

Sintering and Phase Transition of the ZnTiO_3 Nano Powder Dilatometric Data Deconvolution

Nebojša Labus, Smilja Marković, Maria Vesna Nikolić, Milena Rosić, Srđan D. Matijašević

Abstract— Sintering and phase transition are often superimposed at dimensional change diagram recorded during heating. Phase transition kinetic is thus hard to deconvolute due to the superposition of the sintering and phase transition dimensional change phenomena.

Metastable perovskite phase ZnTiO_3 has transition to stable spinel Zn_2TiO_4 which occurs at 945°C with high kinetic rate. Nano powder with 40 nm particle diameter was pressed uniaxially at 200 MPa pressure without binder to form compact that will be consequently sintered. Dimensional change during heating was monitored using dilatometric thermo-mechanical analyzer TMA model SETSYS Evolution. Lever's rule was used to calculate amount of the emerging phase during phase transition.

The compacted specimens were treated on the non-isothermal schedule up to 1050°C . Sintering phenomenon of the ZnTiO_3 nanopowder compact was also recorded up to 900°C with isothermal holding of 25 minutes where phase transition was avoided due to lower temperature and isothermal holding. Second run heating of the obtained sintered specimens were recorded with the heating schedule of non-isothermal heating up to 1050°C .

Kinetic of the phase transition was obtained from dilatograms recorded during sintering and from bulk on the second run heating. Furthermore, phase transition kinetics was obtained by subsequent data subtraction of the sintering curves without phase transition from the dilatation sintering curves containing phase transition.

In such a manner complex kinetics of phenomena such as sintering, linear expansion and phase transition recorded as dimensional change during heating brings the recognition of their mutual interconnected relations. Also application of these mathematical operations on dilatometric data leads to the established procedure for the sintering and phase transition data treatment.

Index Terms—Sintering, Dilatometry, Phase transition

Nebojša Labus is with Institute of Technical Sciences of SASA since 2001, Belgrade, Serbia.: nebojsa.labus@itn.sanu.ac.rs, http://www.itn.sanu.ac.rs/nebojsalabus_eng.html. ORCID ID: 0000-0003-1557-0711, (<https://orcid.org/0000-0003-1557-0711>)

Smilja Marković, is with Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia, email: smilja.markovic@itn.sanu.ac.rs, ORCID ID: 0000-0002-9264-4406 (<https://orcid.org/0000-0002-9264-4406>)

Maria Vesna Nikolić: is with Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, email: mariavesna@imsi.rs, ORCID ID: 0000-0001-5035-0170 (<https://orcid.org/0000-0001-5035-0170>)

Milena Rosić is with Institute of Nuclear Sciences „Vinča“, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, email: mrosic@vin.bg.ac.rs, ORCID ID: 0000-0001-7093-187X, (<https://orcid.org/0000-0001-7093-187X>)

Srđan Matijašević is with Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials (ITNMS), Franchet d Esperey 86, 11000 Belgrade, Serbia, s.matijasevic@itnms.ac.rs

I. INTRODUCTION

In the following work phase transition represents change from ZnTiO_3 to Zn_2TiO_4 . Phase transition investigated here encounters following phases on phase diagram ZnO-TiO_2 : Zn_2TiO_4 (zinc orthotitanate) which has an inverse cubic spinel structure ($\text{Fd}\bar{3}m$) and it is stable from room temperature to its melting (liquid) temperature. ZnTiO_3 (zinc metatitanate) has a hexagonal ilmenite structure ($R\bar{3}$), a variant of the corundum structure where the cations are ordered into two non-equivalent oxygen sites. Zinc metatitanate is stable from room temperature to 945.8°C . $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ was first determined by Yamaguchi et al. [1] as a low temperature form of ZnTiO_3 having a defect cubic spinel structure with ordered cation vacancies leading to degradation of the space group symmetry from $\text{Fd}\bar{3}m$ to P4_332 .

Phase transition belongs to second order phase transition. Since it is changed from metastable to stable phase, it has very fast kinetic rate, comparing, for example, to anatase - rutile phase transition [2]. Phase transitions are observed usually with the means that are enabling record of the property that comes with the emerging phase. Here volume change caused by structure change is registered as linear dilatation in a function of rising temperature. This leads to a possibility of phase transition kinetics observation.

Sintering phenomenon represents densification of the powder compacted in desired form during heating. Sintering dimensional change can during heating encompass phase transition dilatation. Also specific influence of the nano powder during sintering is influencing phase transition kinetics. It is often compared to bulk polycrystalline kinetics of the same transition. This work intention is to use dilatometry as a tool for observing phase transition and sintering phenomena indicating their interdependent mutual relations.

II. METHOD

Experiment is set to record phase transition from ZnTiO_3 bulk specimen and ZnTiO_3 nano powder during sintering. ZnTiO_3 nanopowder, Aldrich [CAS 112036-43-0] was used. Two specimens are used for this purpose. Specimen 1 and specimen 2, respectively. Dilatometric thermo-mechanical analyzer TMA model SETSYS Evolution device was used. Specimens were compacted at 200 MPa uniaxially with both sided actions. Transmission electron microscopy of the nano powder ZnTiO_3 was performed on JEOL JEM 1400 plus microscope at 120kV and 150k enlargement.

Specimen 1 is heated to 1150°C non isothermally (1st run)

and phase transition during sintering is recorded using dilatometric oven. Without extracting it from dilatometric device specimen is heated again to 1150°C, using same temperature schedule. (2nd run).

Specimen 2 is heated non-isothermally to 900°C and then held 25 minutes at that temperature isothermally (1st run) and thus sintering of the ZnTiO₃ nanopowder is recorded. It is expected and confirmed that phase transition is absent. Same specimen 2, without extraction from the dilatometric device, is than heated again, but now to 1150°C non-isothermally with previously used thermal schedule (2nd run). Obtained curve contains phase transition of ZnTiO₃ to Zn₂TiO₄ recorded from bulk specimen. All diagrams have been recorded on three heating rates - 20, 10 and 5°C/min rate.

Stage of cooling is recorded as well with 20°C/min rate. It is important to note that during cooling no intensive dimensional change is present. This implies that phase transition is irreversible.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Nano dimensional powder sintering process assumes different mechanisms of mass transport compared to micro dimensional powder sintering. Transmission electron micrograph on Fig. 1 represents powders dimensional and morphology introspection. Powder particles are dimension bellow 40 nm, what is declared by the producer.

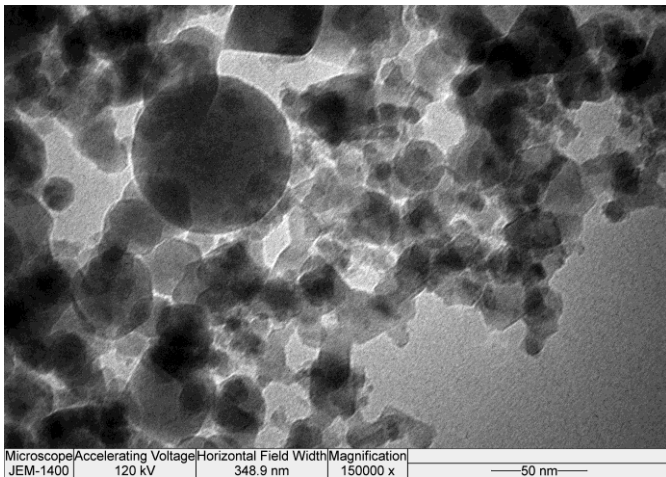


Fig. 1. TEM images of the nanopowder ZnTiO₃.

At Fig. 2 temperature experimental setup with whole interval dilatation curves and temperature programs are presented. Sintering phenomenon reaches 18% shrinkage while bulk specimen dimension change is represented with 3% shrinkage event. Phase transition record is marked with red square for bulk specimen and blue square for the powder sintering specimen.

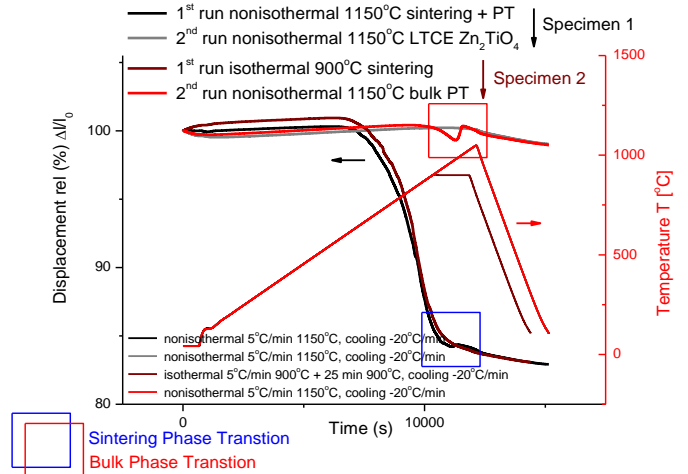


Fig. 2. Dilatometric curves and temperature programs for two specimens and four runs for the 20°C/min speed, containing phase transition dilatation for bulk and powder specimen. Experimental setup.

Metastable perovskite phase ZnTiO₃ reforms to stable spinel Zn₂TiO₄ at 950°C with high kinetic rate. The phase transition dimensional change diagram is consisted of sintering shrinkage and phase transition here on named as sintering. Obtained non-isothermally sintered specimens at were then second run treated with same schedule. Sintering phenomenon of the ZnTiO₃ nano-powder compact was also recorded up to 900°C with isothermal holding of 25 minutes. Here phase transition was avoided with lower temperature and isothermal holding. Second run heating, of isothermally obtained specimens at 900°C, was recorded with non-isothermal heating schedule to 1050°C. This has led to the dilatometric curve record of the ZnTiO₃ phase transition in polycrystalline bulk specimen, now recorded without sintering, here on named - bulk.

All before mentioned was recorded for three different heating rates - 5°C/min, 10°C/min and 20°C/min. It is presented all together and critical points are circled, red for the phase transition from bulk specimen, and blue circle for phase transition from powder during sintering Fig 3.

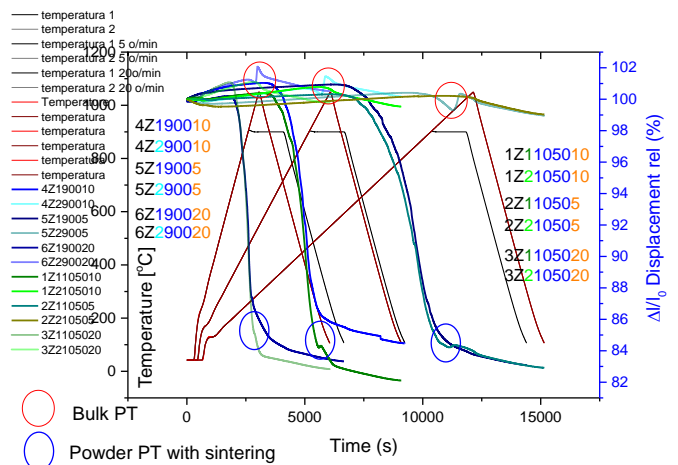


Fig. 3. Dilatometric curves, right axes and temperature programs left axes, heating rates 5, 10 and 20°C/min.

It is worth to emphasize that on the presented diagrams phase transition during sintering 20°C/min rate is not well distinguished, and also those final densities for 10°C/min and 20°C/min for non-isothermal sintering and isothermal are significantly different.

Extraction of the observed region with phase transition has been done in the 800°C to 1100°C, Fig. 4. Interval of the shrinkage curve heated isothermally is extracted as well. Heating rates 5, 10 and 20°C/min.

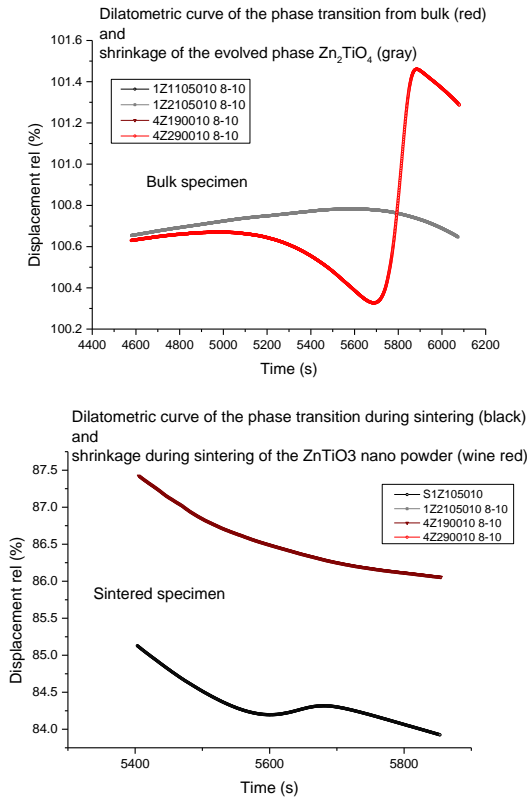


Fig 4. Dilatometric curves of phase transition $ZnTiO_3$ to Zn_2TiO_4 extracted phase transition interval a) observed in a bulk specimen (red), thermal expansion of the Zn_2TiO_4 phase (gray). b) Dilatometric curves of the phase transition and sintering (black), and sintering phenomenon without phase transition (wine red).

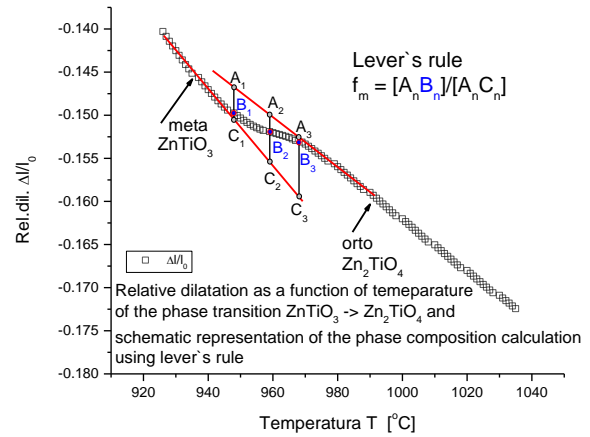


Fig 5. Relative dilatation as a function of temperature of the phase transition $ZnTiO_3 \rightarrow Zn_2TiO_4$ and schematic representation of the phase composition calculation using lever's rule

Lever law is used in a XRD determination of the solvus curves - solid solubility curve on a phase diagram. It assumes that phases are in equilibrium during phase transition at each temperature. It also supposes that weight fraction of the observed phase amount varies linearly with composition from 0 to 1 [3].

At the dilatogram diagram, linearity, even with the sintering curve included, represents linear thermal expansion of the starting phase and can be fitted with linear function. Intensive deflexion from linearity is caused by phase transition dilatation. When phase transition is finished new phase again reaches linearity. Dimensional difference is caused by phase interchange and it is proportional to phase composition during phase transition. So, the distances AB, AC have to be determined and their relation AB/AC suites phase composition during phase transition, $f=AB/AC$, Fig 5. It is obvious that three sets of data are formed by the series made for each experimental point. Linear C data set, linear A data set and experimental set of curve B. All data sets have to posses same number of points since the subtraction ought to be performed. A and C sets have to be constructed. B is experimental dilatation. Than A minus B values make one column of Y. Similarly, A minus C forms second Column of Y and finally ratio AB/AC , third. AB/AC column plot in a function of temperature or time, represents kinetic curve of the phase transition.

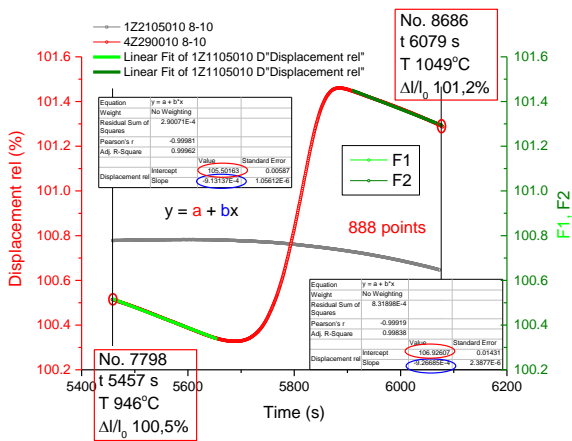


Fig 6. Linear fitting and interpolation of the inserted linear functions

At Fig. 6, phase transition curve was fitted in the linear regions before and after phase transition, light green and olive green portions of the red curve. Linear parameters of the line denoted as $y = ax + b$, where a is slope and b represents intercept. Number of points on the dilatometric curve in the observed interval is pointed out, it equals 888 points. Functions F1 and F2 are inserted to the graph with the interpolation of the linear functions points to the number of points that are resembling experimental dilatometric curve.

Procedure steps using Origin software after interval extraction consists of:

1. Detecting characteristic values of points and labeling them as starting and end point - No., t seconds, Temperature T , displacement shrinkage %
2. Determination of the number of points that interval consists of, here 888 points.
3. Determination of the interval that represents straight line on the beginning and end of the graph that you want to fit linear. Origin software - Data, -> Mark data range, or Data selector, markers left and right positioned on the graph by cursor, Enter.
4. Linear fit of the beginning, left part, of the red curve and of the end, right part - linear fit tool – Analysis, -> Fitting -> Linear fit. Determination $Y = a + bX$ relation from data sheet. Slope a and intercept b .
5. Adding a function graph F1 and F2 consisted of straight lines. The function insertion uses a and b parameters determined for left and right part of dilatometric curve, here light green and olive green parts. Graph -> Add Function Graph -> F2(x) = 3,31697-0,00254 * x where (example) 3,31697 is intercept b and 0,00254 is slope a parameter. -> Add. Number of points will be set to 100. Auto X range and Display curve – checked.-> Apply
6. Interpolation of the number of points on the F1 and F2 to experimental number, here 888. F1 select -> workbook -> Name of the data set image of F1, F1-C2 Enter. Graph of FuncCopy will be plot. Select function you want to Interpolate. Go to Workbook button. -> Workbook , C2-Y column Sheet 1, Analysis-> Mathematics -> Interpolate/Extrapolate -

> Open dialog -> Input C2 Y, method Linear, Number of points determined at 2 (888). Decheck Auto, X minimum enter the left minimal value determined at 1. here (5457 s), Decheck Auto, X maximum same procedure now X maximum here (8686 s), Output new sheet, -> Ok.

7. Organize workbook of the experimental data with interpolated values columns and subtract columns AB and AC, and AB/AC according to the levers rule. Plot the function AB/AC as a function of time or temperature that represents phase composition.

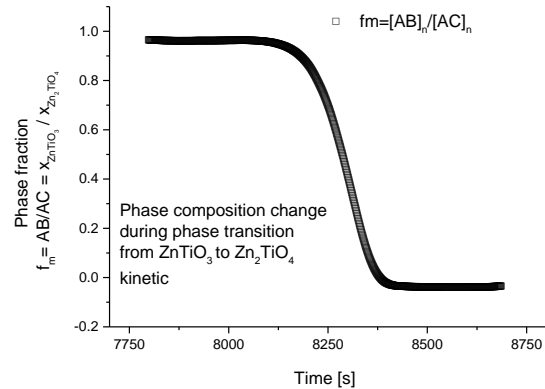


Fig 7. Dilatometric curve that represents phase composition change during phase transition from $ZnTiO_3$ to Zn_2TiO_4 .

Sigmoidal curve obtained by the described procedure is presented at Fig 7. It represents disappearing of starting phase $ZnTiO_3$ and appearance of the evolving phase Zn_2TiO_4 . This curve allows us to observe and, furthermore, even to discuss the kinetic of the phase transition.

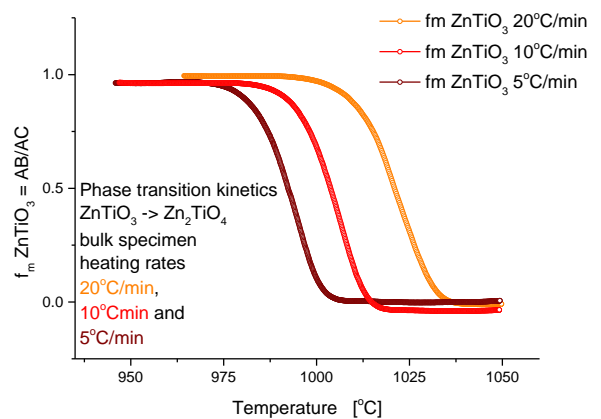


Fig 8. Phase transition kinetic from bulk specimen, three heating rates: 20°C/min 10°C/min and 5°C/min.

Phase transition from bulk specimen as a function of temperature, three heating rates, 20 10 and 5 °C/min, orange 20°C/min, red 10°C/min and wine 5°C/min represented at Fig. 8. Since the temperature is a linear function of the time, due to non isothermal heating schedule, temperature scale is used. Change of the phase composition represents phase transition

kinetic. Note that temperature of the curve center is the point with highest rate of phase transition. If the temperature of the phase transition observed, with higher heating rate, temperature of the phase transition is higher - 20°C/min 1021°C, 10°C/min 1004°C, 5°C/min 993°C. It is as well higher than expected 945°C for the phase diagram of ZnTiO₃ [4]. Nano-dimensions are introducing difference, as well as composition, since it is ZnTiO₃ pure.

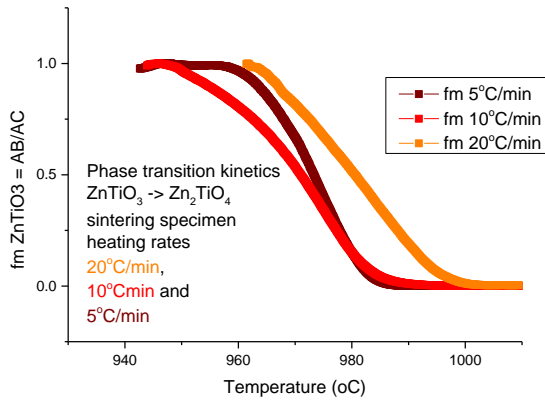


Fig 9. Phase transition kinetic from powder sintered specimen, three heating rates: 20 °C/min 10°C/min and 5°C/min.

It is obvious that curves at Fig. 9 for the phase transition kinetic for the sintered specimen do not resemble heating rate rise trend. Also, the shape is more irregular mutually for the different heating rates and also different regarding the bulk specimen curves.

Mathematical procedures enabling comparison of the data were necessary since data obtained by levers rule are different in their appearance due to physical phenomena they include. First, all values must be positive. Then, second, to compare them they must be in the zero to one values interval. Third, if the function is monotonically increasing than it should be converted to monotonically decreasing due to the convention that we observe disappearing phase.

