

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jovana M. Ćirković

**Strukturna i dielektrična karakterizacija
barijum-stroncijum-titanata sintetisanog
hidrotermalno potpomognutim
modifikovanim Pećinijevim postupkom**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jovana M. Ćirković

**Structural and dielectric
characterization of barium strontium
titanate synthesized by hydrothermally
assisted modified Pechini method**

doctoral dissertation

Belgrade, 2015

MENTORI:

dr Katarina Vojisavljević, naučni saradnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Nikola Cvjetićanin

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Prof. dr Borivoj Adnađević

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Strukturna i dielektrična karakterizacija barijum-stroncijum-titanata sintetisanog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom” je rezultat rada u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnih projekata P142040 i III45007 finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod vođstvom dr Katarine Vojisavljević, naučnog saradnika u Institutu za multidisciplinarna istraživanja i prof. dr Nikole Cvjetićanina, redovnog profesora fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, kojima se ovom prilikom zahvaljujem.

Dr Katarini Vojisavljević dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, kao i na velikoj i nesebičnoj podršci, veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem dr Tatjani Srećković na korisnim savetima sugestijama, svesrdnoj podršci i pomoći prilikom oblikovanja doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem dr Goranu Brankoviću, naučnom savetniku i rukovodiocu projekata P142040 i III 45007, kao i dr Zorici Branković, čijom je pomoći i zalaganjima omogućena izrada ove doktorske disertacije.

Jedan deo istraživanja nije bio moguć bez pomoći saradnika iz drugih naučno-istraživačkih institucija. Stoga želim da se zahvalim dr Miroslavu Dramićaninu iz Instituta Vinča na urađenoj rendgensko difrakcionoj analizi, kao i dr Predragu Vuliću sa Rudarsko geološkog fakulteta na nesebičnoj pomoći pri tumačenju rezultata rendgensko difrakcione analize.

Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na beskrajnoj podršci i razumevanju.

Beograd, 2015.

Jovana Ćirković

Strukturna i dielektrična karakterizacija barijum-stroncijum-titanata sintetisanog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom

Rezime

U okviru ove doktorske disertacije proučavan je uticaj novog načina sinteze tj. hidrotermalno potpomognutog modifikovanog Pećinijevog postupka na formiranje strukture i karakteristike barijum-stroncijum-titanatnog (BST) praha, kao i na svojstva dobijene keramike.

Prekursorski rastvor barijum stroncijum titanata ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$) dobijen je modifikovanim Pećinijevim postupkom, tj. metodom kompleksne polimerizacije polazeći od rastvora titan-citrata, barijum- i stroncijum-acetata. Razblaženi prekursorski rastvor BST tretiran je hidrotermalnim postupkom u reakcionom sudu autoklava na temperaturi od 225 °C, pritisku od 6.8 MPa, i vremenu trajanja reakcije od 5 h. Prekursorski prah BST je dalje termički tretiran na različitim temperaturama (500-800 °C) u cilju formiranja kristaliničnog BST praha. Fazna evolucija tokom kristalizacije BST prahova praćena je metodom difrakcije rendgenskog zračenja i Ramanske spektroskopije. Rezultati rendgenske difrakcije i Ramanske spektroskopije BST prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom, pokazali su da kalcinacijom na 700 °C dolazi do formiranja kristaliničnog tetragonalnog BST praha, koji ne sadrži organske i karbonatne faze. Morfologija prahova analizirana je skanirajućom elektronskom mikroskopijom. Prahovi dobijeni hidrotermalnim postupkom su aglomerisani i sastoje se od sfernih čestica veličine do 2 μm u prečniku.

Keramički uzorci dobijeni su postupkom jednoosnog presovanja BST praha kalcinisanog na 700 °C u tablete prečnika ~ 8 mm i njihovim sinterovanjem na temperaturi od 1280 °C u trajanju od 1 do 32 h. Ispitivan je uticaj vremena sinterovanja na fazni sastav, strukturne i mikrostrukturne parametre, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene keramike.

Promene strukturnih i mikrostrukturnih parametara, stehiometrije povezane sa varijacijama u odnosu Ba/Sr, kao i faznog sastava keramike nakon sinterovanja praćene su rendgenskom difrakcijom x-zraka i Ritveldovim utičnjavanjem difrakcionih podataka. Kvantitativnom faznom analizom pokazano je da sinterovani uzorci sadrže tetragonalni $(Ba, Sr)TiO_3$ kao glavnu fazu i $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, kao sekundarnu fazu, kao i da sa porastom vremena sinterovanja dolazi do povećanja količine sekundarne od 27.3

wt% do 32.6 wt%. Rezultati Ritveldovog utičnjavanja pokazuju da sadržaj Ba u BST fazi u sinterovanim uzorcima raste sa porastom vremena sinterovanja i kreće se u intervalu od 0.69 do 0.79. Povećanje vremena sinterovanja dovodi do povećanja parametra rešetke c i tetragonalnosti BST faze u sinterovanim uzorcima, porasta veličine kristalita i smanjenja mikronaprezanja unutar kristalita. Određivanjem gustine i praćenjem mikrostrukture sinterovanih uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom, zaključeno je da dužina sinterovanja ima veliki uticaj na zgušnjavanje i razvoj mikrostrukture. Porastom vremena sinterovanja dolazi do rasta zrna u keramici. Gustine uzoraka rastu od 86.97% ρ_t za uzorak sinterovan 1 h, do 92.62% ρ_t za uzorak sinterovan 16 h. Dalje povećanje vremena sinterovanja (32 h) dovodi do smanjenja gustine 80.96% ρ_t . Dielektrična svojstva dobijenih keramika merena su u opsegu temperatura od 10 do 120 °C pri frekvenciji od 1 MHz. Oblik zavisnosti dielektrične konstante sa temperaturom, ukazuje na difuzioni fazni prelaz do kog dolazi usled nehomogenosti u sastavu uzoraka zbog postojanja dvo-fazne strukture. Rezultati dielektričnih merenja ukazuju na porast dielektrične konstante sa vremenom sinterovanja. Uočeno je i pomeranje temperature faznog prelaza (iz tetragonalne feroelektrične u kubnu paraelektričnu fazu) ka višim vrednostima. Utvrđeno je da porast dielektrične konstante sa vremenom sinterovanja u potpunosti prati trend promene gustine uzoraka, dok je pomeranje temperature faznog prelaza u skladu sa porastom sadržaja Ba u BST fazi. Merenjem polarizacije sa promenom električnog polja frekvencije 0.1 Hz, uočava se da uzorci sinterovani 16 h, imaju najveću vrednost polarizacije od 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Detaljnim ispitivanjem svojstava BST keramike uočeno je da vreme sinterovanja značajno utiče na fazni sastav, razvoj mikrostrukture, dielektrična i feroelektrična svojstva, kao i da je sinterovanje BST praha dobijenog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom od 16 h optimalno za dobijanje keramike sa najboljim dielektričnim i feroelektričnim svojstvima.

Ključne reči: Perovskitna struktura, Pećinijev metod, hidrotermalna sinteza, električna svojstva

Naučna oblast: Nauka o materijalima

UDK broj:

Structural and dielectric characterization of barium strontium titanate synthesized by hydrothermally assisted modified Pechini method

Abstract

In this doctoral dissertation the influence of new synthesis method, i.e hydrothermally assisted modified Pechini method, on the structure formation and properties of barium strontium titanate powder, as well as properties of obtained ceramics.

The BST ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) precursor solution was prepared using modified Pechini method, i.e complex polymerization method starting from titanium citrate, Ba- and Sr- acetate. Precursor solution was hydrothermally treated in high pressure autoclave for 5 h, at the temperature of 225 °C and pressure of 6.8 MPa in order to obtain BST precursor powder. Such obtained precursor powder was further thermally treated at different temperatures (500-800 °C) in order to obtain crystalline BST powder. XRD and Raman studies were carried out in order to estimate the phase evolution and crystalline structures of BST powders calcined at various temperatures. XRD and Raman measurements confirmed complete crystallization of tetragonal BST at 700 °C, with no presence of organic and carbonate phases. The morphology of BST powders was analysed using scanning electron microscopy. Thermal treatment of precursor powder at 700 °C, led to formation of low agglomerated BST powder consists of spherical particles up to 2 µm in size.

After detailed examination of the BST powder characteristics, using uniaxial press and sintering at 1280 °C for a various sintering time (1-32 h), BST ceramic samples were obtained. The sintering effect on phase composition, structural and microstructural parameters, dielectric and ferroelectric properties was investigated. The x-ray diffraction analysis and Rietveld refinement of diffraction data were carried out in order to quantitatively evaluate the change in structural and microstructural parameters, stoichiometry through the variation in Ba/Sr ratio, as well as to determine the phase composition in ceramics after sintering. Quantitative phase analysis revealed that predominant phase in sintered samples was tetragonal $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ with monoclinic $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ as a secondary phase. Amount of secondary phase slightly increased from 27.3 % to 32.6 % during the prolonged sintering time at 1280 °C. Results of Rietveld refinement showed the increase of Ba content with sintering time, and calculated Ba

content was in range from 0.69 to 0.79. The increase in sintering time led to increasing of lattice parameters c , tetragonality, crystallite size, as well as decreasing of microstrain within crystallite. By determination of sintered density and following the microstructure of the sintered samples, using scanning electron microscopy, it was found that sintering time has a great influence on densification process and microstructure development. With an increase of sintering time, grain growth occurred, and densities increase from 86.97% ρ_t for sample sintered for 1 h, to 92.62% ρ_t for sample sintered for 16 h. On further increase of sintering time (32 h), the sintered density decreased (80.96% ρ_t). Dielectric properties, such as dielectric constant and dielectric losses were determined in the temperature range between 10 and 120 °C and a frequency of 1 MHz. The shape of dielectric permittivity curves indicate the diffuse phase transition, which is caused by chemical composition inhomogeneity due to the presence of two-phase structure. Phase transition temperature shift toward higher values and increase of dielectric constant values were noticed with prolonged sintering time. The dielectric constant increase from 1400 to 2300 with increasing sintering time from 1 h to 16 h, and could be related with the increasing sintered density, while shift of transition temperature was in a good accordance with higher Ba content in BST phase. The polarization of the sample was measured as a function of electric field frequency of 0.1 Hz. The sample sintered for 16 h showed the maximum P_r value of 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

After detailed examination of the properties of BST ceramics, it was found that sintering time has a great influence on phase composition, microstructure development and on dielectric and ferroelectric properties, so sintering time of 16 h can be considered optimal for processing of ceramics with the best dielectric and ferroelectric properties.

