uređenost koja je navedena kod normalnog i inverznog spinela, već postoji u velikoj meri neuređenost i potpuno nasumičan raspored katjona. $MgAl_2O_4$ postoji u obliku uređenog normalnog spinela samo kod prirodnog minerala, jer je u uslovima spore kristalizacije, u prirodnim uslovima, omogućena uređenost koja postoji kod normalnog spinela. U laboratorijskim uslovima ovakvu strukturu je teško dobiti, gotovo uvek postoji u određenoj meri neuređenost.

Spinelnna struktura je veoma složena i može se modifikovati na različite načine u pravcu novih i poboljšanih fizičkih svojstava. U okviru ove grupe spinelnih jedinjenja, postoji izuzetno veliko interesovanje za nedopirane i dopirane nikel-cink-ferite, posebno u vidu nanostrukturnih elemenata kod kojih redukovanje dimenzionalnosti dovodi do strukturnih i odgovarajućih elektronskih promena.

1.4.2. Struktura nikel cink ferita

$NiFe_2O_4$ i $(Ni, Zn)Fe_2O_4$ (NZF) imaju inverznu spinelnu strukturu. Konstante rešetke za nikel ferit i cink ferit se ne razlikuju u velikoj meri pa su ova dva ferita međusobno rastvorljiva [18]. O^{2-} joni formiraju kubno zbijeno pakovanje, gde su 1/8 tetraedarskih šupljina zauzete polovinom Fe^{3+} jona, a druga polovina se nalazi u 1/4 oktaedarskih šupljina. 1/4 oktaedarskih šupljina je zauzeta Ni^{2+} jonima. Zn^{2+} joni prvo zauzimaju tetraedarske šupljine, tako da je ravnoteža Fe^{3+} jona u oktaedarskim i tetraedarskim šupljinama delimično pomerena ka oktaedarskim šupljinama u NZF materijalu [19]. Spinovi između tetraedarskih Fe^{3+} i oktaedarskih Fe^{3+} su antiparalelni i oni se međusobno poništavaju. S druge strane, Ni^{2+} joni u oktaedarskim šupljinama su svi paralelni i odgovorni su za ukupnu magnetizaciju. Takođe, Zn^{2+} joni remete ravnotežu Fe^{3+} magnetnih spinova, pa iako ne poseduju magnetni moment, mogu poboljšati magnetizaciju materijala. Međutim, u praksi može biti drugačije. Neki Zn^{2+} joni mogu da zauzmu i oktaedarske položaje, a Ni^{2+} joni se mogu naći u tetraedarskim položajima, jer su intersticijska mesta dovoljno velika da bi se u njima našao neki od ovih jona [20].

1.4.3. Svojstva feritnih materijala

Nikl cink feriti spadaju u grupu mekih ferita koji imaju male vrednosti koercitivnog polja i koji poseduju veliku otpornost, veliku vrednost saturacije magnetizacije, malu vrednost dielektričnih gubitaka [21, 22]. Mala vrednost troškova dobijanja ovih materijala omogućava njihovu komercijalnu primenu [23]. Dobra magnetna svojstva čine ove ferite odličnim materijalima koji nalaze primenu za transformatore i u telekomunikacijama [24]. Nikl cink feriti imaju veliku mehaničku čvrstoću, visoku Kiri temperturu i hemijsku stabilnost [25]. Svojstva ferita su određena sastavom, mikrostrukturom koji variraju u zavisnosti od njihove morfologije, veličine i oblika čestica. Uslovi daljeg termičkog tretmana takođe bitno utiču na svojstva ferita [18]. Svojstva ferita su određena i metodom sinteze, jer metoda sinteze utiče na morfologiju, veličinu i oblik čestica [26]. Odabir odgovarajućeg metoda sinteze je zbog toga ključan u dobijanju ferita traženih svojstava. Imajući u vidu da feriti poseduju ferimagnetna svojstva, klasa feritnih materijala, posebno nanostrukturnih, od nedavno privlači pažnju u oblasti multiferoičnih materijala.

Kod ferita, pri porastu temperature dolazi do povećanja provodnosti u obliku eksponencijalne zavisnosti:

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

σ_0 se može smatrati konstantnom u određenom temperaturnom opsegu, k je Bolcmanova konstanta, a E je energija aktivacije elektroprovodnosti. Ona zavisi od širine zabranjene zone što predstavlja rastojanje akceptorskog ili donorskog nivoa od dna provodne zone. Provodnost može biti p i n tipa. N tip se javlja kod oksida kada istovremeno postoje dvovalentni i trovalentni joni gvožđa. P tip se javlja u slučaju kada se u oktaedarskim pozicijama mogu naći raznovalentni joni drugih elemenata, Ni^{2+} i Ni^{3+} ili Co^{2+} i Co^{3+} [27].

U nekim slučajevima, kod spinela koji sadrže oba tipa gvožđa može da dođe do porasta provodnosti do neke temperature, a sa daljim porastom temperature provodnost počinje da opada kao kod metala [28]. Električna svojstva ferita mogu biti poboljšana promenama u celokupnom procesu proizvodnje, npr. promenom temperature sinterovanja ili dodavanjem različitih tipova i količina drugih metala. Na električna svojstva ferita veoma utiču metoda sinteze, temperatura sinterovanja kao i brzina kojom se dostiže temperatura sinterovanja [29, 30]. Spinelni cink ferit

je interesantan zbog svojih specifičnih magnetnih i fotokatalitičkih svojstava [31]. Nikl cink feriti, na sobnoj temperaturi poseduju otpornost od $2 \cdot 10^2 \Omega \cdot m$. Kirijeva temperatura za nikl cink ferit je 400 K. Međutim, kako bi se osigurala mogućnost primene ferita kao komponenata u multiferoičnim uređajima, potrebno je obratiti posebnu pažnju na sintezu i svojstva ferita koja su važna za njihovu funkcionalnost.

1.4.4. Primena feritnih materijala

Meki feriti su veliku primenu našli u mikroelektronici u jezgrima magnetnih memorijskih uređaja, kao magnetni diskovi, mikrotalasni absorberi, kao delovi za senzore, katalizatori, kao permanenti magneti, delovi za hladnjake. Imaju primenu za mikrotalasne uređaje, zbog velike magnetizacije, velike permeabilnosti, velike električne otpornosti i malih strujnih gubitaka [32 – 34].

Najveća industrijska i komercijalna primena ferita je u uređajima za magnetni zapis, u koje spadaju hard diskovi, video- i audio- trake. Nikl cink feriti imaju veliku primenu u elektromagnetnim uređajima poznatim kao EMI (electromagnetic interference) koji se koriste za hard diskove laptopova i drugih elektronskih urađaja. Takođe, da bi ferit mogao da se koristi u ove svrhe, feromagnetne čestice moraju biti reda veličine 10 nm – 100 nm kako bi svaka predstavljala domen. Fino usitnjeni prahovi ferita su našli veliki broj primena u mikrotalasnim uređajima, kao što su višeslojni čip induktori (MLCIs), koji takođe imaju primenu u komunikacionim elektronskim uređajima kao što je toki-voki [35]. Feriti se takođe mogu koristiti kao materijali za elektrode koje se koriste na visokim T, zahvaljujući njihovoj velikoj termodinamičkoj stabilnosti, električnoj provodnosti, elektrokatalitičkoj aktivnosti i otpornosti na koroziju.

Meki feriti su intenzivno istraživani u poslednjih nekoliko decenija zahvaljujući njihovim elektromagnetnim svojstvima i velikim mogućnostima tehnološke primene. Postali su sastavni deo modernog tehnološkog društva. Koriste se kao senzori za vlagu, senzori za gas, kao anodni materijali. Feriti postaju atraktivni materijali zahvaljujući njihovoj potencijalnoj upotrebi na polju magnetnih poluprovodnika i električnih izolatora [36].

Feritnu keramiku čine materijali koji mogu apsorbovati elektromagnetnu radijaciju u mikrotalasnoj oblasti. Mogu biti u različitim oblicima, kao listovi, filmovi, prahovi, pomešani sa drugim provodnim materijalima u kompozitima. Ovi materijali su korišćeni za aeronautičku

primenu, u opsegu frekvencija od 8 do 12 GHz. Među spinelnim feritima, NZF ima široku primenu kao materijal koji apsorbuje elektromagnetne talase u VHF / UHF (visoko frekventnoj / ultravisoko frekventnoj) regiji. Primena NZF kao RAM memorije zahteva poboljšane karakteristike ovog materijala. Ovaj materijal se dosta primenjuje u vojsci jer se dobijaju slike sa velikom rezolucijom i mete se mogu identifikovati sa velikom preciznošću [37]. Ova svojstva se mogu dodatno prilagoditi dodavanjem dvovalentnog ili trovalentnog jona metala u ovaj sistem ili modifikovanjem procesa sinteze. U literaturi ima dosta podataka o tome da se dopiranjem retkim zemljama mogu dobiti magnetne ploče za skladištenje memorije velike gustine. Takođe supstitucijom jonima retkih zemalja dolazi do poboljšanja magnetnih i električnih svojstava. To su takozvani REOX materijali. Feritni materijali su stabilni, relativno jeftini i nalaze se u industrijskoj proizvodnji. Godišnja proizvodnja ferita u Evropi je nekoliko tona.

1.4.5. Metode sinteze niki cink ferita

Početkom 20. veka S. Hilpert (1909) i H. Forestier (1928) su počeli sa proučavanjem ferita. Oni su ustanovili da neki feriti koji se sastoje od feričnih oksida i ostalih metalnih oksida pokazuju feromagnetna svojstva. Takođe su i razjasnili tačne hemijske strukture spinelnih ferita. U Japanu su se bavili magnetnim oksidnim materijalima između 40-tih godina 20. veka [38]. Sa radom na feritima J. Snoek je počeo 1936 i postavio temelje fizike i tehnologije ferita. Danas, razvijene su različite metode sinteze ovih materijala. Ove metode sinteze se mogu svesti na 3 osnovna tipa:

1. Sinteza iz tečne faze

U ovu metodu spadaju sol – gel sinteza, hemijska koprecipitacija, hidrotermalna, i druge metode. A. Verma i koautori su napravili niki cink ferit hemijskim postupkom iz rastvora. Uspeli su da prevaziđu probleme metode zasnovane na reakcijama u čvrstom (solid state), koja je jedna od najčešće korišćenih metoda sinteze, ali se njom ne dobijaju uvek proizvodi reakcije sa očekivanim stehiometrijskim odnosom. To se dešava usled intenzivnog mlevenja i visoke temperature zagrevanja, kao i neproreagovalih faza u krajnjem proizvodu. Ovom metodom se dobijaju feriti koji poseduju male magnetne i električne gubitke, za primenu na visokim frekvencijama [39]. F. Morison i ostali su koristili surfaktant za sintezu iz rastvora, koja se odvija preko reverznih micela i dobijen je NZF na sobnoj temperaturi bez kalcinacije [40]. Metoda

citratnih prekursora je jeftina i raznovrsna metoda za dobijanje feritnih nanočestica. Prednost niskotemperaturnih metoda, npr. hemijske metode je to što su pogodne za dobijanje ultrafinih čestica [41].

S. Zahi [42] je sintetizovao nikl cink ferit sol-gel metodom iz acetata nikla, cinka i gvožđa. Oni su rastvoreni u maloj količini acetatne kiseline i vode. Rastvor je zagrevan do 70 °C, dok nije postao viskozan, a onda je sušen na 115 °C, a prah je kalcinisan na različitim temperaturama od 600 – 1000 °C. Ovom metodom su dobili materijal koji ima visoku magnetnu permeabilnost kao i male magnetne gubitke na nižim temperaturama, kontrolisane veličinom zrna.

T. Shinde i koautori [43] su sintetizovali nikl cink ferit pomoću oksalatne koprecipitacije iz sulfata cinka, nikla i gvožđa. Koprecipitat je presinterovan na 600 °C 1 sat na vazduhu, a zatim je dobijeni prah mleven i sinterovan na 1000 °C 4 sata. Došli su do zaključka da se ovom metodom može dobiti materijal velike električne otpornosti relativno niskom temperaturom sinterovanja i vremenom sinteze.

Hidrotermalna sinteza je popularan metod za dobijanje praha nikl cink ferita, jer se ovom metodom mogu kombinovati efekti rastvarača, pritiska i temperature. Ova metoda je dobra pošto se dobija prah u jednom procesnom koraku i ne zahteva skupu aparaturu. Y. Koseoglu [44] je sintetizovao nikl cink ferit dopiran hromom hidrotermalnim postupkom. Koristio je hloride nikla, gvožđa, cinka i hroma koje je rastvorio u dejonizovanoj vodi i pomešao. Polietilen glikol je dodavan kao surfaktant i zbog sprečavanja aglomeracije dobijenih prahova. Posle dodatka natrijum hidroksida dobijeni rastvor je prebačen u autoklav na 180 °C i na 24 sata, a zatim je dobijeni prah sušen na 70 °C i sprашen u avanu. Ustanovljeno je da dobijeni materijal poseduje supermagnetna svojstva, sa veoma malom koercitivnošću, potvrđujući da ovaj materijal spada u meke magnete i da je time primenjiv u transformatorima visoke frekvencije.

2. Sintaza iz gasne faze

Sintezom iz gasne faze prvo dolazi do prevođenja u gasnu fazu, a onda do kondenzacije gde novo jedinjenje nastaje bez hemijske reakcije ili prilikom hemijske reakcije u gasnoj fazi. Osnovna ideja ove metode je prevođenje polaznog materijala u gasnu fazu isparavanjem bez učešća hemijske reakcije. Kao izvori energije za aktiviranje procesa koriste se laseri, mikrotalasi,

sagorevanje u plamenu, elektronski snop. Ovim metodama dobijaju se čestice velike homogenosti i čistoće.

D. Hong i koautori [45] su dobili nikel ferit pomoću aerosol sprej pirolize. Prvo su surfaktant Pluronic F127 rastvorili u etanolu i dobili bezbojan rastvor i u njega dodali gvožđe nitrat i nikel nitrat. Tokom procesa rastvarač u obliku aerosol kapljica isparava, a organski i neorganski delovi se sastavljaju na 50 °C, pre prolaska kroz zonu grejanja koja je postavljena na 400 °C. Dobijeni prah je sakupljen na filter papiru, koji je dalje kalcinisan na 300 °C 5 sati, a finalni proizvod je u obliku mezoporoznih sfera. Dobili su jako kristaliničan nikel ferit koji pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost.

3. Mehanohemijaska sinteza

Mlevenjem dolazi do promene veličine i oblika čestica, do deaglomeracije, kao i do homogenizacije. Takođe ovim postupkom se stvaraju i visoko disperzni sistemi, dolazi do reakcija u čvrstoj fazi, koje omogućavaju dobijanje prahova određenih svojstava. Koriste se različiti tipovi mlinova: visokoenergetski atritori, planetarni, horizontalni kuglični mlinovi, itd.

Obično se nikel cink ferit dobija iz NiO, ZnO i Fe₂O₃ reakcijom u čvrstom stanju. Međutim, pošto se u toku mlevenja oslobađa toplota, usled povišenih temperatura dolazi do gubitka dela cinka isparavanjem, rezultujući dobijanjem nestehiometrijskih proizvoda.

Z. Lazarević i koautori su sintetizovali NiZnFe₂O₄ polazeći od dve smeše u odgovarajućim količinama prahova, u prvom slučaju iz NiO, ZnO i Fe₂O₃, a u drugom slučaju iz Ni(OH)₂, Zn(OH)₂ i Fe(OH)₃. Fe(OH)₃ su sintetizovali iz rastvora NaOH (25% masenog) koji je dodat u FeCl₃ rastvor (25% maseni). Dobijen je Fe(OH)₃ × nH₂O u obliku tamno braon precipitata, koji je dalje filtriran, ispran sa velikom količinom vode, i osušen u vakuumskom desikatoru. Pre mlevanja dobijeni prah Fe(OH)₃ × nH₂O je zagrejan na 105 °C i sušen 24 h [46].

A. Fawzi i koautori [47] su dobili nikel cink ferit reakcijom u čvrstom stanju, takođe iz oksida nikla, cinka i gvožđa. Okside su mešali u mlinu 3-4 sati, a kako bi započela reakcija i da bi se pospešila homogenizacija uradili su presinterovanje na 900 °C. Tako dobijeni prah je dodatno mleven da bi se smanjila veličina čestica i da bi se podstakla reakcija zaostalih neprereagovanih oksida. Prah su sinterovali 12 sati na temperaturi od 1200 °C. Dielektrično ponašanje uzoraka objasnili su razmenom elektrona između Fe³⁺ jona i Fe²⁺ jona. Uočili su pik

na zavisnosti dielektrične konstante što ukazuje na temperaturu magnetne tranzicije kod ferita, Kiri temperaturu, koja opada sa povećanjem koncentracije cinka.

Y. Liu i koautori [48] su za kalcinaciju praha $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, dobijenog reakcijom u čvrstom stanju, koristili mikrotalasno sinterovanje koje je trajalo samo 30 minuta, čime je znatno smanjeno vreme reakcije u odnosu na klasične mehanohemijske reakcije i dolazi do uniformne nukleacije praha. Dobili su znatno povećane vrednosti magnetizacije saturacije, tako da ova tehnika sinteze može biti primenjena za sintezu veoma kvalitetnih feritnih prahova za industrijsku primenu.

4. Ostale metode

Q. Wan i X. Qu su napravili magnetno mek spinelni ferit, $NiFe_2O_4$ i $ZnFe_2O_4$, elektrohemijском metodom sa veoma niskim koercitivnim poljem i relativno velikom magnetizacijom zasićenja, oko 72 emu/g.

Metoda auto-sagorevanja ili SHS postupak (Self Propagating High Temperature Synthesis) je jedna nova, perspektivna metoda koja se počela primenjivati u Rusiji početkom 70-ih godina 20 veka. Sve veći broj naučnika bira ovu metodu sinteze jer je ona brza, efikasna i ekonomična metoda. Do 2002. sintetizovano je preko 500 jedinjenja metodom auto-sagorevanja [49]. Tokom ovih sinteza dolazi do razvijanja visokih temperatura od 500 – 3000 °C, pa je pogodna za sintezu prahova jer se može izostaviti faza kalcinacije praha, pošto se razvijaju dovoljno visoke temperature da bi se uklonila organska faza iz sistema.

Metodom auto-sagorevanja se dobijaju nanočestice prahova sa velikom specifičnom površinom i visokim nivoom čistoće, pa se dosta koristi za sintezu keramičkih i kompozitnih materijala.

Metoda auto-sagorevanja zahteva produženo zagrevanje na visokim temperaturama tokom sinteze, što može uticati da neki od konstituenata ispari čime dolazi do promene stehiometrije jedinjenja [50]. Takođe, mlevenjem mogu da se unesu nečistoće u materijal što takođe može uticati na promenu u stehiometriji [20]. Prednosti ove metode između ostalog su i male uniformne veličine čestica kao i kontrolisani oblici čestica.

Auto-sagorevanje iz čvrste (1) i auto-sagorevanje iz tečne faze (2) su dva osnovna tipa auto-sagorevanja.

(1) Auto-sagorevanje iz čvrste faze započinje presovanjem uzoraka u cilindre iz početne smeše spršenih prahova. Kada se takvom cilindru dovede jak izvor toplote (električni luk, laser, hemijska peć) dolazi do započinjanja hemijske reakcije između polaznih jedinjenja. Kada se jednom inicira auto-sagorevanje ono se razvija duž duže ose cilindra, bez daljeg dovođenja toplote. Zona sagorevanja je u tečnom stanju. Postoji i simultano sagorevanje, gde se uzorak zagreva do određene temperature, a reakcija se odigrava istovremeno kroz celu reakcionu smešu. Mana ovog načina auto-sagorevanja je to što je teško dobiti nanomaterijal, jer se koriste neheterogeni reaktanti, veličine čestica od 10-100 μm . Obično se nakon sinteze vrši i intenzivno mlevenje ili mehanička aktivacija. Veoma značajan nedostatak sinteze auto-sagorevanjem je otežano ili čak onemogućeno dostizanje visoke gustine proizvoda zbog velike poroznosti [51].

(2) Auto-sagorevanje iz tečne faze je tehnika koja se primenjuje za sintezu savremenih keramičkih materijala, katalizatora, kompozita, baterija, solarnih ćelija [52]. Obično se uvodi još neko jedinjenje u reakcionu smešu, pošto egzotermnost reakcija polaznih jedinjenja nije dovoljno velika da bi se reakcija izvela do kraja. Sagorevanje je najčešće postepeno, bez plamena. Dobijeni prah se podvrgava kalcinaciji zbog uklanjanja organskih materijala. Prednost u odnosu na metodu (1) je u znatno većoj homogenosti proizvoda, ali i u jednostavnosti postupka. Početna energija se obično dovodi, a kao izvori energije se koriste volframova lampa, razne pećnice. Reakcija obično nije burna, a samo u slučaju kad su gorivo i oksidant blisko pomešani može doći do egzotermne hemijske reakcije u kojoj se stvara velika količina toplote. Prednost ove metode je i u tome što se toplota koja se oslobađa u toku reakcije ravnomerno raspoređuje u svakoj tački unutar reakcione smeše, pa ne dolazi do stvaranja defekata i dobijaju se jedinjenja uniformne strukture.

Kod ove tehnike sinteze mora se voditi računa i o prirodi i količini goriva, kao i o pH vrednosti polaznog rastvora. Kada dođe do paljenja, dolazi do formiranja vrućih tački u kojima dolazi do obrazovanja delimično sinterovanih nanočestica. Oslobođanje gasova u toku sagorevanja odvodi višak toplote i onemogućava lokalno sinterovanje, a takođe ograničava i kontakt između čestica, pa se dobija proizvod reakcije velike specifične površine. Gorivo ima dvostruku ulogu. Služi kao izvor C i H koji sagorevanjem formiraju CO_2 i H_2O , kao i za formiranje kompleksa sa metalnim jonima koji omogućavaju homogeno mešanje katjona u rastvoru [53]. Goriva koja se najčešće koriste su limunska kiselina, glicin, urea, saharoza i karbohidrazid. Amino grupe ovih jedinjenja formiraju, reagujući sa nitratima, eksplozivni

amonijum-nitrat koji inicira dalju reakciju. Ako u gorivu nije prisutna amino grupa onda se u sistem moraju uvesti amonijum joni u obliku rastvora amonijaka. Kompleksna goriva favorizuju stvaranje nanočestica.

Prednosti ovog načina sinteze u odnosu na druge su: 1. Doprinosi homogenoj raspodeli jona u reakcionoj smeši, 2. U odnosu na konvencionalne metode, gde postoji mogućnost uvođenja nečistoća gvožđa tokom mlevenja koje mogu uticati na magnetna svojstva, dolazi do veoma male kontaminacije materijala, jer nije potrebno mlevenje, 3. Jednostavan metod koji dovodi do značajne uštede vremena reakcije kao i uštede u potrošnji energije, 4. Minimalno zagađenje životne sredine i visoko produktivan metod [27].

H. Jamadar i koautori [35] uspeali su da sintetizuju, metodom auto-sagorevanja, $Ni_{0.6-x}Zn_xCu_{0.4}Fe_2O_4$. Koristili su nitrata nikla, cinka, bakra i gvožđa kao polazne supstance za ovu sintezu. Rastvorili su nitrata u destilovanoj vodi i u njih dodali 10% vodeni rastvor PVA (polivinil alkohol) i vodeni rastvor saharoze. Ceo rastvor je zagrejan na oko 80 °C. Dobijeni viskozni gel je zagrevan dok reakcija auto-sagorevanja nije otpočela na oko 200 °C. Dobijeni prah je kalcinisan 6 sati na 600 °C, ima kubnu spinelnu strukturu, i uniformnu strukturu zrna sa malim stepenom aglomeracije.

Na sličan način A. Salunkhe i drugi [54] su sintetizovali kobalt ferit. Koristili su $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, dok su kao gorivo koristili glicin (CH_2NH_2COOH). Ova reakcija je bila veoma brza, odigrala se na 200 °C za 15 min. Varirali su odnos glicina prema nitratima i ustanovili su da sa povećanjem odnosa G/N količina gasova u proizvodu raste pa dolazi do formiranja porozne i paperjaste strukture.

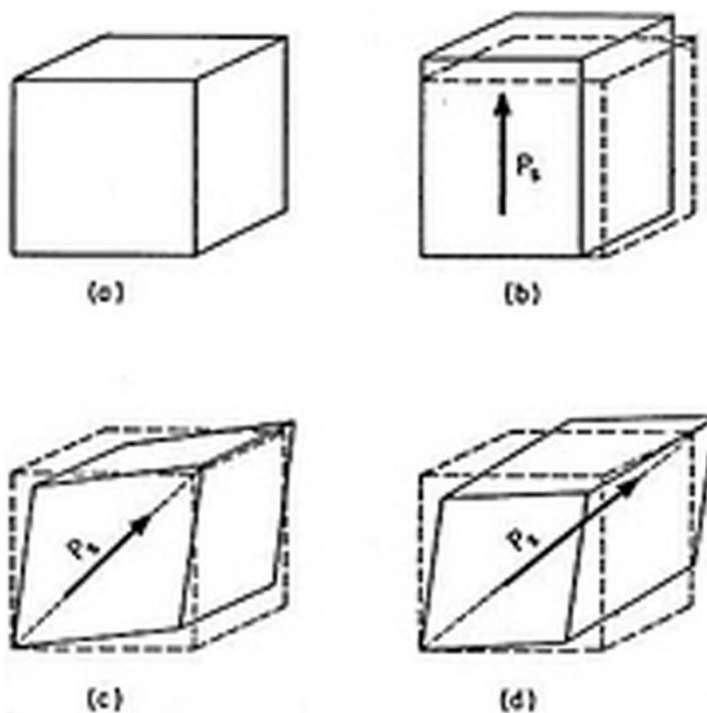
M. Atif i drugi sintetizovali su $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ iz nitrata gvožđa, cinka i nikla, a kao gorivo su koristili limunsku kiselinu. Molarni odnos između metalnih jona i limunske kiseline je bio 1:1. Reakcija se odigrala na oko 200 °C. Dobijeni prah je sinterovan u dve faze, prvo na 500 °C 3 sata, a onda na 1200 °C 12 sati. Uočili su da materijal pokazuje bolja magnetna svojstva do koncentracije cinka od $x=0.4$, a onda sa daljim povećanjem udela cinka magnetizacija saturacije je opadala zbog slabljenja A-B interakcija, A (tetraedralna), B (oktaedralna mesta) [55].

1.5. Barijum titanat

Barijum titanat je jedan od važnijih feroelektričnih materijala koji pripada velikoj grupi perovskitnih jedinjenja. Predmet je intenzivnog proučavanja već više od 70 godina. Istraživanja ovog materijala su započeli R. Waigner i E. Solomon 1942, [56], a ranim istraživanjima BaTiO₃ bavili su se i B. Wul i J. Goldman 1945. [57], koji su pokazali postojanje feroelektričnog odziva u keramici barijum titanata. Prvi detaljniji opis kristalne strukture barijum titanata predložio je H. Megaw (1945), što je uskoro i potvrđeno radom drugih autora S. Miyake i R. Ueda [58], 1946. Fenomen pojave spontane polarizacije u ovom materijalu rezultuje specifičnim dielektričnim i feroelektričnim svojstvima koja mu omogućavaju široku primenu u elektronici.

1.5.1. Struktura barijum titanata

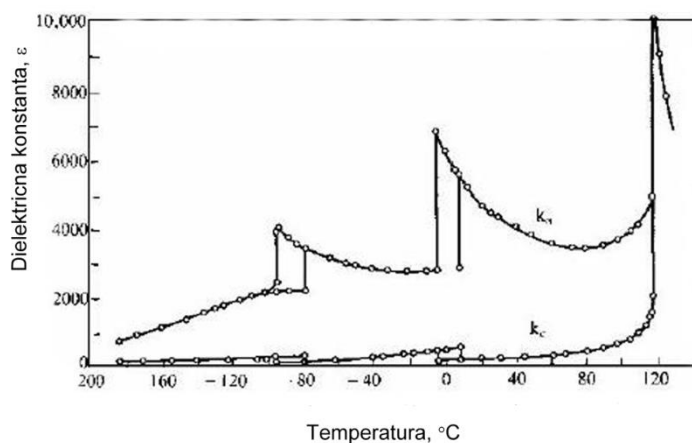
Barijum titanat ima perovskitnu strukturu, formule ABO₃. Cela ova grupa jedinjenja je nazvana po mineralu perovskitu, CaTiO₃, a njihova kristalna struktura je kubna. Manji katjon B, koji može biti B³⁺, B⁴⁺ i B⁵⁺, nalazi se u središtu kocke, dok se veći katjon A (A⁺, A²⁺, A³⁺) nalazi u uglovima kocke [59, 60]. Kiseonik se nalazi u centru strana kocke. Iznad 120 °C je zastupljena kubna struktura, a ispod te temperature postoji tetragonalna struktura do 5 °C, gde barijum titanat prelazi u ortorombičnu strukturu, sve do -90 °C, gde prelazi u romboedarsku (Slika 1.10.). U blizini Kiri temperature svojstva materijala uključujući dielektrična, elastična i optička postaju anomalna. Iznad Kiri temperature kristalna struktura je centralno simetrična sa nasumičnim centrima negativnog i pozitivnog naelektrisanja tako da dipoli nisu prisutni u materijalu i pokazuje paraelektrično ponašanje. Ispod Kiri temperature kristali poseduju tetragonalnu simetriju gde negativni i pozitivni centri naelektrisanja nisu nasumično raspoređeni [61].



Slika 1.10. Jedinične ćelije četiri strukture barijum titanata a) kubna, b) tetragonalna, c) ortorombična, d) romboedarska.

1.5.2. Dielektrična svojstva barijum titanata

Barijum titanat ima visoku vrednost dielektrične konstante, a poseduje i male dielektrične gubitke pa je našao primenu kao materijal za keramičke kondenzatore. Velika polarizabilnost dovodi do pojave spontane polarizacije kada se joni titana pomeraju iz svojih položaja i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja. Spontana polarizacija kod barijum titanata se može javiti duž nekoliko osa. Na vrednost dielektrične konstante mogu da utiču gustina uzorka, veličina zrna, prisustvo nečistoća u materijalu. Takođe, na dielektričnu konstantu utiče i temperatura, vrsta i udeo dopanata. Istraživanjima je utvrđeno da vrednost dielektrične konstante raste sa smanjenjem veličine zrna, ali samo do određene vrednosti veličine zrna, nakon čega počinje ponovo da opada. Na slici 1.11. prikazana je temperaturna zavisnost dielektrične konstante na kojoj se mogu uočiti fazni prelazi iz paraelektrične kubne faze u tetragonalnu, ortorombičnu i romboedarsku fazu (opisan u delu 1.5.1.).