Minimal value for the every set of data was determined by applying column statistic tool. Determined value is than added to all values in the column what has led to all values of the function are positive

$$1. \quad fm > 0$$

Maximal value for the every set of data was determined by applying column statistic tool. Determined maxima value is used to divide all values with, what has led to the norming boundary condition - all values are inside of [0,1] set

$$2. \quad fm \in [0,1]$$

Column values were finally inverted by subtracting them from 1. Parent phase disappearance shape is thus established. Function is presented as monotonically decreasing when this trend is absent due to final sintering stage influence.

$$3. \quad fm = 1 - [col]$$

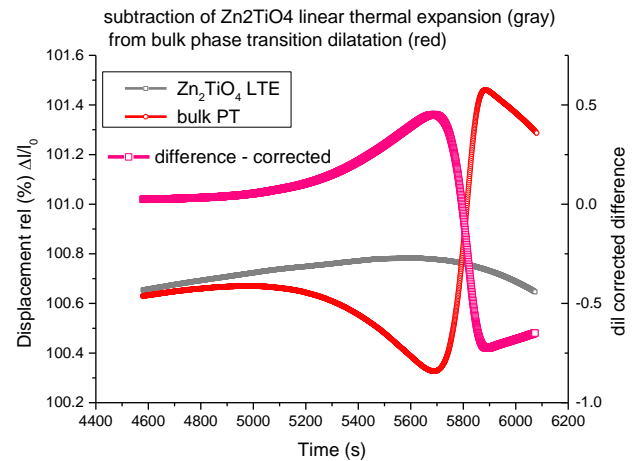


Fig 10. Correction by subtraction for the bulk specimen.

Dilatometric curves should be corrected mainly for the dilatation of the carrier system and pushing rod material enlargement. In the device with two samples, in the differential dilatometry, this procedure is done during the experiment. Here, we have decided to subtract linear dilatation of the Zn₂TiO₄ bulk sample, from phase transition recorded from bulk.

Specimen that was heated to 1050°C passed through phase transition Fig. 10, (red). Specimen was second time heated to the same temperature and this second curve represents linear thermal expansion of the evolved phase Zn₂TiO₄ (gray). This set of values will be subtracted from curve with phase transition obtained from bulk specimen (red). Pink curve represents difference – corrected curve (pink). Number of points that are going to be subtracted is often equal, and if it is not - interpolation to the number of points present in the experimental phase transition curve is performed.

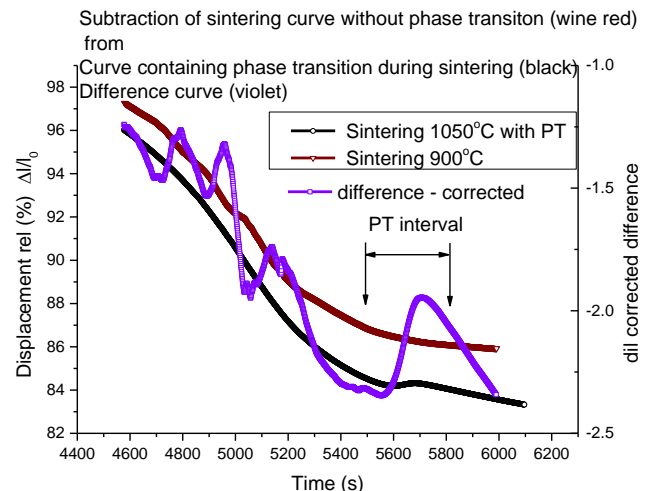


Fig 11. Correction by subtraction for the powder -sintered.

Correction by subtraction of sintering curve 900°C without phase transition (wine red) from sintering curve 1050°C that is containing phase transition during sintering (black) is performed, figure 11. Difference corrected curve is obtained (violet). Large interval was presented to show that difference

curve (violet) consists of irregularities, Fig. 11. Observed Phase Transition interval (PT interval) was extracted. The absence of stability for the resulting curve origins from sintering phenomenon when nano-powder is used. High shrinkage rates and overall large shrinkage is present due to rearrangement of highly agglomerated powder and also from intensive recrystallization and grain growth. It should be mentioned that sintering curve at 900°C was obtained by combination of non-isothermal and isothermal temperature program sequence. Yet, correction calculation was performed.

From the difference corrected curve, by the levers rule usage, the kinetic phase transition curves for bulk and sintering specimens are obtained, Fig. 12.

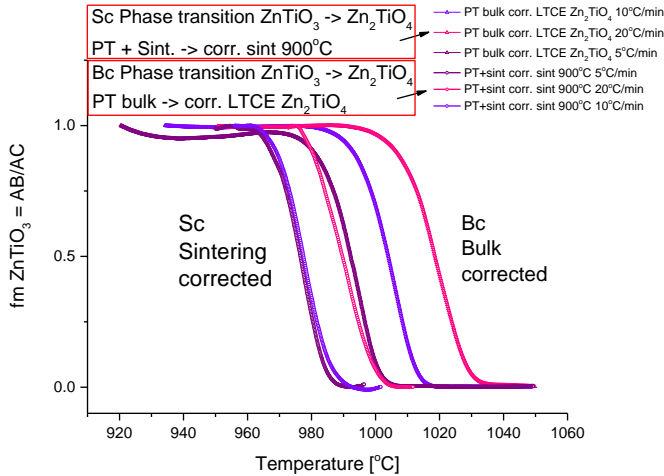


Fig 12. Phase transition kinetics comparison: Corrected curves for phase transition from Bulk and Sintered specimens.

At fig.12, obtained corrected curves for Bulk and Sintering are presented separately from experimental curves at fig. 9 and 10. Pink, violet and purple colors are subscribed to 20, 10 and 5°C/min heating rate, respectively. Sintering corrected curves does not follow heating rate sequence. This fact is expected since experimental curves are distributed in the same manner. Sintering corrected specimens' curves for heating rates 10°C/min and 5°C/min are close each other. Bulk corrected curves are well distributed following the rise of the heating rate parameter.

It is interesting to make a phase transition kinetics comparison: Bulk vs. Sintered and also Experimental vs. Corrected, Fig. 13. All curves are presented together. Good match of the bulk curves between experimental and corrected is visible. Sintered are showing deviations between experimental and corrected. Deviation is in the position of the curve, as well as in the shape. This implies great influence of sintering phenomenon on the phase transition, thermodynamically as well as kinetically. Temperature scale disproportion implies activation energy difference, while curve shape implies kinetic difference.

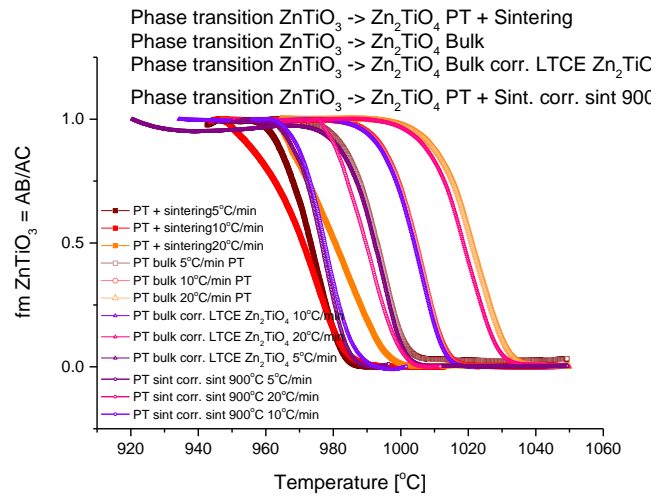


Fig 13. Phase transition kinetics comparison: Bulk and Sintered, Experimental vs. Corrected.

Although the previous comparison has led to some of the conclusions we have presented, quantitative comparison needs fitting function and overlapping measure determination of the constructed function with experimental curve. We have chosen Sigmoid shape - Boltzmann fitting function. Formula of the fitting function is given in the equation (1). Boltzmann fitting function has two constant values for the y = A1 and A2. Maximal rate represents X0, and ((A1+A2)/2), set of values. Shape of the curve, on the Fig. 14, gives good resemblance comparing to other offered functions in the Origin software package [6]. Although shape represents rise of the emerging phase, constants A1 and A2 enable as well diminishing shape. Fitting function resembles Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) expression for the model of the kinetics for the isothermal phase transformations [5]. Their phenomenological model is often used for crystallization process and solid phase transition kinetic description.

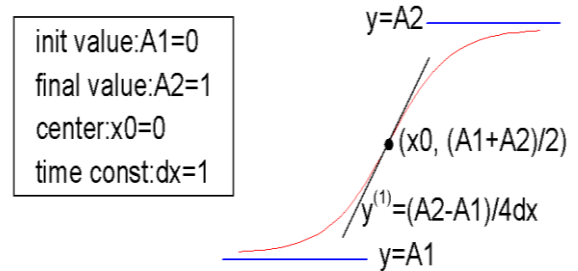


Fig 14. Sigmoid shape - Boltzmann fitting function for phase transition kinetic process.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (1)$$

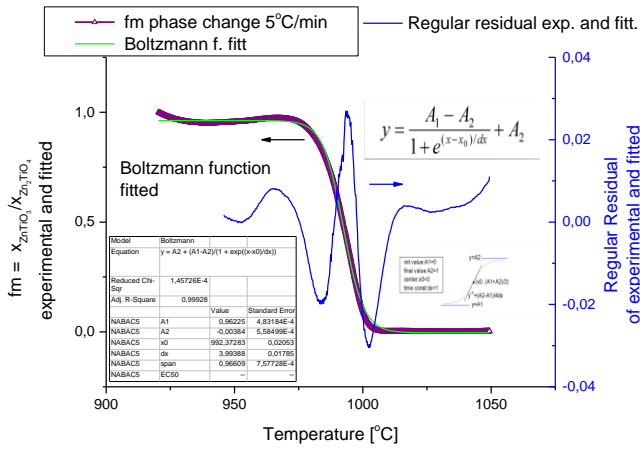


Fig 15. Phase transition curve, Boltzmann fitting function – Bulk, corrected, 5°C/min.

Example of the fitting function is presented on Fig 15. Fitting function (light green thin) for the experimental set of data (purple bold). Regular residual curve quantifies resemblance (blue, right axes). Table inserted represents fitting function parameters listed in a report data sheet of the fitting procedure. Residuals are the measure of discrepancy with the experimental curve and they also are listed in a report data sheet.

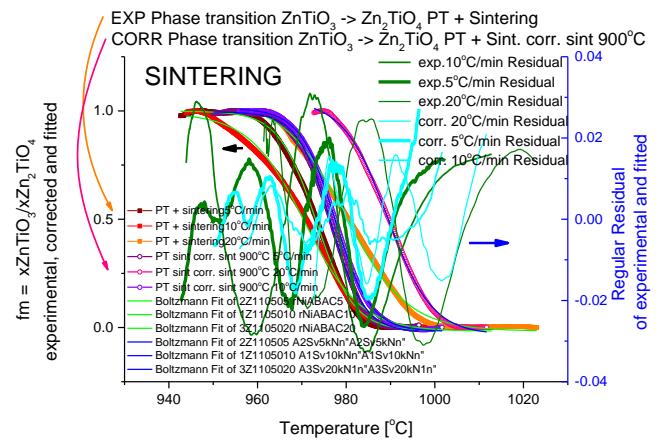


Fig 17. Sintering phase transition curve, 5, 10, 20°C/min, experimental and corrected, Boltzmann function fitted – Residuals

Same procedure of fitting for experimental and corrected curves with Boltzmann function is performed at sintering phase transition curve, Fig. 17, left axes. Residual functions for experimental (olive) and corrected (cyan) are showing intensive difference for the corrected and experimental, right axes. If the fitted functions are observed for experimental (green thin) and corrected (blue thin), it is obvious that shape of the curve that represents phase transition with correction is showing more resemblance with the sigmoid shape. Thus, the made correction is more reasonable.

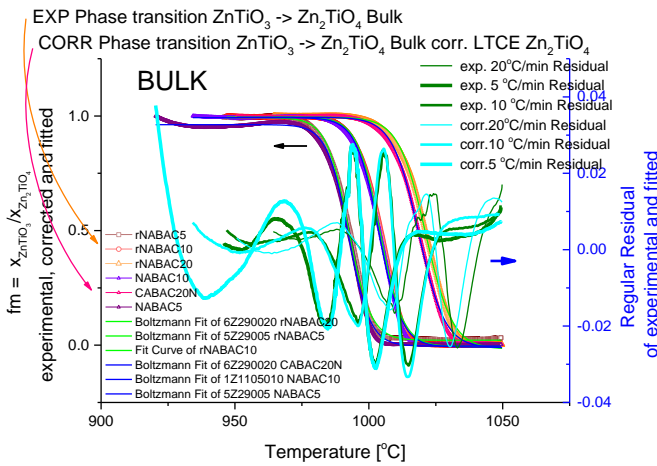


Fig 16. Bulk phase transition curve, 5, 10, 20°C/min, experimental and corrected, Boltzmann function fitted – Residuals

Curves presented at Fig. 16 of experimental and corrected curves are bold with symbols in the colors previously used. Fitted function is green thin line for experimental and blue thin line for corrected curves, all on left axes. It is visible that residuals (cyan and olive, thickness refers to a heating rate, right axe) for the experimental and corrected curves are mutually resembling, Fig. 16. This implies that corrected curves are following fitting equation just as good as experimental. Only 20°C /min are somewhat shifted. This can be subscribed to the fact that at larger heating rates stress - strain relation is not negligible.

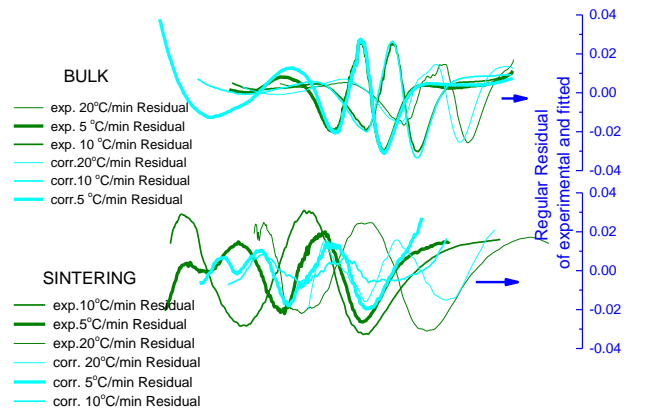


Fig 18. Fitting function Residuals comparison Boltzmann function fitted – Residuals, Sintering phase transition curve, 5, 10, 20°C/min, experimental and corrected, Bulk phase transition curve, 5, 10, 20°C/min, experimental and corrected.

Fitting function Residuals comparison experimental and corrected – Bulk and Sintered brings a reason that if we are comparing just residuals, Fig. 18, the conclusion drawn is that the sintering correction brings large misfit comparing to the bulk. The misfit is for the sintering residuals, as well for the different heating rates presented with different thickness of the line. Experimental curves misfit for the sintering residuals are significant (Sintering, olive, different thickness).

IV. CONCLUSION

Physical differentiation of the sintering shrinkage and Phase transition phenomena dilatation has been compared with mathematical data manipulation of the sintering curve and phase transition subtraction. It is found that data manipulation procedure does not give the reliable results.

Although a thorough procedure for the phase transition kinetic data achieving from the dilatometric data and fitting procedure with sigmoidal function has been established.

ACKNOWLEDGMENT

Funds for the realization of this work are provided by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, Agreement on realization and financing of scientific research work of the Institute of Technical Sciences of SASA in 2021 (Record number: 451-03-68/2022-14/200175) and for Maria Vesna Nikolić, University of Belgrade - Institute for Multidisciplinary Research (Record number: 451-03-68/2022-14/200053).

Special thanks to Prof. Vladimir B. Pavlović from the Faculty of Agriculture for the TEM microscopy.

REFERENCES

- [1] J. Osamu Yamaguchi, et al., Formation and Transformation of ZnTiO₃, J. Am. Ceram. SOC., 70 151 C-97-C-98 (1987), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05011.x>
- [2] M.V. Nikolic, N. Labus, M.M. Ristic, Densification rate and phase structure changes during sintering of zinc titanate ceramics, Ceramics International 35 (2009) 3217–3220, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.028>
- [3] B.D. Cullity, 2nd edition, ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. pp.377, 12-4 Determination of Solvus Curves (Disappearing Phase Method)..
- [4] J. Yang, J.H. Swisher, The phase stability of Zn₂Ti₃O₈, Mater. Char. 37 (1996) 153–159, [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(96\)00098-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(96)00098-8).
- [5] Fanfoni, M., Tomellini, M., The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review., Nouv. Cim. D 20, 1171–1182 (1998). <https://doi.org/10.1007/BF03185527>
- [6] Origin Pro 9.0.0 1991-2013 release OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

Study of the effect of microstructure and magnetic texture on major hysteresis loop phenomenology using OOMMF

Mehrija Hasičić, Aphrodite Ktena and Jasna Hivziefendic

Abstract— This paper presents a study of the effect of microstructure and magnetic texture on the hysteresis loop through quasi-static micromagnetic simulations using the open-source software OOMMF. Results show that microstructure and magnetic texture parameters can be used to control the coercivity. The anisotropy constant is the parameter mainly controlling the coercivity. The increase in the volume fraction of hard inclusions in a soft matrix typically leads to higher coercivity. In the case of randomly oriented inclusions, the calculated coercivity is lower than that for the homogeneous soft case which is explained through the prominent anisotropy energy density compared to the much weaker exchange energy density. The results will be used to correlate simulation parameters with magnetic parameters obtained from major hysteresis loop measurements.

Index Terms—micromagnetic calculation, microscopic modeling, energy minimization, magnetic properties, hysteresis loop, OOMMF

I. INTRODUCTION

MAGNETIC materials have played a significant part in the formation of modern civilization and continue to do so in the advancement of industrial and scientific development. Their applications range from the compass, which was the first known application, to power generation and transmission, electronic appliances, analogue and digital data storage, medical appliances such as magnetic resonance imaging (MRI), magnetic therapy, and drug delivery, sensors and actuators, scientific instruments, and so on [1].

Electrical steel, in particular, is a material that is widely used in construction, shipping and other modes of transportation, automobiles, electrical equipment and appliances, and other metallic products. Reducing waste and saving energy is a highly discussed and investigated topic. Increasing efficiency and lifecycle of the electrical machines would be beneficial for both topics.

Stresses are the result of both thermomechanical treatments during the manufacturing of the materials and fatigue during the lifetime of a steel structure. They are difficult to avoid however, they should be monitored and

treated if and when possible [2]. Increased stress levels are known to contribute to losses [3], [4].

The study of the effects contributing to losses as well as the effect of stress on the magnetization process is necessary for the optimization of magnetic materials used in the above applications. Several physical or phenomenological models of magnetization have been developed to assist in the design of new materials or contribute to the control of magnetization driven processes. These models can be grouped into phenomenological [5]–[8], microscopic [9]–[12], atomistic [13], [14] and multiscale [15]–[18].

The modeling of the magnetization process consists in determining the relationship between the magnetization state of a material and external stimuli, such as externally applied fields, mechanical loads, or heating. The major hysteresis loop $M(H)$ of a material, where M represents magnetization of the material and H is applied field, yields the macroscopic parameters typically used to classify a given material, such as the saturation magnetization, remanence, coercive field, energy product, for specific excitation conditions. Losses are also obtained from the major hysteresis loop measurement since they depend on the area of the loop. The $M(H)$ curve is the result of magnetization processes at the atomistic, domain and macroscopic level, which in turn depend on the underlying microstructure. Changes in temperature, frequency of the applied field or stress levels affect the $M(H)$ characteristic. The modeling of stress dependent magnetization processes is a challenging task due to the highly nonlinear dependence of the magnetization on external stimuli which is further complicated by the magneto-elastic coupling.

The stress-strain characteristic for any given material consists of an elastic region, where the stress is proportional to the strain and the proportionality constant is the Young's modulus, and a plastic region. The microstructure in plastically deformed materials consists of finer grains, hence longer grain boundaries acting as pinning centers, anisotropy dispersion, and magnetically hardened regions which considerably affect the magnetization response.

The long-term goal of our work is to develop a modeling approach that links stress-induced microstructural changes to the macroscopic parameters obtained from hysteresis loop or magnetic Barkhausen noise measurements [4], [12]. Towards this goal, in this paper, we report on the quasi-static micromagnetic modeling of the effect of microstructure on the major hysteresis loop phenomenology using the open source OOMMF software to minimize the free energy equation of material [12], [19].

The proposed methodology is presented in the following section which is followed by simulation results and their

¹Mehrija Hasičić is with the Faculty of Engineering and Natural Sciences, International Burch University, Francuske revolucije bb, 71000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina (e-mail: mehrija.hasicic@ibu.edu.ba), (<https://orcid.org/0000-0002-4679-3611>)

Aphrodite Ktena is with the Energy Systems Laboratory, National and Kapodistrian University of Athens, Evia, 34400, Greece (e-mail: apktena@uoa.gr), (<https://orcid.org/0000-0003-1350-2408>).

Jasna Hivziefendic is with the Faculty of Engineering and Natural Sciences, International Burch University, Francuske revolucije bb, 71000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina (e-mail: jasna.hivziefendic@ibu.edu.ba), (<https://orcid.org/0000-0002-0461-171X>)

discussion. The last section summarizes the main conclusions and presents the roadmap of our future work.

II. METHODOLOGY

In micromagnetic modeling, the minimization of the energy equation reflects the balance between long range and short-range interactions and their interplay with external stimuli, such as a magnetic field. Short range interactions have a localized effect and are determined by the competition between the exchange and anisotropy energy terms which reflect the effect of the chemical composition and the crystalline structure of the material. The long-range interactions are represented by the magnetostatic energy term which summarizes the magnetic fields experienced by a given elementary volume inside the material, as the former emanate from all the remaining volumes in it. This term depends on the current magnetic state of the material, which incorporates the effect of previous states as well, and is responsible for the hysteresis property observed in magnetic materials.

The effect of stress on the magnetization process was introduced through various microstructural configurations as well as through the parameters of anisotropy constant, exchange energy coefficient, and magnetic saturation which control the anisotropy, exchange and magnetostatic energy terms, respectively.

More details on micromagnetic calculations with OOMMF are given in [12] where the effect of simulation parameters on the major hysteresis loop phenomenology was studied. More specifically, we discussed the effect of discretization and cell size as well as the effect of magnetic parameters, such as the exchange and anisotropy constants and the orientation of the easy axis, on the major hysteresis loop.

