



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
ДЕПАРТМАН ЗА ФИЗИКУ



**ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА  
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И  
ТЕОРИЈСКО МОДЕЛОВАЊЕ  
ЕЛЕКТРИЧНИХ ОСОБИНА  
НИКЛ- И ЦИНК- ФЕРИТА  
ДОПИРАНИХ ИТРИЈУМОМ**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ментор:  
Проф. др Жељка Цвејић

Кандидат:  
мр Стеван Јанков

Нови Сад, 2021. године

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА\*

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Мр Стеван Јанков
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	Др Жељка Цвејић, редовни професор, Природно-математички факултет, Департман за физику, Нови Сад
Наслов рада:	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ТЕОРИЈСКО МОДЕЛОВАЊЕ ЕЛЕКТРИЧНИХ ОСОБИНА НИКЛ- И ЦИНК-ФЕРИТА ДОПИРАНИХ ИТРИЈУМОМ
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница __ 111 ____ Поглавља __ 6 ____ Референци __ 57 ____ Табела __ 3 ____ Слика __ 79 ____ Графикона __ / ____ Прилога __ / ____
Научна област:	Физика
Ужа научна област (научна дисциплина):	Експериментална физика кондензоване материје
Кључне речи / предметна одредница:	Наноферити, диелектричне особине, ДФТ, теорија функционала
Резиме на језику рада:	У овој дисертацији квантно-механички прорачуни на бази ДФТ приступа доприносе разумевању структурних, магнетних и проводних својстава испитиваних материјала. Најпре, геометријска оптимизација на бази ДФТ прорачуна указује на утицај атома итријума на структуру. Компјутерски прорачуни омогућују добијање информација о утицају уведених атома итријума на дужине веза између јона гвожђа различите валентности, који су примарно одговорни за проводна својства. Узимајући у обзир важност магнетних својстава феритних материјала, истражен је утицај уведених атома итријума на расподелу магнетних момената по атомима. Такође, на основу ДФТ прорачуна, процењена ширина забрањене зоне, као једног од најбитнијих параметара када се ради о карактеризацији и практичној примени материјала. У циљу валидације параметара коришћених за прорачуне и објашњења утврђених резултата, резултати компјутерског моделовања су детаљно анализирани и упоређени са експериментално добијеним резултатима. Електричне особине су праћене са променом састава за дати температурни и фреквентни опсег. Квалитативно објашњење вредности релеватних електричних величина: диелектрична константа, проводљивост и фактор губитака је очекивано у корелацији са

\* Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штапане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штапаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

	теоријским прорачунима, као и са структуром/микроструктуром и хемијским саставом наночестичних прахова.
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	13.06.2019.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	Председник: др Милица Павков Хрвојевић, редовни професор, ПМФ, Универзитет у Новом Саду Члан: др Соња Скубан, редовни професор, ПМФ, Универзитет у Новом Саду Члан: др Жељка Цвејић, редовни професор, ПМФ, Универзитет у Новом Саду Члан: др Марија Милановић, ванредни професор, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду
Напомена:	

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OR CENTER**

**KEY WORD DOCUMENTATION\***

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Stevan Jankov
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Ph. D. Zeljka Cvejic, full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad,
Thesis title:	Experimental Characterization and Teoretical Modelling of The Electrical Properties Ni an Zn Nanoferrites Dopped with Yttrium
Language of text (script):	Serbian language (_____) or (cyrillic or latin script) _____ cyrillic _____ language
Physical description:	Number of: Pages ____ 111 ____ Chapters ____ 6 ____ References ____ 57 ____ Tables ____ 3 ____ Illustrations ____ 79 ____ Graphs ____ / ____ Appendices ____ / ____
Scientific field:	Physics
Scientific subfield (scientific discipline):	Experimental Condensed Matter Physics
Subject, Key words:	Nanoferrites, dielectric properties, DFT, functional theory
Abstract in English language:	In this dissertation, quantum-mechanical calculations based on the DFT approach contribute to structural, magnetic and dielectric properties understanding. The geometrical optimization based on DFT calculations inducates yttrium atoms influence on the structure. Using computer calculations, the data about yttrium atoms influence have been collected, which has a decisive enrollment in the conductivity. The impact of yttrium atoms on magnetic moments distribution has been examined. The DFT calculations resulted in a successful forbidden zone width estimation. All the results of the computer modelling were thoroughly analyzed and compared with the experimental data. The frequency and temperature dependencies of the dielectric properties were analyzed. The explanation of the relevant dieletric quantities (permittivity, conductivity and loss factor) agreement with theoretical estimations is given herein.
Accepted on Scientific Board on:	13.06.2019.
Defended: (Filled by the faculty service)	

\* The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at he faculty and are not included into the printed thesis.

Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	President: PhD Milica Pavkov-Hrvojević, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: PhD Sonja Skuban, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: PhD Željka Cvejić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: PhD Marija Milanović, Associate Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad
Note:	

***Vanji***

*Ovim putem se zahvaljujem dragom imenjaku, kolegi i cimeru docentu dr Stevanu Armakoviću na ključnoj stručnoj podršci pri računarskom modelovanju proučenih fenomena, kao i tumačenju dobijenih rezultata.*

*dr Vladimiru Srđiću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na esencijalnoj pomoći pri sintezi uzoraka, kao i bezrezervnom poverenju tokom rada na tezi, kao i kompletnog naučnog angažmana.*

*Dragim kolegicama, redovnom profesoru dr Sonji Skuban i Elviri Toth, kao i najbližim saradnicima Bogdanu Bogdanoviću i Milanu Čaviću dugujem zahvalnost za ogromnu svakodnevnu podršku i energiju prilikom izrade teze.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mentoru rada, redovnom profesoru dr Željki Cvejić na ljudskoj i profesionalnoj potpori tokom svih petnaest godina rada na fakultetu, kako na nastavnom, tako i naučnom, a pre svega na prijateljskom polju.*

## Sadržaj

Uvod.....	1
1. Sinteza ispitivanih materijala.....	4
1.1 Konvencionalne metode sinteze feritnih nano-sistema.....	4
1.1.1 Mehanohemijske metode .....	4
1.1.2 Sinteza iz tečne faze.....	5
1.1.3 Sinteza iz gasne faze .....	6
1.1.4 Metode formiranja in situ.....	6
1.2 Sinteza ispitivanih uzoraka.....	7
2. Karakterizacija strukturnih i mikrostrukturnih osobina ispitivanih nano-sistema.....	8
2.1 Struktura spinelnih ferita.....	8
2.2 Rendgeno-strukturna analiza.....	11
2.2.1 Geometrija.....	12
2.2.2 Princip rada .....	13
2.2.3 Interpretacija difrakcionih snimaka .....	15
2.3 Ramanska spektroskopija.....	18
2.3.1 Priprema uzoraka .....	20
2.3.2 Rezultati merenja .....	21
2.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	27
2.4.1 Rezultat procesa skeniranja.....	28
2.4.2 Rezultati merenja .....	28
3. Električne osobine feritnih nano-sistema.....	32
3.1 Teorijske osnove električnih i dielektričnih nanoferita.....	32
3.1.1 Polarizacija i dielektrična konstanta .....	32
3.1.2 Temperaturska zavisnost električnih osobina ferita.....	38



3.1.3	Preskočni mehanizam provodljivosti tipa–Vervej (Verwey) (razmena valentnosti).....	39
3.1.4	Sopstvena i primesna provodljivost.....	41
3.2	Postavke merenja električnih karakteristika nikl i cink nano-ferita.....	48
3.2.1	Merni uređaj.....	48
3.2.2	Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala.....	51
3.3	Analiza dobijenih rezultata.....	53
4.	Modelovanje strukture proračunima na bazi DFT teorije (teorija funkcionala gustine) .	73
4.1	Značaj modelovanja u istraživanju novih materijala.....	73
4.2	Osnove DFT pristupa.....	78
4.2.1	Šredingerova jednačina.....	78
4.2.2	DFT – od talasne funkcije do elektronske gustine.....	79
4.2.3	Razmensko-korelaciona funkcionala.....	81
4.3.	Postavke proračuna.....	83
4.4.	Rezultati modelovanja strukture i odabranih fizičkih osobina.....	84
4.4.1.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	84
4.4.2.	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	90
5.	Zaključak.....	103
6.	Literatura.....	106
	<b>PRILOG: Spisak radova koji su do sada proistekli iz teme disertacije.....</b>	<b>110</b>
	<b>Biografija.....</b>	<b>111</b>

## Uvod

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

Veliko interesovanje za nanomaterijale je opravdano s obzirom na specifične magnetne, električne i optičke osobine ovih materijala [1]. Prednost nanomaterijala u odnosu na ostale klase materijala je u tome što se osobine nanomaterijala mogu podešavati odabirom sastava, načinom dobijanja i manipulacijom veličinom zrna.

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

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

$$\frac{N_s}{N_v} \cong \frac{3a}{R} \quad (1.1)$$

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

U skladu sa tim se pri radijusu čestice  $R = 6a \approx 1\text{nm}$  polovina ukupnog broja atoma u čestice nalazi na njenoj površini [2]. Velik broj atoma na površini čestice omogućava lakšu apsorpciju molekula gasa. Takođe, u procesima katalize se reakcije odvijaju samo na površini katalizatora.

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

Feriti čine značajnu klasu metalnih oksida izraženih magnetnih osobina, ispitanih i upotrebljenih tokom proteklih pola veka. Oblasti primene ferita idu od mikro i nano

integriranih komponenti kondenzatorskog ili solenoidnog tipa, preko elemenata za napajanje, prostih trajnih magneta, pa do materijala pogodnih za magnetni zapis. Tako širok dijapazon primene ovih materijala posledica je osobenih karakteristika ferita: velike saturacione magnetizacije, značajne omske otpornosti, malih električnih gubitaka, te hemijske stabilnosti. Proboj ferita ne samo u elektronskoj industriji, nego i bio-nano-tehnologijama i biomedicini, omogućile su tehnike sinteze feritnih materijala u nanočestičnoj formi. Iako u početku korišćeni tek kao pojačivači i induktivni elementi, odavno su primenu našli u funkciji filtera, oscilatora, senzora i aktuatora. Sintetisani u obliku tankih filmova, njihova multifunkcionalnost rezultuje izraženom minijaturizacijom elektronskih kola, intenziviranjem integrisanosti pasivnih i aktivnih komponenti kola, kao i energetske ekonomičnošću [3], [4], [5].

Kao osnovni predmet naših istraživanja, električne osobine nanoferita su determinisane višestrukim faktorima, a pre svih temperaturom sinterovanja, granicom zrna i veličinom zrna. S obzirom na heterogenu prirodu same strukture ovih materijala, njihove dielektrične karakteristike se interpretiraju međuslojnom polarizacijom i njenim posledicama. Takođe, izražena je jaka zavisnost od vrste i koncentracije dopanata koji menjaju jone gvožđa. Kako je mehanizam provođenja jasno determinisan odnosom  $2+$  i  $3+$  jona na oktaedarskim pozicijama spinelne strukture, zamena jona utiče na tip i stepen provodljivosti, kao i ostale dielektrične karakteristike. U balk formi je niki-ferit inverzne spinelne strukture, a cink-ferit je normalni spinel. Međutim, u nanočestičnoj formi oba tipa spinela su moguća, kao i mešoviti spinel. Prisustvo  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  jona na oktaedarskim položajima definiše ferite kao polarne materijale. Rotaciono razmeštanje dipola rezultuje orijentacionom polarizacijom. Kod feritnih materijala rotacija  $Fe^{3+}-Fe^{2+}$  dipola se tumači kao unutrašnja razmena naelektrisanja (elektrona) između jona različitih za jedinično naelektrisanje, te se orijentacija dipola vrši u prisustvu polja. Posebno dolazi do izražaja činjenica da su mehanizam provođenja i dielektrično ponašanje spinelnih ferita jako korelisani. Prelaz elektrona između jona istog elementa, ali različite valentnosti, može objasniti jonsku provodljivost. Kada se razmatra ponašanje ovih materijala u čijem hemijskom sastavu se pored nikla, cinka, gvožđa i kiseonika, nalazi i itrijum, oni se sa svojim električnim osobinama mogu dosta razlikovati od niki ferita i zink ferita. Naime, te promene su povezane, pre svega, sa rasporedom katjona u spinelnoj strukturi. Katjoni itrijuma se zbog svoje veličine smeštaju na veće oktaedarske pozicije, pa se njihovim dopiranjem može kontrolisati broj raspoloživih  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , a time i provodljivost materijala [6–9], što je i uočeno kod nanočestičnih zink ferita koji se dopirani sa itrijumom. Dosadašnja istraživanja su pokazala da uvođenje itrijuma kod niki ferita, pri manjim koncentracijama povećava provodljivost, ali

da pri većim koncentracijama itrijuma ona opada [10]. Ovakvo ponašanje se objašnjava prisustvom vakancija i njihovim uticajem na dostupnost parova  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ , čiji je broj u direktnoj koorelaciji sa veličinom i tipom provodljivosti ovih nanočestičnih materijala. Važno je istaći, da se dielektrični gubici značajno umanjuju sa porastom udela itrijuma u nikel feritu, što onda ovakve materijal čini boljim pri korišćenju u širokom frekventom intervalu.

Razvoj nauke i tehnike, kao i konstantno unapređivanje performansi računara i softverskih alata, omogućili su teorijsko modelovanje novih materijala na različitim nivoima teorije. Sa ekspanzijom informacionih tehnologija, tokom poslednjih godina značajno je skraćeno potrebno vreme za kvantno-mehaničke proračune na bazi teorije funkcionala gustine (DFT). Step en pouzdanosti mnogostruko je uvećan, pa su se ovakvi proračuni izdvojili kao posebno korisni za razumevanje elektronske strukture ispitivanih materijala. Pored toga, DFT proračuni omogućavaju modelovanje strukturnih, reaktivnih, energetskih, adsorpcionih i drugih svojstava periodičnih struktura i molekula. Dobijeni teorijski rezultati kvalitativno i/ili kvantitativno mogu da objasne eksperimentalno dobijene rezultate [11].

S obzirom na dugogodišnje eksperimentalno iskustvo u procesiranju, sintezi i ispitivanju fizičko-hemijskih osobina istraživačkih grupa sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta i grupe za materijale Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, ideja ove doktorske teze je da se eksperimentalno dobijene vrednosti strukturnih parametara, električne provodljivosti i dielektričnih osobina, uporede sa teorijskim modelom na osnovu kvantnomehaničkih proračuna.

U okviru ove disertacije izvršena je DFT analiza odabranih feritnih struktura, kao i njihovih derivata dobijenih zamenom jona gvožđa na oktaedarskim pozicijama jonima itrijuma. Sprovedeni proračuni su dali dodatne informacije o strukturnim svojstvima ispitivanih struktura, sa akcentom na uticaj itrijuma na dužine veza između jona gvožđa različitih valentnosti koji su odgovorni za provodna svojstva. Takođe, na osnovu DFT proračuna moguće je dati i objašnjenje kako prisustvo atoma itrijuma utiče na magnetna svojstva uzorka, kao i na širinu zabranjene zone.

# 1. Sinteza ispitivanih materijala

## 1.1 Konvencionalne metode sinteze feritnih nano-sistema

Sve karakteristike nanomaterijala su značajno različite od osobina voluminoznih (*bulk*) uzoraka istog hemijskog sastava. Na osobine nanomaterijala pored ostalog utiču način sinteze materijala i veličina čestica.

Među metodama sinteze nanomaterijala mogu se diferencirati mehanohemijske metode, sinteza iz tečne faze, sinteza iz gasne faze i metode formiranja „in situ“.

### 1.1.1 Mehanohemijske metode

Mehanohemijska metodologija podrazumeva mlevenje pojedinih prahova ili njihovih smeša u specijalizovanim mlinovima. Mlevenje za cilj ima promenu veličine i oblika čestica, homogenizaciju praškastih smeša, te izazivanje hemijskih reakcija koje bi dovele do sinteze željenih jedinjenja. Pri tome procesi na atomskom, mikroskopskom i makroskopskom nivou dovode do narušavanja strukture materijala i smanjenja veličine kristalita. Navedeni procesi su emisija elektrona, lokalno zagrevanje, lom i smicanje čestica, plastična deformacija i obrazovanje i pomeranje defekata strukture.

Prednosti mehanohemijskih metoda se ogledaju u jednostavnosti, mogućnosti sinteze velikog broja materijala, kao i niska cena potrebne opreme.

Nedostacima se mogu smatrati velika odstupanja u dimenzijama različitih čestica, ograničenja u pogledu minimalnih dimenzija dobijenih čestica, kao i kontaminacija sintetisanog uzorka od strane aparature [12].

### 1.1.2 Sinteza iz tečne faze

Grupi metoda sinteze iz tečne faze pripadaju sledeće metode:

- hemijska koprecipitacija
- sol-gel sinteza
- hidrotermalna sinteza

**Hemijska koprecipitacija (taloženje)** koristi rastvore sa jonima dispergovanim na atomskom nivou. Ovakvi rastvori se mešaju u željenom odnosu pri kontrolisanim uslovima (određeni temperatura i pritisak), pri čemu se dobijaju homogene smeše iz kojih se zatim dobija čvrst talog različitih jona u zahtevanom odnosu. Glavnu poteškoću pri ovom procesu predstavlja upravo postizanje potrebnih stehiometrijskih odnosa.

**Sol-gel sinteza** predstavlja hidrolizu i kondenzaciju metal-alkoksida ( $M(OR)_x$ , gde su M - metalni jon, OR - alkoksidna grupa). Ova metoda sinteze je uslovljena unutrašnjim i spoljašnjim parametrima koji utiču na hidrolizu i kondenzaciju. Varijacijom ovih parametara se utiče na osobine i strukturu gela kao finalnog proizvoda čije su osobine i struktura unapred zadati.

Pod *unutrašnjim parametrima* se smatraju osobine metalnog jona i alkoksidne grupe. *Spoljašnji parametri* podrazumevaju vrstu rastvarača, pH vrednost, temperaturu, itd.

Upadljive prednosti ove metode su mogućnosti sinteze veće količine kako organskih, tako i neorganskih materijala, pristupačnost opreme i zadovoljavajuća raspodela veličina čestica. Željeni stehiometrijski odnosi predstavljaju slabu tačku i ove metode.

**Hidrotermalna sinteza** je metod tokom kojeg se polazna suspenzija ili homogen rastvor izlažu visokoj temperaturi i visokom pritisku. Ovaj pristup afektira fazne transformacije i nakon rastvaranja i formiranja čvrste faze se dobijaju nehidratisane oksidne čestice, i to u jednostepenom procesu [13]. S druge strane, ovim metodom je moguća jedino sinteza oksidnih prahova, što predstavlja važan nedostatak.

### 1.1.3 Sinteza iz gasne faze

Dve glavne grupe metoda sinteze iz gasne faze predstavljaju [13]:

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

Obe grupe metoda koriste različite načine prevođenja supstance u gasno stanje (mikrotalasno, lasersko i otporno zagrevanje, električno tinjavo pražnjenje kroz gas, plamen, itd.)

Koristeći **metode zasnovane na isparavanju i kondenzaciji** polazni materijal isparava bez hemijskih reakcija, a zatim se kondenzuje pri čemu nastaju čestice koje se izdvajaju iz gasne faze odgovarajućim uređajem za separaciju.

Kod **metoda koje se zasnivaju na hemijskim reakcijama u gasnoj fazi**, željeni proizvod u vidu praha se dobija hemijskom reakcijom polaznog materijala i datih supstanci u gasnom stanju.

Postoje izvesne sličnosti ovih tehnika sa tehnikama koje se koriste za dobijanje filmova, s tim što se u prvom slučaju uslovi sinteze podešavaju tako da se spreči formiranje filmova, a obezbedi formiranje nanočestica povećavanom brzinom homogenog rasta čestica. Prednosti ovih grupa metoda sinteze iz gasne faze se ogledaju u finoći, homogenosti i čistoći oksidnih i neoksidnih čestica dobijenih na ovaj način, kao i smanjenje kontaminacije čestica.

### 1.1.4 Metode formiranja *in situ*

Metode formiranja *in situ* (lat. *na licu mesta*) predstavljaju procesi litografije, vakuumskog taloženja i tehnologija sprejnih premaza. Ovim metodama se dobijaju elektronske komponente, a ne koriste se za dobijanje prahova usled male efikasnosti.

## 1.2 Sinteza ispitivanih uzoraka

Zink- i niki-feriti dopirani itrijumom, nanočestični materijali, koji su bili predmet istraživanja ove doktorske disertacije su dobijeni metodom koprecipitacije, odnosno sintezom iz tečne faze.

Sinteza nanoprahova sastava  $\text{MeY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  (Me: Zn, Ni;  $x=0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ ), izvedena je pomoću prekursora:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Nemačka) i  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Nemačka) i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Rave Earth Production Ltd., Engleska). Polazni rastvori željenih kombinacija katjona,  $\text{Me}^{2+}/\text{Y}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  dobijeni su rastvaranjem dovoljnih količina Fe-nitrata, Me-nitrata i Y-hlorida (dobijenog rastvaranjem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  u HCl) u destilovanoj vodi.

Homogeni rastvori su potom sipani uz intenzivno mešanje u prethodno pripremljen koncentrovani rastvor baze, pri čemu su podešeni uslovi za odvijanje reakcije i formiranje nanočestica. Reakcija je kontrolisana sa: i) tipom baze (25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  ili 5M  $\text{NaOH}$ ), ii) temperaturom (80 °C) i iii) vremenom (od 1h). Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, 24 h sušene na 120 °C i finalno kalcinisane (zagrevane) na različitim temperaturama do 500 °C u slučaju  $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ ), odnosno do 750 °C za uzorke iz sistema  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ ). Temperature kalcinisanja su odabrane na osnovu ranijih iskustava kao optimalne za dobijanje jednofaznih sistema sa normalnom, odnosno inverznom spinelnom strukturom [14,15].



## 2. Karakterizacija strukturnih i mikrostrukturnih osobina ispitivanih nano-sistema

### 2.1 Struktura spinelnih ferita

Spineli su jedinjenja spinelne strukture koja se uopšteno može opisati izrazom:



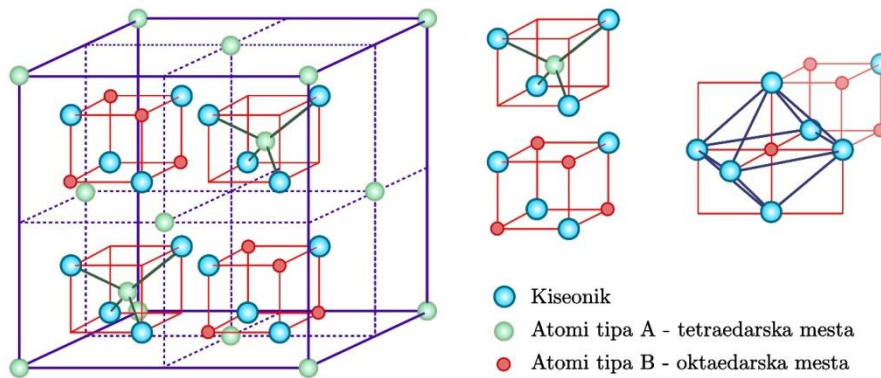
pri čemu je A - dvovalentni katjon smešten u tetraedarskim položajima, B - trovalentni katjon smešten u oktaedarskim položajima, O - dvovalentni anjon kiseonika smešten u temenima tetraedara tj. oktaedara.

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

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

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

U elementarnoj ćeliji spinelske strukture ima 8 molekula. To znači da jedna elementarna ćelija sadrži 32 anjona (O) koji obrazuju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine. Katjoni A-tipa od toga zauzimaju 8 tetraedarskih mesta. Katjoni B-tipa zauzimaju 16 oktaedarskih mesta (Slika 3.1).



Slika 3.1: Raspored atoma tipa A i atoma tipa B u elementarnoj ćeliji spinelske strukture [14]

Položaj pojedinih atoma u elementarnoj ćeliji je:

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

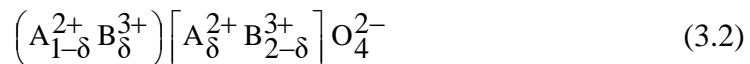
$$16d: \left( \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}; \frac{3}{8}\ \frac{7}{8}\ \frac{1}{8}; \frac{7}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}; \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{7}{8} \right)$$

32e:

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

u-parametar položaja kiseonikovog atoma.

Spinel se može predstaviti formulom:



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

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

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

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

Koji tip spinelne strukture će nastati zavisi od jona koji ulaze u sastav spinela, takođe zavisi od Kulonove, Bornove i energije uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki. Ove veličine su određene parametrima  $a$  i  $u$ , i katjonskom raspodelom. Katjonska raspodela kod nanomaterijala zavisi od metode sinteze i razlikuje se od katjonske raspodele kod voluminoznih uzoraka.

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

## 2.2 Rendgeno-strukturna analiza

Nakon sinteze, izvršena je rendgeno-strukturna analiza dobijenih materijala. Snimanje difrakcionih spektara prašenih ispitivanih uzoraka  $\text{MeY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  je vršeno automatskim goniometrom za prah Seifert MZ IV, kao i Rigaky MiniFlex 600 difraktometrom.

Za rendgensko zračenje uređaja Seifert MZ IV se koristi bakarna anoda, pa su stoga u spektru zračenja na kontinualni spektar superponirane i diskretne linije  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  i  $K_{\beta}$ . Niklenom filterom se odstranjuje  $K_{\beta}$  linija. Tako u spektru rendgenskog zračenja na taj način preostaju samo  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  linije, pri čemu je odnos intenziteta ovih spektralnih linija:

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

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

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

Bakarna cev, koja se koristila kao izvor zračenja, se napajala iz stabilisanog izvora visokog napona Seifert ID 3000. Radni uslovi cevi su bili napon od i struja jačine.

Difraktometrom Rigaky MiniFlex 600 su izvršena snimanja monohromatskim Cu  $K_{\alpha 1}$  zračenjem sa sekundarnim grafitnim monohromatorom u opsegu  $2\theta$  od  $15^\circ$  do  $120^\circ$ , sa korakom  $0.02^\circ$ , 2 sekunde po koraku.

Kod nanokristalnih uzoraka su se očekivali široki difrakcioni pikovi, što je i potvrđeno u eksperimentalnom delu ovog rada. Na osnovu poluširine difrakcionih pikova bilo je moguće odrediti veličinu kristalita primenom Šererove formule [17].

### 2.2.1 Geometrija

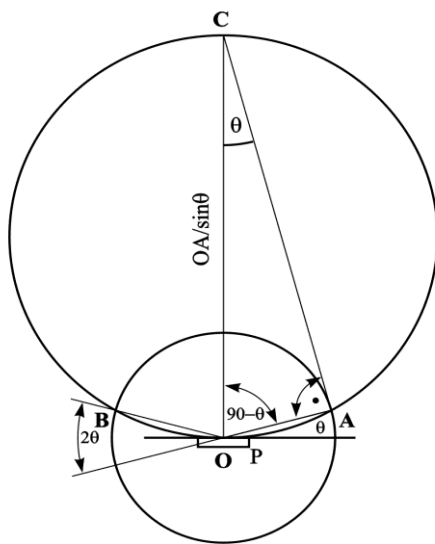
Snimanje difrakcionih spektara ispitivanih uzoraka je obavljeno u Brag-Brentano geometriji. Ova postavka podrazumeva da se izvor rentgenskog zračenja (A), ispitivani uzorak(O) i scintilacioni detektor (B) zračenja nalaze u istoj vertikalnoj ravni. Uzorak i detektor rotiraju oko iste ose, koja leži u horizontalnoj ravni i normalna je na vertikalnu ravan u kojoj leže izvor zračenja, uzorak i detektor (Slika 3.2).

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

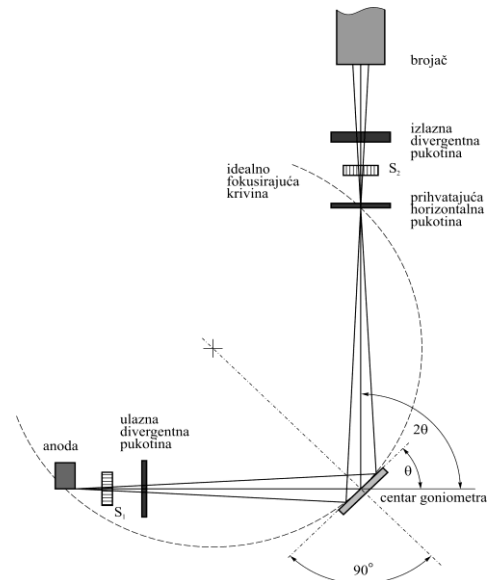
Ako zračenje pada na uzorak pod uglom  $\theta$ , pravac AO zaklapa taj ugao sa površinom uzorka. U skladu sa Bragovim uslovom za refleksiju, ukoliko dolazi do konstruktivne interferencije, zračenje se i reflektuje pod uglom  $\theta$  u odnosu na površinu uzorka. Pravac OB koji spaja detektor i uzorak,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

Radi boljeg fokusiranja reflektovanog zračenja u tački detektora, površina uzorka treba bude zakrivljena. Radijus krivine koja prati površinu uzorka bi trebao da bude jednak polovini rastojanja OC. Međutim radijus te krivine je takođe jednak  $(\overline{AO}/2) \sin \theta$ , što ukazuje na to da bi se radijus krivine morao menjati u zavisnosti od ugla  $\theta$ , te se ovaj pristup odbacuje. Umesto toga se koriste sprášeni uzorci preparirani u vidu planparalelne tablete, a fokusiranje reflektovanog zračenja u detektor se poboljšava primenom sistema paralelnih pukotina, tzv.

„slitova“, S1 i S2. Slitovi uređuju snop zračenja po vertikalnim pravcima. Ulazne pukotine uređuju snop po horizontalnom pravcu i određuju površinu snopa. Površina snopa treba da bude jednaka površini uzorka. Izlazna pukotina služi za odabir zračenja koje potiče isključivo sa uzorka (Slika 3.3).



Slika 3.2: Prikaz Bragg-Brentano geometrije [15]



Slika 3.3: Šema mernog sistema [15]

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

## 2.2.2 Princip rada

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

zbog pojave destruktivne interferencije. Ovaj celokupan proces se može jednostavnije modelirati kao prosta refleksija zračenja na skupu istovetnih i paralelnih kristalografskoj ravni uzorka, koja se odvija samo pod određenim uglom.

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

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

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

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

Prema tome jedine dve promenljive veličine koje treba da omoguće pojavu refleksije zračenja, a time i detekciju zračenja, su upadni ugao i međuravansko rastojanje. Međuravansko rastojanje je karakteristika materijala i strukture materijala a upadni ugao je zadat geometrijom uređaja. Dakle jedina veličina na koju se može uticati je upadni ugao. Zato eksperiment podrazumeva kontinualno menjanje upadnog ugla, a detekcija reflektovanog zračenja na diskretnim vrednostima upadnog ugla ukazuje na postojanje takvih skupova kristalografskih ravni u uzorku, čije međuravansko rastojanje zadovoljava Bragov uslov refleksije.

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

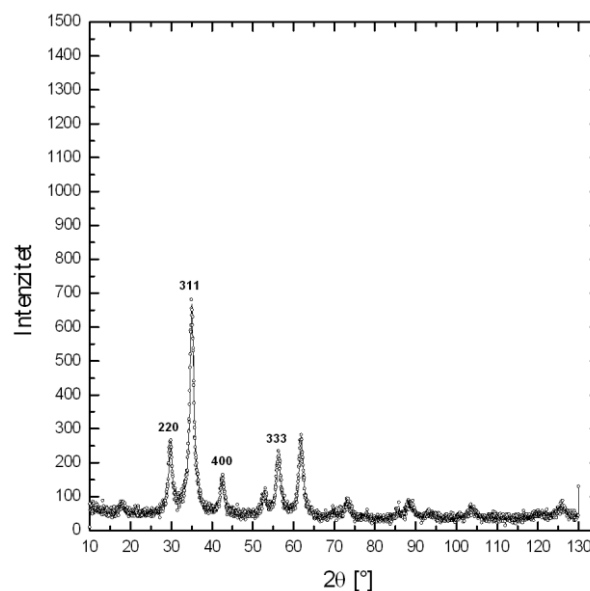
### 2.2.3 Interpretacija difrakcionih snimaka

Interpretacija dobijenih difraktograma MeY<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (Me: Zn, Ni; x=0.05, 0.15, 0.20, 0.30), podrazumevala je potvrdu strukture na osnovu položaja maksimuma, i određivanje veličine kristalita pomoću Šererove formule. Šererova formula uspostavlja vezu veličine kristalita čvrstog tela sa širinom difrakcionih pikova. Ova formula je primenjiva samo za nanočestične strukture i daje okvirnu vrednost za dimenzije čestica, s obzirom da niz faktora utiče na širinu difrakcionog maksimuma, kao na primer postojanje instrumentalnog profila linije.

Šererova relacija glasi:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

pri čemu je  $K$  - form faktor (ima vrednost od 0,9 do 1),  $\lambda$  - talasna dužina zračenja,  $\beta$  - poluširina difrakcionog pika, tj. širina pika na polovini maksimuma intenziteta pika, a  $\theta$  - Bragov ugao. Tada je  $D_{hkl}$  veličina kristalita. Na slikama 3.4 – 3.6 dati su samo neki od dobijenih difraktograma. Na osnovu difraktograma i Šererove formule bilo je moguće izračunati srednju veličinu kristalita  $\bar{D}_{hkl}$ .



Slika 3.4: Difraktogram uzorka ZnY<sub>0.15</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>



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

U Tabelama 3.1. i 3.2. dati su primeri kako se izračunavala srednja veličina kristalita za jedan od uzoraka iz serije.

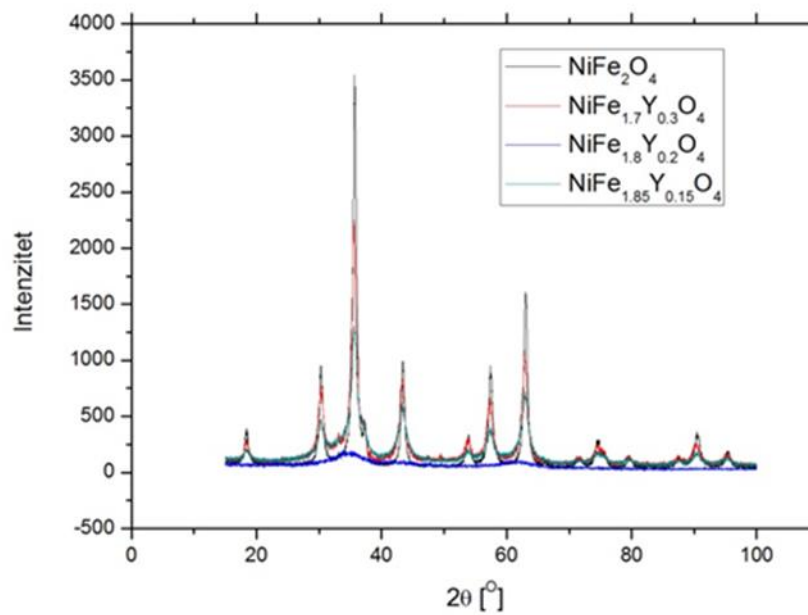
Tabela 3.1: Eksperimentalni podaci i srednja veličina kristalita  $\text{Zn Y}_{0,15} \text{Fe}_{1,85} \text{O}_4$ 

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

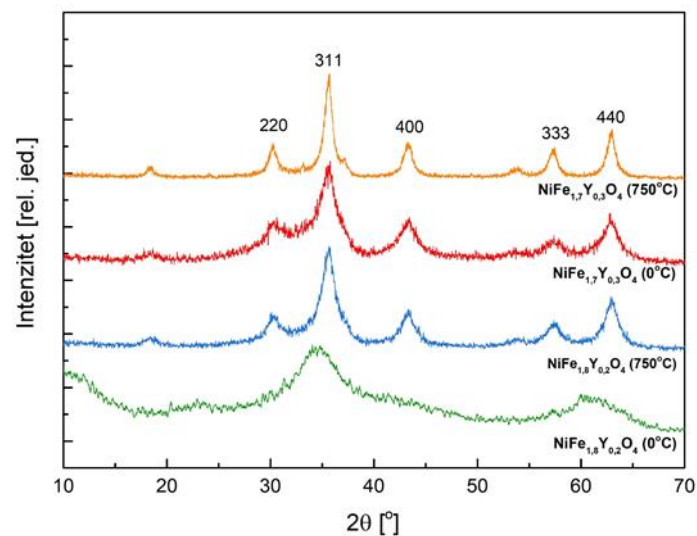
Tabela 3.2: Proračun parametara strukture i mikrostrukture za uzorak  $\text{NiFe}_{1,8} \text{Y}_{0,2} \text{O}_4$  (750°C).

hkl	$2\theta$ [°]	$\cos\theta$	$\beta$ [rad]	$D_{hkl}$ [Å]	$d_{hkl}$ [Å]	$a$ [Å]
220	30,22(2)	0,96542	0,0283(2)	50(9)	2,9572(4)	8,3642(6)
311	35,61(1)	0,95211	0,0263(7)	55(10)	2,5214(8)	8,3625(7)
400	43,29(2)	0,9295	0,0268(6)	55(8)	2,0902(8)	8,3607(1)
511/333	57,38(2)	0,87724	0,0277(2)	57(14)	1,6058(4)	8,3442(2)
440	62,94(3)	0,85291	0,0269(4)	60(15)	1,4767(7)	8,3533(3)

Ranije dobijeni difraktogrami [19], [14], kao i difraktogrami uzoraka dodatno sintetisanih za potrebe ove doktorske teze potvrdili su kubnu spinelnu strukturu i jednofaznu formaciju s obzirom da nema indikacija sekundarnih faza. Na difraktogramima su izdvojeni maksimumi koji su karakteristični za  $Fd3m$  prostornu grupu kubne simetrije. Izabrano je pet najintenzivnijih pikova koji odgovaraju refleksnim ravnima (220), (311), (400), (333/511) i (440) i koji su zatim obrađeni pojedinačno za svaki uzora. Na osnovu širina difrakcionih pikova zaključuje se da se radi o nanometarskim veličinama čestica ispitivanih uzoraka.