Slika 1.11. Relativna permitivnost u funkciji temperature

1.5.3. Metode dobijanja praha barijum titanata

Metode sinteze barijum titanata su raznovrsne i dostupne u literaturi. Najčešće korišćene su mehanohemijaska sinteza, postupak sinteze u čvrstom stanju, sol-gel metoda, hidrotermalna sinteza.

S. Ohara i koautori [62] sintetizovali su barijum titanat na relativno jednostavan način, mehanohemijaskim postupkom, koristeći barijum karbonat i titanijum dioksid kao polazne supstance. Oni nisu koristili klasičnu aparaturu za mlevenje pomoću kuglica, već posudu sa rotorom koji se nalazi unutar komore i pritiska čestice praha uz zid komore, tako da se prah ujedno usitnjava i homogenizuje [63]. Dobili su čestice praha barijum titanata od nekoliko desetina nanometara i smatraju da ovaj prah može da bude korišćen za MLCCs (višeslojni keramički kondenzatori).

Sinteza u čvrstom rastvoru (solid-state) je tradicionalni način sinteze barijum titanata. T. Kozava i ostali [64] su sintetizovali barijum titanat mešanjem prahova barijum karbonata i titanijum dioksida u nerđajućem kugličnom mlinu 6 sati. Prach je kalcinisan na temperaturama između 650 – 1000 °C, od 30 min do 12 sati, u atmosferi vazduha, kao i u atmosferi vodene pare. Ustanovili su da se sintezom u atmosferi vodene pare dobijaju prahovi koji se kalcinišu na nižim

temperaturama, a veličine čestica su približno iste ili manje u odnosu na prahove koji su dobijeni u atmosferi vazduha.

Sol-gel metoda je takođe često korišćena metoda koja služi da dobijanje oksidnih stakala i keramike i može se podeliti u tri stupnja:

1. parcijalna hidroliza hemijskih prekursora u obliku sola
2. formiranje gela koji daljim sušenjem i pirolizom daju amorfni oksid
3. faza kristalizacije (dodatna hidroliza da bi se omogućilo stvaranje trodimenzionalne strukture reakcijama polimerizacije i poprečnog povezivanja). M. Mohamadi i koautori [65] sintetizovali su barijum stroncijum titanat polazeći od titanijum tetraizopropoksida, stroncijum hlorida i barijum hlorida. Hlorovodonična kiselina je korišćena kao katalizator za peptizaciju. Prvo su napravili sol titanijum dioksida koji su pomešali sa rastvorom koji je dobijen mešanjem stroncijum hlorida, barijum hlorida i HPC-a (hidroksi –propil celuloze) koji su prethodno rastvorili u destilovanoj vodi. Dobijeni sol je stabilan i ne gelira tokom pravljenja. Prah barijum stroncijum titanata je pripremljen sušenjem gela na sobnoj temperaturi 72 sata i onda su zagrevani na različitim temperaturama od 300, 400, 500, 600, 800, 1000 °C.

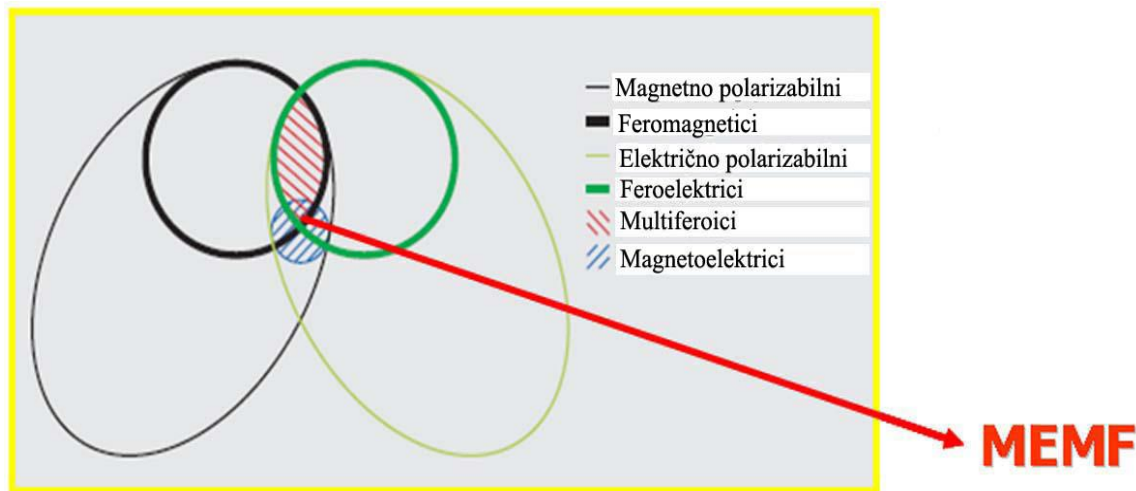
Hidrotermalna sinteza je metod u kom se kombinovanjem efekata rastvarača, temperature i pritiska u ravnotežnoj jonskoj reakciji može dobiti čist prah barijum titanata. W. Cai i koautori [66] su u hidrotermalnom autoklavu pomešali rastvore barijum nitrata, kalijum hidroksida, Ti(O-Bu) i oleinske kiseline. Dobijeni rastvor je dalje zagrevan 16 sati na 135 °C. Čestice su odvojene od rastvora centrifugiranjem. Dobijene su kubne čestice, veoma male veličine od 5-15 nm što je dalo veliku mogućnost primene za visokoenergetske nanokompozitne kondenzatore.

1.6. Multiferoici

Multiferoični materijali predstavljaju materijale koji sadrže barem dva od tri feroična svojstva (feroelektrična, feromagnetna ili feroelastična) [67-70].

Postoje dva tipa multiferoika: jednofazni multiferoici gde jedan materijal poseduje u isto vreme i feroelektrična, feromagnetna ili feroelastična svojstva (makar dva od tri) i kompoziti koji se sastoje od dve različite faze gde svaka ima neko od feroičnih svojstava. O njima će biti više reči u poglavljima 1.6.1. i 1.6.2.

Na slici 1.12. crvenim su šrafirani materijali multiferoici, a plavim magnetoelektrični materijali nastali magnetoelektričnim uparivanjem.



Slika 1.12. Prikaz preseka svojstava pojedinih vrsta materijala

Svojstva multiferoika zavise od magnetnih svojstava i električnih svojstava koja sadrže materijali koji su sastavni deo tog multiferoika. Veliki broj publikacija o multiferoicima, govori u prilog činjenici da je njihova primena veoma široka i u konstantnoj ekspanziji. I pored velikog broja publikacija koje su fokusirane kako na jednofazne multiferoike tako i na kompozitne multiferoike, i dalje ostaje široka oblast istraživanja na polju sinteze, u cilju dobijanja multiferoika bez prisustva sekundarnih faza, na polju poboljšanja feroelektričnih, feromagnetnih i elektromagnetnih svojstava. Pored toga što multiferoici moraju da poseduju pojedinačne feromagnetne i feroelektrične faze, postoje i tri parametra koji moraju da se ispune da bi materijal bio multiferoik [71]:

1. Faktor simetrije

Kod feromagnetika magnetni moment m prostornom inverzijom ne pravi promenu, ali vremenski povratne promene uključuju i njegovo m . Kod feroelektrika dipolni moment p , koji može biti predstavljen kao pozitivno naelektrisan tačka koja se nalazi unutar kristalografske jedinične ćelije koja nema naelektrisanje, nema vremensku zavisnost, ali postoji prostorna inverzija dipolnog momenta. Kod multiferoika ne postoji nikakva simetrija (Slika 1.13.).

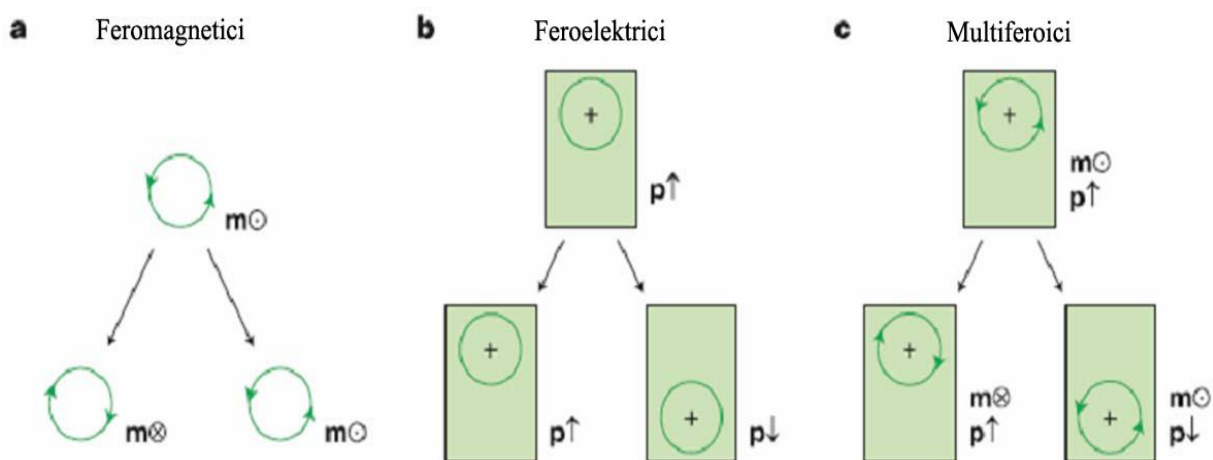
2. Elektromagnetna svojstva

Materijal da bi bio multiferoiik mora posedovati i magnetna i električna svojstva, a koje će svojstvo biti izraženije zavisi od njihove primene.

3. Hemijski faktor

Mnogi perovskitni feroelektrični materijali poseduju formalno naelektrisanje koje odgovara elektronskoj d- konfiguraciji (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} ...).

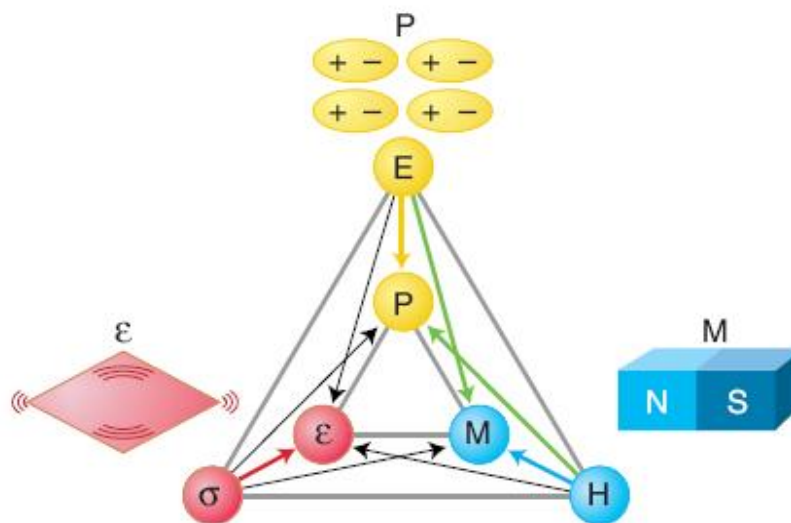
Mn^{3+} , Ti^{3+} stvaraju lokalizovane magnetne momente- magnetno uređeni feri-, fero-, ili antiferomagnetici.



Slika 1.13. Vremenski povratna i prostorno inverzna simetrija kod multiferoika.

Magnetoelektrični efekat (ME efekat) se javlja u materijalima u kojima spoljašnje električno polje može indukovati magnetni moment i spoljašnje magnetno polje može indukovati električnu polarizaciju. Ovaj efekat predstavlja uticaj spoljašnjeg magnetnog i električnog polja na fizička svojstva kristala. Elektronsko stanje kristala je promenjeno primenom spoljašnjeg električnog polja, a ta promena se detektuje u promeni ukupnog magnetnog momenta [72].

U feroidnim materijalima električna polarizacija P, magnetizacija M, ili deformacija spontano daju feromagnetno, feroelektrično ili feroelastično ponašanje (Slika 1.14.). U magnetoelektričnim multiferoidima, magnetno polje može da kontroliše polarizaciju, ili da električno polje kontroliše magnetizaciju.

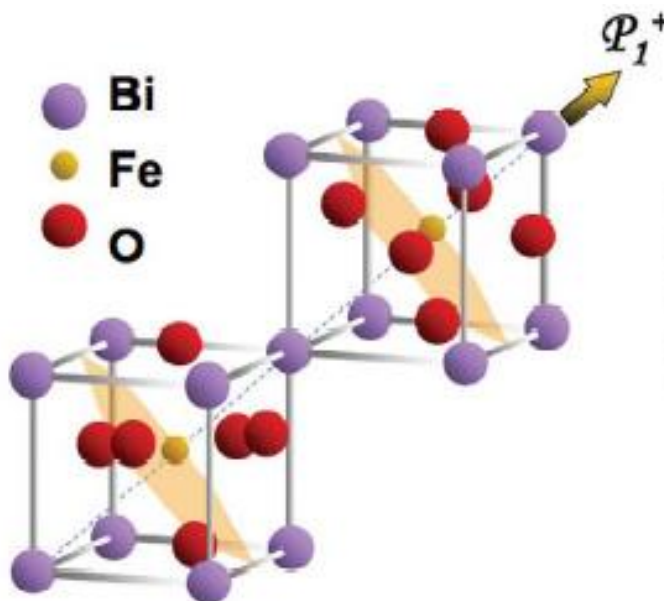
Slika 1.14. Međusobni uticaj H , M , P , E

1.6.1. Jednofazni multiferoici, Bi i Pb perovskiti

Postoje mnogobrojni magnetni materijali sa kojima se mogu kombinovati materijali koji poseduju električna svojstva, kao što je BaTiO_3 (BT), $(\text{PbZr})\text{TiO}_3$ (PZT). Prvi pokušaj da se naprave multiferoični materijali je bio upravo na ovoj klasi jedinjenja. Došlo se do zaključka da se magnetizam i feroelektričnost isključuju u perovskitima. Retki su slučajevi gde postoji jednofazni multiferoik, koji poseduje i električna i magnetna svojstva.

Materijali koji istovremeno pokazuju i feroelektrična i feromagnetna svojstva, nazivaju se jednofazni multiferoici. Primeri takvih jedinjenja su BiFeO_3 (BF) i PbFeO_3 . BF pokazuje spontanu polarizaciju duž jedne od osam pseudo-kubnih [111] osa sa Kirijevom temperaturom od $830\text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 1.15. prikazana je simetrična romboedrična perovskitna struktura. Poznato je da Bi^{3+} ima takozvane usamljene parove valentnih elektrona koji mogu učestvovati u hemijskim vezama preko sp^2 ili sp^3 hibridizovanih stanja. To daje veliku polarizabilnost jonima. Partikularna orijentacija ovih usamljenih parova može dovesti do stvaranja lokalnih dipola, što dovodi do feroelektričnog ili antiferoelektričnog ponašanja. Bizmut ferit ima povišenu električnu provodnost i veliku vrednost koercitivnog polja, pa dolazi do teškoća pri merenju karakterističnih veličina feroelektrične histerezisne petlje. Često se dobija dvostruka histerezisna petlja kod bizmut ferita koja je karakteristična za tvrde feroelektrike. BF je i antiferomagnetik G-

tipa, sa visokom Nilovom temperaturom od 370 °C. Značajno svojstvo koje poseduje BF je i piezoelektričnost. Prednost BF piezoelektrika u poređenju sa ostalim piezoelektricima je mala toksičnost i veoma visoka Kirijeva temperatura.



Slika 1.15. Šematski prikaz kristalne strukture BiFeO_3 , feroelektrične polarizacije i ravni u kojima je prisutan antiferomagnetizam (osenčeni deo)

1.6.2. Kompoziti- dvofazni multiferoici

Feroelektrični-feromagnetni kompoziti, kao dvofazni multiferoični materijali, nisu poželjni samo za fundamentalna istraživanja magneto-električnog efekta, već i za primenu za različite električne uređaje [73]. Najviše istraživani kompozitni sistemi su CoFe_2O_4 (CF) ili NiFe_2O_4 (NF) sa PZT, BT ili BaSrTiO_3 (BST) [74]. Među njima, sistemi $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ (feromagnetik) / BaTiO_3 (feroelektrik/piezoelektrik) su pogodni za dalja istraživanja zahvaljujući visokoj električnoj otpornosti, hemijskoj stabilnosti i odličnim elektromagnetnim svojstvima Ni-Zn sistema, kao i visokoj permitivnosti, niskim dielektričnim gubicima BaTiO_3 . Neki tipovi multiferoika zahtevaju specifične uslove sinteze, pa shodno tome zahtevaju metode za sintezu obe faze, i feroelektrične i feromagnetne. Materijal poseduje magnetoelektrični efekat kada

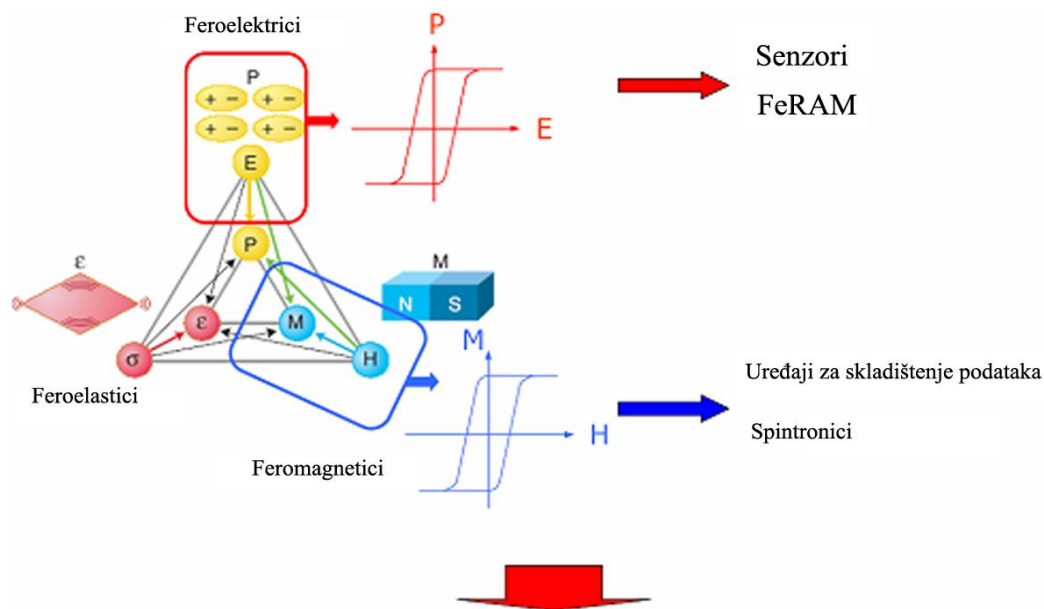
postoji mogućnost indukcije magnetizacije pod dejstvom električnog polja ili polarizacije pod dejstvom magnetnog polja. Ovaj efekat se javlja u kompozitima sastavljenim od feroelektrika i feromagnetika, gde dolazi do mehaničkog povezivanja svojstava, i to je svojstvo finalnog proizvoda, a ne pojedinačnih komponenta kompozita.

1.6.3. Primena feromagnetnih - feroelektričnih materijala

Elektrokeramički materijali pokazuju ponašanja koja se mogu primeniti u elektronici i optici. Veliki deo primene ovih materijala zasnovan je na njihovom feroelektričnom karakteru, kao i na njihovim dielektričnim, piezoelektričnim (transformatori, mikrofoni, starteri, ultrasonični motori), piroelektričnim (daljinski sistemi za kontrolu, infrared kamere, noćno osmatranje), elektrooptičkim svojstvima [75].

Multiferoični materijali koji pokazuju feroelektrična i feromagnetna svojstva su interesantni zbog njihove primene za uređaje za skladištenje informacija, senzore, spinske uređaje, magnetne sonde, termistore, transduktore. Porast interesovanja za multiferoike počinje od 2001-2003. Uprkos lošoj podudarnosti feromagnetizma i feroelektričnosti, poznati su mnogi sistemi koji poseduju ova svojstva a mnogi će verovatno biti istraženi u skorijoj budućnosti [76, 77].

Jasna je situacija koja se sreće kod materijala koji sadrže strukturno odvojene jedinice, često necentrosimetrične, koji daju jak dielektrični odgovor i eventualno feroelektrični, a negde drugde pojedinačno sadrže magnetne jone. Ovi materijali pokazuju zanimljiva svojstva, posebno optička. Druga veoma poznata klasa jedinjenja, koja je jedna od prvih multiferoika, jesu boraciti. Prvi otkriveni multiferoični materijal je bio nikel-jod-boracit, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, koji je piezoelektrik paramagnetik iznad 120 K, piezoelektrik- antiferomagnetik od 64 K do 120 K, i feroelektrik-slab feromagnetik ispod 64 K. Istraživanja na ovom polju su vršena i u Rusiji. Zamenjeni su B katjoni u feroelektričnom perovskitu sa magnetnim d^n katjonima (sa delimično popunjenim d-orbitalama) (Slika 1.16.). Prvi feromagnetni / feroelektrični materijal je imao formulu: $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$.



Slika 1.16. Primena feromagnetnih i feroelektričnih materijala

Multiferoični materijali imaju široku oblast primene za memorije nasumičnog pristupa - memorije kod kojih je moguće pristupiti kompjuterskim podacima po bilo kom redosledu, za razne senzore, za mikrotalasne uređaje, pretvarače, magnetne sonde, u spintronik tehnologijama, senzorska masa za izradu čitača diskova (Slika 1.17.).

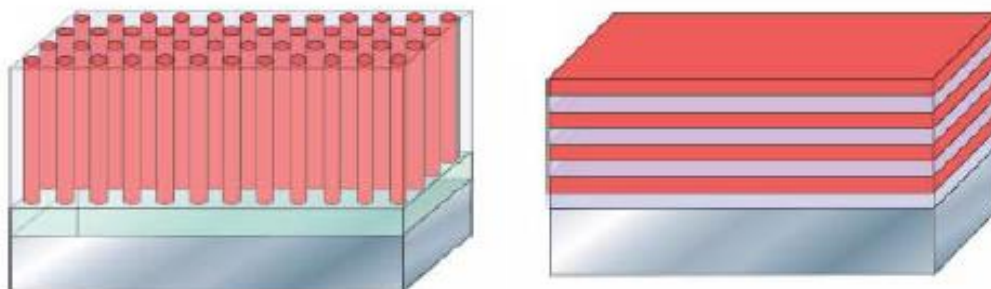


Slika 1.17. ME senzorska masa za izradu čitača diskova (glave čitača)

1.6.4. Magnetoelektrični materijali

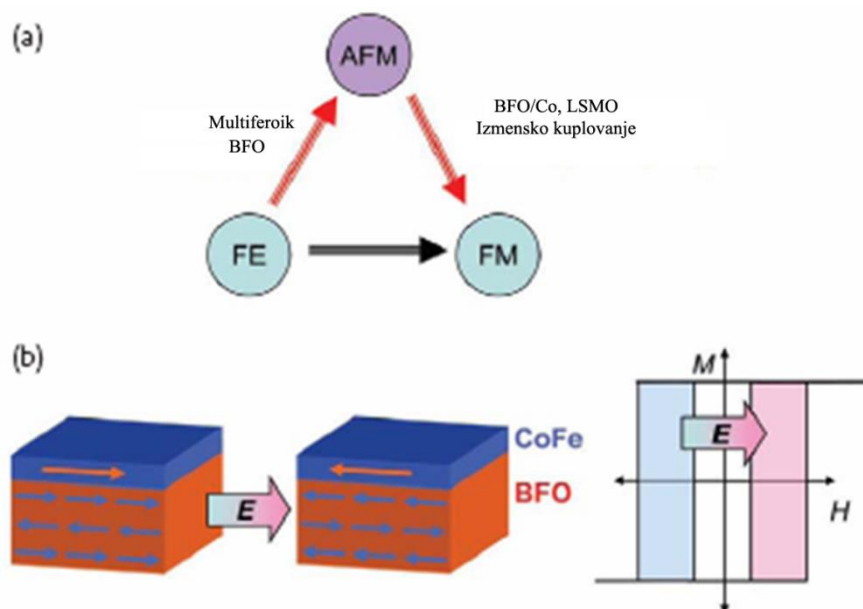
Termin magnetoelektrični materijali se koristi za široko polje materijala koji poseduju magnetno uređenje, spontanu električnu polarizaciju, i/ili feroelastičnost. Ova svojstva poseduju brojni materijali, a ispitivanja se vrše još od 1960 godine [78-80]. Prirodni magnetoelektrični materijali su retki. Postoje veštački magnetoelektrični materijali kombinovani sa različitim feroičnim svojstvima- feromagnetnim, feroelektričnim.

$\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{PbZrTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{PbZrTiO}_3 - \text{NiZnFe}_2\text{O}_4$, predstavljaju primere kompozita, gde su u kompozitu zastupljene i feromagnetna i feroelektrična svojstva. U multiferoičnim kompozitima mogu se kombinovati različita svojstva feroelektričnih i feromagnetnih komponenti sa piezoefektom i magnetostriktivnim svojstvima. Magnetoelektrični efekat ne poseduje nijedno od jedinjenja koja ulaze u sastav magnetoelektričnog materijala ali ga poseduje dobijeni multiferoični materijal. Na slici 1.18. su prikazane moguće ideje za dobijanje kompozitnih multiferoika gde se u slojevitim / jednodimenzionim strukturama, postižu veće površine kontakta i veći magnetoelektrični koeficijent.



Slika 1.18. Različiti pristupi za dvofazne magnetoelektrične materijale

Na slici 1.19. je šematski prikazana metoda električne kontrole magnetizma. Pod a) je prikazana povezanost između feroelektrizma (FE), antiferomagnetizma (AFM) i feromagnetizma (FM), a pod b) je prikazana upotreba multiferoičnog BFO filma za kontrolu feromagnetizma u CoFe izmensko- kuplovanim interakcijama.



Slika 1.19. Šema električne kontrole magnetizma

Iako su istraživanja kompozitnih materijala započela još 1950-ih malo ih je dobijeno danas, tek u poslednjih 10 godina raste interesovanje za multiferoike [81]. U mnogim slučajevima je efekat kuplovanja magnetoelektričnih svojstva slabo izražen, a značajan je samo na određenim temperaturama [82, 83]. Poznato je da perovskiti i spinelni feriti imaju kompatibilnu strukturu i to omogućuje kombinovanje feroelektričnih perovskita sa magnetnim spinelima [84, 85].

1.7. Proces dobijanja keramike

Faza koja sledi posle dobijanja prahova i njihove kalcinacije je proces dobijanja keramike. Presovanjem keramičkih prahova dobijaju se uzorci koji imaju oblik tableta i torusa različitih prečnika, debljina i gustine.

Često u procesu dobijanja prahova mogu nastati i mekši aglomerati koji se primenom pritiska mogu delimično razbiti, pri čemu dolazi do bolje preraspodele čestica u gušćem pakovanju. Promenom pritiska presovanja može se uticati na zapreminu, veličinu pora, a samim tim i na gustinu ispresovanog uzorka tj. zelenu gustinu. Na oblik, veličinu i raspodelu veličine pora veliki uticaj imaju veličina čestica, njihova morfologija i stepen aglomeracije praha [86].

Prahovi sa velikim polaznim česticama daju u ispresovanom uzorku velike pore, što usporava proces zgušnjavanja uzoraka tokom sinterovanja pa takvom uzorku trebaju više temperature sinterovanja. Zaostale pore negativno utiču na elastična svojstva, čvrstoću, vrednost modula na savijanje keramičkih materijala.

Sinterovanje u cilju dobijanja keramike je važan korak i znatno utiče na svojstva i mikrostrukturu dobijenog materijala. Na proces sinterovanja jako utiču pravac i brzina difuzionog procesa. Ona je određena termodinamikom procesa i kinetičkim karakteristikama sistema, u koje spadaju koeficijent difuzije i mehanizmi prenosa mase.

Proces sinterovanja se obično sastoji iz tri dela [87]. Prva, inicijalna faza sinterovanja, je obično određena procesom približavanja i dodirivanja pojedinačnih čestica. U toj fazi dolazi do plastične deformacije kao i do difuzije kroz granicu, dok je doprinos difuzije kroz zapreminu zanemarljiv [88]. Dolazi do stvaranja vratova između čestica ali i do neznatnog povećanja gustine.

U drugoj fazi sinterovanja kinetika sistema pora je kontrolisana masenim transportom iz granice zrna do pora. Prostor između čestica se deformiše, pri čemu nastaje sistem povezanih kanala pora. Dolazi do skupljanja otvorenih pora, što dovodi do najvećeg povećanja gustine.

U toku treće faze sinterovanja dolazi do rasta zrna. U toj fazi dolazi i do zatvaranja pora, pri gustinama oko 90 % od teorijske. Densifikacija uzoraka sa manjim porama je brža, jer je difuzioni put kraći između pore i granice zrna pošto manje pore imaju krivine manjeg radijusa. Difuzioni put zavisi i od mesta gde se pora nalazi. Ako je pora na granici zrna ona se može eliminisati iz uzorka i difuzijom duž granice zrna i zapreminskom difuzijom, dok se pore u unutrašnjosti zrna mogu eliminisati jedino zapreminskom difuzijom. Pora može da ostane vezana za granicu zrna i da se kreće sa njom tokom rasta zrna, ili da se jednostavno otkači od granice zrna i ostane zarobljena u unutrašnjosti zrna. Šta će se desiti zavisi od brzine kretanja granice zrna kao i od brzine kretanja pore. Veće pore se sporije kreću ali daju i veći otpor vučnoj sili granice zrna koja se kreće. Ako su zrna velika a pore male, postoji velika verovatnoća da će ostati vezane za granicu zrna, bez odvajanja, pošto su pore dovoljno pokretne da se kreću sa granicom zrna, a i pružaju manji otpor vučnoj sili granice zrna. Pore koje ostanu vezane na granici zrna imaju tendenciju da se koncentrišu na presecima granica zrna i aglomerišu u veće pore, što predstavlja suprotan proces densifikaciji, tj. skupljanju pora. Sporo se densifikuje keramika koja sadrži velike pore i za njih je potrebna viša temperatura sinterovanja, da bi se one

eliminise, nego za manje pore. Dakle, temperatura sinterovanja keramičkog tela određena je najvećim porama prisutnim u tom materijalu [89, 90]. Poru može da okružuje različit broj zrna. Ako poru okružuje veliki broj zrna pora ima konkavne strane i tendenciju da raste. Ako posmatramo trodimenziono, pora će biti stabilna ako je okružuje 12 zrna, ako je okružuje više od 12 zrna ona će rasti, a suprotno će se smanjivati, pod uslovom da je diedarski ugao 120° . Međutim ako se diedarski ugao smanjuje, i ako ih okružuje manji broj zrna pore će ipak biti stabilne. Za tetraedarski ugao od 80° , nestabilne će biti pore koje su okružene samo sa manje od 4 zrna.