In this work, we report on the effect of changes in microstructure through the introduction of hard magnetic inclusions in a soft matrix combined with changes in the direction of anisotropy, i.e. in the magnetic texture. The parameters used in the simulations to define different types of materials are the anisotropy coefficient K_1 , the exchange energy coefficient A_{ex} and the magnetic saturation M_s . The parameter values used in the simulation results shown here are summarized in Table I. They correspond to three different types of materials: Material 1 is homogeneous with parameters corresponding to a soft magnetic material, while Materials 2 and 3 have inclusions of hard material in the soft magnetic matrix. The inclusions of Material 3 are harder than those of Material 2 with parameters corresponding to those of a rare earth magnet.

TABLE I
MAGNETIC PROPERTIES OF MATERIALS

Material	Type of material	Parameters		
		K_1 [kJ/m ³]	A_{ex} [kJ/m]	M_s [kA/m]
Material 1	Soft	48	21	1700
Material 2	Hard	520	21	1400
Material 3	Hard	4500	21	1280



Fig. 1. shows the magnetization plot of a soft matrix with hard inclusions.

The simulated material is of rectangular shape discretized along the x (length), y (width) and z (thickness) direction in cubic cells of side a . The size of the cubic cells is a user defined variable which has to be chosen so that it is smaller than the magnetocrystalline exchange length for hard magnetic materials and magnetostatic exchange length for soft magnetic materials, as presented in [12]. Fig. 1 shows the initial state of the magnetization vector for every cell in the xy plane for a given z-value. The plot is zoomed in 35x so that it is easier to see the hard inclusions (in purple) which are of a size of one cell. The pattern continues throughout the sample in the xy plane. Simulations have been carried out for two cases, where hard inclusions are either cylindrical structures throughout the z layer, or one spherical cell in the middle z layer. Table II summarizes the texture and type of inclusions for the simulations shown here.

The applied field in all simulations is 1100 mT along the x-axis.

TABLE II
PROPERTIES OF HARD INCLUSIONS IN THE SOFT MATRIX USED IN THE SIMULATIONS

#	Hard inclusions	Anisotropy direction	Type of inclusions
1	Material 2	randomized	cylindrical
2	Material 2	[1 0 0]	cylindrical
3	Material 2	[0 1 0]	cylindrical
4	Material 2	[0 0 1]	cylindrical
5	Material 2	[1 1 0]	cylindrical
6	Material 2	[0 1 1]	cylindrical
7	Material 2	[1 0 1]	cylindrical
8	Material 2	[1 1 1]	cylindrical
9	Material 2	[1 0 0]	spherical
10	Material 2	[0 1 0]	spherical
11	Material 2	[0 0 1]	spherical
12	Material 2	[1 1 0]	spherical
13	Material 2	[0 1 1]	spherical
14	Material 2	[1 0 1]	spherical
15	Material 2	[1 1 1]	spherical
16	Material 3	[1 0 0]	cylindrical
17	Material 3	randomized	cylindrical

III. RESULTS

The base case used for comparison corresponds to a homogeneous magnetic material where all cells have the parameters of Material 1 and the anisotropy, saturation magnetization and the applied field are all along the x-axis or [1 0 0].

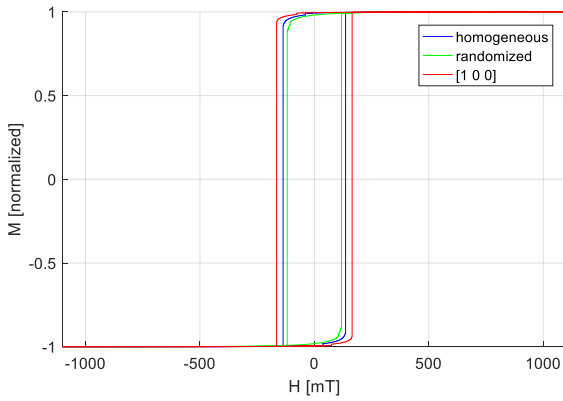


Fig. 2. Simulated hysteresis loops of a homogeneous magnetic material (blue) versus a material with cylindrical hard inclusions, extending throughout the z layer, with randomized anisotropy (green), and with the anisotropy oriented along the [1 0 0] (red) parallel to the applied field

First, we examine the effect of the anisotropy direction of hard magnetic inclusions of Material 2. In Fig. 2, the simulated hysteresis loop of the homogeneous case is compared against those of materials with cylindrical hard inclusions with anisotropy along the same direction as that of the soft matrix and the applied field, i.e. along [1 0 0], and with randomized anisotropy orientations. When the hard inclusions are aligned with the soft matrix, the coercivity increases as it is expected (red line). However, when the anisotropy of the inclusions is randomly dispersed, the material presents a softer response (green line). To better understand these results, we examine the energy plots for the two cases shown in Fig. 3.

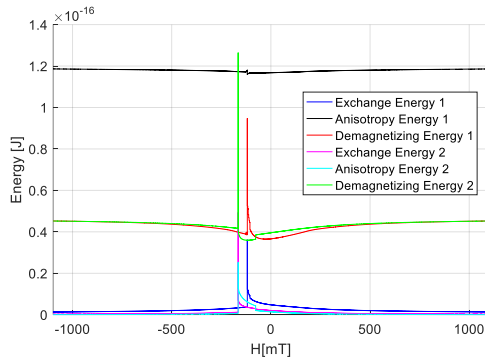


Fig. 3. Energy plots for materials with hard inclusions with randomized anisotropy (case 1) and anisotropy aligned with the anisotropy of the soft matrix (case 2)

The peak in the computed energy terms is observed around coercivity which is higher for the material with the hard inclusions along the same direction of the applied field (case 2). When the anisotropy is randomized (case 1), the anisotropy energy term is the most prominent and does not vary much with the field (black line). Exchange energy on the other hand is lower (blue line) even though the exchange constant used is the same in both cases. The exchange energy between two neighboring magnetic dipoles depends on the angle between their magnetization vectors, i.e. the larger the angle, the smaller the exchange energy. When the anisotropy is randomized and there is no predominant preferred direction, the resistance of a given magnetic volume to the forced change in magnetization is lower and the magnetization rotation towards the effective field experienced by the given volume is facilitated.

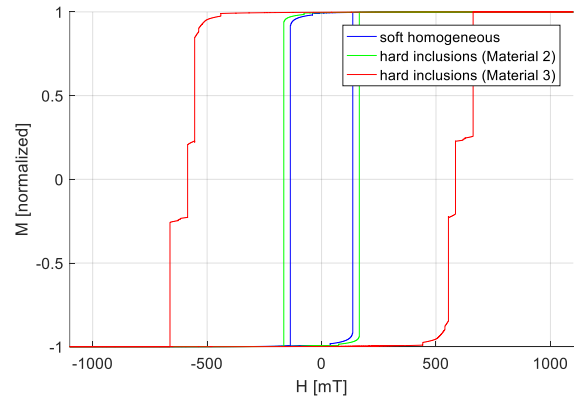


Fig. 4. Calculated hysteresis loops for the soft homogeneous case (blue) versus hard inclusions of Material 2 (green) and Material 3 (red)

The next step was to investigate the effect of magnetic hardness of the inclusions by carrying out simulations with inclusions of Material 2 and Material 3 (Fig. 4). The anisotropy and initial magnetization of hard inclusions in both samples is along [1 0 0]. The coercivity for the cases shown in Fig. 4 increases six-fold as the anisotropy constant of the inclusions increases almost ten-fold. Observed results are consistent with major hysteresis loop characteristics of harder magnetic materials. The step-like response of the loop corresponding to Material 3 (red line) is an artefact of the OOMMF calculation.

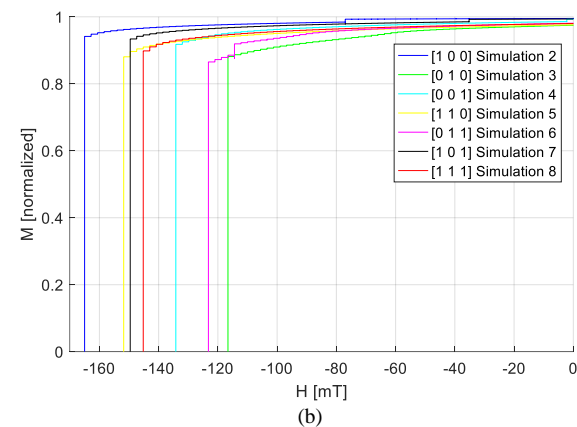
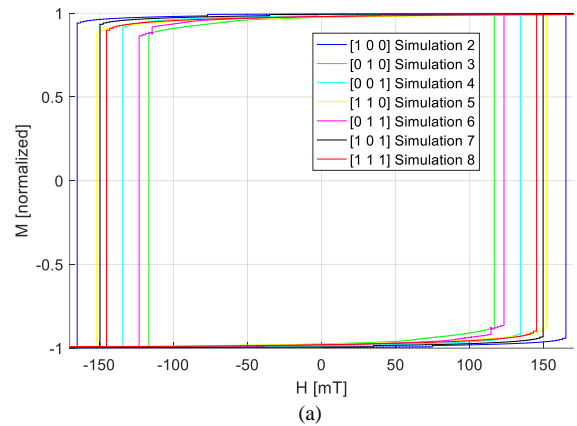


Fig. 5. Major hysteresis loop calculations for a sample with cylindrical hard inclusions of Material 2 throughout the z layer with the anisotropy lying along different directions (a) full loop (b) second quadrant

In Fig. 5 we present the effect of magnetic texture on the major hysteresis loop phenomenology of a sample with hard inclusions of Material 2. The details of each simulation are given in Table 2. The anisotropy direction is varied from

easy axis (x-axis) (#2) through various in-plane (#3 and #5) and out-of-plane (#4, #6, #7 and #8) directions.

Hard axis loops (#3 and #6) are narrower, as expected. The lowest coercivity is observed when the anisotropy is along y-axis [0 1 0] in-plane and along [0 1 1] direction, out of the plane, respectively. The case with the anisotropy pointing out of plane along [0 0 1] (#4) yields a higher coercivity than the previous cases. The widest loops are obtained when the anisotropy of the hard inclusions is along [1 0 0], collinear with the applied field, or has an x-component [1 1 0], [1 0 1] and [1 1 1] (#2, #5, #7 and #8).

The effect of distribution of hard cells along the z layer is investigated next, by arranging the hard inclusions only in one z layer, the middle one. The results are presented in Fig. 6.

Distributing the hard inclusions in only one z layer, while keeping the pattern along the xy plane presented in Fig. 1 consequently, means a decrease in the volume fraction of hard inclusions. Therefore, we observe that the widest major hysteresis loop presented in Fig. 6 is narrower than the widest major hysteresis loop presented in Fig. 5. The discussion of Fig. 5 is valid for Fig. 6 as well. The only different trend observed is that when the hard inclusions' anisotropy is along [0 1 0], the observed coercivity is 10 mT higher than in the case of cylindrical inclusions.

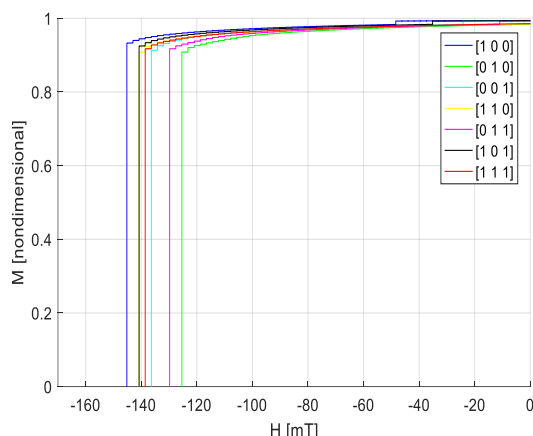


Fig. 6. Major hysteresis loop calculations for a sample with spherical hard inclusions of Material 2 in the middle z layer, with the anisotropy lying along different directions

The presented calculations demonstrate the effect of microstructure and magnetic texture on the observed phenomenology of the hysteresis loop. Experimental evidence has shown that both are affected in plastically deformed material [4], [20]. In our future work, simulations will be based on experimental measurements and the OOMMF software will be used to link microstructural parameters to macroscopic magnetic parameters obtained from a major hysteresis loop measurement, such as the differential permeability and coercivity which have a well-established dependence on residual stresses in a magnetic material.

The limitations of the OOMMF software, observed mainly in the approach to saturation in the third quadrant, need to be further examined and ensure that they do not affect the validity of our conclusions.

IV. CONCLUSION

The effect of microstructure and magnetic texture on the hysteresis loop has been studied through quasi-static micromagnetic simulations using the open-source software OOMMF. Microstructure was varied through cubic or columnar inclusions of different magnetic parameters inside a soft matrix. Magnetic texture was varied through the anisotropy orientation of the inclusions. Coercivity varies considerably with both microstructure and texture. When the hard inclusions have randomized anisotropy, lower coercivity is observed, even compared to the homogeneous case calculation. This is explained through the interplay between the different energy density terms, where the anisotropy energy density is predominant, and the exchange energy is reduced.

Future work will be focused on the correlation between simulation parameters and magnetic parameters obtained from measured loops at various residual stress levels on electrical sheet laminates.

REFERENCES

- [1] S. Banerjee and A. K. Tyagi, Eds., *Functional materials: preparation, processing and applications*, 1st ed. London; Waltham, MA: Elsevier, 2012.
- [2] K. Liang, S. Angelopoulos, A. Ktena, X. Bi, and E. Hristoforou, 'Residual Stress Distribution Monitoring and Rehabilitation in Ferromagnetic Steel Rods', *Sensors*, vol. 22, no. 4, p. 1491, Feb. 2022, doi: 10.3390/s22041491.
- [3] F. J. G. Landgraf, M. F. de Campos, and J. Leicht, 'Hysteresis loss subdivision', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 20, pp. 2494–2498, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.04.003.
- [4] A. Ktena, M. Hasicic, F. J. G. Landgraf, E. Moudilou, S. Angelopoulos, and E. Hristoforou, 'On the use of differential permeability and magnetic Barkhausen Noise Measurements for Magnetic NDT Applications', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 546, p. 168898, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168898.
- [5] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, 'A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys', *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, May 1948, doi: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [6] D. C. Jiles and D. L. Atherton, 'Theory of ferromagnetic hysteresis (invited)', *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 6, pp. 2115–2120, Mar. 1984, doi: 10.1063/1.333582.
- [7] S. H. Charap and A. Ktena, 'Vector Preisach modeling (invited)', *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 10, pp. 5818–5823, May 1993, doi: 10.1063/1.353538.
- [8] A. Ktena and E. Hristoforou, 'Stress Dependent Magnetization and Vector Preisach Modeling in Low Carbon Steels', *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 48, no. 4, pp. 1433–1436, Apr. 2012, doi: 10.1109/TMAG.2011.2172786.
- [9] T. Schrefl, J. Fidler, and H. Kronmüller, 'Nucleation fields of hard magnetic particles in 2D and 3D micromagnetic calculations', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 138, no. 1, pp. 15–30, Nov. 1994, doi: 10.1016/0304-8853(94)90395-6.
- [10] J. Fidler and T. Schrefl, 'Micromagnetic modelling - the current state of the art', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, no. 15, pp. R135–R156, Aug. 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/15/201.
- [11] W. Scholz *et al.*, 'Scalable parallel micromagnetic solvers for magnetic nanostructures', *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 366–383, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0927-0256(03)00119-8.
- [12] M. Hasičić and A. Ktena, 'Using OOMMF to Study the Effect of Microstructure on Magnetic Hysteresis Loops', in *Advanced Technologies, Systems, and Applications VI*, Cham, 2022, pp. 651–660.
- [13] D. C. Jiles, 'Hysteresis models: non-linear magnetism on length scales from the atomistic to the macroscopic', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 242–245, pp. 116–124, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)02113-6.

- [14] B. Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, and O. Eriksson, 'A method for atomistic spin dynamics simulations: implementation and examples', *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, no. 31, p. 315203, Aug. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/31/315203.
- [15] L. Daniel, M. Rekik, and O. Hubert, 'A multiscale model for magneto-elastic behaviour including hysteresis effects', *Arch Appl Mech*, vol. 84, no. 9, pp. 1307–1323, Oct. 2014, doi: 10.1007/s00419-014-0863-9.
- [16] L. DANIEL, L. Bernard, and O. Hubert, 'Multiscale Modeling of Magnetic Materials', in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12056-9.
- [17] W. Zhao, S. Wang, X. Xie, X. Zhou, and L. Liu, 'A simplified multiscale magneto-mechanical model for magnetic materials', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 526, p. 167695, May 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167695.
- [18] P. Fagan, B. Ducharme, L. Daniel, and A. Skarlatos, 'Multiscale modelling of the magnetic Barkhausen noise energy cycles', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 517, p. 167395, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167395.
- [19] M. J. Donahue and D. G. Porter, *OOMMF Documentation*. National Institute of Standards and Technology. Accessed: Oct. 26, 2020. [Online]. Available: <https://math.nist.gov/oommf/doc/userguide20a2/userguide/>
- [20] F. J. G. Landgraf, M. Emura, K. Ito, and P. S. G. Carvalho, 'Effect of plastic deformation on the magnetic properties of non-oriented electrical steels', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215–216, pp. 94–96, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0304-8853(00)00075-5.

Primeri primene fraktalne analize za karakterizaciju novih materijala

Sanja Aleksić, Branislav Randelović, Aleksandar Pantić, Neda Stanojević, *Member, IEEE*, Dušan Milošević

Apstrakt—U ovom radu je dat pregled novih metoda za prikupljanje, obradu i analizu materijala koji se koriste ili su u fazi istraživanja za primenu u savremenim uređajima za široku ili specifičnu, namensku proizvodnju. Razvoj biofizike, elektorhemije, napredak u proizvodnji alternativnih izvora energije, biomolekulima, ali i svim ostalim oblastima nauke, ukratko je objašnjen vezom između nanotehnologije, kao intrdisciplinarnih nauke budućnosti i novih matematičkih metoda i pristupa koji omogućavaju analizu zrna, pora i njihovih sračunskih delova i interakcija. Dobijeni rezultati imaju za cilj da se električne, fizičke i hemijske osobine materijala povežu sa njihovim izlaznim parametrima (temperatura, gustina, električna i magnetna provodnost...) i da se, u skladu sa tim, dođe do novih ili uvedu korekcije u postojeće matematičke i fizičke teorije i jednačine, da bi se dobili što relasniji i precizniji rezultati za karakterizaciju uređaja u kojima se koriste. Jedan od elementarnih uslova za unapređivanje karakteristika materijala je optimizacija procesa sinterovanja i elektro-fizičkih osobina materijala, što je, takođe, analizirano u ovom radu.

Ključne reči—Nanotehnologije; fraktalna analiza; obnovljivi izvori energije; materijali za elektroniku.

I. UVOD

Sve novije i, doskora, čak i nezamislivo nepoznate potrebe modernog čoveka u svim sferama života, primoravaju nas da budemo kreativni i gradimo nove koncepte bezbedne i stabilne arhitekture, medicine, informacionih i telekomunikacionih elemenata - objekata i sistema za prenos informacija na što veće daljine sa što manje gubitaka, sredstava za transport i prevoz robe i putnika, unapređenja poljoprivrede u cilju dobijanja što većih količina zdrave i jeftinije hrane, itd. Činjenica da su bukvalno sve oblasti života i rada, koje bi ljudima trebalo da donose dobrobiti, u intenzivnoj fazi razvoja, podrazumeva da je osnovni preduslov za to obezbeđivanje tehničkih i tehnoloških uslova

Sanja Aleksić – Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, ulica Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: sanja.aleksic@elfak.ni.ac.rs).

Branislav Randelović – Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, ulica Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: branislav.randjelovic@elfak.ni.ac.rs).

Aleksandar Pantić – Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, ulica Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: aleksandar.pantic@elfak.ni.ac.rs).

Neda Stanojević – Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, ulica Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: neda.stanojevic94@gmail.com).

Dušan Milošević – Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, ulica Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: dusan.milosevic@elfak.ni.ac.rs).

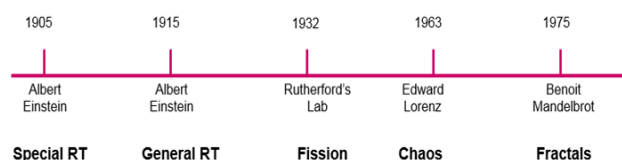
za proizvodnju i korišćenje ogromnih količina, najpre toplotne i električne, a zatim i svih ostalih vidova energije. Naravno, sve nove tehnologije bi, takođe, morale zadovoljavati što veći broj kriterijuma koji su okosnica borbe savremenog sveta za očuvanje životne sredine.

Nanotehnologije, nova naučna disciplina koja uključuje, pre svega, fundamentalne nauke kao što su, fizika, hemija, biologija, nauka o materijalima, ali i veliki broj inženjerskih grana (elektronika, građevinarstvo, mašinstvo), obećavaju da će u budućnosti biti vrlo bitan faktor razvoja i proizvodnje novih generacija uređaja za upotrebu u svim sferama života savremenog društva sa visokim stepenom minijaturizacije i integracije, a minimumom utroška energije [1-6].

Razvoj tehnika i tehnologija je nezamisliv i beskoristan ukoliko ne postoje novi načini za korišćenje već postojećih ili pronalaženje načina za proizvodnju i upotrebu novih, modernih materijala, koji bi od strane fizike, hemije i biologije mogli biti proučavani na neki način drugačiji od klasičnog. Prilagođavanje metodologija je neophodno s obzirom da se radi o objektima čije su dimenzije reda veličine nekoliko (ili nekoliko desetina) nanometara, tj. dimenzijama koje teže veličini jednog atoma, molekula ili njihovih klastera [1].

Osim gore pomenutih tehnika i tehnologija, čiji je razvoj uzročno-posledično povezan sa razvojem i upotrebom novih materijala, neophodno je razvijati i naučne metode priključivanja, obrade i analize dobijenih rezultata eksperimentalnih merenja ili simulacija, koji služe za karakterizaciju njihovih fizičkih, hemijskih ili električnih osobina.

U ovom radu će biti dat osvrt na jedan noviji matematički pristup, koji se razlikuje od konvencionalne Euklidove geometrije i predstavlja pionirske pokušaje uvođenja drugačijeg načina razmišljanja primenjenog na zrnastu strukturu materijala, koji je poznat kao fraktalna analiza.



Sl. 1. Periodi važnih otkrića tokom XX veka.

Na Sl. 1 se vidi da je do otkrića "fraktala" došlo mnogo kasnije nego što je to bio slučaj sa prethodnim važnim

saznanjima koja su pomogla čovečanstvu na putu otkrivanja velikih tajni prirode.