Slika 3.5: Difraktogram uzoraka nikel-ferita

Slika 3.6: Difraktogrami uzoraka:  $NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$  (0°C) – zelena linija,  $NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$  (750°C) – plava linija,  $NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$  (0°C) – crvena linija i  $NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$  (750°C) – narandžasta linija

Usrednjena veličina kristalita kod svih ispitivanih uzoraka kretala se oko 4 nm, dok se nakon kalcinisanja kretala od 5 do 20 nm [19], [14], [20], [21]. Na ovaj način potvrđen je nanočestični karakter i spinelni tip strukture praškastih uzoraka.

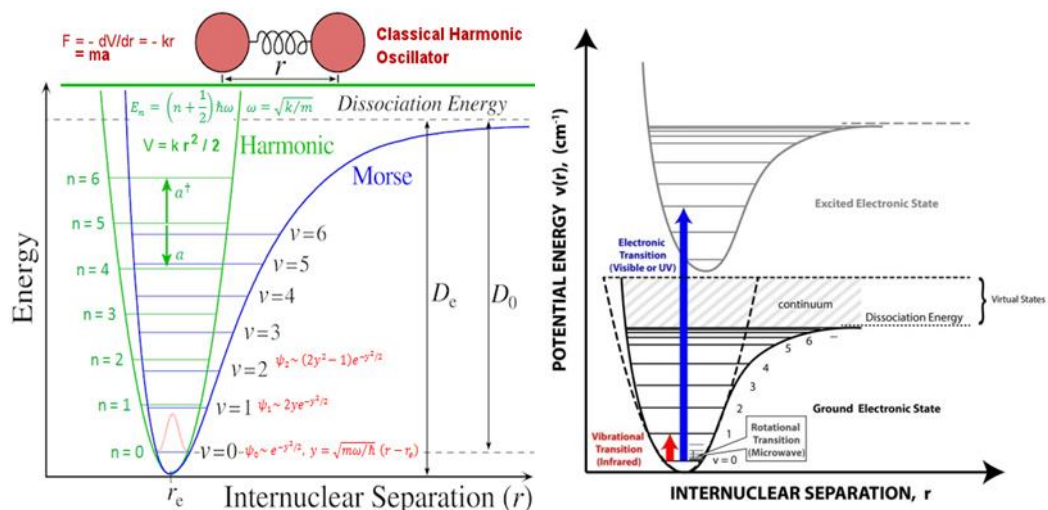
## 2.3 Ramanska spektroskopija

Spektroskopska tehnika bazirana na neelastičnom rasejanju laserske svetlosti naziva se Raman spektroskopijom po indijskom fizičaru Čandrašekara Venkata Ramanu (1888-1970, Nobelova nagrada 1930.) Pored Rejljevog, rasejanje zračenja na molekulima dovodi i do pomeraja frekvencija kao posledice karakterističnih vibracionih i rotacionih spektara, što pruža mogućnost identifikacije molekula, kao i određivanje molekulske strukture i proračun drugih karakteristika.

Vibracioni spektri se mogu objasniti modelovanjem molekula kao (an)harmonijskog oscilatora diskretnih vrednosti energija:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

gde je  $v$  – oscilatorni (vibracioni) kvantni broj. Šema energetskih nivoa je prikazana na slici 3.7.

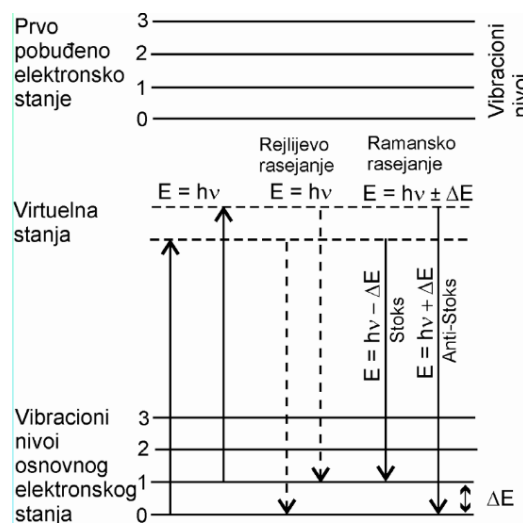


Slika 3.7.: (a) Potencijalna kriva harmonijskog oscilovanja-zelena kriva superponirana kod anharmonijskog oscilatora-plava kriva (b) vibracioni prelazi: preuzeto sa [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps)

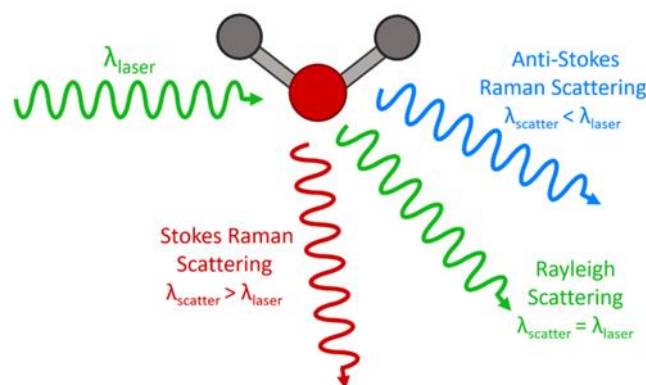
Molekul prelazi u pobuđeno oscilatorno stanje kada apsorbuje foton tačno određene energije  $h\nu_s$  koja predstavlja razliku energija pobuđenog oscilatornog nivoa i nivoa na kome inicijalno nalazio. Molekul može apsorbovati infracrveno zračenje ako frekvencija tog upadnog zračenja odgovara osnovnoj fekvenciji normalnih oblika oscilacija koji izazivaju promene u dužini ili uglovima hemijskih veza. Spektar infracrvenog zračenja dobijen nakon interakcije sa molekulom pokazivaće apsorpcionu liniju koja odgovara energiji  $h\nu_s$ .

Isti prelaz može biti ostvaren Ramanskim efektom, odnosno neelastičnim rasejanjem fotona više energije (ultraljubičasti, vidljivi ili bliski vidljivi deo spektra). Nepobuđeni

molekuli nalaze se u osnovnom vibracionom i elektronskom stanju. Električno polje upadnog zračenja izaziva polarizaciju molekula podižući energiju sistema i time dovodeći sistem u virtuelno energetske stanje kratkog vremena života (oko  $10^{-14}$  s), te molekul emitujući foton prelazi u stabilnije energetske stanje. Najveći broj molekula vraća se u osnovno stanje emitujući foton upadne frekvencije (Rejljevo rasejanje). Deo pobuđenih molekula vratiće se na pobuđeno vibraciono stanje emitujući foton niže frekvencije (Stoksovo rasejanje). Kako se deo molekula inicijalno već nalazio u nekom od pobuđenih stanja, moguće je i njihovo vraćanje u osnovno vibraciono stanje i emisija fotona više frekvencije od upadnog zračenja (anti-Stoksovo rasejanje, slika 3.8).



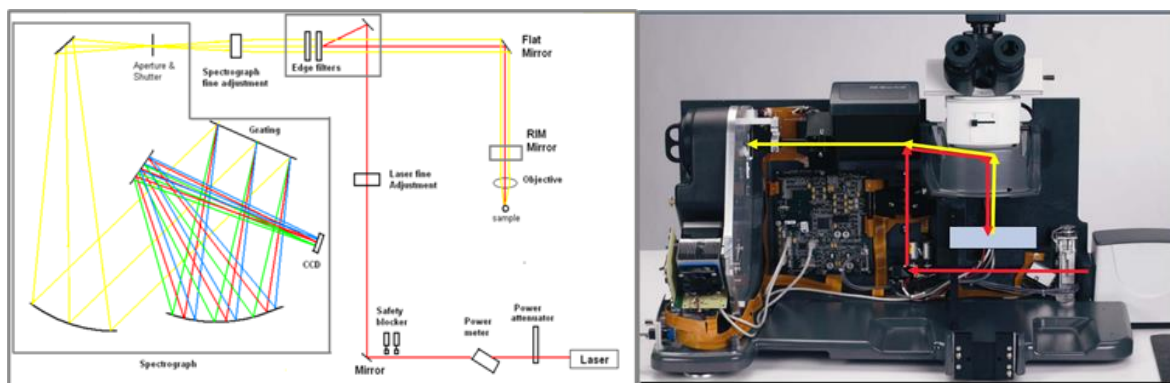
Slika 3.8: Termski prikaz mogućih prelaza pri Ramanovom rasejanju



Slika 3.9. Ilustracija mogućih rasejanja fotona na molekulu, preuzeto sa <https://www.edinst.com>

Za razliku od vibracija detektovanih IC spektroskopijom, Ramanov efekat je uslovljen promenom polarizabilnosti molekula od strane vibracije, tj simetričnom vibracijom, te se u tom smislu IC i Raman spektroskopija dopunjuju.

Rezultati Raman spektroskopije su dobijeni upotrebom uređaja Thermo Scientific DXR na sobnoj temperaturi. Ovaj instrument koristi DPSS (*Diode Pumped Solid State*) laser koji daje zelenu svetlost talasne dužine 532.2 nm i 780 nm. Vreme ekspozicije uzoraka laseru snage 24 mW je bilo 6 puta po 30 sekundi. CCD (*Charge-coupled device*) kamera je korišćena kao detektor. Spektri su dobijeni korištenjem rešetke punog opsega (900 linija/mm) u kombinaciji sa 50LD mikroskopskim objektivom. Spektralni opseg uređaja je  $50 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , a ovde je korišten opseg  $50 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Za prikupljanje i analizu spektara korišten je OMNIC softver. Šema uređaja je prikazana na slikama 3.10 i 3.11.



Slika 3.10: Šema uređaja za ramansku spektroskopiju



Slika 3.11. Thermo Scientific DXR Raman

### 2.3.1 Priprema uzoraka

Ramanska spektroskopija se smatra zahvalnom tehnikom u pogledu njihove pripreme za merenja. Značajne prednosti u odnosu na druge metode su upotreba standardnog stakla za izradu optičkih elemenata sistema, jednostavno fokusiranje laserskog snopa, kao i efikasno

usmeravanje emitovanog zračenja na pripadajuće otvore što daje mogućnost ispitivanja malih uzoraka.

Takođe, ne postoji prepreka ispitivanju uzoraka različitog agregatnog stanja. Za gasovite uzorke se koriste staklene cevi debljine oko 1 mm i prečnika (1-2) cm, kao i kapilare čiji prečnik odgovara prečniku laserskog snopa.

Tečni uzorci se ispituju koristeći cilindrične ćelije većih dimenzija. Ukoliko se snimanja izvode laserskim snopom iz vidljive oblasti spektra tada se koriste staklene ćelije, usled transparentnosti stakla u ovoj oblasti spektra. Za potrebe ispitivanja bioloških i neorganskih sistema, kao i ispitivanja zagađenja voda, kao značajna komparabilna prednost Ramanske spektroskopije pokazala se činjenica da je voda ramanski slabo aktivna, a predstavlja jak apsorber u infracrvenom delu spektra.

Čvrsti uzorci se mogu ispitivati kako u balk, tako i u formi praha.

Uzorak se ispituje tako sto se preliminarno pod optičkim mikroskopom fokusira mesto na kome će se vršiti spektralna analiza. Time se istovremeno fokusira i snop laserskog zračenja na željenu tačku. Uvećanje mikroskopa determiniše veličinu površine uzorka koja će biti izložena laserskom snopu. Naime, uvećanje mikroskopa i površina uzorka koja interaguje sa snopom su obrnuto srazmerni. Koriste se laserska zračenja u vidljivom delu spektra (360 – 780 nm). Kako bi se smanjila fluorescencija, naročito kod uzoraka organskog porekla, koriste se zračenja talasnih dužina bliskih infracrvenoj oblasti. Iako se ramanska spektroskopija smatra neinvazivnom metodom ispitivanja uzoraka, ukoliko se primeni prevelika snaga laserskog zračenja može doći do oštećenja uzorka, te se i ta karakteristika zračenja mora kontrolisati.

### 2.3.2 Rezultati merenja

Spinelna elementarna ćelija pripada kubnoj prostornoj  $O^7_h(Fd3m)$  grupi i sastoji se od osam  $AB_2O_4$  jedinica po ćeliji, tj. u ovom slučaju osam  $B(AB)O_4$  jedinica, jer se radi o inverznoj spinelnoj strukturi. Teorijom grupa se predviđa pet aktivnih modova Ramana u spinelnoj strukturi:  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ , kao i četiri infracrvena aktivna moda  $F_{1u}$ . Modovi iznad  $600\text{ cm}^{-1}$  su povezani sa vibracijama na tetraedarskim pozicijama (T – modovi), dok su

modovi nižih frekvencija u vezi sa pomeranjima na oktaedarskim pozicijama (O – modovi). Ramanski spektri nanočestičnog cink ferita potvrdili su postojanje dve  $A_{1g}$  vibracije, odnosno da se u istoj koordinaciji nalaze dva različita katjona (Zn i Fe) [19], [18]. Razdvajanje pika u oblasti  $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$  (pikovi na  $647$  i  $695 \text{ cm}^{-1}$ ) su pripisani postojanju dve  $AO_4$  grupe, gde je A = Zn ili Fe u tetraedarskoj koordinaciji. Tačnije, maksimum na  $647 \text{ cm}^{-1}$  je odgovarao vibracijama Zn – O, dok se maksimum na  $695 \text{ cm}^{-1}$  povezao sa vibracijama Fe – O u tetraedarskoj koordinaciji [18,22,23]. Postojanje dva katjona u istoj koordinaciji je ukazao na inverziju katjona, te formiranje mešovito spinela. Pokazalo se da itrijum utiče i na povećanje kristaličnosti i na povećanje veličine zink feritnih prahova. Veće vrednosti konstante rešetki cink ferita dopiranih itrijumom u odnosu na nanočestični  $ZnFe_2O_4$  su se objasnile kao posledica zamene  $Fe^{3+}$  jona sa znatno većim jonima  $Y^{3+}$  (jonski radijusi  $Fe^{3+}$  i  $Y^{3+}$  u oktaedarskoj koordinaciji su  $0.65 \text{ \AA}$  i  $0.9 \text{ \AA}$ , redom), što se detektovalo i na ramanskim spektrima u ublasti  $400-600 \text{ cm}^{-1}$ .

Ramanski spektri čistog nikel ferit kalcinisanog na različitim temperaturama, pokazali su da se inverzna spinelna struktura postiže sa temperaturom odgrevanja od  $750^\circ\text{C}$  [24].

Ramanska spektroskopija nanopraha  $NiFe_{2-x}Y_xO_4$ , ( $x = 0.2, 0.3$ ) potvrdila je spinelnu strukturu i pojavu karakterističnih pikova koji su povezani sa dozvoljenim modovima oscilovanja. Ramanski spektri uzoraka u intervalu od 0 do  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dobijeni laserom talasne dužine  $532.2 \text{ nm}$  prikazani su na slici 3.12. Primetno je povećanje intenziteta Ramanovog zračenja u slučaju uzoraka kalciniranih na temperaturi od  $750^\circ\text{C}$ . Čak i umereno asimetričan oblik modova, ukazuje na zauzeće oktaedarskih mesta jonima više metala, što potvrđuje postojanje inverzne ili mešovite spinelne strukture. Mada su Ramanski spektri inverznih spinela drugačiji, oni ipak imaju zajedničke karakteristike, tj. jak  $A_{1g}$  pojas u intervalu od  $670 - 710 \text{ cm}^{-1}$ . Prisustvo Raman moda iznad  $670 \text{ cm}^{-1}$  je posledica pomeranja kiseonikovih atoma u tetraedarskom kompleksu  $MO_4$ , gde su neki  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  joni zamenjeni sa  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  jonima.

U tabeli 3.3 dati su položaji navedenih aktivnih modova, gde:  $A_{1g}$  predstavlja simetrično istežanje kiseonikovih atoma duž  $Fe(Ni) - O$  veza,  $E_g$  i  $F_{2g}(3)$  simetrične i asimetrične veze kiseonika u odnosu na  $Fe(Ni)$ , respektivno,  $F_{2g}(2)$  asimetrično istežanje  $Fe(Ni)$  i  $O$ , te  $F_{2g}(1)$  mod koji se javlja kao posledica translatornog pomeranja čitavog tetraedra  $Fe(Ni)O_4$ .

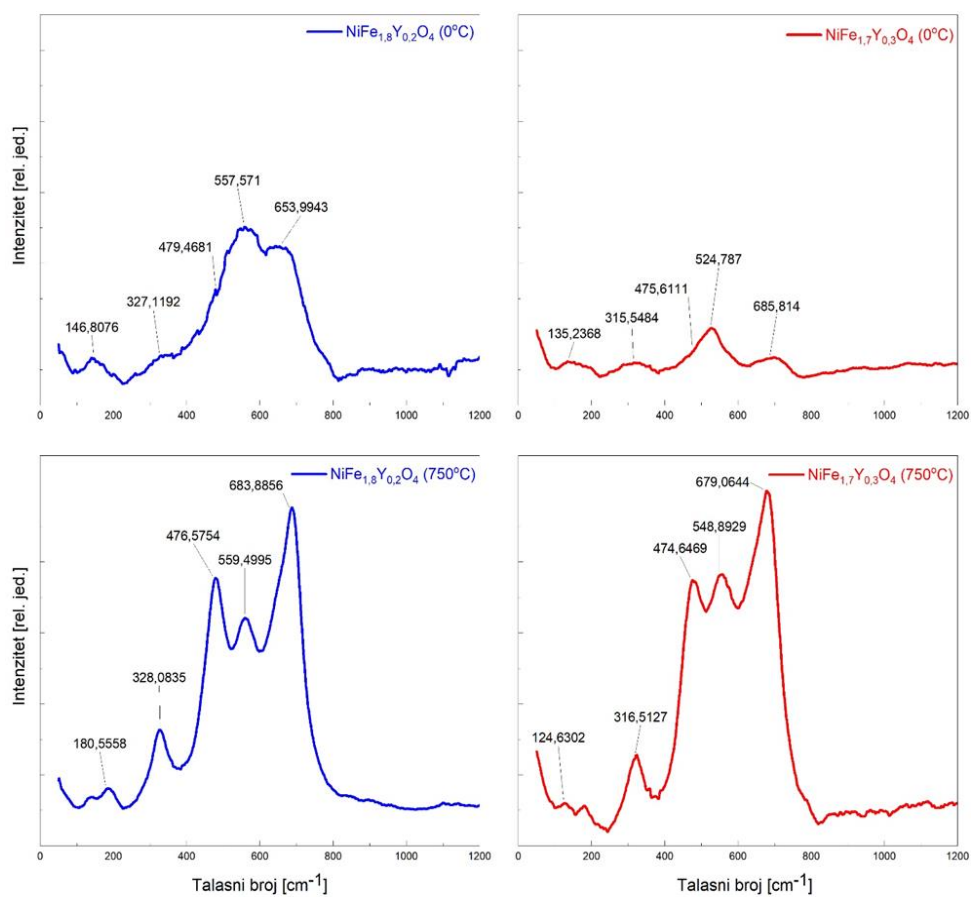
**Tabela 3.3:** Pozicije aktivnih Raman modova (pozicije očitane pomoću Data Reader-a)

Položaj Raman moda [ $cm^{-1}$ ]					
Uzorak	$A_{1g}$	$F_{2g}(3)$	$F_{2g}(2)$	$E_g$	$F_{2g}(1)$
$NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (0°C)	654.0	557.6	479.5	327.1	146.8
$NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (750°C)	683.9	559.5	476.6	328.1	180.6
$NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (0°C)	685.8	524.8	475.6	315.5	135.2
$NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (750°C)	679.1	548.9	474.6	316.5	124.6

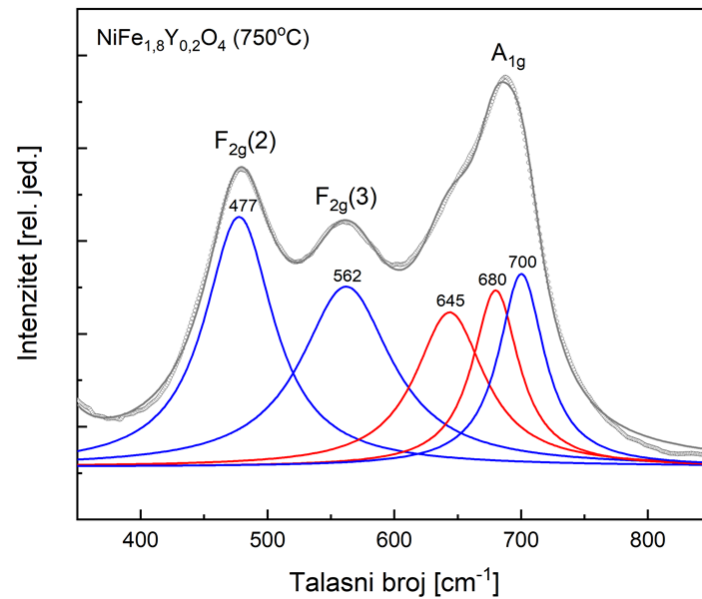
Ramanski spektri kalciniranih uzoraka u intervalu od 350 do 850  $cm^{-1}$  nakon dekonvolucije Lorencovom (Lorentz) funkcijom prikazani su na slikama 3.13 i 3.14. Plave linije predstavljaju modove koje predviđa teorija grupa, a crvene dodatno uočene modove. U tabeli 3.3 se nalaze podaci, tj. pozicije Raman modova očitanih nakon fitovanja Lorencovom funkcijom, s tim što se u tabeli nalaze i podaci za  $E_g$  i  $F_{2g}(1)$  mod preuzeti iz Tabele 3.4.

Dopiranje itrijumom utiče na T – modove Ramanskog spektra, a uočavaju se razlike u relativnom intenzitetu pikova iznad 600  $cm^{-1}$ . Naime, na tetraedarskim pozicijama se nalaze  $Fe^{3+}$  i  $Ni^{2+}$  joni koji dovode do stvaranja tri tipa veza na A pozicijama:  $Fe - O - Fe$ ,  $Fe - O - Ni$  i  $Ni - O - Ni$ . Vibracija svake od ovih veza ima  $A_{1g}$  simetriju, ali na različitom talasnom broju, zbog čega uočavamo tri T – moda. S obzirom da  $Ni$  ima veću molarnu masu od  $Fe$  (molarna masa nikla je 58,7 g/mol, a gvožđa 55,8 g/mol), moguće je pridružiti  $A_{1g}(1)$  mod (na  $\sim 700$   $cm^{-1}$ ) vibracijama  $Fe - O - Fe$  veza, najniži  $A_{1g}(2)$  mod (na  $\sim 643$   $cm^{-1}$ ) vibracijama najtežih  $Ni - O - Ni$  veza, a treći uočeni mod, između ova dva, se može pripisati vibracijama  $Fe - O - Ni$  veza [21].

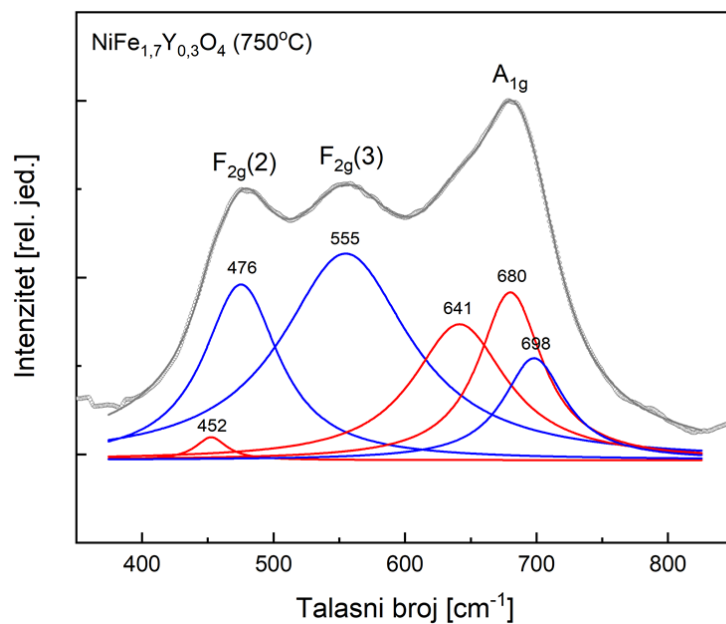




**Slika 3.12:** Ramanski spektri uzoraka: NiFe<sub>1,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> (0°C) – gore levo, NiFe<sub>1,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> (750°C) – dole levo, NiFe<sub>1,7</sub>Y<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> (0°C) – gore desno i NiFe<sub>1,7</sub>Y<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> (750°C) – dole desno.



**Slika 3.13:** Ramanski spektar uzorka NiFe<sub>1.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> kalcinisanog na temperaturi 750°C u intervalu 350 – 850 cm<sup>-1</sup>. Prazni kružići odgovaraju eksperimentalnim podacima, siva linija predstavlja kumulativni fit, plave linije predstavljaju modove predviđene za inverzni spinel, a crvene linije dodatno uočene modove.



**Slika 3.14:** Ramanski spektar uzorka NiFe<sub>1.7</sub>Y<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> kalcinisanog na temperaturi 750°C u intervalu 350 – 850 cm<sup>-1</sup>. Prazni kružići odgovaraju eksperimentalnim podacima, siva linija predstavlja konvolucioni fit, plave linije predstavljaju modove predviđene za inverzni spinel, a crvene linije dodatno uočene modove.

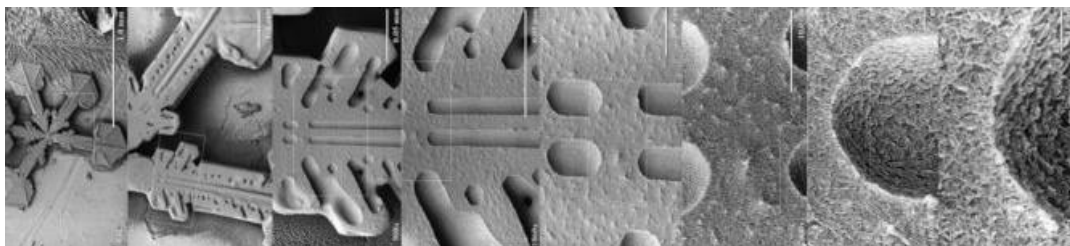
**Tabela 3.4:** Pozicije aktivnih Raman modova (očitanje nakon dekonvolucije, izuzev modova  $E_g$  i  $F_{2g}(1)$ ).

Položaj Raman moda [ $cm^{-1}$ ]								
Uzorak	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(3)$	$A_{1g}(2)$	$F_{2g}(3)$	$F_{2g}(2)$	x	$E_g$	$F_{2g}(1)$
$NiFe_{1,8}Y_{0,2}O_4$ (750°C)	700	680	645	562	477	-	328	181
$NiFe_{1,7}Y_{0,3}O_4$ (750°C)	698	680	641	555	476	452	316	125

U tabeli je sa “x” označeno oscilovanje na  $452\text{ cm}^{-1}$ , koje se povezalo sa kvarcom odnosno pločicom na kojoj se nalazio uzorak tokom merenja.

## 2.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop je vrsta elektronskog mikroskopa namenjena posmatranju i dobijanju slika površine uzorka visoke rezolucije. Zahvaljujući načinu na koji se dobijaju, slike dobijene SEM-om imaju karakterističan trodimenzionalni izgled i izuzetno su pogodne za proučavanje površinske strukture uzorka. (slika 3.15)



Slika 3.15

Za razliku od transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM), kojim se ispituju uzorci male debljine (reda veličine nanometra) i kod koga se informacije o strukturi dobijaju posredstvom elektrona koji prolaze kroz sam uzorak, kod SEM uređaja se u uzorku formira oblast oblika kruške ili suze („ionization pear“) dimenzija reda veličine mikrona, iz koje informacije stižu putem rasejanih upadnih elektrona, izbačenih elektrona iz uzorka (sekundarni elektroni) i karakterističnih x-zraka nastalih nakon izbacivanja sekundarnih elektrona. Rasejani elektroni ukazuju na kontrast u sastavu uzorka putem razlike gustine ili atomskog broja elemenata koji čine površinu uzorka. Sekundarni elektroni daju sliku morfologije, tj. reljefnosti same površine, dok karakteristični x-zraci, kao što je već rečeno, daju podatke o tome koji konkretno elementi ulaze u sastav uzorka.

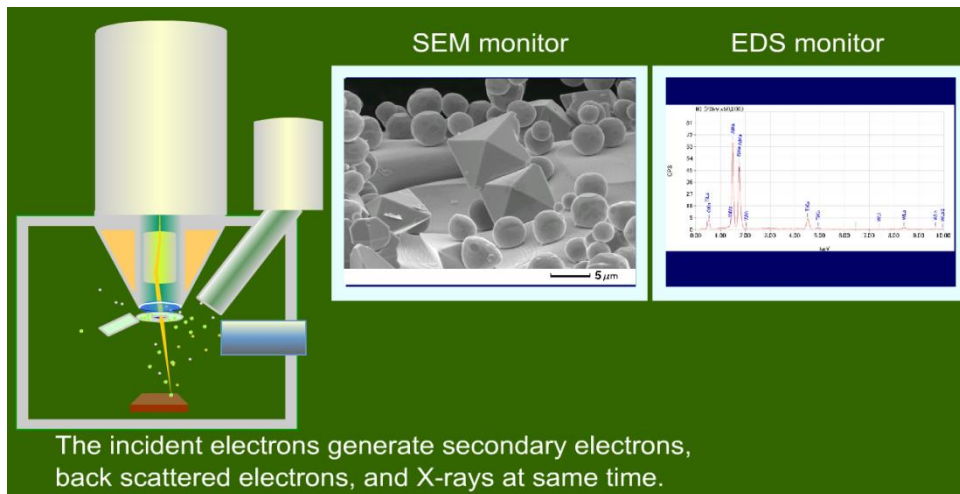
Koncept SEM uređaja je prvi pokrenuo Manfred fon Arden (*Manfred von Ardenne*) tokom tridesetih godina 20. veka, razvio ga je Čarls Outli (*Charles Oatley*), a komercijalizovan je od strane kompanije *Cambridge Instruments*.

Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije su dobijeni upotrebom uređaja JEOL JSM 6460 LV *Scanning Microscop* sa EDS uređajem Oxford INCA koji predstavlja

digitalizovani uređaj, rezolucije 3-4 nanometra, uvećanja u rasponu 8 - 300.000 i mogućnošću rada u niskom vakuumu do nivoa pritiska sredine u kojoj se nalazi.

### 2.4.1 Rezultat procesa skeniranja

Sekundarni i rasejani elektroni i x-zračenje su tri posledice interakcije upadnog snopa elektrona i mete, tj. uzorka, koje daju mogućnost analize sastava i strukture ispitivanog materijala. Integralni sistem elektronskog mikroskopa i uređaja za energetska disperzivnu spektroskopiju obezbeđuje informacije o reljefu, kompoziciji, tj. kontrastu i o hemijskom sastavu posmatranog uzorka.



Slika 3.16 (Preuzeto iz *Instrument Specification* za JEOL JSM 6460 LV Scanning Microscop)

### 2.4.2 Rezultati merenja

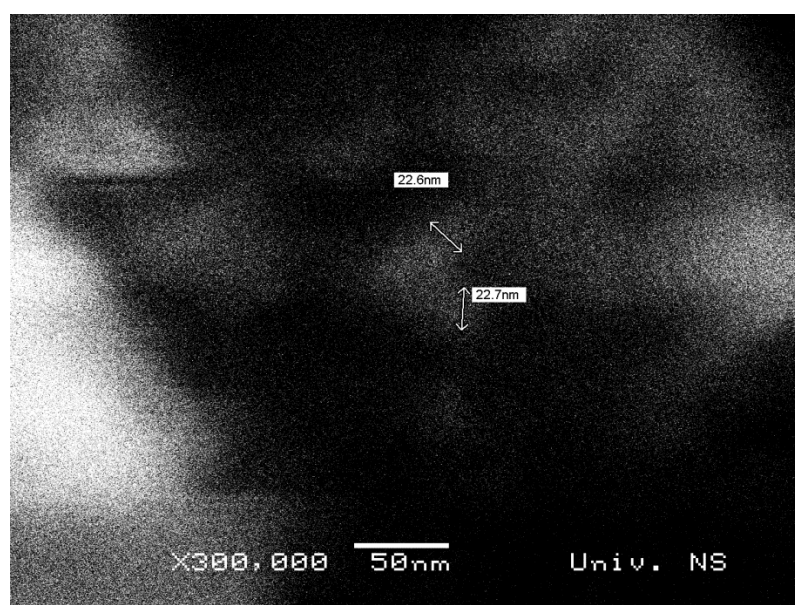
U cilju daljeg ispitivanja makroskopskih detalja prostorne strukture izvršeno je snimanje uzoraka na elektronskom mikroskopu. Dobijeni rezultati su iskorišćeni u okviru preliminarnog istraživanja radi poređenja sa drugim metodama.

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

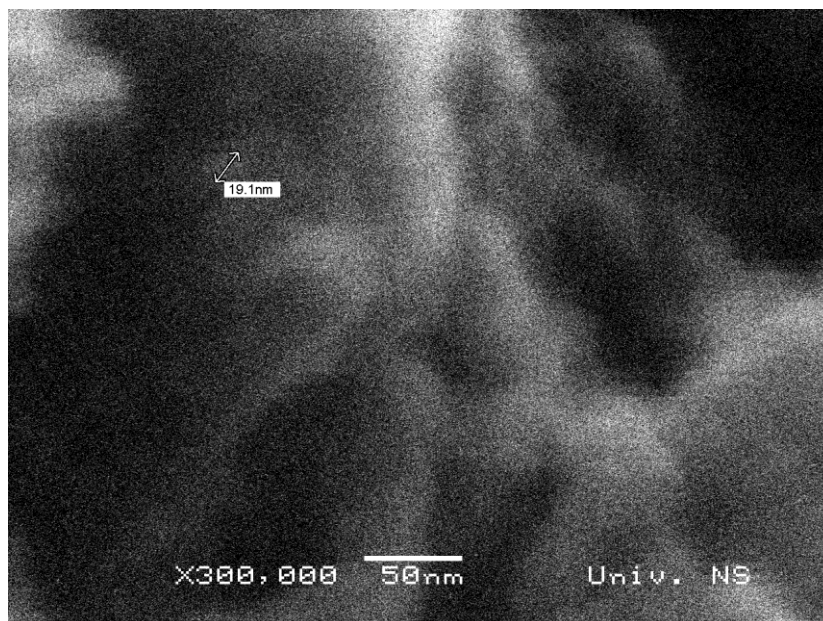
transmisioni (TEM), refleksioni (REM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i skenirajući tunel mikroskop (STM).