Treba napomenuti da se greške koje se stvaraju tokom presovanja ne mogu ukloniti sinterovanjem. Ako se presuju jako aglomerisani prahovi, tokom presovanja nastaju interaglomeratne pore koje se ne mogu ukloniti putem sinterovanja. Takođe, problem predstavljaju i različita veličina čestica polaznog praha, zaostajanje organskog dela u uzorcima, neuniformna gustina u različitim oblastima ispresovanog uzorka, pa se različiti delovi skupljaju različitom brzinom, pa dolazi do difuzije između pora, a ne između pora i granice pora.

Svaki keramički materijal ima određeno toplotno širenje. O tome treba posebno voditi računa kad su u jednom materijalu kombinovana dva materijala koji imaju različite koeficijente širenja, kao što je slučaj kod kompozitnih materijala. U svrhu primene, ovi materijali mogu biti izloženi termičkom šoku, čestim periodima zagrevanja – hlađenja, što može dovesti do formiranja mikropukotina, koje dovode do promene u mehaničkim i toplotnim karakteristikama, a u nekim slučajevima čak i do loma.

2. Ekperimentalni deo

U okviru ekperimentalnih istraživanja izvedeno je dobijanje prahova čistog nikl cink ferita kao i dobijanje keramike nikl cink ferita sa najboljim magnetnim svojstvima, korigovanjem molarnog odnosa nikla i cinka u feritu. Sinteza čiste faze barijum titanata metodom autosagorevanja i dobijanje prahova kompozita procesom homogenizacije čistih faza nikl cink ferita i barijum titanata, od kojih bi se dobila keramika što veće gustine koja bitno utiče na električna svojstva materijala.

Ekperimentalni deo ovog rada bio je podeljen u nekoliko faza:

1. Prva faza

- sinteza praha nikl cink ferita metodom auto-sagorevanja prema formuli $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ $x= 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$
- sinteza praha barijum titanata metodom auto-sagorevanja
- karakterizacija prahova ferita i feroelektrika

2. Druga faza

- homogenizacija prahova u mlinu, u cilju dobijanja kompozita gde je odnos pojedinih faza bio fiksiran, prema formuli $0.5Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4 - 0.5BaTiO_3$ ($x= 0.3, 0.5, 0.7$)
- homogenizacija prahova u mlinu, u cilju dobijanja kompozita u kojima je maseni odnos između faza menjan korišćenjem formule $(x)Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4 - (1-x)BaTiO_3$ ($0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)

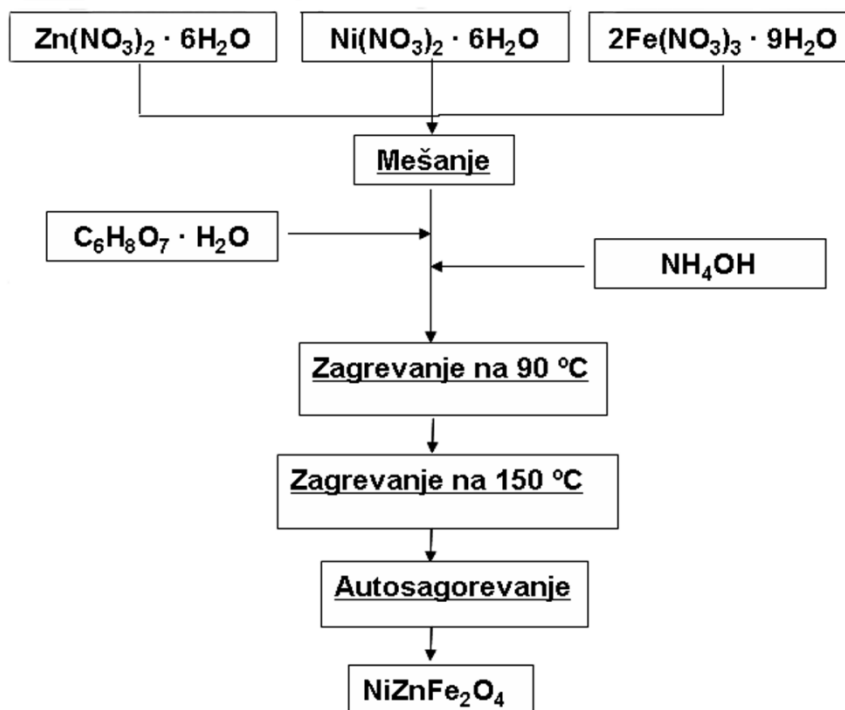
3. Treća faza

- oblikovanje prahova u obliku tableta jednoosnim presovanjem
- sinterovanje dobijenih uzoraka nikl cink ferita, barijum titanata i multiferoičnih kompozita.
- karakterizacija keramike nikl cink ferita, barijum titanata i multiferoičnih kompozita.

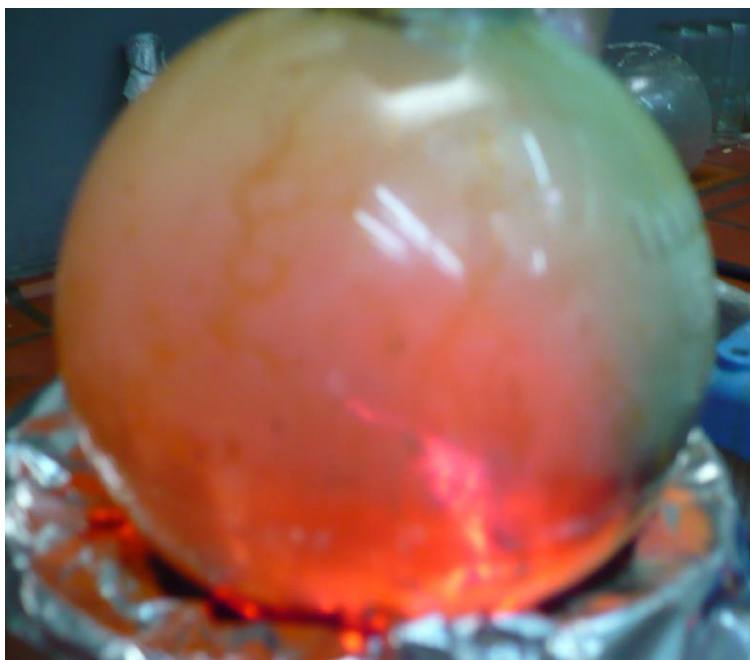
2.1. Sinteza i karakterizacija prahova ferita i barijum titanata

2.1.1. Sinteza prahova nikel ferita, cink ferita i nikel cink ferita

Prahovi nikel ferita (NF), cink ferita (ZF) i nikel cink ferita (NZF) u ovoj tezi sintetizovani su metodom auto-sagorevanja i kao polazne supstance korišćene su odgovarajuće količine nitrata nikla $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9985 %), cinka $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99 %) i gvožđa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98.0-101.0 %) koje su rastvorene u destilovanoj vodi u skladu sa odgovarajućim koeficijentima rastvorljivosti. Blok šema procesa sinteze praha NZF-a metodom auto-sagorevanja prikazana je na slici 2.1. Upotrebljena količina citratne kiseline $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 99.5-100.5 %) je određena tako da molski odnos metalnih jona prema citratnoj kiselinu bude 1:1. U balon se sipaju rastvori soli metala koji se mešaju, a zatim se u njih dodaje rastvor citratne kiseline uz konstantno mešanje. pH rastvora se podešava na vrednost 7 korišćenjem rastvora NH_4OH . Tokom rastvaranja kao i tokom reakcije balon je uronjen u uljano kupatilo, a temperatura ulja se podešava na 90 °C. Posle zagrevanja i mešanja od 3-4 h dobije se prekursor u obliku gela nakon čega se nastavlja sa zagrevanjem do oko 150 °C, u grejnoj kaloti. Sama reakcija auto-sagorevanja je veoma egzotermna reakcija i odigrava se relativno brzo (slika 2.2.). Kalcinisanje praha je vršeno na 1000 °C/1h sa brzinom zagrevanja od 2 °C/min, nakon čega je dobijen čist prah ferita.



Slika 2.1. Šema sinteze nikel cink ferita metodom autosagorevanja

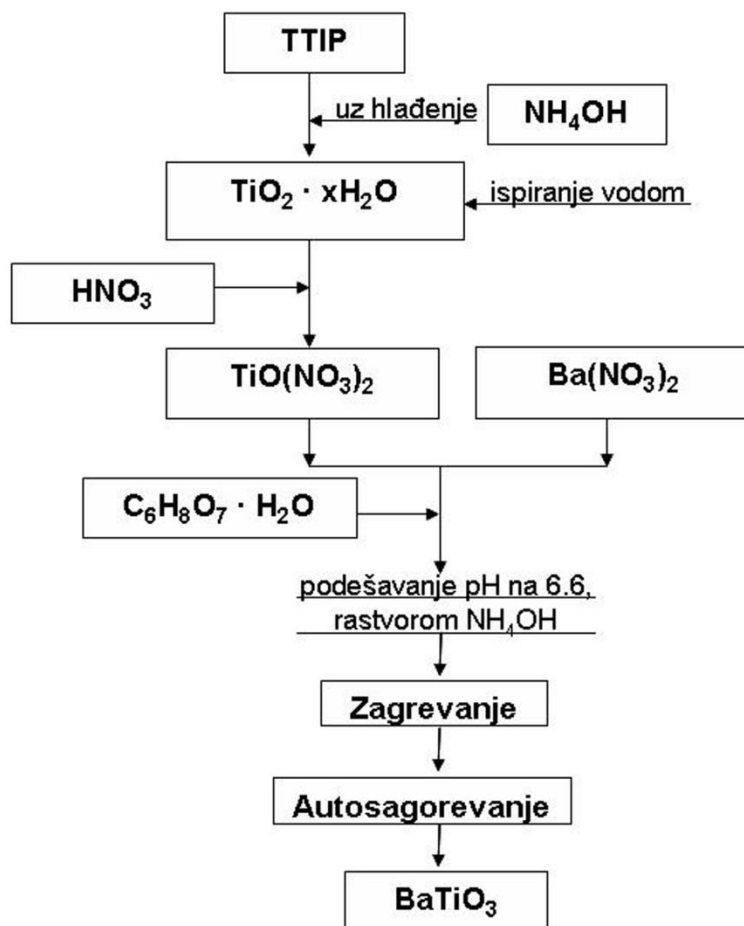


Slika 2.2. Primer reakcije autosagorevanja

2.1.2. Sinteza praha barijum titanata

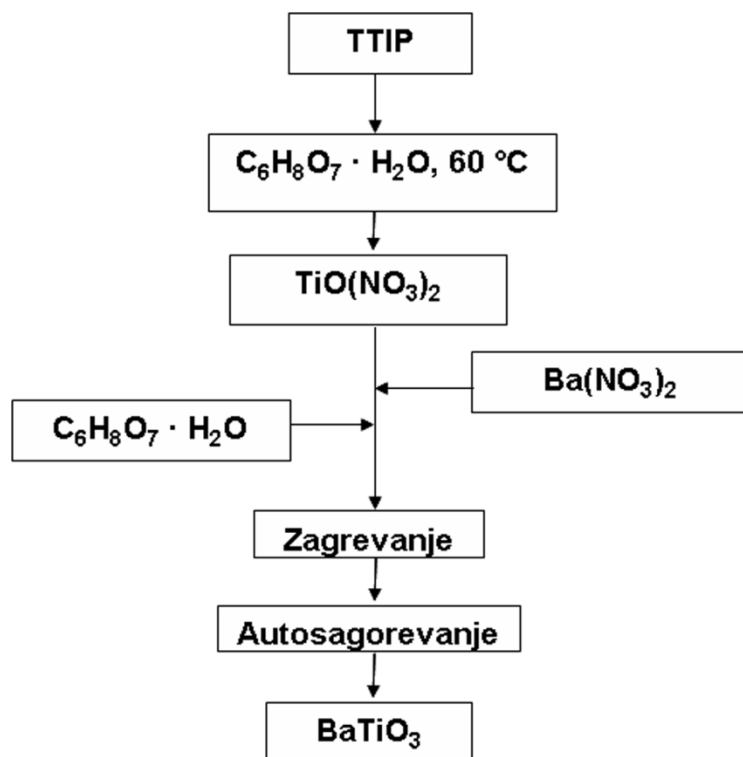
Sinteza praha barijum titanata vršena je metodom auto-sagorevanja. Primenjena su dva reakciona puta u cilju dobijanja čiste faze barijum titanata bez prisustva sekundarnih faza. Za prvi način, koji je prikazan na slici 2.3., kao polazne sirovine korišćeni su: titanijum tetra izopropoksid ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)(Alfa Aesar, 99.995 %), barijum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)(Hemos, 99%), amonijum hidroksid (NH_4OH)(Superlab), limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)(Carlo Erba, 99.5-100.5 %) i azotna kiselina (HNO_3)(Prolabo). U titanijum tetra izopropoksid (TTIP) se postepeno dodaje amonijum hidroksid, uz hlađenje u kristalizirci, do padanja taloga. Nakon toga se talog ispira vodom u bihnerovom levku na vakuum pumpi. Dobijeni talog se rastvara u 65% HNO_3 , a zatim se rastvor titanijum orto nitrata ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) pomeša sa rastvorom $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. pH se podesi na 6.6 dodatkom NH_4OH . Dalje se rastvor zagreva na 90 °C do geliranja, a onda se temperatura povećava na oko 120 °C do početka reakcije auto-sagorevanja.

Dobijeni prah je kalcinisan na 900 °C 2h, brzinom zagrevanja 5 °C po minutu. Prah je presovan pod pritiskom od 196 MPa, a presovane tablete su sinterovane 2 h na 1200 °C, brzinom zagrevanja 10 °C po minutu. Dobijeni prah je dalje korišćen za dobijanje kompozitnih materijala formule $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$)-BT.



Slika 2.3. Blok šema sinteze barijum titanata korišćenog za dobijanje kompozita formule $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$)-BT

Pošto prvim načinom sinteze nije dobijen potpuno čist barijum titanat primenjena je malo izmenjena metoda auto-sagorevanja. Blok šema ovog postupka prikazana je na slici 2.4. Za ovu sintezu korišćeni su tetratitanijum izopropoksid (TTIP), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, BaNO_3 i NH_4OH . Prvo je rastvor TTIP-a dodavan u rastvor zagrejjane limunske kiseline na $60\text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni rastvor titanijum orto nitrata ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) se pomeša sa rastvorom barijum nitrata i limunske kiseline. U ovoj sintezi limunska kiselina korišćena je i za prevođenje TTIP-a u titanijum orto nitrat i kao gorivo. Dobijeni prekursor barijum titanata kalcinisan na $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2h, brzinom zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C}$ po minutu. Dobijeni prah je dalje korišćen za dobijanje kompozitnih materijala formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BT}$ ($x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$).



Slika 2.4. Blok šema sinteze barijum titanata korišćenog za dobijanje kompozita formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BT}$ ($x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)

2.1.3. Karakterizacija prahova ferita i barijum titanata

Rendgensko-difrakciona analiza prahova vršena je na difraktometru "Philips" PW-1710 sa kobaltnom anodom ($\lambda = 0.179$ nm) za nikel cink feritne prahove i bakarnom anodom ($\lambda = 0.154$ nm) za barijum titanat i kompozitne prahove. Srednja veličina kristalita, D_{xrd} određena je pomoću Šererove jednačine:

$$D_{\text{xrd}} = 0.9 \lambda / B \cos\theta$$

gde je λ talasna dužina kobaltne katodne cevi (0.17889 nm), θ je ugao Bragove difrakcije i B je širina na poluduzini najintenzivnijeg pika, izražena u stepenima. Parametri rešetke izračunati su na osnovu dobijenih difraktograma korišćenjem "Lsucri" programa za numeričku obradu difraktograma.

Raspodela veličina čestica dobijenih kompozitnih prahova vršena je na uređaju tipa Microtrac Inc. 10.6.2., radi dobijanja informacija o vrsti raspodele čestica u kompozitu kao i veličini čestica u kompozitu.

FT-IR spektri nikl cink ferita, barijum titanata i kompozitnih prahova snimljeni su na Bruker Equinox-55 instrumentu.

Pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa model TESCAN SM 300 analizirana je morfologija dobijenih prahova. Uzorci su bili u obliku suspenzija praha u etanolu koje su pravljene u ultrazvučnom kupatilu, a zatim se tanak sloj suspenzije nanosio na nosač, a zatim je bio naparavan zlatom u vakuumu radi postizanja dobre provodnosti uzorka.

2.1.4. Dobijanje keramike nikl cink ferita

S obzirom da svojstva feromagnetnog materijala u multiferoiku postaju lošija u odnosu na ona koja postoje u čistom obliku, bilo je neophodno napraviti nikl cink ferit sa odgovarajućim odnosom nikla i cinka koji će pokazati najbolja magnetna svojstva. Uzorak koji je pokazao najbolja magnetna svojstva korišćen je za dobijanje kompozita. Rezultati magnetnih merenja poslužila su i za poređenje magnetnih svojstava nikl cink ferita i kompozita, odnosno uticaja barijum titanata na magnetna svojstva kompozita. Nakon sinteze praha i njegovog kalcinisanja vršeno je jednoosno presovanje u obliku tableta, u cilju pripreme uzoraka za sinterovanje. Istraživanjem je utvrđeno da je pritisak od 196 MPa najoptimalniji za ove uzorke jer je presovanje na višim pritiscima dovodilo do raslojavanja uzorka. Veličina uzoraka pre sinterovanja bila je: prečnik 8 mm i visina oko 1.5 mm.

Na pločicu od alumine prvo je posipan prah od koga je načinjena tableta (da ne bi došlo do lepljena uzorka za podlogu), a onda je uzorak prekrivan posudom od alumine. Uzorci su izotermiski sinterovani na 1250 °C / 4h brzinom zagrevanja od 5 °C / min u cevnoj peći "Lenton".

2.2. Dobijanje praha i keramike kompozitnih materijala

Kompoziti NZF-BT pripremani su u dve serije, prva se sastojala iz dobijanja kompozita sa formulom $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x= 0.3, 0.5, 0.7)-BT, gde su NZF i BT uzeti u masenom odnosu 50-

50, napravljeni homogenizacijom dobijenih kalciniranih prahova nikl cink ferita i barijum titanata u planetarnom mlinu. Homogenizacija je vršena tokom 24h. Korišćene su volfram-karbidne kuglice i izo-propanol kao medijum za mlevenje. Dobijeni homogenizovani prah je dalje jednoosno presovan pod pritiskom od 196 MPa. Uzorci su sinterovani u atmosferi vazduha 2h na T od 1200 °C brzinom zagrevanja od 5 °C / min. Dobijena je keramika sa gustinama od 89.6% za NZF(70-30)-BT, 93.0% za NZF(50-50)-BT, 90.8% za NZF-BT(30-70) (Tabela 2.1.).

Druga serija uzoraka se sastojala iz dobijanja kompozita formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{BT}$ ($x= 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$) gde je homogenizovan prah NZF(70-30) i BT, koji su dobijeni metodom auto-sagorevanja, u različitim masenim odnosima. NZF prekursor je kalcinisan na 1000 °C, 1h sa brzinom zagrevanja od 2 °C / min, dok je BT prekursor kalcinisan 2h na 900 °C, brzinom zagrevanja od 5 °C / min. Uvek je korišćen prah NZF(70-30) zbog toga što je pokazao bolja magnetna svojstva u odnosu na ostale uzorke sa različitim molskim odnosima nikla i cinka, što je detaljno ispitivano i publikovano u radu [91]. Homogenizacija čistih prahova ferita i barijum titanata je vršena u planetarnom mlinu 24h. Korišćene su volfram-karbidne kuglice i izo-propanol kao medijumi za mlevenje. Dobijeni homogenizovani prah je dalje presovan pod pritiskom od 196 MPa. Uzorci u obliku tableta su sinterovani u atmosferi vazduha na različitim temperaturama sinterovanja u cilju dobijanja kompozita bez prisustva sekundarne faze (Tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Gustine i temperature sinterovanja za sve uzorke

Uzorci, 1. serija	Gustina	T _{sinterovanja}	Uzorci, 2. serija	Gustina	T _{sinterovanja}
NZF(70-30)-BT	89.6%	1200 °C	NZF-BT(90-10)	78.6%	1170 °C
NZF(50-50)-BT	93.0%	1200 °C	NZF-BT(70-30)	81.1%	1170 °C
NZF(30-70)-BT	90.8%	1200 °C	NZF-BT(50-50)	67.3%	1120 °C
			NZF-BT(30-70)	69.5%	1120 °C
			NZF-BT(10-90)	79.6%	1170 °C

2.3. Karakterizacija keramike kompozitnih materijala

Gustine uzoraka, dobijenih posle sinterovanja, izračunate su korišćenjem relacije, $\rho = 4m/d^2h\pi$. Vrednosti mase, prečnika i visine uzoraka dobijene su merenjem na analitičkoj vagi, odnosno komparatoru. Teorijske vrednosti gustina za nikl cink ferit se kreću od 5.32 g / cm³ do 5.36 g / cm³, zavisno od molarnog odnosa nikla i cinka u nikl cink feritu, dok je za barijum titanat 6.01 g / cm³.

XRD analiza svih sinterovanih uzoraka vršena je na difraktometru "Philips" PW-1710. Merenja su vršena u opsegu uglova 2 θ od 20-80°, brzinom snimanja od 1/2 °/min.

Za detaljniju identifikaciju faza korišćena je Raman spektroskopija koja je urađena pomoću mikro-Raman konfiguracije- Jobin Yvon T64000 spektrometra sa CCD detektorom hlađenim pomoću azota. Kao uređaj za pobuđivanje korišćen je argonski laser na $\lambda = 514.5$ nm.

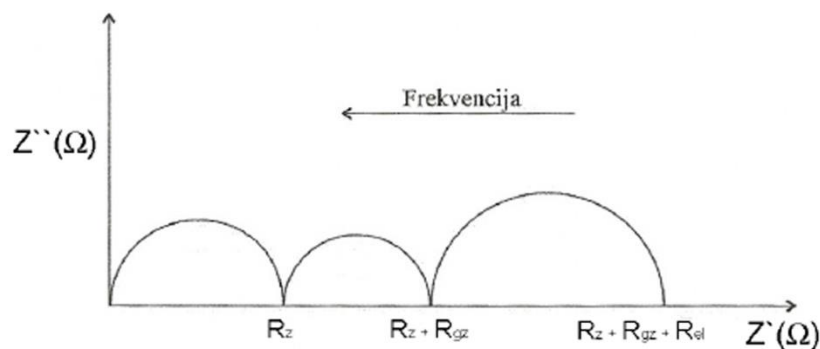
Ispitivanje mikrostrukture dobijene keramike rađeno je na skenirajućem elektronskom mikroskopu model TESCAN SM 300. Merenja su vršena i na slobodnoj i na poliranoj površini uzorka. Površine uzorka su naparavane u vakuumu zlatom da bi se obezbedila provodnost uzoraka.

Ispitivanje dielektričnih svojstava keramike barijum titanata i dobijenih kompozita vršeno je na LCR metru tipa 4284A. Pošto ovi kompoziti sadrže barijum titanat kao električnu fazu veoma je važno bilo odrediti dielektrična svojstva zbog moguće primene ovih materijala u obliku različitih elektronskih komponenti. Uzorci su za ovo merenje pripremani poliranjem i nanošenjem srebrnih elektroda. Merenja su vršena u frekventnom opsegu od 2.17 MHz – 1GHz i temperaturnom od 150 – 450 K za barijum titanat, a za kompozitne materijale u frekventnom opsegu od 20Hz – 1 MHz, a u temperaturnom opsegu od 120K – 500 K. Iz ovih merenja su dobijeni realni i imaginarni deo električne permitivnosti, na osnovu kojih su izračunati tangensi gubitaka preko sledeće jednačine:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

gde su $\tan\delta$ – dielektrični gubici, ϵ'' - imaginarni deo permitivnosti, ϵ' - realni deo permitivnosti. Na osnovu ovih vrednosti praćena je temperaturna i frekventna zavisnost dielektričnih gubitaka i električne permitivnosti.

Ispitivanje električnih svojstava keramike vršena su na uređaju LCR metru (model 9593-01, Hioki Hitester). Uzorci su pripremljeni nanošenjem srebrne paste na poliranu površinu. Merenja su vršena u frekventnom opsegu od 42 Hz – 1 MHz, na sobnoj temperaturi, za nikl cink feritne uzorke, dok su za kompozite vršena merenja u frekventnom opsegu 42 Hz – 1 MHz i temperaturnom opsegu od 50-300 °C. Impedans merenja su korišćena za određivanje uticaja zrna i granice zrna na električna svojstva kompozita NZF-BT. Rezultati impedans merenja se analiziraju pomoću Z-view softvera, a predstavljaju se u obliku Bodeovih ili "Nyquistovih" dijagrama u kompleksnoj ravni $Z'-Z''$. U idealnom slučaju, merenja impedans spektroskopijom mogu se predstaviti preko polukrugova u kompleksnoj ravni a svaki od njih predstavlja doprinos pojedinih delova mikrostrukture u ukupnoj otpornosti. Ti delovi mikrostrukture su zrno, granica zrna i elektrodni sloj. Tipičan Nyquist-ov dijagram prikazan je na slici 2.5. Međutim, ne postoji ekvivalentno kolo koje bi idealno opisalo realno stanje, pa se u Z-view programu koristi kombinacija svih električno aktivnih komponenti i umesto kondenzatora se koristi CPE (Constant phase element) koji predstavlja odstupanje od Debajeve idealnosti.



Slika 2.5. Tipičan impedansni odziv

Iz impedans merenja mogu se takođe dobiti ili preračunati različite zavisnosti kao što su $Z''-f$, $M''-f$, $M''-M'$. Iz zavisnosti $Z''-f$ izračunate su vrednosti otpornosti i kapacitivnosti iz maksimalnih vrednosti Z'' i odgovarajućih vrednosti za frekvencu, koristeći formulu $C = 1 / 2\pi f_{max} R$, gde je R jednako $2Z''_{max}$. Vrednosti za otpornost korišćene su za izračunavanje aktivacione energije za granicu zrna.

Zavisnosti $M''-M'$ dobijene su izračunavanjem vrednosti M'' i M' iz jednačina $M'' = \omega C_0 Z'$, $M' = \omega C_0 Z''$, gde je C_0 jednako $\epsilon_0 A/h$ a ω je jednako $2\pi f$. Ova analiza se koristi za

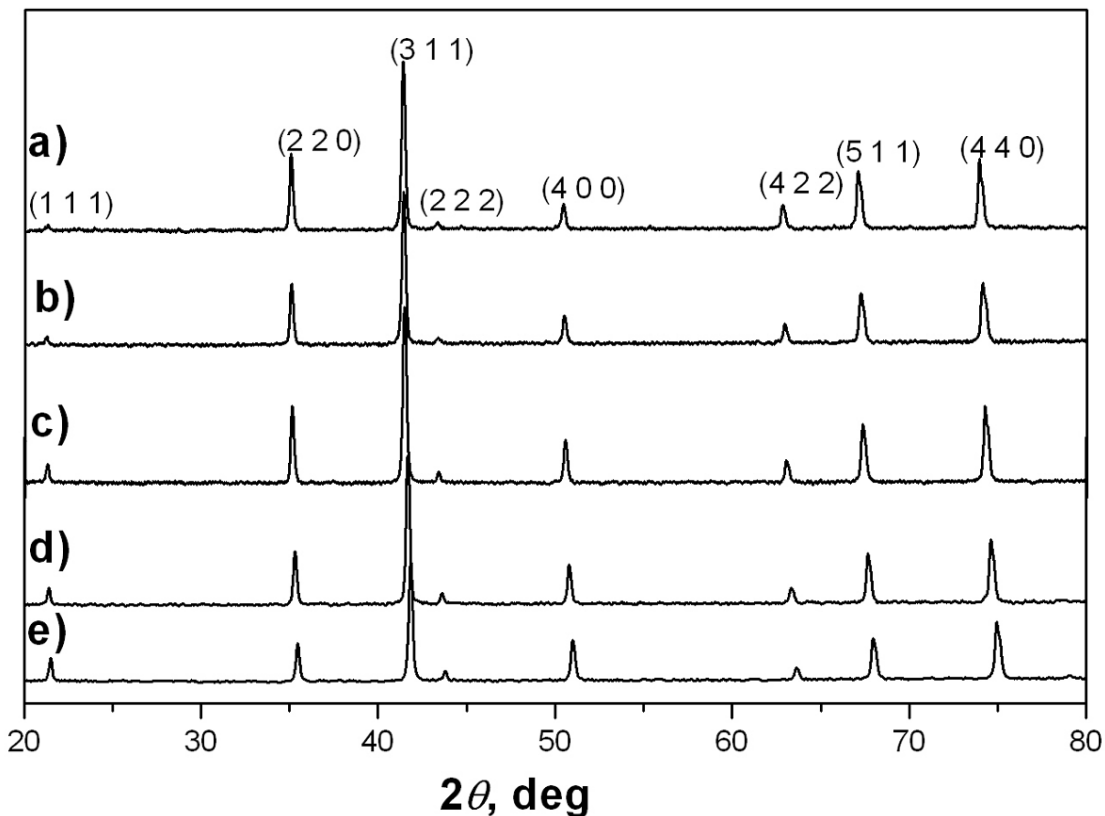
razdvajanje uticaja elektrode polarizacionim efektom od efekta provođenja granicom zrna, kao i za određivanje vremena relaksacije provođenja.

Magnetna merenja za sve ispitivane uzorke vršena su na superprovodnom kvantnom interferometričnom magnetometru (SQUID). Iz magnetnih merenja dobijene su vrednosti za saturaciju magnetizacije (M_s), polje saturacije (H_{sat}), remanentnu magnetizaciju (M_r) i koercitivno polje (H_c).