Keywords: Perovskite structure, Pechini method, hydrothermal synthesis, electrical properties

Scientific field: Material Science

UDC number:

SADRŽAJ:

1	Uvod	1
2	Struktura i svojstva feroelektričnih materijala	3
2.1	Struktura perovskita ABO_3	3
2.1.1	Struktura barijum stroncijum titanata (BST).....	4
2.2	Feroelektrična svojstva materijala	5
2.3	Dielektrična svojstva materijala	12
2.4	Feroelektrična i dielektrična svojstva BST.....	15
2.5	Metode sinteze BST prahova	19
2.5.1.	Konvencionalni postupak sinteze reakcijom u čvrstom stanju	20
2.5.2	Mehanohemijaska sinteza.....	20
2.5.3	Hemijske metode za dobijanje praha BST.....	21
2.5.3.1	<i>Metod koprecipitacije</i>	<i>21</i>
2.5.3.2	<i>Sinteza prahova sol-gel metodama</i>	<i>22</i>
2.5.3.3	<i>Sinteza prahova metodom kompleksne polimerizacije</i>	<i>24</i>
2.5.3.4	<i>Hidrotermalna sinteza</i>	<i>28</i>
2.6	Proces dobijanja keramike BST	33
2.7	Otkriće i primena BST	34
3	Cilj rada	36
4	Eksperimentalni deo	38
4.1	Sinteza prahova barijum stroncijum titanata	38
4.2	Metode karakterizacije BST prahova.....	41
4.3	Dobijanje i karakterizacija keramike BST.....	43
5	Rezultati i diskusija.....	48
5.1	Karakterizacija prahova BST dobijenih metodom kompleksne polimerizacije i hidrotermalnim tretmanom	48
5.1.1	TG/DT analiza dobijenih prekursorkih prahova	48
5.1.2	Analiza uticaja različitih postupaka sinteze na strukturne i mikrostrukturne karakteristike BST praha.....	50
5.1.2.1	<i>Rendgenogramska analiza prahova BST</i>	<i>50</i>
5.1.2.2	<i>Ramanska spektroskopska analiza BST prahova.....</i>	<i>57</i>
5.1.2.3	<i>Morfologija BST prahova – SEM analiza.....</i>	<i>64</i>
5.1.2.4	<i>Određivanje morfologije i strukture prahova dobijenih hidrotermalnom metodom – TEM analiza</i>	<i>66</i>

SADRŽAJ:

5.2	Karakterizacija keramike BST dobijene hidrotermalnim postupkom.....	67
5.2.1	Fazni sastav, strukturni i mikrostrukturni parametri sinterovanih uzoraka praćeni metodom rendgenske difrakcije x-zraka	68
5.2.2	Promena gustine uzoraka sa porastom vremena sinterovanja	78
5.2.3	Uticaj vremena sinterovanja na mikrostrukturu sinterovanih uzoraka.....	79
5.2.4	Uticaj vremena sinterovanja na dielektrična i feroelektrična svojstva sinterovanih uzoraka	83
6	Zaključak.....	89
7	Literatura.....	93

1 Uvod

Titanati su grupa jedinjenja koja ima široku primenu u elektronici. Koriste se u izgradnji tzv. DRAM (eng. dynamic random access memory) memorija, dielektričnih keramičkih kondenzatora, senzora, mikroaktuatora, visokonaponskih generatora, mikrotalasnih obrtača faza, i elektro-optičkih uređaja. Barijum-titanat [BaTiO_3 , BT] je najznačajnije i najviše ispitivano jedinjenje iz ove grupe kako zbog svojih dobrih dielektričnih, piezoelektričnih i feroelektričnih svojstava, tako i zbog činjenice da lako formira čvrste rastvore sa drugim titanatima i oksidima što daje mogućnost za poboljšanje nekih njegovih svojstava. Iako je prošlo više od 60 godina od njegovog otkrića, barijum-titanat je još uvek jedan od najviše korišćenih feroelektričnih materijala i istraživanja vezana za njegovu sintezu, svojstva i primenu su i dalje veoma aktuelna. U svrhu podešavanja feroelektričnih i dielektričnih svojstava barijum-titanata, određeni alkalni katjon (stroncijum) se uvodi u rešetku barijum titanata pri čemu dolazi do formiranja čvrstog rastvora barijum-stroncijum-titanata [$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, BST]. BST je široko primenjivan materijal u mikroelektronici zbog svoje netoksičnosti, dobre hemijske i termičke stabilnosti i svojstava kao što su visoka vrednost dielektrične konstante, mala vrednost dielektričnih gubitaka, kao i mogućnost podešavanja Kirijeve (Curie) temperature promenom stehiometrije. Kirijeva temperatura se može jednostavno podešavati promenom odnosa jona barijuma i stroncijuma. Predmetni sistem sa molskim odnosom barijuma i stroncijuma 0.8/0.2 je najznačajniji i najviše proučavan, jer upravo taj molski odnos obezbeđuje maksimalnu vrednost dielektrične konstante.

Svojstva materijala su određena prvenstveno strukturnim i mikrostrukturnim karakteristikama koje u najvećoj meri zavise od načina njegove sinteze. Morfologija i srednja veličina čestica sintetisanih prahova utiču na njihovu sinterabilnost kao i na dielektrične i feroelektrične karakteristike sinterovane keramike. Imajući u vidu prethodno navedeno, težište ovog istraživanja je na razvijanju i unapređivanju tehnika sinteze zbog njenog neposrednog uticaja na svojstva materijala. Da bi se postigla željena svojstva materijala, neophodna za njegovu praktičnu primenu u elektronskoj industriji, sintetisani materijal treba da bude velike čistoće, dobro definisane stehiometrije, homogene mikrostrukture, niskog stepena aglomeracije i oslobođen intermedijarnih i sekundarnih faza. Najčešće korišćene tehnike sinteze su tehnike iz

rastvora, u koje spadaju različite modifikacije sol-gel metode, kao i hidrotermalna metoda. Metoda kompleksne polimerizacije predstavlja modifikaciju sol-gel postupka i ima poreklo u Pećinijevom (Pechini) postupku sinteze. Metoda se zasniva na kompleksiranju jona barijuma, stroncijuma i titana limunskom kiselinom, nakon čega sledi reakcija poliestifikacije slobodnih karboksilnih grupa etilen-glikolom, koji se koristi kao polimerizaciono sredstvo i kao rastvarač. Ovom reakcijom se gradi organska mreža unutar koje su katjoni raspoređeni na atomskom nivou. Sinteza metodom kompleksne polimerizacije ima prednosti u mogućnosti kontrole stehiometrije i homogenoj raspodeli jona na molekularnom nivou. Međutim, metoda ima i nekih nedostataka, a pre svega relativno dugo vreme sinteze i visok stepen aglomeracije dobijenih čestica. Za razliku od pomenutih metoda, hidrotermalna metoda omogućava sintezu uniformnih, neaglomerisanih čestica nanodimenzija, velike čistoće, pri relativno niskim temperaturama i kratkom vremenu trajanja sinteze.

Ova doktorska disertacija odnosi se na modifikaciju određenih metoda sinteze feroelektričnog barijum-stroncijum-titanata i ispitivanje uticaja takve sinteze na fazni sastav, morfologiju, dielektrična i feroelektrična svojstva materijala.

U okviru ove doktorske disertacije biće predstavljen potpuno nov pristup sintezi BST prahova, koji kombinuje metodu kompleksne polimerizacije i hidrotermalnu metodu. Naime, BST prahovi se sintetišu hidrotermalnim tretmanom u hidrotermalnom reaktoru, korišćenjem prekursorskog rastvora BST pripremljenog metodom kompleksne polimerizacije. Glavna ideja je u kombinovanju prednosti ove dve metode, a u cilju dobijanja nanočestičnog BST praha, homogene raspodele veličine čestica i niskog stepena aglomeracije. Kao verifikacija postupka sinteze ispitivan je fazni sastav, kao i strukturne i mikrostrukturne karakteristike dobijenih prahova. U cilju dobijanja guste keramike vršena je optimizacija uslova presovanja i sinterovanja tako dobijenih prahova. Osim toga, ispitivan je i uticaj ovog načina sinteze na fazni sastav, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene BST keramike.

2 Struktura i svojstva feroelektričnih materijala

Feroelektrični materijali su svoj naziv dobili zbog postojanja dielektrične histerezisne petlje $\varepsilon(E)$ analogno magnetnoj histerezisnoj petlji $B(H)$. Svojstva feroelektričnih materijala određena su hemijskim sastavom i atomskom građom tih materijala. Svi do sada ispitani feroelektrični oksidi mogu se svrstati u nekoliko kristalnih struktura: perovskitne (BaTiO_3 , PbZrTiO_3 , KNbO_3 , LaFeO_3), slojevite perovskitne (Dion-Jacobson $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, Ruddlesden-Popper $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, i Aurivilijusove $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{14}\text{O}_{15}$ strukture), pirohlorne ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), strukture volframske bronzice (PbNb_2O_6), ilmenitne (LiTaO_3) itd. Zajednička karakteristika ovih struktura je postojanje jona visokog naelektrisanja (Ti, Nb, Ta,...) unutar kiseoničnih oktaedara. Velika polarizabilnost kiseoničnih oktaedara dovodi do spontane polarizacije, odnosno metalni jon se pomera iz svog centrosimetričnog položaja čak i u odsustvu spoljašnjeg polja [1][2].

Feroelektrični materijali su dosta proučavani i imaju široku primenu u različitim oblastima nauke i tehnike, kao magnetni materijali, kondenzatori, feroelektrične memorije, aktuatori, poluprovodnici, senzori, katalizatori, itd. Titanati zemnoalkalnih metala kao što su barijum titanat i barijum stroncijum titanat zbog svoje netoksičnosti imaju prednost u odnosu na feroelektrike bazirane na olovu. Dobra dielektrična i feroelektrična svojstva čine ga jako pogodnim za primenu u raznim oblastima mikroelektronike.

2.1 Struktura perovskita ABO_3

Barijum stroncijum titanat pripada klasi perovskitnih materijala, koji su naziv dobili po prirodnom piezoelektričnom oksidu *perovskitu*, CaTiO_3 . Idealna perovskitna struktura je kubna, a prostorna grupa simetrije je $Pm\bar{3}m$. Opšta formula perovskita je ABO_3 , gde je A mono- ili bivalentan, B tetra- ili petovalentan atom. Veći katjoni A se nalaze u rogljevima a manji katjoni B u središtu kocke. Anjon, uglavnom kiseonik, smešten je u centru stranica kocke.

Stabilnost perovskitne strukture kao i feroelektrična svojstva datog jedinjenja zavise od načina pakovanja jona u rešetki i njihovog geometrijskog odnosa. Stabilnost perovskitne strukture ABO_3 , može se definisati tzv. geometrijskim faktorom

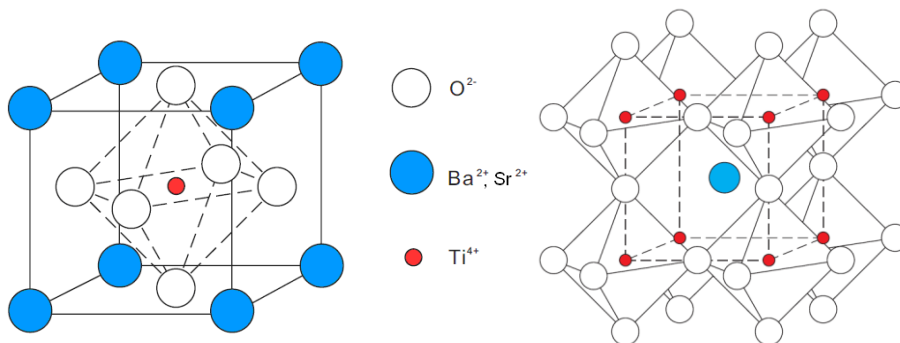
stabilnosti (faktor tolerancije), koji je uveo Goldšmit (Goldschmidt), i koji je definisan sledećom jednačinom:

$$t = r_A + r_B / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.1)$$

gde su r_A , r_B , r_O jonski radijusi A, B, i O jona respektivno [3]. U slučaju idealne kubne perovskitne strukture, $t = 1$ [4]. U slučaju $t \neq 1$ javljaju se deformacije rešetke, koje uslovljavaju pojavu feroelektriciteta [5]. Perovskitna struktura je stabilna ukoliko se vrednosti faktora tolerancije kreću u opsegu ($0.75 < t < 1$).

2.1.1 Struktura barijum stroncijum titanata (BST)

Barijum-stroncijum-titanat $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) predstavlja čvrst rastvor barijum titanata $BaTiO_3$ i stroncijum titanata $SrTiO_3$, i pripada grupi oksida perovskitne strukture opšte formule ABO_3 . Elementarna ćelija kristalne strukture barijum-stroncijum-titanata je površinski centrirana kubna rešetka. U centru ćelije se nalazi katjon manjeg jonskog radijusa – B (titan), u rogljevima se nalazi katjon sa većim jonskim radijusom – A (barijum, stroncijum), dok joni kiseonika zauzimaju centre ravni (sl. 2.1).