Uzorci sastava  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ,  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ ,  $\text{NiY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  i  $\text{NiY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$  su prethodno posebno pripremljeni za snimanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6460LV. Sloj zlata (20 nm) je vakuumskim napanjanjem nanešen na uzorke.

Dobijeni snimci prikazani su na Slikama 3.17, 3.18, 3.19 i 3.20 i potvrđuju nanočestičnu strukturu ispitivanih uzoraka. Rezultati merenja na SEM-u su u saglasnosti sa izračunatim vrednostima usrednjene veličine zrna, i pokazala su da su zrna uglavnom sfernog oblika.



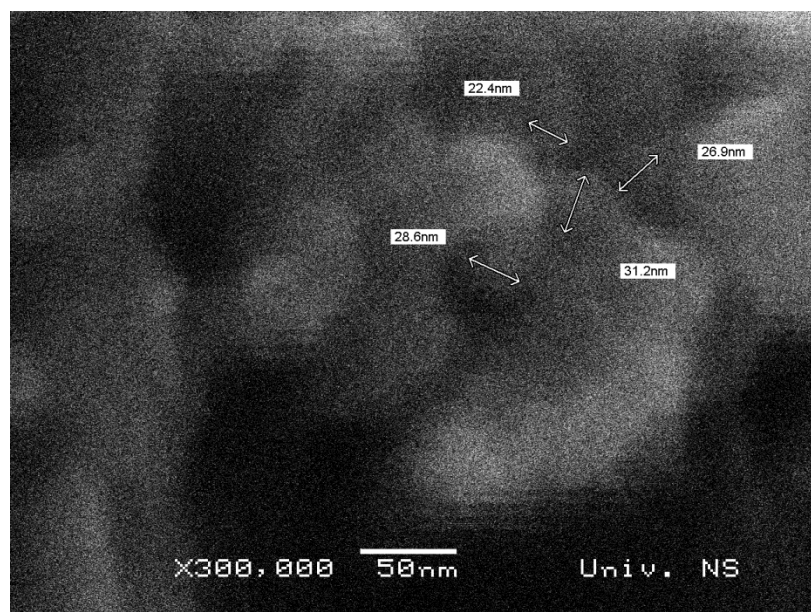
Slika 3.17: SEM snimak uzorka  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$



Slika 3.18: SEM snimak uzorka ZnY<sub>0.15</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>



Slika 3.19: SEM snimak uzorka NiY<sub>0.05</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>



Slika 3.20: SEM snimak uzorka NiY<sub>0.15</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>

Sa SEM snimaka se uočava da su prahovi nanočestičnog karaktera, i da su izmerene vrednosti veličine zrna u saglasnosti sa rezultatima rendgeno strukturne analize. Kod preostalih uzoraka iz serije nikel i cink ferita dopiranih sa itrijumom, SEM i TEM snimci su potvrdili da se veličine zrna kreću od 4 nm do 15 nm [19], [9].



## 3. Električne osobine feritnih nano-sistema

### 3.1 Teorijske osnove električnih i dielektričnih nanoferita

#### 3.1.1 Polarizacija i dielektrična konstanta

Dielektrična konstanta je parametar koji opisuje interakciju materijala i spoljašnjeg električnog polja u kojem se nalazi materijal. Jedan od načina na koji se može ispoljiti interakcija primenjenog polja sa materijalom je indukcija električnih dipola pod dejstvom primenjenog polja, u materijalu u kom oni ne postoje u odsustvu spoljašnjeg polja. Istovremeno, spoljašnje polje teži da orijentiše indukovane električne dipole u pravcu paralelnom sebi. Materijal kod kojeg ne postoje električni dipoli u odsustvu spoljašnjeg polja je **neutralni dielektrik**. Drugi način ispoljavanja interakcije predstavlja nastojanje primenjenog električnog polja da uredi postojeće električne dipole u materijalu. Ovakav materijal u kom postoje permanentni dipolni momenti je **polarni dielektrik**.

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

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

**Elektronska polarizacija** se najlakše može objasniti na primeru nepolarnog dielektrika. Neka je atom sfernog oblika sa homogeno pozitivno naelektrisanim jezgrom i negativno naelektrisanim elektronskim omotačem, pri čemu su količine naelektrisanja iste. Ukoliko se poklapaju centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja, što se pretpostavlja u odsustvu spoljašnjeg polja, tada ne postoji rezultujući električni dipolni moment atoma. Međutim, ukoliko se primeni električno polje, dolazi do pomeranja elektrona u odnosu na pozitivno naelektrisanje jezgra pod dejstvom električne sile. Na taj način dolazi do razdvajanja centara naelektrisanja i javlja se električni dipolni moment atoma koji je na ovaj način indukovano. Pojava elektronske polarizacije je elastičnog karaktera i traje samo dok je prisutno spoljašnje električno polje. Po prestanku dejstva spoljašnjeg polja sistem se vraća u prvobitno nepolarno stanje za  $10^{-16}$  s.

**Jonska polarizacija** je karakteristična za materijale u kojima dominira jonska hemijska veza. U ovim materijalima kristalnu rešetku grade pozitivni joni (katjoni) i negativni joni

(anijoni) koji su povezani Kulonovom elektrostatičkom interakcijom. Svaki par katjon-anjon je sam po sebi električni dipol. Ukupna polarizacija zapremine materijala je jednaka nuli, pošto za svaki dipol u kristalnoj rešetki postoji susedni dipol iste jačine ali suprotne orijentacije, a rotacija dipola je isključena s obzirom da su katjoni i anjoni koji ih čine fiksirani u kristalnoj rešetki. Ukoliko se na ovaj sistem primeni spoljašnje električno polje, dolazi do deformacije kristalne rešetke, a samim time su i dipolni momenti parova katjon-anjon različiti u pravcu polja. Usled promene položaja pozitivnih i negativnih jona javlja se rezultujući dipolni moment. Ova vrsta polarizacije predstavlja deformaciju elastičnog tipa, a nastaje za  $10^{-13}$  s.

**Orijentacijska polarizacija** se javlja kod polarnih dielektrika. Permanentni dipoli ovih materijala su međusobno nezavisni i mogu slobodno rotirati. Međutim, ovi dipoli u odsustvu spoljašnjeg polja nisu uređeni, tj. orijentisani u istom pravcu. Razlog ovome je prisutnost haotičnog toplotnog kretanja koje pokazuje tendenciju narušavanja uređenosti dipola. Primenom spoljašnjeg električnog polja dolazi do povećanja uređenosti dipola u pravcu polja. Uniformna orijentacija dipola je utoliko izraženija što je primenjeno električno polje jače a temperatura niža. Ipak, orijentacijska polarizacija u dielektričnom materijalu je praćena visokim dielektričkim gubicima zbog pretvaranja električne energije u toplotnu. Orijentacijska polarizacija se uspostavlja za  $10^{-9}$  s, te se naziva sporom ili relaksacionom polarizacijom.

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

Dielektrična konstanta  $\epsilon_r$  je makroskopska veličina, za razliku od polarizabilnosti  $\alpha$  koja je mikroskopska veličina, i ona predstavlja odziv atoma ili molekula na lokalno električno polje koje na njih deluje. Vektor polarizacije predstavlja gustina dipolnih momenata (permanentnih ili indukovanih):

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (4.1)$$

gde je  $\vec{\mu} = q\vec{l}$  - vektor električnog dipolnog momenta i usmeren je od negativnog ka pozitivnom delu dipola i suprotnog je smera od primenjenog električnog polja. Povezan je sa jačinom električnog polja električnim pomerajem preko relacija (4.2) i (4.3), raspektivno:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \alpha \vec{E} \quad (4.2)$$

pri čemu je  $\epsilon_0$  dielektrična propustljivost vakuuma,  $\chi$  električna susceptibilnost a  $\alpha$  polarizabilnost materijala:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} (1 + \chi) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (4.3)$$

$\vec{D}$ -vektor električnog pomeraja,  $\varepsilon_r$ -relativna dielektrična konstanta za dati materijal. Polarizabilnost se može povezati sa električnim poljem u centru pojedinih polarizovanih molekula ili atoma (lokalno električno polje  $\vec{E}_{lok}$ ):

$$\vec{P} = \frac{\alpha_0}{V_0} \vec{E}_{lok} \quad (4.4)$$

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

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (4.5)$$

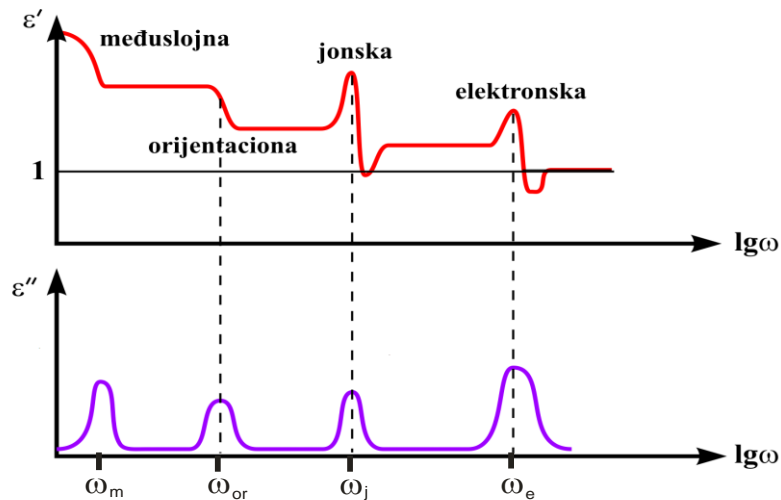
i dobija se:

$$\vec{P} = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} \vec{E}_{lok} \quad (4.6)$$

Iz navedenih relacija sledi Klauzijus-Mosotijeva jednačina [25]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0}{3\varepsilon_0 V_0} \quad (4.7)$$

pri tome se polarizabilnost elementarne ćelije kristala koji se sastoji od istih gradivnih jedinica može predstaviti kao  $\alpha_0 = N_a \alpha_a$ , pri čemu je  $\alpha_a$  polarizabilnost atoma ili molekula a  $N_a$  njihov broj u elementarnoj ćeliji. Ova relacija važi samo u slučaju linearnih dielektrika, tj. kada je dipolni moment elementarne ćelije u nedeformisanom stanju jednak nuli. Pod dejstvom električnog polja u ispitivanom materijalu dolazi do preraspodele i kretanja čestica. Ovi procesi zavise od frekvencije spoljašnjeg polja, s obzirom na različitu inertnost čestica različite mase, odnosno samim time i različitog vremenskog intervala potrebnog da se javi odziv čestice u odnosu na dejstvo polja. Shodno tome, ukoliko je frekvencija spoljašnjeg električnog polja suviše velika, čestice materijala ne stižu da se preraspodele u toliko kratkom vremenskom intervalu, pa nema ni odziva sistema na dejstvo primenjenog polja. Polarizacija se zasniva na pomenutim mehanizmima, odnosno predstavlja vrstu odziva materijala na dejstvo primenjenog polja, što znači da na dovoljno visokim frekvencijama nestaju svi oblici polarizacije (Slika 4.1).



Slika 4.1: Dominantni mehanizmi polarizacije za različite vrednosti frekvencije i prestajanje polarizacije svake vrste na dovoljno visokoj frekvenciji [14]

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

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

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

## Dielektrični gubici

U dielektriku koji se nalazi u spoljašnjem polju se javljaju energetska gubici usled kondukcione struje, a gubici su prisutni i pri polarizaciji materijala usled rezonantnih i relaksacionih pojava. Takođe, nehomogenost materijala dovodi do dodatnih gubitaka. Mera dielektričnih gubitaka je tangens ugla gubitaka, tj. razlika ugla između ulaznog napona i rezultujuće struje u odnosu na idealni ugao od  $\pi/2$ :

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad (4.8)$$

$\varepsilon_r''$ -imaginarni deo dielektrične konstante i on karakteriše gubitke u dielektriku. Temperaturna zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante je takođe bitna pri opisivanju dielektričnih gubitaka. Dominantni uzroci dielektričnih gubitaka su Džulov efekat, tj. pojava indukovane električne struje u uzorku i gubici usled polarizacije. Dielektrični gubici usled Džulovog efekta su dominantni pri stalnom električnom polju, a postoje i u vremenski promenljivom polju pri čemu skoro da ne zavise od frekvencije primenjenog polja. Oba efekta zavise od temperature.

## Elektronski transportni procesi – provodnost

Linearna zavisnost između primenjenog električnog polja  $\vec{E}$  i gustine struje  $\vec{j}$  definisana je Omovim zakonom, za slučaj slabih polja. Elektroni u provodnoj zoni (provodni elektroni) kao i šupljine, odnosno nosioci naelektrisanja, pored svog haotičnog kretanja vrše i usmereno kretanje. Usmereno kretanje za dovoljno dugo vreme kroz određenu konturu u pravcu polja je takvo da je uvek veći broj nosilaca u jednom nego li u suprotnom smeru. To implicira da se vrši prenos nosilaca naelektrisanja i pojave se nazivaju transportnim, pri čemu se gubi deo energije dobijene od spoljašnjih polja i pretvara u toplotu (Džulov efekat). Transport nosilaca naelektrisanja se ne odvija samo pod uticajem električnog  $\vec{E}$  ili magnetnog polja  $\vec{B}$ , već i zbog toga što postoji razlika u temperaturi  $T$  ili u koncentracijama ( $n, \rho$ ) nosilaca od tačke do tačke. Matematička formulacija onda podrazumeva da se uvodi gradijent temperature ( $\vec{\nabla}T$ ) i koncentracije ( $\vec{\nabla}n, \vec{\nabla}\rho$ ). Ali treba istaći da u fizičkom smislu postoji razlika u dejstvu  $\vec{E}$  i  $\vec{B}$ , sa jedne strane i  $\vec{\nabla}n$  i  $\vec{\nabla}\rho$ , sa druge strane. Električno i magnetno polje neposredno deluju na svaki nosilac izazivajući sile koje se nazivaju mehaničkim, dok druge dve deluju na transport nosilaca posredno na sve nosioce i takve sile nazivamo termičkim.

Ukoliko pretpostavimo da na nosioce naelektrisanja deluje samo slabo električno polje, i da je ono mnogo manje od unutrašnjeg polja kristalne rešetke, srednja brzina kretanja naelektrisanja je onda

$$\langle v \rangle = \mu \vec{E} \quad (4.9)$$

gde  $\mu$  definiše pokretljivost naelektrisanja. Kako je gustina struje jednaka

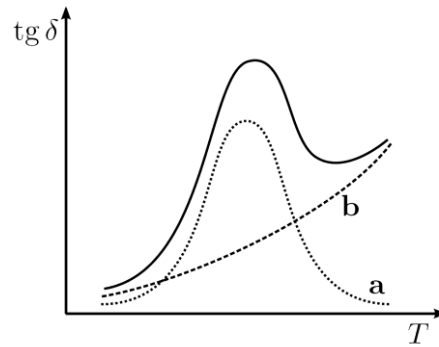
$$J = \rho \langle v \rangle = en \langle v \rangle \quad (4.10)$$

gde je  $n$  koncentracija nosilaca naelektrisanja, provodnost  $\sigma$  će biti

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{en \langle v \rangle}{E} = en \mu \quad (4.11)$$

što u suštini predstavlja Ohmov zakon. Metali prelazne grupe kao što su gvožđe i nikel imaju nepopunjene d orbitale, i s orbitale sa jednim ili dva elektrona. U ovim metalima se energetske d i s orbitale se prekrivaju i zato su samo delimično popunjene. Obe ove zone su provodne, a pored normalnog rasejavanja (po Fermijevoj površini svake zone), postoji i rasejavanje između zona tzv. s-d rasejavanje, pa se provodljivost opada (kao kod npr. Ni). Kod gvožđa, d-elektroni skoro miruju, lokalizovani su kod svojih atoma, imajući haotične spinove takođe rasejavaju nosioce, čime provodljivost opada, i njena temperaturska zavisnost je  $\sim T^{\frac{4}{3}}$  za niže temperature. Ako je metal sa feromagnetnim karakteristikama, kod Kirijeve temperature, javlja se prevoj na funkcionalnoj zavisnosti provodljivosti od temperature, porast provodljivosti sa temperaturom je mnogo brži od onih za neferomagnetne. Ovo se donekle može objasniti dodatnim smanjenjem s-d rasejavanja usled magnetske polarizacije d-zone, odnosno spinovi se orijentišu.

Elementi druge grupe gde se nalazi cink imaju dva valentna elektrona po atomu, upravo onoliko koliko je potrebno da se popuni valentna zona. Međutim oni nisu izolatori, već metali u smislu da na nižim temperaturama, broj nosilaca je stalan, a nosioci se "presipaju" iz "gornje" u "donju", susednu, valentnu zonu. U tom slučaju, gornja igra ulogu provodne zone jer je delimično popunjena. Pri višim temperaturema mogući su prelazi u "pravu" provodnu zonu, broj nosilaca se povećava, i temperaturska zavisnost provodljivosti liči na poluprovodničku.



Slika 4.2: Temperaturna zavisnost gubitaka usled: a- Džulovog efekta i b- polarizacije.

### 3.1.2 Temperaturna zavisnost električnih osobina ferita

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

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (4.12)$$

gde je  $k$ –Bolcmanova konstanta,  $T$ –temperatura, a koeficijent  $\sigma_0$  neznatno zavisi od temperature tako da ga je, u određenoj temperaturnoj oblasti, moguće smatrati konstantnim. Veličina  $E$  predstavlja energiju aktivacije elektroprovodljivosti. U slučaju poluprovodnika energija aktivacije je, uzimajući u obzir zonski model, najčešće u korelaciji sa širinom zabranjene zone (što se ogleda u sopstvenoj provodnosti), ili sa udaljenošću donorskog/akceptorskog nivoa od donje granice provodne zone ili od gornje granice valentne zone. Pri postojanju donorskih/akceptorskih primesa, rast provodljivosti sa temperaturom je vezana za porast broja nosilaca, pri čemu se pokretljivost vrlo malo menja. Šire posmatrajući, zonske aproksimacija kod čistih poluprovodnika, energija aktivacije ima kompleksnije značenje. Tada je temperaturna zavisnost  $\sigma$  uslovljena promenom pokretljivosti nosilaca. Ponekad temperaturna zavisnost nije jednostavna, čak i uzimajući u obzir temperaturnu zavisnost veličine  $\sigma_0$ . Tada navedenu relaciju menja suma više eksponencijalnih članova istog oblika različitih energija aktivacije, pri čemu članovi odgovaraju različitim mehanizmima prenosa naelektrisanja. Takođe, pri izvesnim temperaturama (ili u okviru određenih temperaturnih intervala) karakter provodljivosti može varirati od poluprovodničkog ka metalnom tipu. Te promene karaktera mogu biti kontinualne ili skokovite.

Posmatrajući temperatursku zavisnost provodljivosti oksida prelaznih elemenata u širem temperaturnom intervalu, česta su odstupanja od eksponencijalnog zakona koja se manifestuju kroz promene nagiba prave koja opisuje zavisnost  $\ln \sigma = f(T^{-1})$  tako da različitim nagibima pravih odgovaraju različite energije aktivacije. Navedene promene pravaca, pogotovo u oblasti Kirijeve (Curie) temperature, tumače se promenama magnetnog stanja. Generalno govoreći, ta anomalija se prvenstveno opisuje različitim, međusobno suprotstavljenim, mehanizmima provodljivosti.

Zavisnost  $\ln \sigma = f(T^{-1})$  nije uvek nužno linearna. Povrh toga, u veoma velikim temperaturnim intervalima uočava se sledeća temperaturna zavisnost koeficijenta  $\sigma_0$ :

$$\sigma_0 = AT^{-1}e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (4.13)$$

Oksidi visoke elektroprovodljivosti (recimo, magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i drugi spineli sa prisustvom istovremeno oba tipa jona gvožđa,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , u velikim koncentracijama) pri visokim temperaturama je često prisutna kompletna promena tipa provodljivosti što se manifestuje pojavom ekstremne vrednosti (maksimuma), nakon čega povećanje temperature dovodi do pada provodljivosti (poput metala). Takva promene elektroprovodljivosti nisu uvek blage, nego mogu biti i skokovit kao na primer kod izvesnih oksida vanadijuma i titana. Tom prilikom, vrednosti elektroprovodljivosti mogu varirati i nekoliko redova veličine. Postoje i primeri da se promena tipa temperaturske zavisnosti elektroprovodljivosti odigrava simultano sa magnetnim uređivanjem, pogotovo pri uspostavljanju feromagnetnog uređenja. Tada se pri visokim temperaturama materijal ponaša poput poluprovodnika, dok je provodljivost u oblasti ispod Kirijeve temperature, analogna metalnoj.

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

Elektroprovodnost oksida prelaznih elemenata je prvi put proučena od strane Vagnera (Wagner) i njegovih saradnika koji su ukazali na ključnu funkciju odstupanja od stehiometrijskog sastava. Pošlo se od hipšoteze da provodljivost može biti determinisana prelazom elektrona između jona istog elementa, ali različite valentnosti. Vervej, De Bur (De Boer) i drugi su do detalja ispitivali provodljivost spinela [26–29], pri čemu je pokazano da

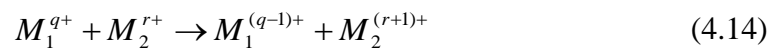


izmena valentnog sastava jona odgovarajućih smeša dovodi do promene provodnosti bez varijacije stehiometrije kiseonika (princip regulisanja valentnosti).

### ***Fenomenološki opis***

Početna pretpostavka navedenih radova je da su provodni elektroni lokalizovani na mestima položaja jona. Talasne funkcije takvih elektrona se bitno razlikuju od talasnih funkcija koje se koriste u zonskom modelu, već imaju karakter atomskih talasnih funkcija. Takva pretpostavka ima eksperimentalnu bazu u visokim vrednostima specifičnog otpora i poluprovodničkim osobinama proučavanih oksida.

Koristeći jednostavan zonski model, moglo bi se zaključiti da ti materijali poseduju provodljivost metalnog tipa, usled delimične popunjenosti  $3d$  zone elektrona. Smatrajući da su  $3d$ -elektrona u lokalizovanim stanjima, nastajanje električne struje se tumači kao proces preskoka elektrona sa jednog jona na drugi pri čemu se valentnost jona menja prema opštoj šemi:



Time se po kristalu kreću odgovarajuća valentna stanja jona, te otuda naziv *izmena valentnosti*. Postojanje jona istog elementa u ekvivalentnim čvorovima kristalne rešetke čije se valentnosti razlikuju za jedinicu, znači da stanje kristala praktično ostaje nepromenjeno tokom prenosa elektrona. Elektron se lako kreće po kristalu, te provodljivost pri dovoljno velikoj koncentraciji jona promenjive valentnosti ima visoku vrednost i veoma nisku energiju aktivacije. Takvi preskoci elektrona se dešavaju i u odsustvu spoljašnjeg polja, ali su tada izotropni, te je struja kroz proizvoljni presek jednaka nuli. Uspostavljanje električnog polja narušava tu izotropnost kretanja elektrona što se registruje kao nastanak struje. Mehanizam je analogan difuziji, pri čemu analogon gradijenta koncentracije, kao makroskopske aktivne sile koja izaziva protok čestica, predstavlja električna sila  $e\vec{E}$ . Koeficijent difuzije se određuje slično kao kod klasične difuzije:

$$D = \beta a^2 W . \quad (4.15)$$

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

Međuzavisnost provodljivosti (ili pokretljivosti) i koeficijenta difuzije, data je Ajnštajnovom relacijom (poput jonske provodljivosti), te sledi:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{eD}{kT} = \frac{\beta a^2 eW}{kT}. \quad (4.16)$$

Uvodeći vreme relaksacije (srednje vreme koje elektron provede oko nekog jona) umesto verovatnoće preskoka, uz pretpostavku da ono zadovoljava Arenijusovu (Arrhenius) relaciju:

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

za temperatursku zavisnost pokretljivosti se dobija:

$$\mu = AT^{-1} e^{-\frac{E_t}{kT}}. \quad (4.17)$$

koja odgovara eksperimentalno nađenoj relaciji  $\sigma = f(T)$ .

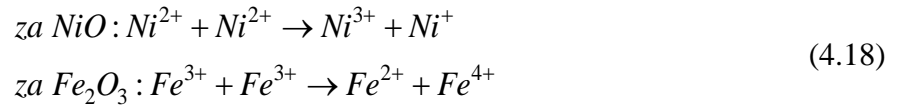
### 3.1.4 Sopstvena i primesna provodljivost

U cilju dobijanja zaokružene predstave o prenosu naelektrisanja kod oksida prelaznih elementa potrebo je proučiti preduslove i uzroke nastajanja nosilaca naelektrisanja. Po analogiji sa normalnim poluprovodnicima, potrebno je napraviti razliku između sopstvene i primesne provodljivosti. Čisti oksidi, kao i stehiometrijski oksidi kojima se u ekvivalentnim čvorovima rešetke nalaze samo joni jedne vrste (npr. stehiometrijski NiO,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zatim  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{InMn}_2\text{O}_4$ —normalni spineli,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  i drugi), pokazuju samo sopstvenu provodljivost.

Primesnu provodljivost pokazuju feriti (i drugi oksidi) koji u ekvivalentnim kristalografskim pozicijama imaju jone istog elementa različite valentnosti (tzv. *poluprovodnici sa regulisanom valentnošću*). Pored toga, primesna provodljivost je uzrokovana i prisustvom jonizirajućih primesa.

Ako se u nekom oksidu prelaznih elemenata sa čistom sopstvenom provodljivošću, prenos naelektrisanja odigrava kao rezultat izmene valentnosti, potrebno je prvo nastajanje pobuđenog stanja u kojem samo jedan jon menja svoju valentnost. Ako se proučavanje limitira

na lokalizovana jonska stanja, te se zanemare moguće izmene valentnosti anjona kiseonika, najjednostavnija pobuđena stanja nastaju kao rezultat reakcija:



pri čemu se joni sa desne strane relacije moraju nalaziti na dovoljno velikom rastojanju, kako bi nastale nosioce mogli smatrati slobodnim.

Da bi došlo do nastanka električne struje parovi jona  $Ni^{3+}-Ni^+$ ,  $Fe^{2+}-Fe^{4+}$  moraju biti disocirani, jer bi inače bila reč o kvazieksitonskom stanju koje predstavlja par vezanih jona, slično normalnim eksitonima, koji ne stvaraju struju. Energija potrebna za obrazovanje pomenutih parova i prevođenje kristala u pobuđeno stanje ( $E_g$ ) jednaka je razlici odgovarajućih potencijala jonizacije  $\Delta I$  od koje treba oduzeti energiju polarizacije i dodati energiju stabilizacije kristalnim poljem  $E_s$ :

$$E_g = \Delta I - 2E_p + \Delta E_s, \quad (4.19)$$

gde  $E_p$  označava višak energije na račun polarizacije kristala koja potiče od preskočnog elektrona.

Broj nosilaca pri nekoj zadatoj temperaturi moguće je odrediti pomoću. Kako stvaranje pobuđenog para predstavlja obrazovanje jednog negativnog (elektron) i jednog pozitivnog (šupljina) nosioca, prema Fermi–Dirakovoj (Fermi–Dirac) statistici, broj nosilaca oba tipa je jednak:

$$n \equiv p = (N_0 - n - p) e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (4.20)$$

gde je  $N_0$  broj jona po jedinici zapremine koji uzimaju učešće u provođenju.

Za relativno niske temperature prethodni izraz postaje:

$$n = p \approx N_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (4.21)$$

a pri visokim temperaturama ( $T \rightarrow \infty$ ) zasićenje nastupa pri  $n = p = \frac{N_0}{3}$ .

Iz navedenog sledi da se energija aktivacije za sopstvenu provodljivost ima dva člana pri čemu jedan determiniše broj, a drugi pokretljivost nosilaca, što daje:

$$E = \frac{1}{2} E_g + E_t \quad (4.22)$$

pri čemu  $E_t$ , a time i  $E$  imaju različite vrednosti za elektrone i šupljine. Rezultantna provodljivost u opštem slučaju je data sa:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (4.23)$$

$E_g$  vrednosti za čiste okside poput NiO ili Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su u toj meri velike da se sopstvena provodljivost praktično ni ne uočava. Na sobnim temperaturama bi broj obrazovanih parova po jedinici zapremine, u skladu sa relacijom (4.21), iznosio 10<sup>-21</sup>, tj. kristal bi se ponašao kao dielektrik. Zaključujemo da je uočena i merena provodljivost najčešće, zapravo, primesnog porekla.

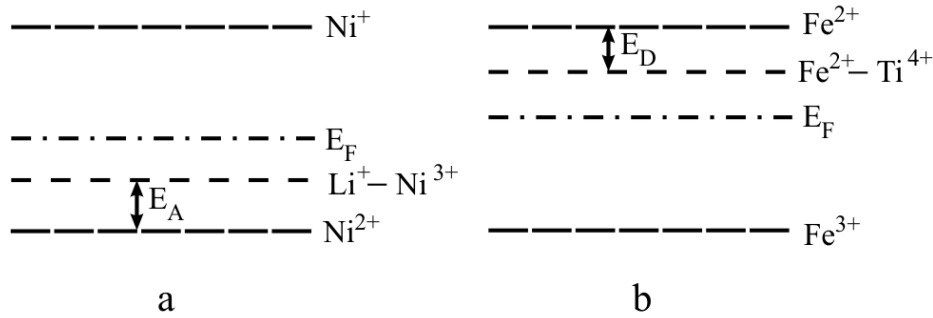
### **Primesna provodljivost**

Zamenjujući kod nikl oksida (NiO) mali broj jona Ni<sup>2+</sup> jonima Li<sup>+</sup>, saglasno uslovu elektroneutralnosti isti broj jona Ni prelazi u ekvivalentno stanje Ni<sup>3+</sup> u skladu sa:



Takvo menjanje sadržaja nikl-oksida dodavanjem jona litijuma, omogućava regulaciju sadržaja jona Ni<sup>3+</sup> (prema izrazu za regulisanje valentnosti tipa-Vervej).

Posledica dopiranja je pad vrednosti specifične otpornosti. Pojava Ni<sup>3+</sup> jona u rešetki koja sadrži Ni<sup>2+</sup> jone generiše nosioce naelektrisanja, pa je termoelektromotorna sila pozitivna tj. provodljivost je p-tipa. (Slika 4.3). Uočljivo je da jonima nikla u stanju Ni<sup>3+</sup> odgovaraju pozitivne šupljine (koje ovde igraju ulogu nosilaca). One predstavljaju višak pozitivnog naelektrisanja u rešetki i sa jonima Li<sup>+</sup> su vezane elektrostatičkim silama, pri čemu litijumski joni predstavljaju negativno naelektrisane centre. Rezultat opisanog procesa je tendencija kreacije lokalizovanih parova Li<sup>+</sup>-Ni<sup>3+</sup>. Ako je električna struja prenos elektrona između  $d$ -nivoa atoma nikla, neophodna je jonizacija takvog para. Šupljina prelazi na sledeći jon nikla i postaje slobodna, a umesto početnog para Li<sup>+</sup>-Ni<sup>3+</sup> ostaje par Li<sup>+</sup>-Ni<sup>2+</sup>.



Slika 4.3. Šema elektronskih nivoa nikel-oksida NiO a) sa dodatkom litijuma b) sa dodatkom titana

Ako se opisani mehanizam uporedi sa primesnom provodljivošću homeopolarnih poluprovodnika, par  $\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+}$  bi predstavljao akceptorski centar koji može da prihvati termički pobuđen elektron jona  $\text{Ni}^{2+}$ . Posledica je nastanak šupljina koje potom preskaču sa jona na jon, (predstavljajući nosioce naelektrisanja) analogno šupljinama u valentnoj zoni homeopolarnih poluprovodnika. Razlika se javlja isključivo u samom mehanizmu provođenja.

U slučaju npr.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ili  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (umesto nikel-oksida), i zamene dela jona  $\text{Fe}^{3+}$  jonima više valentnosti ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) tj:



za ispunjenje uslova elektroneutralnosti potreban je odgovarajući broj  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Dobijen je takođe poluprovodnik sa primesnom provodljivošću, ali sada n-tipa. Nosioci naelektrisanja su elektroni lokalizovani na jonima  $\text{Fe}^{2+}$ , koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje četverovalentnih katjona. Slobodni nosioci-elektroni nastaju kao rezultat jonizacije para  $\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$  i predstavljaju donorske centre (Slika 4.1.).

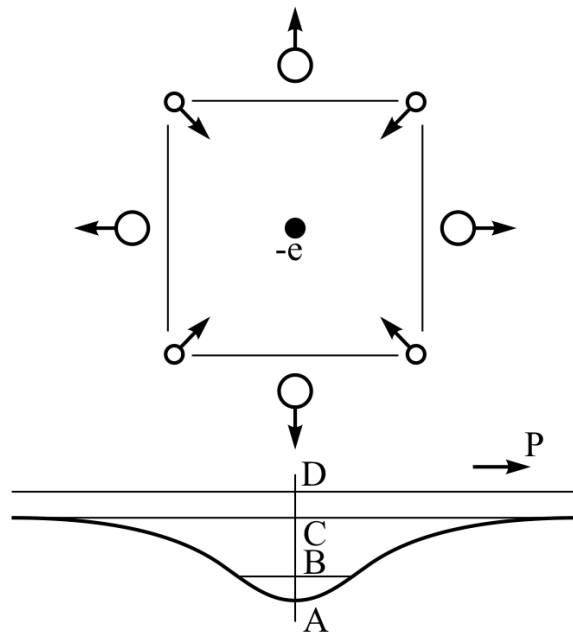
### **Primesna provodljivost – polaron**

Atomima u slučaju primesne provodljivosti ne pripada ceo broj delokalizovanih elektrona. Na primer ako se posmatra nikel-oxid koji je dopiran litijumom, odnosno kada se mali broj jona  $\text{Ni}^{2+}$  zameni jonima  $\text{Li}^+$ , onda  $\text{Ni}^{2+}$  joni u kristalnoj rešetki generišu određen broj šupljina. Te šupljine odgovaraju valentnom stanju  $\text{Ni}^{3+}$ , što zatim dovodi do nastanka provodljivosti putem izmene valentnosti. Slično se može posmatrati bilo koji drugi oksidni poluprovodnik koji umesto šupljina sadrži izvestan "višak elektrona". Preskočni mehanizam će se realizovati kod elektrona koji su lokalizovani na pojedinim jonima. Praktično nosioci

naelektrisanja (ili elektroni ili šupljine) "preskaču" sa jednog jona na drugi određenom frekvencijom. Međutim, mehanizam nije jednostavan, jer se za razliku od slučaja sopstvene provodljivosti ne može razmatrati samo uticaj međuatomskog rastojanja. Zbog ekvivalentnosti jona u kristalnoj rešetki, višak elektrona (šupljina) ne može biti lokalizovan, pa se elektroni (šupljine) sa podjednakom verovatnoćom mogu nalaziti oko bilo kog jona. Da bi se opisalo ovakvo ponašanje koriste se Blohovski (Bloch) talasi. Usled povećanja rastojanja između susednih jona dolazi do promene širine zone i energije delokalizacije elektrona. Povećanje rastojanja između jona ne utiče na samu delokalizaciju elektrona. Da bi elektroni ili šupljine bili lokalizovani potrebno je otkloniti degeneraciju koja je javlja usled ekvivalentnosti čvorova rešetke. Landau je prvi pokazao da se degeneracija može otkloniti na račun dovoljno jake polarizacije u blizini elektrona [30].