3. Rezultati i diskusija

3.1. Optimizacija procesa dobijanja $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x= 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) i odabir feritnog materijala za kompozit

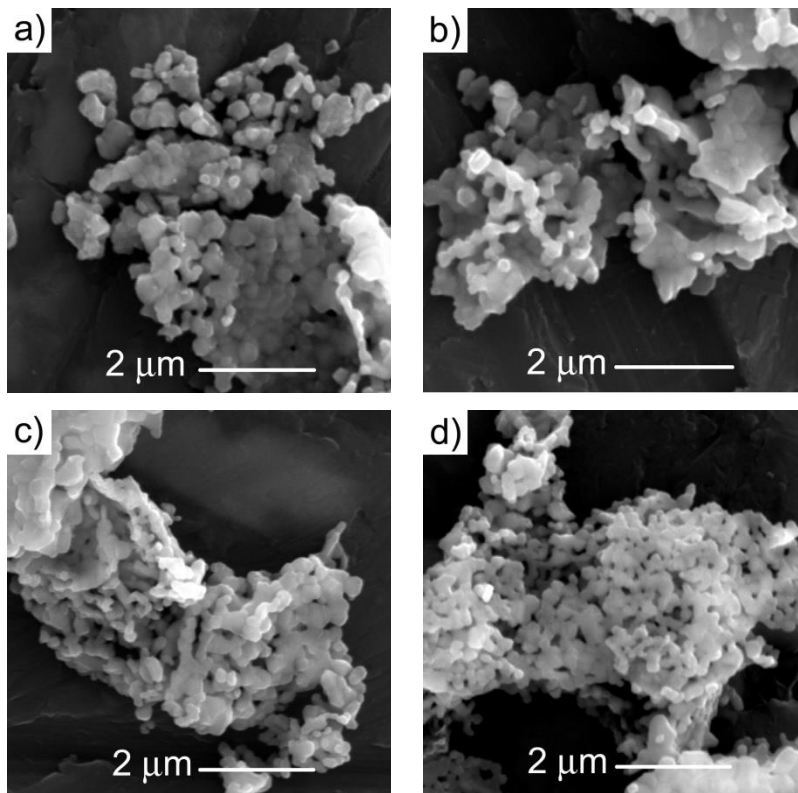
Na slici 3.1. prikazana je rendgenogramska analiza kalcinisanog praha $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x= 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). Sa difraktograma se vidi da je dobijena čista faza NF i NZF. To je potvrđeno postojanjem refleksija (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), koje ukazuju na prisustvo kubne spinelne strukture (JCPDS 10-0325) [92]. Intenziteti pikova za refleksije koje pripadaju $ZnFe_2O_4$, (220), (311), (422) (511), (440), povećavaju se sa porastom molarnog udela cinka u nikel cink feritu. Intenziteti pikova za refleksije koje pripadaju $NiFe_2O_4$, (111), (222), (400), povećavaju se sa porastom molarnog udela nikla u nikel cink feritu.

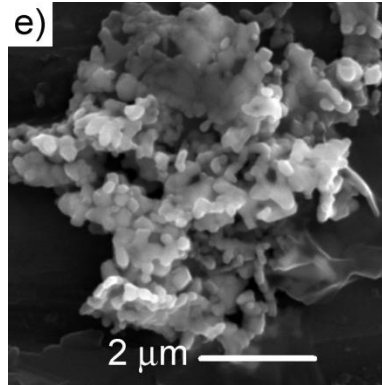


Slika 3.1. XRD uzorci kalciniranih prahova za: a) ZF, b) NZF (30-70) c) NZF (50-50) d) NZF (70-30) i e) NF

Srednja veličina kristalita, D_{xrd} određena je pomoću Šererove jednačine. Izračunate veličine kristalita su prikazane u tabeli 3.1. Iz tabele se vidi da veličina kristalita polako raste kako veći broj Zn^{2+} jona zamenjuje Ni^{2+} jone [32]. Ova pojava može biti objašnjena time što su Zn^{2+} joni (0.83 \AA) veći od Ni^{2+} jona (0.78 \AA). Srednja veličina kristalita je između 38 i 45 nm za ispitivane uzorke.

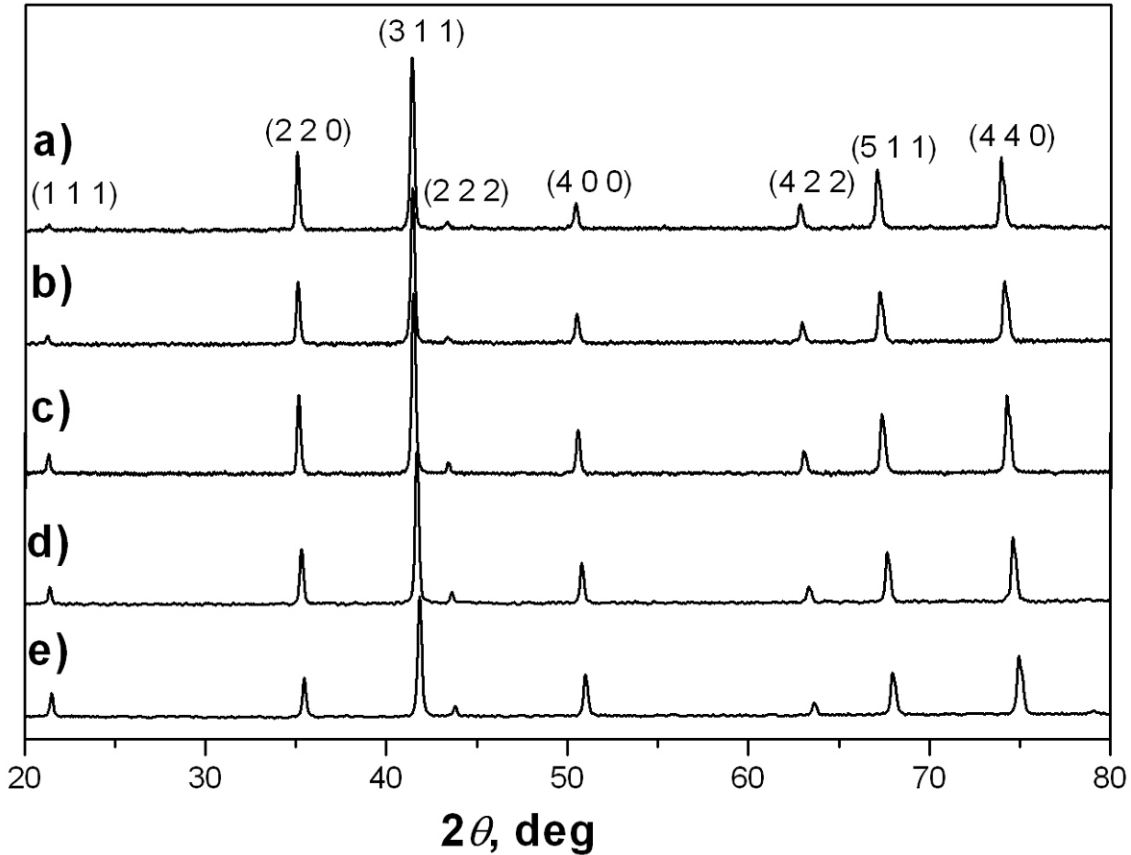
U cilju određivanja razlika u morfologiji praha analizirane su skenirajuće elektronske mikrofografije sintetizovanog praha NF i NZF nakon kalcinacije, koje su prikazane na slici 3.2. Analizom je utvrđeno da se prah sastoji od individualnih čestica sfernog oblika, koje su malih veličina ($< 200 \text{ nm}$). Međutim, prisutan je veliki stepen aglomeracije čestica praha zbog tendencije primarnih malih čestica da se spoje [93, 94].





Slika 3.2. SEM slike za: a) NF, b) NZF (70-30) c) NZF (50-50) d) NZF (30-70) e) ZF prahove

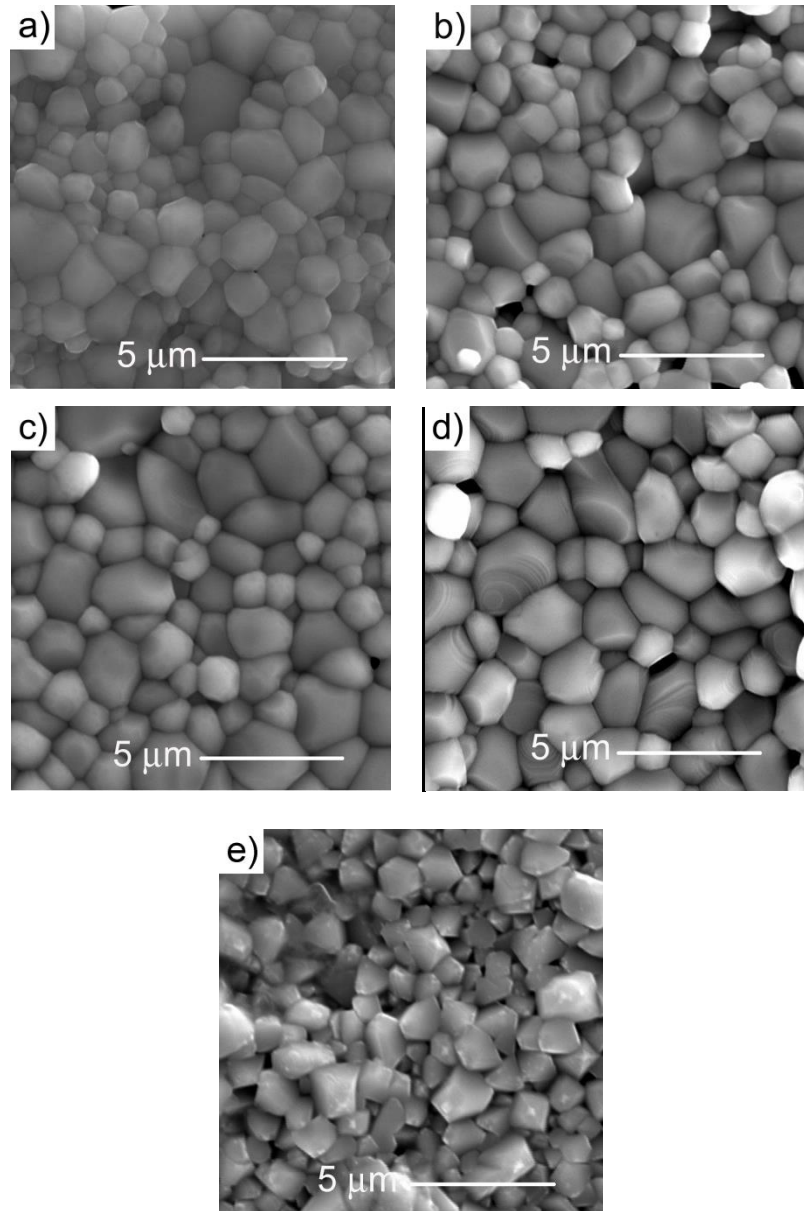
Od prahova su napravljeni uzorci keramike nikel cink ferita. Gustine NZF keramike, koje su dobijene pod uslovima sinterovanja opisanim u poglavlju 2.1.1., se kreću od 73 do 88 % od teorijske vrednosti (Tabela 3.1.). Primećeno je da dolazi do povećanja gustine sa povećanjem koncentracije cinka što dovodi do rasta zrna i povećavanja stepena zgušnjavanja materijala [95]. Na slici 3.3. prikazani su XRD difraktogrami za sinterovane uzorke NZF-a. Pomoću XRD difraktograma utvrđeno je da je dobijena čista feritna faza, bez prisustva nečistoća ili neproreagovanih faza. Parametar rešetke, "a", izračunat je korišćenjem numeričke metode i rezultati su prikazani u tabeli 3.1. Parametar "a" polako raste sa povećanjem udela Zn, od 8.2801 Å do 8.4020 Å. Ova zavisnost je skoro linearna pokazujući da $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ sistem sledi Vegardov zakon, koji pretpostavlja da obe komponente u svojoj čistoj formi imaju istu strukturu [96]. Vegardov zakon tvrdi da se parametar kristalne rešetke u čvrstom rastvoru može približno izračunati pravilom mešanja na osnovu vrednosti parametara kristalne rešetke konstituenata u čvrstom rastvoru. Uočljivo je da kada veći Zn^{2+} joni zamenjuju manje Fe^{3+} jone (0.67 Å) iz tetraedarskih mesta u oktaedarska mesta dolazi do istezanja kristalne rešetke nikel cink ferita. Na slici 3.4. prikazane su SEM slike za sinterovane uzorke NZF-a. Srednje veličine zrna su date u tabeli 3.1. i one su između 0.8 i 1 μm. Sa povećanjem udela cinka dolazi do povećanja srednje veličine zrna izuzev za cink ferit gde dolazi do smanjenja u odnosu na NZF(30-70). Kod nikel cink ferita su uočena poligonalna zrna dok su kod cink ferita uočena piramidalna zrna. SEM slikama je potvrđeno da sa porastom molarne koncentracije Zn dolazi do povećanja gustine sinterovanih uzoraka.



Slika 3.3. XRD uzorci sinterovanih uzoraka za: a) ZF, b) NZF (30-70) c) NZF (50-50) d) NZF (70-30) i e) NF

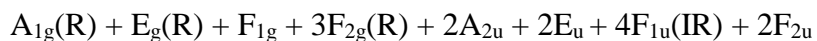
Tabela 3.1. Veličina kristala za sve prahove, parametar a , veličina zrna i gustina za svu keramiku.

Uzorak	D_{XRD} (nm)	a , Å	D_{SEM} (μm)	Gustina (% od teorijske vrednosti)
NF	38.0	8.2801	0.825	73.1
NZF (70-30)	38.0	8.3160	0.957	75.4
NZF (50-50)	39.5	8.3278	1.068	78.9
NZF (30-70)	41.0	8.3955	1.216	85.1
ZF	45.0	8.4020	1.080	88.2



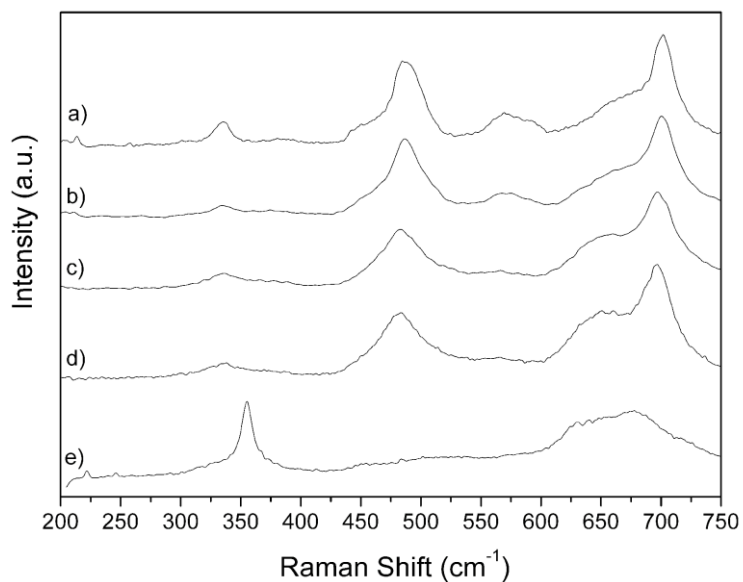
Slika 3.4. SEM slike za: a) NF, b) NZF (70-30) c) NZF (50-50) d) NZF (30-70) e) ZF sinterovane uzorke

Raman merenja su urađena na svim sinterovanim NZF uzorcima. Pomoću Raman spektara potvrđeno je formiranje kubne spinelne strukture za dobijene materijale (slika 3.5.). Cela jedinična ćelija sadrži ukupno 56 atoma, od kojih se 14 atoma nalaze u asimetričnom položaju, pa se očekuje prisustvo 42 vibraciona moda. Po teoriji za spinelnu strukturu postoje sledeći modovi [97, 98]:



Najintenzivniji Raman modovi za nikel ferit su 3 F_{2g} moda (212, 483 i 577 cm^{-1}), jedan E_g mod (333 cm^{-1}) i jedan A_{1g} mod (702 cm^{-1}), [99, 100] dok su za cink ferit najintenzivniji modovi 3 F_{2g} moda (221, 355, 451 cm^{-1}), jedan E_g mod (246 cm^{-1}) i jedan A_{1g} mod (647-674 cm^{-1}) [101]. Za dobijeni materijal karakteristični modovi za nikel ferit se pojavljuju na 213, 334, 485, 577, 702 cm^{-1} , sa modom nalik ramenu na 660 cm^{-1} . Raman modovi za nikel ferit imaju ovakav izgled i na nižim talasnim dužinama. Ovakve funkcije koje liče na dublete potiču od strukture u oktaedralnim mestima koja su popunjena ili sa Ni ili Fe jonima. Jedan pik odgovara jediničnoj ćeliji u kojoj se nalaze samo Fe joni, dok drugi odgovara jediničnoj ćeliji u kojoj se nalaze i Fe joni i Ni joni [102].

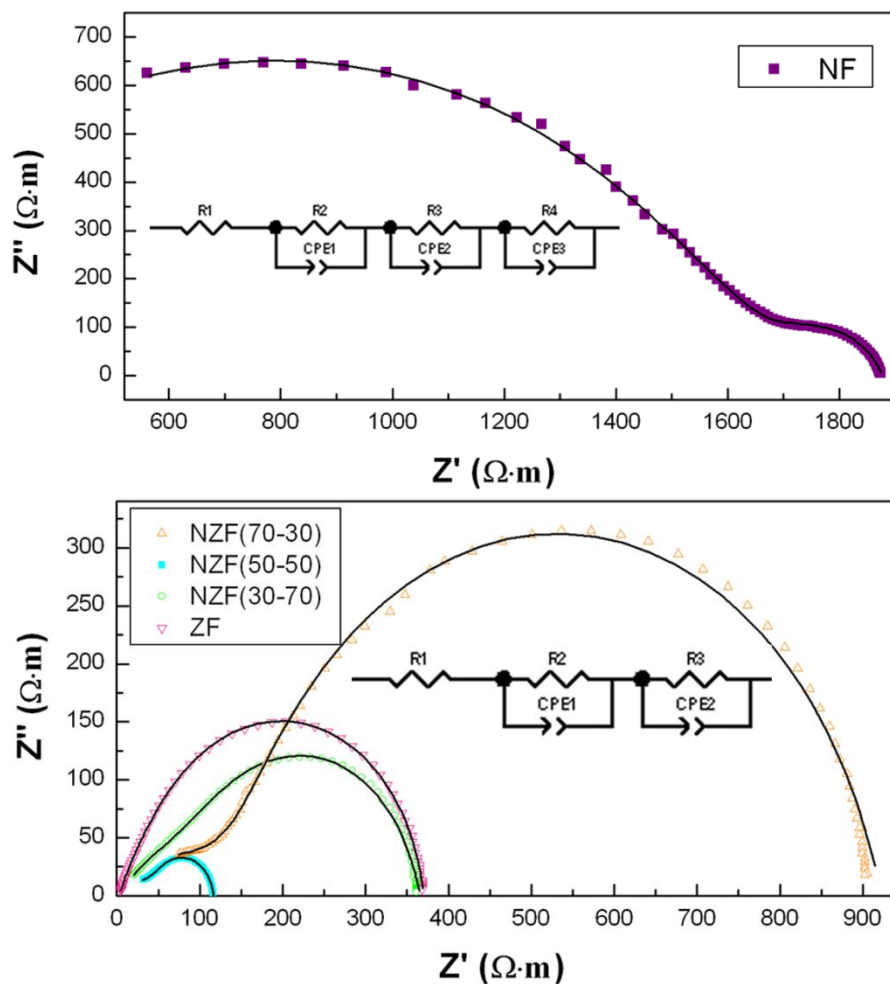
Raman spektar za cink ferit pokazuje pet Raman modova na 221, 246, 355, 452, 647 cm^{-1} . Kod Raman spektra za NZF sa smanjenjem udela cinka dolazi do povećanja moda na 480 cm^{-1} na vrednost koja je karakteristična za čistu fazu NF. Drugi NF mod na 334 cm^{-1} postaje veoma intenzivan u uzorku sa najvećim udelom nikla. Mod koji se nalazi na oko 650 cm^{-1} u uzorku NZF(30-70) povećava se ka većim vrednostima energije koji odgovara NF Raman modu na 660 cm^{-1} verovatno zbog kombinovanih Fe/Ni/Zn-O veza formiranih u NZF uzorcima. Raman mod cink feritne faze na 355 cm^{-1} nije uočen u NZF uzorcima.



Slika 3.5. Raman spektri za : a) NF, b) NZF(70–30), c)NZF(50–50), d)NZF(30–70), e) ZF uzorke

Impendans spektroskopija je važan metod za proučavanje električnih svojstava ferita, jer daje važne informacije o otpornosti materijala i reaktivnim komponentama u materijalu.

Provodni mehanizam u feritima je objašnjen izmenom elektrona istih elemenata koji mogu imati više valentnih stanja, u ovom slučaju jona gvožđa, Fe^{3+} i Fe^{2+} [51]. Ispitivanje električnih svojstava keramike i podaci dobijeni ovim merenjima predstavljeni su Nyquist-ovim dijagramom na slici 3.6. Svi uzorci su pokazali dva polukruga, jedan koji se pripisuje uticaju otpornosti granice zrna na nižim frekvencijama, a drugi koji se pojavljuje na višim frekvencijama zbog uticaja otpornosti zrna. Za NF uzorak uočen je i treći polukrug koji može da predstavlja uticaj elektrode. Vrednosti otpornosti zrna, granice zrna i ukupne električne otpornosti za sve sinterovane NZF uzorke dati su u tabeli 3.2.



Slika 3.6. Kompleksni impedansni grafici za: a) NF b) NZF (70-30), NZF (50-50), NZF (30-70), ZF keramiku na sobnoj temperaturi

Zaključeno je da povećanje koncentracije cinka u nikel cink feritu dovodi do smanjenja ukupne otpornosti sve do odnosa 50-50 kada otpornost počinje da raste sa daljim povećanjem koncentracije cinka. Smanjenje otpornosti se pripisuje smanjenju broja granica zrna, koji se smanjuje zbog intenzivnog rasta zrna, usled povećanja koncentracije cinka. Takođe, utvrđeno je da cink dovodi i do boljeg uređenja u strukturi, što dovodi do smanjenja defekata u rešetki (vakancija), i daljeg povećanja ukupne otpornosti materijala. Ovaj efekat počinje da preovlađuje sa porastom udela cinka iznad 50 % što dovodi i do povećanja otpornosti. Za sve uzorke je dobijena manja otpornost od očekivane za ferite (koja je veća od $10^4 \Omega \text{ m}$) [103], pretpostavlja se da je razlog mala gustina uzoraka.

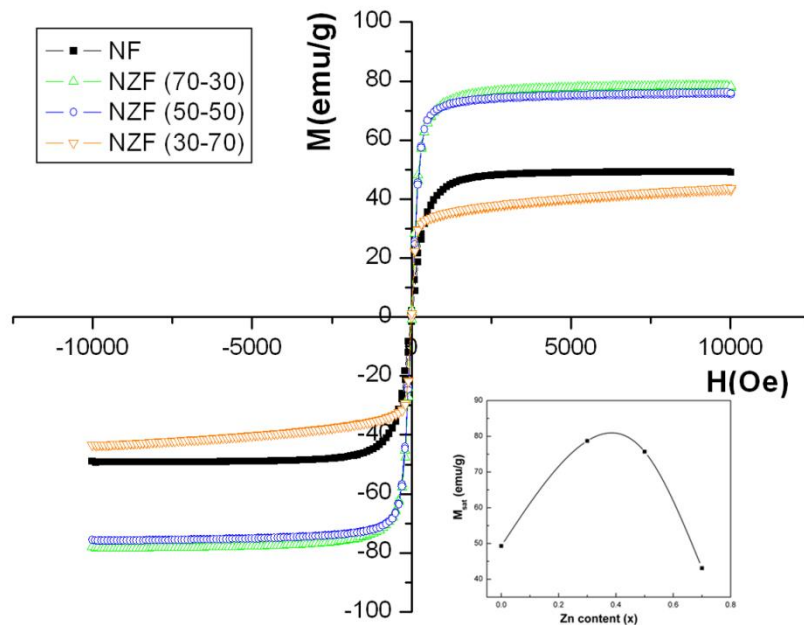
Tabela 3.2. Otpornost zrna, granice zrna i ukupna otpornost za sve uzorke

Uzorak	$R_g (\Omega \cdot \text{m})$	$R_{gb} (\Omega \cdot \text{m})$	$R_e (\Omega \cdot \text{m})$	$R_{total} (\Omega \cdot \text{m})$
NF	666	1364	149	2179
NZF (70-30)	242	725	/	967
NZF (50-50)	40	64	/	104
NZF (30-70)	144	220	/	364
ZF	52	314	/	366

Na slici 3.7. prikazana je uska i zasićena histerezisna petlja za sve ispitivane uzorke ferita dok su u tabeli 3.3. prikazane vrednosti za magnetizaciju i polje zasićenja, remanentnu magnetizaciju i koercitivno polje. Rezultati magnetnih merenja pokazuju ferimagnetno ponašanje NF i NZF uzoraka. Oblik ovih krivih je karakterističan za meke magnetne materijale [104]. Uočeno je da je magnetizacija saturacije za NF niža nego za NZF(70-30), NZF(50-50), ali malo viša nego za NZF(30-70).

Tabela 3.3. Saturacija magnetizacije, polje saturacije, remanentna magnetizacija, koercitivno polje za sve ispitivane uzorke

Sample	$M_{sat} (\text{emu/g})$	$H_{sat} (\text{kOe})$	$M_r (\text{emu/g})$	$H_c (\text{Oe})$
NF	49.39	1.84	2.27	15.7
NZF (70-30)	78.68	1.61	2.64	0.018
NZF (50-50)	75.72	1.53	1.41	0.72
NZF (30-70)	43.12	1.35	1.08	1.9



Slika 3.7. Magnetizacija u zavisnosti od magnetnog polja za NF, NZF (70-30), NZF (50-50), NZF (30-70) sinterovane uzorke

Zaključeno je da sa dodatkom cinka, koji je nemagnetičan, dolazi do pomeranja Fe^{3+} jona iz tetraedarskih (A) u oktaedarska mesta (B), tako da dolazi do disbalansa Fe^{3+} jona na ovim mestima i dolazi do opadanja magnetizacije [105]. S druge strane, smanjenje koncentracije cinka ispod $x=0.3$ dolazi do povećanja uticaja zrna na međupovršinu zrna, čime opada magnetizacija saturacije [39]. Vrednost polja na kome se javlja magnetizacija saturacije je skoro ista za sve uzorke i iznosi oko 1.5 kOe. Uočene vrednosti saturacije magnetizacije, za NZF(70-30) i NZF(50-50) (79 and 76 emu/g), malo su veće u odnosu na vrednosti za uzorke NZF(65-35) i NZF(50-50), (73 and 69 emu/g), dobijene metodom citratnih prekursora [24]. U poređenju sa NF-om koji je dobijen mehaničkom aktivacijom, saturacija magnetizacije takođe ima veću vrednost za dobijeni uzorak (49 u odnosu na 24 emu/g) [106].

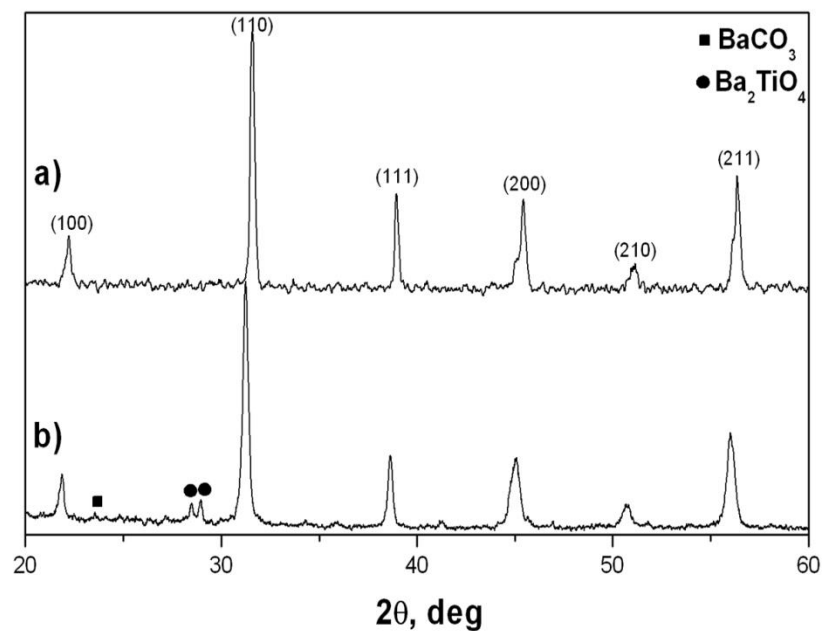
Postoje dva efekta koja utiču na vrednost koercitivnog polja dobijenih uzoraka. Prvo, prisustvo cinka utiče na povećanja veličine zrna, što je potvrđeno SEM merenjima. Magnetizacija izazvana pomeranjem domenskih zidova zahteva manju energiju, nego energija koja je potrebna za rotaciju domena. Pošto broj domenskih zidova raste sa porastom veličine zrna, izazvano dodatkom cinka, uticaj pomeranja domenskih zidova na magnetizaciju je veći od

uticaja rotacije domena. Zbog toga, očekuje se da uzorci koji imaju veća zrna imaju manju koercitivnost [107].

Takođe, cink doprinosi boljem uređenju u strukturi ferita. Pošto se domenski zidovi vezuju za defekte, potrebna je određena energija da domenski zidovi pređu preko defekata. Ovu energiju obezbeđuje primenjeno magnetno polje. Polje potrebno da se zaobiđu defekti je koercitivno polje [108]. Ova dva efekta se međusobno dopunjuju i snižavaju koercitivno polje za NZF uzorke. Takođe, koercitivno polje za NZF uzorke je jako nisko, pa jasna zavisnost između koncentracije cinka i vrednosti koercitivnog polja ne može biti sa sigurnošću potvrđena. Zaključeno je da je NZF(70-30) pokazao najbolja magnetna svojstva i dalje je korišćen za dobijanje kompozita formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{BT}$ ($x = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$).

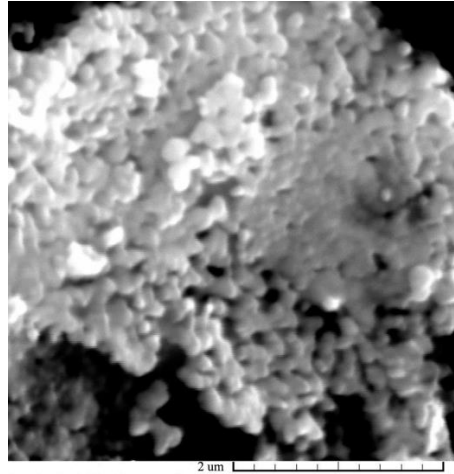
3.2. Karakterizacija praha i keramike barijum titanata

Prekursor barijum titanata sintetizovan je na način koji je prikazan u poglavlju 2.3. Na slici 3.8. prikazan je X-ray difraktogram za kalcinisan prah na 900 °C 2h i za sinterovani barijum titanat na temperaturi sinterovanja od 1200 °C. Sa slike se vidi da je dobijena tetragonalna faza barijum titanata, ali i da su posle kalcinacije prisutne sekundarne faze BaCO_3 i Ba_2TiO_4 . Posle sinterovanja te faze u najvećoj meri nestaju.