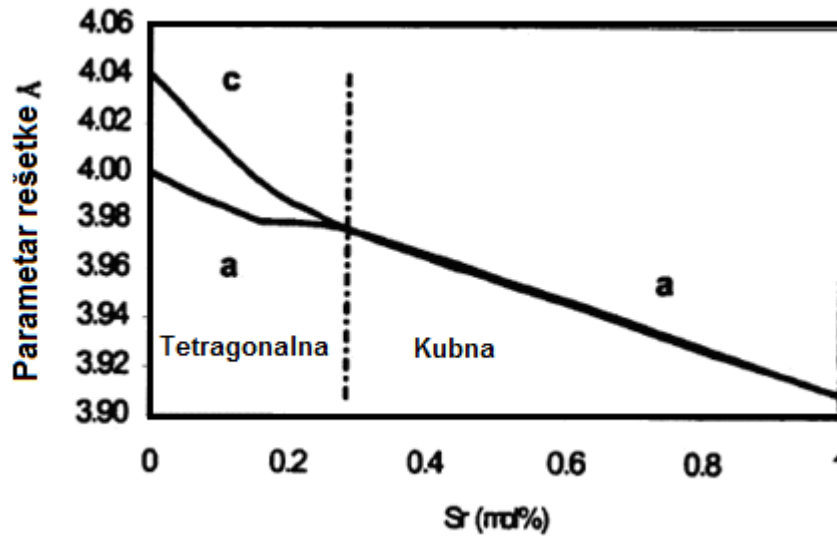


Slika 2.1 Jedinična ćelija barijum stroncijum titanata idealne perovskitne strukture.

Osnovne izgrađivačke jedinice barijum-stroncijum-titanata jesu kiseonični oktaedri $[TiO_6]^{8-}$ koji su međusobno vezani rogljevima, a u centru svakog oktaedra nalazi se Ti^{4+} jon. U šupljinama ovih oktaedara nalaze se joni Ba^{2+} ili Sr^{2+} , čiji su jonski radijusi 135 i 118 pm, respektivno [6].

Kristali $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ mogu imati kubnu ili tetragonalnu strukturu u zavisnosti od odnosa Ba i Sr u sistemu. Pokazano je i da parametri jedinične ćelije zavise od vrednosti x. Naime, za vrednosti $x < 0.75$ materijal ima kubnu strukturu, dok pri

većim vrednostima x materijal ima tetragonalnu strukturu na sobnoj temperaturi [7][8] (sl. 2.2).



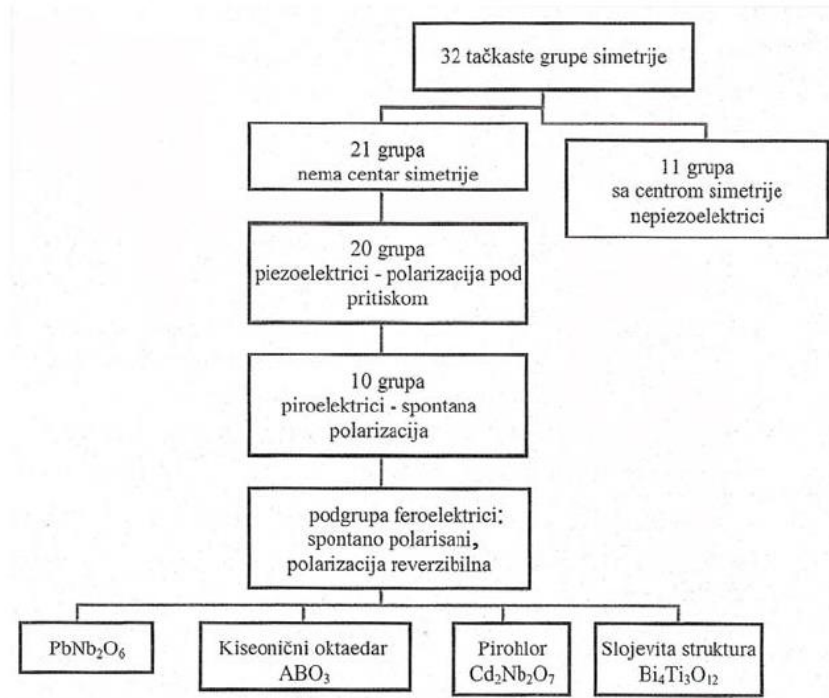
Slika 2.2. Struktura i parametri ćelije u zavisnosti od udela Sr u sistemu.

2.2 Feroelektrična svojstva materijala

Prva supstanca na kojoj su otkrivene feroelektrična svojstva jeste Rošelova (Rochelle) so, kalijum natrijum tartarat $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1921.godine. Ubrzo nakon toga otkrivena su feroelektrična svojstva na monokristalu KH_2PO_4 , dok je prva polikristalna supstanca na kojoj je primećena pojava feroelektriciteta bio barijum titanat 1944.godine. Orijehtacija pojedinačnih kristalita (domena) unutar zrna barijum titanatne keramike pod uticajem spoljašnjeg električnog polja, bila je revolucionarno otkriće, jer se do tada verovalo da keramika ne može ispoljavati feroelektrična svojstva usled nasumično orijentisanih kristalita pri čemu dolazi do poništavanja spontane polarizacije. Nakon drugog svetskog rata kreću intenzivna istraživanja na polju feroelektričnih materijala; otkrivena je pojava feroelektriciteta u LiNbO_3 i LiTaO_3 , a pedesetih godina se intenzivno radi na razvoju olovo titanatne keramike (PZT). 1960ih i 1970ih godina prošlog veka radi se na razvoju olovo lantan-cirkonatne keramike (PLZT) koja se koristi u optoelektronici, kao i na sintezi feroelektričnih kompozitnih materijala. Osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka veliki broj istraživanja se bazira na razvoju feroelektričnih tankih filmova i njihovoj upotrebi u mikroelektronici. Da bi se zadovoljili ekološki zahtevi, poslednjih godina su veoma aktuelna istraživanja feroelektrika koji ne sadrže olovo. Intenzivno

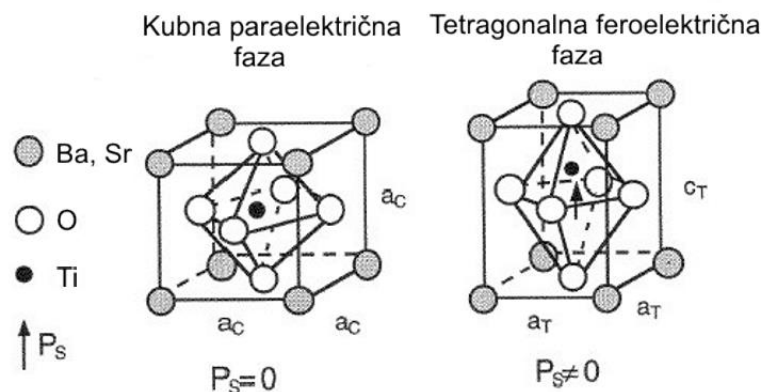
se radi na razvoju novih, kao i na poboljšanju svojstava do sada poznatih feroelektričnih materijala [1].

Da bi se objasnila pojava piezoelektriciteta, a samim tim i feroelektriciteta, neophodno je razumevanje kristalne strukture (unutrašnje simetrije) datog materijala. Kristali se, zavisno o njihovoj geometriji, mogu klasifikovati u sedam osnovnih kristalografskih sistema: triklinični, monoklinični, ortorombični, tetragonalni, romboedarski, heksagonalni i kubni, koji se u skladu sa odgovarajućim elementima simetrije dalje mogu klasifikovati u 32 kristalografske klase (tačkaste grupe simetrije). Od 32 grupe, 21 grupa nema centar simetrije, što predstavlja uslov za pojavu piezoelektriciteta. Piezoelektricitet je pojava polarizacije u kristalu usled primene pritiska i posledica je pomeranja atoma iz njihovih ravnotežnih položaja. Zapaženo je da od 21 grupe simetrije bez centra simetrije, 20 njih pokazuje piezoelektrična svojstva, dok jedna grupa, usled kombinacija drugih elemenata simetrije [1] nije piezoelektrik. Od ovih 20 piezoelektričnih grupa, 10 grupa spadaju u podgrupu piroelektrika. Za razliku od piezoelektrika kod kojih dolazi do polarizacije usled promene pritiska, piroelektrici su spontano polarisani i polarizacija se menja sa promenom temperature. Feroelektrici, slično kao i piroelektrici su spontano polarisani, ali za razliku od njih kod feroelektrika polarizacija je reverzibilna pod dejstvom električnog polja. Da bi se materijal klasifikovao kao feroelektrik neophodno je da budu ispunjena dva uslova: postojanje spontane polarizacije i mogućnost promene polarizacije pod uticajem spoljašnjeg električnog polja. Podela kristala na osnovu unutrašnje kristalne simetrije i polarizaciji koju poseduju, kao i tipovi feroelektričnih materijala šematski su prikazani na slici 2.3 [9].



Slika 2.3. Podela kristala na osnovu unutrašnje kristalne simetrije.

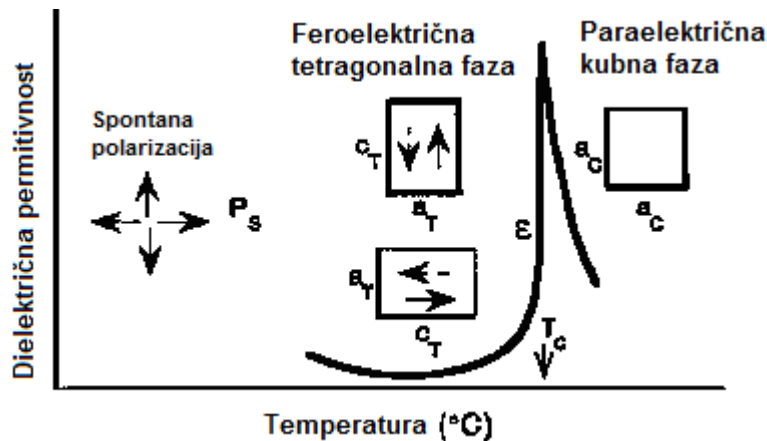
Feroelektrici su materijali koji imaju spontanu polarzaciju i pravac polarizacije se može menjati dejstvom spoljašneg električnog polja. Za svaki feroelektrik postoji određena, kritična temperatura T_c , tzv. Kirijeva (Curie) temperatura, na kojoj dolazi do promene strukture kristala i faznog prelaza; sa porastom temperature sistem prelazi iz feroelektričnog polarisanog stanja (tetragonalna faza) u neferoelektrično (ili paraelektrično) nepolarisano stanje (kubna faza). Simetrija feroelektrične faze je uvek niža od simetrije paraelektrične faze (sl. 2.4).



Slika 2.4. Fazna transformacija (Ba, Sr)TiO₃.

U blizini Kiri tačke dolazi do promene simetrije kristala i nagle promene dielektričnih, piezoelektričnih, optičkih i toplotnih svojstava materijala. Na sl. 2.5

prikazan je fazni prelaz praćen naglim skokom dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi.



Slika 2.5. Fazni prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu formu praćen naglim skokom dielektrične permitivnosti u tački prelaza.