Shodno tome, polarizacija je posledica uzajamne interakcije elektrona i fonona. Ona je izazvana viškom naelektrisanja, pozitivnim u slučaju šupljine, i negativnim u slučaju elektrona. Usled polarizacije nastaju potencijalne barijere oko elektrona (šupljine), pa nosilac naelektrisanja može biti zahvaćen u nastaloj potencijalnoj jami (Slika 4.4). Polarizacija se onda može definisati i kao posledica pomeranja jona iz početnih položaja. Kako je polarizacija elektronskih oblaka susednih jona nedovoljna za nastanak potencijalne barijere a vreme relaksacije malo, kretanje elektrona (šupljine) se gotovo trenutno usaglašava sa kretanjem drugih elektrona (šupljina).

Bez obzira na pravac kretanja, elektron stvara takvu polarizaciju pri kojoj nema nikakvih smetnji u svom kretanju. Nasuprot elektronima, joni, zbog veće inertne mase, mogu pratiti kretanje elektrona (šupljina) samo sa izvesnim zakašnjenjem, a polarizaciona inertnost može dovesti do zahvata elektrona. Veličina inercione polarizacije je približno proporcionalna razlici  $1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$ , gde je  $\varepsilon_\infty$  visoko frekventna, a  $\varepsilon_0$  statička dielektrična propustljivost.



Slika 4.4. Nastajanje polarizacije u blizini elektrona i oblik nastale potencijalne jame. A, B, C i D su energetske nivoe elektrona [15]

Elektron koji je vezan sa novonastalom oblasti polarizacije se naziva *polaron*. Polaron je kvazi-čestica sa efektivnom masom, koja je po pravilu znatno veća od efektivne mase slobodnog elektrona ( $\frac{m_{ef}^*}{m_{ef}} \gg 10^2$ ). Kada elektron stvara jako polarizujuće dejstvo na okolne jone, što se dešava pri jakim elektron-fonon interakcijama, polaron (shodno tome elektron ili šupljina) se lokalizuje. Kretanje takvog *polarona malog radijusa* je realizovano putem preskočnog mehanizma, koji je analgan mehanizmu izmene valentnosti.

Polaron se relativno slobodno može kretati u kristalu ako je elektron-fonon interakcija slaba. *Polaron velikog radijusa* se takođe opisuje Blohovskim talasima, a njegove odgovarajuće energije obrazuju zonu sličnu onoj kod nelokalizovanih elektrona. Očigledno je, da je efektivna masa polarona malog radijusa značajno veća od efektivne mase polarona velikog radijusa.

Polaron malog radijusa se pokreće preskočnim mehanizmom uz odgovarajuću energiju aktivacije koja predstavlja rad potreban za toliku izmenu deformacionog potencijala na susednim čvorovima rešetke, između kojih se i odigrava preskok, kako bi se te pozicije vratile u ekvivalentno stanje. Preduslov i okidač za preskok su vibracije rešetke koje putem apsorpcije ili emisije fonona, smanjuju razliku između deformacionih potencijala elektronom

polarizovane oblasti, kao i njoj susedne oblasti. Drugim rečima, energija aktivacije je odraz verovatnoće preskoka i shodno tome sa pokretljivosti polarona. U opštem slučaju, ona je manja od energije potrebne za oslobađanje elektrona iz potencijalne jame (disocijacija polarona).

Oscilacije kristalne rešetke za posledicu imaju rasejanje polarona i smanjenje srednje dužine slobodnog puta. U radovima Holštajna (Holstein) je pokazano da se širina polaronske zone brzo smanjuje porastom broja fonona (rast temperature povećava i broj fonona), pa se pri niskim temperaturama javlja provodna zona uslovljena polaronima malog radijusa. U skladu sa Hajzenbergovom relacijom, neodređenost energije je moguće predstaviti relacijom  $\frac{\hbar}{\tau} \geq E_b$ , gde je  $\tau$  vreme relaksacije a  $E_b$  širina zone, i ta veza predstavlja zahtev za prelazom sa stanja koje je opisano zonskim modelom u lokalizovano stanje. Kako se  $\tau$  smanjuje pri povećanju međudejstva elektrona sa rešetkom, ova relacija ukazuje na vrednosti elektron–fonon interakcije potrebne za lokalizaciju elektrona. Vreme  $\tau$  je srednje vreme tokom kojeg se elektron (ili polaron) bez prepreka kreće u talasnom obliku kroz kristal, tj. može se smatrati intervalom između dva uzastopna sudara sa fononima. S obzirom na vrstu zavisnosti od širine zone  $E_b$  zaključuje se da lokalizacija lakše nastaje kod kristala kod kojih su atomi prelaznih elemenata međusobno dovoljno daleko, pa je prekrivanje talasnih funkcija, a time i širina zone, malo. Kao i kod sopstvene, i kod primesne provodljivosti međuatomsko rastojanje ima značajan doprinos.



## 3.2 Postavke merenja električnih karakteristika nikel i cink nanoferita

### 3.2.1 Merni uređaj

Merenje dielektrične konstante ispitivanih uzoraka  $\text{ZnY}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  i  $\text{ZnY}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$  je izvršeno uređajem DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970) (Slika 4.5.).



Slika 4.5: DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970)

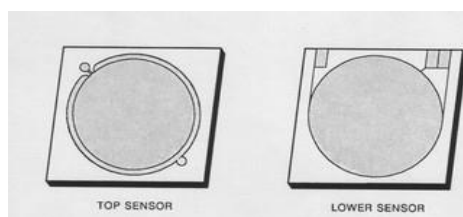
Uređajem se upravlja uz pomoć računara, što obuhvata i zadavanje parametara merenja. Podaci dobijeni merenjem se automatski beleže u digitalnoj formi u memoriji upravljačkog računara ili direktno na floppy disk. Očitavanje ovih podataka se ostvaruje programom Thermal Analyst. Za potrebe ovog rada rezultati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

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

Oblasti merenja i tehničke karakteristike uređaja:

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

Uređaj sadrži dve paralelne pločaste zlatne elektrode (Slika 4.6). Ove elektrode se nalaze u horizontalnom položaju te se može govoriti o gornjoj i donjoj elektrodi. Obe elektrode su kružnog oblika sa prečnikom od **25 mm**. Ispitivani uzorak u formi tablete se postavlja na donju elektrodu, a na njega naleže gornja elektroda.

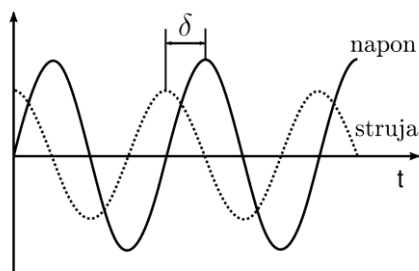


Slika 4.6: Elektrode uređaja DuPont Dielectric Analyzer 2970 (DEA 2970)

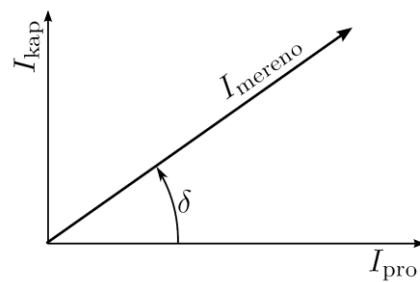
**Donja elektroda** je postavljena na grejač, kojim je omogućeno postizanje željene temperature ispitivanog uzorka. Platinasti detektor okružuje elektrodu i meri temperaturu uzorka, a ujedno i kontroliše temperaturu grejača kako bi se uzorak zagrevao u skladu sa zadatim sledom operacija koje uređaj treba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

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

Dielektrična analiza podrazumeva da se na elektrodama sa ubačenim uzorkom primenjuje sinusoidni napon, što dovodi do stvaranja naizmeničnog polja. Na ovaj način se dobija polarizacija uzorka, sa oscilacijama iste frekvencije kao frekvencija primenjenog električnog polja, ali sa pomerenim faznim uglom  $\delta$  (Slika 4.7). Pomeraj faznog ugla se može odrediti poređenjem primenjenog napona i izmerene struje koja je podeljena na kapacitivnu i provodnu komponentu (Slika 4.8).



Slika 4.7: Fazni pomeraj oscilacija u uzorku struje u odnosu na primenjeni sinusoidni napon.



Slika 4.8: Kapacitivna i provodna komponenta izmerene

### 3.2.2 Eksperimentalno određivanje električnih osobina materijala

#### Određivanje dielektrične propustljivosti i faktora gubitaka

Merenjem se dobijaju vrednosti kapaciteta i provodljivosti.

Kapacitet je:

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

Provodljivost je:

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

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

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

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

$$\varepsilon' = C \frac{d}{\varepsilon_0 S}$$

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

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R} \frac{d}{2\pi\nu\varepsilon_0 S}$$

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

## Korekcija za realne uzorke

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

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

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

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

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

pri čemu je dielektrična propustljivost vazduha  $\epsilon_v$  i dielektrična propustljivost uzorka  $\epsilon_u$ .

Ukoliko se ovi izrazi izjednače:

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

sledi:

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

a pošto je:

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

konačno se dolazi do izraza:

$$\epsilon' = \mathbf{4\epsilon_e - 3}$$

za  $\epsilon_v = \mathbf{1}$ .

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

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

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

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

Tada važi:

$$\begin{aligned} \sigma_{uk} &= \frac{1}{R_u} \frac{d}{S_{uk}} = \frac{\sigma_u S_u}{d} \frac{d}{S_{uk}} = \sigma_u \frac{S_u}{S_{uk}} = \sigma_u \frac{1}{4} \\ \sigma_u &= 4\sigma_{uk} \end{aligned}$$

Faktor gubitaka je moguće korigovati na sledeći način:

$$\begin{aligned} \varepsilon_u'' &= \frac{\sigma_u}{2\pi\nu\varepsilon_0}, & \varepsilon_{uk}'' &= \frac{\sigma_{uk}}{2\pi\nu\varepsilon_0} \\ \frac{\varepsilon_u''}{\varepsilon_{uk}''} &= \frac{\sigma_u}{\sigma_{uk}} \\ \varepsilon_u'' &= 4\varepsilon_{uk}'' \end{aligned}$$

### 3.3 Analiza dobijenih rezultata

Dielektrične osobine ferita deteminisane su vrednostima nekolicine faktora među kojima se ističu veličina zrna, granica zrna i temperatura sinterovanja. Dielektrično ponašanje ferita je objašnjeno prevashodno međuslojnom polarizacijom koja proizilazi iz heterogene prirode same strukture. Ovaj tip polarizacije je dominantan za frekvencije manje od 30 kHz.

Pri frekvencijama manjim od 1 Hz ponašanje dielektričnih osobina ferita se objašnjava LFD modelom (low frequency dispersion – nisko frekventna disperzija). Naime, kod većine materijala ovog tipa pri frekvencijama od 3 do 10 mHz vrednost dielektrične konstante opada i ide ka negativnim vrednostima.

Na frekvencijama većim od 30 kHz dielektrična konstanta ne opada kontinualno do nule kao što se očekuje kod međuslojne polarizacije. U ovom frekventnom regionu ponašanje

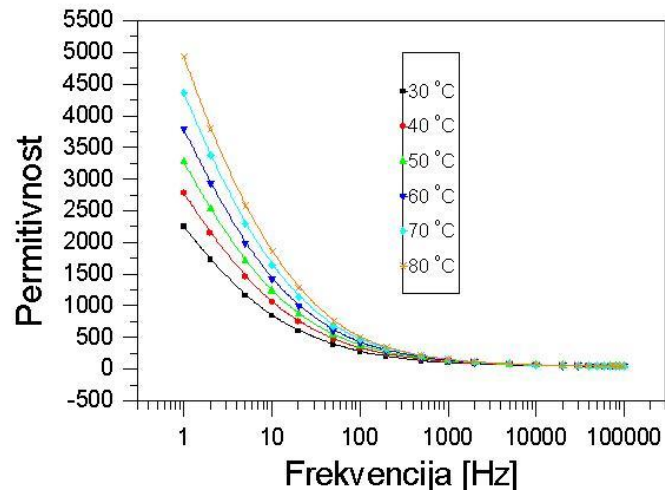
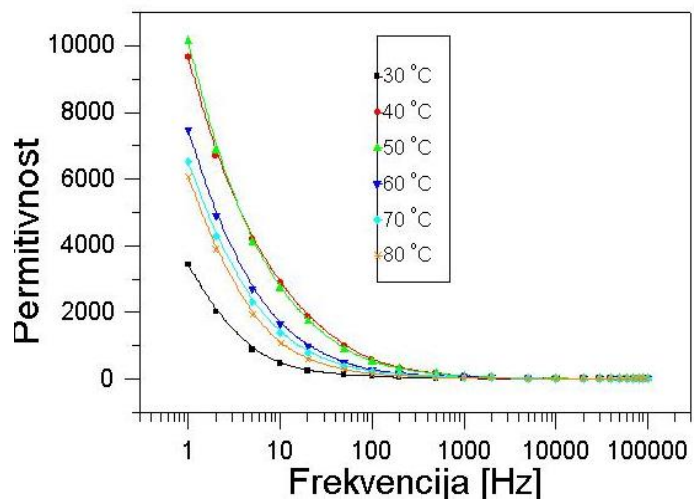
ferita je analogno Debajevom relaksacionom procesu. Debajev tip polarizacije vezan je za polarne materijale koji manifestuju orijentacionu polarizaciju u frekventnom regionu od  $10^4$ – $10^9$  Hz. Jonska i elektronska polarizacija imaju neznatan udeo u vrednosti dielektrične konstante, jer se frekvencije, koje odgovaraju ovim tipovima polarizacije, nalaze u mikrotalasnoj oblasti.

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

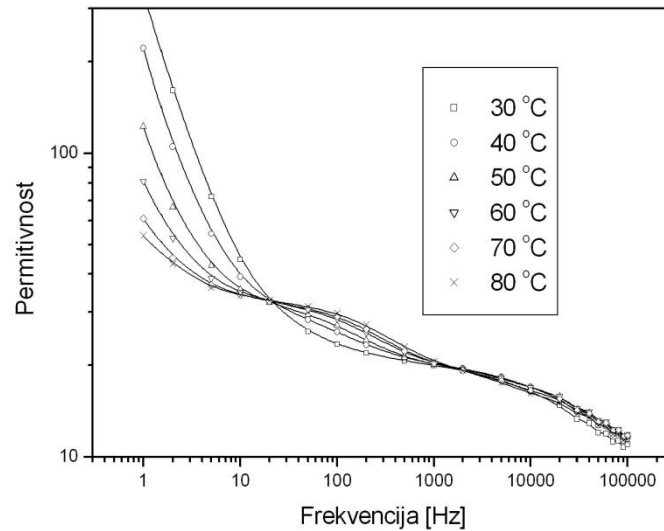
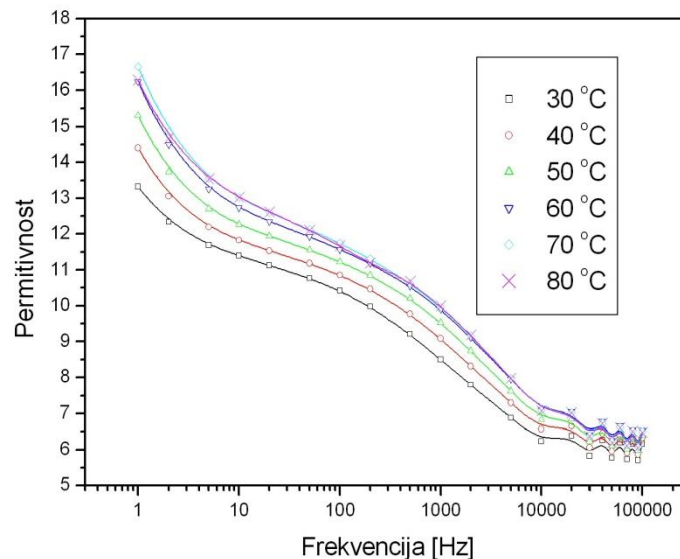
Treba istaći da postoji snažna korelacija između provodnog mehanizma i dielektičnog ponašanja spinelnih ferita. Provodni mehanizam se objašnjava preko preskočnog mehanizma (mehanizam skoka) koji se odigrava na oktaedarskim B mestima između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona.

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

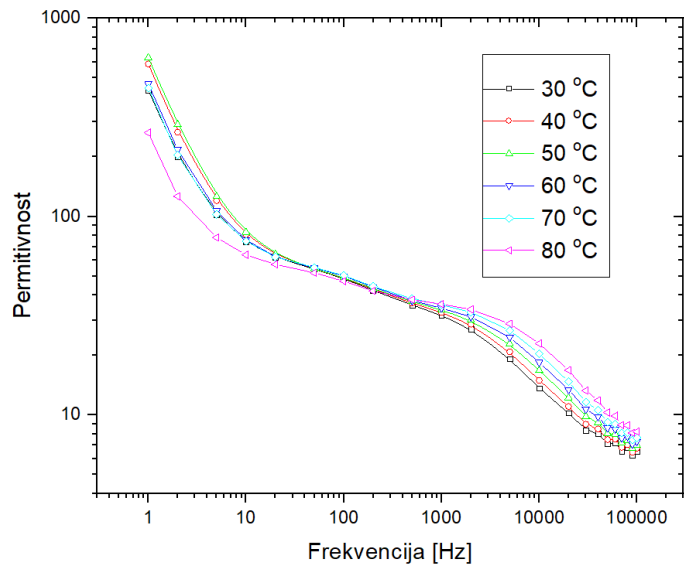
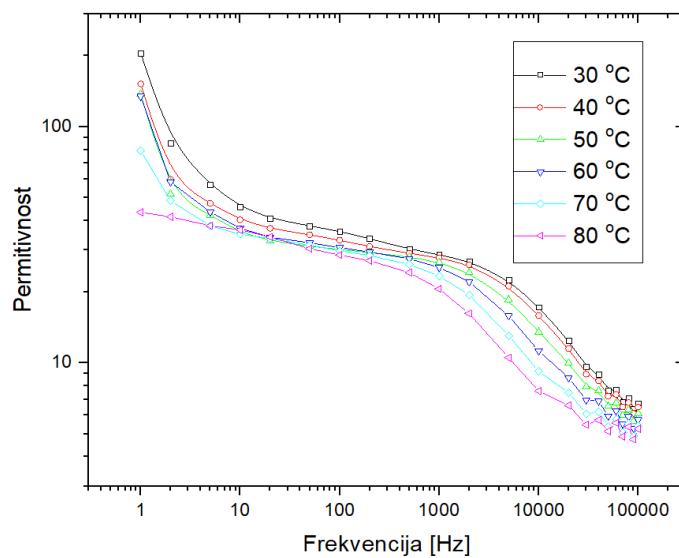
Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti svih uzoraka ispitivana je pri temperaturama zagrevanja od  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  kao parametrom, u frekventnom intervalu od 1 Hz do 100 kHz.

Slika 4.9. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ Slika 4.10. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$

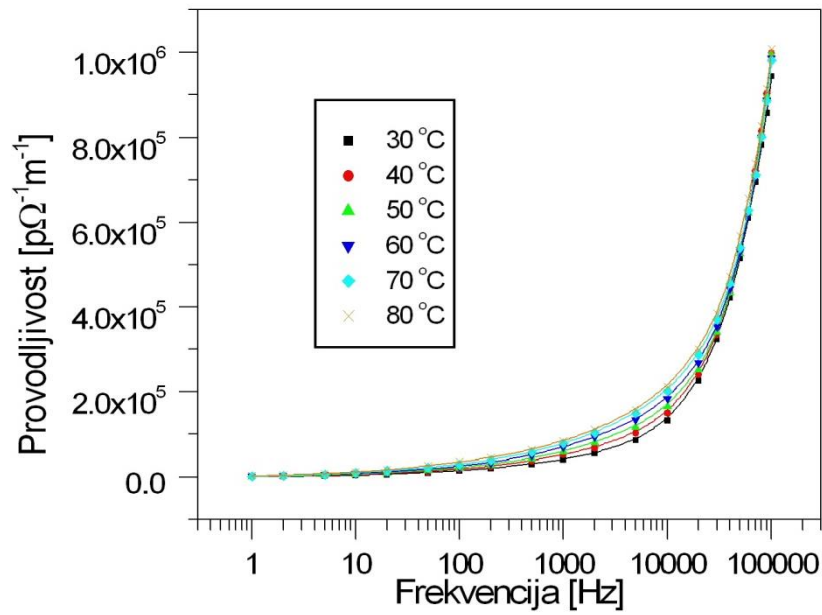


Slika 4.11. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ Slika 4.12. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ 

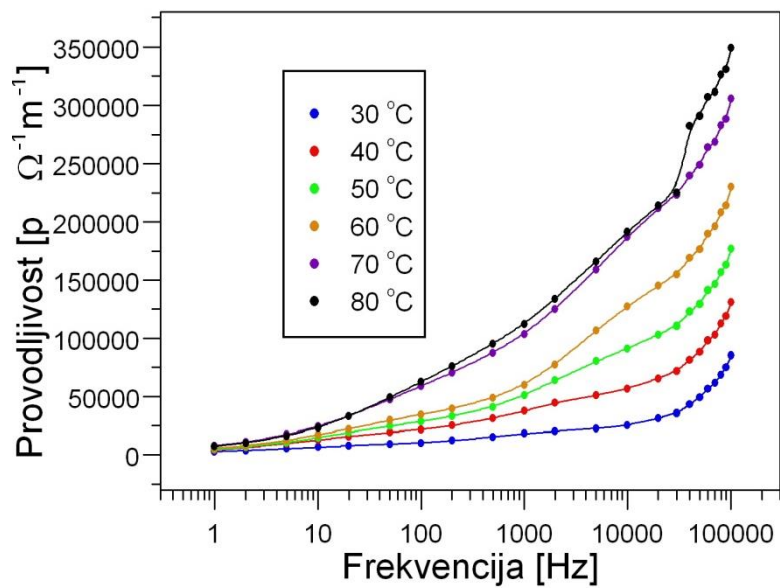
Kao što se vidi sa dobijenih grafika dielektrična propustljivost  $\epsilon_r$  opada. Na nižim frekvencijama opadanje vrednosti  $\epsilon_r$  je mnogo izraženije, nego pri višim frekvencijama (oko 10 kHz) gde dostiže konstantnu vrednost. Slični rezultati dobijeni su i u radovima [4] i [5]. Elektroni koji učestvuju u preskocima između jona  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  lokalno se razmeštaju u pravcu polja i definišu polarizacioni proces. Polarizacija opada sa porastom frekvencije i dostiže konstantnu vrednost kada učestalost preskoka elektrona između  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  jona ne može pratiti brzu izmenu primenjenog električnog polje.

Slika 4.13. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{NiY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ Slika 4.14. Frekventna zavisnost permitivnosti za  $\text{NiY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$

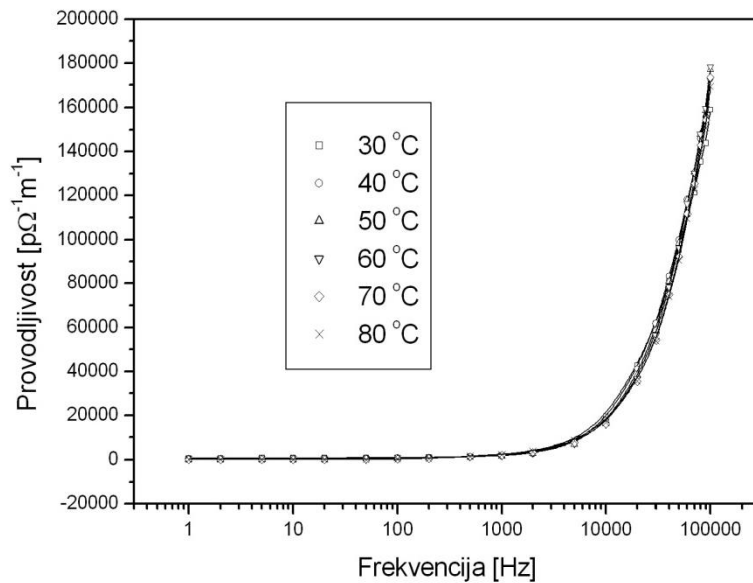
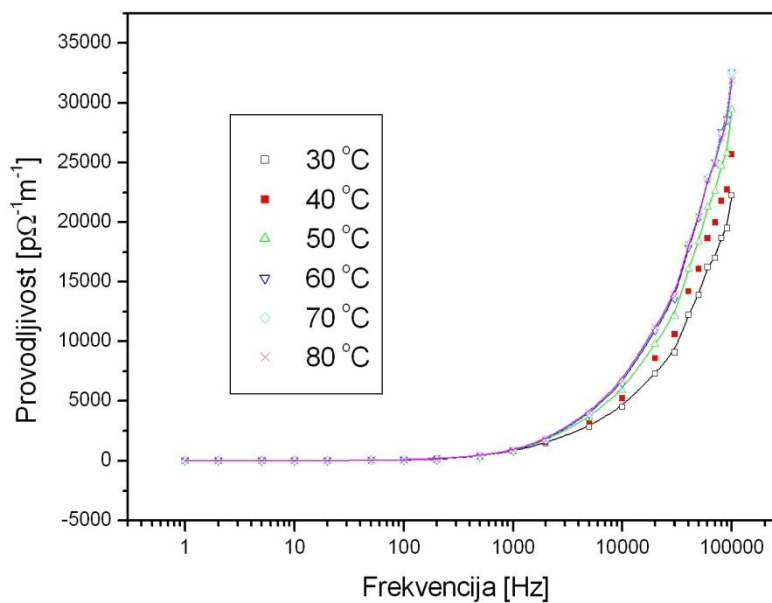
Što se tiče provodljivosti uzoraka, dobijeni su sledeći rezultati:



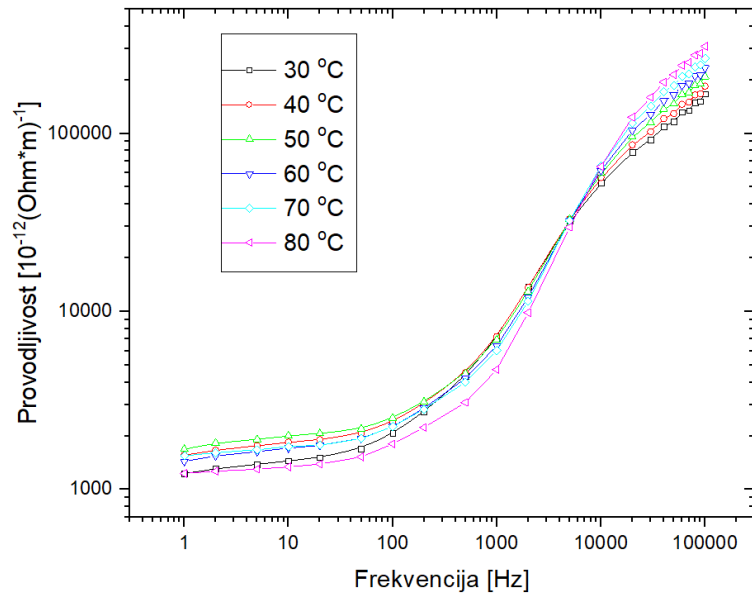
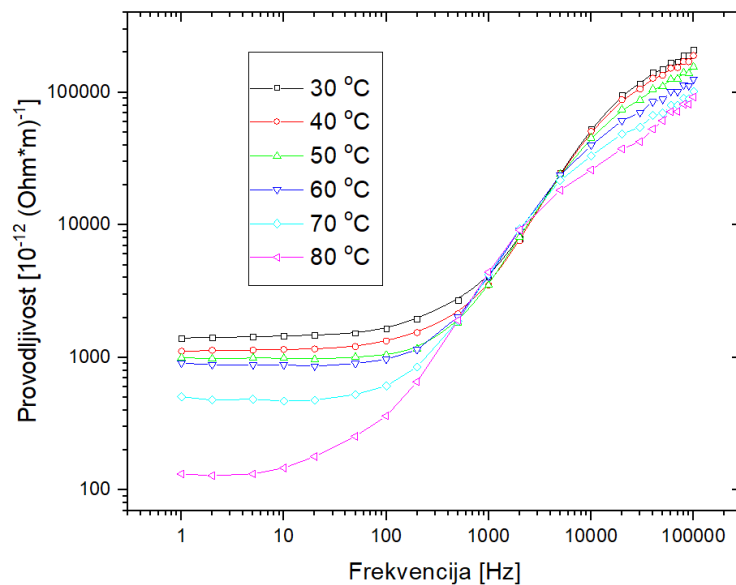
Slika 4.15 Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$



Slika 4.16. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$

Slika 4.17. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{1.80}\text{O}_4$ Slika 4.18. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{1.70}\text{O}_4$ 

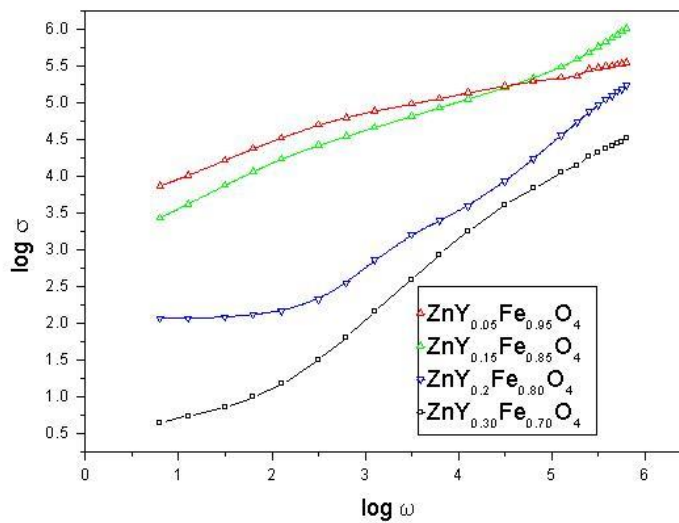
Povećanje električne provodljivosti  $\sigma$  i smanjenje dielektrične konstante  $\epsilon$  sa povećanjem frekvencije može biti objašnjeno Kopsovim (Koops) modelom, koji tretira dielektrik kao nehomogenu strukturu koju čine dva sloja Maksvel–Wagner (Maxwell–Wagner) tipa. Po ovom modelu jedan sloj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

Slika 4.19. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{NiY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ Slika 4.20. Frekventna zavisnost provodljivosti za  $\text{NiY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ 

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

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

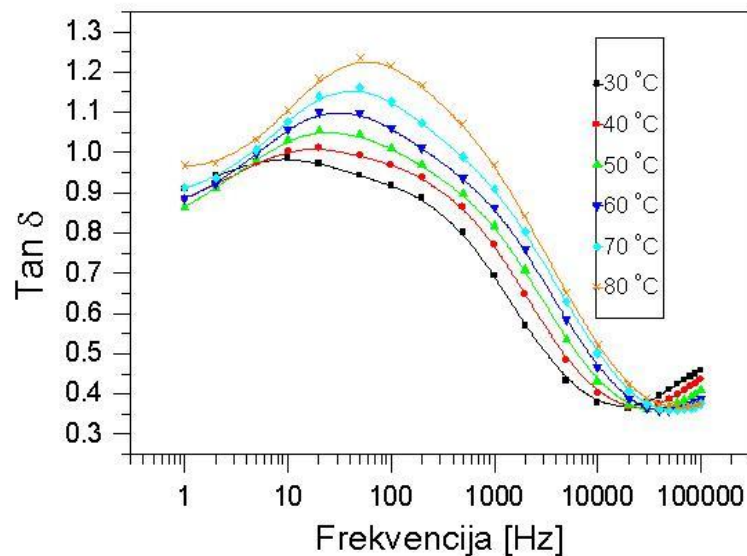
Sastav	A	n
ZnY <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.95</sub> O <sub>4</sub>	1378.10	0.477(9)
ZnY <sub>0.15</sub> Fe <sub>0.85</sub> O <sub>4</sub>	6389.69	0.307(11)
ZnY <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.80</sub> O <sub>4</sub>	7.43	0.72(3)
ZnY <sub>0.30</sub> Fe <sub>0.70</sub> O <sub>4</sub>	0.41	0.853(20)

Slika 4.21. Funkcionalna zavisnost  $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$  na  $T=350$  K

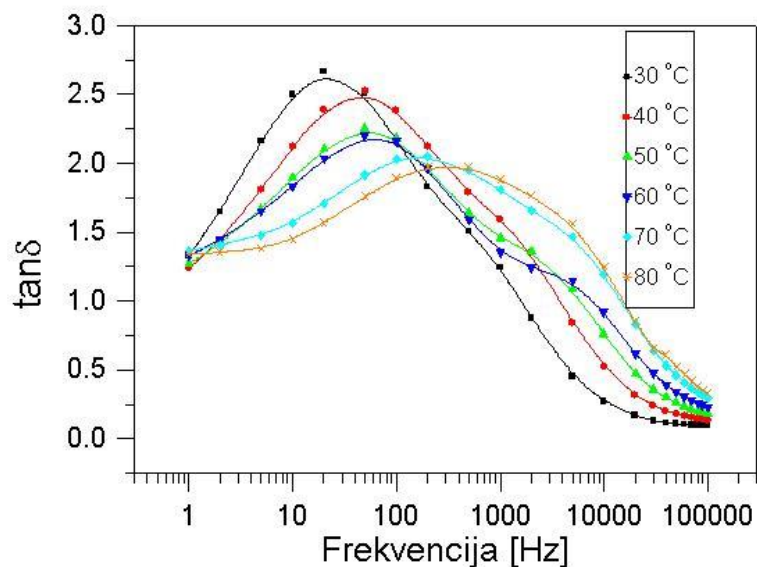
Ponašanje parametara koji karakteriše gubitke (Slike 4.22-4.27), odnosno tangens gubitaka, kod cink ferita i cink ferita dopiranog itrijumom je takvo da pri porastu frekvencije on prvo opada. Pri frekvencijama iznad 100 Hz raste, a maksimalne vrednosti se zapažaju od 1 kHz do 10 kHz. Položaj maksimuma se pomera ka nižim frekvencijama sa porastom zagrevanja prilikom merenja. Na višim temperaturama zagrevanja termičko kretanje je izraženije, pa se maksimumi javljaju na nižim frekvencijama. Frekvencije maksimuma  $\tan \delta$  odgovaraju učestalostima za međuslojnu polarizaciju.