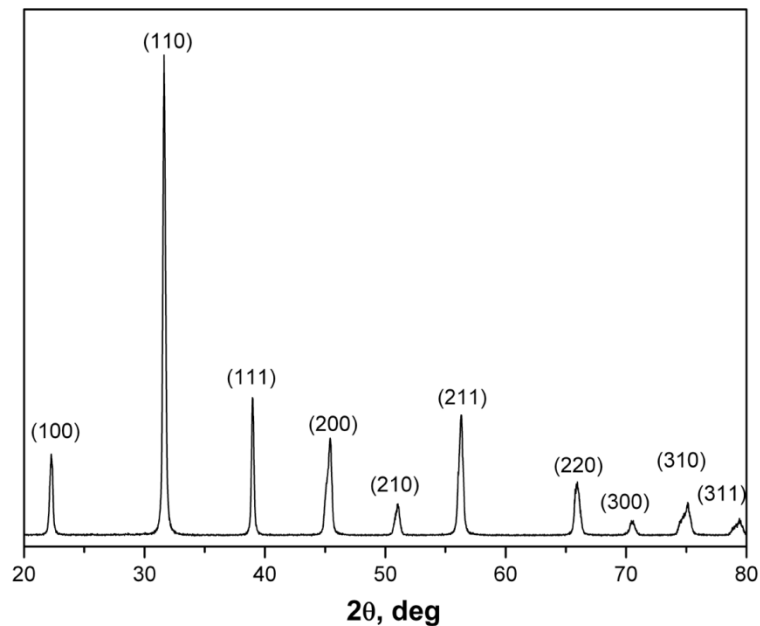
Slika 3.8. XRD a) sinterovanog BT i b) kalcinisanog praha BT

Na slici 3.9. prikazana je SEM slika praha barijum titanata. Sa slike se može uočiti da su čestice sfernog oblika i da je prah jako aglomerisan. Čestice praha su veličine oko 100 nm.



Slika 3.9. SEM fotografije praha barijum titanata

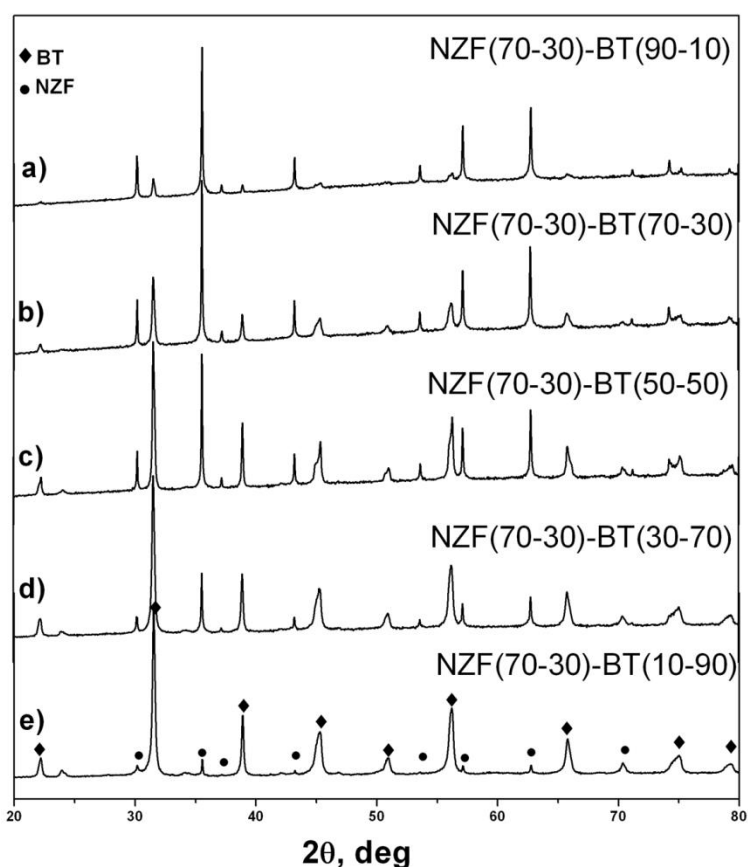
Posle niza pokušaja, uz pomoć metode opisane u poglavlju 2.3., dobijen je kalcinisan prah barijum titanata, 900 °C 2h, a njegov X-ray difraktogram prikazan je na slici 3.10. Sa slike se može videti da je dobijen veoma kristaliničan prah bez prisustva sekundarnih faza. Dobijeni prah je dalje korišćen za dobijanje kompozitnih materijala formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BT}$ ($x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$).



Slika 3.10. XRD kalcinisanog praha barijum titanata

3.3. Karakterizacija praha kompozitnih materijala formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ($x= 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)

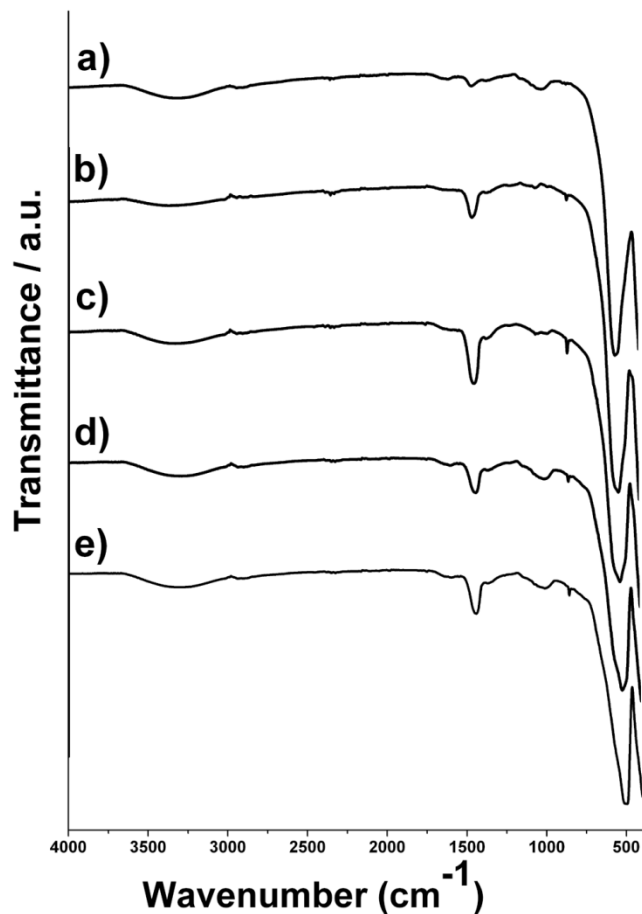
Homogenizovani prahovi kompozitnih materijala karakterisani su prvo korišćenjem rendgesko difrakcione metode. Na slici 3.11. prikazani su XRD difraktogrami praha dobijenih kompozita sa kojih se vidi da su dobijene faze: perovskitna barijum titanata (JCPDS kartici br. 05-0626) i spinelna faza niki cink ferita (JCPDS kartici br. 10-0325). Dobijeni prah je kristaliničan, bez prisustva sekundarne faze.



Slika 3.11. XRD za a) NZF-BT(90-10), b) NZF-BT(70-30), c) NZF-BT(50-50), d) NZF-BT(30-70), e) NZF-BT(10-90) prah

Različite apsorpcione trake koje su prisutne u FTIR spektru (slika 3.12) odgovaraju karakterističnim funkcionalnim grupama i vezama prisutnim u dobijenom materijalu. Na slici su prikazani FTIR spektri za dobijene prahove kompozita, snimljeni u talasnom opsegu od 400-

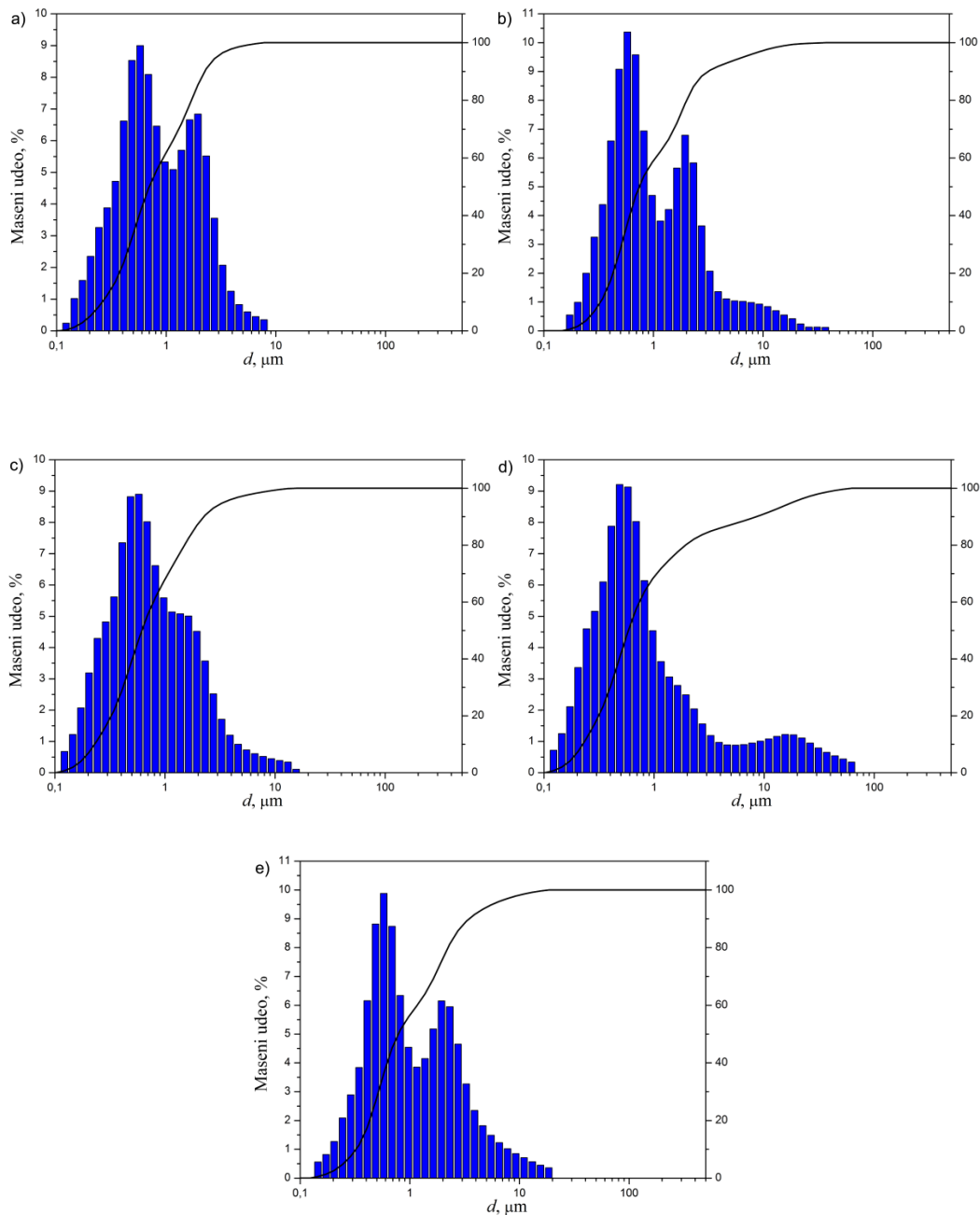
4000 na sobnoj temperaturi. Apsorpcione trake blizu 1000 i 1500 cm^{-1} odgovaraju nikl cink feritu [109], dok apsorpcione trake blizu 500 i 870 cm^{-1} odgovaraju barijum titanatu [110]. Apsorpciona traka u okolini 3500 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja i savijanja O-H veze [111]. Dolazi se do zaključka da nije zaostalo nekih organskih jedinjenja i da nije potreban dodatni termički tretman.



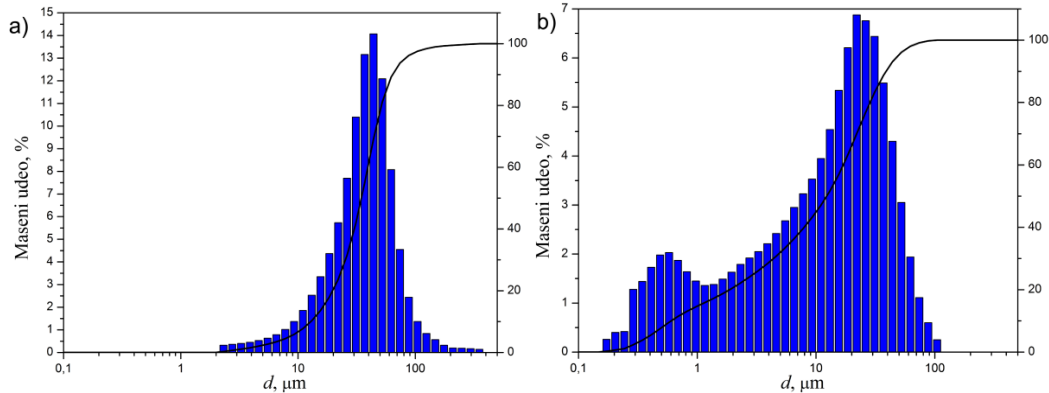
Slika 3.12. FTIR spektri za: a) NZF-BT(90-10), b) NZF-BT(70-30), c) NZF-BT(50-50), d) NZF-BT(30-70), e) NZF-BT(10-90) uzorke

Za sve ispitivane prahove kompozita prikazane su raspodele veličina čestica gde je raspodela zasnovana na zapremini čestica (slika 3.13.). Sa histograma raspodele uočava se bimodalna raspodela veličina čestica kod svih ispitivanih prahova osim u slučaju gde je maseni odnos barijum titanata i nikl cink ferita 50:50. Dominantne su čestice veličine između 600 i 700 nm. Iz raspodele veličine čestica za barijum titanat i nikl cink ferit može se uočiti da su čestice

slične veličine, s tim što kod barijum titanata postoji bimodalna raspodela, što ukazuje na prisustvo čvrstih aglomerata (slika 3.14.).



Slika 3.13. Raspodela veličine čestica a) NZF-BT(90-10), b) NZF-BT(70-30), c) NZF-BT(50-50), d) NZF-BT(30-70), e) NZF-BT(10-90) praha



Slika 3.14. Raspodela veličina čestica a) NZF(70-30) b) BT

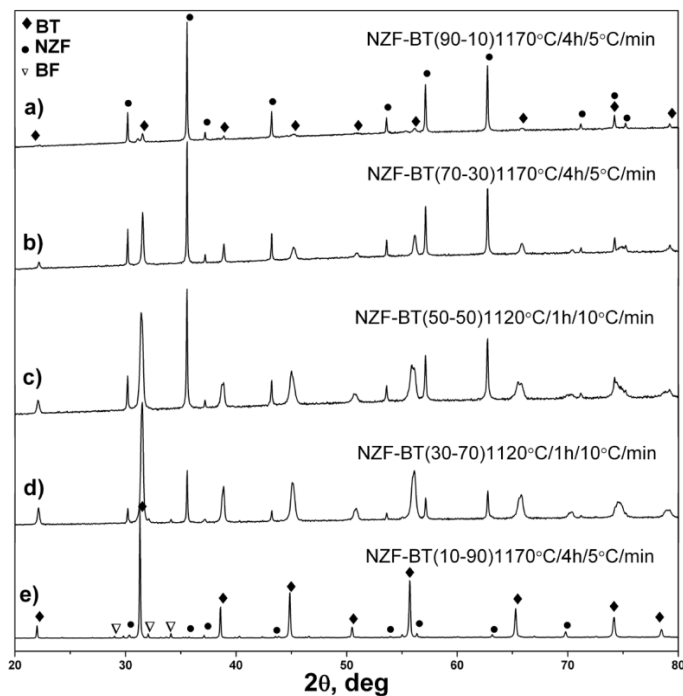
3.4. Karakterizacija keramike kompozitnih materijala formule $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ($x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$)

3.4.1. Strukturna i mikrostrukturna analiza kompozitnih materijala

U cilju dobijanja kompozita sa samo dve zahtevane faze i najboljim mogućim gustinama, primenjeni su različiti uslovi sinterovanja, koji su bili različiti za različite masene odnose u kompozitu. Visoke temperature sinterovanja dovode do stvaranja sekundarne faze usled međufaznih reakcija, dok primena nižih temperatura sinterovanja znatno snižava gustinu kompozita. Primenjivane su temperature sinterovanja u opsegu od 1200 °C do 1100 °C, pri različitim brzinama dostizanja temperature sinterovanja, kao i različitim zadržavanjima kompozita na željenoj temperaturi sinterovanja. Optimizacija uslova sinterovanja za pojedine kompozitne materijale prikazana je u Tabeli 3.4. (Tabela 3.4.). XRD difraktogrami keramike za sve ispitivane kompozite prikazani su na slici 3.15. XRD difraktogrami pokazuju formiranje obe faze, feritne i barijum titanatne, bez prisustva nečistoća ili sekundarne faze, osim u slučaju NZF-BT(10-90) gde je uočeno prisustvo male količine sekundarne faze barijum ferita, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Intenziteti pikova koji pripadaju BT fazi (22.2, 31.5, 38.9, 45.1, 50.8, 56.1, 65.7, 74.3, 79.1) povećavaju se sa povećanjem masenog udela BT-a u kompozitu, dok se intenziteti pikova koji pripadaju NZF fazi (30.3, 35.5, 37.1, 43.3, 53.7, 57.1, 62.8, 70.9, 75.4) povećavaju sa povećanjem masenog udela NZF-a u kompozitu.

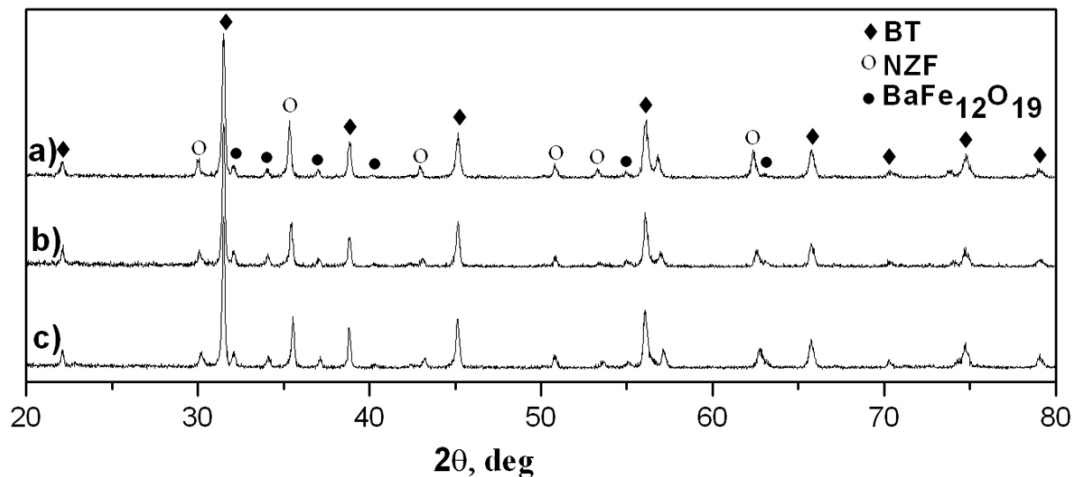
Tabela 3.4. Uslovi sinterovanja, prosečna veličina zrna, gustina uzoraka za ispitivane uzorke

Uzorak	T _s , v _s , t _s	d _{SEM} (nm)	gustina uzoraka
NZF-BT(90-10)	1170°C, 5 °C/min, 4h	296	78.6
NZF-BT(70-30)	1170°C, 5 °C/min, 4h	276	81.1
NZF-BT(50-50)	1120°C, 10 °C/min, 1h	228	67.3
NZF-BT(30-70)	1120°C, 10 °C/min, 1h	120	69.5
NZF-BT(10-90)	1170°C, 5 °C/min, 4h	186	79.6
NZF(70-30)-BT	1200°C, 10 °C/min, 2h	370	89.6
NZF(50-50)-BT	1200°C, 10 °C/min, 2h	620	93.0
NZF(30-70)-BT	1200°C, 10 °C/min, 2h	416	90.8



Slika 3.15. XRD difraktogrami za a) NZF - BT(90-10), b) NZF - BT(70-30), c) NZF - BT(50-50), d) NZF - BT(30-70), e) NZF - BT(10-90) keramiku

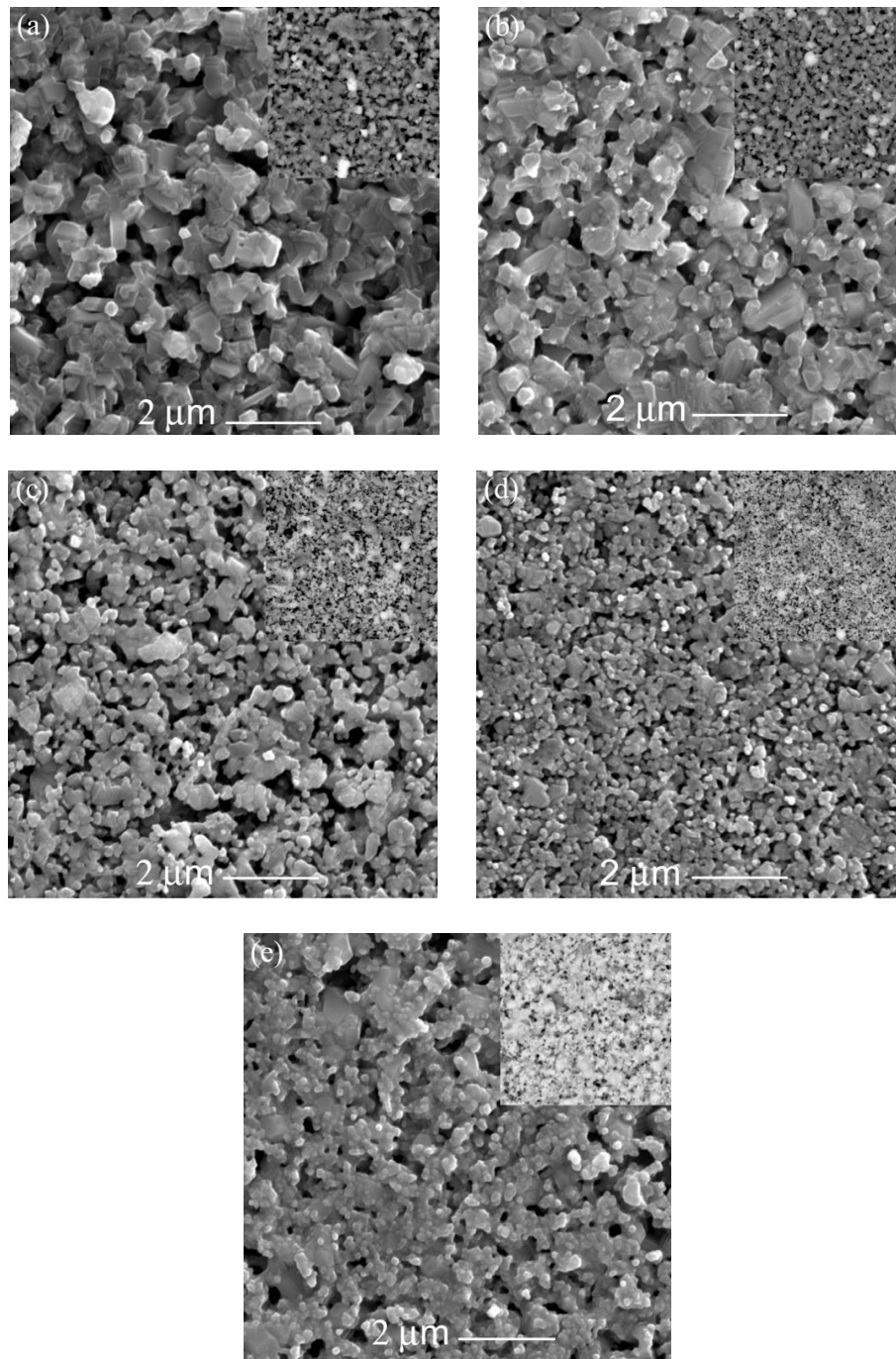
U tabeli 3.4. su prikazani vrednosti za veličinu zrna i gustinu za uzorke koji poseduju sekundarnu fazu. Prisustvo sekundarne faze je uočljivo iz XRD-a za sinterovane uzorke, gde je pored BT i NZF faze identifikovano i prisustvo sekundarne faze barijum ferita, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Slika 3.16.). Relativni udeo sekundarne faze je oko 8 %, a izračunat je prema najintenzivnijem piku X-ray difraktograma za NZF na 31° . Udeo sekundarne faze pripisan je previsokoj temperaturi sinterovanja za ovaj kompozit, dok sa povećanjem udela cinka dolazi do povećanja gustine kompozita.



Slika 3.16. XRD za a) NZF(30-70)-BT, b) NZF(50-50)-BT, c) NZF(70-30)-BT keramiku

Na slici 3.17. prikazane su SEM slike za dobijene kompozite (u gornjem desnom uglu se nalaze slike urađene detektorom pozadinski rasejanih elektrona- BSE slike za iste kompozite). Može se uočiti da postoje dva tipa zrna u ovom kompozitu, poligonalna nikl cink ferita, dok barijum titanat poseduje zrna sfernog oblika. BSE mikrografije pokazuju homogenu faznu raspodelu u dobijenim kompozitima. Prosečne veličine zrna su u nanodimenzijama i prikazane su u tabeli 3.4, i one opadaju sa porastom udela barijum titanata, do masenog odnosa 10-90, što se dešava zbog primenjenih uslova sinterovanja, a BT ima i veću teorijsku gustinu. Za kompozite NZF-BT(50-50) i NZF-BT(30-70) snižena je temperatura sinterovanja, dužina sinterovanja, a povećana je brzina zagrevanja u odnosu na uzorke NZF-BT(90-10) i NZF-BT(70-30), što je dovelo do smanjenja veličine zrna. Za uzorak NZF-BT(10-90) je došlo do povećanja veličine zrna u odnosu na NZF-BT(30-70) zbog toga što su primenjeni uslovi sinterovanja kao za NZF-BT(90-10) i NZF-BT(70-30). Kompoziti koji su sinterovani pod istim uslovima pokazuju manju

veličinu zrna gde je udeo barijum titanata veća. Razlog za to treba tražiti u činjenici da su čestice praha barijum titanata sitnije u odnosu na čestice praha nikl cink ferita. U uzorku NZF-BT(30-70) je uočena najveća homogenost u raspodeli faza i najmanja veličina zrna.

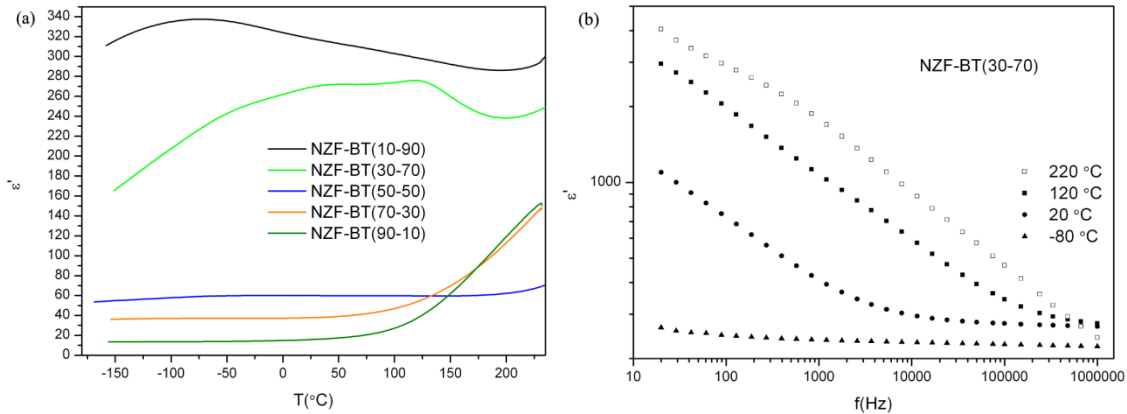


Slika 3.17. SEM i BSE slike za a) NZF-BT(90-10), b) NZF-BT(70-30), c) NZF-BT(50-50), d) NZF-BT(30-70), e) NZF-BT(10-90) keramiku

3.4.2. Dielektrična svojstva kompozitnih materijala

Ispitivanje dielektričnih svojstava ovih kompozita veoma je bitno jer svojstva kao što su dielektrična permitivnost i tangens gubitaka otkrivaju moguće primene ovih materijala u obliku različitih elektronskih komponenti. Na slici 3.18.a. prikazani su rezultati dielektričnih merenja za ispitivane kompozite. Fazni prelazi koji odgovaraju faznim transformacijama barijum titanata su: iz kubne u tetragonalnu strukturnu fazu (120 °C), iz tetragonalne u ortorombičnu (5 °C) i iz ortorombične u trigonalnu (-90 °C). Samo u slučaju NZF-BT(30-70) mogu se uočiti dva fazna prelaza, jedan oko 120 °C (iz kubne u tetragonalnu) i drugi oko 30 °C (iz tetragonalne u ortorombičnu). Odsustvo pikova faznih prelaza barijum titanata može se delimično objasniti velikom provodnošću nikl cink ferita. Međutim, anomalija u ponašanju se pojavljuje kod uzorka sa najvećim udelom barijum titanata, NZF-BT(10-90) koji bi trebao da pokaže jasne fazne prelaze, ali to nije slučaj. Ova anomalija može biti objašnjena niskom gustinom uzorka i prisustvom male količine sekundarne faze. Čist barijum ferit pokazuje niske vrednosti dielektrične permitivnosti što može biti razlog izostajanja pikova u ispitivanom uzorku [112]

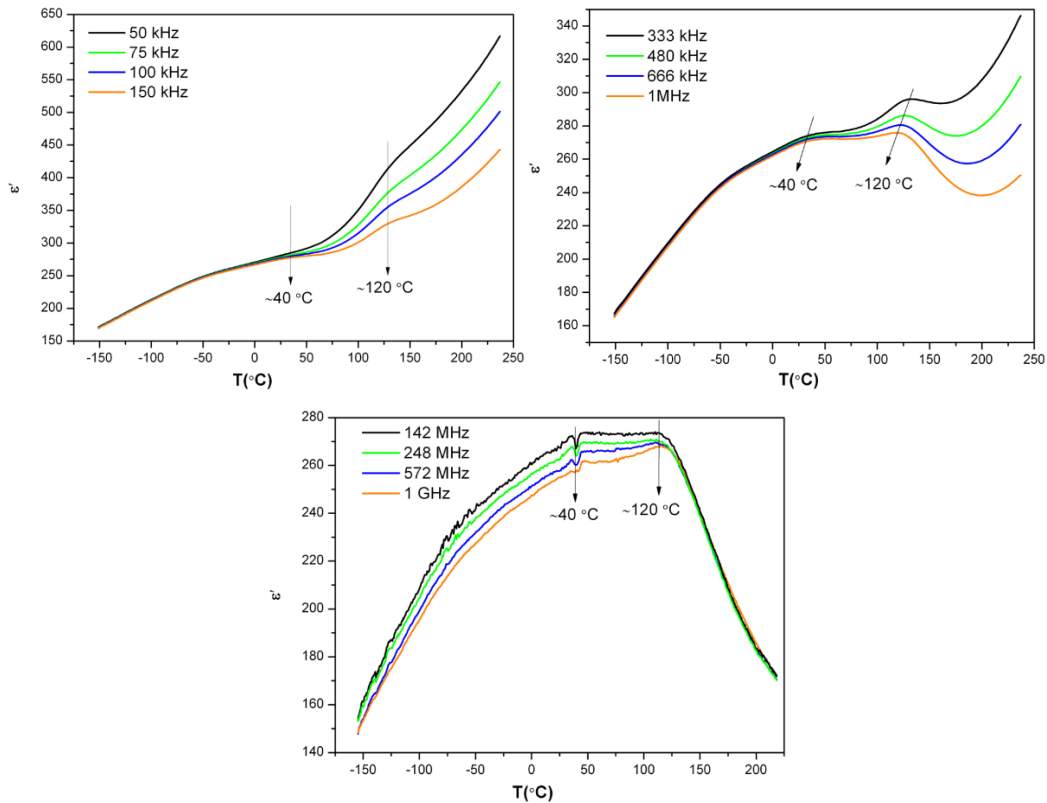
Urađena su merenja zavisnosti realnog dela permitivnosti od frekvence za uzorak NZF-BT(30-70) i prikazana na slici 3.18.b. Realni deo permitivnosti opada sa porastom frekvence na višim temperaturama, dok na nižim temperaturama ova zavisnost je konstantna. Rasipanje vrednosti dielektrične permitivnosti na nižim frekvencijama određena je kretanjem naelektrisanja, dok je uočeno da na višim frekvencijama uzorak ne pokazuje ovakvu vrstu promene [113]. Sa dijagrama se vidi da je došlo do pomeranja i širenja pika, koji karakteriše fazni prelaz iz tetragonalne u ortorombičnu strukturnu fazu, ka višoj temperaturi. Literaturni podaci za barijum titanat dopiran dopantima kao što su olovo, kalcijum i stroncijum pokazuju da dolazi do pomeranja pikova strukturnih transformacija ka nižim temperaturama [114, 115]. Takođe, Y. Kumar i koautori [116] su uočili pomeranje faznih prelaza ka nižim temperaturama u barijum titanatu dopiranom niklom gde i zamena titanijumovih jona jonima gvožđa dovodi do snižavanja temperature faznih prelaza [117]. X. Liu i koautori [118] su ustanovili da dopiranje barijum cirkonijum titanata cinkom prvo dovodi do naglog snižavanja temperature faznih prelaza do udela cinka od 2 at. %, a sa porastom udela cinka ta temperatura počinje da raste.