Jedan fenomen, veoma intrigantan za ljudsku socijalnu inteligenciju, je činjenica da isti atomi predstavljaju osnovne gradivne elemente i nosioci su istih procesa i u živoj i u neživoj prirodi. Osnova tih procesa i pojava je, ustvari, kretanje elektrona, samostalno ili unutar atoma ili molekula. Potreba za razumevanjem "trenutka" koji pravi razliku između materije koja je živa i one koja to nije, zahteva interdisciplinarni pristup molekularne biologije i ostalih grana nauke i inženjerstva. Naime, molekularna biologija, kao nauka o životu, proučava različite procese u živim organizmima na molekularnom nivou. To znači da se ona bavi i kretanjem elektrona u biomolekulima, pa je neophodna saradnja sa molekularnom bioelektronikom, jer se kretanje elektrona zasniva na istim principima u živim organizmima, kao i u svim ostalim oblicima materije. Zbog toga je jedini ispavan pristup proučavati ga kao zajedničko svojstvo jednog fundamentalnog procesa [2].

Dosadašnji razvoj nauke i tehnologije ne omogućava nam da pratimo kretanje i proučavamo pojedine elektrone, kao nosioce elementarnog naelektrisanja i energije (električne, toplotne, mehaničke...). U ovom trenutku je moguće posmatranje i opisivanje kretanja molekula metodama koje nudi kvantna fizika. Naravno, sve vreme imamo u vidu da svaki molekul nosi klaster elektrona koji se kreće zajedno sa njim, ali se i svaki electron ponaosob kreće unutar samih atoma koji čine molekule, i čiji su osnovni elementi građe. Zato činjenica da, unutar molekula koji su delovi biosistema, postoje atomi i elektroni koji "nisu svesni" da li su delovi žive ili nežive prirode, je veoma važna, jer izdvaja molekul kao značajan integrativni faktor između njih.

Zbog svega toga će na ovom mestu biti ukratko objašnjene osnove fraktalne analize, kao jedne od novijih matematičkih metoda, koja se danas sa velikim uspehom, naročito uzimajući u obzir ograničenja Euklidove geometrije, koriste za karakterizaciju materijala na nivou nanometra. Korisnost njene primene u materijalima koji su zanimljivi sa stanovišta fizičke elektronike biće prezentovana na nekoliko, od velikog broja primera, ali bez ograničenja da se identična analiza ne može proširiti univerzalnim principima od objekata nanodimenzija do otkrivanja tajni kosmosa, jer sve to, sagledano objektivnim očima van našeg egocentričnog referentnog sistema, doprinosi i spoznaji uzroka, načina i razloga postojanja nas samih u univerzuma čiji smo sastavni deo.

Zbog toga će u ovom radu ukratko biti opisane osnove na kojima se bazira ideja fraktalne matematike, metode koje se primenjuju u zavisnosti od toga o kojoj vrsti problema i sferi ljudskog života se radi i primeri vezani za fizičku elektroniku, alternativne izvore energije, materijale za energetiku i telekomunikacione uređaje...

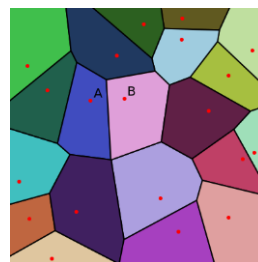
II. OSNOVNE POSTAVKE FRAKTALNE TEORIJE

U cilju približavanja koncepta novog načina razmišljanja i njegove primene u pomenutim naučnim istraživanjima

vezanim za razvoj elektronskih komponenata, prvenstveno u sferi primene u novim, alternativnim izvorima energije i telekomunikacionim sistemima, počecemo kratkom rekapitulacijom analize $BaTiO_3$, koja, kao što je već rečeno, predstavlja pionirska istraživanja u ovoj grani nauke.

Pokazano je da su kod $BaTiO_3$, čiji prah ima zrnastu, granularnu strukturu, oblasti prostora oko granica pojedinačnih zrna odgovorne za skoro sve procese koji određuju fenomene i osobine različitih materijala. Naime, pojave opisane kao, veoma specifične karakteristike elektroprovodnosti, dielektrične, feroelektrične, feromagnetne, poluprovodničke i brojne druge, zajedno definišu bazične električne osobine u čitavoj zapremini materijala. To znači da se pomenuti procesi odigravaju u slojevima koji se mogu opisati kao ljske Minkovskog, i da se mogu ponavljati i na isti način prostirati po čitavoj zapremini posmatranog uzorka.

Zato je pogodna polazna tačka za opisivanje ćelijskih struktura kao što je kristalni perovskit i slični materijali Voronojeva teselacija (mozaički raspored geometrijskih figura u prostoru koje se ne preklapaju, ali "komuniciraju" graničnim oblastima bez praznina između njih), jer termin *tessella* potiče od latinske reči *tessella*, što znači ravan kamenčić ili parče keramike ili stakla za pravljenje mozaika. Ovakav koncept je primenljiv i na zrna i na pore, i efikasan je alat za prognozu projektovanih mikrostrukturnih svojstava i mikrostrukturne karakterizacije materijala (Sl.2).



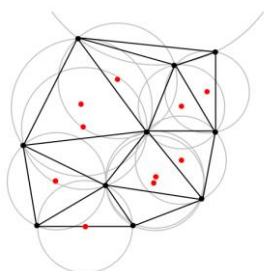
Sl. 2. Primer Voronojevog dijagrama.

Voronojevi dijagrami imaju mnogo mogućnosti za primenu, prvenstveno u predviđanju ili simulaciji interakcija između susednih struktura. Na primer, modeliranje bioloških ćelijskih struktura, modeliranje obrazaca rasta u šumama, procena mineralnih rezervi za rudarenje, mapiranje najbližeg aerodroma avione koji bi trebalo da slete u hitnim slučajevima, itd [6].

Da bi se formirala Voronojeva teselacija, potrebno je posmatrati skup tačaka u ravni, jer je to najlakše zamisliti, naročito u euklidskoj metrici. Za svaku tačku je moguće odabrati oblast u okolini koji je bliži toj tački od bilo koje druge tačke u datom skupu. Na taj način svaka oblast formira ćeliju koja odgovara toj tački. Unija svih skupova takvih ćelija pokriva oblast prostora koji se posmatra u datoj ravni. Ta unija skupova predstavlja Voronojevu teselaciju.

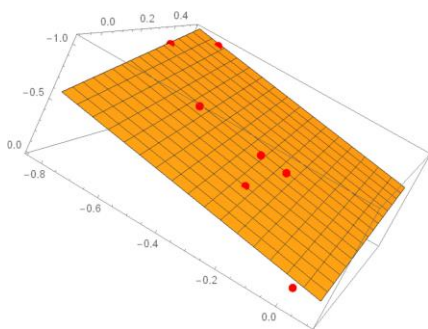
Usko povezan pojam sa Voronojevom teselacijom je Deloneova triangulacija. Za dati skup tačaka u nekom matematičkom prostoru, Deloneova triangulacija se formira povezivanjem tačaka i stvaranjem trouglova sa uslovom da za

bilo koju tačku ne postoji ni jedna druga tačka u opisanoj kružnici odgovarajućeg trougla (Sl.3).

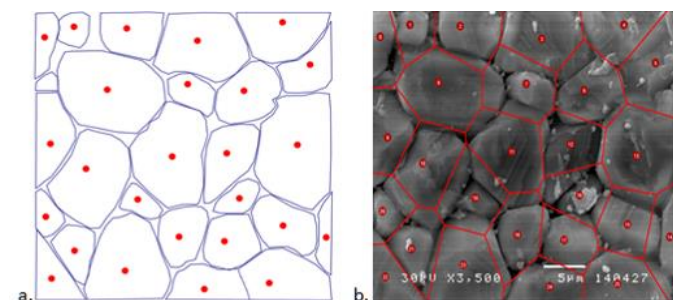


Sl. 3. Primer Deloneove triangulaciju sa tačkama (crvenim) koje predstavljaju centre odgovarajućih opisanih krugova Deloneovih trouglova.

Bazirajući se na osnovnim postavkama koje smo pomenuli, Voronojev dijagram je, najpre, definisan kao ravan ili deo ravni ili teselacije (S), pri čemu je ispunjen uslov da je skup $V = \{V_1, V_2, V_3, V_4, \dots\}$ i da je njihova unija skup S , a presek između bilo koje dve ćelije prazan skup. Osim toga, ovakva teselacija je izomorfizam sa konačnim skupom tačaka $Z = \{z_1, z_2, z_3, \dots, z_n\}$ iz skupa S na način prikazan na Sl.4 i 5:



Sl. 4. Izomorfni skup tačaka odabrane ravni ili teselacije S .



Sl. 5. Poligonalna aproksimacija konture zrna

Voronojeva ćelija V_i , koja je generisana oko tačke z_i , sadrži sve tačke x iz S i zadovoljava jednačinu:

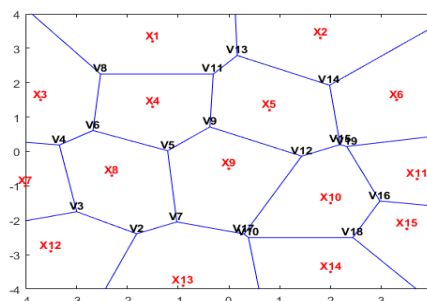
$$\rho(x, z_i) < \rho(x, z_j), \text{ za } j \neq i, \quad (1)$$

pri čemu je ρ Euklidovo rastojanje:

$$\rho(x, y) = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad (2)$$

za tačku čije su koordinate:

$$x = (x_1, x_2), \quad y = (y_1, y_2). \quad (3)$$



Sl. 6. Primer Voronojevog dijagrama za datu distribuciju tačaka sa jednom pokretnom generišućom tačkom.

Na Sl.6 je dat primer Voronojevog dijagrama za datu distribuciju tačaka sa jednom pokretnom generišućom tačkom.

Algoritam za generisanje planarnih Voronojevih dijagrama može biti direktan i indirektan. Prva grupa algoritama generiše Voronojeve ćelije počevši od, a priori, datih tačaka generisanja. Indirektni algoritmi prvo generišu Deloneov trougao koji potom proizvodi Voronojeve ćelije. Triangulisana nepravilna mreža (TIN) je geometrijska struktura podataka koja se koristi, npr. u Geografskim informacionim sistemima (GIS) za 3D modeliranje reljefa (Sl.3). Osnovna karakteristika TIN strukture je korišćenje većeg broja tačaka na mestima gde je prikazan niži nivo detalja. Generalno, kad je set tačaka definisan, mora biti uspostavljena optimalna veza između tačaka trouglova korišćenjem Delaunai triangulacije (DT).

Ovakve polazne geometrijske i matematičke postavke su se pokazale kao izuzetno efikasan alat za prognozu projektovanih mikrostrukturnih svojstava i mikrostrukturne karakterizacije materijala čije su jedinice građe zrna i pore. Naime, čist euklidski pristup ne daje dovoljno verodostojnu reprodukciju oblika zrna i pora, pa pretpostavka fraktalne geometrije, bazirana na Voronojevom modelu daje rezultate mnogo bliže realnom formiranju mikrostrukturnih konstituenata – granica zrna i pora. Zato ovakav mikrostrukturni pristup rekonstrukcije i prognoze daje i realnije vrednosti elektrofizičkih parametara i svojstava, čime se pomeraju granice unutar fraktalne mikroelektornike i stvaraju novi pristupi koji vode ka minijaturizaciji i integraciji višeg nivoa (Sl.4). Diektna implikacija svega toga se vidi u reviziji i korekcijama osnovnih fiziko - hemijskih i elektrkofizičkih zakona i jednačina (Cobbleov, Heivangov i intergranularni model za određivanje kapacitivnosti kondenzatora, Curie – Veisov zakon, visina Šotkijeve barijere, dielektrična i magnetna susceptibilnost materijala, električna otpornost...)

Veću fleksibilnost po pitanju rekonstrukcije strukturalnih jedinica (zrna i pora) i njihovih međusobnih odnosa sa konačnim ciljem predviđanja osobina mikrostrukture tokom procesa minijaturizacije obezbeđuje Kantorov pristup, razvijen kao metod fraktalne analize, koji omogućava modeliranje fraktalne površine modelirane kao skup fraktalnih krivih.

Kantorov ternarni skup C je kreiran iterativnim brisanjem otvorene srednje trećine iz skupa linearnih segmenata. Neka je I interval $[0,1]$. Brisanjem otvorene srednje trećine $[1/3, 2/3]$ iz intervala $[0,1]$, ostaju dva segmenta linije $[0, 1/3] \cup [2/3, 1]$. Zatim se briše otvorena srednja trećina svakog od segmenata, posle čega ostaju četiri linearna segmenta $[0, 1/9] \cup [2/9, 1/3] \cup [2/3, 7/9] \cup [8/9, 1]$. Ovaj proces se nastavlja do beskonačnosti. Na bilo kojoj n -toj iteraciji, ovakav skup je moguće pokriti uvođenjem 2^n intervala prečnika $1/2^n$. Procena gornje granice α -dimenzionalne Hausdorfove dimenzije C za pokrivanje intervala širine (prečnika) $w_a(1)$ se dobija iz:

$$\sum_{k=1}^{2^n} \left(w_a \left(\frac{1}{3^n} \right) \right)^\alpha = \frac{2^n (w_a(1))^\alpha}{3^{n\alpha}}, \quad (4)$$

Za dobijenu vrednost gornje granice broja iteracija skupa neophodno je prodiskutovati moguća rešenja. Iz (4) je jasno da će za $n \rightarrow \infty$ ovaj razlomak biti konačan i različit od nule ukoliko je $\alpha = \ln 2 / \ln 3$, što znači da je $\alpha = \ln 2 / \ln 3$ tražena vrednost gornje granice iteracije. Iz principa raspodele mase moguće je zaključiti da je ovo i donja granica iteracije datog skupa. Dakle, Kantorova dimenzija C je kartezijanski proizvod sa samim sobom, što znači da mora biti posmatran kao deo vektorskog proizvoda vektor-tenzor [1-6].

Na identičan način je moguće obuhvatiti 4^n krugova dijametara $2^{0.5}/3^n$. U tom slučaju će procenjena gornja granica α -dimenzionalne Hausdorfove dimenzije C za pokrivanje intervala širine (prečnika) $w_a(\sqrt{2})$:

$$\sum_{k=1}^{4^n} \left(w_a \left(\frac{\sqrt{2}}{3^n} \right) \right)^\alpha = \frac{4^n (w_a(\sqrt{2}))^\alpha}{3^{n\alpha}}, \quad (5)$$

biti konačna i različita od nule kada $n \rightarrow \infty$ za $\alpha = \ln 4 / \ln 3$, tako da Kantorov prah ima fraktalnu dimenziju $\alpha = \frac{\ln 2^2}{\ln 3} = \frac{2 \ln 2}{\ln 3}$. Isto bi važilo za bilo koji kompaktni skup tačaka na jedničnom intervalu.

III. PRIMERI PRIMENE FRAKTALNOG RAČUNA ZA IZRAČUNAVANJE ILI KOREKCIJU NEKIH FIZIČKIH PARAMETARA

Na postavkama datim u prethodnom delu ovog rada u najkraćim mogućim crtama, razvijen je veliki broj matematičkih metoda, koje se primenjuju u svim sferama

života i u svetovima u opsegu dimenzija od nanočestica do svemirskih objekata ili njihovih skupova.

A. Braunovo kretanje

Za oblast kojom se bavi fizička elektronika i fizika savremenih materijala za elektroniku veliki izazov je mogućnost predviđanja i modelovanja Braunovog kretanja elektrona u kristalnim materijalima. Sa druge strane, osnove Braunovog kretanja bi trebalo da budu iste i u biomolekulima. Povezivanje biofizičkih i sistema kondenzovane materije je od velikog značaja zbog potrebe za novim pristupom u mikroelektronskim biouređajima, biokompjuterima ili biočipovima. S obzirom na to da su submikronske čestice živog i neživog sistema identične, moguće je uspostaviti dvoznačno korespondentnu vezu ova dva sistema čestica čije je integrativno svojstvo biomimetička korelacija zasnovana na sličnostima fraktalne prirode Braunovog kretanja.

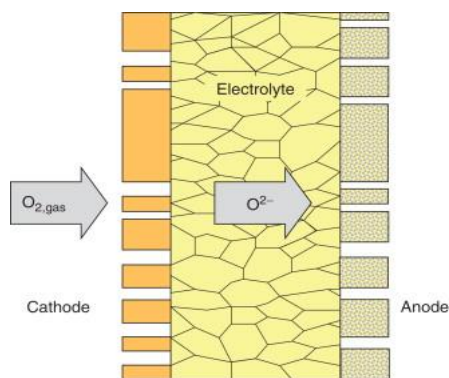
U jednom od istraživanja koja je sprovedla grupa naučnika, dobijeni su eksperimentalni rezultati kretanja bakterija pod uticajem energetske impulsa, kao što je muzika. Da bi bilo moguće definisati odnos između biofizičkih i fizičkih sistema čestica, uvođenjem matematičke analitičke forme i primenom karakterizacije fraktalne prirode Braunovskog kretanja fraktalnom interpolacijom, bilo je potrebno imati i eksperimentalne rezultate praćenja kretanja nekih biomolekula. Ova napredna istraživanja uključuju i proučavanja fizičkih sistema čestica u čvrstom stanju kao deo neorganskih sistema.

Dimenzije i obrasci kretanja bakterija i virusa ukazuju na biomimetičke sličnosti sa kretanjem čestica kondenzovane materije. Obrasci kretanja bakterija pokazuju stohastičke, a samim tim i nepredvidive karakteristike, jer se ovi mikroorganizmi suaraju kako međusobno, tako i sa okolnim molekulima, naglo menjaju pravce kretanja, kreću se rotaciono ili u cik-cak linijama, što je osnovna karakteristika Braunovog kretanja. Putanja i brzina njihovog kretanja su specifične za svaku bakterijsku vrstu, ali im je zajedničko to što na sve njih značajno utiču faktori okoline (temperatura, osvetljenost, "hranljive materije", energetske impulsi...). Budući pravci istraživanja moraju uključiti stvaranje matematičkih analitičkih jednačina, generisanje 3D interpolacionih dijagrama, kao i dizajniranje 3D fraktalnog interpolacionog dijagrama kretanja bakterija i biomolekula primenom metoda fraktalne interpolacije.

B. Materijali za alternativne izvore energije

Sa porastom svetske energetske krize, istraživanja novih, obnovljivih i alternativnih izvora energije su u porastu. Fokus je na istraživačkim oblastima, ponekad od manjeg značaja u aplikacijama, gde su različite metode sinteze i optimizacija svojstava mikrostrukture izvršile značajno poboljšanje elektrofizičkih svojstava izlaznih materijala i komponenti. Ovo je posebno značajno za veću energetske efikasnost u proizvodnji električne energije, pa je velika potreba za poboljšanjem performansi baterije i sistemi baterija, gorivnih ćelija, uređaja za eksploataciju energije vodonika, tj. za poboljšanjem kapaciteta rezervoara za tako proizvedenu

energiju, što je jedno od najvažnijih razvojnih pitanja u energetskoj sferi. Imajući u vidu postignute rezultate u oblasti elektrohemijskih izvora energije, posebno razvoja elektrolita, istraženi su doprinosi pojedinih elemenata ili materijala primenom fraktalne analize prirode materijala. Elektrohemija se bavi proučavanjem hemijskih reakcija koje se odigravaju na granici između elektroda (čvrsti metali ili poluprovodnici) i elektrolita, odnosno jonskog provodnika, preko kojih se vrši razmena naelektrisanja između elektroda i elektrolita. Sa tačke gledišta fizike i energetike, to znači da se, ustvari, traži veza između električne energije i hemijskih reakcija. Pri tome, elektrokataliza ima sve veći značaj u gorivim ćelijama, jer uključuje supstance koje povećavaju brzinu hemijskih reakcija, posebno na površinama umetnutih elektroda, naročito kada se koriste mešoviti jonsko-elektronski provodljivi oksidi. Tipični primeri su elektrode u gorivim ćelijama sa čvrstim oksidom (SOFC) ili membrane za izdvajanje kiseonika iz okolnog vazduha. Kako je za inkorporaciju kiseonika neophodno formiranje jona kiseonika, u sistemu moraju postojati slobodni elektroni, a to je moguće ili povezivanjem elektroda ili, još bolje, korišćenjem mešavine poluprovodnika i metala u čvrstom stanju (MIEC), kao što su oksidi sa perovskitnom kristalnom strukturom. Jedan od primera takve analize je istraživanje uticaja parametara mikrostrukture u oblasti elektrohemije (npr. uticaj koncentracije Ho_2O_3 (od 0,01 tež% do 1 tež%) i temperature sinterovanja (od 1320°C do 1380°C), kao parametara konsolidacije. Samim tim su otvorena vrata fraktalizacije elektrohemijske funkcije i u osnovnim termodinamičkim parametrima je uvedena fraktalna korekcija. Sa velikim interesovanjem se istražuje i zavisnost fraktalne dimenzije od koncentracije aditiva [1-6].



Sl. 7. Jedinična ćelija koja se sastoji od dve elektorde razdvojene elektrolitom.

Mnogobrojna novija proučavanja alternativnih izvora energije danas su u fokusu većine projekata iz oblasti energetike. Kako se svet suočava sa ozbiljnim energetskim izazovima, razvoj i implementacija tehnologija obnovljivih izvora energije postaju sve važniji. U ovom trenutku se, u tu svrhu, koriste svi raspoloživi izvori alternativne, kao i izvori energije bazirani na fosilnim gorivima. Međutim, najintenzivnije se proučavaju načini korišćenja energije Sunca. Procesi tokom kojih dolazi do pretaranja "energije"

Sunca u neki drugi oblik energije (prvenstveno hemijsku) su mnogobrojni i mogu biti fotokatalitički, fotoelektrohemijski, procesi fotosinteze... Na osnovu njih se razvijaju i odgovarajuće tehnologije, poznate kao tehnologije solarnih ćelija (fotonaponske i fototermalne). Iz navedenih referenci se jasno vidi da suštinu rešenja dela problema predstavlja upotreba materijala kao što je TiO_2 , ZnO , CoS i da se svi oni nanose u što tanjim (nanoslojevima, kao nanoprevlake za nanonožice...).

C. Feromagnetni i elektromagnetni materijali

Međutim, bez informatičke revolucije, bez mogućnosti prenosa informacija između nano-i makroobjekata, ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Telekomunikacioni uređaji, tj. uređaji i oprema za obradu, prenos i prijem signala korišćenjem žičanih, radio, optičkih i dugih elektromagnetskih urežaja, takođe zahtevaju minijaturizaciju i optimizaciju brzine prenosa informacija, sa što manjim utroškom i gubicima sopstvene energije.