Opadanje ugla gubitaka,  $\tan \delta$ , prema Kopsovom modelu se objašnjava činjenicom da na nižim frekvencijama gde je otpornost velika i efekat granice zrna dominantan, potrebno je

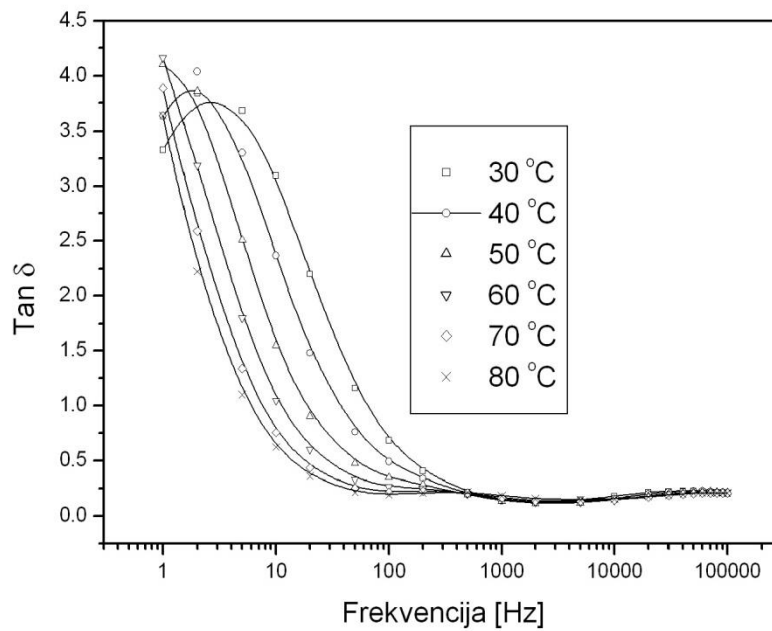
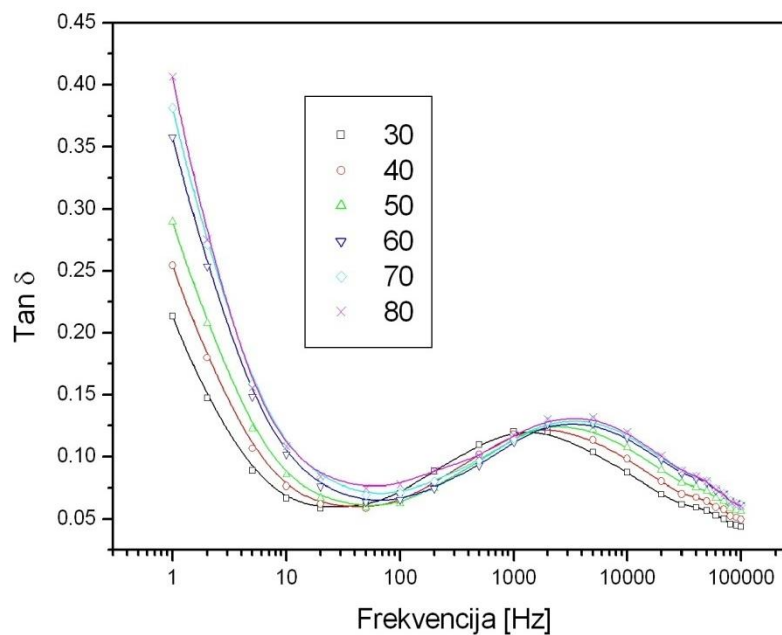
više energije za izmenu elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona lociranih na granicama zrna, odnosno energija gubitaka ( $\tan\delta$ ) je velika. Na visokim frekvencijama kada je otpornost mala, a sama zrna imaju dominantnu ulogu potrebno je malo energije za preskok elektrona između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



Slika 4.22. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$

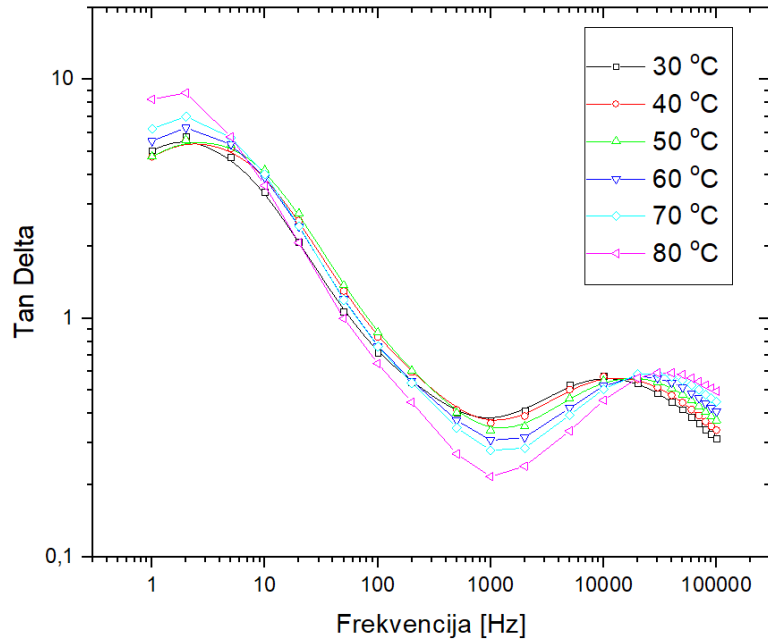
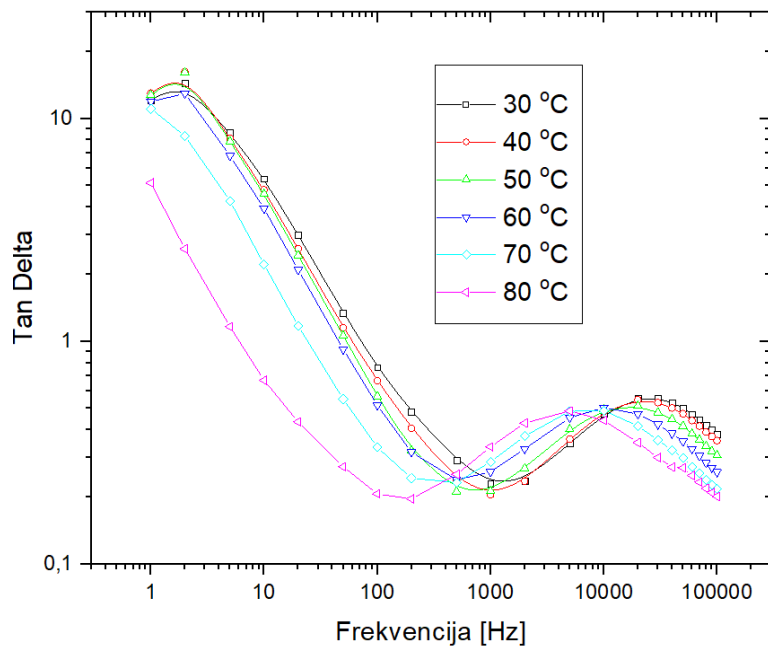


Slika 4.23. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$

Slika 4.24. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za ZnY<sub>0.20</sub>Fe<sub>1.80</sub>O<sub>4</sub>Slika 4.25. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za ZnY<sub>0.30</sub>Fe<sub>1.70</sub>O<sub>4</sub>

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

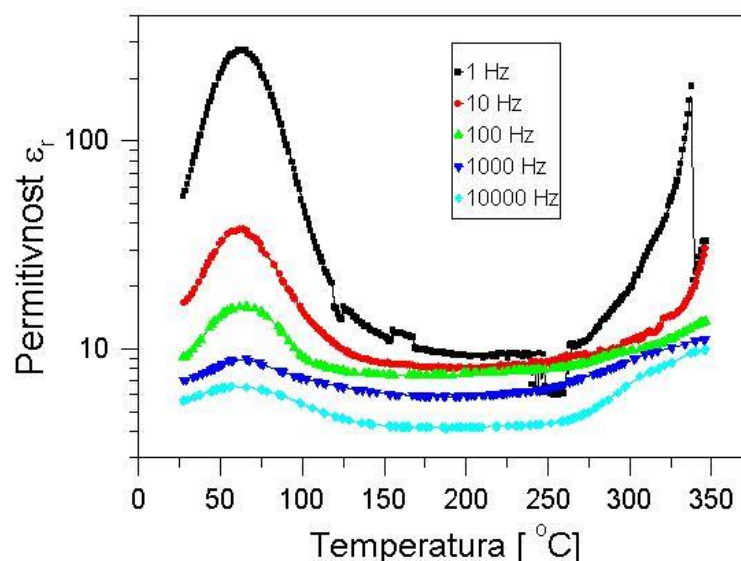


Slika 4.26. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{NiY}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ Slika 4.27. Frekventna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{NiY}_{0.30}\text{Fe}_{1.70}\text{O}_4$

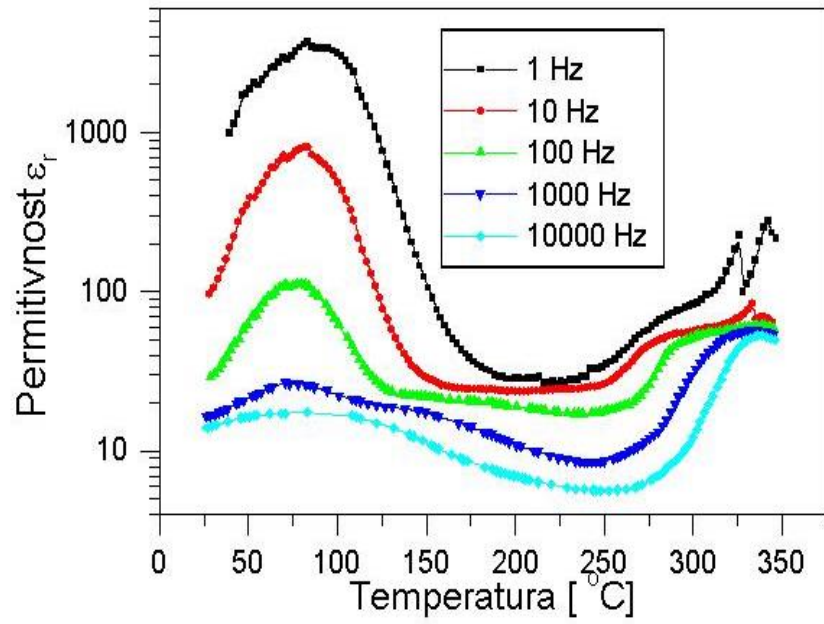
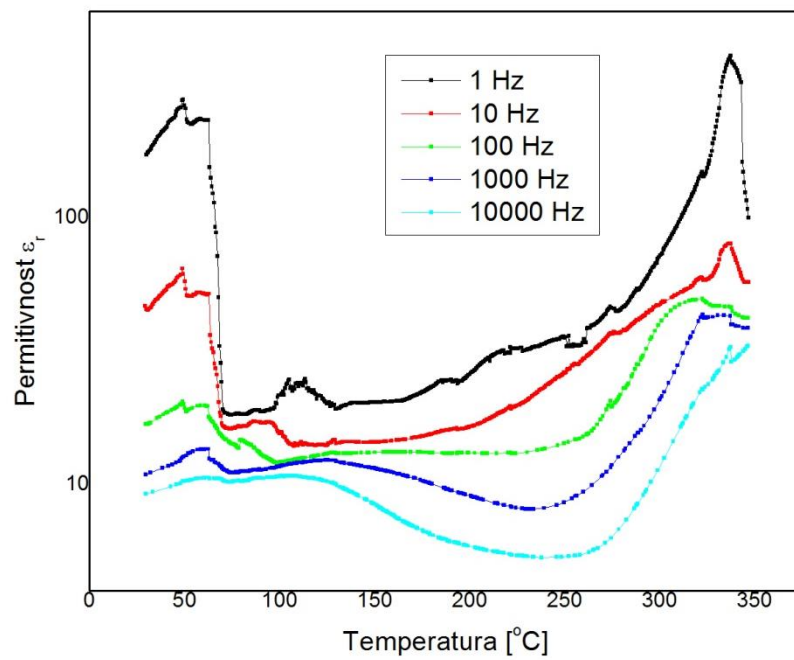
**Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka**

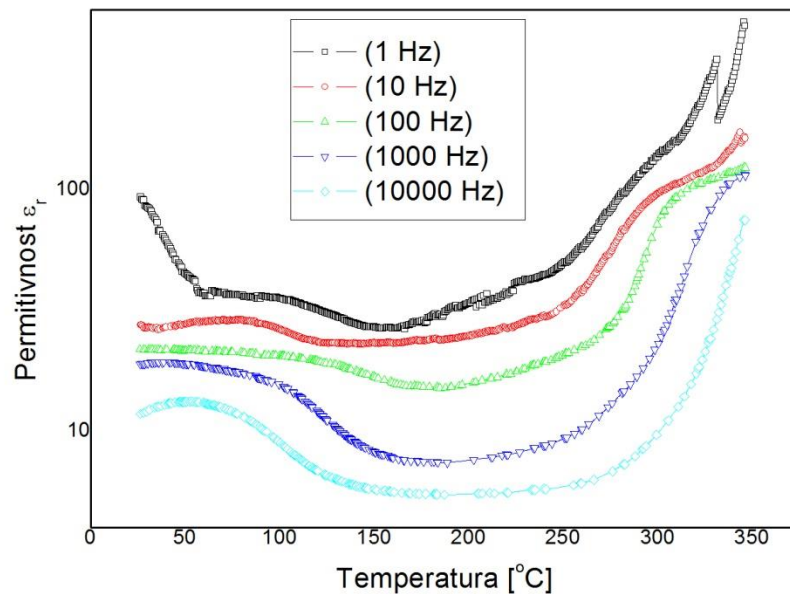
Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti, tangensa ugla gubitaka i provodljivosti uzoraka ispitivana je u intervalu od 30 °C do 350 °C, i pri frekvencijama: 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz i 10 kHz.

Rezultati merenja temperature zavisnosti dielektrične propustljivosti ispitivanih uzoraka dati su na Slikama 4.28-4.31. Mala promena dielektrične konstante sa izmenom temperature, pri frekvencijama većim od 10 Hz, karakteristika je materijala sa jonskim tipom hemijske veze. Ova činjenica posledica je postojanja međuslojne polarizacije koja je uzrokovana nečistoćama i intersticijama u materijalu, a one su nezavisne od temperature. U uskoj zoni poluprovodnika nosioci naelektrisanja nisu slobodni već “trapovani” (“u zamci”) prouzrokujući polarizaciju.



Slika 4.28. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$

Slika 4.29. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$ Slika 4.30. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{NiY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$

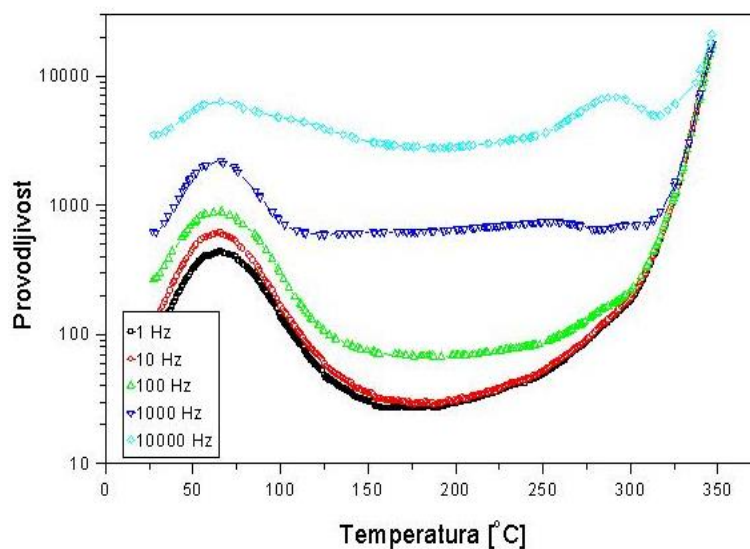
Slika 4.31. Temperaturna zavisnost permitivnosti za  $\text{NiY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$ 

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

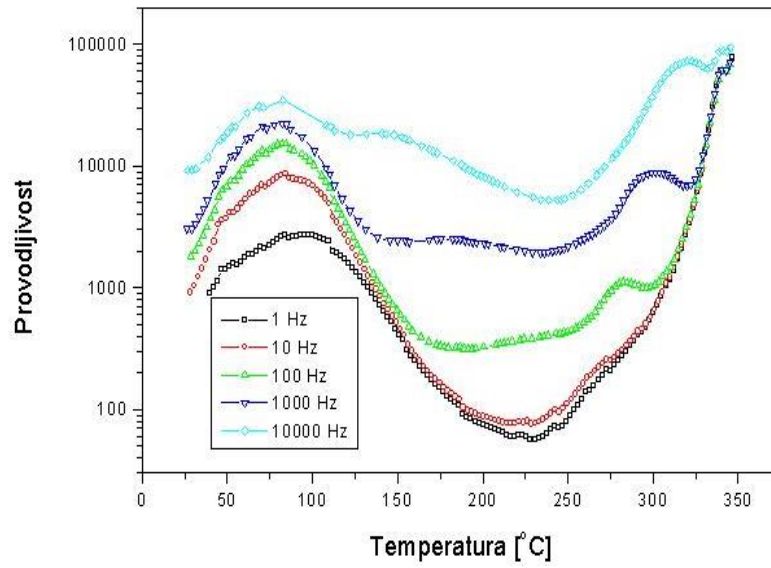
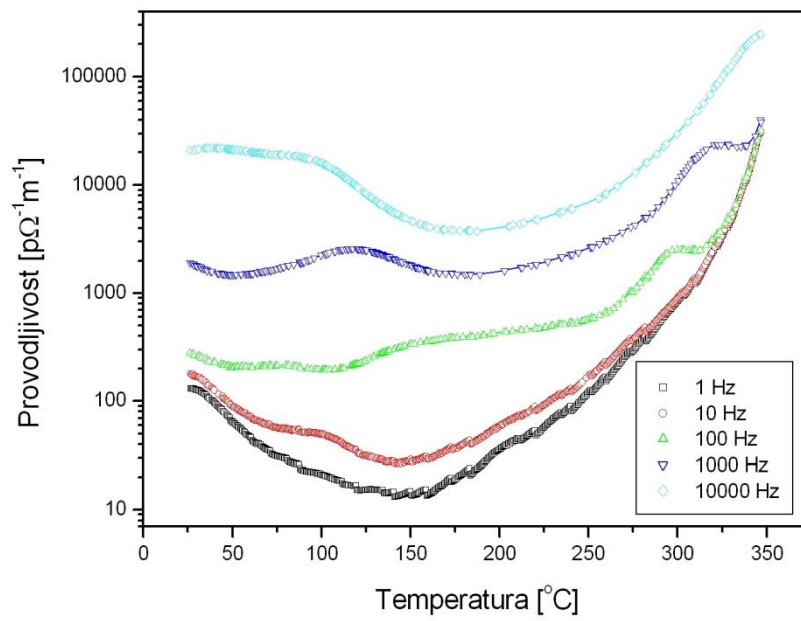
Na temperaturama većim od 230 °C broj nosilaca naelektrisanja povećava se eksponencijalno i prouzrokuje međuslojnu polarizaciju većih razmera, što dovodi do naglog povećanja dielektrične konstante. Oba tipa nosilaca i p-tip i n-tip, doprinose polarizaciji, ali je doprinos p-tipa zanemarljiv gde su dominantni nosioci naelektrisanja elektroni. Takođe provodljivost lagano raste sa temperaturom do 350 K, zatim opada, i iznad 230 °C naglo raste (Slike 4.32-4.35). Povećanje provodljivosti sa porastom temperature i frekvencije može biti zbog povećanja koncentracije nosilaca naelektrisanja ili povećanja pokretljivosti. U slučaju ferita, nagli rast provodljivosti sa povećanjem temperature može se objasniti povećanjem driftovske pokretljivosti temperaturno aktiviranih elektrona prema preskočnom modelu.

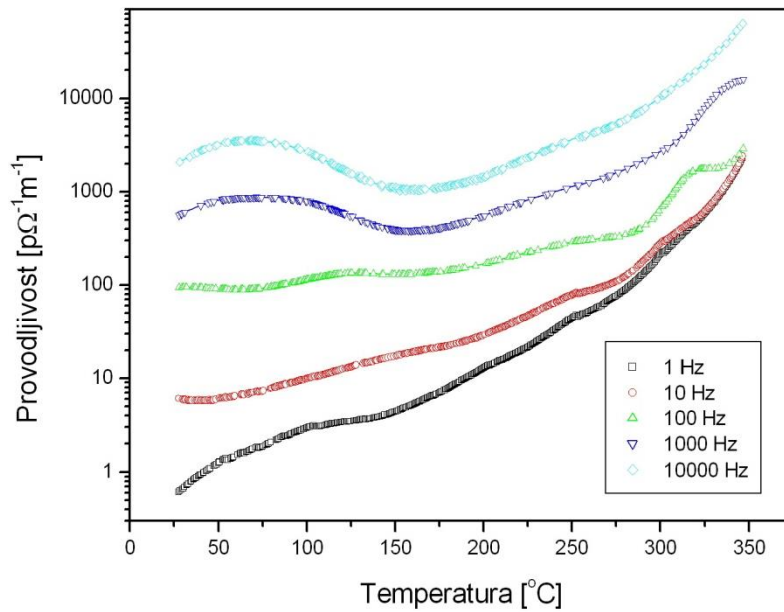
Naime, sa porastom temperature intenzivira se izmena elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona na oktaedarskim mestima. Ovo ide u prilog tvrdnji da se proces dielektrične polarizacije u feritima odvija preko mehanizma sličnom provodnom procesu.

Prema rezultatima povećanje provodljivosti na nižim temperaturama je objašnjeno prisustvom nečistoća koje postoje na granicama zrna. Energetski nivoi ovih nečistoća leže ispod granice provodne zone, pa je mala aktivaciona energija potrebna za prelazak elektrona sa ovih nivoa u nivoe provodne zone. Prema tome, doprinos u provodnom mehanizmu na temperaturama manjim od  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pre svega potiče od granice zrna, dok sama zrna imaju presudnu ulogu na visokim temperaturama. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom prema kojoj granice zrna imaju nisku provodnost (visoku otpornost), a zrna visoku provodnost (nisku otpornost). Temperaturna zavisnost provodljivosti nikl ferita je diskutovana u poglavlju 5.4, gde su i grafički prikazani rezultati merenja, kao i komparacija sa predloženim računarskim modelom.

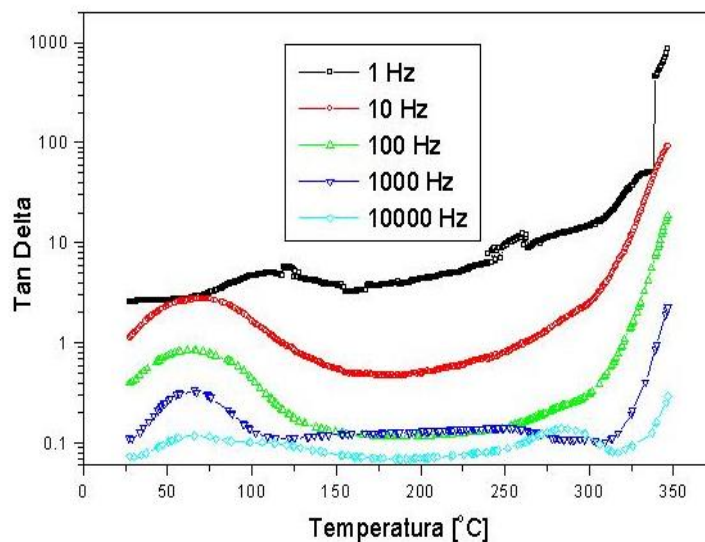


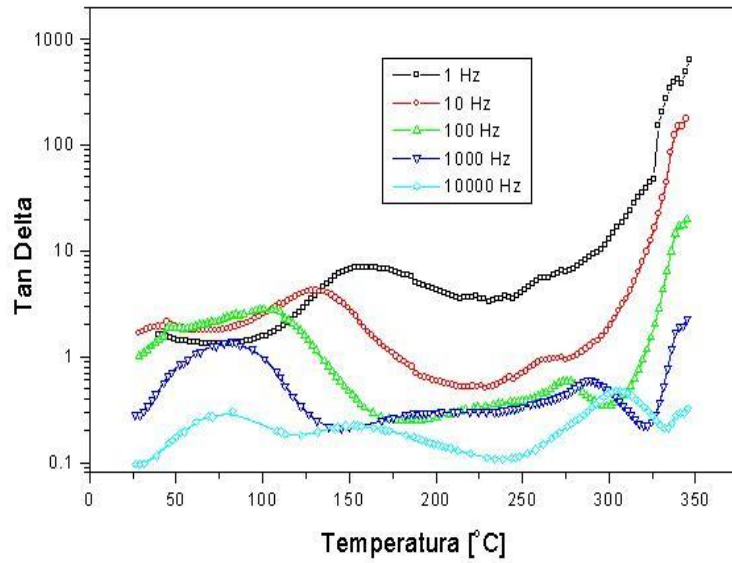
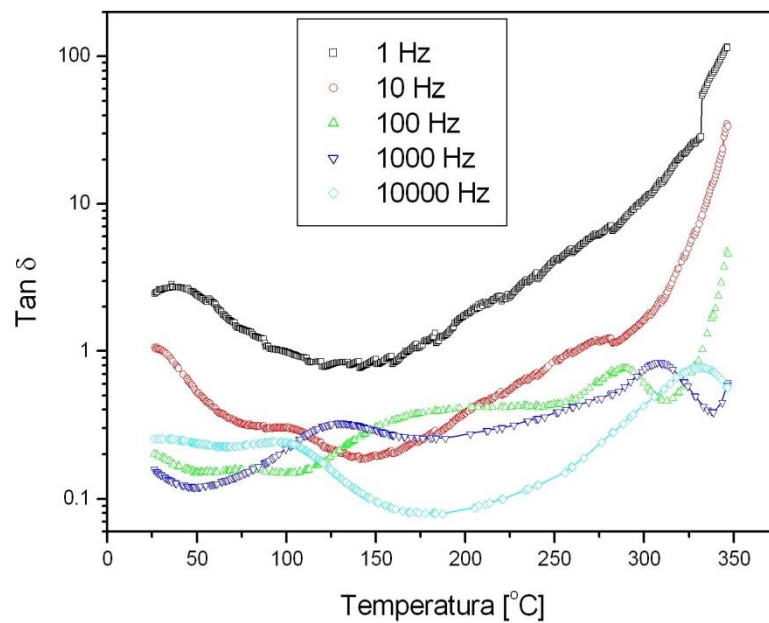
Slika 4.32. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$

Slika 4.33. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$ Slika 4.34. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$

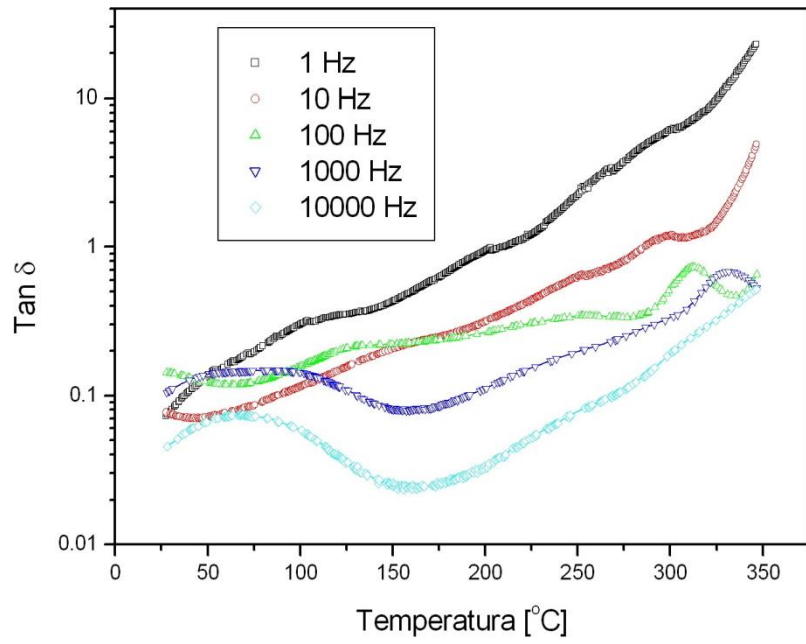
Slika 4.35. Temperaturna zavisnost provodljivosti za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ 

Na sobnoj temperaturi  $\tan\delta$  ima male vrednosti (Slike 4.36-4.39). Sa povećanjem temperature ovaj parametar počinje blago da raste dok ne dostigne prvi lokalni maksimum. Porast vrednosti se može pripisati mehanizmu tzv. međuslojne polarizacije koja se javlja zbog prisustva granica zrna, a pošto je struktura materijala nanočestična to je granična površina veoma velika.

Slika 4.36. Temperaturna zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_4$

Slika 4.37. Temperaturna zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$ Slika 4.38. Temperaturna zavisnost tangensa ugla gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_4$





Slika 4.39. Temperaturna zavisnost tangensa gubitaka za  $\text{ZnY}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

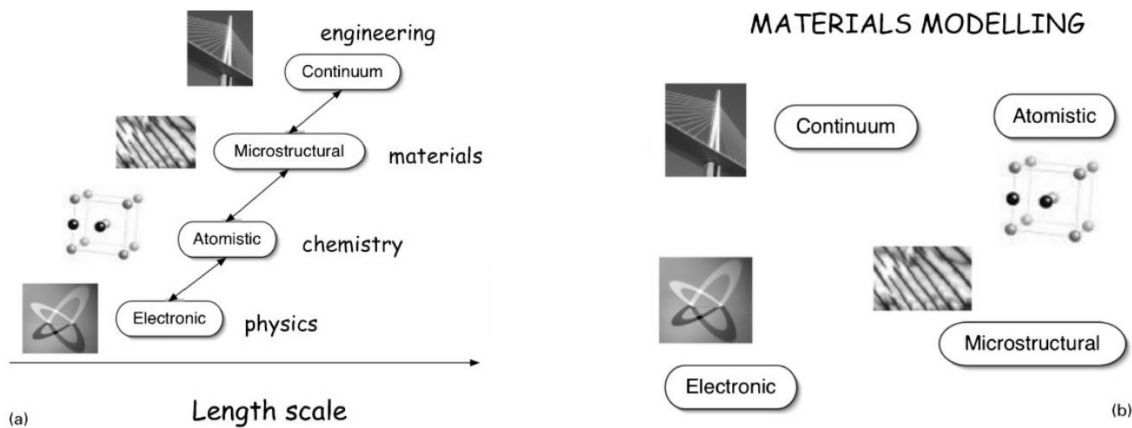
## 4. Modelovanje strukture proračunima na bazi DFT teorije (teorija funkcionala gustine)

### 4.1 Značaj modelovanja u istraživanju novih materijala

Potreba za matematičkim/račun(ar)skim opisom fizičkih fenomena nije nova. Još je Galilej zahtevao da nakon što se nekolicinom eksperimenata upozna pojava, ona i matematički opiše. Ako se fenomen predstavi matematičkim jednačinama, onda se može predvideti ponašanje sistema u širokom opsegu uslova, uključujući i one pri kojima bi eksperimentisanje bilo komplikovano, skupo, ili čak nemoguće.

Vekovi istraživanja i računanja nakon Galileja su pokazali da je insistiranje na traženju analitičkih rešenja kompleksnih problema veoma zahtevan poduhvat. Posmatrano sa pozicija 20. veka, ne samo da su problemi moderne fizike (kvantne mehanike) analitički nerešivi (sem pojedinih specijalnih slučajeva), nego se ni klasični mehanički problem više tela ne može rešiti za više od tri tela. Slično, jednačine mehanike fluida, kao i elektromagnetih polja, inače dobro poznate u opštem obliku, retko kad su rešive pod uslovima od praktičnog značaja. U takvim situacijama pojava računara je dala novu mogućnost – rešiti jednačine numerički, u simulacijama. Tokom poslednjih pedesetak godina, računarsko modelovanje se razvilo u moćan naučnoistraživački metod koji se koristi praktično u svim granama prirodnih, pa društvenih nauka. Najuočljivija je upotreba simulacija u hemijskoj i farmaceutskoj industriji, s jedne, i u inženjerskim delatnostima (poput avionske i automobilske), s druge strane. Istovremeno, razvoj kompjuterskog modelovanja u nauci o materijalima je bio prilično spor, da bi se tek u poslednjih četvrt veka uočilo povećanje broja i kvaliteta simulacionih studija u istraživanjima materijala. Modelovanje je u proučavanju materijala zauzelo podjednak udeo sa eksperimentalnim karakterizacijama iz dva razloga. Prvi je konkurentnost industrije materijala u kojoj se rezultati moraju postizati uz minimizaciju resursa, a drugi je težnja naučnika za kvantitativnim rešenjima multivarijabilnih problema za koja su do pojave računara bili uskraćeni.

Klasični eksperimentalni pristup ima objašnjenje u postojanju istraživačkih oblasti podeljenih prema kriterijumu rastojanja, tj. veličina posmatranih objekata (slika 5.1a).



Slika 5.1. a) Sekvencijalni proces matematičkog modelovanja; b) Interdisciplinarni pristup.

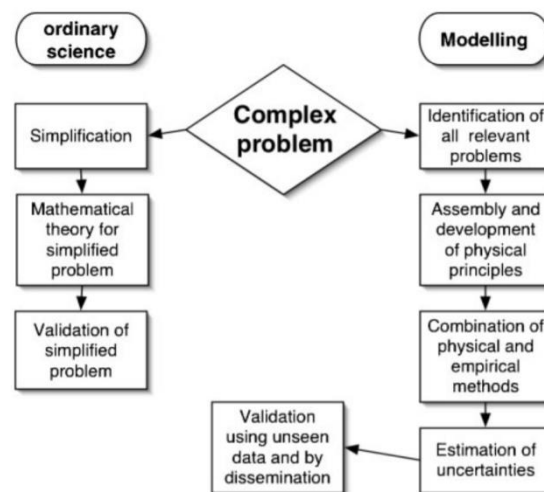
Dok atomska fizika opisuje zakonitosti unutar atoma, hemija pravila povezivanja atoma, nauka o materijalima se bavi mikrostrukturom i defektima kristala, a inženjerske discipline neprekidnim sredinama operišući veličinama poput modula elastičnosti i koeficijenata viskoznosti. S obzirom na dvosmerni protok znanja i podataka u tom lancu dimenzionih opsega, insistiranje na formiranju sveobuhvatnog modela dovodi do neuspeha. Na slici 5.1b je, naprotiv, prikazan klaster modela etabliranih tako da se prepoznaju ograničenja, uvedu održive aproksimacije i omogući „komunikacija” između disciplina. Takav pristup rešava problem modelovanja u oblasti materijala. Sve vrste defekata u materijalima (koji, u stvari, i predstavljaju objekat proučavanja nauke o materijalima) pripadaju „mezoskopskim” veličinama. Preveliki su da bi bili simulirani u okviru modela na atomskom nivou, a premali za makroskopske modele neprekidnih sredina korišćene u inženjeringu.

Uloga modela je često prenaplašena u nauci o materijalima. Uočava se da naučni progres može da sledi iz običnog posmatranja, koliko i iz numeričkih proračuna. To je sažeto istakao Filip Anderson u govoru prilikom dodele Nobelove nagrade za fiziku 1977. godine: „Vrlo često takav, uprošćen model baca više svetla na stvarno funkcionisanje prirode nego brojne „an initio” kalkulacije koje, čak i kada su ispravne, sadrže toliko detalja da više skrivaju nego što otkrivaju realnost. Pre može biti mana, nego prednost, mogućnost previše tačih merenja i računa, pošto su oni često nevažni u pogledu relevantnih zakonitosti. Na kraju krajeva, savršen proračun samo reprodukuje Prirodu, a ne objašnjava je.”

Modelovanje je uvek tek deo paketa metoda, postupaka i procedura koji posmatranjem i eksperimentom dovode do krajnjeg rezultata. Iako se modeli mogu klasifikovati na razne načine, svi za cilj imaju izvesne kvantitativne rezultate, imali oni jasnu fizičku interpretaciju

ili ne. Kako se to razlikuje od „obične” nauke, koja takođe teži matematičkoj formulaciji fenomena, može se ilustrovati slikom 5.2.

Konvencionalni pristup simplifikuje složeni problem do razmera u kojima se može prikazati strogom matematičkom teorijom, a zatim potvrditi do izvodljivosti aproksimiranim eksperimentom. Ovom procedurom se gube izvesni preduslovi relevantni u početnom problemu, mada se ipak može reći da je poznavanje pojave uvećano.



Slika 5.2. Algoritmi konvencionalnog naučnog pristupa i modelovanja.

S druge strane, modelovanje prilazi problemu u svoj njegovoj kompleksnosti. Počinje sveobuhvatnom identifikacijom relevantnih problema, te povezivanjem fizičkih principa, kao i potencijalnim kombinovanjem sa empirijskim tehnikama, kako bi se formirala jedinstvena procedura uzimajući u obzir procenu nesigurnosti. Potvrda modela se dobija testiranjem nepoznatih podataka i izlaganjem softvera varijacijama mogućih scenarija. Na ovaj način je postignut tehnološki cilj, a uočeni problemi se, dugoročno posmatrano, rešavaju naučnim pristupom. Poput konvencionalne nauke, korektna upotreba modela vodi dubljoj introspekciji, ali ne zanemarujući zadatu složenost pruža mogućnost otkrivanja zakonitosti preskočenih tokom simplifikacije problema uobičajenim metodama.





Slika 5.4. „ASCI White”, RS/6000 SP superkompjuter

## 4.2 Osnove DFT pristupa

### 4.2.1 Šredingerova jednačina

Kako bi se razumeli principi i rezoni teorije funkcionala gustine, potrebno je napraviti rezime kvantnomehantičkog pristupa proučavanju objekata na atomskom nivou.