Slika 3.18. Dielektrična merjenja a) zavisnisnost ϵ' od T za sve ispitivane uzorke i b) zavisnisnost ϵ' od frekvence za uzorak NZF-BT(30-70) na različitim temperaturama

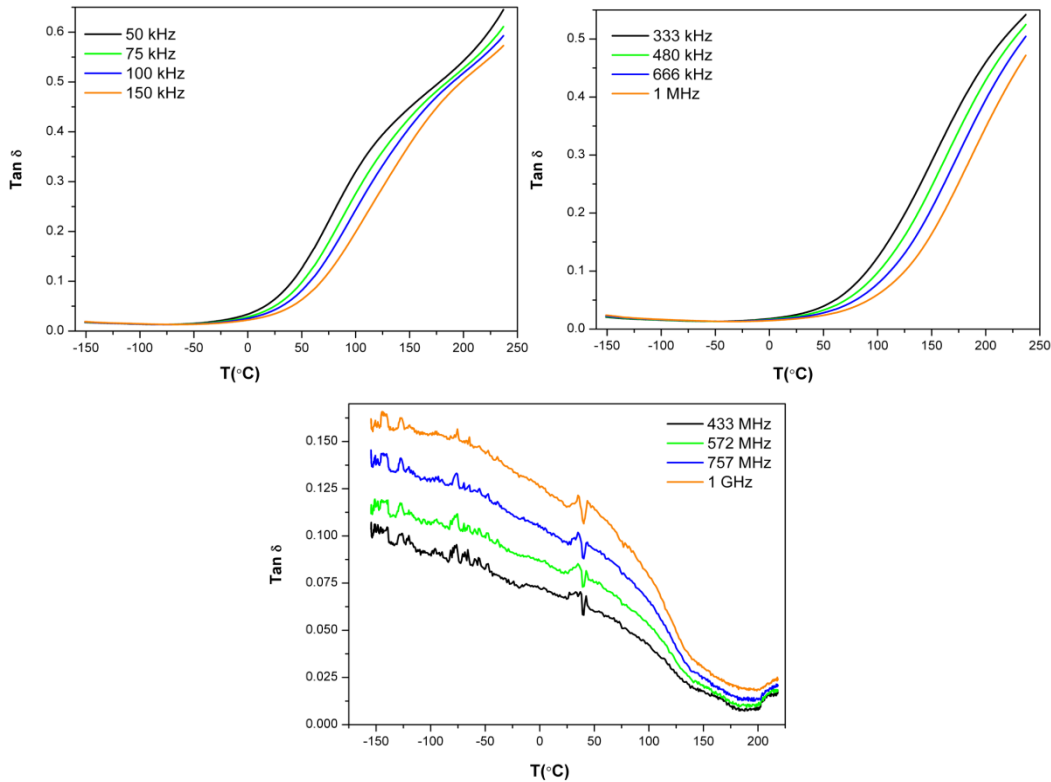
Uzorak NZF-BT(30-70) je pokazao najizraženije fazne prelaze na frekvencijama do 1 MHz pa su za njega urađena dielektrična merjenja i na višim frekvencijama do 1 GHz (Slika 3.19.). Uočena su dva pika realnog dela permitivnosti na oko 120 $^{\circ}\text{C}$ (iz kubne u tetragonalnu) i oko 40 $^{\circ}\text{C}$ (iz tetragonalne u ortorombičnu), što ukazuje na fazne prelaze barijum titanata. Fazni prelaz na oko 40 $^{\circ}\text{C}$ je pomeren u odnosu na fazni prelaz barijum titanata koji je na 5 $^{\circ}\text{C}$. Ovo pomeranje se može objasniti parcijalnom zamenom jona barijuma jonima cinka ili jona titana jonima gvožđa, što dovodi do promene veličine jona u kristalnoj rešetki barijum titanata i tako utiče na promenu dielektričnih svojstava materijala. Usled ovih promena dolazi do širenja faznih prelaza tako da oni postaju jedva uočljivi. Može se uočiti da su ovi fazni prelazi izraženiji na višim frekvencijama. Opšte je poznato da su fazni prelazi barijum titanata, iz kubne u tetragonalnu, iz tetragonalne u ortorombičnu i iz ortorombične u romboedričnu faznu strukturu, oštri i strmi [119]. Fazni prelazi dobijeni za kompozite NZF-BT su blago zaravnjeni i relativno široki, a i permitivnosti imaju manje vrednosti u odnosu na čist BT, što može da se pripiše veličini zrna koja je u ovom slučaju ispod 300 nm [120], kao i mogućem prisustvu nečistoća, koje ne mogu biti uočene na XRD-u, i defekata u materijalu. Određena količina Fe^{3+} jona, koja potiče iz NZF-a, može se ponašati kao dopant u kristalnoj rešetki barijum titanata, i tako uticati na barijum titanat. Takođe i samo prisustvo nikl cink ferita smanjuje vrednost permitivnosti, tj. dielektričnu konstantu na Kirijevoj temperaturi. Porast permitivnosti do Kirijeve temperature može se objasniti porastom površinske polarizacije i provodnosti sa temperaturom, što može biti uslovljeno porastom pokretljivosti nosioca naelektrisanja sa temperaturom. Nakon fazne

transformacije dielektrična permitivnost opada zbog nestanka domena [121]. Na frekvencijama između 333 kHz i 1 MHz, dolazi do pomeranja dielektričnog maksimuma ka nižim vrednostima temperature sa povećanjem frekvence. Ovo ukazuje na pojavu relaksacije, tj. termalno aktiviranog procesa.



Slika 3.19. Temperaturna zavisnost realnog dela permitivnosti na različitim frekvencijama za uzorak NZF-BT(30-70)

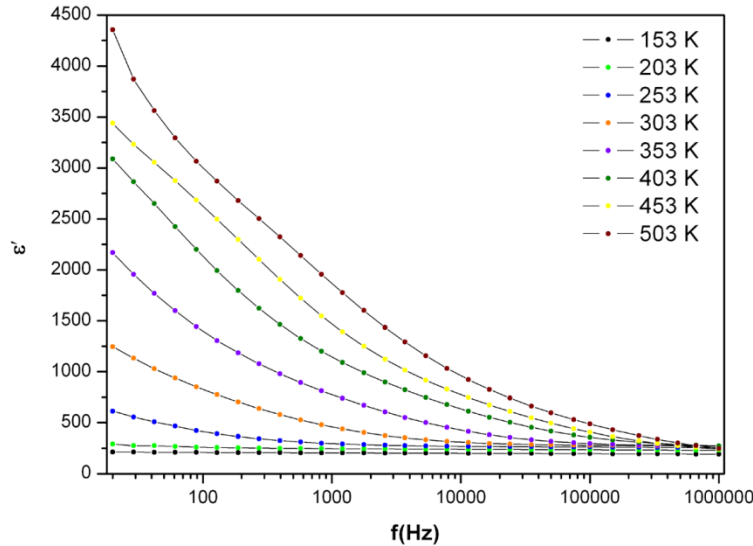
Slika 3.20. predstavlja zavisnost dielektričnih gubitaka u funkciji od temperature na različitim frekvencijama. Sa grafika je uočeno da do temperature od -50°C , pri vrednostima frekvenci do 150 kHz vrednost tangensa dielektričnih gubitaka je konstanta i iznosi oko 0.015, dok za vrednosti frekvence do 1 MHz konstantna je do 10°C i iznosi oko 0.02. Sa daljim povećanjem temperature dolazi do eksponencijalnog rasta tangensa gubitaka. Vrednost tangensa gubitaka takođe raste sa povećanjem frekvencije na istim temperaturama, do vrednosti frekvence od 1 MHz. Međutim vrednosti tangensa gubitaka, na vrednostima frekvencije između 400 MHz – 1 GHz, iako su generalno niže u odnosu na vrednosti dobijenih na frekvencama do 1 MHz, počinju da rastu sa povećanjem frekvencije.



Slika 3.20. Zavisnost dielektričnih gubitaka merene na različitim frekvencama za uzorak NZF-BT(30-70)

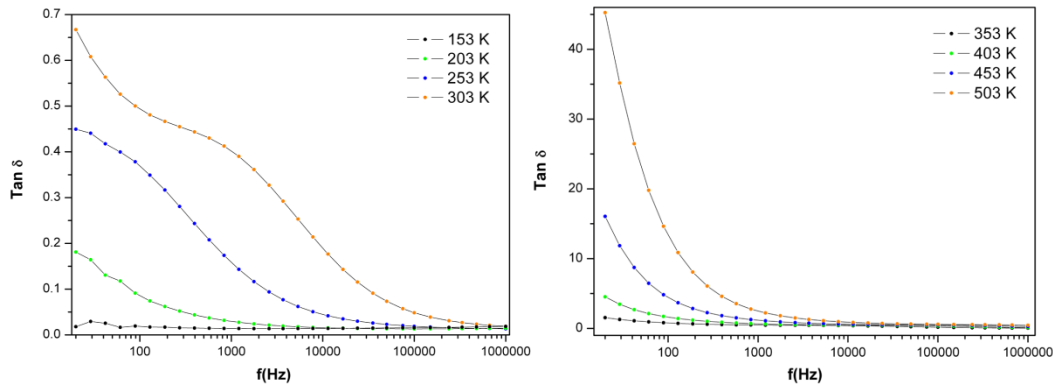
Na slici 3.21. prikazana je zavisnost dielektrične permitivnosti od frekvencije na različitim temperaturama. Sa porastom frekvencije vrednost dielektrične permitivnosti eksponencijalno opada za sve temperature. Brzina opadanja vrednosti dielektrične konstante je manja na nižim temperaturama, dok se taj trend opadanja povećava sa porastom temperature. Na vrednostima frekvencije nižim od 50 kHz dolazi do rasipanja dielektrične permitivnosti, dok iznad 50 kHz, vrednosti ϵ postaje konstantna, do temperature oko 353 K, iznad koje se ta pojava pomera ka većim vrednostima frekvencije. Ovo može biti objašnjeno stvaranjem dipola, usled promena valentnog stanja katjona i površinske polarizacije, koji se na većim frekvencijama gube usled stalnog dejstva naizmeničnog primenjenog polja [122]. Ovo se dešava u slučaju heterogene strukture kompozita, gde su manje provodna zrna okružena sa granicama zrna koje pokazuju visoke vrednosti otpornosti, što je zasnovano na Maksvel-Vagnerovom (Maxvel-Wagner) zakonu [123]. Velike vrednosti dielektrične permitivnosti na niskim frekvencijama mogu takođe biti uslovljene međudelovanjem provođenja elektrona i dielektrične polarizacije [124].

Pretpostavlja se da je ovaj efekat povezan sa prisustvom kiseoničnih vakancija u sinterovanoj keramici ili nehomogenih struktura koje se nakupljaju na granicama zrna [125].



Slika 3.21. Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti na različitim temperaturama za uzorak NZF-BT(30-70)

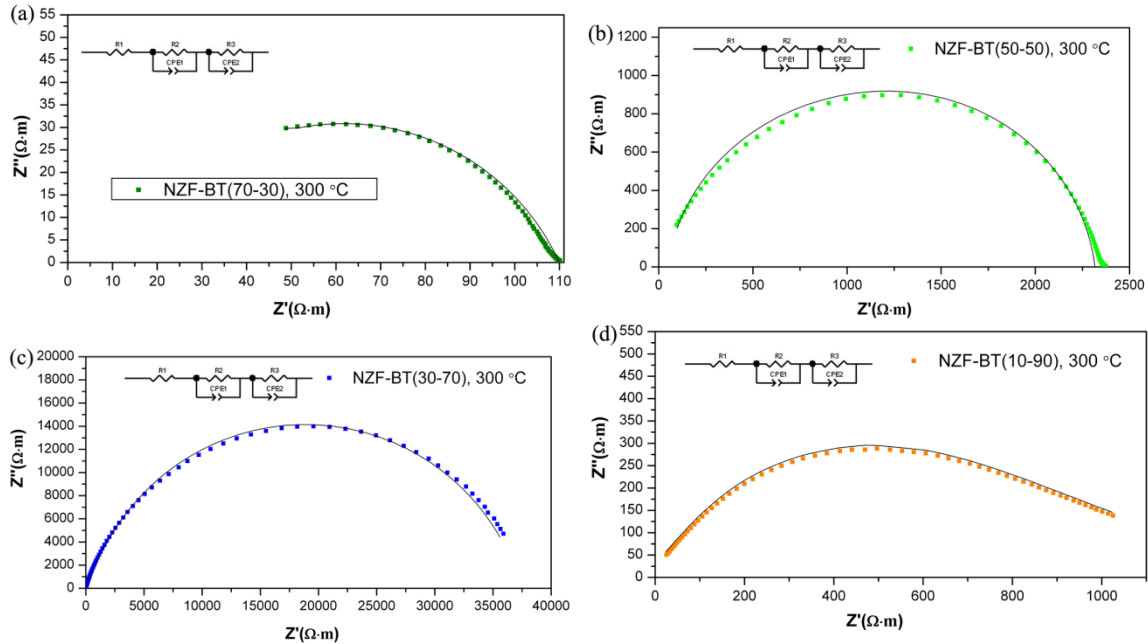
Vrednosti dielektričnih gubitaka su izračunate i njihova zavisnost od frekvencije je prikazana na različitim temperaturama. Na višim temperaturama, naglo opadanje dielektričnih gubitaka sa frekvencijom ukazuje na mehanizam polarizacije, zbog prisustva Fe^{2+} i Fe^{3+} u feritu (slika 3.22). Ovaj mehanizam je ekvivalent mehanizmu provođenja kod ferita. Skakanje elektrona iz jednog u drugo kristalografski ekvivalentno mesto, izaziva provođenje i visoke dielektrične gubitke. Na visokim temperaturama je prisutan mehanizam provođenja koji izaziva dielektrične gubitke veće od 1, što predstavlja problem u dobijanju dobrog magnetoelektričnog efekta [126-128]. Na višim frekvencijama ovo skakanje elektrona više nema uticaj, jer ne može da se isprati polje, što rezultuje u konstantnoj vrednosti dielektričnih gubitaka [121]. Na sobnoj i nižim temperaturama znatno su manje vrednosti tangensa gubitaka, ispod 0.7. Uočeno je poboljšanje u dielektričnim svojstvima jer su ispunjeni sledeći uslovi: tangens gubitaka je manji od 1 na nižim frekvencijama, dok je na frekvencijama iznad 10^4 Hz manji od 0.05, što ovom materijalu omogućuje primenu gde se zahteva smanjenje provodnosti na nižim frekvencijama i visokim temperaturama, kako bi se postigao visok magnetoelektrični odziv [20].



Slika 3.22. Frekventna zavisnost dielektričnih gubitaka na različitim temperaturama za uzorak NZF-BT(30-70)

3.4.3. Impedans analiza kompozitnih materijala

Impedans merenja su korišćena da pokažu koji relaksacioni procesi postoje u ovim kompozitnim materijalima. U kompozitnim materijalima, postojanje jednog ili više polukrugova na Nikvistovom (Nyquist) dijagramu mogu ukazati na postojanje različitih relaksacionih procesa, kao što su procesi koji se odnose na zrno i granicu zrna, a često i na različite kristalografske faze (u ovom slučaju NZF i BT). Na slici 3.23. prikazana je zavisnost imaginarnog od realnog dela impedansa. Usled velike otpornosti nikl cink ferita u kompozitu gde je njegov udeo najveći, NZF-BT(90-10), dobijene su niske vrednosti otpornosti za taj kompozit, sa oblikom krive koji je dosta odstupao od izgleda polukruga. Samim tim nije bilo moguće fitovati eksperimentalno dobijene podatke radi dobijanja pravih vrednosti otpornosti za taj uzorak, tako da on nije prikazan u rezultatima. Vrednosti otpornosti zrna, granice zrna, ukupne otpornosti, kao i vrednosti kapacitivnosti granice zrna dobijene su fitovanjem ekperimentalnih podataka softverskim programom i prikazane u tabeli 3.5.



Slika 3.23. Impedans spektri za a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d) NZF-BT(10-90) keramiku na 300 °C

Sa prikazanih Nikvistovih dijagrama se uočava jedan polukrug koji je spljošten pa se pretpostavlja prisustvo dva polukružna luka koji se preklapaju. U ovom slučaju prisustvo ova dva polukružna luka uslovljeno je prisustvom dve različite kristalografske faze. Vrednosti otpornosti za čist NZF i BT ukazuju na činjenicu da BT, koji ima mnogo veću otpornost od NZF, prikriva uticaj NZF-a na ukupnu otpornost u kompozitu. Promene u ukupnoj otpornosti ovih kompozita sa smanjenjem udela magnetne faze je očekivano. Povećanje masenog udela barijum titanata dovodi do povećanja ukupne otpornosti, sve do udela 30-70, gde počinje da opada ukupna otpornost. Ovakvo ponašanje nije očekivano, imajući u vidu da uzorak koji ima najveći udeo barijum titanatne faze, NZF-BT(10-90), treba da ima i najveću otpornost. Razlog ovome može da bude prisustvo male količine sekundarne faze barijum ferita koja utiče na povećanje provodnosti materijala, što je već prikazano na slici 3.16.

Tabela 3.5. Otpornost zrna, granice zrna i ukupna otpornost za dobijene kompozite

Uzorak	iz $Z''-Z'$				iz $Z''-f$	
	T(°C)	R ₁ (Ωm)	R ₂ (Ωm)	R _{ukupna} (Ωm)	R _{gb} (Ωm)	C _{gb} nF/m
NZF-BT(70-30)	150	100	850	950	338	8.4
	200	50	220	270	165	6.2
	250	40	160	200	60	5.2
	300	24	86	110	47	5.1
NZF-BT(50-50)	150	300	5200	5500	4500	3.7
	200	2800	6200	9000	4928	3.1
	250	100	5200	5300	2045	1.6
	300	400	1050	1450	895	1.2
NZF-BT(30-70)	150	90000	210000	300000	209687	18.1
	200	19000	46000	65000	45390	15.6
	250	1000	70000	8000	68553	13.5
	300	3200	36800	40000	28036	5.5
NZF-BT(10-90)	150	15300	35000	50300	33980	73.3
	200	2900	4800	7700	3932	26.4
	250	1250	2900	4150	2003	20.6
	300	140	1060	1200	576	12.7
NZF(70-30)-BT	150	57	492	549	398	85.9
	200	31	207	238	172	78.4
NZF(50-50)-BT	150	208	6562	6770	5380	160.1
	200	39	1929	1968	1504	146.2
NZF(30-70)-BT	150	76	390	466	268	74.1
	200	22	74	96	52	72.1
N _{0.7} Z _{0.3} F	T _{sobna}	242	725	967		
BT	350	5700000	61000000	66700000		
	400	3100000	7500000	10600000		
	450	880000	1400000	228000		
	500	260000	290000	550000		

Dolazi do stvaranja oksidnih vakancija $Vo^{••}$, zbog gubljenja kiseonika u procesu sinterovanja, koje predstavljaju glavne provodne vrste za ovaj materijal [91]. Primećeno je da uzorci koji nemaju sekundarnu fazu imaju veće vrednosti otpornosti od uzoraka kod kojih postoji sekundarna faza barijum ferita (Tabela 3.5.). Kada se uporede vrednosti otpornosti za čist barijum titanat i nikl cink ferit može se uočiti značajna razlika [129]. Barijum titanat, kao feroelektrična faza, ima veću vrednost otpornosti u odnosu na nikl cink ferit, kao feromagnetne faze, pokazujući dominantan uticaj na ukupnu otpornost kompozita. Barijum ferit, pored nikl

cink ferita, dodatno smanjuje vrednost otpornosti kompozita, pa ovi kompoziti imaju manje vrednosti ukupne otpornosti od kompozita u kojima nije prisutna sekundarna faza barijum ferita. Energije aktivacije za date uzorke određene su pomoću Arenijusove (Arrhenius) relacije:

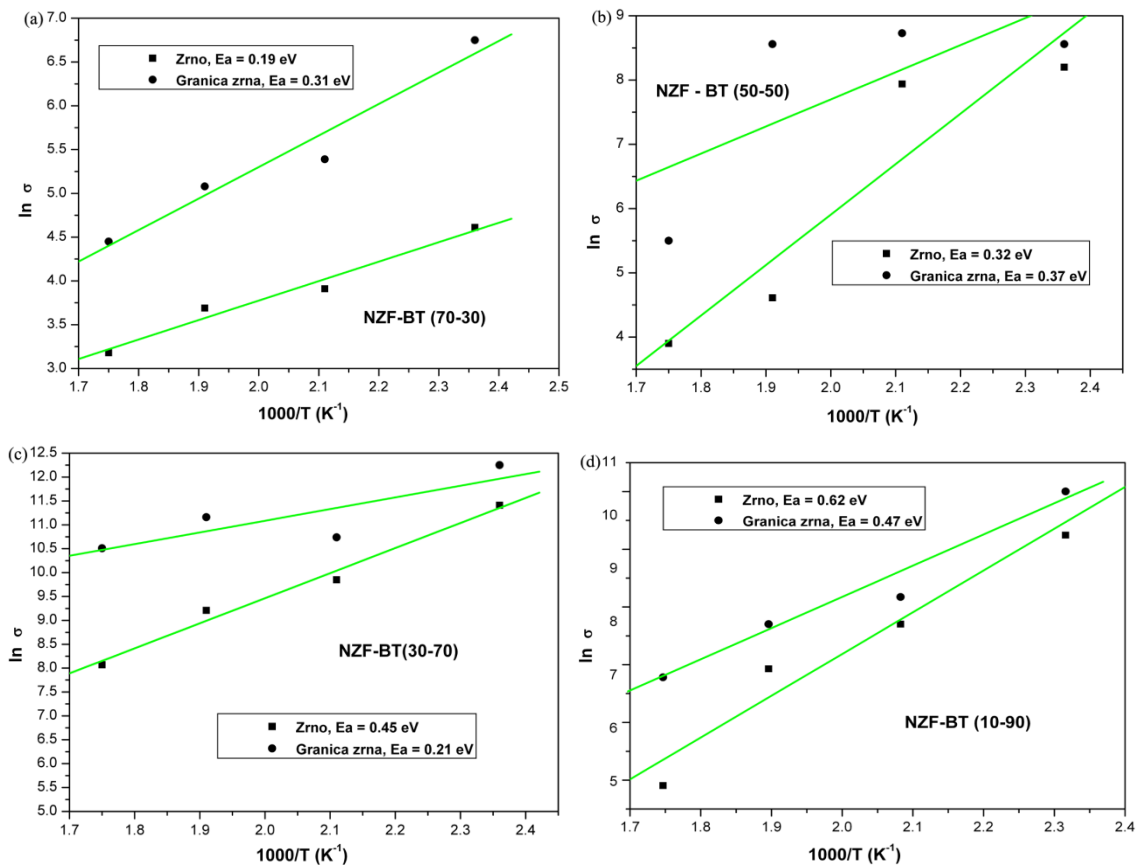
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right),$$

gde E_a , σ_0 , k_b predstavljaju energiju aktivacije nosioca provodnosti, predeksponencijalni faktor i Bolcmanovu konstantu, redom.

Iz nagiba pravih, koje su predstavljene na dijagramima na slici 3.24., izračunate su vrednosti energija aktivacije, za zrno i granicu zrna i predstavljene su u tabeli 3.6. Sa povećanjem masenog udela barijum titanata dolazi do povećanja energije aktivacije za zrno. Takođe do masenog udela 50-50 veće su energije aktivacije za granicu zrna, a sa udelom barijum titanata većim od 50 procenata efekat zrna postaje dominantan efekat provođenja kroz ceo materijal. U tabeli 3.6. prikazane su i vrednosti energije aktivacije za zrno i granicu zrna za uzorke sa sekundarnom fazom. Uopšte, energija potrebna za provođenje putem elektrona je znatno manja nego energija za provođenje preko šupljina. Obično je ova energija manja od 0.2 eV za n tip provođenja putem polarona, a veća od 0.2 eV za provođenje preko šupljina [130]. Tip provođenja putem polarona javlja se u materijalima u kojima postoji mogućnost da se jedan tip katjona nađe u dva valentna stanja. U ovom slučaju postoji mogućnost prelaska 3d elektrona između Fe^{2+} i Fe^{3+} , kao i između Ni^{2+} i Ni^{3+} u feritnoj fazi. Takođe postoji mogućnost prelaska 3d elektrona i između Ti^{3+} i Ti^{4+} u feroelektričnoj fazi, što može predstavljati važnu ulogu u ovom tipu provođenja [131]. U skladu sa izračunatim energijama aktivacije, koje imaju vrednosti približno od 0.2 eV do 0.5 eV, došlo se do zaključka da u ovim kompozitnim materijalima mogu biti zastupljena oba tipa provođenja.