Za sve, gore navedene, primene i potrebe, neophodno je obezbediti rekonstrukciju i projektovanje strukturne jedinice (zrna i pore), da bi se postigla što viša minijaturizacija morfologije. Elektromagnetni, feroelektrični i srodni magnetni materijali se sve više koriste za ovakve pametne i multifunkcionalne namene. U tom smislu su zanimljiva istraživanja posvećena feroelektričnim materijalima, posebno jednofaznim kristalnim materijalima u tehnologiji tankog filma. Materijali sa strukturom perovskita imaju pravilan atomski red, tako da u tim mrežama postoje varijacije i promene koje se kao šabloni ponavljaju i prave domene atoma sa pravilnim promenama u određenom pravcu u materijalu, kao i polarizaciju u datoj tački. Difuzioni fazni prelaz utiče na feromagnetna svojstva materijala, jer se pod uticajem temperature javljaju mikrostrukturne promene u vidu promene rasporeda atoma i pojave faznih prelaza u mikro i nano skali. Zbog toga se menja i Kirijeva temperatura i trenutak početka polarizacije. Ovakvi fazni prelazi su dominantni kada čvrsti rastvor dobije homogenu strukturu. U ovoj fazi za analizu različitih površina zrna i pora, i definisanje njihovih geometrijskih karakteristika nije dovoljno koristiti euklidsku geometriju. Zato se skoro uvek uključuje elektronska mikroskopija, koja omogućava posmatranje objekata sa nekoliko nivoa uvećanja. Najzastupljeniji u eksperimentalnim procedurama u električnom i magnetnom smislu su BaTiO_3 i NZT ($\text{Nd}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$) materijali, dobijeni tokom standardnih metoda u kojima se odigravaju reakcije za dobijanje čvrstog stanja.

U ovim procesima je veoma bitno poznavanje morfologije keramičkih zrna, jer se realne međuzrnaste kontaktne površine, kao izrazito nepravilni oblici, mogu optimisati na adekvatan način samo korišćenjem fraktalnih modela. Model intergranularnog kapaciteta omogućava izračunavanje veličine zrna određivanjem vrednosti fraktalne dimenzije korišćenjem fraktalne korekcije. Pri tome je naročito važna uloga dielektrične i magnetne konstante materijala, čije vrednosti je moguće korigovati na osnovu fraktalne prirode intergranularne morfologije, a koja dovodi do korekcije u

Heyvangovom modelu i Curie – Veissovom zakonu.

Neka početna istraživanja inergranularnih kontakata BaTiO₃ keramike pokazuju da ona mogu imati jako veliki uticaj na električna i magnetna svojstva u celoj zapremini materijala. Inergranularni kontakti se formiraju tokom procesa sinterovanja. Tokom sinterovanja, dve čestice praha formiraju kontakt, dok međuatomske sile počinju da formiraju vrat čestice u kontaktnoj oblasti, što uzrokuje povećanje gustine materijala. Glavni mehanizam za povećanje gustine je smanjenje slobodne površinske energije sistema. U daljem procesu sinterovanja vrat počinje da raste. Kontrola tog procesa se vrši različitim difuzionim mehanizmima (rešetkasta difuzija, difuzija na granici zrna...), čije su brzine određene ukupnim fluksom atoma koji dolaze do vrata.

Karakterizacija datih procesa se može raditi simulacijom rasta vrata u vremenskom domenu, kombinovanjem rezultata za vrednosti kontaktnih površina sa kinetikom firmiranja tri ili više kontaktnih površina ili modelom tri ili više zrna, koji omogućavaju uspostavljanje ekvivalentnog modela klastera takvih zrna. To znači da se uzorak BaTiO₃ keramike može modelovati u električnom smislu kao impedansa koja sadrži dva kondenzatora, kalem i otpornik. Kako se uzorak keramike sastoji od velikog broja zrna organizovanih u klaster različitih veličina, moglo bi se pretpostaviti da svaki klaster, pa čak inergranularni kontakt unutar klastera, pokazuje slično ponašanje. Dominantni doprinos ekvivalentnoj impedansi u širokom frekventnom opsegu dolazi od kapacitivnosti, pa se svaki i inergranularni kontakt može posmatrati kao inergranularni mikrokondenzator. Na osnovu ovih razmatranja mogu biti formirani ekvivalentni električni modeli tri ili četiri klastera zrna, zasnovani na računarskom modeliranju i simulacijama [1-6].

IV. ZAKLJUČAK

Primena fraktalne analize na fundamentalno kretanje virusa, bakterija, ali i atoma, molekula, klastera i elektrona u svim strukturama poznato kao Braunovo kretanje je jedna od osnovnih ideja koja bi povezal aživu i neživu prirodu. Ali, i sve oblasti inženjerskih nauka, sa posebnim osvrtom na fizičku elektrotehniku, nauku o materijalima i savremenim materijalima u oblasti alternativnih izvora energije i telekomunikacija je u povoju. Povezivanje nanotehnologija sa biomimetikom i korekcijom svih ostalih do sada poznatih fizičkih i hemijskih jednadžina klasičnim matematičkim aparatom bi trebalo korigovati uzimanjem u obzir parametara spoljašnje sredine i njihovog uticaja na ponašanje gradivnih elemenata živog i ili neživog mikrosveta.

ZAHVALNICA

Zahvalnost za otvaranje vrata za ulazak u oblast primene fraktalne analize u granama nauka koje su obuhvatile čitav spektar osnovnih, ali i preimenjenih nauka obuhvaćenih pojmom Nanotehnologije, sa strane svih potpisnika ovog rada

upućena je profesoru doktoru Vojislavu Mitiću sa Elektronskog fakulteta u NIŠu, koji je jedan od idejnih tvorca ovog koncepta i sigurno čovek bez čije upornosti i istrajnosti, sagorevanja i vizije, mnogo toga ne bi bilo započeto.

LITERATURA

- [1] S. Aleksić, B.Markovic, V.V.Mitic, D Milosevic, M.Milosevic, M.Sokolovic, B.Vlahovic, Interpolation Methods Applied on Biomolecules and Condensed Matter Brownian Motion, Journal of Circuits, Systems and Computers Vol. 31, No. 04, 2250074 (2022).
- [2] Ribar, S., Neural Networks from Biophysical Applications in Microelectronics Parameters Measurements, in: Bioceramics, Biomimetic and other Compatible Materials Features for Medical Applications, (Eds. Najman S., et al.), Springer Nature, Cham, Switzerland, 2021.
- [3] Raj, B., et al., Nanotechnology for Energy Sustainability, Wiley-VCH, New York, USA, 2017.
- [4] J Mitić, V. V., et al., The Fractal Nature Materials micro-structure Influence on Electrochemical Energy Sources, Science of Sintering, 47, 2, pp. 195-204, 2015.
- [5] Mitić, V. V., et al., Fractal Nature Structure Reconstruction Method in Designing Micro-Structure Properties, Materials Research Bulletin, 101, May, pp. 175-183, 2018.
- [6] V. Mitić 1,2, V. Paunović, S. Janković, V. Pavlović, I. Antolović, D. Rančić, Electronic Ceramic Structure within the Voronoi Cells Model and Microstructure Fractals Contacts Surfaces New Frontier Applications, Science of Sintering, 45, pp. 223-232, 2013. doi: 10.2298/SOS1302223M.

ABSTRACT

This paper provides an overview of new methods for collecting, processing and analyzing materials that are used or are in the research phase for use in modern devices for wide or specific, dedicated production. The development of biophysics, electrochemistry, progress in the production of alternative energy sources, biomolecules, but also all other fields of science, is briefly explained by the connection under nanotechnology, as an interdisciplinary science of the future and new mathematical methods and approaches that allow analysis of grains, pores and their interactions. The aim of obtained results is to connect the electrical, physical and chemical properties of materials with their output parameters (temperature, density, electrical and magnetic conductivity ...) and, accordingly, to reach new ones or introduce corrections to existing mathematical ones and physical theories and equations, in order to obtain as realistic and accurate results as possible for the characterization of the devices in which they are used. One of the elementary conditions for improving the characteristics of the material is the optimization of the sintering process and the electro-physical properties of the material, which is also analyzed in this paper.

Application of fractal analysis for characterization of new materials examples

Sanja Alekšić, Branislav Randjelović, Aleksandar Pantić, Neda Stanojević, Member, IEEE, Dusan Milosević

Mikrostrukturna i dielektrična karakterizacija PLZT keramike

Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Miloš Marjanović, *Member, IEEE*, Zoran Prijic, *Member, IEEE*

Apstrakt –PLZT keramika spada u jednu od veoma značajnih grupa funkcionalnih materijala koji čine osnovu za proizvodnju velikog broja elektronskih uređaja. Mikrostruktura i dielektrična svojstva keramike zavise od pripreme praha i uslova termičke obrade. PLZT prahovi, korišćeni u radu su pripremljeni na dva različita načina, modifikovanom Pechini metodom, primenom metode polimernog prekursora (PMM) i parcijalnom oksalatnom metodom (B). Proces sinterovanja, uključujući toplo presovanje, izveden je na 1100°C. Mikrostruktura i fazni sastav su istraživani SEM i EDS analizom, dok su promena dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka merene u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz, i u temperaturnom intervalu od 25 do 180°C. Kod ispitivanih uzoraka primećena je značajna razlika u mikrostrukтури i dielektričnim svojstvima u zavisnosti od porekla praha i postupka sinterovanja. Mikrostruktura PLZT(PMM) uzoraka, otkriva prisustvo tri različita regiona u uzorcima u pogledu oblika, veličine i sastava zrna. Keramika dobijena oksalatnim postupkom odlikuje se kuboidnim zrnima duž granice izduženih zrna kao i poliedarskim zrnima.

Ključne reči – PLZT keramika, dielektrična konstanta, dielektrični gubici.

I. UVOD

PLZT keramika se zbog svojih piezoelektričnih i feroelektričnih svojstava široko koristi za niz aplikacija u električnim uređajima. U zavisnosti od koncentracije dopanta La i odnosa Zr/Ti, mogu se dobiti poboljšana piezoelektrična i poboljšana mehanička svojstva kao i poboljšana optička stabilnost keramike [1-4]. Osobine PLZT keramike su u korelaciji sa efektima na granici zrna, a samim tim i sa mikrostrukturom koja se razvija tokom procesa sinterovanja. Otuda je sinteza visoko čistog i ultrafinog praha, sa dobrom hemijskom stabilnošću, od prvenstvenog značaja za proizvodnju keramike specifičnog dizajna. PLZT keramika se tradicionalno dobija konvencionalnim postupkom sinterovanja koristeći čiste oksidne prahove kao polazne materijale. Ova metoda zahteva visoku temperaturu kalcinacije, a aglomeracija čestica praha doprinosi neujednačenoj mikrostrukтури keramike. Zbog toga su razvijeni novi niskotemperaturni prahovi na bazi neorganskog i/ili

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs).

Miloš Marjanović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs).

Zoran Prijic – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs).

organometalnog prekursora u cilju dobijanja homogene i finoznaste keramike [5-7]. Brojne tehnike za proizvodnju PLZT keramičkih prahova zasnivaju se na upotrebi alkoksida, acetata, citrata i oksalata rastvora La, Ti, Zr i Pb koje uključuju koprecipitaciju i sol gel proces. Najpoznatiji procesi su Pechini proces i oksalatni procesi koji omogućavaju preciznu stehiometriju materijala [7,8].

Takođe, za dobijanje keramičkog praha nano veličine koristi se mehanohemijaska tehnika. Karakteristika ove tehnike je da se reakcija čvrstog stanja pojačava mehaničkom energijom umesto toplotnom energijom. Pokazalo se da se mehanički dobijeni prahovi bolje sinteruju od prahova dobijenih konvencionalnom reakcijom čvrstog stanja.

Svrha ovog istraživanja je uporedno ispitivanje mikrostrukturnih i dielektričnih svojstava PLZT keramike dobijene dvema različitim metodama pripreme praha. Praškovi su pripremljeni modifikovanom Pechini metodom i parcijalnim oksalatnim postupkom. Uticaj tehnike pripreme na dielektričnu konstantu i dielektrične gubitke keramike je ispitivan u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz i temperaturnom intervalu od 25 do 180°C.

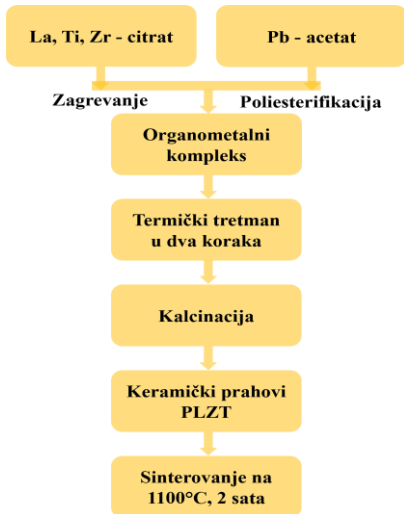
II. EKSPERIMENTALNI DEO

Za pripremu PLZT keramičkih prahova su korišćene dve različite tehnike a) modifikovani Pechini proces, odnosno metod polimernog prekursora (PMM) i b) parcijalni oksalat metod (B).

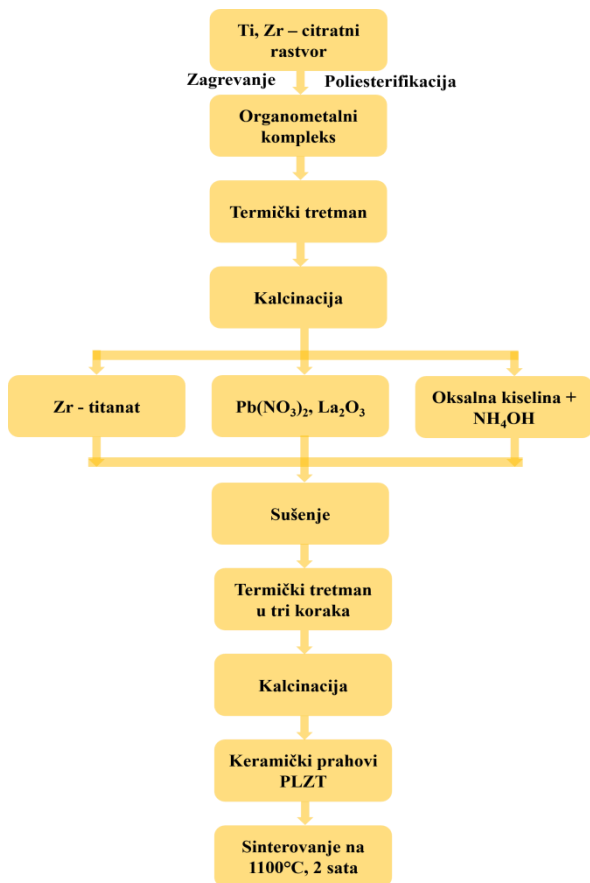
U metodi polimernog prekursora organometalni kompleks se dobija počev od La, Ti, Zr-citrata i Pb-acetata, a nakon termičke obrade i kalcinacije prah se melje i presuje u pelete. Prekursor korišćen za pripremu PLZT praha parcijalnom oksalatnom metodom, sastojao se od rastvora Ti-Zr citrata, olova i lantan oksalata. Posle termičke obrade u tri koraka i kalcinacije, prah je takođe mleven i presovan u pelete. Jedna grupa peleta je sinterovana na 1100°C u trajanju od 2 sata konvencionalnim postupkom sinterovanja, a druga grupa peleta je toplo presovana na pritisku od 40 MPa a zatim sinterovana na istoj temperaturi u istom vremenskom intervalu. Da bi se smanjio gubitak PbO tokom sinterovanja, sinterovanje je vršeno u atmosferi kiseonika. Dijagrami toka dobijanja PLZT keramike PMM i B metodom dati su na slikama 1 i 2.

Mikrostruktura PLZT keramike, dobijene različitim poreklom praha i postupcima sinterovanja, ispitana je skenirajućim elektronskim mikroskopom, JSM 5300, JEOL, Japan, opremljenim EDS sistemom (Energy Dispersive

Spectroscopy). Gustine ispitivanih uzoraka su merene Arhimedovom metodom. Za merenje dielektričnih svojstava na uzorke je naneta srebrna pasta. Permitivnost i dielektrični gubici su mereni Agilent 4284 LCR metrom, u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz na sobnoj temperaturi. Varijacija dielektrične konstante sa temperaturom merena je u temperaturnom intervalu od 25°C do 180°C.



Sl. 1 Dijagram toka dobijanja PLZT keramike Pechini metodom.



Sl. 2 Dijagram toka dobijanja PLZT keramike oksalatnim postupkom.

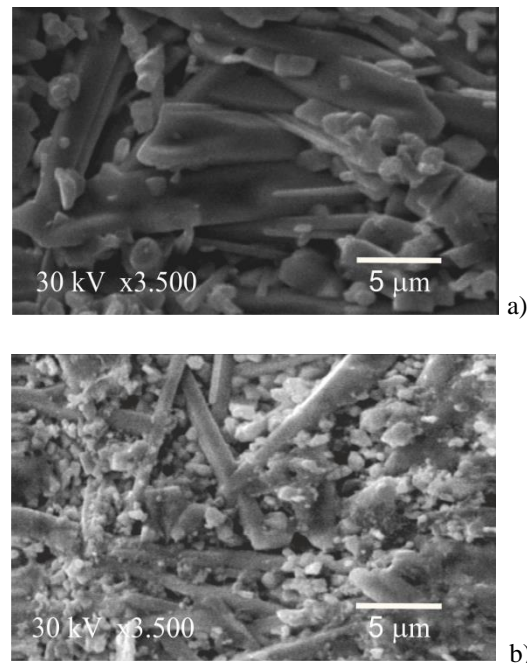
III. REZULTATI I DISKUSIJA

A. Mikrostrukturna svojstva

PLZT keramika korišćena u ovom radu pripremljena je prema hemijskoj formuli $Pb_{0.905}La_{0.095}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.976}O_3$ sa viškom PbO. Uloga viška PbO, koji podstiče sinterovanje u tečnoj fazi, je veoma važna u početnoj i srednjoj fazi sinterovanja. Isparavanje PbO u završnoj fazi sinterovanja je korisno za formiranje defekata rešetke koji pojačavaju difuziju atoma, pri čemu se povećava gustina uzoraka. Modifikovana Pechini tehnika, ima prednost zato što se kalcinacija prahova odvija na temperaturama nižim od onih koje se zahtevaju konvencionalnim metodama, pri čemu se na ovaj način postiže dobra stehiometrija prahova.

Za obe primenjene metode sinteze praha je karakteristično da se konačno formiranje faza završava nakon kalcinacije na temperaturi od 700°C, pri čemu dobijeni prahovi pokazuju prisustvo samo čiste PLZT faze. U svim sinterovanim uzorcima, bez obzira dali su dobijeni toplim presovanjem ili konvencionalnim sinterovanjem, postiže se visok stepen sinterovane gustine koja se kreće do 94% teorijske gustine.

Mikrostrukture PLZT keramike, dobijene od prahova pripremljenih metodom polimernih prekursora (PMM), i sinterovanih na 1100°C, prikazane su na slici 3. Zbog submikronske veličine čestica kao i prisustva visoke reaktivnosti praha, primećena je neujednačena mikrostruktura uzoraka, za oba postupka sinterovanja (toplo presovanje i konvencionalni postupak sinterovanja).



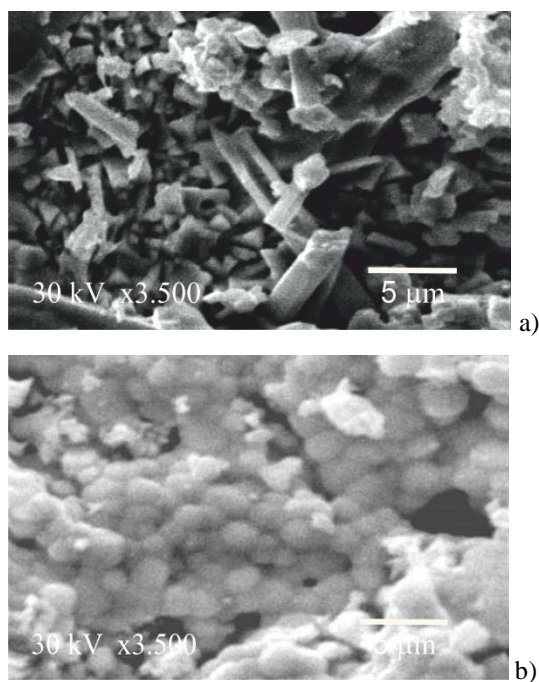
Sl. 3 SEM mikrostruktura PLZT keramike dobijene Pechini metodom a) toplo presovana i b) konvencionalni postupak sinterovanja.

U mikrostrukтури ovih uzoraka, razlikuju se tri različita regiona: prvi, sa nasumično orijentisanim izduženim zrnima koja imaju visok aspekt odnos širine i dužine, drugi sa tankim stubastim zrnima i treći region se uglavnom sastojao od sfernih zrna. Mikrostruktura je pokazala da su početni prahovi

submikronske veličine čestica, pripremljeni Pechini postupkom, izazvali preterani rast zrna tokom sinterovanja. Veličina zrna kod uzorka PLZT keramike dobijenih PMM metodom kretala se od 2-4 μm u sitnozrnim regionima do 10 μm kod izduženih zrna.

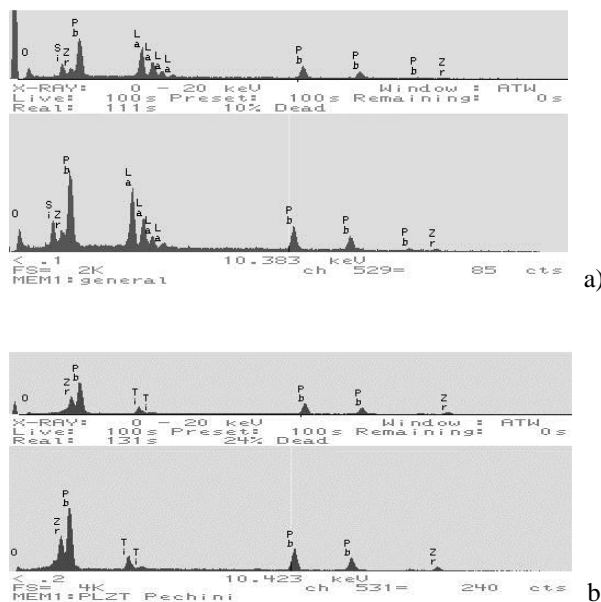
Mikrostruktura PLZT keramike dobijene parcijalnim oksalatnim postupkom se znatno razlikuje od one dobijene PMM metodom (sl.4). Mikrostruktura uzorka dobijenog oksalatnom metodom i toplim presovanjem otkriva prisustvo kuboidnih zrna duž granice izduženih zrna. Takođe su prisutna i zrna igličastog oblika i poliedarska zrna. Prosečna veličina kubičnih zrna je manja od 5 μm .