Fazni prelazi kod feroelektričnih materijala se mogu grubo podeliti na dva tipa [10]:

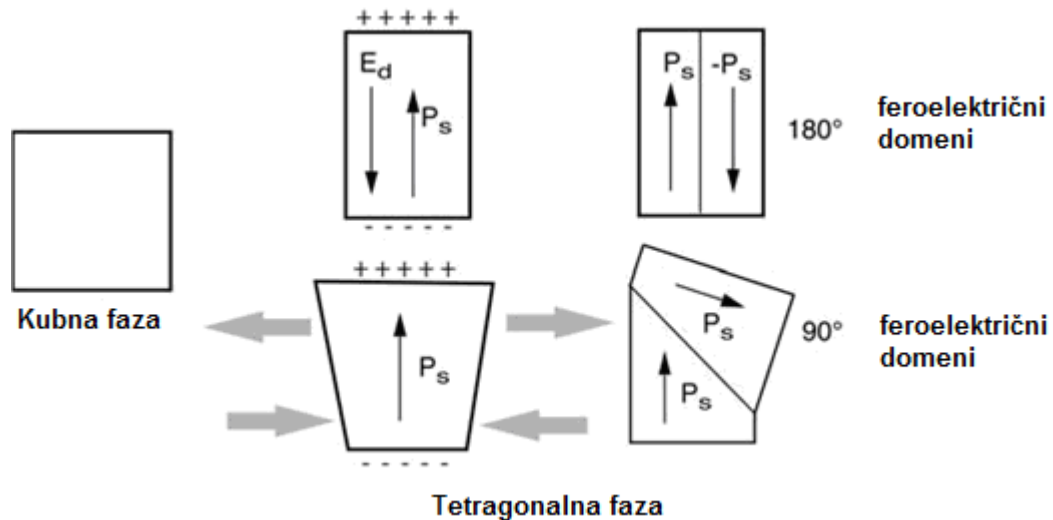
1. Prelazi tipa uređeno/neuređeno
2. Prelazi tipa pomeraja

Kod feroelektrika sa faznim prelazom tipa uređeno/neuređeno polarizacija se može ostvariti duž nekoliko osa koje su u paraelektričnoj fazi ekvivalentne. Na temperaturama iznad T_c dipoli se održavaju ali se njihova orijentacija potpuno narušava. Ovaj tip faznog prelaza karakterističan je za kristale sa vodoničnim vezama, kao što je kalijum dihidrogen fosfat KH_2PO_4 .

Kod feroelektrika sa strukturnim faznim prelazom tipa pomeraja, pri faznom prelazu iz paraelektrične u feroelektričnu fazu dolazi do distorzije kristalne rešetke i promene simetrije kristala. Na temperaturama iznad T_c dolazi do iščezavanja dipola. Feroelektrici sa faznim prelazom tipa pomeraja su uglavnom jonski kristali pretežno perovskitne strukture: BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , itd.

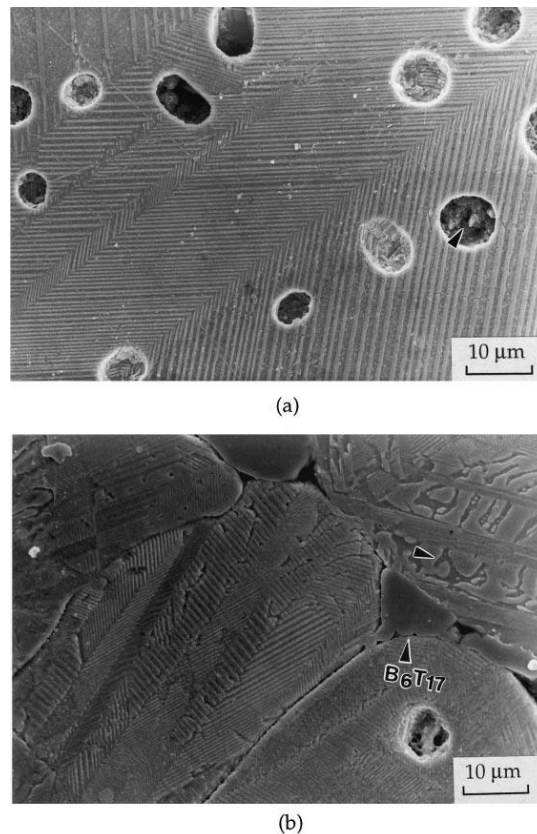
Spontana polarizacija (P_s) u feroelektričnim kristalima obično nije uniformno uređena duž istog pravca u čitavom kristalu. Regioni u kristalu sa uniformno orijentisanom spontanom polarizacijom se nazivaju *feroelektrični domeni*. Unutar jednog domena ukupni dipolni moment orijentisan je u jednom određenom pravcu. Izvan električnog polja, momenti dipola su nasumično raspoređeni, međutim pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja domeni se orijentišu, odnosno njihovi momenti dipola i dolazi do potpune polarizacije. Veličina feroelektričnih domena se kreće u

opsegu od 0.1 do 100 μm . Region između dva domena se naziva domenski zid i on predstavlja granicu domena. Feroelektrični domeni se formiraju u cilju minimiziranja elektrostatičke i elastične energije povezane sa mehaničkim naprežanjem koje je prisutno u materijalu usled faznog prelaza [9][11].



Slika 2.6. Ilustracija formiranja 180° i 90° feroelektričnih domena u feroelektricima perovskitne strukture. Stres koji nastaje pri faznom prelazu se minimizira stvaranjem domena. P_s – spontana polarizacija, E_d – depolarišuće električno polje [9].

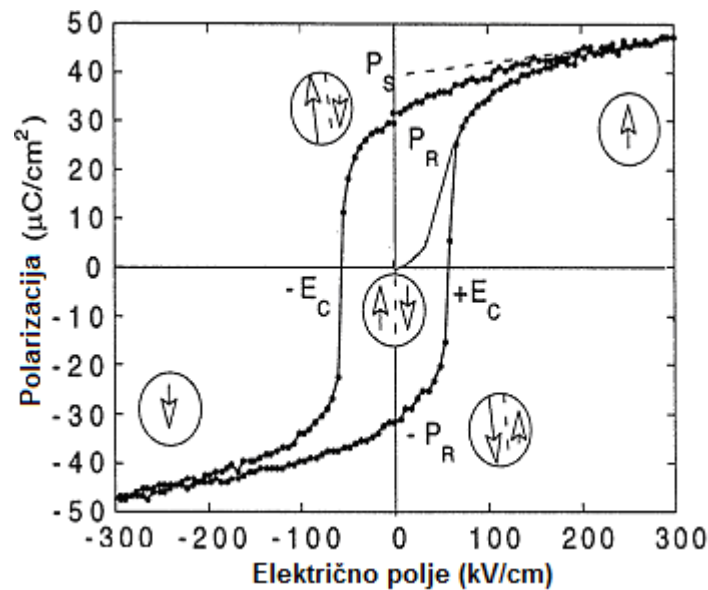
Usled naprežanja u materijalu dolazi do formiranja dve vrste feroelektričnih domena: 180° domena, koji se formiraju u cilju minimiziranja elektrostatičke energije, i 90° domena koji kompenzuju višak elastične energije koja se stvara prilikom faznog prelaza (sl. 2.6) [12]. Domeni se međusobno razlikuju po izgledu; 90° domeni su linearni (ili u obliku riblje kosti), dok su 180° domeni talasaste („vodeni žig“) strukture sa karakterističnim nepravilnim kružnim ivicama. S obzirom da pri faznom prelazu barijum titanata iz kubne u tetragonalnu fazu dolazi do distorzije kristalne rešetke, višak energije koji se pri tom stvara uglavnom se kompenzuje formiranjem 90° domena. Na sl. 2.7 predstavljena su oba tipa domena koja se javljaju u barijum titanatnoj keramici.



Slika 2.7. Feroelektrični domeni: (a) riblja kost 90° domenska struktura, (b) vodeni žig 180° domenska struktura u BaTiO_3 [13].

Najvažnija karakteristika feroelektričnih materijala je reverzna polarizacija pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, čija je posledica postojanje *histerezisne petlje*. Za razliku od paraelektrika kod kojih postoji linearna zavisnost polarizacije (P_s) sa električnim poljem (E), kod feroelektrika kriva $P(E)$ ima znatno složeniji oblik. Histerezisna petlja se može eksperimentalno objasniti korišćenjem Sojer-Tauer (Sawyer-Tower) kola (sl. 2.8). Primenom spoljašnjeg polja dipoli pokazuju tendenciju da promene svoju orijentaciju u skladu sa primenjenim poljem. Na histerezisnoj petlji to je linearna zavisnost između P i E i kristal se ponaša kao normalan dielektrik. Kada električno polje postane dovoljno jako da okrene sve dipole u kristalu, dolazi do saturacije polarizacije i dalji porast polja nema uticaj na polarizaciju. Vrednost maksimalne polarizacije se naziva saturaciona polarizacija – P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Preusmeravanjem električnog polja, polarizacija dobija nultu vrednost, i dalji porast polja dovodi do zasićenja polarizacije u suprotnom pravcu ($-P_s$). Remanentna polarizacija – P_r predstavlja zaostalu polarizaciju u materijalu kada je vrednost spoljašnjeg električnog polja jednaka nuli, i očitava se iz preseka histerezisne krive sa

y-osom. Koercitivno polje – E_c (kV/cm) predstavlja jačinu polja koje je potrebno da polarizacija u materijalu dobije nultu vrednost [14][15].



Slika 2.8. Polarizovanje feroelektrika u električnom polju – histerzisna petlja.

Vrednost koercitivnog polja, spontane i remanentne polarizacije, tj. oblik $P(E)$ krive zavise od više faktora, uključujući mikrostrukturu, prisustvo defekata, mehaničkih stresova, uslova pripreme, i termičkog tretmana ispitivanog materijala. Veličina zrna ima veliki uticaj na oblik $P(E)$ krive. Rendal (Randall) i saradnici [16] su pokazali na primeru PZT keramike da sa smanjenjem veličine zrna vrednost remanentne polarizacije se smanjuje, dok vrednost koercitivnog polja raste. U slučaju feroelektričnih filmova, debljina filma ima dodatni uticaj na pomenute vrednosti. Polarizacija može imati manje vrednosti, dok vrednost E_c može biti čitav red veličine veća u feroelektričnim filmovima nego u kompaktnom materijalu istog sastava. Uzrok tome može biti manja veličina zrna i niža gustina u filmu u poređenju sa keramikom [17].

2.3 Dielektrična svojstva materijala

Svojstva feroelektričnih materijala se najbolje ogledaju u ponašanju dielektrične propustljivosti (ϵ) u zavisnosti od frekvencije primenjenog električnog polja, temperature i naprežanja u materijalu. Feroelektrični materijali se odlikuju velikim vrednostima dielektrične permitivnosti, 100-10000, za razliku od nepolarnih dielektričnih materijala kod kojih dielektrična permitivnost ima vrednosti od 1 do 10. Poznato je da se u oblasti faznog prelaza kod feroelektričnih materijala zapaža nagli skok permitivnosti. Iznad temperature faznog prelaza, tj. Kiri tačke dielektrična permitivnost naglo opada sa temperaturom u skladu sa Kiri-Vajsovim (Curie-Weiss) zakonom:

$$\epsilon = C/(T-T_c) \quad (2.2)$$

gde je C Kirijska konstanta a T_c Kirijska temperatura, koje su karakteristične za dati materijal.

Dielektrična propustljivost je kompleksna veličina, s obzirom da zavisi od primenjenog napona i frekvencije primenjenog električnog polja, i stoga se može rastaviti na realni i imaginarni deo:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.3)$$

gde su ϵ' i ϵ'' , realni i imaginarni delovi dielektrične permitivnosti. Realni deo se odnosi na skladištenje električne energije u materijalu, dok imaginarni deo predstavlja deo energije koji se u jedinici vremena pretvori u druge oblike energije, pretežno u toplotu.