Ako se žele opisati stanje i osobine izvesnog jasno definisanog ansambla čestica – pojedinačnog atoma, molekula ili čitave kristalne rešetke – osnovne pojedinosti koje je potrebno poznavati su energije dotičnih čestica i, još važnije, kako se njihove energije menjaju pri kretanju. Kako bi se utvrdio položaj atoma potrebno je utvrditi položaje kako jezgara, tako i pripadajućih elektrona. Već na ovom zadatku javljaju se poteškoće u kvantnomehantičkom pristupu pošto elektroni, kao skoro 2000 puta lakše čestice, značajno izraženije od jezgara reaguju na sve spoljašnje interakcije. Posledično, problem se deli na dva dela. Prvo se za fiksirane položaje jezgara rešavaju jednačine koje opisuju kretanje elektrona, a zatim se za dobijena kretanja elektrona traži konfiguracija sa najnižom energijom koja se naziva *osnovno stanje* elektrona. Navedena separacija jezgara i elektrona u odvojene matematičke probleme predstavlja *Born-Openhajmerovu aproksimaciju*.

Jedna jednostavna forma Šredingerove jednačine (vremenski nezavisna, nerelativistička ŠJ) ima poznati oblik  $H\psi = E\psi$ .  $H$  je Hamiltonov operator,  $\psi$  talasna funkcija, tj skup rešenja, svojstvenih stanja, Hamiltonijana. Svakom rešenju  $\psi_n$  se pridružuje svojstvena vrednost  $E_n$ , realni broj koji zadovoljava ŠJ. Konkretni oblik Hamiltonijana zavisi od fizičkog sistema koji se želi opisati i predstavlja glavnu „veštinu“ i zadatak istraživačkog postupka. Neki oblici ŠJ su dobro poznati i egzaktno rešivi (npr. za česticu u potencijalnoj jami ili linearni harmonijski oscilator), dok je sistem koji je ovde predstavljen, u kome veliki broj elektrona interaguje sa velikim brojem jezgara, značajno složeniji, te i ŠJ ima drugačiji izgled:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi.$$

Tri člana Hamiltonijana u zagradi predstavljaju, respektivno, kinetičku energiju svakog elektrona, energiju interakcije elektrona i jezgara, i interakciju elektrona među sobom. Ze rešenje ovakve jednačine se dobija talasna funkcija koja zavisi od prostornih koordinata svakog od  $N$  elektrona, a  $E$  predstavlja energiju osnovnog stanja elektrona. Pored toga, dokazuje se da je talasnu funkciju čitavog ansambla moguće aproksimirati proizvodom pojedinih talasnih

funkcija,  $\psi = \psi_1(r)\psi_2(r) \dots \psi_N(r)$ , što se naziva Hartrijevim proizvodom. Neophodno je primetiti da je broj elektrona značajno veći od broja atoma u sistemu s obzirom da svaki atom ima više elektrona. Kada se još uzme u obzir da je talasna funkcija  $3N$ -dimenziona (svaki elektron lociran u trodimenzionalnom prostoru), dolazi se do zaključka da je, na primer, jedan nanoklaster od 100 atoma platine opisan talasnom funkcijom koja ima više od 23000 dimenzija. Otuda potreba za alternativom egzaktnom rešavanju ŠJ postaje nesumnjiva.

Iako se rešavanje Šredingerove jednačine može smatrati fundamentalnim problemom kvantne mehanike, talasna funkcija kao njeno rešenje nije opservabilna veličina. Merljiva veličina je tek verovatnoća nalaženja  $N$  elektrona na skupu položaja  $r_i, i \in (1, N)$ , koja se dobija kao moduo kompleksne veličine  $\psi$ . Štaviše, kako se fizički elektroni međusobno ne razlikuju, to posmatrano sa pozicije teorije verovatnoće ima za posledicu da je jedina relevantna veličina *gustina elektrona* u pojedinom položaju u prostoru,  $n(r)$ :

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r).$$

Veličina koja se sumira predstavlja verovatnoću da se elektron opisan talasnom funkcijom  $\psi_i(r)$  nalazi u položaju  $r$ , a faktor 2 se pojavljuje zbog postojanja spina elektrona i Paulijevog principa isključenja koji dozvoljava da je svaka talasna funkcija elektrona zauzeta dvama elektronima različitih spinova. Smisao ovakve veličine je u činjenici da je ona funkcija tri koordinate i fizički opservabilna, za razliku od rešenja ŠJ koje nema direktno fizičko značenje i zavisi od  $3N$  koordinata.

#### 4.2.2 DFT – od talasne funkcije do elektronske gustine

Cela oblast DFT teorije počiva na dve fundamentalne matematičke teoreme dokazane od strane Kona i Hoenberga i skupu jednačina Kona i Šama iz sredine šezdesetih godina prošlog veka. Prva teorema glasi:

*Osnovno energetska stanje dobijeno iz Šreingerove jednačine je jedinstvena funkcionala elektronske gustine.*

Ova teorema tvrdi da postoji „1-1“ preslikavanje između talasne funkcije osnovnog stanja i elektronske gustine, tj da elektronska gustina determiniše sve osobine, uključujući energiju i talasnu funkciju, osnovnog stanja. Dakle, energija osnovnog stanja  $E$  može biti



izražena kao  $E[n(r)]$ , gde je  $n(r)$  elektronska gustina. Otuda naziv *teorija funkcionala gustine*. Značaj ovog rezultata je u tome što rešavanje  $3N$ -dimenzionalnog problema menjamo rešenjem trodimenzionalnog problema ne gubeći relevantne informacije o osnovnom stanju. Ipak, prva Kon-Hoenbergova teorema tvrdeći da funkcionala elektronske gustine postoji ne govori ništa o tome kako ona izgleda. Time se bavi druga Kon-Hoenbergova teorema, dajući važno svojstvo te funkcionala:

*Elektronska gustina koja odgovara rešenju Šredingerove jednačine je ona koja ima minimalnu energiju.*

Dakle, od svih funkcionala elektronske gustine, „prava“ je ona koja daje minimalnu energiju, te znajući tu funkcionalu i energiju (merljivu veličinu) možemo dobiti i odgovarajuću elektronsku gustinu. U praksi se ovaj varijacioni princip koristi sa aproksimativnim oblicima funkcionala.

Svrshodan način da se zapiše funkcionala opisana HK teoremom je preko članova jednoelektronske talasne funkcije  $\psi_i(r)$ . Kao što je već napomenuto, te funkcije kolektivno definišu elektronsku gustinu  $n(r)$ . Energetska funkcionala se može zapisati kao:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{poznato}}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}],$$

pri čemu je funkcionala podeljena na članove koji se mogu zapisati u jednostavnoj analitičkoj formi, s jedne strane, i sve ostalo,  $E_{XC}$ . „Poznati“ članovi podrazumevaju četiri vrste doprinosa: elektronska kinetička energija, Kulonova interakcija između elektrona i jezgra, interelektronska Kulonova interakcija i Kulonova interakcija između jezgara atoma.  $E_{XC}$  je razmensko-korelaciona funkcionala koja predstavlja sve kvantnomehaničke efekte koji nisu uključeni u prethodno navedene članove.

Kon i Šam su pokazali da se do elektronske gustine može doći rešavanjem sistema jednačina koje opisuju pojedinačne elektrone. Kon-Šamove jednačine su oblika:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r).$$

Glavna razlika u odnosu na Šredingerovu jednačinu je izostanak znaka za sumiranje s obzirom da su rešenja Kon-Šamovih jednačina jednoelektronske talasne funkcije koje zavise

od samo tri prostorne promenljive. Prvi potencijal koji se javlja u KŠ jednačini definiše interakciju elektrona i jezgara atoma. Drugi se naziva Hartrijev potencijal i opisuje Kulonovo odbijanje između elektrona opisanog KŠ jednačinama i ukupne elektronske gustine definisane u dotičnom problemu. Poslednji član je razmensko-korelacioni potencijal. On se može formalno definisati kao „izvod funkcionala“ razmensko-korelacione energije:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)}.$$

Dosadašnja diskusija Kon-Šamovih jednačina je pokazala da se metod zasnovan na ideji elektronske gustine vrti u krug: kako bi se rešile KŠ jednačine potrebno je definisati Hartrijev potencijal, za koji je potrebno poznavati elektronsku gustinu. Međutim, kako bi se našla elektronska gustina mora se koristiti jednoelektronska talasna funkcija koja se dobija rešavanjem KŠ jednačina. Kako bi se ovaj ciklus prekinuo problem se tretira iterativnim metodom prema sledećem algoritmu:

1. Definiše se inicijalna, probna, elektronska gustina.
2. Pomoću nje se reše KŠ jednačine i dobiju jednoelektronske talasne funkcije,  $\psi_i(r)$ .
3. Računa se elektronska gustina koristeći talasne funkcije iz koraka 2,  $n_{K\check{S}}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ .
4. Upoređi se izračunata elektronska gustina  $n_{K\check{S}}(r)$  sa inicijalnom elektronskom gustinom. Ako su iste, onda je to elektronska gustina osnovnog stanja i koristi se za izračunavanje energije. Ako su te dve elektronske gustine različite, inicijalna gustina se koriguje i proces se ponavlja od tačke 2.

Ovakav proces, iako ovde prikazan u sažetoj formi, ukazuje na autokonzistentnost rešenja Kon-Šamovih jednačina.

### 4.2.3 Razmensko-korelaciona funkcionala

Na osnovu iznetih razmatranja može se zaključiti da je ključni problem DFT pristupa korektna specifikacija razmensko-korelacione funkcije  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ . Ipak, stvarni oblik razmensko-korelacione funkcionala čiju egzistenciju garantuje prva Hohenberg-Konova teorema, je nepoznat. Na sreću, u jednom slučaju se ova funkcionala može formulisati egzaktno: slučaj uniformnog gasa. Za uniformni gas elektronska gustina je konstantna u celom prostoru koji gas

zauzima, tj.  $n(r) = \text{const}$ . Može se učiniti da je ova polazna tačka od ograničene koristi za rešavanje praktičnih problema s obzirom da su upravo varijacije elektronske gustine uzroci stvaranja i definisanja hemijskih veza i ono što materijale čini zanimljivim i specifičnim. Međutim, uniformni elektronski gas praktično omogućava korišćenje Kon-Šamovih jednačina. U tom cilju, za razmensko-korelacioni potencijal se uzme poznati razmensko-korelacioni potencijal uniformnog elektronskog gasa elektronske gustine na dotičnom vektoru položaja:

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^{\text{elektronski gas}}[n(r)].$$

Ova aproksimacija koristi isključivo lokalnu gustinu za definisanje aproksimativne razmensko-korelacione funkcionala, te se naziva *aproksimacija lokalne gustine (local density approximation, LDA)*. LDA nam pruža mogućnost da u potpunosti definišemo KŠ jednačine, ali treba imati na umu da rezultati ovih jednačina ne rešavaju stvarnu Šredingerovu jednačinu pošto se ne koristi stvarna razmensko-korelaciona funkcionala.

Jasno je da LDA nije jedina funkcionala kojom su se pokušale izvoditi DFT kalkulacije. Razvoj funkcionala koje reprezentativnije oslikavaju prirodu pojedinih problema predstavlja jedno od najvažnijih polja kvantne hemije. Pored LDA klasa funkcionala koje se često koriste uzimaju u obzir, pored lokalne elektronske gustine, takođe i gradijent elektronske gustine. Ovaj pristup definiše *aproksimaciju generalizovanog gradijenta (generalized gradient approximation, GGA)*. Iako bi se moglo pomisliti da je GGA tačniji od LDA jer koristi više fizičkih informacija, to često nije slučaj. Pošto upotreba različitih funkcionala povlači za sobom i različite rezultate, potrebno je naglasiti koja funkcionala je korišćena pri DFT proračunima.

### 4.3. Postavke proračuna

Svi DFT proračuni su vršeni u okvirima aproksimacije generalizovanog gradijenta (eng. GGA), upotrebom Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [31] izmensko-korelacionog funkcionala. Elementarne ćelije  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  su sadržavale 56 atoma, dok je Brilluena zona uzorkovovana  $2 \times 2 \times 2$  Monkhorst-Pack [32] rešetkom. Da bi se u obzir uzela magnetna svojstva ispitanih struktura, DFT proračuni su sprovedeni u spin-polarizovanoj varijanti.

Geometrijska optimizacija u slučaju ispitivanja elektronskih svojstava DFT proračunima je sprovedena uz pomoć programskog paketa Quantum Espresso 6.1 [33,34], upotrebom ultramekih pseudopotencijala dostupnih u okvirima oficijelne Quantum Espresso baze pseudopotencijala. Granična vrednost kinetičke energije za talasne funkcije je postavljena na 25 Ry, dok je granična vrednost kinetičke energije za gustinu naelektrisanja postavljena na 225 Ry. Faktor mešanja u proceduri samousaglašenog (self-consistent field - SCF) proračuna je postavljen na vrednost 0,3. Iterativni postupak relaksacije struktura, kvazi je sproveden dok vrednosti sile nisu bile niže od  $0,02 \text{ eV}/\text{Å}$ , dok je kriterijum konvergencije za ukupnu energiju postavljen na vrednost od  $10^{-4}$  Ry. Zonska struktura i gustina stanja u slučaju  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  je dobijena uz pomoć spin-polarizovanih proračuna u programu QuantumATK 2015.3 [35–40], korišćenjem  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack rešetke. U slučaju  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , zonska struktura i gustina stanja su dobijene upotrebom programa Quantum Espresso 6.1.

## 4.4. Rezultati modelovanja strukture i odabranih fizičkih osobina

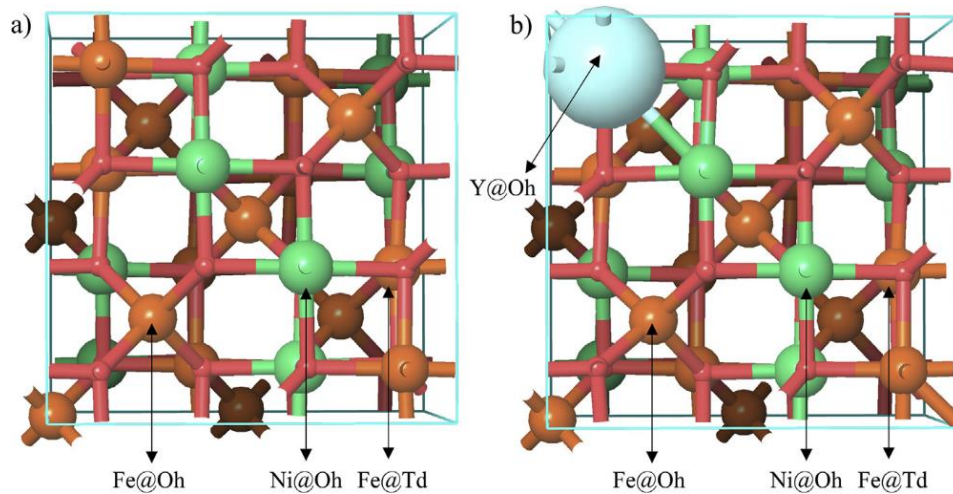
### 4.4.1. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Najpre su izloženi kompjuterski rezultati u vezi sa NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Elementarna ćelija inverzno-spinelne kristalne strukture NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je generisana upotrebom editora kristalnih struktura u okviru programa Virtual Nanolab – Atomistix Toolkit 2015.1 (ATK), korišćenjem utvrđenih i literaturno dostupnih strukturnih podataka [41].

Da bi se uspešno reprodukovala strukturna svojstva NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dobili adekvatni rezultati odabranih fizičkih svojstava, neophodno je uzeti u obzir magnetna svojstva ovog materijala i koristiti spin-polarizovane proračune. U skladu sa literaturnim podacima [42], za potrebe spin-polarizovanih proračuna magnetni podsistem je definisan tako da su spinovi prelaznih metala jedne podrešetke antiparalelni prelaznim metalima druge rešetke. Na ovaj način se postiže da su spinovi prelaznih metala jedne podrešetke međusobno paralelni.

Geometrijskoj optimizaciji je prethodilo definisanje magnetnog podsistema i utvrđivanje adekvatne vrednosti parametra mešanja ( $\beta$ ), čija podrazumevana vrednost (0,7) nije omogućavala uspešno sprovođenje samousaglašenog proračuna ukupne energije. Nakon sprovođenja niza proračuna utvrđeno je da vrednost u iznosu od  $\beta = 0,3$  i niže, omogućava uspešno sprovođenje SCF procedure, dovodeći do konvergencije nakon oko 25 iteracija.

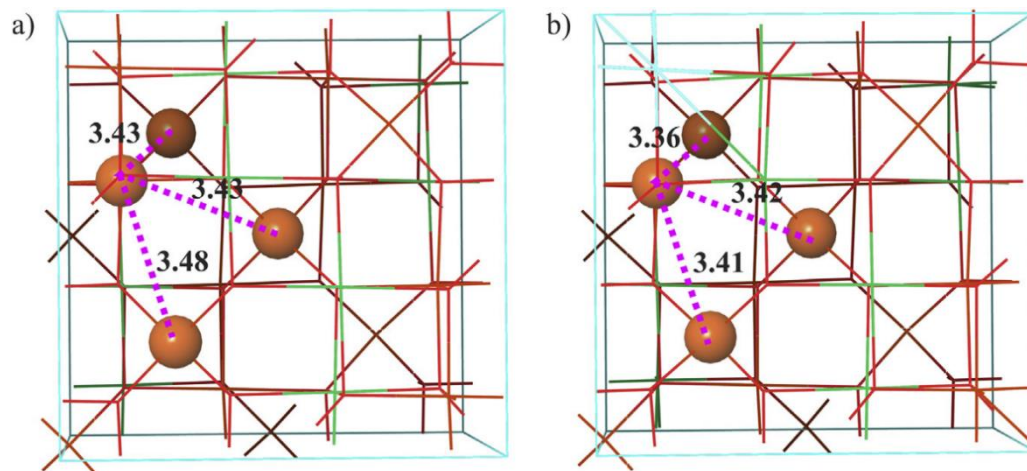
Imajući u vidu da je modelovan uticaj male količine dopanta, zanemaren je uticaj dopanta na dimenzije elementarne ćelije. Drugim rečima, tokom geometrijske optimizacije vrednost konstante kristalne rešetke je fiksirana, i bilo je dozvoljeno pomeranje položaja atoma samo u njenim okvirima. U literaturnim podacima su prijavljene različite vrednosti konstante kristalne rešetke, a nakon opsežne analize odlučeno je da konstanta rešetke u DFT proračunima iznosi 8.39 Å. Za potrebe ispitivanja uticaja itrijuma na različita svojstva, struktura NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je modifikovana sa jednim jonom itrijuma, smeštenim na mesto Fe jona. Nakon uspešne optimizacije, podaci o magnetnim svojstvima su preuzeti iz odgovarajućih izlaznih fajlova dobijenih programom QE, dok je optimizovana struktura NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eksportovana i dalje podvrgnuta proračunima u vezi sa zonskom strukturom i gustinom stanja u programu ATK. Geometrijski optimizovane strukture nemodifikovanog i modifikovanog NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> su predstavljeni na Slici 5.5.



Slika 5.5. Geometrijski optimizovane strukture a) nemodifikovanog i b) Y-modifikovanog  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Analiza strukturnih parametara je omogućila inicijalno razumevanje uticaja dopiranja itrijuma na provodna svojstva  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Naime, u radu [43] su predstavljeni rezultati istraživanja u kojem je ispitan uticaj dopiranja  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sa itrijumom na ac provodljivost. U pomenutom radu je utvrđeno da dopiranje  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sa malim količinama itrijuma dovodi do povećanja provodljivosti, što je u suprotnosti sa rezultatima predstavljenim u radu [44], koji se odnose na isti materijal. Smanjenje provodljivosti kao posledica uvođenja elemenata retkih zemalja u strukturu ferita je takođe pomenuto i u radovima [45,46], a ovakvo ponašanje je objašnjeno smanjenjem parova jona sa različitim naelektrisanjem. Smanjenje parova jona gvožđa različitih naelektrisanja ograničava efikasnost preskočnog mehanizma naelektrisanja, zbog čega se smanjuje provodljivost.

Međutim, DFT proračuni sprovedeni u ovom istraživanju mogu da objasne povećanje provodljivosti kao posledicu uvođenja male količine itrijuma. Naime, analiza strukturnih svojstava nakon geometrijske optimizacije ukazuje na to da se rastojanja između jona gvožđa na oktaedarskim i tetraedarskim mestima smanjuje kao posledica uvođenja jona itrijuma u strukturu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Slika 5.6).

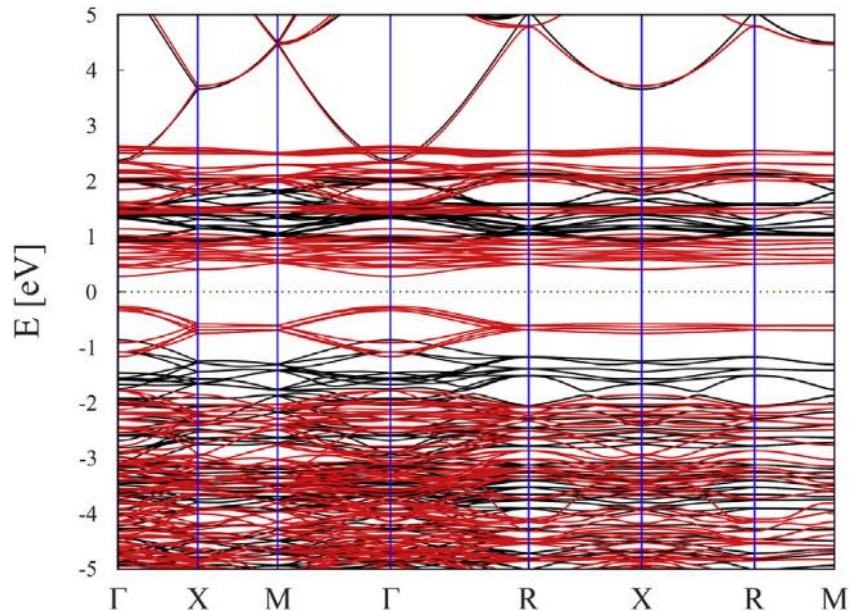


Slika 5.6. Rastojanja [Å] između jona gvožđa na oktaedarskim i tetraedarskim pozicijama a) nemodifikovani i b) modifikovani  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Smanjenje rastojanja između pomenutih jona gvožđa olakšava prelazak naelektrisanja sa jednih na druge, što poboljšava efikasnost preskočnog mehanizma, a time i poboljšava provodljivost. Rastojanja između pomenutih jona gvožđa za nemodifikovanu i modifikovanu strukturu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  su na Slici 2 dati u Å. Radi preglednosti, na Slici 5.6 su pomenuti joni predstavljeni kao loptice, dok je ostatak strukture prikazan u žičanom modu. Vidi se da se rastojanja između jona gvožđa različitog naelektrisanja u svim slučajevima smanjuju, i to sa 3,43 Å, 3,43 Å i 3,48 Å, na 3,36 Å, 3,42 Å i 3,41 Å, respektivno. Dakle, iako uvođenje jona itrijuma u strukturu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  formalno gledano smanjuje broj parova jona gvožđa različitog naelektrisanja (koji učestvuju u preskočnom mehanizmu), rastojanja između istih se smanjuju, čime se može objasniti poboljšanje preskočnog mehanizma i povećanje provodljivosti. U slučaju daljeg povećanja količine itrijuma u strukturi  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  smanjenje rastojanja između parova jona gvožđa sa različitim naelektrisanjem ne može da kompenzuje dodatno smanjenje broja parova pomenutih jona gvožđa, što nepovoljno utiče na preskočni mehanizam i dovodi do smanjenja provodljivosti.

U sledećem koraku je ispitan uticaj jona itrijuma na zonsku strukturu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . U opštem slučaju,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  je materijal koji prate kontroverze kada se radi o zonskoj strukturi i vrednosti širine zabranjene zone. Ovo se posebno reflektuje u činjenici da su u literaturi prijavljene različite eksperimentalno dobijene vrednosti širine zabranjene zone, koje se kreću od 1,5 eV do 5 eV [47]. Ove vrednosti, naravno, zavise od niza uslova koji su vladali prilikom sinteze i karakterizacije, i nemoguće ih je sve uzeti u obzir prilikom modelovanja. Kada se radi o modelovanju zonske strukture  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , treba naglasiti da u ovom istraživanju određivanje tačne vrednosti širine zabranjene zone nije bilo u fokusu, već je cilj bio da se utvrdi trend po

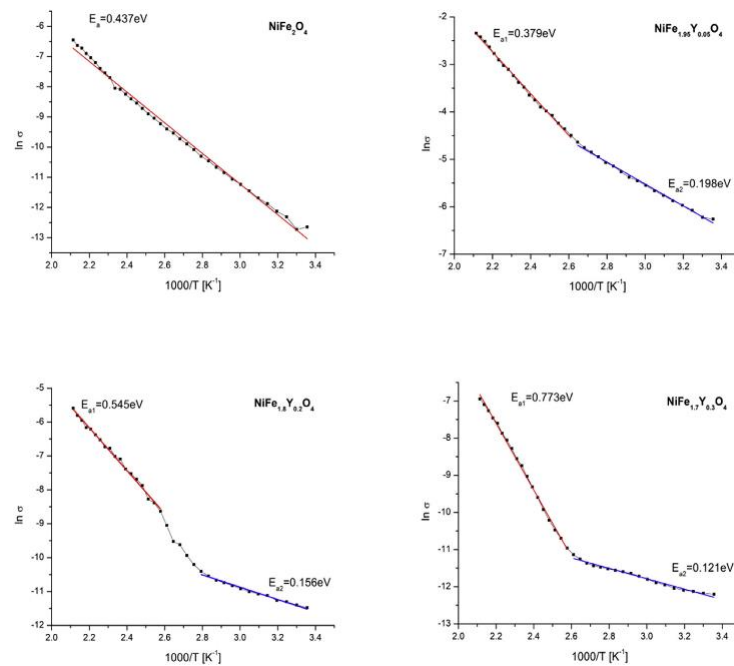
kojim se menja ovaj parametar, kao posledica dopiranja jonima itrijuma. Ipak, za nemodifikovani  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , proračuni širine zabranjene zone u okviru ovog istraživanja su dali vrlo dobro slaganje sa eksperimentalno utvrđenim energijama aktivacije. Zonska struktura  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dopiranog sa itrijumom je prikazana na Slici 5.7.



Slika 5.7. Zonska struktura itrijum dopiranog  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dobijena preko DFT proračuna

Poznato je da su proračuni u vezi zonske strukture za DFT pristup značajan izazov. Naime, ovaj kompjuterski pristup često kao rezultat daje dosta nižu vrednost širine zabranjene zone, u slučaju materijala na bazi oksida prelaznih metala, ili u slučaju materijala sa magnetnim svojstvima. Da bi se bolje opisala lokalizovana Fe 3d i Ni 3d stanja, a time i poboljšali rezultati u vezi zonske strukture, iskorišćen je tzv. „DFT+U“ pristup [48,49]. Habardov parametar,  $U$ , je u slučaju ovog istraživanja imao vrednost od 3 eV, u skladu sa vrednostima predstavljenim u radu [50]. Ovako postavljene proračune su dali vrednost širine zabranjene zone nemodifikovanog  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  u iznosu od 0,55 eV, što je vrlo blisko vrednosti energije aktivacije u iznosu od 0,44 eV, koja je eksperimentalno dobijena u ovom istraživanju. Eksperimentalno dobijeni rezultati u vezi energije aktivacije su predstavljeni na Slici 5.8.



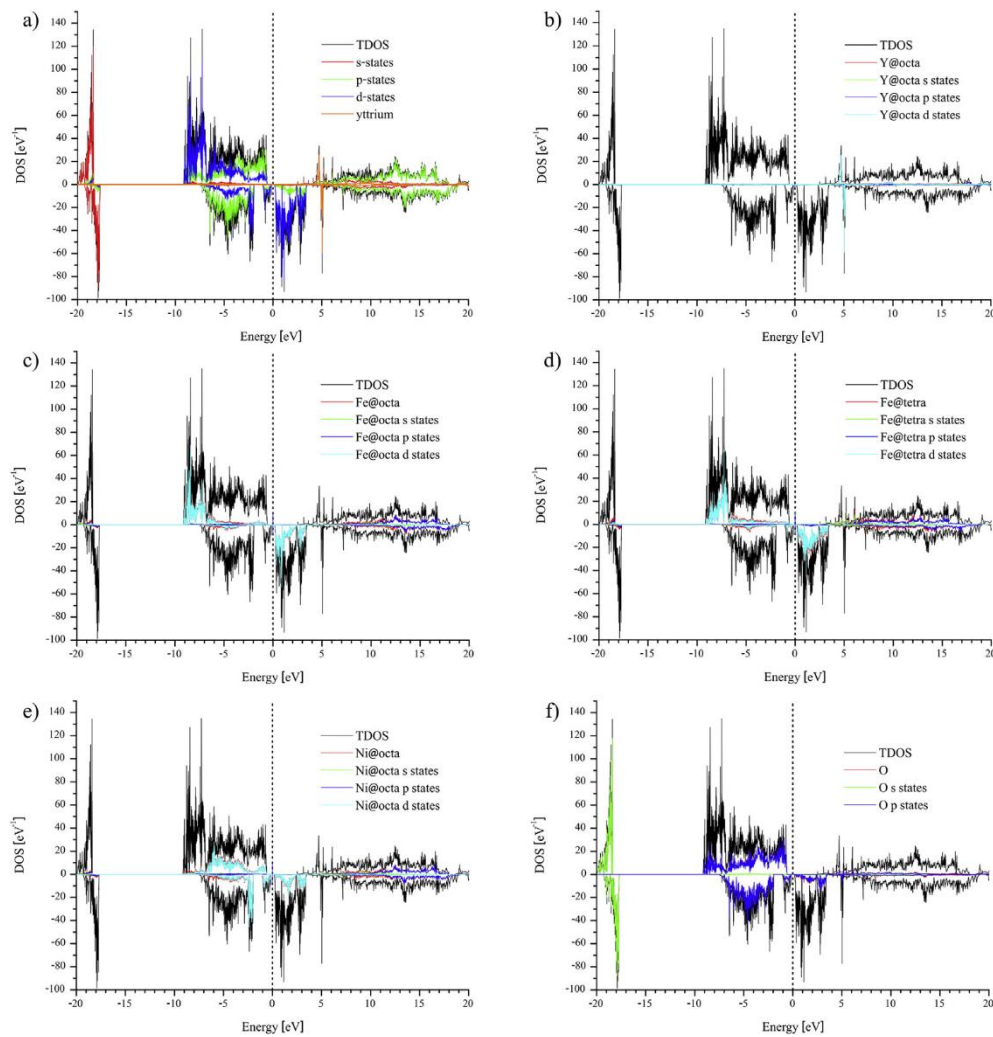


Slika 5.8. Eksperimentalno utvrđene vrednosti energije aktivacije za nemodifikovani  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , kao i za  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sa različitim količinama itrijuma

U ovom istraživanju je takođe eksperimentalno utvrđeno da, kao posledica dopiranja itrijumom, energija aktivacije opada u slučaju kada  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sadrži najmanju količinu itrijuma ( $\text{NiFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ ). Ovo je u saglasnosti sa DFT proračunima, prema kojima se širina zabranjene zone u slučaju kada se jedan jon gvožđa zameni jonom itrijuma, smanjuje na vrednost od 0,49 eV. Takođe je eksperimentalno utvrđeno, Slika 5.8, da energija aktivacije raste sa porastom količine itrijuma u  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , a samim tim provodljivost opada. Ovo je u skladu sa objašnjenjem datim kada su se komentarisala strukturna svojstva na osnovu DFT proračuna. Naime, sa daljim porastom količine itrijuma dodatno smanjuje broj parova jona gvožđa različitog naelektrisanja, što ne može biti kompenzovano smanjenjem rastojanja između istih, zbog čega se provodljivost smanjuje.

Za razumevanje uticaja dopiranja itrijumom na provodna svojstva  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , za potrebe ovog istraživanja izvršena je i detaljna analiza ukupne i parcijalne gustine stanja (TDOS i PDOS<sup>3</sup>, respektivno) predstavljene na Slici 5.9.

<sup>3</sup> Eng. Total Density of States (DOS) i Partial Density of States (PDOS)

Slika 5.9. TDOS i PDOS u slučaju  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dopiranog sa itrijumom

Na slici 5.9a predstavljene su TDOS u slučaju  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dopiranog itrijumom. Konkretno, predstavljeni su ukupni doprinosi  $s$ ,  $p$  i  $d$  stanja, kao i ukupan doprinos jona itrijuma. Vidi se da  $d$  stanja doprinose najviše provodnoj zoni, dok  $p$  stanja doprinose najviše valentnoj zoni. U vezi sa doprinosima jona itrijuma, sa slike 5.9b se zaključuje da ovaj dopant doprinosi najviše na energijama od oko 5 eV, nešto iznad provodne zone. Na Slikama 5.9c i 5.9d su prikazani doprinosi od strane jona gvožđa koji su locirani na oktaedarskim i tetraedarskim pozicijama, respektivno. Vidi se da je njihov doprinos vezan uglavnom za provodnu zonu. Sa druge strane, na Slici 5.9e su predstavljeni doprinosi jona nikla, na osnovu čega se zaključuje da je doprinos ovih jona vezan uglavnom za valentnu zonu. Konačno, PDOS predstavljene na Slici 5.9f ukazuju na to da je doprinos kiseonika takođe uglavnom vezan za valentnu zonu.

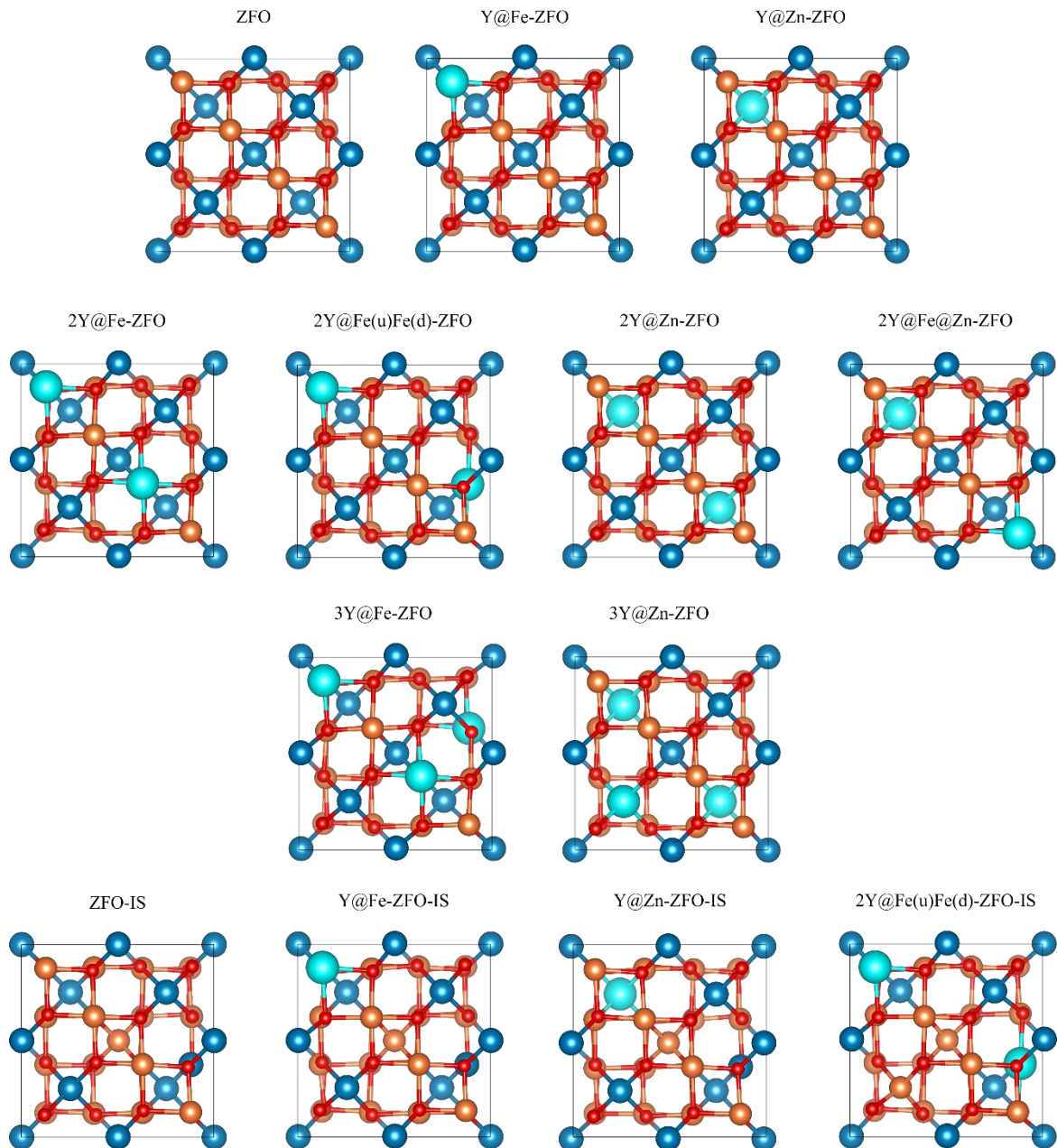
#### 4.4.2. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Poput NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, elementarna ćelija ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je optimizovana upotrebom spin-polarizovanih DFT proračuna, sa istom postavkom parametara navedenih u poglavlju 5.3. Što se tiče magnetne pod-strukture ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, u skladu sa rezultatima istraživanja [51,52], upotrebljena je antiferomagnetna konfiguracija. Kompjutersko istraživanje ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je bilo značajno detaljnije, jer je:

- ispitan uticaj dopiranja različitom količinom itrijuma na svojstva ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
- ispitan uticaj kada se itrijum nađe na mestu i jona gvožđa i jona cinka, i
- ispitani su slučajevi kada joni gvožđa i cinka zamene mesta, sa i bez dopiranja sa itrijumom.