Mikrostruktura keramičkih uzoraka dobijenih oksalatnom metodom i konvencionalnim postupkom sinterovanja je ujednačena po celom uzorku, a veličina i oblik zrna su skoro identični (sl.4b). Zrna su sfernog oblika sa prosečnom veličinom oko 1-2 μm . Međutim, primećeno je prisustvo malih pora, manjih od 1 μm , unutar i između zrna.



Sl. 4 SEM mikrostruktura PLZT keramike dobijene oksalatnim postupkom a) toplo presovana i b) konvencionalna metoda.

Neuniformnost mikrostrukture, posebno na ivici uzorka, određena je EDS spektrima. Sastav dugih, izduženih zrna u uzorcima PLZT (PMM) i PLZT (B) je prilično različit. EDS spektar za PLZT (PMM) uzorak, ukazuje da su izdužena zrna, bogata Pb i La fazom (sl.5a). Odnos Pb/Zr u izduženim zrnima je relativno veći u poređenju sa drugim regionom. S obzirom na malu koncentraciju La, manju od 1 tež.%, La se ne može detektovati energetsko disperzivnom spektroskopijom osim ako nije prisutna nehomogena distribucija i segregacija La. Odgovarajući EDS spektar uzet iz regiona sa izduženim zrnima u PLZT (B) keramici (Sl.5b) jasno pokazuje prisustvo novoformiranih faza bogatih Pb i Zr sa tragovima La.



Sl.5 EDS spektar PLZT keramike dobijene a) Pechini metodom i b) oksalatnom metodom.

B. Električna svojstva

Uticaj načina pripreme praha i dobijene mikrostrukture na dielektrične osobine ispitivan je preko promene zavisnosti dielektrične konstante i tangensa ugla gubitaka od frekvencije i temperature.

Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike, dobijene različitim tehnikama, u funkciji frekvencije data je na slici 6.

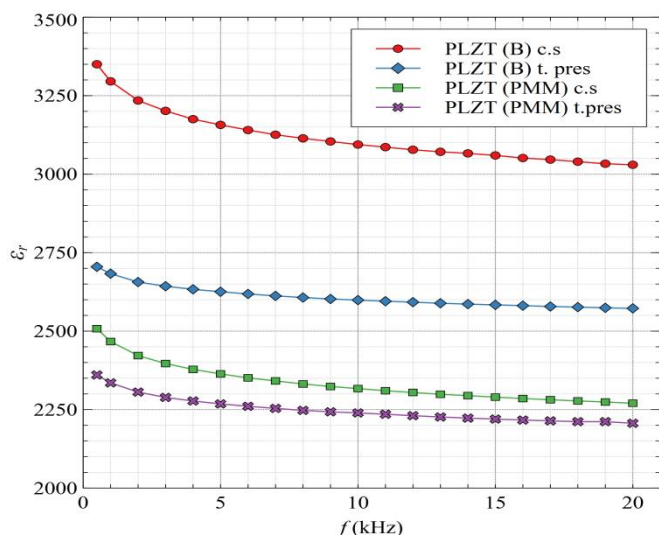
Frekventni opseg za sve ispitivane uzorke kretao se od 1 kHz do 20 kHz.

Za sve sinterovane uzorke je karakteristična visoka vrednost dielektrične konstante na nižim frekvencijama. Sa povećanjem frekvencije uočeno je sporo monotono smanjenje njene vrednosti do frekvencije od 10kHz, kad je promena postala skoro konstantna.

Takođe vrednost dielektrične konstante je veća u uzorcima dobijenim konvencionalnim postupkom sinterovanja (uzorci su označeni kao c.s) u poređenju sa toplo presovanim PLZT uzorcima.

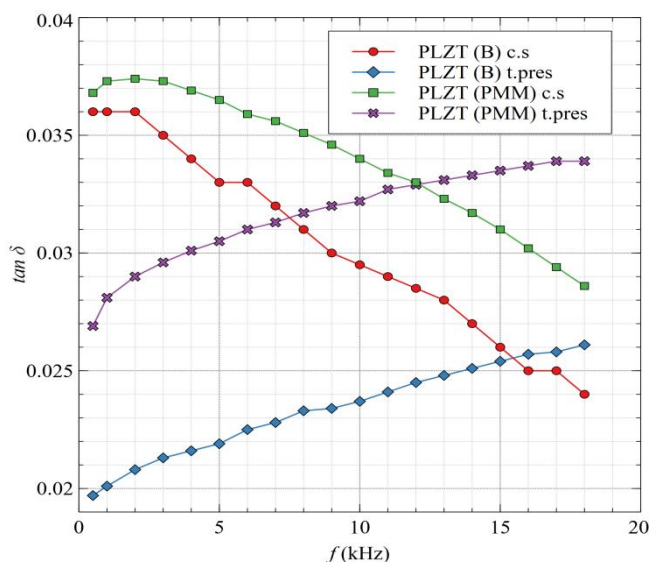
Razlika u dielektričnim konstantama može biti direktno povezana sa varijacijama u mikrostrukтури, veličini i sastavu zrna.

Različita veličina i oblik zrna u toplo presovanoj keramici primećena u PLZT (PMM) i PLZT (B) doprinosi nižoj dielektričnoj permitivnosti. U uzorcima dobijenim konvencionalnim sinterovanjem karakteristična je uniformnija mikrostruktura što ima za posledicu više vrednosti dielektrične konstante i izraženiju promenu ϵ_r sa frekvencijom.



Sl. 6. Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike od frekvencije.

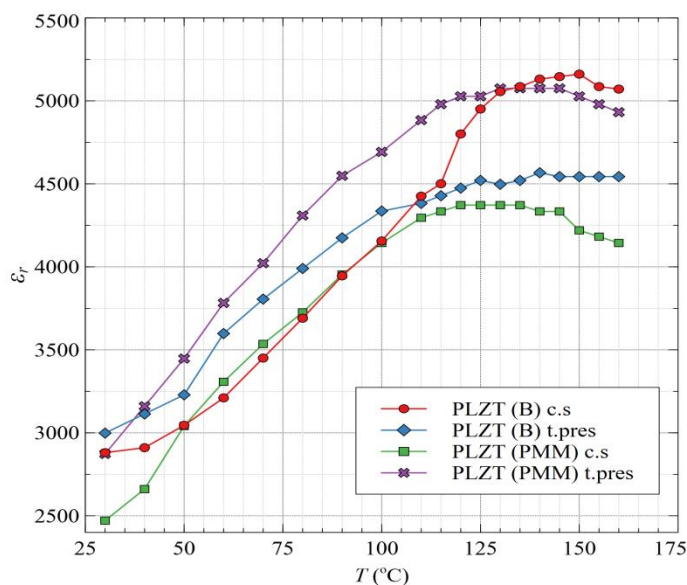
Najviša vrednost dielektrične konstante na 1kHz, $\epsilon_r = 3400$, je izmerena za PLZT keramiku dobijenu oksalatnim postupkom kovencionalnim sinterovanjem. Najnižu vrednost pokazuje PLZT (PMM) toplo presovana keramika ($\epsilon_r = 2400$).



Sl. 7. Zavisnost $\tan \delta$ od frekvencije za PLZT keramiku.

Na osnovu merenja dielektričnih gubitaka u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz, prikazanih na slici 7, može se zaključiti da su dielektrični gubici za sve uzorke veoma mali i kreću se od 0.018 do 0.037. Najveća vrednost od 0.037 na 1kHz i značajna promena $\tan \delta$ u odnosu na frekvenciju, od 0.037 do 0.023 na 20 kHz, pokazuju PLZT (B) uzorci dobijeni konvencionalnim sinterovanjem. Neuobičajena frekventna zavisnost $\tan \delta$, odnosno povećanje $\tan \delta$ sa frekvencijom, primećena je u toplo presovanim PLZT uzorcima. Za razliku od dielektrične konstante, koja pokazuje male promene u frekventnom opsegu i postaje konstantna na frekvenciji većoj od 10 kHz, dielektrični gubici na sobnoj temperaturi uglavnom opadaju sa frekvencijom. Bez obzira na male razlike u $\tan \delta$, odgovor tangens gubitaka na kompozicionu i

mikrostrukturnu uniformnost je osetljiviji i selektivniji u poređenju sa dielektričnom konstantom.



Sl. 8. Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike od temperature.

Uticaj načina pripreme praha i mikrostrukture na dielektrično ponašanje PLZT keramike može se proceniti pomoću krivih zavisnost dielektrične konstante od temperature. Promena dielektrične konstante sa temperaturom za PLZT keramiku prikazana je na sl.8. Za sve ispitivane uzorke karakterističan je porast dielektrične konstante. Maksimum dostižu na temperaturi od 130-140°C a zatim dolazi do smanjenja vrednosti ϵ_r . Za obe metode sinteze praha promene su izraženije kod uzoraka dobijenih konvencionalnim sinterovanjem. Najveća promena vrednosti dielektrične konstante (od 2800 do 5160) primećena je kod PLZT (B) uzoraka koji su dobijeni konvencionalnim postupkom za koje je karakteristična sitnozrna i uniformna mikrostruktura. To se može videti iz odnosa maksimalne vrednosti dielektrične konstante i dielektrične konstante na sobnoj temperaturi tj. $\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$, (Tabela I). Vrednosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka kao i odnos $\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$ date su u tabeli I.

TABELA I
DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA ISPITIVANE UZORKE

Uzorci PLZT	ϵ_r na $T=300K$	ϵ_r, \max	$\tan \delta$	$\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$
PLZT (B) c.s	2800	5160	0.036	1.84
PLZT (B) t. pres	2900	4566	0.018	1.57
PLZT (PMM) c.s	2500	4371	0.037	1.74
PLZT (PMM) t. pres	2800	5075	0.027	1.8

IV. ZAKLJUČAK

U radu su ispitivani efekti pripreme praha i postupka sinterovanja na mikrostrukturne karakteristike PLZT keramike dobijene modifikovanom Pechini metodom i parcijalnim oksalatnim postupkom. Mikrostruktura PLZT(PMM) uzoraka sinterovanih na 1100°C, otkriva prisustvo tri različita regiona u uzorcima u pogledu oblika, veličine i sastava zrna. Izdužena zrna sastoje se od faza bogatih Pb i La, a odnos Pb/Zr je relativno veći u poređenju sa drugim regionom u uzorku. Odgovarajući EDS spektar izduženih zrna u PLZT keramici, dobijenoj oksalatnim postupkom, otkriva prisustvo faza bogatih Pb i Zr sa tragom La. Mikrostruktura PLZT (B) uzoraka primenom konvencionalnog postupka sinterovanja bila je ujednačena u svim uzorcima, a veličina i oblik zrna su bili skoro identični. Dielektrična konstanta na sobnoj temperaturi svih ispitivanih uzoraka kreće se u rasponu od 2400 do 3400 i viša je kod uzoraka dobijenih konvencionalnim postupkom sinterovanja. Dielektrična konstanta ne varira sa frekvencijom iznad 10 kHz. Generalno, dielektrični gubici su veoma mali i kreću se u opsegu od 0.018 do 0.037 na 1 kHz. Frekventna osetljivost $\tan\delta$ je otkrivena u svim ispitivanim uzorcima. Sporo povećanje $\tan\delta$ sa frekvencijom se detektuje u tople presovanim PLZT(Nb) i PLZT(B), u poređenju sa drugim uzorcima koji pokazuju smanjenje dielektričnih gubitaka sa frekvencijom. Najveću promenu ϵ_r sa temperaturom pokazuju PLZT (B) uzorci dobijeni konvencionalnim postupkom.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ev. br. 451-03-68/2022-14/200102).

LITERATURA

- [1] G.H.Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology", J.Am.Cer.Soc. 82 (4), pp.797-818, 1999.
- [2] G.H.Herting,, "Processing of Transparent Electrooptic Ceramic" (T.S.Ien and J.Park, eds) Science Press, pp. 25-28, Beijing, 1984.
- [3] A. Kumar, S. R. Emani, K. C. J. Raju, J. Ryu, A. R. James, Investigation of the Effects of Reduced Sintering Temperature on

Dielectric, Ferroelectric and Energy Storage Properties of Microwave-Sintered PLZT 8/60/40 Ceramics, Energies, 13, 6457, 2020.

- [4] A.I.Scheglova, I.L.Kislova, T.S.Ilina, D.A.Kiselev, E.V. Barabanova, A.I.Ivanova, Dielectric and Piezoelectric Properties of PLZT x/40/60 (x = 5; 12) Ceramics, Russian Microelectronics, volume 50, pp. 673–678 (2021)
- [5] L.B.Kong, J.Ma,W.Zhu, O.K.Tan, "Preparation and characterization of PLZT (8/65/35) ceramics via reaction sintering from ball milled powders", Mater.Lett. 52 pp.378-387, 2002.
- [6] Hu, Z.; Ma, B.; Liu, S.; Narayanan, M.; Balachandran, U. Relaxor behavior and energy storage performance of ferroelectric PLZT thin films with different Zr/Ti ratios. Ceram. Int. 2014, 40, 557–562.
- [7] C.Huang, J.Xua, Z.Fang, D.Ai, W.Zhou, L.Zhao, J.Sun, Q.Wanga, "Effect of preparation process on properties of PLZT (9/65/35) transparent ceramics", Journal of Alloys and Compounds, Vol 723, No.5, pp. 602-610, 2017.
- [8] M.P.Pechini, US Patent No 3.330.697, 1976.

PLZT ceramics belongs to one of the very important groups of functional materials that form the basis for the production of a large number of electronic devices. The microstructure and dielectric properties of ceramics depend on the powder preparation and heat treatment conditions. PLZT powders used in this work were prepared in two different ways, modified by the Pechini method, using the polymer precursor method (PMM) and the partial oxalate method (B). The sintering process, including hot pressing, was performed at a temperature of 1100°C. The microstructure and phase composition were investigated by SEM and EDS analysis, while the change of dielectric constant and dielectric losses were measured in the frequency range from 1 kHz to 20 kHz, and in the temperature range from 25 to 180°C. A significant difference in microstructure and dielectric properties depending on the origin of the powder and the sintering process was observed in the tested samples. The microstructure of PLZT (PMM) samples reveals the presence of three different regions in the samples in terms of grain shape, size and composition. Ceramics obtained by the oxalate process are characterized by cuboid grains along the border of elongated grains as well as polyhedral grains.

Microstructural and dielectric characterization of PLZT ceramics

Vesna Paunović, Miloš Marjanović, Zoran Prijčić

Električne karakteristike BaTiO₃ keramike dopirane antimonom

Aleksandra Stojković, *Student Member, IEEE*, Miloš Marjanović, *Student Member, IEEE*, Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Aneta Prijjić, *Member, IEEE*, Zoran Prijjić, *Member, IEEE*

Apstrakt—U ovom radu izvršeno je ispitivanje mikrostrukturnih i električnih karakteristika BaTiO₃ keramike dopirane antimonom (Sb/BaTiO₃). Koncentracije dopanata, Sb, kretale su se u opsegu od 0,1 do 5,0 at%. Za dobijanje uzoraka korišćena je konvencionalna metoda sinterovanja u čvrstoj fazi u trajanju od 2 h na temperaturama od 1290 °C do 1350 °C.

SEM analiza Sb/BaTiO₃ dopirane keramike pokazala je da je za uzorke dopirane manjom koncentracijom aditiva (0,1 i 0,5 at%) karakteristična sitnozrna i uniformna mikrostruktura sa veličinom zrna od 0,5 μm do 2 μm. Kod uzoraka dopiranih većom koncentracijom aditiva (2,0 i 5,0 at%) karakteristična veličina zrna kretala se od 1 μm do 4 μm.

Merenje električnih karakteristika vršeno je na sobnoj temperaturi u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz. Kod uzorka dopiranog sa 0,1 at% Sb i sinterovanog na 1290 °C izmerena je najviša vrednost dielektrične konstante $\epsilon_r=2710$ u odnosu na uzorke dopirane većim koncentracijama primesa. Uzorak dopiran istom koncentracijom (0,1 at% Sb), ali sinterovan na temperaturi 1350 °C, ima višu vrednost dielektrične konstante koja iznosi $\epsilon_r=7910$.

Sem zavisnosti dielektrične konstante od frekvencije, analizirana je i promena specifične električne otpornosti sa frekvencijom. Uzorci sinterovani pri najvišoj temperaturi imaju najmanju vrednost specifične otpornosti, a i sa povećanjem frekvencije dolazi do njenog smanjivanja. Pri istoj temperaturi sinterovanja, a sa povećanjem koncentracije primesa, otpornost raste.

Ključne reči—Sb/BaTiO₃ keramika; dielektrične karakteristike, specifična električna otpornost; mikrostruktura.

I. UVOD

Feroelektrici su materijali koji se tokom poslednjih decenija puno koriste i imaju veliki dijapazon primene. Barijum titanat (BaTiO₃) je jedan od najčešće ispitivanih perovskitnih materijala. Veliki broj elektronskih komponenata izrađen je na bazi BaTiO₃ keramike poput PTC termistora, piezoelektričnih senzora, višeslojnih kondenzatora, memorija itd. [1, 2].

Aleksandra Stojković – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: aleksandra.stojkovic@elfak.ni.ac.rs).

Miloš Marjanović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs).

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs).

Aneta Prijjić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: aneta.prijjic@elfak.ni.ac.rs).

Zoran Prijjić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (e-mail: zoran.prijjic@elfak.ni.ac.rs).

Karakteristike feroelektrične keramike jako zavise od koncentracije i tipa primesa. Da li će BaTiO₃ keramika imati dielektrična ili poluprovodna svojstva zavisi od dopanata koji mogu zauzeti mesta Ba²⁺ ili Ti⁴⁺ jona u perovskitnoj strukturi [3, 4]. Mesto ugradnje zavisi od radijusa jona dopanata.

Donorske primese mogu biti trovalentni joni Sb koji zauzimaju mesta Ba²⁺ ili petovalentni joni Sb koji zauzimaju mesta Ti⁴⁺ jona. Rastvorljivost Sb u kristalnoj rešetki BaTiO₃ zavisi od koncentracije dopanata i temperature sinterovanja.

Temperatura sinterovanja utiče na mikrostrukturne karakteristike koje takođe određuju svojstva keramike. Za primenu dopirane BaTiO₃ keramike, kao kondenzatorskog materijala, treba ostvariti dobru gustinu, visoku vrednost dielektrične konstante i nizak faktor gubitaka. Za ostvarivanje ovakvih svojstava potrebna je uniformna mikrostruktura i dobra raspodela primesa i aditiva [5-8]. Jedna od najznačajnijih osobina BaTiO₃ keramike je njena visoka vrednost dielektrične konstante (ϵ_r) na sobnoj temperaturi.

U ovom radu analiziran je uticaj koncentracije primesa i temperature sinterovanja na mikrostrukturna i električna svojstva Sb dopirane BaTiO₃ keramike. Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) vršeno je ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika. Dielektrična konstanta i specifična električna otpornost uzoraka određene su u frekventnom intervalu od 100 Hz do 1 MHz.

II. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

U ovom radu proučavani su uzorci BaTiO₃ keramike dopirane sa 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 i 5,0 at% Sb. Ispitivani uzorci dobijeni su metodom sinterovanja u čvrstoj fazi polazeći od čistih oksidnih prahova BaTiO₃ i Sb₂O₃. Nakon mešanja prahova u izopropil alkoholu, izvršeno je njihovo sušenje i presovanje u pelete pri pritisku od 120 MPa. Uzorci su zatim sinterovani u atmosferi vazduha na temperaturama 1290 °C, 1320 °C i 1350 °C.

Ispitivanje mikrostrukture obavljeno je SEM mikroskopijom, JEOL, SEM-5300. Nanošenje srebrne paste na uzorke izvršeno je pre merenja njihovih električnih karakteristika.

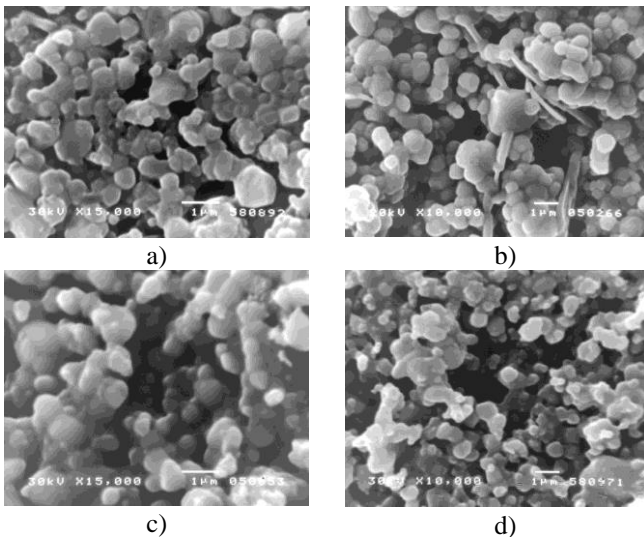
Za analiziranje promene dielektrične konstante (ϵ_r) i specifične električne otpornosti (ρ) sa frekvencijom, korišćene su vrednosti izmerenih kapacitivnosti i otpornosti uzoraka. Merenja ispitivanih uzoraka izvršena su u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz korišćenjem LCR-metra Agilent 4284A [9].

III. REZULTATI I DISKUSIJA

A. Mikrostrukturalna ispitivanja

Relativna gustina uzoraka BaTiO₃ keramike dopirane sa Sb₂O₃ kretala se od 82 do 95% od teorijske gustine (TG). Sa povećanjem temperature sinterovanja raste gustina uzorka, međutim sa povećanjem koncentracije primesa dolazi do njenog smanjivanja.

Uzorke dopirane sa 0,1 i 0,5 at% Sb karakteriše homogena i sitnozrna mikrostruktura sa uniformnom raspodelom dopanata. Veličina zrna kretala se od 0,5 do 2,0 μm. Sa povećanjem temperature raste i veličina zrna i ona se za uzorke sinterovane na 1350 °C kretala od 1,0 do 5,0 μm. Kod uzoraka dopiranih sa 5,0 at% Sb veličina zrna kretala se od 1,0 do 2,0 μm za uzorke sinterovane na 1290 °C, i od 1,0 do 4,0 μm za uzorke sinterovane na 1350 °C. Pri povećanju koncentracije primesa primećuje se smanjenje srednje veličine zrna (Sl. 1).