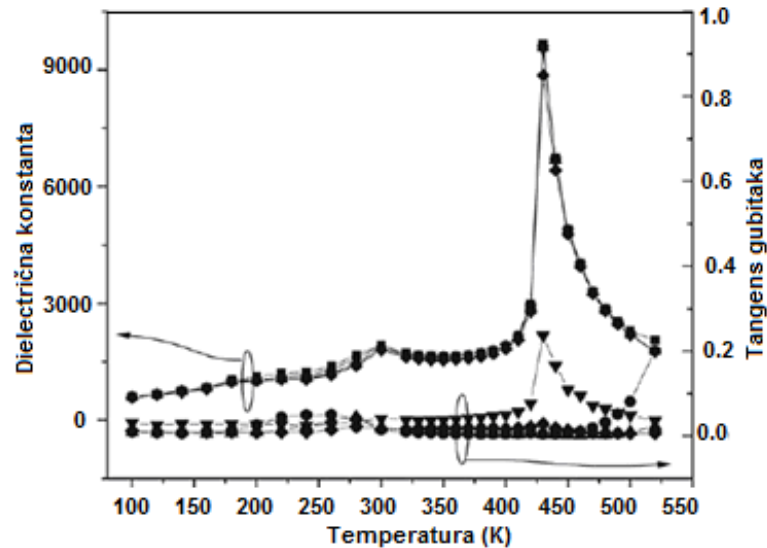
Dielektrični gubici, izraženi kao *tangens gubitaka* ($\tan \delta$) u materijalu se mogu opisati korišćenjem sledeće jednačine:

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (2.4).$$

Tangens gubitaka je bezdimenziona veličina i predstavlja procenat ukupne električne energije koji se pretvori u toplotu. Materijali sa dobrim dielektričnim svojstvima pogodni za određenu primenu imaju visoke vrednosti dielektrične propustljivosti i male vrednosti dielektričnih gubitaka.

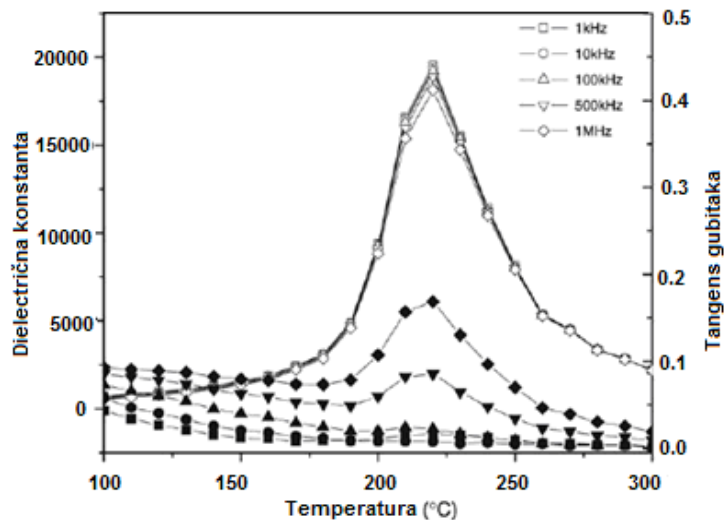
Prema tipu zavisnosti dielektrične permitivnosti od temperature, feroelektrični materijali se mogu klasifikovati u tri grupe: normalni (pravi) feroelektrici, feroelektrici sa difuznim faznim prelazom i relaksori.

Normalni feroelektrici – kod normalnih feroelektrika permitivnost raste sa sniženjem temperature, zatim dolazi do pojave oštrog pika na temperaturi faznog prelaza i dalje do naglog pada permitivnosti (sl. 2.9) [18]. Na temperaturama iznad Kiri tačke permitivnost se pokorava Kiri-Vajsovom zakonu i dolazi do gubitka spontane polarizacije. Normalne feroelektrike karakteriše i postojanje histerezisne petlje u kojoj se pri nultom polju zadržava velika remanentna polarizacija.



Slika 2.9. Zavisnost $\epsilon' = f(T)$ za različite frekvencije usled relaksorskog faznog prelaza u BaTiO_3 [18].

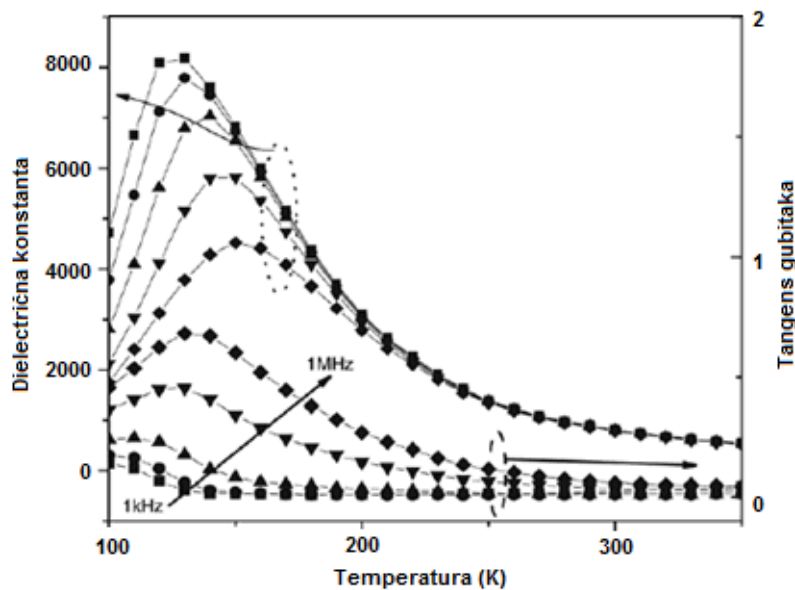
Feroelektrici sa difuznim faznim prelazom. Kod difuznog faznog prelaza oblik pika $\epsilon(T)$ je širok i zaobljen, što ukazuje da se prelaz dešava u nekom opsegu temperature usled fluktuacije sastava, (sl. 2.10).



Slika 2.10. Zavisnost $\epsilon' = f(T)$ za različite frekvencije usled difuznog faznog prelaza u $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ [18].

Širenje pika na grafiku je posledica formiranja nano-regiona usled lokalne promene faznog sastava.

Relaksori. Fazni prelaz ima zaobljen oblik pika na grafiku $\varepsilon(T)$, ali za razliku od difuznog faznog prelaza, prisutno je pomeranje temperature faznog prelaza sa povećanjem frekvencije ka višim vrednostima [19], dok dielektrična propustljivost pokazuje odstupanje od Kiri-Vajsovog zakona na temperaturama višim od temperaturama dielektričnog maksimuma T_m (sl. 2.11).



Slika 2.11. Zavisnost $\varepsilon' = f(T)$ za različite frekvencije usled relaksorskog faznog prelaza u $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{O}_3$ [18].

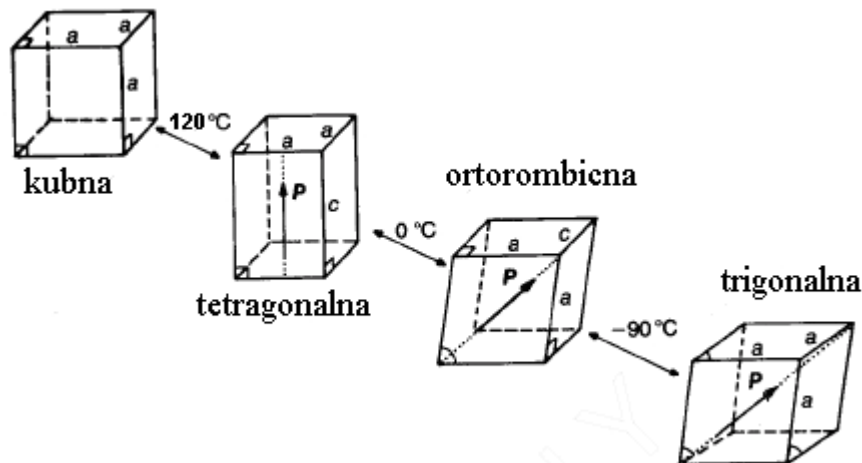
Dielektrična permitivnost kod relaksora i feroelektrika sa difuznim faznim prelazom se pokorava modifikovanom Kiri Vajsovom zakonu:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C' \quad (2.5)$$

gde je T_m temperatura dielektričnog maksimuma, ε_m maksimalna dielektrična permitivnost, C' modifikovana Kiri Vajsova konstanta, i γ konstanta koja određuje širinu ili razvučenost faznog prelaza. γ može varirati od 1 za normalne feroelektrike do 2 za potpuno relaksorske feroelektrike, dok vrednosti između 1 i 2 ukazuju na difuzni fazni prelaz. Vrednosti parametara C' i γ se mogu eksperimentalno odrediti iz linearne zavisnosti $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) = f(\ln(T - T_m))$, na temperaturama višim od T_m [20].

2.4 Feroelektrična i dielektrična svojstva BST

Čist BaTiO_3 ($T_c = 120\text{ }^\circ\text{C}$) postoji u nekoliko kristalnih modifikacija, zavisno od temperature. Visokotemperaturna faza ($120\text{-}1460\text{ }^\circ\text{C}$) ima kubnu strukturu i osobine paralelektrika, dok je ispod $120\text{ }^\circ\text{C}$ struktura tetragonalna i BaTiO_3 postaje feroelektrik (sl. 2.12).



Slika 2.12. Promene simetrije kristalne rešetke pri hlađenju od kubne do romboedarske faze.

Pokazano je da kod barijum titanata postoji niz feroelektričnih faznih prelaza; od tetragonalne do ortorombične na $0\text{ }^\circ\text{C}$ i od ortorombične do romboedarske na $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Iznad $1460\text{ }^\circ\text{C}$ BaTiO_3 ima heksagonalnu strukturu koja ne pripada klasi perovskita [21][22]. Feroelektricitet barijum titanata potiče od mobilnosti Ti^{4+} katjona u $[\text{TiO}_6]^{8-}$ oktaedrima, što dovodi do pomeranja pozitivnih i negativnih centara naelektrisanja, a usled čega oktaedri postaju električni dipoli (sl. 2.4). U slučaju barijum titanata velika polarizabilnost dovodi do pojave spontane polarizacije, odnosno joni titana pomeraju se iz svog centrosimetričnog položaja čak i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja. SrTiO_3 je kvantni paraelektrik sa temperaturom faznog prelaza od $-163\text{ }^\circ\text{C}$. U svrhu podešavanja feroelektričnih svojstava i dielektrične propustljivosti, SrTiO_3 se uvodi u rešetku BaTiO_3 pri čemu dolazi do parcijalne supstitucije jona Ba^{2+} i jona Sr^{2+} i linearnog smanjenja vrednosti temperature fazne transformacije.

Feroelektrična svojstva BST koja su važna za njegovu praktičnu primenu strogo zavise od odnosa Ba i Sr jona u sistemu. Istraživanjima feroelektričnih karakteristika čvrstih rastvora $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ pokazano je da ukoliko je $x \geq 0.8$,

materijal se ponaša kao pravi feroelektrik, dok u slučaju $x < 0.8$ materijal ima relaksorska svojstva [23][24].

Veliki broj radova je posvećen uticaju odnosa Ba i Sr jona na vrednost dielektrične konstante na Kirijevoj temperaturi kao i na vrednosti remanentne polarizacije i koercitivnog polja kada se materijal nalazi u promenljivom elektricnom polju. Ota (Ota) [25] i saradnici su pokazali da maksimum dielektrične konstante opada sa smanjenjem vrednosti x , dok je Vang (Wang) [26] pokazao da dielektrična konstanta ima maksimum kada je $x = 0.8$, što je potvrđeno kasnijim istraživanjima [27][28]. Li (Li) i saradnici [29] su sintetisali $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) prahove i ispitivali uticaj sadržaja Sr na dielektrična svojstva sinterovane keramike. Potvrđeno je da temperatura faznog prelaza, T_c opada sa porastom udela Sr u sistemu i da vrednost dielektrične konstante ima maksimum ukoliko je $x = 0.2$. Kim (Kim) i saradnici [30] su sintetisali $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0-1$) prahove i merili promenu polarizacije u uzorcima. U okviru istraživanja došli su do zaključka da za vrednosti $x < 0.3$ sistem pokazuje feroelektrična svojstva, dok za vrednosti $x > 0.3$ sistem je paraelektričan. Vrednosti remanentne polarizacije P_r opadaju sa porastom udela Sr i kreću se od ~ 3 u slučaju kada je $x = 0$, do vrednosti 0.1 kada je $x = 1$.