Takođe, za razliku od NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, QE program je u slučaju ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> korišćen i za proračune u vezi sa zonskom strukturom, kao i za proračune u vezi sa gustinom stanja. Geometrijska optimizacija nemodifikovanog i modifikovanog ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je sprovedena bez ikakvih ograničenja, a strukture dobijene nakon uspešne optimizacije su predstavljene na Slici 5.10. Zbog velikog broja ispitanih struktura u slučaju ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pribeglo se upotrebi jednostavnije notacije struktura. Za nemodifikovani ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je korišćena oznaka „ZFO“, dok je za modifikovane ZFO strukture korišćen sledeći format: „NY@Fe/Zn-YFO“. U datom formatu, “@Fe” označava da se itrijum dopant nalazi na mestu jona gvožđa, dok “@Zn” označava da se itrijum dopant nalazi na mestu jona cinka. „N“ označava broj jona itrijuma koji su uvedeni u strukturu. Strukture kod kojih su po jedan jon gvožđa i cinka zamenili mesta su označene sa „IS“ na kraju naziva. Konačno, u slučaju kada su dva jona itrijuma smeštena na mesta jona gvožđa koji pripadaju različitim spinovima, iskorišćena je oznaka „Fe(u)F(d)“.

Na Slici 5.10 prikazane su sve istražene strukture na bazi ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, gde je crvena boja iskorišćena za kiseonik, tamno plava za cink, narandžasta za gvožđe, dok je magenta iskorišćena za itrijum.



Slika 5.10. Optimizovane strukture na bazi ZFO

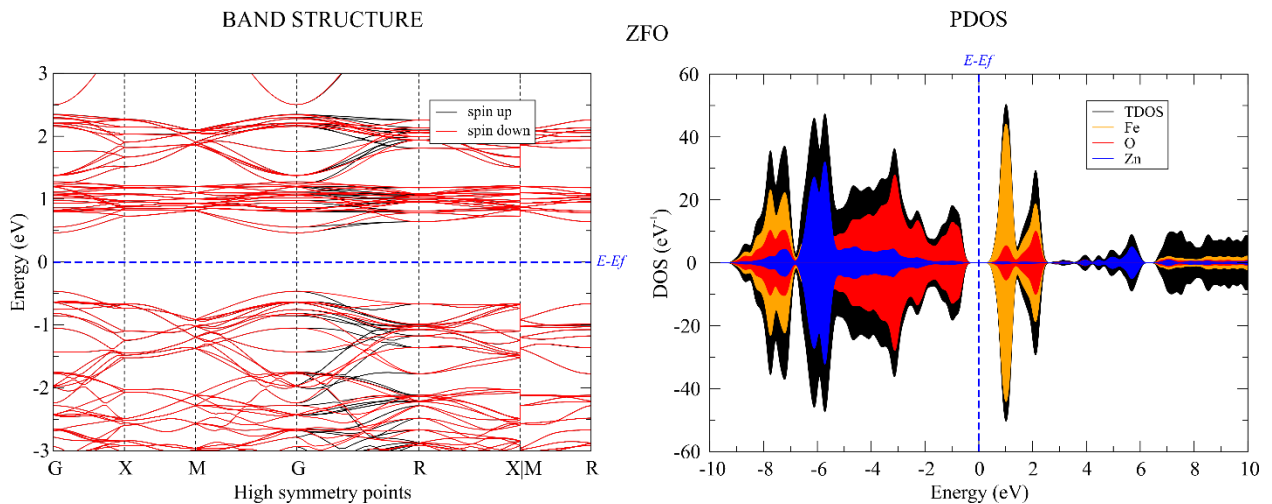
U prvom redu na slici 5.10 predstavljene su, redom, strukture nemodifikovanog ZFO, kao i ZFO modifikovanog sa po jednim jonom itrijuma, na mestima gvožđa i cinka, respektivno. U drugom redu na Slici 5.10 predstavljene su strukture ZFOO-a modifikovanog sa po dva jona itrijuma, i ovde se situacija po pitanju broja struktura usložnjava. Naime, u strukturi ZFOO-a sa antiferomagnetnom konfiguracijom, joni gvožđa se nalaze u dve različite magnetne podrešetke. Jedan slučaj je kada se dva itrijuma nalaze na mestima dva jona gvožđa koja pripadaju istoj magnetnoj podrešeci (prva struktura drugog reda na Slici 5.10 – „2Y@Fe-ZFO”), a drugi slučaj je kada se jedan jon itrijuma smešta na mesto jona gvožđa jednog spina,

a drugi jon itrijuma na mesto jona gvožđa suprotnog spina (druga struktura drugog reda na Slici 6 – „2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO”). U drugom redu Slike 5.10 su takođe prikazane i strukture koje se dobijaju kada se dva itrijuma smeštaju na mesta cinka (treća struktura drugog reda na Slici 5.10 – „2Y@Zn-ZFO“), kao i slučaj kada je jedan jon itrijuma smešten na mesto gvožđa, a drugi je smešten na mesto cinka (četvrta struktura drugog reda na Slici 5.10 – „2Y@Fe@Zn-ZFO“). U slučaju modifikacije ZFO sa tri jona itrijuma, ispitane su strukture kada su tri jona itrijuma zauzeli pozicije tri jona gvožđa, ili pozicije tri jona cinka (treći red Slike 5.10, strukture respektivno označene kao „3Y@Fe-ZFO” i „3Y@Zn-ZFO”). U slučaju kada po jedan jon gvožđa i cinka zamenjuju mesta, ispitane strukture su predstavljene u četvrtom redu Slike 5.10. Konkretno, ispitane su strukture bez dopiranja sa itrijumom (ZFO-IS), sa dopiranjem jednim jonom itrijuma smeštenim na mesta gvožđa i cinka (Y@Fe-ZFO-IS i Y@Zn-ZFO-IS, respektivno), kao i struktura gde su dva jona itrijuma smeštena na mesta jona gvožđa sa različitim spinovima (2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO-IS).

Uticao dopiranja itrijumom na strukturalna svojstva ZFO je najpre utvrđen analizom vrednosti zapremine elementarne ćelije. Za vrednost konstante rešetke DFT proračuni su za nemodifikovani ZFO dali vrednost u iznosu od 8,36 Å, što je u skladu sa teorijski dobijenim vrednostima predstavljenim u radovima [51,52]. Zapremina elementarne ćelije u slučaju nemodifikovanog ZFO je iznosila 583,36 Å<sup>3</sup>. Uvođenje itrijuma u strukturu ZFO na mesto cinka je dovelo do veće promene zapremine elementarne ćelije (591,14 Å<sup>3</sup>) nego što je to bio slučaj kada se jon itrijum našao na mestu jona gvožđa (589,45 Å<sup>3</sup>). Konstanta rešetke se takođe uvećala na vrednosti 8,38 Å i 8,39 Å, za Y@Fe-ZFO i Y@Zn-ZFO, respektivno. Takođe, u slučaju kada se jedan jon itrijuma našao na mestu cinka, dve od tri karakteristične dužine veze su se malo smanjile, što može imati značajan uticaj na provodna svojstva.

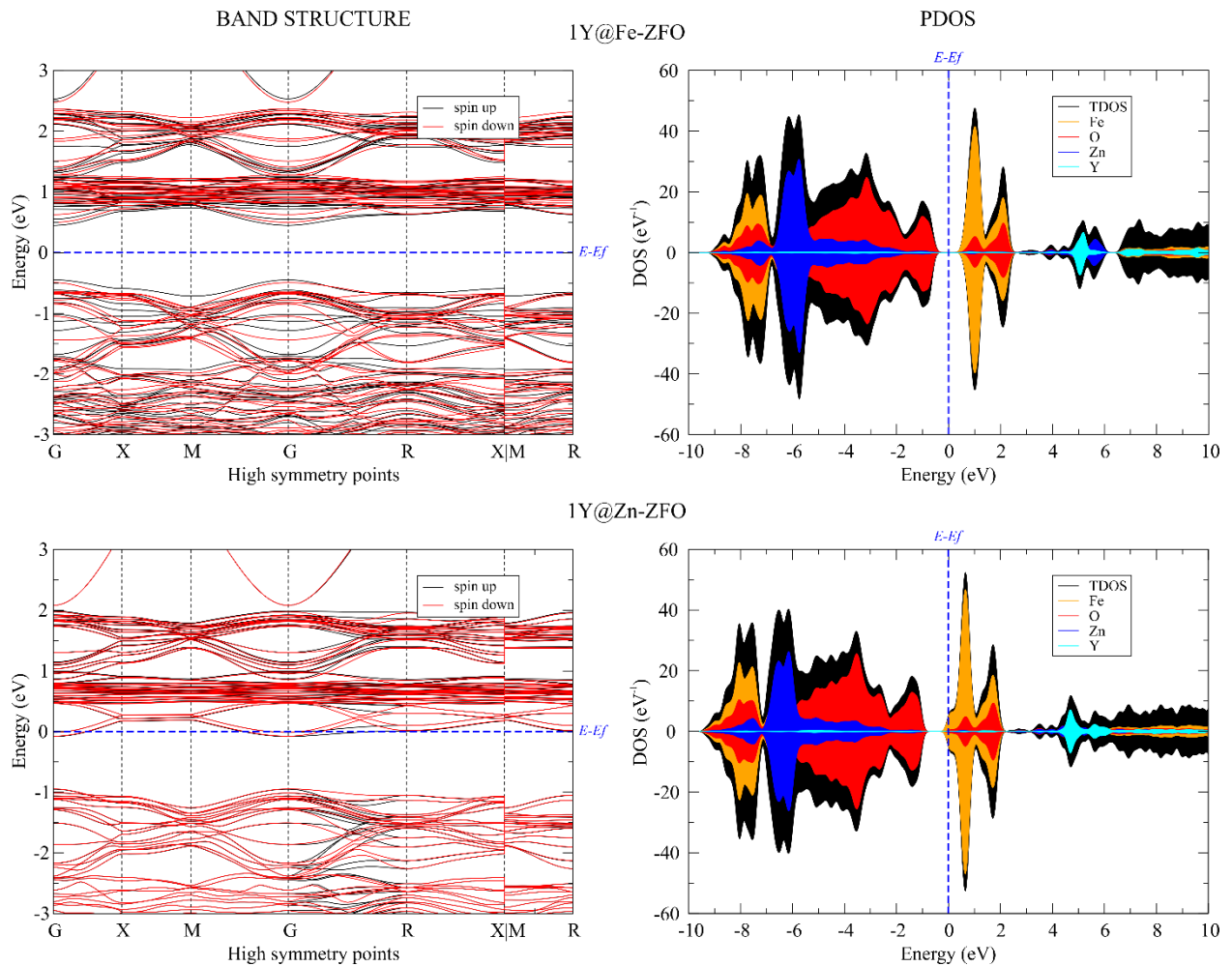
U slučaju kada je elementarna ćelija ZFO dopirana sa dva jona itrijuma, najveća vrednost zapremine elementarne ćelije je dobijena u slučaju kada su joni itrijuma zauzeli mesta cinka (599,76 Å<sup>3</sup>). Ova vrednost zapremine elementarne ćelije je praćena vrednošću od 596,96 Å<sup>3</sup>, dobijenoj u slučaju kada su dva jona itrijuma uvedena u sistem ZFO na mesta jona gvožđa različitih spinova (2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO). Struktura ZFO, u kontekstu zapremine elementarne ćelije je bila po najslabijem uticajem kada su se dva jona itrijuma našla na mestima jona gvožđa koji pripadaju istoj magnetnoj podrešeci (594,60 Å<sup>3</sup>). U slučaju uvođenja tri jona itrijuma u strukturu ZFO nastavlja se trend da se viša zapremina elementarne ćelije dobija u slučaju kada se dopanti nalaze na mestima cinka. Konkretno, za vrednost zapremine elementarne ćelije u slučaju 3Y@Zn-ZFO izračunata je vrednost od 605,99 Å<sup>3</sup>, dok je u slučaju 3Y@Fe-ZFO izračunata vrednost od 604,85 Å<sup>3</sup>.

Imajući u vidu da se u naučnoj literaturi spinelni nanoferiti često pominju u kontekstu provodnih svojstava, u ovom istraživanju je bilo od značaja razumeti kako dopiranje itrijuma utiče na zonsku strukturu, dok su dodatne informacije o uticaju itrijuma kao dopanta dobijene na osnovu analize gustine stanja. U svrhe poređenja, najpre se navodi, na Slici 5.11, zonska struktura i gustina stanja nemodifikovanog ZFO.



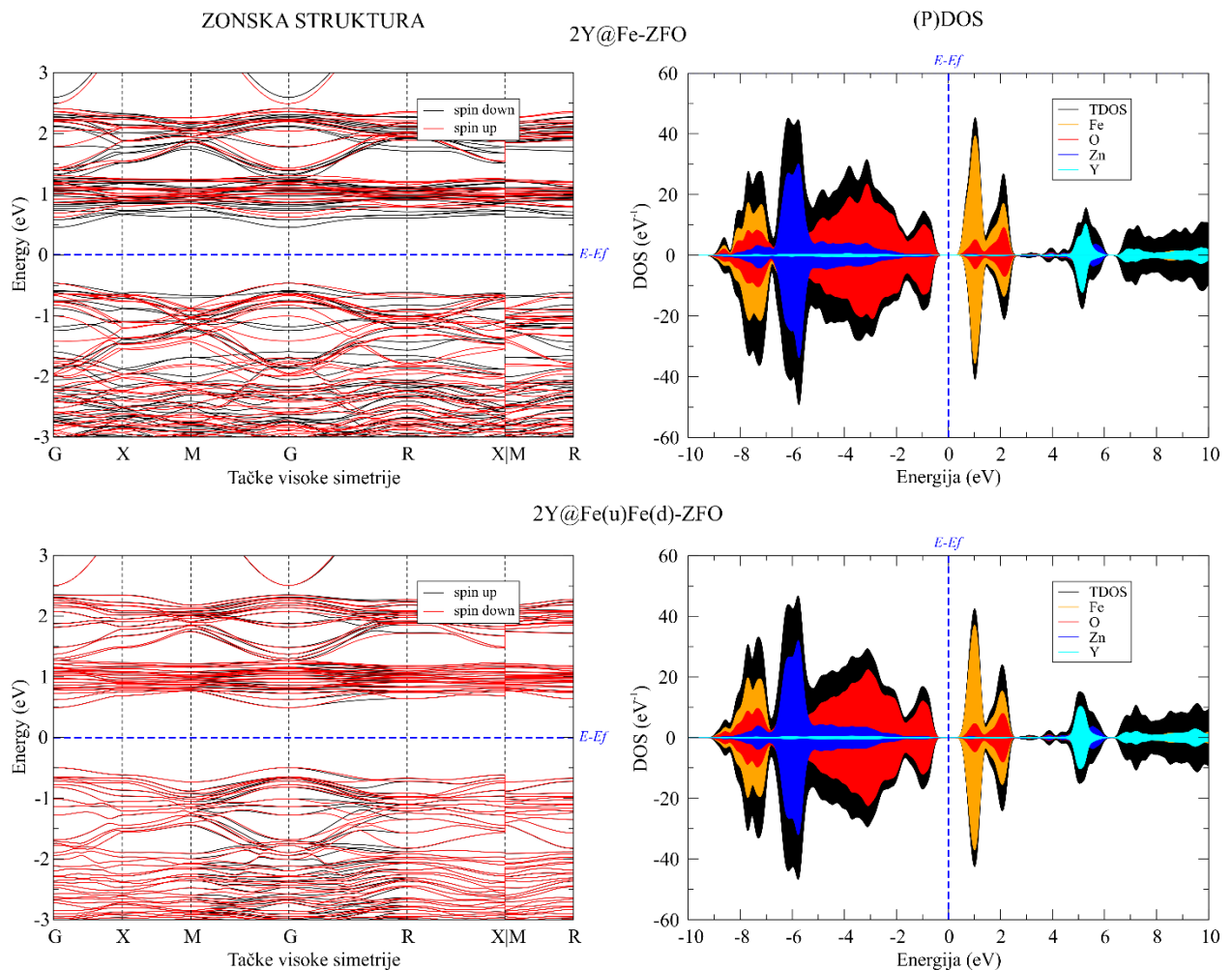
Slika 5.11. Zonska struktura i gustina stanja za nemodifikovani ZFO

Zonska struktura čistog ZFO prikazana na Slici 5.11. ukazuje na to da se radi o poluprovodniku sa direktnim prelazom, a pomenute postavke DFT+U proračuna daju vrednost širine zabranjene zone u iznosu od 0,928 eV, što je vrednost koja je vrlo bliska vrednosti za aktivacionu energiju u iznosu od 1,120 eV, predstavljena u radu [16]. PDOS u slučaju čistog ZFO predstavljen na Slici 5.11 ukazuju da joni kiseonika najviše doprinose valentnoj zoni, dok joni gvožđa najviše doprinose provodnoj zoni. U popunjenoj zoni, stanja koja potiču od jona cinka se javljaju na energijama od -2 eV pa nadalje, dok se u nepopunjenoj zoni uglavnom javljaju unutar energetskeg intervala od 4 eV do 6 eV. Takođe se može uočiti da se oba spinska doprinosa praktično poklapaju, što odgovara antiferomagnetnom stanju. Nadalje su, na Slici 5.12, predstavljene zonske strukture i gustine stanja u slučaju ZFO modifikovanog sa jednim jonom itrijuma.



Slika 5.12. Zonska struktura i PDOS ZFO sistema dopiranih sa jednim jonom itrijuma

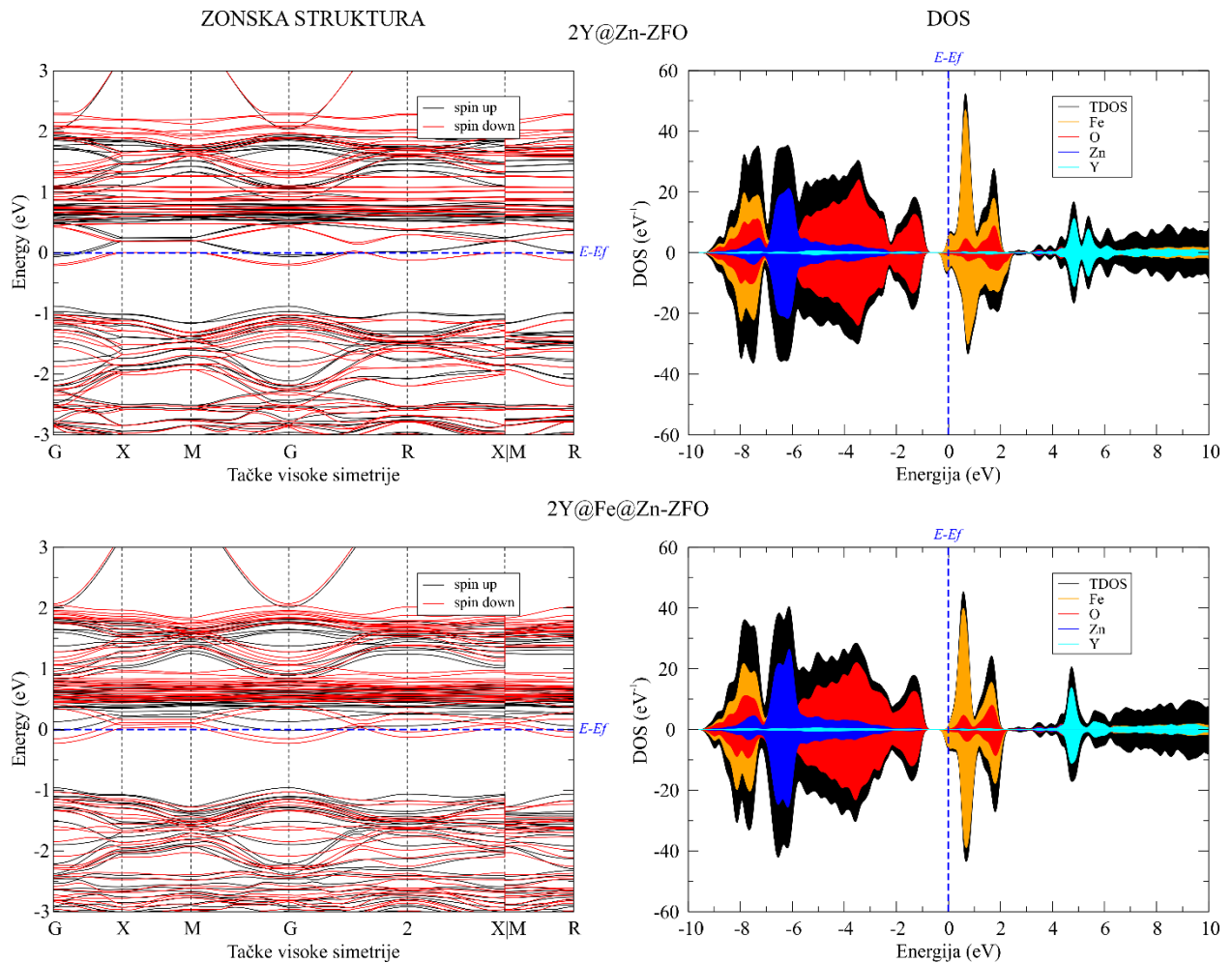
Kada se jon itrijum uvede u ZFO na mesto jona gvožđa, sistem prelazi u ferimagnetno stanje, ukupne vrednosti magnetizacije u iznosu od  $5 \mu_B$ . Takođe, spin up i spin down kanali nisu više simetrični. Sistem je i dalje poluprovodnik sa direktnim prelazom, dok se širina zabranjene zone malo sužava i iznosi 0,899 eV. Sa druge strane, kada je jon itrijuma uveden na mesto jona cinka, Fermijev nivo se pomera delom u provodnu zonu i sistem postaje poluprvpvdnik n-tipa. U vezi sa gusitnama stanja, vidi se da jon itrijuma doprinosi stanjima na oko 5 eV kada se nađe na mestima i cinka i gvožđa, međutim sistem 1Y@Zn-ZFO se takođe odlikuje i doprinosima na energijama od oko 6 eV. Zonske strukture sistema i gustine stanja ZFO modifikovanog sa dva jona itrijuma su predstavljene na slici 5.13.



Slika 5.13.

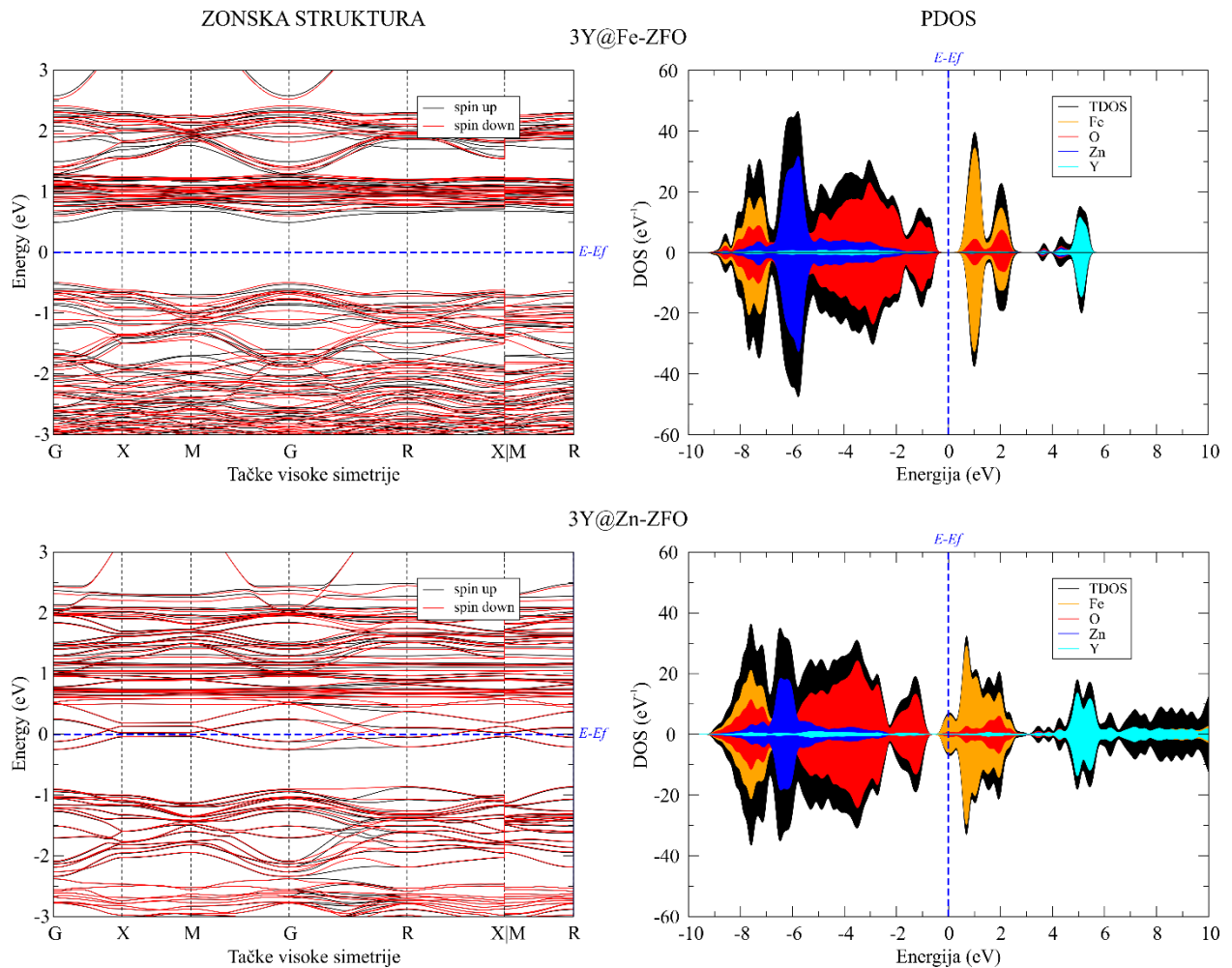
Kada su joni itrijuma uvedeni na mesta jona gvožđa koji pripadaju istoj magnetnoj podrešeci (2Y@Fe-ZFO) dolazi do povećanog ferimagnetnog karaktera sistema i izračunata vrednost ukupne magnetizacije je  $10 \mu_B$ . Ovo se takođe uočava i preko naglašenije razlike između spin up i spin down komponenti kod zonske strukture i gustine stanja. Širina zabranjene zone u ovom slučaju je izračunata da iznosi 0,919 eV. U slučaju kada su joni itrijuma uvedeni na mesta jona gvožđa koji pripadaju različitim magnetnim podrešetkama (sistem označen sa 2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO), za širinu zabranjene zone je dobijena vrednost u iznosu od 0,982 eV, što je značajno povećanje u odnosu na nemodifikovani ZFO. Sa aspekta gustine stanja, oba sistema se odlikuju sa doprinosima jona itrijuma na energijama od oko 5 eV. Na Slici 5.14, predstavljene su zonska struktura i gustine stanja za slučajeve kada je ZFO sistem modifikovan sa atomima itrijuma na mestima cinka (2Y@Zn-ZFO), kao i kombinacija kada je jedan jon itrijuma smešten na mesto gvožđa, a drugi na mesto cinka (2Y@Fe@Zn-ZFO).





Slika 5.14. Zonska struktura i gustina stanja za sisteme 2Y@Zn-ZFO i 2Y@Fe@Zn-ZFO

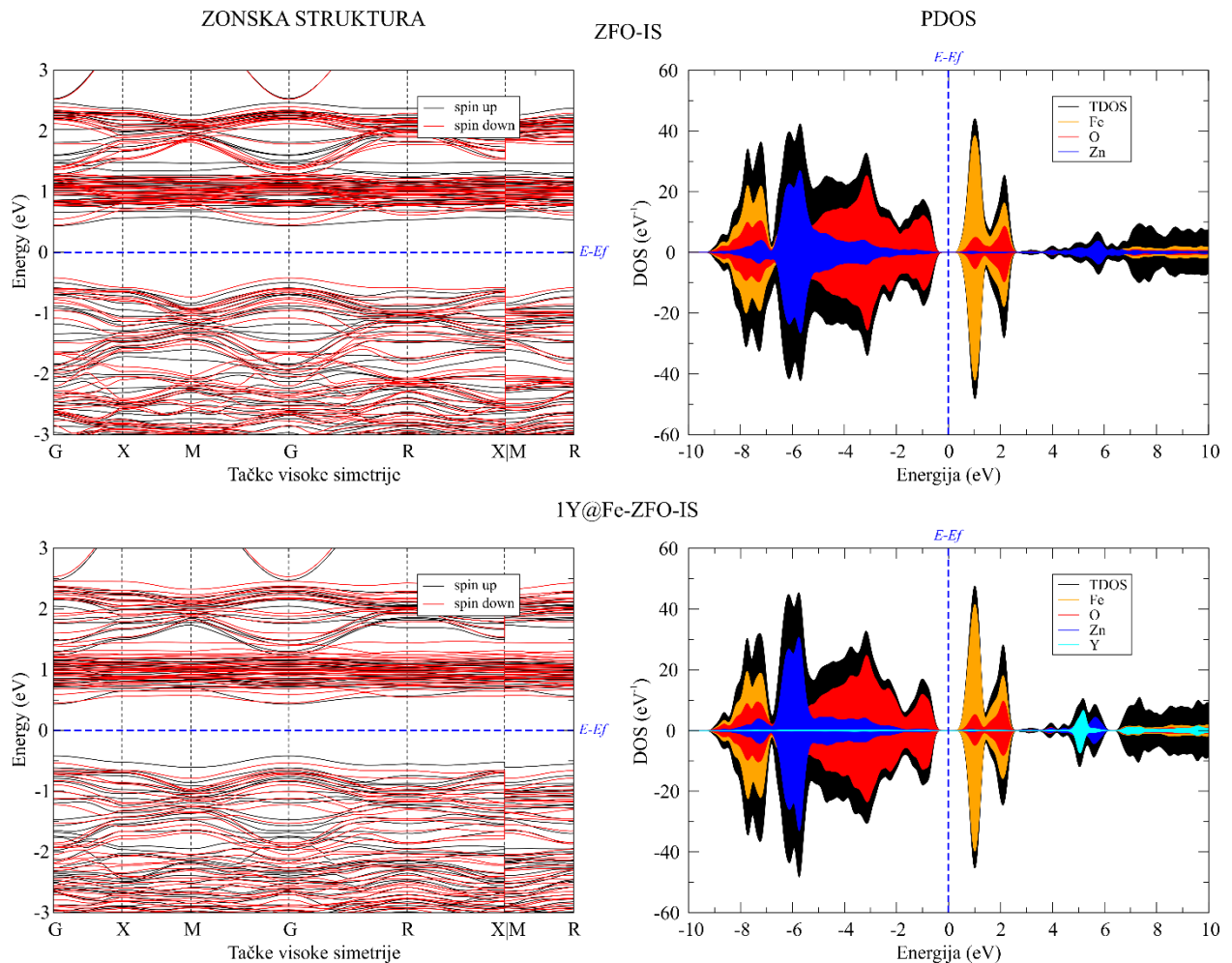
U slučajevima sistema 2Y@Zn-ZFO i 2Y@Fe@Zn-ZFO dolazi do formiranja *n*-tipa poluprovodnika, pri čemu se vidi da je Fermijev nivo ipak nešto više zašao u provodnu zonu u slučaju sistema 2Y@Zn-ZFO. U vezi sa gustinom stanja kod 2Y@Zn-ZFO, uočljiva su dva različita doprinosa jona itrijuma i to na energijama u iznosu od oko 5,0 eV i 5,5 eV. Sa druge strane, u slučaju 2Y@Fe@Zn-ZFO sistema, analiza gustina stanja ukazuje da je glavni doprinos jona itrijuma na energiji od oko 5 eV. Na Slici 5.15. predstavljene su zonska struktura i gustine stanja sistema koji su dopirani sa tri jona itrijuma, na mestima jona gvožđa (3Y@Fe-ZFO) i jona cinka (3Y@Zn-ZFO).



Slika 5.15. Zonska struktura i gustina stanja za sisteme 3Y@Fe-ZFO i 3Y@Zn-ZFO

Uvođenje tri jona itrijuma u ZFO na mesta jona gvožđa (3Y@Fe-ZFO) dovodi do daljeg povećanja širine zabranjene zone u odnosu na nemodifikovan ZFO, i to na vrednost u iznosu od 1,027 eV. Sa druge strane, uvođenje tri jona itrijuma na mesta cinka (3Y@Zn-ZFO) dalje poboljšavaju provodna svojstva, jer Fermijev nivo sada zalazi još više u provodnu zonu. Analiza gustine stanja ukazuje na to da je doprinos tri jona itrijuma znatno veći u slučaju kada su locirani na mestima jona cinka.