Sl. 1. SEM mikrostruktura Sb dopirane BaTiO₃ keramike a) 0,1 at% Sb i c) 5,0 at% Sb ($T_{sin}=1290$ °C) i b) 0,1 at% Sb i d) 5,0 at% Sb ($T_{sin}=1350$ °C).

Za razliku od niže dopiranih uzoraka kod uzoraka sa 5,0 at% Sb primećena je mala segregacija Sb koja nije uticala na karakteristike dopirane keramike.

B. Električne karakteristike

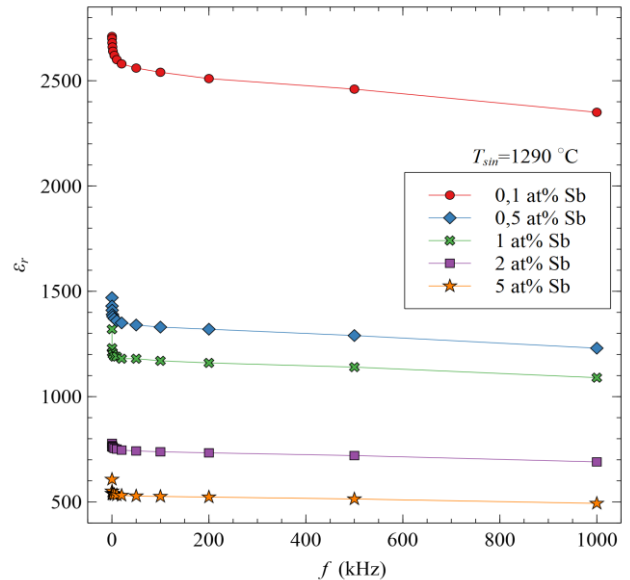
S obzirom da su uzorci presovani u pelete debljine d , a na njih nanosena srebrna pasta poluprečnika r , za izmerene vrednosti kapacitivnosti C ispitivanih uzoraka, dielektrična konstanta ϵ_r je određena korišćenjem formule:

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{d}{\epsilon_0 \cdot S} = C \cdot \frac{d}{\epsilon_0 \cdot r^2 \pi} \quad (1)$$

Uticaj koncentracije primesa i mikrostrukture na vrednost dielektrične konstante analiziran je na osnovu promene

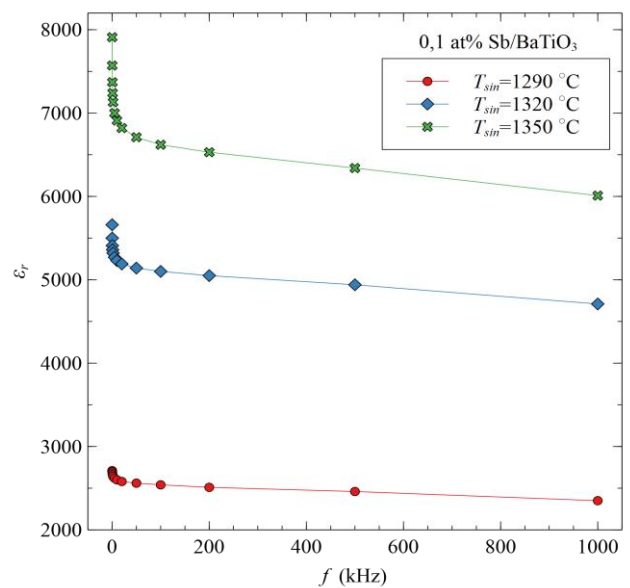
dielektrične konstante sa frekvencijom.

Promena dielektrične konstante sa frekvencijom, uzoraka dopiranih različitim koncentracijama Sb pri temperaturi sinterovanja $T_{sin}=1290$ °C je prikazana na Sl. 2. Jasno se uočava da dielektrična konstanta merenih uzoraka opada ukoliko koncentracija primesa raste. Pri najnižoj koncentraciji primesa od 0,1 at% Sb zabeležena je najviša vrednost dielektrične konstante $\epsilon_r=2710$, dok za najveću koncentraciju dopiranja od 5,0 at% Sb njena vrednost iznosi $\epsilon_r=607$.



Sl. 2. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na temperaturi $T_{sin}=1290$ °C za različite koncentracije dopanata.

Takođe se primećuje da je vrednost dielektrične konstante viša pri nižim frekvencijama, ali sa porastom frekvencije opada i postaje skoro pa konstantna za frekvencije iznad 5 kHz.



Sl. 3. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije, uzoraka dopiranih sa 0,1 at% Sb za različite temperature sinterovanja.

Analiziranjem uzoraka dopiranih istom koncentracijom primesa, ali sinterovanih pri različitim temperaturama, vidno je da pri porastu temperature sinterovanja raste i vrednost dielektrične konstante. Na Sl. 3 je prikazana zavisnost dielektrične konstante od frekvencije, uzoraka dopiranih sa 0,1 at% Sb i sinterovanih na tri različite temperature.

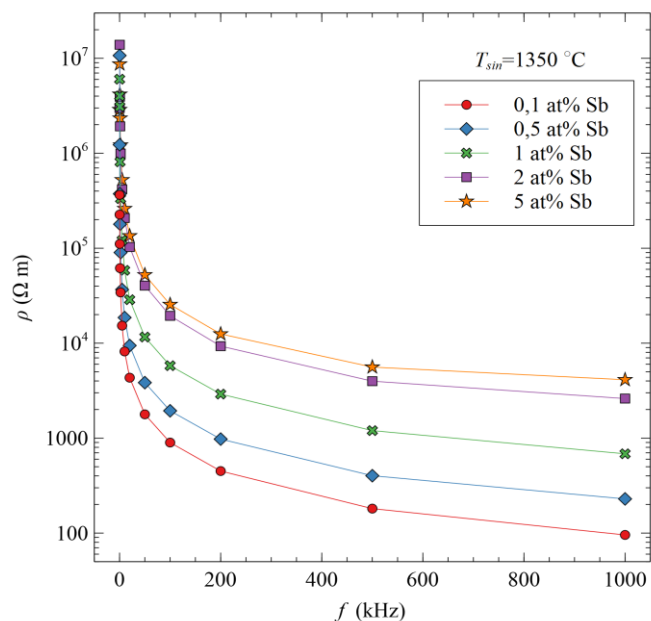
Za uzorak sinterovan na temperaturi $T_{sin}=1290\text{ }^{\circ}\text{C}$, dielektrična konstanta ima najmanju vrednost i iznosi $\epsilon_r=2710$, dok je pri najvišoj temperaturi sinterovanja njena vrednost maksimalna i iznosi $\epsilon_r=7910$. Ove vrednosti dielektrične konstante su logične i očekivane, jer keramici sa najvećom gustinom i homogenom mikrostrukturom odgovara i najviša vrednost dielektrične konstante.

Sem zavisnosti dielektrične konstante od frekvencije, analizirana je i promena specifične električne otpornosti sa frekvencijom.

Već je navedeno da su uzorci presovani u pelete debljine d , a na njih nanosena srebrna pasta poluprečnika r , pa je za izmerene vrednosti otpornosti R ispitivanih uzoraka, specifična električna otpornost ρ određena korišćenjem formule:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} = R \cdot \frac{r^2 \pi}{d} \quad (2)$$

Promena specifične otpornosti sa frekvencijom, kod uzoraka sinterovanih na istoj temperaturi, ali dopiranih različitim koncentracijama primesa, prikazana je na Sl. 4.

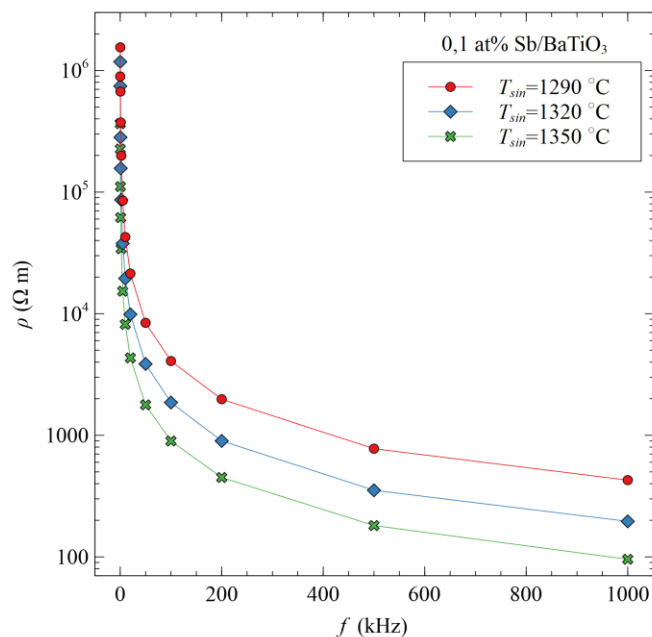


Sl. 4. Zavisnost specifične električne otpornosti od frekvencije Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na temperaturi $T_{sin}=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ za različite koncentracije primesa.

Pri koncentraciji aditiva od 0,1 at% Sb, uzorak ima najnižu vrednost specifične otpornosti i ona iznosi $\rho=3,65 \cdot 10^5\ \Omega m$, dok je za koncentraciju od 2,0 at% Sb zabeležena najviša

vrednost specifične otpornosti $\rho=1,39 \cdot 10^7\ \Omega m$. Očigledna je i tendencija opadanja specifične električne otpornosti sa povećanjem frekvencije, pa su samim tim najviše vrednosti ρ zabeležene pri nižim frekvencijama.

Ukoliko se posmatraju uzorci sa istom koncentracijom dopiranja ali sinterovani pri različitim temperaturama, uočava se da će sa porastom temperature sinterovanja specifična otpornost imati niže vrednosti (Sl. 5). Za uzorke dopirane sa 0,1 at% Sb, najviša vrednost specifične otpornosti zabeležena je kod uzorka sinterovanog na temperaturi od $T_{sin}=1290\text{ }^{\circ}\text{C}$ i iznosi $\rho=1,55 \cdot 10^6\ \Omega m$, dok za $T_{sin}=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ uzorak ima najmanju vrednost specifične otpornosti $\rho=3,65 \cdot 10^5\ \Omega m$. Primećuje se da specifična otpornost opada sa povećanjem frekvencije, ali na frekvencijama iznad 500 kHz postaje skoro konstantna.



Sl. 5. Zavisnost specifične električne otpornosti od frekvencije 0,1 at% Sb/BaTiO₃ uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama.

Opseg vrednosti specifične električne otpornosti za sve ispitivane uzorke je od 10^5 do $10^7\ \Omega m$. Ovi uzorci su dobri izolatori. Uzrok tome je sitnozrna mikrostruktura i velika površina granice zrna, što je naročito izraženo kod uzorka sa većom koncentracijom aditiva, kod koje su izolaciona svojstva granice zrna uporediva sa veličinom zrna pa je i specifična otpornost kod njih veća.

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je Sb₂O₃ dopirana BaTiO₃ keramika. Rezultati ispitivanja odnose se na mikrostrukturu i promenu dielektričnih karakteristika uzoraka. Uzorci sa manjom koncentracijom primesa imaju karakterističnu homogenu mikrostrukturu i veličinu zrna koja se kreće u opsegu od 0,5 do 2,0 μm , dok se za više koncentracije aditiva vrednosti veličine zrna kreću od 1,0 do 4,0 μm .

Najviša vrednost dielektrične konstante, na sobnoj temperaturi, zabeležena je za najnižu koncentraciju primesa. Uočava se i da sa porastom frekvencije vrednost dielektrične konstante opada. Sa povećanjem temperature sinterovanja dielektrična konstanta uzoraka takođe raste tako da je najviša vrednost izmerena za uzorke sinterovane na 1350 °C.

Što se tiče specifične električne otpornosti, ona opada sa povećanjem temperature sinterovanja, pa se najviša vrednost beleži pri najnižoj temperaturi od 1290 °C. Najniža vrednost specifične otpornosti, pri istoj temperaturi sinterovanja, odgovara uzorku sa najnižom koncentracijom primesa.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta finansiranog od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Ev. br. 451-03-68/2022-14/200102).

LITERATURA

- [1] D.H. Kuo, C.H. Wang, W.P. Tsai, "Donor and Acceptor Cosubstituted BaTiO₃ for Nonreducible Multilayer Ceramic Capacitors", *Ceram. Int.* 32, 2006, pp. 1–5.
- [2] S.F. Wang, G.O. Dayton: "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Based X7R Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 10, Oct. 1999, pp. 2677 – 2682.
- [3] G.Arlt, D.Hennings and G.de With, "Dielectric properties of Fine-grained Barium Titanate ceramics" *J.Appl.Phys.* 58 [4] 1619-1625 (1985).
- [4] D.Hennings, "Barium Titanate Based Ceramics Materials for Dielectrics Use", *Int. J.High Technology Ceramics* 3 91-111 (1987).
- [5] K.J. Park, C.H. Kim, Y.J. Yoon, S.M. Song, "Doping Behaviors of Dysprosium, Yttrium and Holmium in BaTiO₃ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, pp. 1735-1741.
- [6] M. Đorđević, M. Marjanović, V. Paunović, V. Mitić, Z. Prijčić: "Electrical Resistivity of Er/Yb doped BaTiO₃ ceramics", *IcETAN, Kladovo, Serbia, Proceedings 4th Conference IcETAN*, pp. NM1.2, 5-8, jun, 2017.
- [7] S. Tangjuank, T.Tunkasiri: "Characterization and properties of Sb-doped BaTiO₃ powders", *Applied Physics Letters* 90(7), 2007.
- [8] N. Ayub, R. Omar, M.Deraman, I. Abutalib, Z. Zainuddin, A.Abdul Aziz, "Characteristics of Porous Sb-Doped Barium Titanate Ceramics

Fabricated by Adding Graphite", *Advanced Materials Research* (Volume 1107), pp.9-13, 2015.

[9] 4284A Precision LCR Meter Operation Manual.

ABSTRACT

In this paper, the microstructural and dielectric characteristics of BaTiO₃ ceramics doped with antimony (Sb/BaTiO₃) were investigated. Dopant concentrations, Sb, ranged from 0.1 to 5.0 at%. The conventional solid-phase sintering method for 2 h at temperatures of 1290 °C, 1320 °C and 1350 °C was used to obtain samples.

SEM analysis of Sb/BaTiO₃ doped ceramics showed that for samples doped with a lower concentration of additives (0.1 and 0.5 at%) is characteristic fine-grained and uniform microstructure with grain size from 0.5 μm to 2.0 μm. In samples doped with a higher concentration of additives (1.0 and 5.0 at%), the characteristic grain size ranged from 1.0 μm to 4.0 μm.

Measurement of electrical characteristics was performed at room temperature in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz. In the sample doped with 0.1 at% Sb and sintered at 1290 °C, the highest value of the dielectric constant $\epsilon_r=2710$ was measured in relation to the samples doped with higher impurity concentrations. The sample doped with the same concentration (0.1 at% Sb), but sintered at a temperature of 1350 °C, has a higher value of the dielectric constant of $\epsilon_r=7910$.

In addition to the dependence of the dielectric constant on frequency, the change in specific electrical resistance with frequency was also analyzed. Samples sintered at the highest temperature have the lowest value of specific resistance, and with increasing frequency, it decreases. At the same sintering temperature, and with increasing impurity concentration, the resistance increases.

Electrical characteristics of antimony doped BaTiO₃ ceramics

Aleksandra Stojković, Miloš Marjanović, Vesna Paunović,
Aneta Prijčić, Zoran Prijčić

Осетљивост магнетоимпедансног елемента CoFeSiB аморфне жице

Јелена Орељ, Небојша Митровић

Апстракт—У овом раду је представљено испитивање осетљивости магнетоимпедансног (МИ) елемента код жице аморфне легуре CoFeSiB у опсегу фреквенција 2 MHz ÷ 5 MHz (@ $H_{max} \approx 463$ A/m). При 1 MHz, МИ-однос је 45 %, док је при вишим фреквенцијама евидентиран максимум криве $\Delta Z(H)/Z$ који одговара пољу магнетне анизотропије H_k . Повећање радних фреквенција праћено је порастом поља магнетне анизотропије H_k чиме се повећава и мерни опсег магнетног сензора базираног на примени испитиваног МИ елемента. Истовремено је евидентирана и промена осетљивости МИ елемента која при 4 MHz и 5 MHz достиже највеће вредности од око 0,4 % / A/m.

Кључне речи—МИ ефекат, CoFeSiB аморфна жица, МИ елемент, осетљивост МИ елемента

I. УВОД

ПОСТИЗАЊЕ оптималних функционалних карактеристика електричних уређаја израђених од феромагнетних легура је могуће тек након детаљног истраживања електричних и магнетних својстава материјала. Један од најинтересантнијих феномена који се може искористити за магнетне сензоре је магнетоимпедансни (МИ) ефекат уочен код аморфних или нанокристалних магнетно меких трака, жица или танких филмова. Овај ефекат, примењен најпре код аморфних FeCoSiB жица [1], омогућио је интензиван развој сензора на бази МИ-елемента, који су данас у широкој примени код електронских компаса, ГПС навигација, сензора ротације, система безбедности, биомагнетних мерења и др.

У сензорској употреби су углавном две геометријске форме: цилиндрична (жице [2-4]) и планарна (траке, филмови [5-7]). Аморфне жице се могу користити у верзији са заштитним стакленим омотачем [8] или без омотача [9]. Високе вредности магнетне пермеабилности су неопходно својство при избору материјала за МИ елементе, те су легуре на бази кобалта са тог становишта у предности у односу на легуре на бази гвожђа. За разлику од легура на бази кобалта које имају изванредне магнетно-меке перформансе са потпуно аморфном структуром, легуре на бази гвожђа постижу своје одличне карактеристике након оптималних термомагнетних или термомеханичких третмана (током којих се формира нанокристална структура дистрибуирана у аморфној матрици).

Релативна промена импедансе $\Delta Z/Z$ у одговарајућем фреквентном опсегу може достићи и више стотина

Јелена Орељ – Факултет техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу, Светог Саве 65, Србија (е-мејл: jelena.orelj@ftn.kg.ac.rs)

Небојша Митровић – Факултет техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу, Светог Саве 65, Србија (е-мејл: nebojsa.mitrovic@ftn.kg.ac.rs)

процената (енг. Giant Magneto Impedance (GMI) effect - велики МИ ефекат): 506 % CoFeNiMoBSi @ 8 kA/m [10], 1200 % CoFeBSi @ 15 kA/m [11], што аморфним жицама ових легура омогућава широке могућности примене [12-13].

МИ ефекат је директно повезан са феноменом скин ефекта код феромагнетних материјала. Наиме, порекло магнетоимпедансног ефекта везано је за промене у динамици процеса магнетизације. Те промене утичу на магнетну пермеабилност, а самим тим и на дубину продирања наизменичне струје кроз магнетни проводник са повећањем фреквенције [14]. Познато је да добри проводници са великом пермеабилношћу показују велики МИ ефекат. Поред тога, за наизменичну побуду високе фреквенције (реда од 1 MHz до 1 GHz) модификација дубине продирања (скин ефекта) и магнетне пермеабилности има јаку зависност од фреквенције примењене побуде, као и од спољашњег статичког магнетног поља. Услед вихорних струја ток наелектрисања је потиснут ка површини узорка, што доводи до повећања импедансе, док се примењеним магнетним пољем то потискивање модулише, односно мења се ефективна површина попречног пресека кроз коју протиче наелектрисање – струја, при одређеној константној фреквенцији побуде. Дакле, велика пермеабилност и висока фреквенција смањују дубину продирања, док се примењеним пољем она повећава.

На дубини продирања δ_m

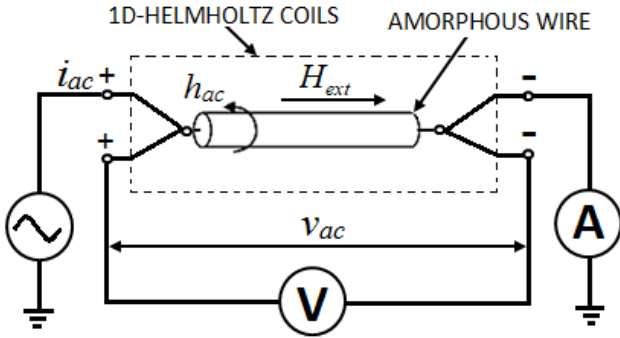
$$\delta_m = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot \mu \cdot f}} \quad (1),$$

код магнетно меких материјала са ниским вредностима специфичне електричне отпорности ρ , високим вредностима магнетне пермеабилности μ а при релативно високим фреквенцијама f , амплитуда вектора густине струје опадне на 1/e своје вредности уз површину узорка [15]. Промене и осталих напред наведених физичких својстава (ρ , μ) ће резултовати у изменама расподеле тока наелектрисања по попречном пресеку жице и утицати на измену импедансе. Фреквенција при којој дубина продирања постаје мања од полупречника жице ($\delta_m < a$) се назива критична фреквенција [16, 17], тако да се при даљем повећању учестаности запажају феномени МИ-ефекта.

Промена импедансе показује временски зависну природу простирања магнетног поља у проводнику одговарајуће магнетне пермеабилности, на чему су засноване могућности детекције магнетног поља ниског интензитета. Осетљивости великог МИ ефекта у аморфним жицама [18], тракама [19] и вишеслојним филмовима [20] на релативно вишим фреквенцијама ($f > 1$ MHz) могу достићи изузетно високе вредности, од чак неколико стотина % / Oe (1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m).

Велика осетљивост комплексне импедансе аморфне жице, Z , на примењено dc магнетно поље, H_{ext} , кључна је за развој бројних магнетних сензора високих перформанси. Високе вредности осетљивости оваквих сензора се захтевају у многим инжењерским и индустријским применама.

На слици 1. је приказана принципијелна шема мерења магнетоимпедансе аморфне жице у спољашњем dc магнетном пољу генерисаном системом 1Д-Хелмхолцових калемова.



Сл. 1. Шема експеримента мерења магнетоимпедансе аморфне жице.

Спољашње лонгитудинално dc магнетно поље H_{ext} и циркуларно ac магнетно поље h_{ac} (индуковано протоком наизменичне струје $i_{ac}(t)=I_{cc}\cdot\sin(2\pi f\cdot t)$) утичу на промену магнетне пермабилности μ , тако да је импеданса феромагнетног проводника функција три експериментална параметра $Z = Z(f, H_{ext}, I_{cc})$.

Импеданса Z је количник тренутних вредности наизменичног напона V_{ac} и наизменичне струје i_{ac} , а код узорка цилиндричног проводника полупречника a [21]:

$$Z = R + jX = \frac{1}{2} \cdot R_{dc} \cdot (ka) \cdot \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)} \quad (2),$$

где су R_{dc} електрични отпор; R и X реални и имагинарни део импедансе Z ; J_0 и J_1 Беселове функције нултог и првог реда прве врсте, $k = (1+j)/\delta_m$; $j^2 = -1$.