Strukturne karakteristike, tj. prisustvo tetragonalne ili kubne faze, takođe značajno utiču na sinterabilnost sintetisanih BST prahova kao i na dielektrična svojstva i primenu keramike. Pokazano je da barijum titanatni prahovi sa tetragonalnom simetrijom imaju bolju sinterabilnost, a sinterovani materijali veću gustinu i dielektričnu konstantu (98.3% ρ_T , ϵ_r 6900 na T_{25}) u odnosu na keramiku pripremljenu od prahova kubne simetrije (86% ρ_T , ϵ_r 1900 na T_{25}) [31][32].

Uticaj različitih metoda sinteze i procesiranja prahova na dielektrična i feroelektrična svojstva je proučavan u mnogim radovima. U tabeli 2.1 date su vrednosti dielektrične konstante $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0-1$) na sobnoj i Kiri temperaturi merene na uzorcima sintetisanim i sinterovanim pod različitim uslovima.

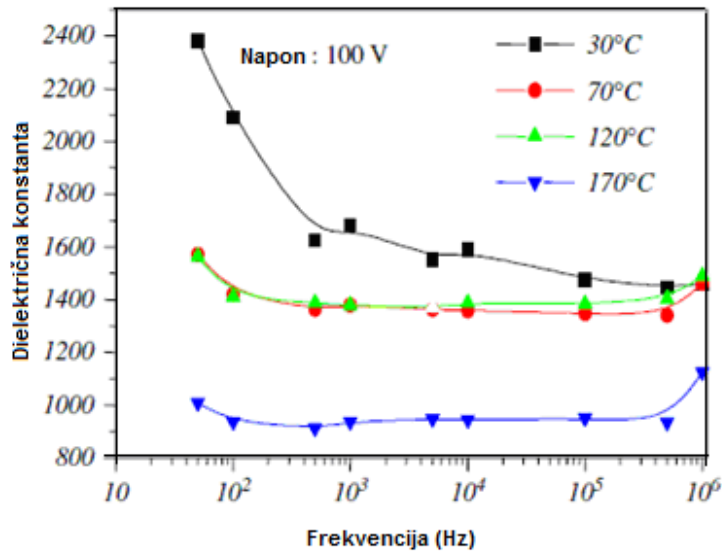
Tabela 2.1. Literaturni pregled dielektričnih svojstava keramike barijum stroncijum titanata različitog sastava.

Publikacija	Sastav Ba/Sr	Tip sinteze	$T_{sinterovanja}$ (°C)/vreme sint.	Dielektrična konstanta na T_{sobna}	Dielektrična konstanta na T_c	Frekvencija
Szymczak i saradnici [33]	0.8/0.2	reakcija u čvrstom stanju	1460/1-7 h	1000-2000	3500-8000	1 kHz
Kim i saradnici [30]	0.8/0.2	reakcija u čvrstom stanju	1300/6 h	2000	4000	1 kHz
Arya i saradnici [34]	0.75/0.25	sol-gel	1100/3 h	268	*	100 kHz
Razak i saradnici [35]	0.8/0.2	hidrotermalna	1200/3 h	1177	*	1 kHz
Xu i saradnici [36]	0.6/0.4	citratni metod	1250/2 h	2000	6000	0,1, 1, 10, i 100 kHz
Fu i saradnici [37]	0.8/0.2	reakcija u čvrstom stanju	1320/2 h	4000	15000	1 kHz
Miao i saradnici [38]	0.77/0.23	hidrotermalna	1280, 1310/40 min	1500/3500	1920,6000	100 kHz

* podaci koji nisu dati u navedenim publikacijama

Jun (Yun) i saradnici [39] sintetisali su $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ prahove reakcijom u čvrstom stanju iz smeše oksida i reakcionim sinterovanjem smeše $BaTiO_3$ i $SrTiO_3$. Autori su došli do zaključka da prahovi sintetisani reakcijom u čvrstom stanju su homogenije mikrostrukture, veće gustine, i samim tim imaju znatno bolja feroelektrična i dielektrična svojstva ($\epsilon = 17557$, $P_r = 5.95 \mu C/cm^2$) u odnosu na prahove dobijene reakcionim sinterovanjem ($\epsilon = 12945$, $P_r = 4.91 \mu C/cm^2$) koji imaju manje gustine i kod kojih je prisutan abnormalni rast zrna.

Takođe je proučavana zavisnost vrednosti dielektrične konstante od frekvencije [40]. Slika 2.13 prikazuje frekventnu zavisnost dielektrične konstante merene na različitim temperaturama. Na nižim temperaturama uočava se nagli pad vrednosti dielektrične konstante na frekvencijama ispod 1 kHz, dok na višim frekvencijama vrednost dielektrične konstante teži konstantnoj vrednosti.



Slika 2.13. Frekventna zavisnost dielektrične konstante u čistom BaTiO₃ [40].

Više radova je posvećeno ispitivanju uticaja veličine zrna na dielektrična i feroelektrična svojstva BST keramike. Zang (Zhang) i saradnici [41] su ispitivali zavisnost temperature sinterovanja i veličine zrna na dielektrična svojstva Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ keramike. Autori su uočili da feroelektrični fazni prelaz postaje razvučen - difuzan, a da se temperatura faznog prelaza smanjuje sa smanjenjem veličine zrna, i da dielektrična konstanta ima maksimum kad je veličina zrna oko 1 μm. Kritična veličina zrna ispod koje sistem gubi feroelektrična svojstva iznosi oko 210 nm. Veliki broj autora je ispitivao zavisnost dielektrične konstante od veličine zrna i pokazali su da vrednost dielektrične konstante ima maksimum kada je veličina zrna oko 1 μm [42][43][44][45]. Zang (Zhang) i saradnici su u narednom istraživanju [44] ispitivali uticaj veličine zrna na feroelektrični fazni prelaz Ba_xSr_{1-x}TiO₃ keramike pripremljene sol-gel postupkom. Autori su došli do zaključka da u slučaju sastava Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, dielektrična konstanta ima maksimum kada je veličina zrna oko 1 μm. Takođe su zapazili da T_c opada sa smanjenjem veličine zrna, i da je kritična veličina zrna ispod koje sistem gubi feroelektrična svojstva oko 176 nm. Tura (Tura) i saradnici [46] su pokazali da T_c raste od 121 do 126 °C sa povećanjem zrna od 0.5 do 20 μm, kao i da remanentna i saturaciona polarizacija rastu sa porastom veličine zrna keramike barijum titanata dobijene hidrotermalnom metodom.

2.5 Metode sinteze BST prahova

Pri odabiru načina sinteze moraju se uzeti u obzir sledeći parametri: složenost i dužina trajanja procesa sinteze, mogućnost korišćenja komercijalnih polaznih komponenti, mogućnost dobijanja materijala željenih svojstava, kao i cena postupka sinteze.

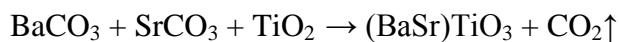
Karakteristike dobijenog materijala zavise od izabrane metode sinteze kao i od kvaliteta polaznih komponenata. Još 50-ih godina prošlog veka je izučavan uticaj karakteristika polaznih prahova, tj. njihove strukture, homogenosti, morfologije, čistoće i veličine čestica na dielektrična i feroelektrična svojstva finalnih keramičkih proizvoda [47][48][49]. Pokazano je da smanjenje srednje veličine čestica poboljšava sinterabilnost prahova i dovodi do smanjenja srednje veličine zrna u keramici, što ima za posledicu povećanje gustine, a samim tim i promenu dielektričnih svojstava. Prema tome, može se zaključiti da je za pripremu keramike velike gustine i dobrih dielektričnih i feroelektričnih svojstava neophodno sintetisati prahove visoke tetragonalnosti, uske raspodele veličine čestica i velike čistoće (bez prisustva intermedijernih i sekundanih faza), na što je moguće nižim temperaturama kalcinacije. Ovaj uslov je suočen sa nizom, u osnovi, oprečnih činjenica. Smanjenjem temperature kalcinacije postoji velika verovatnoća da intermedijerna faza nije izreagovala do kraja i samim tim kalcinirani prah nije jednofazan. Takođe, smanjenje temperature kalcinacije dovodi do smanjenja dimenzija čestica, ali se smanjuje i kristaliničnost prahova. S druge strane, poznato je da sa smanjenjem veličine čestica opada i tetragonalnost. Neki autori su pokazali da ćelija postaje kubna ukoliko je veličina čestice manja od 100 nm [50][51][52][53]. Potrebno je sintetisati prahove tetragonalne simetrije, velike čistoće i visoke kristaliničnosti, a pri tom smanjiti rast čestica ili njihovu aglomeraciju.

Metode sinteze barijum stroncijum titanatnih prahova se mogu generalno podeliti na sinteze reakcijom u čvrstom stanju, i na hemijske metode sinteze koje podrazumevaju reakcije iz rastvora.

2.5.1. Konvencionalni postupak sinteze reakcijom u čvrstom stanju

Najstarija metoda sinteze BST prahova je komercijalna metoda reakcijom u čvrstom stanju (eng. solid state reaction) iz smeše oksida i/ili karbonata. Polazni prahovi BaCO₃ ili BaO, SrO, i TiO₂ se homogenizuju u mlinovima, i kalcinišu na visokoj temperaturi u intervalu od 1000-1200°C u trajanju od nekoliko sati. Zatim se vrši deaglomeracija dobijenog praha u odgovarajućem medijumu, najčešće vodi ili alkoholu cilju dobijanja uske raspodele veličine čestica [54][55][56].

Reakcija koja se odvija pri zagrevanju ekvimolarne smeše polaznih komponenti BaCO₃, SrCO₃, i TiO₂ može se prikazati jednačinom:



Prahovi sintetisani reakcijom u čvrstom stanju imaju niz nedostataka kao što su: nehomogen sastav, široka raspodela veličine čestica, velika prosečna veličina čestica (1-5 μm), neregularna morfologija, kao i visok sadržaj nečistoća koji se unosi tokom mlevenja. Ono što je najbitnije, a što direktno utiče na dielektrična svojstva finalnih keramičkih proizvoda, je nemogućnost potpune eliminacije karbonatne faze, čak i nakon kalcinacije na visokim temperaturama [57][58]. Prahovi sintetisani na ovaj način najčešće sadrže čestice reda veličine nekoliko mikrona i imaju široku raspodelu veličine čestica. Prisustvo aglomerata, kao i visoke temperature kalcinacije (najčešće iznad 1000 °C), koje vode do preteranog rasta zrna, predstavljaju ograničavajuće faktore za dobijanje guste keramike.

2.5.2 Mehanohemijaska sinteza

Intenzivno mlevenje, tj. mehanička aktivacija polaznih reaktanata u visokoenergetskom mlinu je jedan od postupaka za dobijanje visokodisperznih prahova. Ako mehanička aktivacija vodi ka promeni strukture i nastanku novog jedinjenja može se govoriti o mehanohemijaskoj reakciji. Mehanička aktivacija utiče na smanjenje veličine čestica polaznih reaktanata i povećanje kontakata između njih, čime se obezbeđuje bolja reaktivnost i dobijanje željene keramičke faze na nižoj temperaturi.

Mehanohemijaska sinteza barijum stroncijum titanata je bila predmet istraživanja mnogih autora [59][60]. Može se zaključiti da mehanohemijaskim

tretmanom polaznih reaktanata se dobija prah velike specifične površine i uniformne raspodele veličine čestica, što je neophodno za dobijanje keramičkih materijala velikih gustina [61][62] Na kraju, jedan od ozbiljnih nedostataka mehanohemijske metode, je mogućnost kontaminacije praha materijalom od kojeg su napravljene kugle i posude za mlevenje. Stoga metoda nije pogodna za dobijanje keramičkih materijala visokog stepena čistoće i dobrih dielektričnih svojstava.