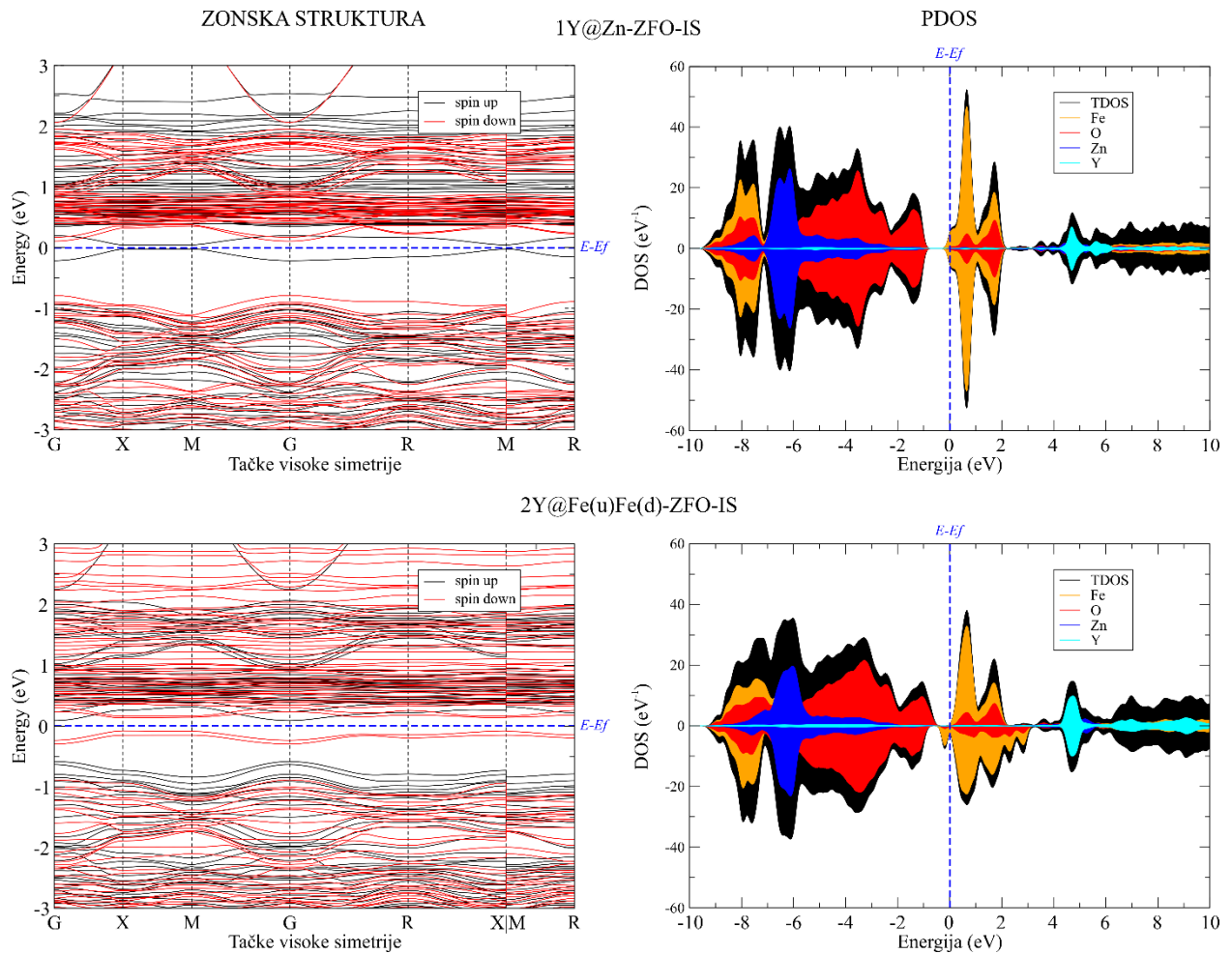
Dalje će biti analizirana elektronska struktura ZFO u slučajevima kada po jedan jon cinka i gvožđa zamene mesta, i kada dođe do dopiranja jonima itrijuma. Motiv za ovaj deo istraživanja su svakako eksperimentalni rezultati koji ukazuju na to da određena količina jona cinka i gvožđa zamenjuju svoja mesta, u manjoj ili većoj meri, u zavisnosti od uslova sinteze [53,54]. Na Slici 5.16, predstavljene su zonska struktura nemodifikovanog ZFO gde su po jedan jon cinka i gvožđa zamenili mesta (ZFO-IS), kao i kada je u takvoj strukturi jedan jon itrijuma zamenio jon gvožđa (1Y@Fe-ZFO-IS).



Slika 5.16. Zonska struktura i gustina stanja za sisteme ZFO-IS i 1Y@Fe-ZFO-IS

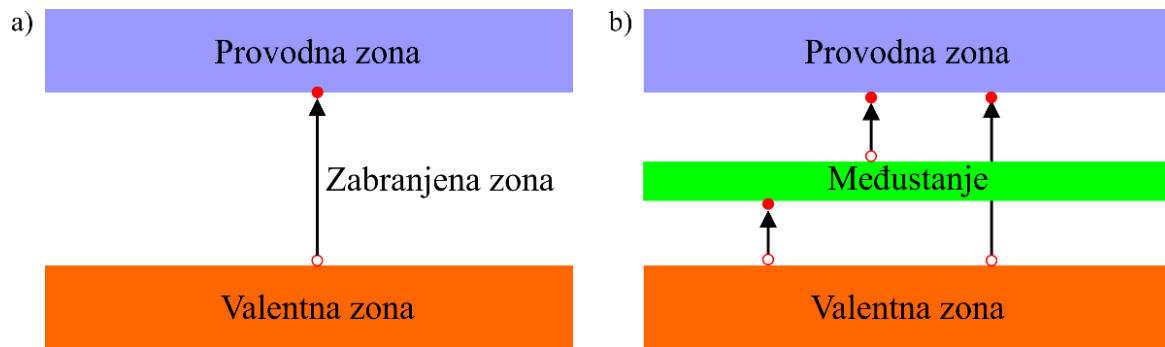
DFT proračuni u slučaju sistema ZFO-IS i 1Y@Fe-ZFO-IS ukazuju na značajno suženje širine zabranjene zone u odnosu na nemodifikovani ZFO. Naime, u pomenutim slučajevima širine zabranjene zone iznose 0,870 eV i 0,850 eV, respektivno. Sa aspekta praktične primene, ovo su važne činjenice, posebno u oblasti fotokatalitičke razgradnje, gde je mogućnost kontrolisanja širine zabranjene zone imperativ.

U kontekstu zonske strukture, najzanimljiviji rezultati su dobijeni u slučaju ZFO-IS strukture modifikovane sa jednim jonom itrijuma na mestu cinka (1Y@Zn-ZFO-IS), i u slučaju ZFO-IS strukture modifikovane sa dva jona itrijuma, na mestima jona gvožđa koji pripadaju različitim magnetnim podreškama (2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO-IS). U ova dva navedena slučaja, čije su zonske strukture i gustine stanja prikazane na Slici 5.17, kao posledica dopiranja itrijumom dolazi do pojave izolovanog međustanja.



Slika 5.17. Zonska struktura i gustina stanja za 1Y@Zn-ZFO-IS i 2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO-IS sisteme

Pojava izolovanih međustanja je izuzetno bitna sa aspekta praktične primene u oblasti solarnih ćelija, jer može da značajno da poboljša efikasnost konverzije solarne energije u električnu [55]. Naime, kod konvencionalnih solarnih ćelija elektroni iz valentne zone se direktno pobuđuju u provodnu zonu, zahvaljujući apsorpciji fotona odgovarajuće energije. Međutim, ukoliko se na izvestan način unutar zabranjene zone uvedu parcijalno popunjena stanja, onda i fotoni energije niže od širine zabranjene zone mogu učestvovati u popunjavanju provodne zone, kao što je to ilustrovano na Slici 5.18.



Slika 5.18. Popunjavanje provodne zone preko a) konvencionalnog mehanizma i b) međustanja

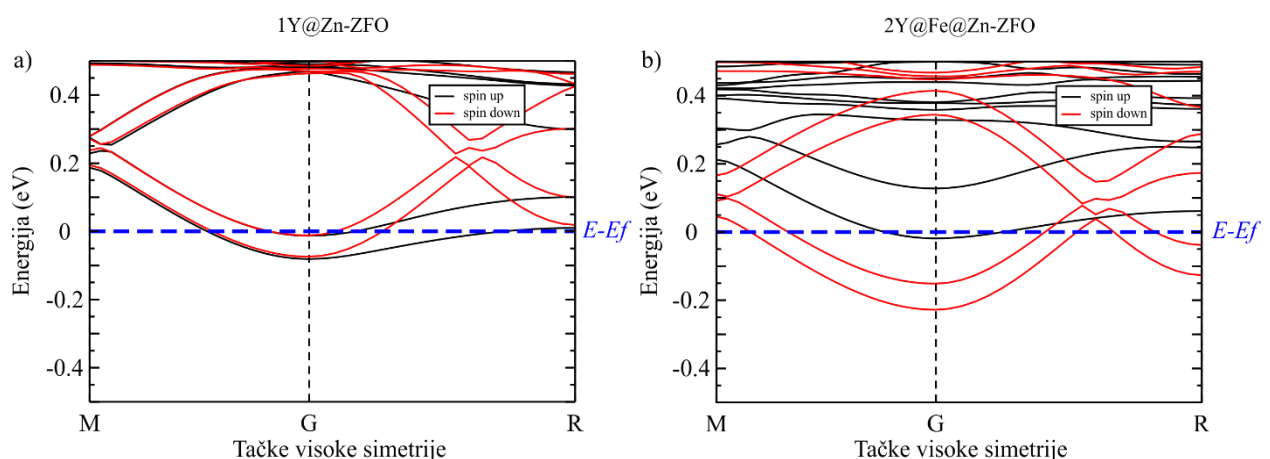
Konkretno, uvedeno međustanje može da se iskoristi kao dodatna stepenica ka popunjavanju provodne zone [56]. Bez postojanja međustanja, za pobuđivanje elektrona iz valentne u provodnu zonu neophodno je postojanje fotona čija je energija dovoljna za savladavanje zabranjene zone. Međutim, ukoliko se uvede međustanje(a), onda i fotoni niže energije mogu da učestvuju u tom procesu tako što pobude elektrone iz valentne zone do međustanja, a zatim i iz međustanja do provodne zone. Ilustracija prikazana na slici 14 takođe ukazuje na to da, zahvaljujući postojanju međustanja, proces pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu nije više jedno-fotonski (kao što je to ilustrovano na Slici 5.18a), nego postaje praktično tro-fotonski (Slika 5.18b). Dopiranje poluprovodnika se smatra jednim od glavnih mehanizama za uvođenje međustanja.

Rezultati u vezi zonske strukture prikazane na Slici 5.19 ukazuju na to da se izolovana međustanja u slučaju  $1Y@Zn-ZFO-IS$  i  $2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO-IS$  formiraju u blizini provodne zone. U slučaju  $1Y@Zn-ZFO-IS$  sistema formira se jedno, dok se u slučaju  $2Y@Fe(u)Fe(d)-ZFO-IS$  formiraju dva međustanja. Rezultati na odgovarajućim gustinama stanja ponovo ukazuju da je glavni doprinos jona itrijuma na energijama od oko 5 eV.

Eksperimentalni rezultati u vezi sa energijom aktivacije ukazuju na vrlo zanimljiv uticaj dopiranja jonima itrijuma materijala kao što je ZFO. Naime, energija aktivacije nemodifikovanog ZFO iznosi 1,120 eV, dok uvođenje najmanje količine itrijuma (sistem označen kao  $Y_{0,05}ZFO$ ) dovodi do snižavanja ovog parametra za skoro red veličine (0,164 eV). Dalje uvođenje itrijuma u sistem ZFO (sistem označen kao  $Y_{0,15}ZFO$ ) dovodi do malog povećanja energije aktivacije u odnosu na  $Y_{0,05}ZFO$ , tačnije na vrednost u iznosu od 0,223 eV. Sa druge strane, dodatno uvođenje itrijuma u sistem ZFO (sistem označen kao  $Y_{0,30}ZFO$ ) smanjuje energiju aktivacije na vrednost nižu čak i od sistema  $Y_{0,05}ZFO$ , konkretno na vrednost u iznosu od 0,119 eV. Prethodno predstavljeni rezultati iz ovog istraživanja [57] ukazuju na to da joni itrijuma uglavnom zauzimaju mesta jona cinka. DFT proračuni ukazuju da je kada se

joni itrijuma psotave na mesta jona gvožđa, dolazi do modifikacije širine zabranjene zone u intervalu od svega 10%. Sa druge strane, kada su joni itrijuma smešteni na mesta cinka, DFT proračuni ukazuju na formiranje n-tipa poluprovodnika, kod kojeg se elektroni iz valentne zone znatno lakše pobuđuju u provodnu zonu. Ovo je eksperimentalno utvrđeno preko velikog smanjenja energije aktivacije kao posledica dopiranja itrijumom. Međutim, eksperimentalni rezultati takođe ukazuju na to i da je trend promene energije aktivacije neravnomeran. Naime, za uvođenje najmanje količine itrijuma dolazi do velikog smanjenja energije aktivacije, ali dalje uvođenje itrijuma malo povećava energiju aktivacije, da bi još dodatno uvođenje itrijuma u sistem ZFO dodatno smanjilo energiju aktivacije. Ovaj zanimljivi rezultat se takođe može objasniti preko rezultata DFT proračuna.

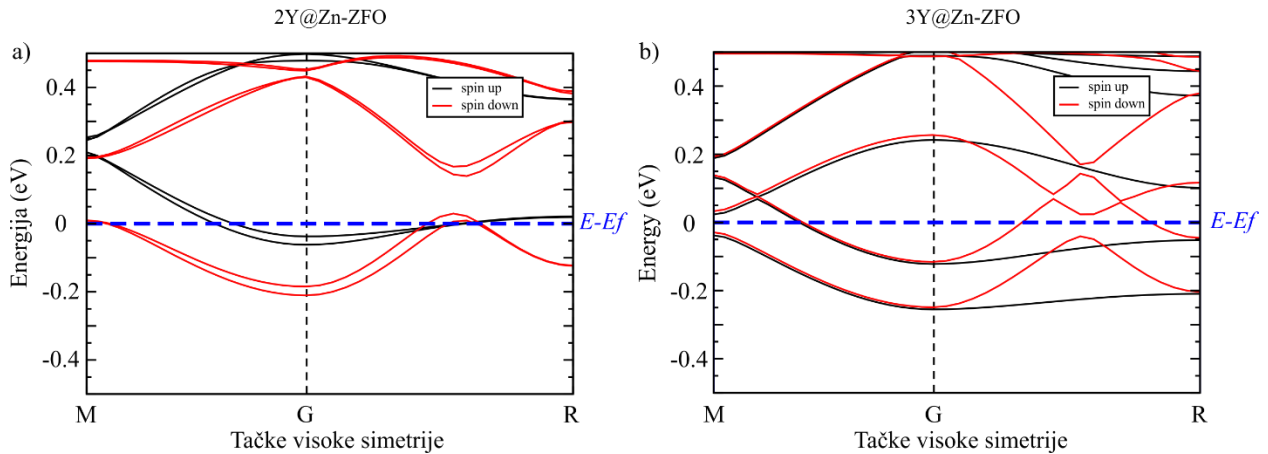
Naime, DFT rezultati za sistem sa samo jednim uvedenim jonom itrijuma na mesto jona gvožđa ukazuju na malo smanjenje širine zabranjene zone, dok dalje uvođenje itrijuma na mesta jona gvožđa dovodi do povećanja širine zabranjene zone. Eksperimentalni rezultati iz rada [57] ukazuju i na to da izvesna količina itrijuma zauzima i mesta jona gvožđa, pa se dolazi do zaključka da je neravnomerni trend promene energije aktivacije rezultat kombinovanog dopiranja itrijumom na mesta jona gvožđa i cinka, naravno, u korist cinka, jer dolazi do smanjenja energije aktivacije. Do ovakvog zaključka se može doći i takođe na osnovu detaljne analize zonske strukture u slučajevima  $Y@Zn-ZFO$  i  $2Y@Zn@Fe-ZFO$  sistema, koje su na Slikama 5.19 i 5.20 uveličane oko tačke  $G$ , radi preglednosti.



Slika 5.19. Zonske strukture  $Y@Zn-ZFO$  i  $2Y@Zn@Fe-ZFO$  sistema, uveličane oko  $G$  tačke

Iako su tri stanja (tri trake) na slici 5.19b (sistem  $2Y@Zn@Fe-ZFO$ ) bliži valentnoj zoni u poređenju sa sistemom  $Y@Zn-ZFO$ , vidi se da je u potonjem slučaju veći broj stanja (ukupno 4) prešao ispod Fermijeveg nivoa. Nešto manja broj stanja ispod Fermijeveg nivoa u slučaju

kombinovanog dopiranja na mestima jona cinka i gvožđa može biti objašnjenje za nešto višu energiju aktivacije. Slična analiza se može sprovesti i za  $2Y@Zn-ZFO$  i  $3Y@Zn-ZFO$ , čije su zonske strukture uvećane oko tačke  $G$  prikazane na Slici 5.20.



Slika 5.20. Zonske strukture  $2Y@Zn-ZFO$  i  $3Y@Zn-ZFO$  sistema, uvećane oko  $G$  tačke

U kontekstu provodljivosti, efekti dopiranja itrijumom na mesta jona cinka su još jasniji nakon analize rezultata prikazanih na Slici 5.20. Konkretno, na Slici 5.20a i 5.20b se vidi da u oba slučaja postoje četiri trake koje prelaze Fermijev nivo, međutim u slučaju sistema sa tri jona itrijuma, te četiri trake u tački  $G$  su ipak malo bliže valentnoj zoni, a takođe su i doprinosi različitih spinova manje razdvojeni. Ovo ukazuje na bolja provodna svojstva i moglo bi da objasni zašto je eksperimentalnim putem za sistem  $Y_{0,30}ZFO$  utvrđena još niža energija aktivacije.

## 5. Zaključak

Predmet istraživanja ovog rada su električne osobine uzoraka itrijumom dopiranih nikl i cink feritnih nano prahova sastava:



kao i:



koji su dobijeni metodom koprecipitacije, odnosno sintezom iz tečne faze, a zatim kalcinirani na 500 °C i 750 °C.

Analizom x-zracima je potvrđen nanostrukturni karakter ovih materijala,  $Fd3m$  prostorna grupa kubne simetrije, a proračun je dao veličinu kristalita od 4 nm kod nekalciniranih, i od 5 nm do 20 nm kod kalciniranih uzoraka.

Kako su uočeni svih 5 modova Ramana predviđenih teorijom grupa za spinele (kao i nekoliko modova preko 600  $\text{cm}^{-1}$ ), može se smatrati da je Ramanskom spektroskopijom proučavanih uzoraka potvrđena spinelna struktura. Uočeno je svih pet aktivnih modova Ramana koje Teorija grupa predviđa za spinelnu strukturu.

Blagi asimetrični oblik modova upućuje na okupiranost oktaedarskih pozicija jonima različitih metala.

Zaključuje se da itrijumom dopirani nikl-feriti imaju mešovitu do inverznu spinelnu strukturu u nanometarskom domenu.



Ispitivanje uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom potvrđene su njihove nanočestične osobine, a izmerene dimenzije čestica uglavnom sfernog oblika se slažu sa veličinama kristalita izračunatim iz rezultata difrakcije rendgenskih zraka.

Merenjem dielektričnih veličina (dielektrične konstante, provodljivosti i tangensa gubitaka) došlo se do sledećih rezultata:

- Rastom frekvencije provodljivost ovih materijala raste, a dielektrična konstanta opada, što je interpretirano dvoslojnom strukturom materijala u Kopsovom modelu. Provodni sloj predstavljaju sama nanozrna, a neprovodni granice zrna. Zrna imaju male vrednosti dielektrične propustljivosti i dominantnu ulogu pri visokim frekvencijama, dok je kod granica zrna situacija obrnuta.
- Frekventno-temperaturna zavisnost provodljivosti, determinisana preskočnim mehanizmom, se može opisati zakonom  $\sigma_{ac} = A(T) \cdot \omega^{n(T)}$ , gde je eksponent  $n$  mera odstupanja od idealnog Debajevog tipa relaksacionog procesa. Na osnovu izračunatih vrednosti parametra  $n$  uzoraka (od 0.307 do 0.853) može se zaključiti da se radi o međuslojnoj polarizaciji.
- Frekventna zavisnost tangensa gubitaka je za najniže frekvencije opadajuća funkcija, iznad 100 Hz je rastuća, da bi maksimalne vrednosti postigla na frekvencijama od 1 kHz do 10 kHz. Porast temperature pomera položaj maksimuma ka nižim frekvencijama, jer na visokim temperaturama termičko kretanje igra značajniju ulogu, te se maksimumi pojavljuju pri nižim frekvencijama što takođe odgovara međuslojnoj polarizaciji.
- Rast temperature iznad 230 °C uzrokuje porast broja nosilaca naelektrisanja i izraženiju međuslojnu polarizaciju, a time se povećava i dielektrična propustljivost. Rastuća temperaturna zavisnost provodljivosti objašnjava se izraženijom driftovskom pokretljivošću elektrona u skladu sa preskočnim modelom, a povećanje temperature olakšava izmenu elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona na oktaedarskim mestima.
- Uvek prisutne nečistoće na granicama zrna uzrokuju rast provodljivosti pri nižim temperaturama. Provodljivost na temperaturama nižim od 350 K uglavnom potiče od granice zrna, dok zrna imaju dominantnu ulogu na visokim temperaturama, što je u saglasnosti sa Kopsovom teorijom.
- Kompjuterski proračuni pomoću DFT metode su pokazali dobro slaganje računarske simulacije inkorporacije itrijumovih atoma u nikl feritne materijale. Rastojanja različito naelektrisanih jona gvožđa su se smanjila što je podstaklo preskočni mehanizam i povećalo provodnost uprkos činjenici da je prisustvo Y umesto Fe jona na oktaedarskim pozicijama smanjilo broj  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  parova. Takođe, računate energije aktivacije su se blago smanjile, što je u saglasnosti sa detektovanim povećanjem provodljivosti.

- Pokazano je da dopiranje itrijuma na mesta atoma cinka dovelo do značajnijeg povećanja zapremine elementarne ćelije, nego kada je itrijum uveden na pozicije gvožđa. Zamenom dva Fe jona u elementarnoj ćeliji jonima Y energija aktivacije se smanjuje, da bi porasla nakon dodavanja i trećeg itrijumovog jona. Kada se itrijum nađe na pozicijama jona cinka umesto pozicijama jona gvožđa, materijal poprima karakteristike poluprovodnika n-tipa.

## 6. Literatura

1. Leslie-Pelecky, D.L.; Rieke, R.D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater.* 1996.
2. Qiu, X.; Zhou, X.; Hu, D.; Du, J.; Gao, F.; Zhang, Z.; Luo, H. Determination of magneto-optical constant of Fe films with weak measurements. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 131111, doi:10.1063/1.4897195.
3. George, M.; Nair, S.S.; John, A.M.; Joy, P.A.; Anantharaman, M.R. Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> fine particles. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2006**, *39*, 900–910, doi:10.1088/0022-3727/39/5/002.
4. Ahmed, M.A.; El Hiti, M.A.; El Nimr, M.K.; Amer, M.A. The ac electrical conductivity for Co-substituted SbNi ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *152*, 391–395, doi:10.1016/0304-8853(95)00479-3.
5. Kambale, R.C.; Adhate, N.R.; Chougule, B.K.; Kolekar, Y.D. Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni–Zn ferrites synthesized by citrate–nitrate combustion method. *J. Alloys Compd.* **2010**, *491*, 372–377, doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.187.
6. Poddar, P.; Wilson, J.L.; Srikanth, H.; Morrison, S.A.; Carpenter, E.E. Magnetic properties of conducting polymer doped with manganese–zinc ferrite nanoparticles. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S570–S574, doi:10.1088/0957-4484/15/10/013.
7. Sattar, A.A.; Rahman, S.A. Dielectric Properties of Rare Earth Substituted Cu–Zn Ferrites. *Phys. status solidi* **2003**, *200*, 415–422, doi:10.1002/pssa.200306663.
8. Shenoy, S.D.; Joy, P.A.; Anantharaman, M.R. Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *269*, 217–226, doi:10.1016/S0304-8853(03)00596-1.
9. Cvejić, Ž.; Rakić, S.; Jankov, S.; Skuban, S.; Kapor, A. Dielectric properties and conductivity of zinc ferrite and zinc ferrite doped with yttrium. *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 241–245, doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.133.
10. Ognjanovic, S.M.; Tokic, I.; Cvejic, Z.; Rakic, S.; Srdic, V. V. Structural and dielectric properties of yttrium substituted nickel ferrites. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 259–264, doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.078.
11. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1999**, *32*, R57–R70, doi:10.1088/0022-3727/32/14/201.
12. Srdić, V. V. *Procesiranje novih keramičkih materijala. Tehnološki fakultet, 2004.*
13. Thang, P.D.; Rijnders, G.; Blank, D.H.A. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *295*, 251–256, doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.011.
14. Jankov, S. Električne osobine cink-ferita dopiranog itrijumom, Novi Sad (2011).
15. Ž. Cvejić Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa (doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet 2008).
16. Cvejić, Ž.; Rakić, S.; Jankov, S.; Skuban, S.; Kapor, A. Dielectric properties of nanosized ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Process. Appl. Ceram.* **2008**, *2*, 53–56.
17. Kittel, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 965–971, doi:10.1103/PhysRev.70.965.

18. Romčević, N.; Kostić, R.; Romčević, M.; Hadžić, B.; Kuryliszyn-Kudelska, I.; Dobrowolski, W.; Narkiewicz, U.; Sibera, D. Raman scattering from ZnO(Fe) nanopar tides. *Acta Phys. Pol. A* **2008**, *114*, 1323–1328, doi:10.12693/APhysPolA.114.1323.
19. Milanovic, M. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTIČNIH PRAHOVA NA BAZI CINK-FERITA. **2010**.
20. Riđički, B. Električne osobine ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopiranog itrijumom, Novi Sad (2007).
21. Popović, J.T. Strukturne osobine nikel – ferita dopiranog itrijumom, Master rad, Novi Sad, 2020.
22. Sousa, M.H.; Tourinho, F.A.; Rubim, J.C. Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of MIIFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 185–191, doi:10.1002/(SICI)1097-4555(200003)31:3<185::AID-JRS511>3.0.CO;2-B.
23. Privatna prepiska sa Dr. Atanassios Kontos.
24. Cvejić, Durđić, E.; Ivković Ivandekić, G.; Bajac, B.; Postolache, P.; Mitoseriu, L.; Srdić, V. V.; Rakić, S. The effect of annealing on microstructure and cation distribution of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 1231–1238, doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.238.
25. C. Kittel, ch. 13th in Introduction to Solid State Physics 7th edition John Wiley and Sons New York (1996).
26. C. Wagner, Zs. Phys. Chem. 22 181 (1993); 23 199 (1993); 24 59 (1934); 32,439 (1936).
27. J. H. De Boer, E. J. W. Verwey., Proc. Phys. Soc. 49 59 (1937).
28. E. J. W. Verwey, P. W. Hajman, F. C. Romeijn, G. W. van Oosterhout, Philips Res. Rep. 5 173, (1950).
29. E. J. W. Verwey, *Semiconducting materials*, Butterworth Scientific Publication London 151 (1951).
30. D. Adler, Rev. Mod. Phys. 40 714 (1968).
31. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
32. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192, doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
33. Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Nardelli, M.B.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 465901.
34. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. matter* **2009**, *21*, 395502.
35. Smidstrup, S.; Stradi, D.; Wellendorff, J.; Khomyakov, P.A.; Vej-Hansen, U.G.; Lee, M.-E.; Ghosh, T.; Jónsson, E.; Jónsson, H.; Stokbro, K. First-principles Green’s-function method for surface calculations: A pseudopotential localized basis set approach. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 195309.
36. Schlipf, M.; Gygi, F. Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials. *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *196*, 36–44.
37. Van Setten, M.J.; Giantomassi, M.; Bousquet, E.; Verstraete, M.J.; Hamann, D.R.; Gonze, X.; Rignanese, G.-M. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Comput. Phys. Commun.* **2018**, *226*, 39–54.
38. Schneider, J.; Hamaekers, J.; Chill, S.T.; Smidstrup, S.; Bulin, J.; Thesen, R.; Blom, A.;

- Stokbro, K. ATK-ForceField: a new generation molecular dynamics software package. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *25*, 85007.
39. Stradi, D.; Jelver, L.; Smidstrup, S.; Stokbro, K. Method for determining optimal supercell representation of interfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 185901.
  40. Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Stokbro, K.; Jónsson, H. Improved initial guess for minimum energy path calculations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214106.
  41. Perron, H.; Mellier, T.; Domain, C.; Roques, J.; Simoni, E.; Drot, R.; Catalette, H. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a periodic density functional theory approach. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 346219, doi:10.1088/0953-8984/19/34/346219.
  42. Szotek, Z.; Temmerman, W.M.; Ködderitzsch, D.; Svane, A.; Petit, L.; Winter, H. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 174431.
  43. Ognjanovic, S.M.; Tokic, I.; Cvejic, Z.; Rakic, S.; Srdic, V. V Structural and dielectric properties of yttrium substituted nickel ferrites. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 259–264.
  44. Ishaque, M.; Islam, M.U.; Khan, M.A.; Rahman, I.Z.; Genson, A.; Hampshire, S. Structural, electrical and dielectric properties of yttrium substituted nickel ferrites. *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 1532–1540.
  45. Kumar, K.V.; Reddy, A.C.S.; Ravinder, D. High-frequency dielectric behaviour of erbium substituted Ni–Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *263*, 121–126, doi:https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01544-5.
  46. Ravinder, D.; Vijaya Kumar, K.; Balaya, P. High-frequency dielectric behaviour of gadolinium substituted Ni–Zn ferrites. *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 210–214, doi:https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00305-0.
  47. Meinert, M.; Reiss, G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 115503, doi:10.1088/0953-8984/26/11/115503.
  48. Anisimov, V.I.; Zaanen, J.; Andersen, O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 943–954, doi:10.1103/PhysRevB.44.943.
  49. Dudarev, S.L.; Botton, G.A.; Savrasov, S.Y.; Humphreys, C.J.; Sutton, A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505–1509, doi:10.1103/PhysRevB.57.1505.
  50. Fritsch, D.; Ederer, C. Epitaxial strain effects in the spinel ferrites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  from first principles. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 104117, doi:10.1103/PhysRevB.82.104117.
  51. Quintero, J.J.M.; Rodríguez, K.L.S.; Torres, C.E.R.; Errico, L.A. Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.* **2019**, *775*, 1117–1128.
  52. Melo Quintero, J.J.; Rodríguez Torres, C.E.; Errico, L.A. Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.* **2018**, *741*, 746–755, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.217.
  53. Li, F.S.; Wang, L.; Wang, J.B.; Zhou, Q.G.; Zhou, X.Z.; Kunkel, H.P.; Williams, G. Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *268*, 332–339, doi:https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00544-4.
  54. Goodarz Naseri, M.; Saion, E.B.; Kamali, A. An overview on nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by a thermal treatment method. *ISRN*

- Nanotechnol.* **2012**, 2012.
55. Luque, A.; Martí, A. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 5014–5017, doi:10.1103/PhysRevLett.78.5014.
  56. Luque, A.; Martí, A.; Stanley, C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 146–152, doi:10.1038/nphoton.2012.1.
  57. Cvejić, Ž.; Rakić, S.; Jankov, S.; Skuban, S.; Kapor, A. Dielectric properties and conductivity of zinc ferrite and zinc ferrite doped with yttrium. *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 241–245, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.133.

## **PRILOG: Spisak radova koji su do sada proistekli iz teme disertacije**

1. **S. Jankov**, S. Armaković, E. Tóth, V. Srdic, Z. Cvejic, S. Skuban: „Electronic structure of yttrium-doped zinc ferrite – Insights from experiment and theory“, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 842, 2020, p. 155704
2. **S. Jankov**, S. Armaković, E. Toth, S. Skuban, V. Srdić, Ž. Cvejić: „Understanding how yttrium doping influences the properties of nickel ferrite – Combined experimental and computational study“, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 16, 2019, p. 20290-20296
3. **S. Jankov**, E.Djurđić, S. Skuban, V. Srdić, Ž. Cvejić: „Electrical transport modeling in nano crystalline nickel ferrites“, *AIP Conference Proceedings*, Volume 2075, Issue 1, 2019
4. Ž. Cvejić, S. Rapajić, S. Rakić, **S. Jankov**, S. Skuban, V. Srdić: „Conductivity and dielectric behaviour of indium substituted zinc ferrites prepared by coprecipitation method“, *Physica Scripta*, Volume 90, Number 9, 2015 p. 90

## **Biografija**

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



Novi Sad, 28. jun, 2021.

Stevan Jankov



Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

### План третмана података

<b>Назив пројекта/истраживања</b>
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ТЕОРИЈСКО МОДЕЛОВАЊЕ ЕЛЕКТРИЧНИХ ОСОБИНА НИКЛ- И ЦИНК- ФЕРИТА ДОПИРАНИХ ИТРИЈУМОМ
<b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман физику б) в)
<b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>
Докторске студије (доктор наука – физика), докторска дисертација
<b>1. Опис података</b>
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Докторска дисертација _</p> <p>Квантно-механички прорачуни на бази ДФТ приступа доприносе разумевању структурних, матнетних и проводних својстава испитиваних материјала. Геометријска оптимизација на бази ДФТ прорачуна указује на утицај атома итријума на структуру. На основу ДФТ прорачуна, процењена је ширина забрањене зоне, као једног од најбитнијих параметара када се ради о карактеризацији и практичној примени материјала. Електричне особине су праћене са променом састава за дати температурни и фреквентни опсег. Квалитативно објашњење вредности релеватних електричних величина: диелектрична константа, проводљивост и фактор губитака је очекивано у корелацији са теоријским прорачунима, као и са структуром/микроструктуром и хемијским саставом наночестичних прахова.</p>

1.2 Врсте података

**а) квантитативни**

**б) квалитативни**

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту \_\_\_\_\_

г) административни подаци: навести врсту \_\_\_\_\_

д) узорци ткива: навести врсту \_\_\_\_\_

ђ) **снимци, фотографије: навести врсту** \_\_\_\_\_ електронска  
микроскопија \_\_\_\_\_

е) **текст, навести врсту** \_\_ секундарни извори података (научни радови, студије,  
монографије,

књиге, докторске дисертације)

ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_

з) остало: описати \_\_\_\_\_ лабораторијска експериментална мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека \_\_\_\_\_

б) SPSS фајл, датотека \_\_\_\_\_

в) PDF фајл, датотека \_\_\_\_\_ .pdf \_\_\_\_\_

г) Текст фајл, датотека \_\_\_\_\_ .docx \_\_\_\_\_

д) JPG фајл, датотека \_\_\_\_\_ .jpg \_\_\_\_\_

е) Остало, датотека \_\_\_\_\_ .orj \_\_\_\_\_

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли \_\_два типа наноферита, сваки допиран са 5 различитих удела итријума, и за сваки узорак мерено три величине у зависности од две променљиве (фреквенција и температура)\_\_\_\_\_

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) \_\_велики број мерења\_\_\_\_\_

1.3.3. Поновљена мерења

**а) да**

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је \_\_\_\_најмање један дан\_\_\_\_\_

б) варијабле које се више пута мере односе се на \_\_\_\_све узорке\_\_\_\_\_

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као \_\_по датуму\_\_\_\_\_

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

**а) Да**

б) Не

*Ако је одговор не, образложити \_\_\_\_\_*

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

#### 2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) **експеримент**, навести тип \_\_\_\_\_ лабораторијски експерименти \_\_\_\_\_

б) корелационо истраживање, навести тип \_\_\_\_\_

ц) **анализа текста**, навести тип \_\_\_ научни радови, књиге, монографије, докторске дисертације

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

#### 2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

\_\_\_\_\_ дифрактометар, детектор за Раманску спектроскопију, електронски микроскоп, диелектрометар \_\_\_\_\_

### 2.2 Квалитет података и стандарди

#### 2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да **Не**

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

\_\_\_\_\_ Евалуацијом од стране менотра докторске дисертације, и статистичким прорачунима. \_\_\_\_\_

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

\_\_\_\_\_ Визуелном опсервацијом праћеном когнитивним процесима, поновљеним мерењима, статистичком обрадом података и поређењем са стручном литературом. \_\_\_\_\_

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у \_\_\_\_\_ Репозиторијум докторских дисертација Универзитета у

Новом Саду \_\_\_\_\_

3.1.2. URL адреса \_\_\_\_\_

<https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf> \_\_\_\_\_

3.1.3. DOI

\_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

\_\_\_\_\_

### 3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

\_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

\_\_\_\_\_

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

\_\_\_\_\_

### 3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? \_\_\_\_

Неограничено \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да **Не**

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да **Не**

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да **Не**

Образложити

\_\_\_\_\_

## 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

### 4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности

([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да **Не**

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да **Не**

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
  - b) Подаци су анонимизирани
  - ц) Остало, навести шта
- 
- 

## 5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) **јавно доступни**

b) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

---

---

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

---

---

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

\_\_\_\_\_ Ауторство \_\_\_\_\_

## 6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

\_\_\_\_\_ Стеван Јанков, stevan.jankov@df.uns.ac.rs \_\_\_\_\_

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

\_\_\_\_\_ Стеван Јанков, stevan.jankov@df.uns.ac.rs \_\_\_\_\_

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

\_\_\_\_\_ Стеван Јанков, stevan.jankov@df.uns.ac.rs \_\_\_\_\_