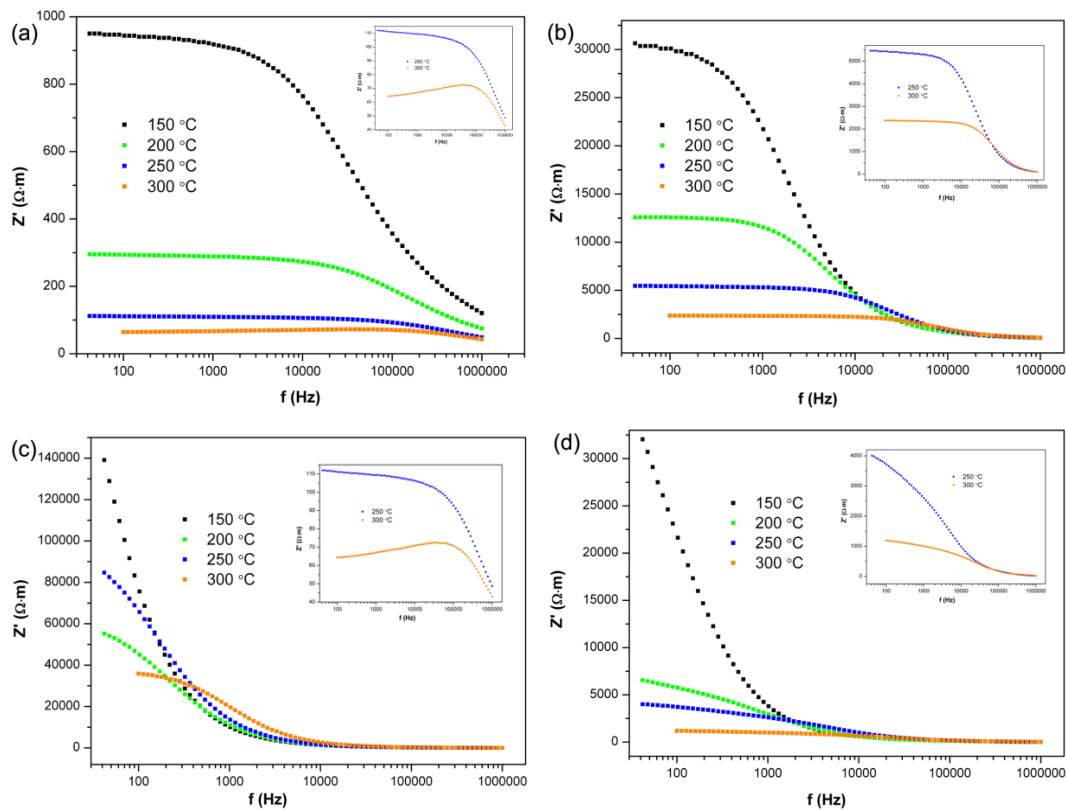
Tabela 3.6. Energije aktivacije zrna i granice zrna za ispitivane uzorke

Uzorak	Energija aktivacije, zrno(eV)	Energija aktivacije, granica zrna(eV)
NZF-BT(70-30)	0.19	0.31
NZF-BT(50-50)	0.32	0.37
NZF-BT(30-70)	0.45	0.21
NZF-BT(10-90)	0.52	0.47
NZF(70-30)-BT	0.28	0.49
NZF(50-50)-BT	0.17	0.27
NZF(30-70)-BT	0.15	0.39



Slika 3.24. Arenijusovi grafici za provodnost zrna i granici zrna za NZF-BT(70-30), NZF-BT(50-50), NZF-BT(30-70), NZF-BT(10-90)

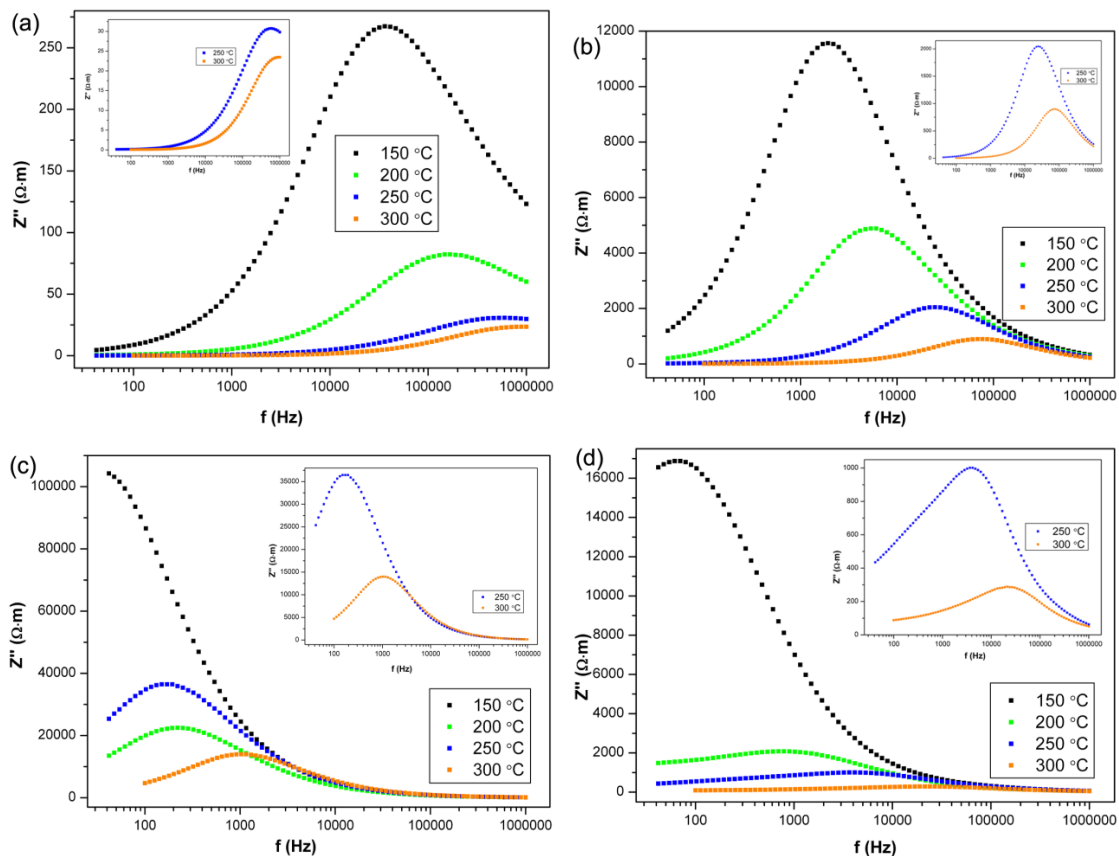
Rezultati dobijeni iz impedans merenja u vidu zavisnosti realnog dela impendansa od frekvencije na različitim temperaturama prikazani su na slici 3.25. Uočeno je da sa porastom frekvencije i temperature dolazi do opadanja vrednosti Z' , što ukazuje na povećanje provodnosti u materijalu. Ovakvo ponašanje ukazuje na moguće prisustvo procesa dinamičke relaksacije u materijalu, zahvaljujući oslobađanju naelektrisanja na granici zrna. Sa dijagrama se može uočiti da se vrednosti Z' , za uzorke NZF-BT(50-50), NZF-BT(30-70) i NZF-BT(10-90), poklapaju na visokim frekvencijama na svim temperaturama, što ukazuje na prestanak oslobađanja naelektrisanja. Opadanje vrednosti Z' sa porastom temperature ukazuje na ponašanje u materijalu koje je slično poluprovodnicima [132].



Slika 3.25. Zavisnost realnog dela impedanse od frekvence za a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d)NZF-BT(10-90) na različitim temperaturama

Zavisnosti imaginarnog dela impendansa od frekvencije na različitim temperaturama prikazane su na slici 3.26. Sa slike se vidi da sa porastom temperature Z'' dostiže maksimalnu vrednost na višim frekvencijama. Može se uočiti i pomeranje pika ka višim frekvencijama, što ukazuje na pojavu relaksacionog procesa u materijalu [133]. Krive se na kraju preklapaju u

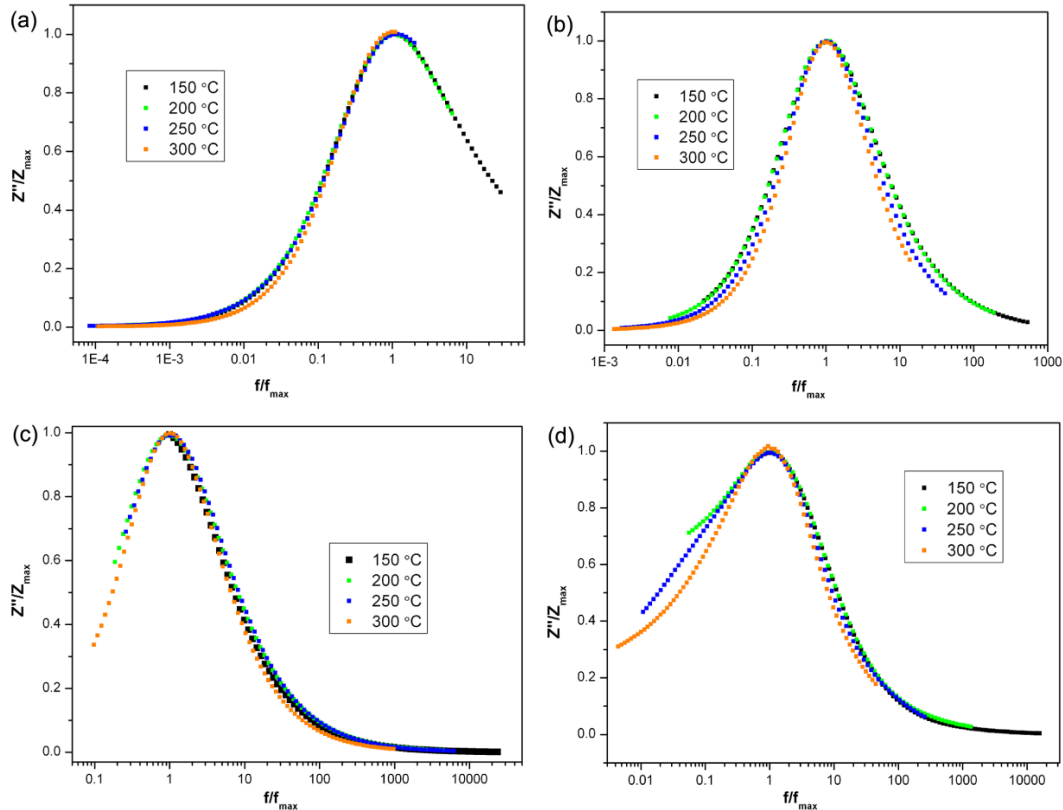
oblasti visokih frekvencija. Ovaj proces se javlja zbog prisustva različitih vrsta nosioca naelektrisanja u materijalu na nižim temperaturama i defekata ili vakancija na višim temperaturama [134]. Na osnovu vrednosti dobijenih iz datih dijagrama, izračunate su vrednosti kapacitivnosti, iz maksimalnih vrednosti Z'' i odgovarajućih vrednosti za frekvenciju, koristeći formulu $C = 1 / 2\pi f_{\max} R$, gde je R jednako $2Z''_{\max}$ [135], i prikazane su u tabeli 3.5. Za sve ispitivane uzorke uočeno je da vrednosti kapacitivnosti opadaju sa porastom temperature. Dobijene vrednosti otpornosti korišćene su za izračunavanje aktivacione energije za granicu zrna i one se podudaraju sa izračunatim vrednostima aktivacione energije dobijene iz kompleksne impedans analize.



Slika 3.26. Zavisnost imaginarnog dela impedanse od frekvence za a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d) NZF-BT(10-90) na različitim temperaturama

Da bi se potvrdila temperaturna zavisnost procesa dielektrične relaksacije korišćeni su normalizovani parametri njihove zavisnosti, Z''/Z''_{\max} od f/f_{\max} , na različitim temperaturama za sve

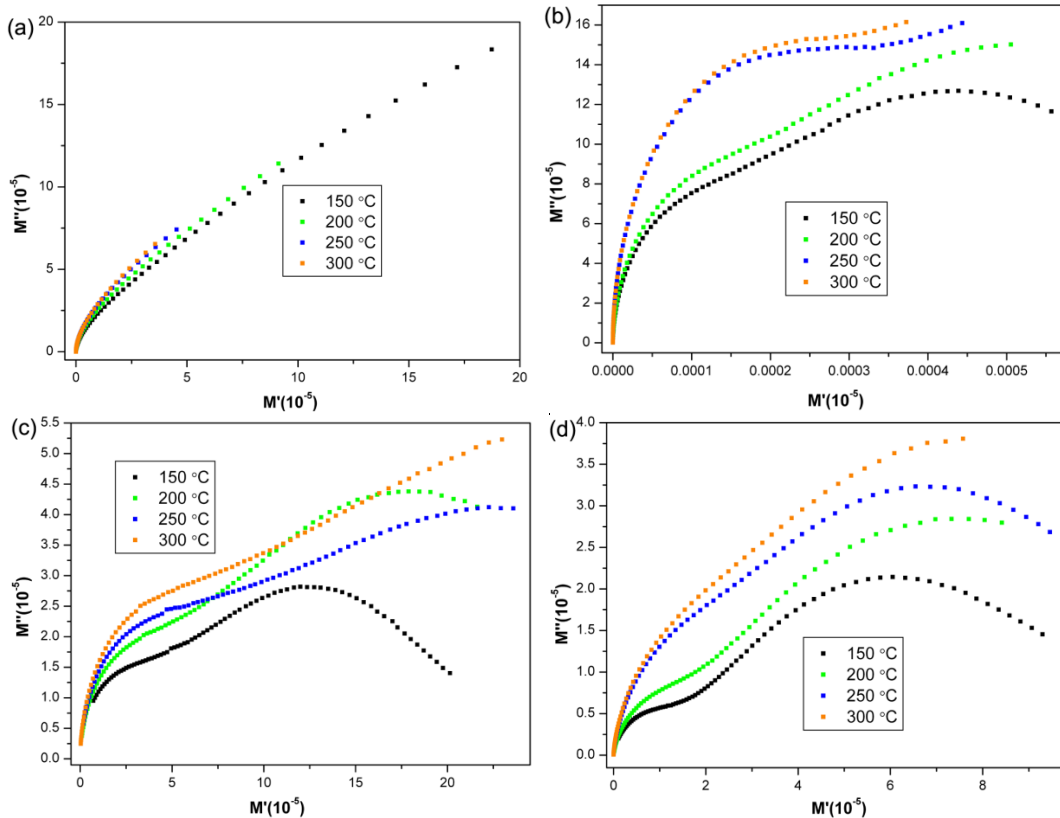
uzorke kompozita. Sa slike 3.27. se uočava skoro potpuno preklapanje krivih na različitim temperaturama, što ukazuje da je raspodela relaksacionog vremena temperaturno nezavisna.



Slika 3.27. Zavisnost Z''/Z''_{\max} od f/f_{\max} a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d) NZF-BT(10-90) na različitim temperaturama

Kompleksni impendansni spektri daju informacije o elementima koji imaju veću otpornost dok kompleksni modulus spektri naglašavaju one sa najmanjom kapacitivnošću. Na slici 3.28. su prikazani "Cole-Cole" dijagrami zavisnosti $M''-M'$ za istraživane kompozitne uzorke, na različitim temperaturama. Vrednosti M'' i M' izračunate su iz jednačina $M'' = \omega C_0 Z'$, $M' = \omega C_0 Z''$, gde je C_0 jednako $\epsilon_0 A/h$ a ω je jednako $2\pi f$. Ovi dijagrami omogućavaju da se dovedu u korelaciju dielektrična svojstva materijala sa njihovom mikrostrukturom, kao i da se odvoji uticaj zrna, granice zrna, oblasti njihovog kontakta, kao i za određivanje vremena relaksacije provođenja [136]. Na dijagramima sa slike uočena su dva polukruga u merenom

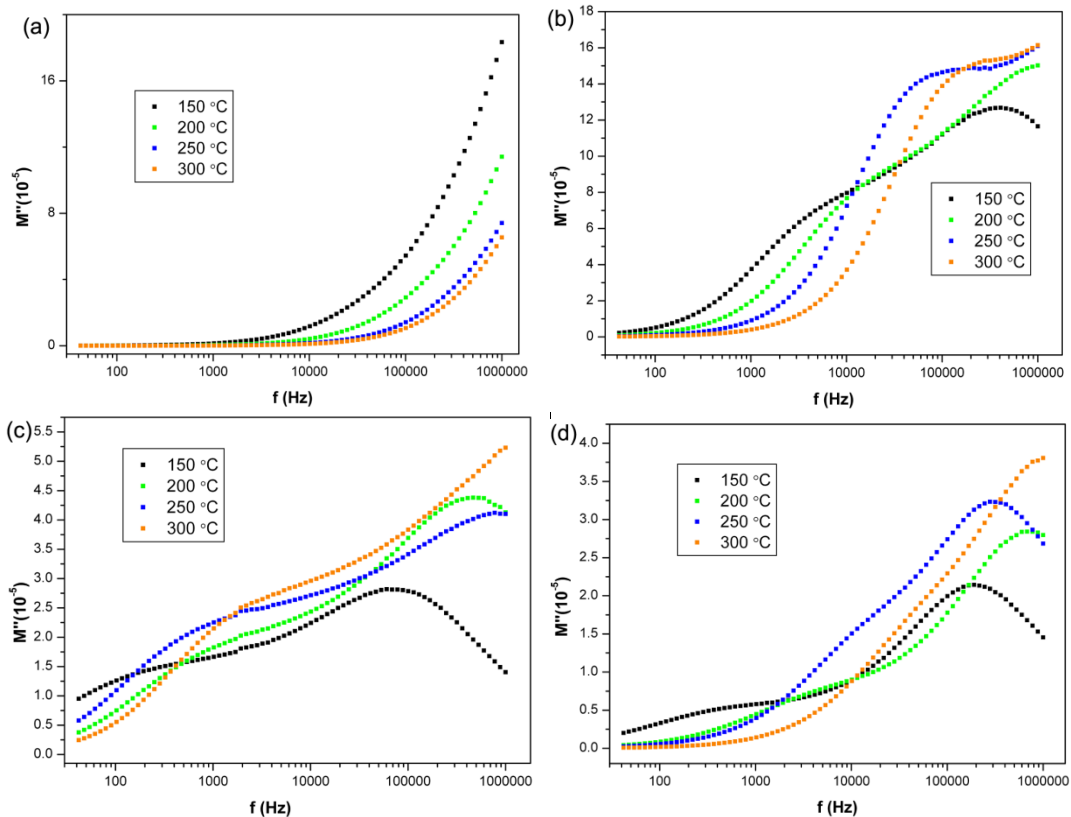
temperaturnom opsegu, jedan manji na nižim frekvencijama i jedan veći na višim frekvencijama što ukazuje na uticaj dva različita relaksaciona procesa u materijalu zbog uticaja zrna, granice zrna i/ili različitih kristalografskih faza. Jedan polukrug uočen je na temperaturi od 300 °C i ukazuje na uticaj jednog relaksacionog procesa u materijalu. U cilju određivanja ovih različitih elektro-aktivnih regiona prikazane su krive M'' -f.



Slika 3.28. Cole-Cole dijagrami zavisnosti za a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d) NZF-BT(10-90) kompozite

Analiza kompleksnog električnog modula od frekvencije daje informacije o homogenosti polikristalnih uzoraka, kao i mogućnost razlikovanja uticaja polarizacije elektrode od procesa provođenja kroz granicu zrna [132]. Na slici 3.29. prikazana je zavisnost imaginarnog dela električnog modula od frekvencije na različitim temperaturama. Sa dijagrama se uočava da na nižim temperaturama postoji prisustvo dve dielektrične relaksacije, dok na višoj temperaturi postoji samo jedna dielektrična relaksacija. Prisustvo dve dielektrične relaksacije ukazuje na učešće dve različite faze (NZF i BT) u procesu provođenja u materijalu. Za uzorak NZF-BT(90-10) nije uočljiva dielektrična relaksacija, pošto je to uzorak sa najvećim masenim udelom niki

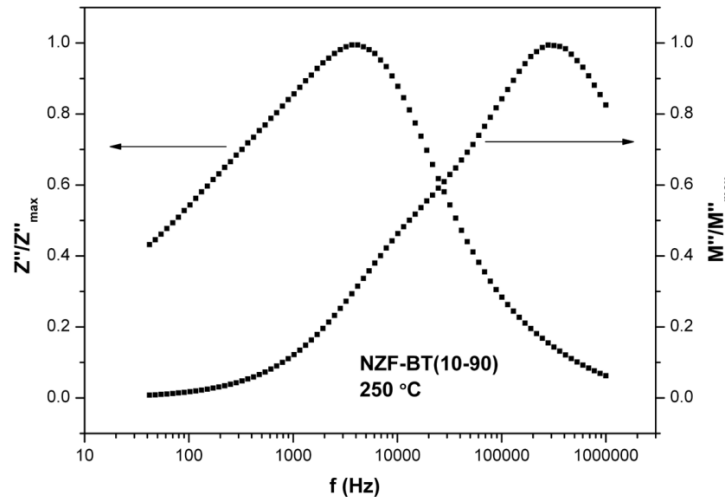
cink ferita koji je jako provodan. Za ostale uzorke na nižim temperaturama uočljiva je jedna relaksacija na frekvencijama ispod 10 kHz, u vidu maksimuma koji se pomera udesno ka višim frekvencijama sa porastom temperature. Ovo ponašanje ukazuje da je dielektrična reakcija termički aktivirana i takođe potvrđuje mehanizam provođenja putem naelektrisanih čestica u ovom kompozitu. Uočeno je i asimetrično širenje maksimuma, što ukazuje da je relaksacija u ovim materijalima ne-Debajevskog tipa [137]. Naelektrisane čestice mogu da se pomeraju iz jednog mesta u susedno energetski povoljnije. Drugi pik se javlja na frekvencijama između 50 i 700 kHz, gde su naelektrisane čestice prostorno ograničene u potencijalnoj jami, i ne mogu da se kreću unutar nje.



Slika 3.29. Zavisnost M'' od frekvence na različitim temperaturama za a) NZF-BT(70-30), b) NZF-BT(50-50), c) NZF-BT(30-70), d) NZF-BT(10-90) kompozite

Da bi se utvrdilo da li je provođenje u materijalu lokalizovano ili ne dato je poređenje između zavisnosti normalizovanih parametara i frekvencije, slika 3.30., Z''/Z_{\max} i M''/M_{\max} na 250 °C za uzorak NZF-BT(10-90). Literaturni podaci pokazuju da preklapanje pikova ovih krivih

ukazuje na ne-lokalizovanu relaksaciju (long-range movement), dok njihovo međusobno odstupanje ukazuje na lokalizovane relaksacione procese (short range motion). U našem slučaju, različita pozicija maksimuma vrednosti Z'' i M'' ukazuje na provodnost na kratkom rastojanju tj. lokalizovanu relaksaciju, kao i da je proces polarizacije određen lokalizacijom provođenja različitih nosioca naelektrisanja [138].

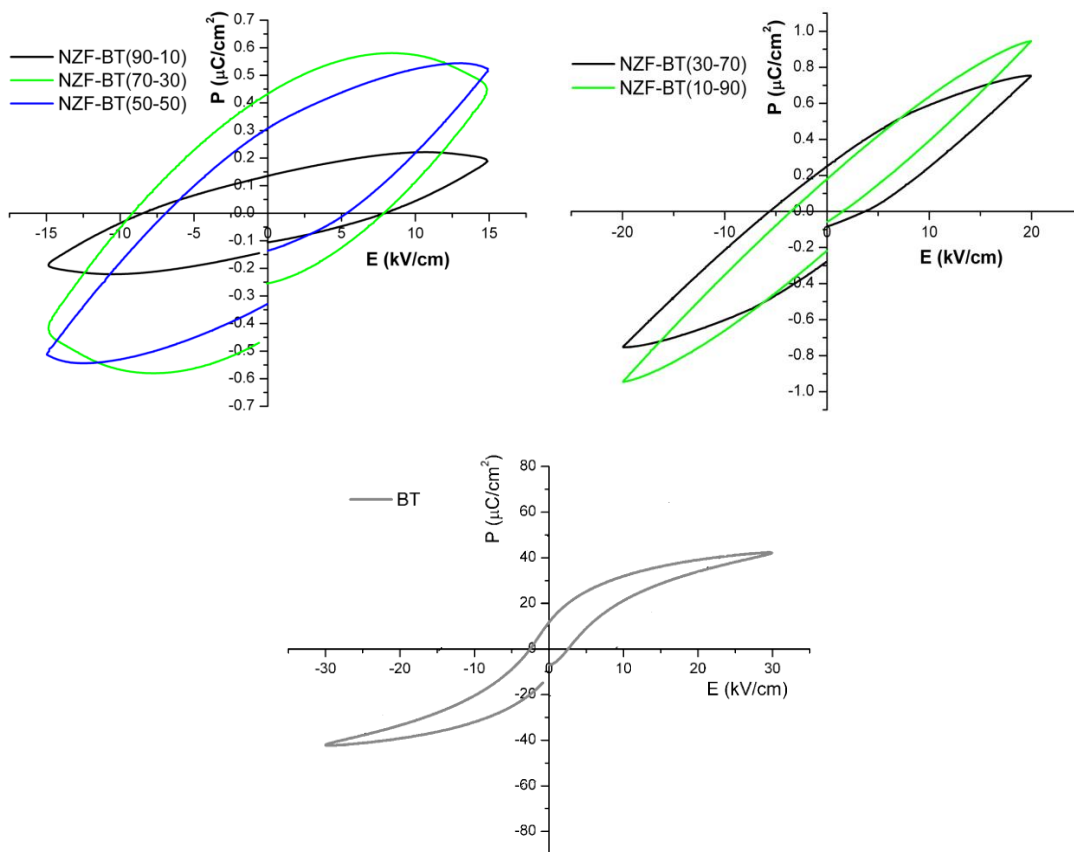


Slika 3.30. Frekventna zavisnost Z''/Z''_{\max} i M''/M''_{\max} za NZF-BT(10-90) na 250 °C

3.4.4. Feroelektrična svojstva kompozitnih materijala

S obzirom na to da ovi kompoziti sadrže feroelektričnu fazu, oni imaju sposobnost promene spontane polarizacije što uzrokuje pojavu feroelektrične histerezisne petlje. Osnovne karakteristike koje se određuju pomoću histerezisne petlje su spontana polarizacija P_s , remanentna polarizacija P_r i koercitivno polje E_c . Na slici 3.31. prikazana je zavisnost polarizacije, P , od električnog polja, E , na sobnoj temperaturi. Može se uočiti da oblik petlje odstupa od onog karakterističnog za feroelektrike. Konkavna priroda petlje može se uočiti kod masenih udela barijum titanata od 90 i 70 procenata, slika 3.31. Sa porastom udela nikl cink ferita, kao jako provodne faze u ovom kompozitu, oblik ove krive sve manje odgovara obliku krivih za feroelektrične materijale. Vrednosti remanentne polarizacije za kompozite NZF-BT(90-10), NZF-BT(70-30), NZF-BT(50-50), NZF-BT(30-70), NZF-BT(10-90) je redom 0.14, 0.44, 0.30, 0.25, 0.19 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$, a vrednosti koercitivnog polja su 7.95, 7.86, 5.35, 3.73, 1.50 kV / cm, i ove vrednosti su malo niže u poređenju sa BST-NZF koji su sintetizovali R. Mondal i ostali [139]. Opadanje remanentna polarizacija, P_r , u kompozitnim materijalima obično je povezano sa

elektromehaničkim povezivanjem, povećanjem dielektričnih gubitaka, heterogenim provođenjem između feroelektričnih i feromagnetnih faza. Nikl cink ferit deluje kao prepreka za kretanje domena. Kada su zidovi domena vezani različitim vrstama defekata, u ovom slučaju kiseoničnim vakancijama ili kompleksima Fe, Ti sa kiseoničnim vakancijama dolazi do otežane polarizacije usled čega remanentna polarizacija opada a koercitivno polje raste. Vrednost koercitivnog polja opada sa porastom udela barijum titanata. Primećeno je da kompozit sa masenim udelom od 70 masenih procenata barijum titanata u odnosu na kompozit sa masenim udelom od 90 masenih procenata barijum titanata ima veću vrednost remanentne polarizacija kao i polarizacije saturacije. Ovim je potvrđen neočekivani trend za električna svojstva za uzorak koji sadrži najveći udeo barijum titanata, koji je prethodno uočen kod dielektričnih merenja. Na slici 3.34. je prikazana i histerezisna petlja čistog barijum titanata, gde su očitane vrednosti $P_r = 11,5 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ i $E_c = 2,77 \text{ kV} / \text{cm}$. Kao što je bilo i očekivano feroelektrična svojstva kompozita lošija u odnosu na čist barijum titanat.

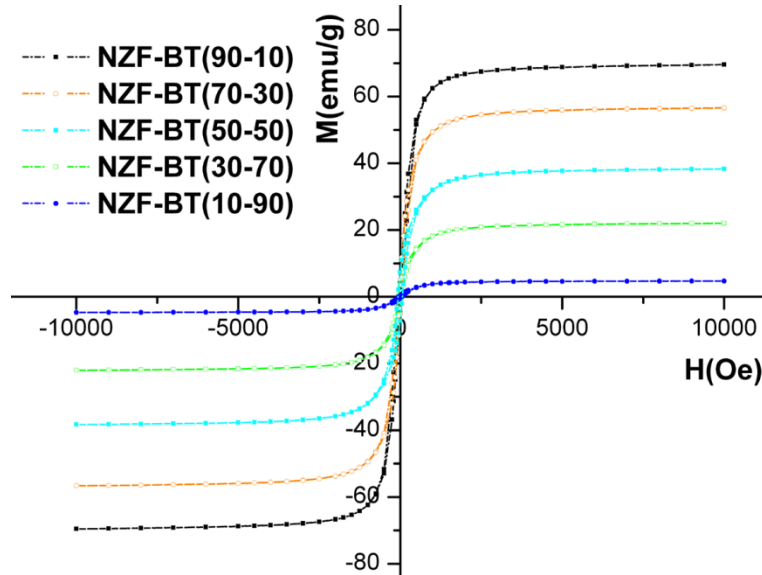


Slika 3.31. Feroelektrične P-E krive za sve ispitivane kompozitne uzorke i čist barijum titanat

3.4.5. Magnetna svojstva kompozitnih materijala

Na slici 3.32. i tabeli 3.7. prikazani su rezultati magnetnih merenja za sve ispitivane uzorke. Dobijene su karakteristične tanke histerezisne petlje za meke ferite, jer je u ovom kompozitu jedini nosioc magnetnog svojstva nikl cink ferit. Izgled histerezisne petlje ukazuje i na uređenu magnetnu strukturu u materijalu. Za čist nikl cink ferit sa povećanjem udela cinka dolazi do povećanja magnetizacije zbog ravnoteže Fe^{3+} jona između oktaedarskih i tetraedarskih mesta, što je uslovljeno migracijom Fe^{3+} jona između ovih mesta. Promena u magnetnim svojstvima sa smanjivanjem udela magnetne faze je očekivana. U kompozitima prisustvo barijum titanata dovodi do pogoršavanja magnetnih svojstava, što dovodi do smanjenja magnetizacije [140]. U poređenju sa čistim NZF magnetizacija takođe opada zbog prisustva nemagnetnog BT-a. Magnetizacija zasićenja i polje na kojoj se ona javlja opadaju sa porastom udela barijum titanata [131]. Porast masenog udela barijum titanata dovodi i do porasta remanentne magnetizacije i koercitivnog polja sve do udela 50-50, kada počinje da opada. Kada se uporede vrednosti magnetizacije saturacije za dobijene kompozite sa vrednostima za čist NZF(70-30), za koji je 78.68 emu/g, tabela 2.3, takođe se potvrđuje pojava dilucionog efekta u ovim kompozitima. Dobijene vrednosti saturacije magnetizacije za $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ (50-50) (~37.6 emu/g) su veće u poređenju sa $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ (~17 emu/g) i $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ (~28.9 emu/g) koji su sintetizovani hibridnim hemijskim procesom i mokrim hemijskim procesom [141, 142]. Kao i u slučaju čistog nikl cink ferita, spontana magnetizacija u ovim kompozitima potiče od neuravnoteženih antiparalelnih spinova, koji su feromagnetnog karaktera [143]. Koercitivno polje za dobijene uzorke, polje koje je potrebno da se prevaziđu defekti u materijalu, je veće nego za čist NZF(70-30), za koji je 0.018 Oe. Pretpostavlja se da je ovo posledica činjenice da kompoziti sadrže veću anizotropiju polja u odnosu na čist ferit koji je i sastavni deo kompozita [144]. Kod kompozita je uočeno da magnetizacija saturacije linearno opada sa smanjenjem masenog udela nikl cink ferita dok se vrednost koercitivnog polja povećava, što ukazuje da prisustvo barijum titanata, kao nemagnetne faze, ne utiče na magnetne interakcije koje su proporcionalne udelu nikl cink ferita u kompozitu. Ako se uporede vrednosti za uzorak NZF(70-30)-BT, u kome je maseni odnos nikl cink ferita i barijum titanata 50-50, uočava se da veću vrednost magnetizacije saturacije ima uzorak u kome nije prisutna sekundarna faza barijum

ferita (37.6 u odnosu na 23.6 emu/g). Saturacija magnetizacije za čist NZF(70-30) iznosi 78.7 emu/g dok za čist barijum ferit iznosi 24 emu/g [145]. Barijum ferit, kao sekundarna faza u ovom kompozitu, snižava vrednost magnetizacije saturacije ovog kompozita.