2.5.3 Hemijske metode za dobijanje praha BST

Za razliku od sinteze reakcijom u čvrstoj fazi, sinteze prahova reakcijama iz rastvora, tzv. „mokri“ hemijski postupci, omogućavaju dobijanje finih, homogenih, i veoma čistih prahova, i to na nižim temperaturama. U metode sinteze reakcijom iz rastvora spadaju koprecipitacija, mikroemulziona metoda, sprej piroliza, kriogeno sušenje (eng. freeze drying), hidro- i solvotermalna metoda, različite varijante sol-gel metode i mnoge druge. Veoma dobra retrospektiva sinteze BST prahova data je u preglednom radu Enhesarija (Enhessari) i saradnika [63], gde su prikazane različite metode sinteze prahova iz rastvora, kao i uticaj sinteze na strukturne i morfološke karakteristike dobijenih prahova. Različite varijante sol-gel metode u koje spada metoda kompleksne polimerizacije, kao i sinteza hidrotermalnim postupkom primenjuju se u industrijskoj proizvodnji prahova, i stoga su najviše ispitivane metode.

2.5.3.1 Metod koprecipitacije

Osnovni princip ove metode je simultano taloženje nerastvornih hidroksida ili karbonata iz rastvora, koji se prevode u kristaliničan prah pogodnim termičkim tretmanom. Precipitacija se najčešće vrši hidrolizom na niskim temperaturama (25-100 °C) metal-alkoksidih rastvora, kao što su barijum izopropoksid i titanijum amiloksid [64]. Ikeda (Ikeda) i saradnici [65] su dobili barijum-titanijum alkoksid polazeći od rastvora titanijum izopropoksida u n-oktanolu u koji su dodali određenu količinu čistog barijuma. Tako dobijen rastvor refluksovan je u atmosferi azota u trajanju od 3 h na temperaturi od 150 °C u cilju dobijanja barijum-titanijum alkoksida. Sličan postupak su predložili Sujama (Suyama) i saradnici [66]. Reakcijom čistog barijuma i titanijum izopropoksida u smeši rastvora izopropil alkohola i benzena,

dobijen je prekursori prah koji se daljim termičkim tretmanom prevodi u kristaliničan barijum titanat.

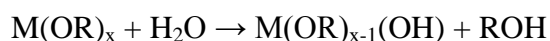
Prahovi pripremljeni ovom metodom obično pokazuju usku raspodelu veličine čestica sa prosečnom veličinom čestica nekoliko desetina nanometra.

Obzirom da metodom koprecipitacije dolazi do simultanog taloženja Ba i Tiona, veoma je teško postići optimalne uslove za sintezu, jer je čest slučaj da se taloženje različitih jona dešava pri različitim vrednostima pH rastvora [67]. Neophodno je utvrditi optimalne uslove za koprecipitaciju podešavanjem parametara sinteze kao što su pH, koncentracija reaktanata, odabir medijuma u kome se odigrava reakcija, kao i rastvorljivost dobijenih produkata hidrolize metal-alkoksidnih rastvora.

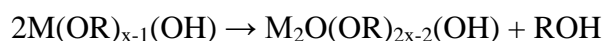
2.5.3.2 Sinteza prahova sol-gel metodama

Sol-gel procesi su veoma zastupljeni u sintezi prahova, keramičkih materijala, debelih i tankih filmova hidrolizom hemijskih prekursora u obliku sola. Zagrevanjem sola dolazi do uklanjanja vode ili lako isparljivih rastvarača, i formiranja gela, čijim daljim sušenjem nastaje kserogel ili aerogel. Pogodnim termičkim tretmanom dolazi do kristalizacije ksero ili aerogela. Kod originalnog sol-gel postupka polazna jedinjenja za pripremu prekursora su alkoksidi metala, a kao rastvarač se uglavnom koristi alkohol, najčešće 2-metoksietanol. Tokom sinteze alkoksidi u prisustvu vode podležu reakcijama hidrolize i kondenzacije, što dovodi do stvaranja veza metal-kiseonik-metal (M-O-M). Osnovni supnjevi sol-gel procesa su: (1) Hidroliza alkoksida i formiranje reaktivnog monomera; (2) kondenzacija formiranih monomera i stvaranje koloidnih oligomera (sol); (3) Dalja polimerizacija i poprečno povezivanje (eng. cross-linking) koje vodi formiranju trodimenzione mreže (gel):

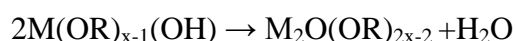
(1) Hidroliza:



(2) Kondenzacija – eliminacija alkohola:



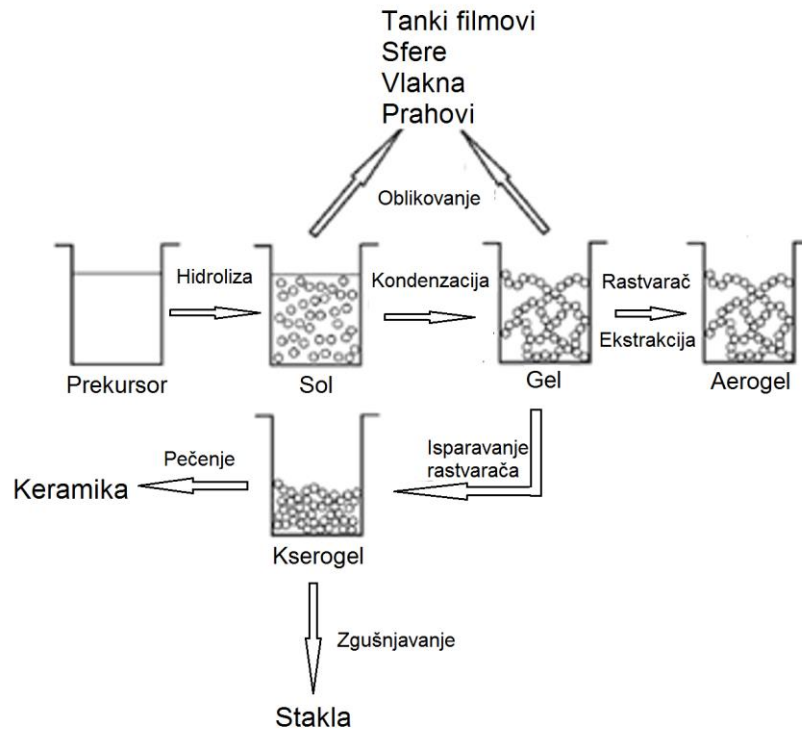
ili Kondenzacija – eliminacija vode:



(3) 3D poprečno povezivanje između $M_2O(OR)_{2x-2}$ molekula i stvaranje gela

Svojstva dobijenog gela zavise od pH rastvora, sadržaja vode i temperature pri kojoj dolazi do polimerizacije. Kada se reakcija polimerizacije privede kraju, dobijen

gel se dalje termički tretira. U zavisnosti od toga kakve uslove primenjujemo možemo dobiti aerogel ili kserogel (sl. 2.14). Aerogel se dobija kada se višak rastvarača uklanja pod kritičnim uslovima na povišenom pritisku i temperaturi, pri čemu mreža ostaje visoko porozna. Kserogel se dobija kada se gel suši pod normalnim uslovima [68].



Slika 2.14. Različiti koraci u sol-gel procesu [68].

Samuneva (Samuneva) i saradnici [69] su sintetisali rastvor barijum titanata polazeći od barijum acetata, titanijum etilata u prisustvu sirćetne kiseline. Hidroliza je izvedena u prisustvu vode i gel je dobijen zagrevanjem na 60 °C u trajanju od 1 h. Dobijen gel je termički tretiran u temperaturnom opsegu od 100 do 1000 °C u trajanju od 3 h, u cilju formiranja praha barijum titanata.

Šimuka (Shimooka) i Kuvabara (Kuwabara) [70] sintetisali su barijum titanat, polazeći od ekvimolarnih količina barijum etoksida i titanijum izopropoksida rastvorenih u smeši metanola i 2-metoksietanola. Dodavanjem vode smeši alkoksidnih prekursora na 0 °C dolazi do hidrolize i stvaranja sola, dok je formiranje gela stajanjem dobijenog rastvora na sobnoj temperaturi u trajanju od 10 dana. Nakon toga, dobijeni gel je sušen na 90 °C, a zatim termički tretiran u temperaturnom opsegu od 900 do 1200 °C u cilju dobijanja nanokristalnog barijum titanata.

Zbog osetljivosti alkoksida na vlagu i toksičnosti 2-metoksietanola, prednost prilikom sinteze imaju razne modifikacije sol-gel metode.

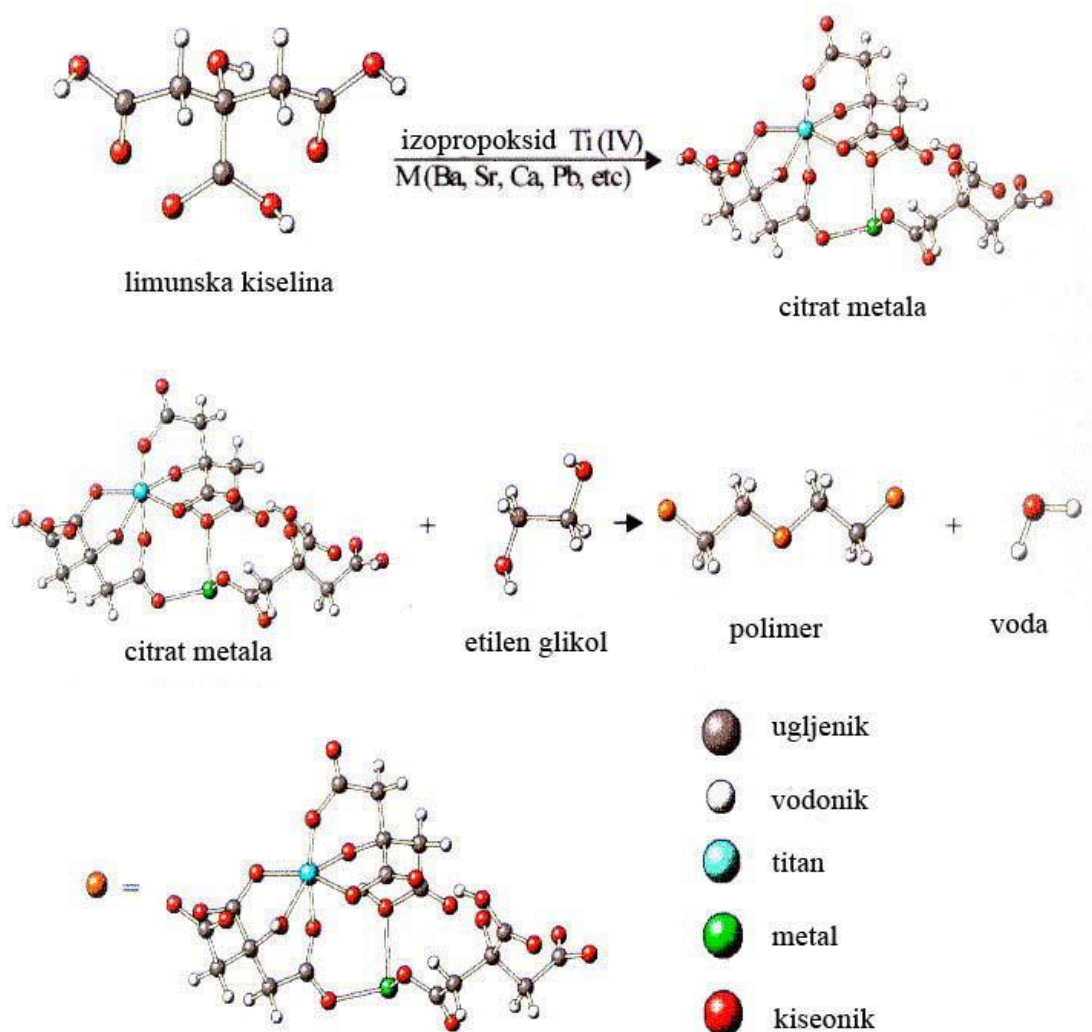
Modifikovani sol-gel postupak podrazumeva upotrebu soli metala umesto alkoksida i polihidroksilnog alkohola na mesto 2-metoksietanola. Korišćenje soli ima niz prednosti: jeftine su, slabije hidrolizuju u odnosu na alkoksidi i tokom termičkog tretmana direktno se prevode u okside. Suština modifikovanog sol-gel procesa je da su joni metala stabilizovani u obliku kompleksnog jedinjenja.