Магнето–импедансни однос се углавном дефинише као релативна промена импедансе узорка са променом спољашњег dc магнетног поља (H_{ext}):

$$\Delta Z/Z (\%) = 100 \% \times [Z(H) - Z(H_{max})]/Z(H_{max}) \quad (3),$$

где је $Z(H_{max})$ импеданса при максималном магнетном пољу. Узорак се најчешће позиционира лонгитудално (у правцу магнетног поља), тј. у центру система 1Д-Хелмхолцових калемова где је постигнута скоро потпуна хомогеност магнетног поља. Ради анализе могућности примене спроводи се прорачун тзв. сопствене осетљивости МИ-елемента η који је дефинисан једначином [22, 23]:

$$\eta = (\partial (\Delta Z/Z) / \partial H_{ext}) \quad (4).$$

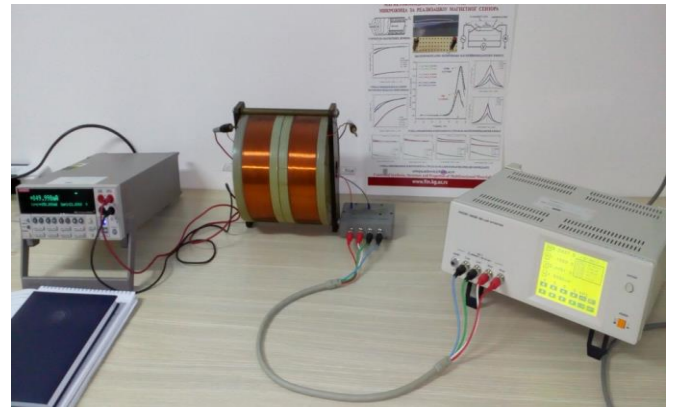
У овом раду су приказана високофреквентна истраживања $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$ осетљивости МИ-елемента аморфне жице легуре CoFeSiB пречника око $100 \mu\text{m}$ с циљем процене атрактивности њене примене у сензорици. Ранија истраживања су показала да појава МИ-ефекта започиње на око 5 kHz , а регистровани

МИ-однос износи чак 344% при радној фреквенцији од 950 kHz (@ $H_{max}=7,72 \text{ kA/m}$) [24]).

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Предмет истраживања је МИ-елемент од CoFeSiB аморфне жице пречника од $100 \mu\text{m}$, добијене технологијом брзог хлађења растопа у ротирајућем слоју воде на унутрашњој површини ротирајућег диска (in rotating water melt-spinning [25, 26]).

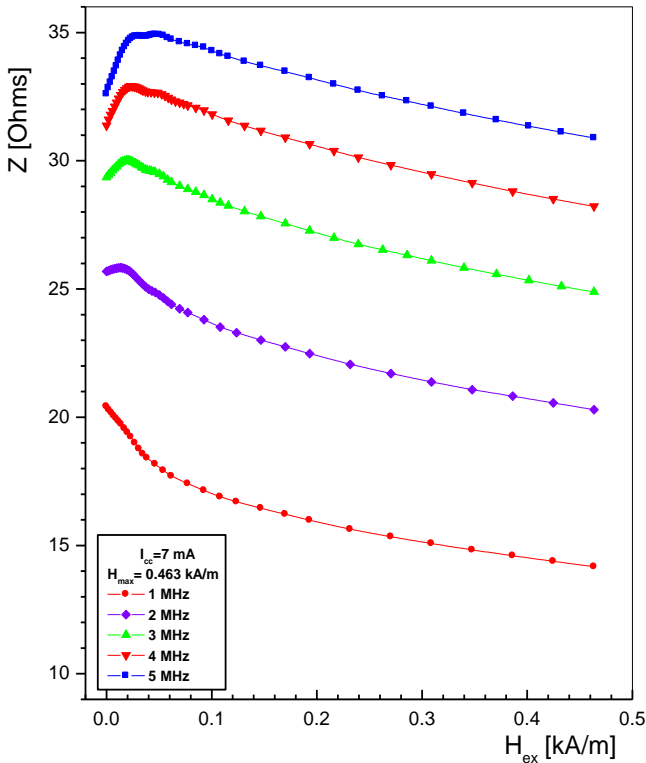
Мерење магнетоимпедансе је изведено у хомогеном магнетном пољу генерисаном помоћу 1Д-Хелмхолцових калемова при лонгитудиналној оријентацији МИ-елемента. Импеданса испитиваних узорка жица дужине 17 mm , мерена је по методи четири тачке помоћу инструмента $\text{LCR Hi-TESTER HIOKI 3532-50}$, у фреквентном опсегу од 1 MHz до 5 MHz . Током наших експеримената амплитуда струје I_{cc} је одржавана константном и износила је 7 mA тако да је интензитет циркуларног ac магнетног поља h_{ac} на површини узорка аморфне CoFeBSi жице пречника $2a = 100 \mu\text{m}$ достигао вредност $H_{ac} = I_{cc}/2\pi a = 22.3 \text{ A/m}$. На слици 2. је приказана експериментална поставка мерења магнетоимпедансе узорка жица у систему 1Д-Хелмхолцових калемова.



Сл. 2. Експериментална поставка мерења магнетоимпедансе по методи четири тачке $\text{LCR Hi-TESTER HIOKI 3532-50}$, $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$.

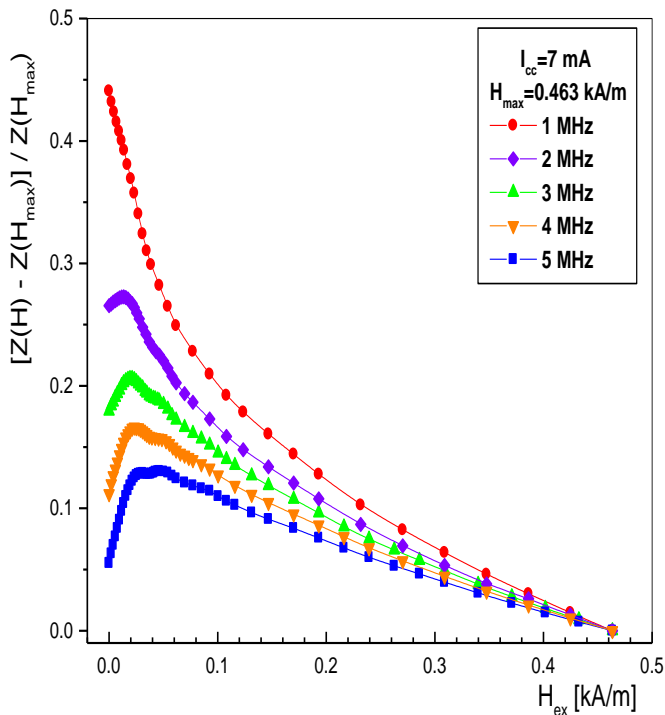
III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 3. је приказана промена импедансе Z услед примене спољашњег магнетног поља (@ $H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$) при различитим вредностима фреквенције $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$. Облик зависности импедансе од спољашњег једносмерног магнетног поља $Z(H_{ex})$ се значајно мења, па се из облика криве са константним смањењем импедансе на 1 MHz , при даљем повећању фреквенције региструје максимум који одговара пољу магнетне анизотропије H_k . Уочљив је и померај позиције максималне вредности импедансе при повећању фреквенције, тј. повећање поља магнетне анизотропије H_k . Ово померање максимума импедансе при повећању фреквенције ка вишим вредностима магнетног поља је резултат доминантног учешћа механизма ротације вектора магнетизације током процеса циркуларног магнетнења жице (кретање зидова магнетних домена је блокирано) [27]. Порастом поља магнетне анизотропије H_k се повећава и мерни опсег магнетног сензора базираног на примени испитиваног МИ елемента.



Сл. 3 Промене импедансе Z од спољашњег dc магнетног поља H_{ex} при повећању фреквенције $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$ ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$).

На слици 4. је приказана зависност МИ-односа услед примене спољашњег магнетног поља ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$) при различитим вредностима радне фреквенције $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$.

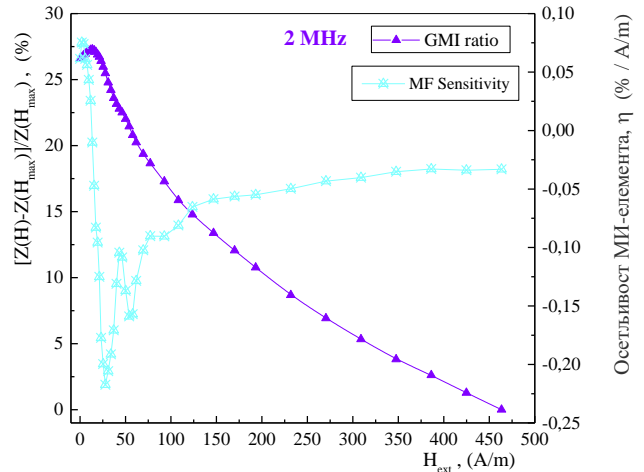


Сл. 4. Зависност МИ-односа од спољашњег dc магнетног поља H_{ex} при фреквенцијама $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$ ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$).

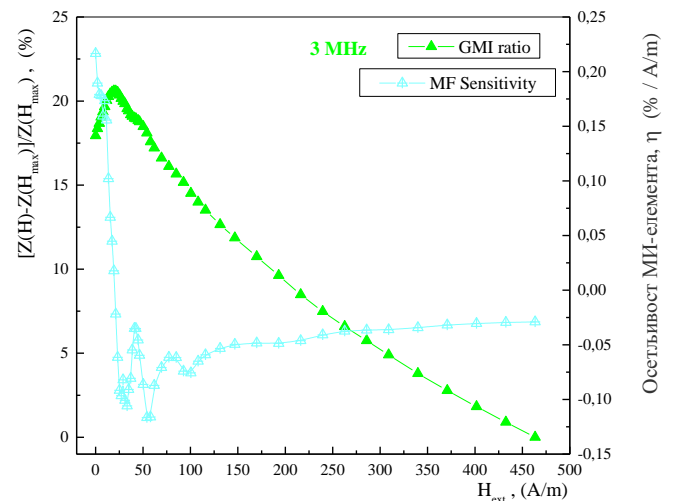
Највеће вредности МИ-односа су регистроване на фреквенцији од 1 MHz (око 45 % при $H_{ex} = 0$), док се при даљем повећању фреквенције уочава константно смањење МИ-односа.

На сликама 5-8. паралелно су приказане зависности МИ-односа $\Delta Z/Z$ и сопствене осетљивости МИ-елемента η (једначина (4)) од спољашњег dc магнетног поља H_{ext} ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$) при радним фреквенцијама $f \in [2 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$. Евидентирано је константно повећање осетљивости при расту радне фреквенције. На фреквенцији од 2 MHz осетљивост је најнижа и износи око 0,07 % / A/m док при највећим испитиваним фреквенцијама од 4 MHz и 5 MHz достиже вредности од око 0,4 % / A/m.

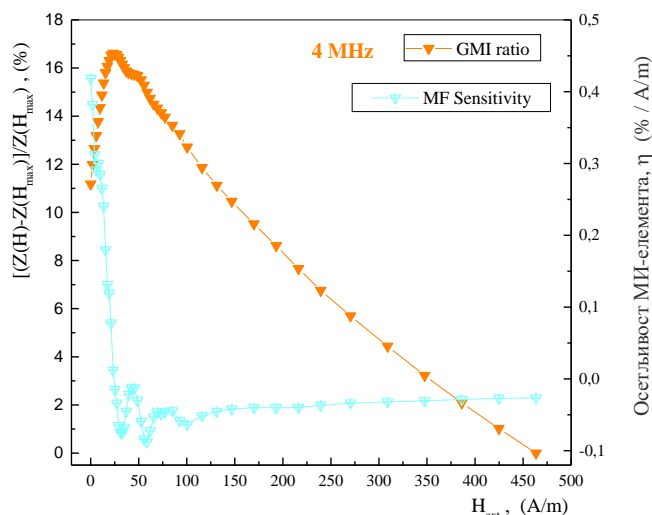
При анализи приказаних резултата потребно је нагласити да су овде приказане осетљивости појединачног сензорског МИ-елемента, док је коначна осетљивост самог МИ-сензора дефинисана одабраним електричним колом при изради магнетног сензора (Колпицов осцилатор [28], CMOS IC мултивибратор [29, 30] са резолуцијом мерења магнетне индукције од око 1 pT).



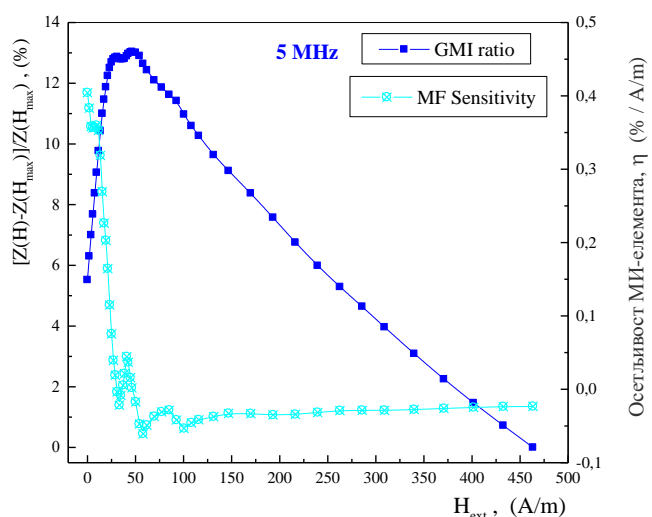
Сл. 5. Упоредни приказ зависности МИ-односа и осетљивости МИ-елемента од спољашњег dc магнетног поља H_{ext} при фреквенцији $f = 2 \text{ MHz}$ ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$).



Сл. 6. Упоредни приказ зависности МИ-односа и осетљивости МИ-елемента од спољашњег dc магнетног поља H_{ext} при фреквенцији $f = 3 \text{ MHz}$ ($@ H_{max} \approx 463 \text{ A/m}$).



Сл. 7. Упоредни приказ зависности МИ-односа и осетљивости МИ-елемента од спољашњег dc магнетног поља H_{ext} при фреквенцији $f=4$ MHz (@ $H_{max} \approx 463$ A/m).



Сл. 8. Упоредни приказ зависности МИ-односа и осетљивости МИ-елемента од спољашњег dc магнетног поља H_{ext} при фреквенцији $f=5$ MHz (@ $H_{max} \approx 463$ A/m).

IV. ЗАКЉУЧАК

Испитивања МИ-ефекта код аморфне жице легуре CoFeSiB у фреквентном опсегу $f \in [1 \text{ MHz}, 5 \text{ MHz}]$ показују константно повећање импедансе узорка жице. Прорачун МИ-односа је показао да се највеће вредности добијају при фреквенцији од 1 MHz (@ $H_{max} \approx 463$ A/m је око 45 %), а затим се МИ-однос смањује. При фреквенцијама изнад 1 MHz је регистрован максимум импедансе који одговара пољу магнетне анизотропије H_k . Повећање поља магнетне анизотропије H_k при повећању фреквенције је резултат доминантног учешћа механизма ротације вектора магнетизације током процеса магнетнења. Пораст фреквенције праћен је и повећањем осетљивости МИ-елемента, које при фреквенцијама од 4 MHz и 5 MHz достижу вредности од око 0,4 % / A/m.

ЗАХВАЛНИЦА

Рад је делимично финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (евиденциони број пројекта 451-03-68/2022-14/200132 Факултета техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. V. Panina, K. Mohri, "Magneto-impedance effect in amorphous wires", *Applied Physics Letters*, Vol. 65, pp. 1189–1191, 1994.
- [2] J. Devkota, A. Ruiz, P. Mukherjee, H. Srikanth, M.H. Phan, A. Zhukov, V.S. Larin, "Magneto-resistance, magneto-reactance, and magneto-impedance effects in single and multi-wire systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 549, pp. 295–302, 2013.
- [3] J. Liu, H. Shen, D. Xing, J. Sun., "Optimization of GMI properties by AC Joule annealing in melt-extracted Co-rich amorphous wires for sensor applications", *Physica Status Solidi*, Vol. 211, pp. 1577-1582, 2014.
- [4] A. Dzhumazoda, L.V. Panina, M.G. Nematov, A.A. Ukhassov, N.A. Yudanov, A.T. Morchenko, F.X. Qin, "Temperature-stable magnetoimpedance (MI) of current-annealed Co-based amorphous microwires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 474, pp. 374–380, 2019.
- [5] L. Kraus, "Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 195, pp. 764–778, 1999.
- [6] M.A., Willard, M. Daniil, „Nanocrystalline soft magnetic alloys two decades of progress“, *Handbook of Magnetic Materials*, 21, Elsevier, pp. 173-342, 2013.
- [7] N. A. Buznikov, A. S. Antonov, „A model for asymmetric magnetoimpedance effect in multilayered bimagnetic films“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 420, pp. 51-55, 2016.
- [8] V. Zhukova, J. M. Blanco, M. Ipatov, A. Zhukov, "Effect of transverse magnetic field on domain wall propagation in magnetically bistable glass-coated amorphous microwires", *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, 113914, 2009.
- [9] J. Sun, J. Liu, D. Xing, X. Xue, "Experimental study on the effect of alternating-current amplitude on GMI output stability of Co-based amorphous wires", *Physica Status Solidi*, Vol. 208, pp. 910-914, 2011.
- [10] P. Gazda, R. Szewczyk, "Influence of Joule-annealing on double-peak GMI effect in Co-based amorphous ribbons", *Acta Physica Polonica A* Vol. 137, pp. 818-820, 2020.
- [11] D. Garcia, V. Raposo, O. Montero, J. I. Iniguez "Influence of magnetostriction constant on magnetoimpedance–frequency dependence", *Sensors and Actuators A*, Vol. 129, pp. 227–230, 2006.
- [12] H. Yoshinobu, "Development of amorphous wire type MI sensors for automobile use", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 249, pp. 375–381, 2002.
- [13] H. Yoshinobu, M. Yamamoto, N. Hamada, A. Shimode, "Magneto-sensitive wire, magneto-impedance element and magneto-impedance sensor", US8610427B2, PATENT, 2013.
- [14] G. S. Alvarez, „Micromagnetic field sensor of soft magnetic alloys based on the magnetoimpedance effect“, Proceedings of the 2nd International Congress on Instrumentation and Applied Sciences, Puebla, Mexico, pp. 1-8, October 2011.
- [15] Б. Поповић, Електромагнетика, Грађевинска књига, Београд 1980, стр. 265.
- [16] M. Knobel, M. L. Sanchez, C. Gomez-Polo, P. Marin, M. Vazquez, and A. Hernando, "Giant magnetoimpedance effect in nanostructured magnetic wires", *Journal of Applied Physics* Vol. 79, pp. 1646–1654, 1996.

- [17] M. H. Phan, H. X. Peng, "Giant magnetoimpedance materials: fundamentals and applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 53, pp.323–420, 2008.
- [18] M. Vázquez, „Giant magneto-impedance in soft magnetic wires”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 226-230, pp. 693-699, 2001.
- [19] M. H. Phan, H. X. Peng, S. C. Yu, M. Vázquez, "Optimized giant magnetoimpedance effect in amorphous and nanocrystalline materials", *Journal of Applied Physics*, Vol. 99, No. 8, pp. 08C505: 1-4, 2006.
- [20] T. Morikawa, Y. Nishibe, H. Yamadera, Y. Nonomura, M. Takeuchi, J. Sakata, Y. Taga, "Enhancement of giant magneto-impedance in layered film by insulator separation", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 32, pp. 4965-496, 1996.
- [21] D. X. Chen, J. L. Munoz, "Ac impedance and circular permeability of slab and cylinder", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 35, pp. 1906-1923, 1999.
- [22] N. S. Mitrović, S. N. Kane, P. V. Tyagi, S. Roth, "Effect of dc-Joule-heating thermal processing on magnetoimpedance of $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ amorphous alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 320, e792-e796, 2008.
- [23] M. Knobel, M. Vázquez, L. Kraus, "Giant magnetoimpedance", in *Handbook of Magnetic Materials*, Editor K. H. J. Buschow, Elsevier, 2003.
- [24] J. Орель, Н. Митровић, В. Павловић, „Магнетоимпедансни ефекат CoFeSiB аморфне жице“, Зборник радова 64. Конференције ЕТРАН 2020, стр. 513-517.
- [25] T. Masumoto, I. Ohnaka, A. Inoue, M. Hagiwara, "Production of Pd-Cu-Si amorphous wires by melt spinning method using rotating water", *Scripta Metallurgica*, Vol. 15, pp. 293-296, 1981.
- [26] <http://www.phys-iasi.ro/en/equipment-conventional-wires-preparation> .
- [27] J. Liu, F. Qin, D. Chen, H. Shen, H. Wang, D. Xing, M. H. Phan, J. Sun, "Combined current-modulation annealing induced enhancement of giant magnetoimpedance effect of Co-rich amorphous microwires", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, 17A326, 2014.
- [28] T. Uchiyama, K. Mohri, L.V. Panina, K. Furuno, "Magneto-impedance in sputtered amorphous films for micro magnetic sensor", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 31, pp. 3182-3184, 1995.
- [29] K. Mohri, T. Uchiyama, L. V. Panina, M. Yamamoto, K. Bushida, "Recent advances of amorphous wire CMOS IC magneto-impedance sensors: innovative high-performance micromagnetic sensor chip", *Journal of Sensors*, Vol. 2015, Article ID 718069, 2015.
- [30] K. Mohri, Y. Honkura, L. V. Panina, and T. Uchiyama, "Super MI Sensor: Recent Advances of Amorphous Wire and CMOS-IC Magneto-Impedance Sensor", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 7491–7495, 2012.

ABSTRACT

This paper presents an examination of magnetoimpedance MI-effect sensitivity of CoFeSiB wires in the frequency range of 2 MHz ÷ 5 MHz. An MI-ratio with a maximum of about 45 % was obtained at 1 MHz @ $H_{max} \approx 463$ A/m. The increase in operating frequencies is followed by an increase of magnetic anisotropy field H_k . The highest sensitivity values of the MI-element of about 0.4 % / A/m were attained at frequencies of 4 MHz and 5 MHz. Consequently, the investigated CoFeSiB wires are perspective as magnetic field sensing MI-elements.

**Sensitivity of CoFeSiB amorphous wire
magnetoimpedance element
Jelena Orelj, Nebojša Mitrović**