Slika 3.32. Magnetna merenja za ispitivane uzorke na sobnoj temperaturi

Tabela 3.7. Saturacija magnetizacije, polje saturacije, remanentna magnetizacija i koercitivno polje za $y\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-y)\text{BT}$ ($y=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$) kompozite

Uzorak	Msat (emu/g)	Hsat (kOe)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
NZF-BT(90-10)	67.6	2.16	4.44	31.55
NZF-BT(70-30)	55.5	2.07	5.04	39.17
NZF-BT(50-50)	37.6	1.98	7.21	68.03
NZF-BT(30-70)	20.8	1.81	3.43	54.47
NZF-BT(10-90)	4.1	1.31	0.48	48.67
NZF(70-30)-BT	23.6	2.55	4.31	19.8
NZF(50-50)-BT	22.2	2.05	2.89	25.4
NZF(30-70)-BT	10.4	1.95	0.17	17.6

4. Zaključak

Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom usmerena su na detaljno proučavanje nikl cink ferita, barijum titanata kao i kompozitnih materijala na bazi nikl cink ferita i barijum titanata, u vidu praha i keramike, njihove strukture kao i svojstava koja poseduju. Sintetizovani su prahovi i keramika nikl cink ferita sa različitim molarnim odnosima nikla i cinka. Sintetizovan je i prah barijum titanata koji je dalje korišćen za dobijanje kompozita homogenizacijom sa nikl cink feritom. U cilju određivanja kompozita sa najboljim mogućim električnim i magnetnim svojstvima, menjani su maseni odnosi nikl cink ferita i barijum titanata u kompozitu, od 90 do 10 % .

Dobijeni su prahovi barijum titanata i nikl cink ferita metodom autosagorevanja. Metoda rendgenske difrakcije korišćena je za određivanje faznog sastava i veličine kristalita praha. Ustanovljeno je formiranje kubne spinelne strukture nikl cink ferita i kubne perovskitne strukture barijum titanata. Kod praha nikl cink ferita uočeno je da sa povećanjem koncentracije Zn^{2+} jona dolazi do malog povećanja veličine kristalita, zbog zamene manjih Ni^{2+} jona većim jonima Zn^{2+} . Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije posmatrana je morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova. Uočeno je da su svi prahovi jako aglomerisani, sa malim veličinama čestica koje imaju tendenciju ka slepljivanju. Takođe je uočeno da su kristaliti nikl cink ferita i barijum titanata približnih veličina, što je omogućilo i olakšalo njihovo mešanje i homogenizovanje za dalji proces sinteze kompozitnih materijala.

Dobijeni prahovi nikl cink ferita su oblikovani presovanjem u tablete sfernog oblika i dalje sinterovani, na temperaturi od 1250 °C. Dobijeni su keramički materijali, kojima su određivana magnetna svojstva. Najbolja magnetna svojstva pokazao je uzorak NZF(70-30), pa je u skladu s tim izabran kao feromagnetna komponenta za dalje pravljenje kompozita u kojima su menjani maseni odnosi nikl cink ferita i barijum titanata. SEM slike uzoraka na slobodnoj površini pokazale su da uzorak sadrži poligonalna zrna, kao i da sa povećanjem molarnog udela cinka dolazi do povećanja gustine uzorka. Do povećanja gustine dolazi usled uticaja Zn^{2+} na poboljšanje zgušnjavanja i rasta zrna u materijalu. Impendans merenja su korišćena radi određivanja električnih svojstava kao što su otpornost zrna i granice zrna, energija aktivacije i kapacitivnost. Ustanovljeno je da za sve dobijene uzorke otpornost granice zrna najviše doprinosi ukupnoj otpornosti u materijalu.

Prah barijum titanata je korišćen za pravljenje kompozita. Kompoziti su napravljeni homogenizacijom dobijenih kalciniranih prahova nikl cink ferita i barijum titanata u planetarnom mlinu. Homogenizacija je vršena tokom 24 h u izopropanolu. Korišćeni su različiti maseni odnosi nikl cink ferita i barijum titanata, dok je nikl cink ferit bio uvek istog molarnog odnosa, 70-30 u odnosu nikla prema cinku, pošto je taj uzorak pokazao najbolja magnetna svojstva u prvom delu istraživanja.

Serije kompozita sa opštom formulom $y\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-y)\text{BT}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$), sintetizovane su homegenizovanjem polaznih kalciniranih prahova u planetarnom mlinu. U cilju dobijanja kompozita sa samo dve zahtevane faze, vršena je optimizacija procesa sinterovanja. Korišćene temperature sinterovanja od 1170 °C i 1120 °C, sa različitim vremenima i brzinama sinterovanja omogućile su dobijanje kompozita u kojima su postojale dve faze, kubna nikl cink feritna i tetragonalna faza barijum titanata, što je potvrđeno pomoću XRD-a. Raspodele veličina čestica ukazale su da svi uzorci imaju bimodalnu raspodelu, osim uzorka u kome je maseni odnos barijuma i nikl cink ferita 50-50.

Prosečna veličina zrna za ove uzorke se kreće od 120 – 296 nm. Zaključeno je da je dobijena keramika čija su zrna u nanodimenzijama, sa homogenom faznom raspodelom. Impendans merenja su pokazala da svi uzorci imaju dva polukružna luka, koji su pripisani uticaju dve različite kristalografske faze u uzorku. Ukupna otpornost raste sa povećanjem masenog udela barijum titanata, a uzorak NZF-BT(70-30) pokazao je najveću otpornost. Ovim merenjima je pokazano da ukupna otpornost zavisi od otpornosti i zrna i granice zrna. Povećanje ukupne otpornosti se dešava sa povećanjem udela barijum titanata sve do masenog odnosa 30-70 što je i bilo očekivano, s obzirom da je vrednost otpornosti barijum titanata mnogo viša u odnosu na feritnu fazu. Energije aktivacije za zrno se povećavaju sa porastom masenog udela barijum titanata.

Urađena su dielektrična merenja za ove kompozite. Pokazano je da treba povezati kompletnu studiju o mehanizmu provođenja o ovim materijalima sa parametrima procesiranja, u cilju razumevanja dielektričnih svojstava i mehanizama gubitaka u ovom sistemu. Na dijagramima zavisnosti dielektrične permitivnosti od temperature uočeno je pomeranje karakterističnih faznih transformacija ka nižim temperaturama i njihovo širenje. Na dielektrična svojstva utiču pojave na dodirnim površinama između dve različite kristalografske faze, koji izazivaju površinske efekte naelektrisanja i Maksvel-Vagnerovu relaksaciju na niskim

frekvencijama i visokim temperaturama. Najbolja dielektrična svojstva je pokazao uzorak NZF-BT(70-30). Takođe, ovaj uzorak pokazao je i najbolja feroelektrična svojstva (remanentna polarizacija za ovaj uzorak je $0.44 \mu\text{C} / \text{cm}^2$).

Magnetna merenja su pokazala da magnetizacija zasićenja i polje zasićenja opadaju sa povećanjem masenog udela barijum titanata, što je objašnjeno dilucionim efektom. Barijum titanat utiče na snižavanje vrednosti saturacije magnetizacije u ovom kompozitu. S obzirom da obe faze u dobijenom multiferoičnom kompozitnom materijalu zadržavaju svoja karakteristična svojstva (magnetna i dielektrična), ovi kompoziti mogu biti primenjeni kao dobri magneto-električni materijali.

Literatura

- [1] U. Ozgur, Y. Alivov, H. Morkoc, Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental properties, Journal of materials science: Materials in electronics, 2009
- [2] "High School Chemistry/The Electron Spin Quantum Number"
http://en.wikibooks.org/wiki/High_School_Chemistry/The_Electron_Spin_Quantum_Number#When_Electrons_are_Paired.2C_They_are_Diamagnetic_.28i.e._No_Magnetic_Attraction.29
- [3] B. Cullity, C. Graham, Introduction to magnetic materials, Second Edition, Wiley, IEEE Press, 2008
- [4] <http://nptel.ac.in/courses/113104005/80>
- [5] A.A. Ghani, N.Z. Mirijasov, Sov. Phys. Sol. State 13 (1972) 2627
- [6] West
- [7] A. Pelaiz-Barranco and J. Guerra, Dielectric relaxation related to single – ionized oxygen vacancies in $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics, Mater. Res. Bull., 45 (2010), 1311-1313
- [8] O. Perez-Martinez, J. Saniger, E. Torres-Garcia, J. Flores, F. Calderon-Pinar, J. Llopiz and A. Pelaiz-Barranco, Inclusion of Dy, Ho and Er in B sites of modified lead titanate, J. Mater. Sc. Lett., 16 (1997) 1161-1163
- [9] G. Smolenskii, V. Isupov and A. Agranovskaya, New Ferroelectrics of a complex composition: 4, Sov. Phys. Solid State, 2 (1961) 2651-2654
- [10] B. Pavlovic, Fizika predavanje-II deo, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd, 1994
- [11] R. Cowley, S. Gvasalya, S. Lushnikov, B. Roessli and G. Rotaru, Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics, Advan. Phys., 60 (2011) 229-327
- [12] S. Trolier-Mckinstry, Draft 16 of a working document for a proposed standard to be entitled: IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials , IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 2003, 50, 1613-1646
- [13] P. Bajpai, Dielectric relaxation phenomena in some lead and non-lead based ferroelectric relaxor materials: Recent advances, Solid State Phenom., 189 (2012) 233-266
- [14] Z. Lazarevic, B.D. Sojanovic, J.A. Varela, An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics, Sci. Sinter., 37 (2005) 199-216
- [15] M. Du, Synthesis and characterization of ferroelectric nanomaterials, Dresden University of technology, 2008

- [16] E. Salje, Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals: an introduction for mineralogists, material scientists, and physicists, Cambridge University Press, New York, 1993
- [17] A. Nandapure, S. Kondawar, P. Sawadh, B. Nandapure, Effect of zinc substitution on magnetic and electrical properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by refluxing method, *Physica B*, 407 (2012) 1104-1107
- [18] B. Parvatheesware Rao, P. Subba Rao, K. Rao, X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites, *IEEE Trans. Magn.*, 33 (6) (1997) 4454-4458
- [19] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, P. Kishan, Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 208 (2000) 13-19
- [20] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, Frequency variation of initial permeability of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 210 (2000) 274-278
- [21] P. Kumar, J. Shrotri, S. Kulkarni, C. Deshpande, S. Date, Low temperature synthesis of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder and its characterization, *Mater. Lett.*, 27 (1996) 293-296
- [22] P. Sarangi, S. Vadera, M. Patra, N. Ghosh, Synthesis and characterization of pure single phase Ni-Zn ferrite nanopowders by oxalate based precursor method, *Powder Technol.*, 203 (2010) 348-353
- [23] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, R. Gupta, High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 (1999) 271-276
- [24] T. Abraham, Economics of ceramic magnets, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994) 62-65
- [25] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. Roy, Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering, *Mater. Sci. Eng. B*, 98 (2003) 269-278
- [26] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, M. Alam, Dielectric properties of Ni Zn ferrites prepared by the citrate precursor method, *Mater. Sci. Eng. B*, 60 (1999) 156-162
- [27] K. Krishna, K. Kumar, D. Ravinder, Structural and electrical conductivity studies in nickel-zinc ferrite, *Advan. Mater. Phys. Chem.*, 2 (2012) 185-191
- [28] Željka Cvejić, Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{Zn}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_4$ (Me:Y;In), Univerzitet u Novom Sadu, 2008.
- [29] V. Kulkarani, M. Todhar, A. Vaingankar, Electrical resistivity & cation distribution in $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ system, *Indian J. Pure Ap. Phy.*, 24 (1986) 294
- [30] N. Rezlesus, E. Rezlesus, *Phys. Status. Solidi* 23 (1974) 575

- [31] S. Kumbhar, M. Mahadik, V. Mohite, K. Rajpure, J. Kim, A. Moholkar, C. Bhosale, Structural, dielectric and magnetic properties of Ni substituted zinc ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 363 (2014) 114-120
- [32] Y. Kinemuchi, K. Ishizaka, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui, Magnetic properties of nanosize NiFe₂O₄ particles synthesized by pulsed wire discharge, *Thin solid films*, 407 (2002) 109-113
- [33] A. Baykal, N. Kasapoglu, H. Kavas, M. Toprak, Y. Koseoglu, CTAB-Assisted Hydrothermal Synthesis and Magnetic Characterization of Ni_xCo_(1-x)Fe₂O₄ Nanoparticles (x= 0.0, 0.6, 1.0), *Turk. J. Chem.* 33 (2009) 33-45
- [34] M. Wan, J. Fan, Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 36 (1998) 2749-2755
- [35] H. Jamadar, M. Shelar, M. Bhandare, A. Shaikh and B. Chougule, Magnetic properties of nanocrystalline nickel zinc ferrites prepared by combustion synthesis, *Inter. J. Self-Prop. High-Temp. Synt.*, 20 (2011) 118-123
- [36] A. Pandit, A. Shitre, D. Shengule, K. Jadhav, Magnetic and dielectric properties of Mg_{1+x}Mn_xFe_{2-2x}O₄ ferrite system, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 423-428
- [37] A. Costa, A. Diniz, V. Silva, R. Kiminami, D. Cornejo, A. Gama, M. Rezende, L. Gama, Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber, *J. Alloy. Compd.*, 483 (2009) 563-565
- [38] Y. Kato, T. Takei, Characteristics of mettalic oxide magnet, *J. Inst. Electr. Eng. Jpn.*, 53 (1933) 408
- [39] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, P. Kishan, Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 208 (2000) 13-19
- [40] S. Morrison, C. Cahill, E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, M. McHenry, V. Harris, Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 6392-6395
- [41] S. Zahi, A. Daud, M. Hashim, A comparative study of nickel–zinc ferrites by sol–gel route and solid-state reaction, *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 452-456
- [42] S. Zahi, Synthesis, permeability and microstructure of the optimal nickel-zinc ferrites by sol-gel route, *J. Electromagn. Anal. Appl.*, 2 (2010) 56-62
- [43] T. Shinde, A. Gadkari, P. Vasambekar, DC resistivity of Ni-Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method, *Mater. Chem. Phys.*, 111 (2008) 87-91

- [44] Y. Koseoglu, Structural and magnetic properties of Cr doped NiZn-ferrite nanoparticles prepared by surfactant assisted hydrothermal technique, *Ceram. Inter.*, 41 (2015) 6417-6423
- [45] D. Hong, Y. Yamada, M. Sheehan, S. Shikano, C. Kuo, M. Tian, C. Tsung and S. Fukuzumi, Mesoporous nickel ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2 (2014) 2588-2594
- [46] Z. Lazarevic, A. Milutinovic, C. Jovalekic, V. Ivanovski, N. Daneu, I. Madzarevic, N. Romcevic, Spectroscopy investigation of nanostructured nickel – zinc ferrite obtained by mechanochemical synthesis, *Mater. Res. Bull.*, 63 (2015) 239-247
- [47] A. Fawzi, A. Sheikh, V. Mathe, Structural, dielectric properties and AC conductivity of $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, *J. Alloys Compd.*, 502 (2010) 231-237
- [48] Y. Liu, J. Li, F. Min, J. Zhu, M. Zhang, Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite powder, *J. Magn. Magn. Mater.*, 354 (2014) 295-298
- [49] J. Moore and H. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, *Progress in Materials Science*, 39 (1995) 243-273
- [50] A. Costa, E. Tortella, M. Morelli, R. Kiminami, Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 256 (2003) 174-182
- [51] J. Moore and H. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelin, *Progress in Materials Science*, 39 (1995) 275-316
- [52] S. Aruna, A. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 12 (2008) 44–50
- [53] K. Patil, S. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 6 (2002) 507–512
- [54] A. Salunkhe, V. Khot, M. Phadatare, S. Pawar, Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles-influence of fuel to oxidizer ratio, *J. Alloy. Compd.*, 514 (2012) 91-96
- [55] M. Atif, M. Nadeem, R. Grossinger, R. Turtelli, Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical proeprties of sol-gel synthesized Zn doped nickel ferrite, *J. Alloy. Compd.*, 509 (2011) 5720-5724
- [56] A. von Hippel, In *Dielectrics and Waves*, Wiley: NewYork, 1954, pp 202-213
- [57] B. Wul and J. Goldman, *C.R. Acad. Sci URSS* 46 (1945) 139
- [58] S. Miyake and R. Ueda, On Polymorphic Change of $BaTiO_3$, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1 (1946) 32-33

- [59] Z. Lazarević, M. Vijatović, Z. Dohčević-Mitrović, N. Romčević, M. Romčević, N. Paunović, B. Stojanović, The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 623-628
- [60] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Dover Publications, New York, 1993
- [61] L. Naik, B. Bammannavar, *Ferroelectrics – Characterization and modeling*, Chapter 14: The ferroelectric dependent magnetoelectricity in composites, 14 (2011) 265-280
- [62] S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 2957-2959
- [63] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, Mechanochemical synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ fine powder assisted with water vapor, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 1399-1402
- [64] T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, Accelerated formation of barium titanate by solid-state reaction in water vapour atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 3259–3264.
- [65] M. Mohammadi, D. Fray, Sol–gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature, *Particuology*, 9 (2011) 235–242
- [66] W. Cai, T. Rao, A. Wang, J. Hu, J. Wang, J. Zhong, W. Xiang, A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals, *Ceram. Inter.*, 41 (2015) 4514 – 4522
- [67] R. Grigalaitis, M. Vijatovic Petrović, J. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B.D. Stojanovic, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of BaTiO_3 – NiFe_2O_4 multiferroic composites, *Ceram. Inter.*, 40 (2014) 6165-6170
- [68] L. Curecheriu, M. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, P. Postolache, A. Ianculescu, P. Nanni, Functional properties of BaTiO_3 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric ceramics prepared from powders with core–shell structure, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 104–106
- [69] L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, I. Pallecchi, C. Harnagea, A. Testino, V. Trefiletti, P. Nanni, A.S. Siri, BaTiO_3 – $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramic composites with ferroelectric and magnetic properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 4379–4382
- [70] A. Sakanas, R. Grigalaitis, J. Banys, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, P. Nani, Broadband dielectric spectroscopy of BaTiO_3 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite ceramics, *J. Alloys Compd.* 602 (2014) 241-247
- [71] W. Ferenstein, N. Mathur, J. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, 442 (2006) 759-765

- [72] K. Siratori, K. Kohn, E. Kita, Magnetolectric effect in magnetic materials, *Acta Physica Polonica A*, 81 (1992) 4-5.
- [73] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, Magnetic phase control by an electric field, *Nature*, 430 (2004) 541–544.
- [74] B. van Aken, T. Palstra, A. Filippetti, N. Spaldin, The origin of ferroelectricity in magnetolectric YMnO_3 , *Nat. Mater.*, 3 (2004) 164–170
- [75] C. Binek, B. Doudin, Magnetolectronics with magnetolectrics, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, (2005) 39–44
- [76] W. Prellier, M. Singh, P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 17 (2005) 803–832
- [77] M. Fiebig, Revival of the magnetolectric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38 (2005) 123–152
- [78] H. Schmid, Multi-ferroic magnetolectrics, *Ferroelectrics*, 162 (1994) 317-338
- [79] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, 426 (2003) 55-58
- [80] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, S. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Nature*, 429 (2004) 392-395
- [81] S.N. Achary, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, *Functional Materials*, Elsevier Insights, USA, 2012. p. 159
- [82] E. Ascher, H. Schmid, H. Stossel, Some properties of ferromagnetolectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1404-1405
- [83] T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 137201
- [84] G. Srinivasan, E. Rasmussen, R. Hayes, Magnetolectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: the influence of zinc substitution in ferrites, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 014418
- [85] Z. Yu, Ch. Ang, Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites BaTiO_3 – $(\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 794
- [86] M. Vijatović Petrović, Uticaj dopanata na strukturu i svojstva barijum-titanatne keramike i filmova dobijenih iz organometalnih kompleksa, doktorska disertacija, Beograd, 2010, str. 23

- [87] M. Ristić, Osnovi nauke o materijalima, Naučna knjiga, Beograd, 1977
- [88] Y. Korniyushin, Influence of external fields on sintering, *Advan. Sci. Technol. Sinter.*, (1999) 3-18
- [89] V. Srdić, Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004
- [90] C. Barry, M. Norton, *Ceramics materials, science and engineering*, Springer, New York, 2007
- [91] A. Dzunuzović, N. Ilić, M. Vijatović Petrović, J. Bobić, B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, B. Stojanović, Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 374 (2015) 245–251
- [92] H. Kavas, N. Kasapoglu, A. Baykal, Y. Koseoglu, Characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by various methods, *Chem.Pap.*, 63 (4) (2009) 450–455
- [93] A. Gross, M. Diehl, K. Beverly, E. Richman, S. Tolbert, Controlling magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale confinement in hexagonal mesoporous silica, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5475-5482
- [94] M. Vijatovic Petrovic, J. Bobic, H. Ursic, J. Banys, B. Stojanovic, The electrical properties of chemically obtained barium titanate improved by attrition milling *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 67 (2013) 267-272
- [95] S. Shirsath, S. Patange, R. Kadam, M. Mane, K. Jadhav, Structure refinement, cation site location, spectral and elastic properties of Zn²⁺ substituted NiFe₂O₄, *J. Mol. Struct.*, 1024 (2012) 77-83
- [96] L. Vegard, The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms, *Z. Phys.* 5 (1921) 17
- [97] L. Fraas, J. Moore, Raman selection rule violation for a spinel crystal, *Rev. Bras. Educ. Fis.*, 2 (1972) 299
- [98] P. Graves, C. Johnston, J. Campaniello, Raman scattering in spinel structure ferrites, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 1651
- [99] G. Dixit, J. Singh, R. Sriavastava, H. Agrawal, Study of 200 MeV Ag¹⁵⁺ ion induced amorphisation in nickel ferrite thin films, *Nucl. Instrum. Methods B*, 269 (2011) 133–139
- [100] A. Ahlawat, V. Sathe, V. Reddy, A. Gupta, Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 2049–2054

- [101] J. Singh, G. Dixit, R. Srivastava, H. Agrawal, R. Kumar, Raman and Fourier-transform infrared spectroscopic study of nanosized zinc ferrite irradiated with 200 MeV Ag¹⁵⁺ beam, *J. Alloys Compd.*, 551 (2013) 370–375
- [102] A. Ahlawat, V. Sathe, Raman study of NiFe₂O₄ nanoparticles, bulk and films: effect of laser power, *J. Raman Spectrosc.*, 42 (2011) 1087–1094
- [103] A. Verma, T. Goel, R. Mendiratta, R. Gupta, High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 192 (1999) 271-276
- [104] N. Spaldin, *Magnetic materials, Fundamentals and applications*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2011
- [105] S. Kumbhar, M. Mahadik, V. Mohite, K. Rajpure, J. Kim, A. Moholkar, C. Bhosale, Structural, dielectric and magnetic properties of Ni substituted zinc ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 363 (2014) 114-120
- [106] V. Sepalak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. Litterst, S. Campbell, K. Becker, Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe₂O₄: Mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 5026-5033
- [107] A. Costa, E. Tortella, M. Morelli, R. Kiminami, Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (2003) 174–182
- [108] N. Spaldin, *Magnetic materials, Fundamentals and applications*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [109] A. Raghavender, N. Biliškov, Ž. Skoko, XRD and IR analysis of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesized by the sol–gel method, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 677-680
- [110] X. Jin, D. Sun, M. Zhang, Y. Zhu, J. Qian, Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics, *J. Electroceram.*, 22 (2009) 285-290
- [111] S. Kumar, A. Sharma, M. Singh and S. Sharma, Simple synthesis and magnetic properties of nickel- zinc ferrites nanoparticles by using Aloe vera extract solution, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 5 (2013) 145-151
- [112] Q. Li, J. Pang, B. Wang, D. Tao, X. Xu, L. Sun, J. Zhai, Preparation, characterization and microwave absorption properties of barium-ferrite-coated fly-ash cenospheres, *Advanced powder technology*, 24 (2013) 288-294.
- [113] A. Sakanas, R. Grigalaitis, J. Banys, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, P. Nani, Broadband dielectric spectroscopy of BaTiO₃-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, *Journal of Alloys and Compounds*, 602 (2014) 241-247.

- [114] S. Chatterjee, B.D. Stojanovic, H.S. Maiti, Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate, *Mat. Chem. Phys.*, **78** (2003) 702-710.
- [115] S.M. Bobade, D.D. Gulwade, A.R. Kulkarni, P. Gopalan, Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO₃ (I): La- and Al-doped solid solution, *J. App. Phys.*, **97** (2005) 074105.
- [116] Y. Kumar, A. Mohiddon, A. Srivastava, K. Yadav, Effect of Ni doping on structural and dielectric properties of BaTiO₃, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, **16** (2009) 390-394.
- [117] B. Deka, S. Ravi, A. Perumal, D. Pamu, Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped BaTiO₃, *Physica B: Condensed Matter*, **448** (2014) 204-206.
- [118] X. Liu, X. Deng, K. Liu, W. Cai, C. Fu, Dielectric properties and structures of Zn-doped barium zirconate titanate films, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, **150** (2014) 66–74.
- [119] P. Sharma, P. Kumar, R. Kundu, J. Juneja, N. Ahlawat, R. Punia, Structural and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics for capacitor applications, *Ceram. Inter.*, **41** (2015) 13425-13432
- [120] T. Ostapchuk, J. Petzelt, M. Savinov, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, Grain-size effect in BaTiO₃ ceramics: Study by far infrared spectroscopy, *Phase Transit.*, **79** (2006) 361-374
- [121] N. Adhlakha, K. Yadav, Study of structural, dielectric and magnetic behaviour of Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe₂O₄-Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ composites, *Smart Mater. Struct.*, **21** (2012) 115021
- [122] R. Devan, B. Chougule, Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 014109
- [123] K. Wagner, *Ann. Phys.*, **40** (1993) 818
- [124] M. Maglione, M. Belkaoui, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 2029
- [125] M. Vijatovic Petrovic, J. Bobic, A. Radojkovic, J. Banys, B. Stojanovic, Improvement of barium titanate properties induced by attrition milling, *Ceramics International* **38** (2012) 5347–5354.
- [126] W. Zhu, Z. Ye, Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.6BiFeO₃-0.33PbTiO₃ ferroelectric ceramics, *Ceram. Inter.*, **30** (2004) 1435-1442
- [127] T. Lupeiko, I. Lisnevskaya, M. Chkheidze, B. Zvyagintsev, Laminated magnetoelectric composites based on nickel ferrite and PZT materials, *Inorg. Mater.*, **31** (1995) 1139-1142
- [128] X. Qi, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, S. Buddhudu, A ferroelectric ferromagnetic composite material with significant permeability and permittivity, *Adv. Funct. Mater.*, **9** (2004) 920-926

- [129] S. Sharma, K. Shamim, A. Ranjan, R. Rai, P. Kumari, S. Sinha, Impedance and modulus spectroscopy characterization of lead free barium titanate ferroelectric ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7713–7722
- [130] M. Idrees, M. Nadeem, M. Atif, M. Siddique, M. Mehmood, M. Hassan, Origin of colossal dielectric response in LaFeO_3 , *Acta Materialia*, 59 (2011) 1338–1345.
- [131] M. Atif, M. Nadeem, Interplay between the ferromagnetic and ferro- electric phases on the magnetic and impedance analysis of $(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites, *J. Alloy. Compd.*, 623 (2015) 447–453
- [132] K. Verma, S.Sharma, Impedance spectroscopy and dielectric behavior in barium strontium titanate-nickel zinc ferrite composites, *Phys. Status Solidi B*, 249 (2012) 209–216
- [133] F. Borsa, D. Torgeson, S. Martin, H. Patel, Relaxation and fluctuations in glassy fast-ion conductors: wide-frequency- range NMR and conductivity measurements, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 795
- [134] A. Jonscher, The ‘universal’ dielectric response, *Nature*, 267 (1977) 673
- [135] F. Morrison, D. Sinclair, A. West, Characterization of lanthanum doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(3) (2001) 531–538
- [136] M. Dar, V. Verma, S. Gairola, W. Siddiqui, R. Singh, R. Kotnala, Low dielectric loss of Mg doped Ni–Cu–Zn nano-ferrites for power applications, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 5342–5347
- [137] A. Chaouchi, S. Kennour, Impedance spectroscopy studies on lead free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, *Processing and Application of Ceramics*, 6(4) (2012) 201–207
- [138] S. Sen, S. Mishra, S. Palit, S. Das, A. Tarafdar, Impedance analysis of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ ceramic, *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 395–400
- [139] R. Mondal, B. Murty, V. Murthy, Dielectric, magnetic and enhanced magnetoelectric response in high energy ball milling assisted BST-NZF particulate composite, *Mater. Chem. Phys.*, 167 (2015) 338–346
- [140] A. Raghavender, N. Biliškov, Ž. Skoko, XRD and IR analysis of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesized by the sol–gel method, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 677–680
- [141] R. Tadi, Y. Kim, D. Sarkar, C. Kim, K. Ryu, Magnetic and electrical properties of bulk $\text{BaTiO}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$ composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (2011) 564–568

- [142] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baque's, R. Ziolo, Synthesis and characterization of novel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic core-shell-type nanostructures, *Acta Materialia*, 58 (2010) 764–769
- [143] C. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Nica, L. Hrib, O. Caltun, A. Iordan, C. Galassi, L. Mitoseriu, M. Palamaru, Preparation and magnetoelectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PZT}$ composites obtained in-situ by gel-combustion method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012) 3325-3337
- [144] U. Acevedo, T. Gaudisson, R. Ortega-Zempoalteca, S. Nowak, S. Ammar, R. Valenzuela, Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 17B519-17B522
- [145] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma, L. Zhao, Hydrothermal synthesis of pure $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332 (2013) 44–47.

BIOGRAFIJA AUTORA

Adis Džunuzović, diplomirani inženjer tehnologije (master inženjer), rođen je 21.06.1987. godine u Priboju, Srbija, gde 2006. godine završava Gimnaziju Priboj, prirodno matematički smer. Nakog toga upisuje Tehnološko-metalurški fakultet na smeru organska hemijska tehnologija sa polimernim inženjerstvom. Studije završava u martu 2011. sa prosečnom ocenom 8.17. Iste godine upisuje master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, a završava ih 2012. godine sa prosečnom ocenom 9.13. Doktorske akademske studije upisuje 2012. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Inženjerstvo materijala. Od decembra 2012. godine zaposlen je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja. U zvanje istraživač-saradnik izabran je 16.12.2014. godine.

Oblast naučno-istraživačkog rada mr Adisa Džunuzovića je nauka o materijalima i fizika čvrstog stanja, dok uža oblast istraživanja obuhvata sintezu feromagnetnih materijala i kompozitnih materijala sa feromagnetnim i feroelektričnim svojstvima. U toku dosadašnjeg rada na projektima Ministarstva i međunarodnim projektima COST IC1208 i COST MP1308 u svojstvu autora i koautora objavio je 5 radova u časopisima od međunarodnog značaja i imao je saopštenja na međunarodnim konferencijama.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Adis Džunuzović

Broj indeksa 4029/2012

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, 2017

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Adis S. Džunuzović

Broj indeksa 4029/2012

Studijski program Inženjerstvo materijala

Naslov rada Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi niki
cink-ferita i barijum titanata dobijenih postupkom auto-
sagorevanja

Mentor Prof dr. Milica Gvozdrenović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, 2017

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Magneto-električna svojstva kompozitnih materijala na bazi niki-cink

ferita i barijum titanata

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio:

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim ulovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerade (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.
Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, 2017

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje , distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje , distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.