Citratni postupak predstavlja modifikaciju sol-gel postupka kod koga se dobijanje prekursorskih rastvora zasniva na kompleksiranju jona metala citratnom kiselinom.

Pećini (Pechini) postupak takodje predstavlja modifikaciju sol-gel postupka i zasnovan je na reakciji jona metala sa citratnom kiselinom u prisustvu etilen-glikola [71].

2.5.3.3 Sinteza prahova metodom kompleksne polimerizacije

Metoda kompleksne polimerizacije spada u grupu metoda dobijanja materijala iz kompleksa kao prekursora i poreklo metode je u Pećinijevom postupku [71]. Suština Pećinijevog postupka se zasniva na činjenici da određene α -hidroksikarboksilne organske kiseline, kao što je npr. citratna, mogu formirati stabilne komplekse sa metalnim katjonima. Dodavanjem polihidroksilnog alkohola, kao što je etilen-glikol, dolazi do izgradnje trodimenzionalne polimerne mreže unutar koje su katjoni izmešani na atomskom nivou (sl. 2.15). Citratna kiselina ima ulogu kompleksirajućeg sredstva za jone metala, dok etilen-glikol na početku ima ulogu rastvarača, a kasnije učestvuje u reakciji poliestifikacije.



Slika 2.15. Šema Pećini procesa. Poliestarska mreža u kojoj su kompleksirani joni metala poređani na atomskom nivou.

Postupak dobijanja materijala se odvija iz više koraka. Odgovarajuće soli metala se uvode u etilen glikol posle rastvaranja u citratnoj kiselini koja se dodaje u odnosu na metalne jone 1:4 da bi se dobili metal citratni kompleksi. Zatim se povećava temperatura na oko 100-130 °C da bi doslo do esterifikacije između etilen glikola i citratne kiseline. Kada se stvori viskozni gel, temperatura se povećava da bi se uklonio višak etilen glikola. Čvrsti gel se tretira na oko 450 °C u cilju dobijanja prekursorskog praha. Tako dobijeni prekursorski prah sadrži smešu homogeno raspoređenih oksida metala ili karbonata.

Kao izvori jona metala za dobijanje prekursorskih rastvora koriste se rastvorne soli metala kao što su acetati, nitrati, hloridi, izopropoksidi i dr. Oksalati, tartarati,

sulfati koji stvaraju slabo rastvorne soli u prisustvu zemnoalkalnih metala ne mogu se koristiti u ovom postupku. Molski odnos citratne kiseline i etilen-glikola u prekursorskom rastvoru je veoma važan za svojstva kako tankih filmova tako i prahova. Citratna kiselina je dobro rastvorna u etilen glikolu i iz toga proizilazi širok opseg odnosa koji se koristi u Pećinijevoj metodi. U originalnom Pećini patentu korišćen je odnos 1:4, dok neki naučnici ističu da bi rastvor trebalo da bude razblaženiji čak 1:10 kao i 1:15, da bi se postigla homogenija raspodela katjona unutar polimerne mreže. Ukoliko je rastvor zasićen citratnom kiselinom postoji mogućnost razlaganja citratnih kompleksa usled smanjenja pH vrednosti sistema, a takođe može doći i do taloženja kristala citratne kiseline. Citratni kompleksi zemnoalkalnih metala su relativno nestabilni i česta je pojava taloženja njihovih soli tokom stvaranja gela. Stabilnost metal citratnih kompleksa se povećava sa povećanjem pH u rastvoru. Stabilnost je jako mala pri $pH < 2-3$ kao i na $pH > 10$, dok je najveća stabilnost u opsegu pH od 2 do 9 [72].

Veliki broj radova posvećen je ispitivanju reakcionog mehanizma stvaranja $BaTiO_3$ prilikom termičkog razlaganja citratnih prekursora. Kumar (Kumar) [73] i Arima (Arima) [74] došli su do zaključka da termičkim razlaganjem (Ba, Ti)-citratnih prekursora u temperaturnom intervalu od 250-500 °C dolazi do stvaranja intermedijerne oksid-karbonatne faze formule $Ba_2Ti_2O_5CO_3$, i da se čist $BaTiO_3$ formira endotermnim razlaganjem intermedijerne faze u temperaturnom intervalu između 500 i 700 °C. Postojanje ove intermedijerne oksid-karbonatne faze potvrđeno je radovima Durana (Duran) [75] i Gablenca (Gablenz) [76]. Pored toga, Suasmoro (Suasmoro) i saradnici [77] pokazali su da i u postupku sinteze $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ dolazi do stvaranja intermedijerne oksid-karbonatne faze, koja se može predstaviti sledećom formulom: $(Ba_xSr_{1-x})_2Ti_2O_5 \cdot CO_3$.

Metode sinteze materijala na bazi barijum-titanata iz polimernih prekursorskih rastvora spadaju u relativno nove tehnike sinteze i predmet su istraživanja u proteklih 20 godina. Različiti autori sintetisali su BT, kao i BST i ispitali uticaj parametara sinteze (tip prekursora, pH , temperatura sinteze) na karakteristike dobijenih prahova i tankih filmova [78][79][80][81].

BST prahovi su po prvi put sintetisani metodom kompleksne polimerizacije 2002. godine. Arija (Arya) i saradnici [34] sintetisali su BST prahove različitog molskog odnosa Ba i Sr, polazeći od Ti-tetraizopropoksida, Ba i Sr-karbonata, citratne kiseline kao kompleksirajućeg agensa i etilen glikola, neophodnog za proces

polimerizacije. Tako pripremljene prekursorske rastvore, zagrevali su do nastanka braon smole, nakon čega je vršena kalcinacija na 500 °C, a zatim na 800 °C. Hemijskim i spektrofotometrijskim metodama je određen sadržaj Ba, Sr, i Ti jona u kalciniranim BST prahovima i utvrđeno je da postoji jako dobro slaganje između očekivanih i eksperimentalno dobijenih vrednosti sadržaja pojedinih jona u sistemu.

Rieš (Ries) i saradnici [82] sintetisali su BST prah polazeći od Ba i Sr-karbonata, Ti-izopropoksida, citratne kiseline kao kompleksirajućeg agensa i etilen glikola. Ti-citrat su prethodno sintetisali zagrevanjem Ti-izopropoksida sa citratnom kiselinom u prisustvu etilen glikola. XRD analiza dobijenih prahova je ukazala na prisustvo zaostale karbonatne faze i nakon kalcinacije na 800 °C. SEM mikrografije prahova pokazuju da se prahovi sastoje iz mikronskih čestica neregularne morfologije i velikog stepena aglomeracije.

Jankulesku (Ianculescu) i saradnici [83] su sintetisali $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ nanoprahove različitih odnosa Ba i Sr jona, koristeći postupak predstavljen u referenci [82]. XRD rezultati pokazuju stvaranje čistog BST oslobođenog intermedijernih i sekundarnih faza nakon kalcinacije polimernih prekursora na 850 °C. Takođe je uočeno da tetragonalnost prahova raste sa porastom koncentracije Ba jona u sistemu, i da u slučaju $x = 0.25$ sistem ima visoku vrednost dielektrične konstante, $\epsilon_r = 12000$.

Somani (Somani) i saradnici [53] su ispitivali veličinu zrna i fazni sastav nakon sinterovanja nanočestičnog $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ praha kubne simetrije pripremljenog metodom kompleksne polimerizacije. Prisustvo različitih faza nakon sinterovanja na određenim temperaturama u temperaturnom intervalu od 950 °C do 1100 °C su potvrdili XRD analizom difraktograma, dok su korišćenjem Šererove (Scherrer) formule procenili veličinu zrna. Autori su pokazali da je procenjena veličina zrna oko 18 nm i uočili su prisustvo velikih količina sekundarnih polititanatnih faza nakon sinterovanja u zadatom temperaturnom intervalu. Prisustvo sekundarnih faza kao i mala gustina keramike se povezuje sa veličinom čestica kalcinisanog praha.

Više radova je posvećeno ispitivanju uticaja strukture, veličine zrna, i uslova sinterovanja na dielektrična i feroelektrična svojstva BST keramike dobijene od prahova sintetisanih metodom kompleksne polimerizacije [84][85]. Zang (Zhang) i saradnici [84] su ispitivali zavisnost temperature sinterovanja i veličine zrna na dielektrična svojstva $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ keramike. Autori su uočili da feroelektrični fazni prelaz postaje difuzan, a temperatura faznog prelaza smanjuje sa smanjenjem veličine zrna, i da dielektrična konstanta ima maksimum kad je veličina zrna oko 1 μm .

Kritična veličina zrna ispod koje sistem gubi feroelektrična svojstva iznosi oko 210 nm. Li (Li) i saradnici [85] sintetisali su $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) prahove i ispitivali uticaj sadržaja Sr i temperature sinterovanja na dielektrična svojstva sinterovane keramike. Potvrđeno je da temperatura faznog prelaza, T_c opada sa porastom udela Sr u sistemu i da vrednost dielektrične konstante ima maksimum ukoliko je $x = 0.2$. Takođe su pokazali da veličina zrna dobijene keramike i vrednost dielektrične konstante rastu sa povećanjem temperature sinterovanja od 1300 do 1400 °C.

Na osnovu do sada publikovanih rezultata koji se odnose na svojstva BST keramike dobijene od prahova sintetisanih metodom kompleksne polimerizacije može se zaključiti da metoda ima niz prednosti kao što su jednostavna aparatura za pripremu prekursorskih rastvora i odigravanje reakcija koje ne zahtevaju inertnu atmosferu i vodenu sredinu. Pored ovih prednosti, činjenica da su katjoni metala homogeno raspoređeni na atomskom nivou, kao i mogućnost lake kontrole stehiometrije, čine metodu kompleksne polimerizacije jako pogodnom za sintezu polimernih prekursorskih rastvora, od kojih se dalje pogodnim termičkim tretmanom mogu dobiti prahovi, debeli i tanki filmovi.

Metoda ima i neke nedostatke kao što su: nemogućnost kontrole oblika dobijenih čestica i visok stepen aglomeracije. Međutim najveći nedostatak ove metode je prilično dugo vreme sinteze koje uključuje sušenje prekursorog rastvora kao i prekalcinaciju dobijene smole po utvrđenom temperaturnom režimu, a koje može trajati i po nekoliko dana [81]. Takođe, da bi se dobio prah oslobođen prisustva sekundarnih faza, neophodne su visoke temperature kalcinacije, najčešće iznad 800 °C [82].

2.5.3.4 Hidrotermalna sinteza

Poslednjih decenija hidrotermalna tehnika privlači veliki interes istraživača u raznim granama nauke i industrije. Termin hidrotermalno potiče iz geologije, uveo ga je britanski geolog Roderik Marčison (Roderick Murchison) [86], da bi opisao dejstvo vode na povišenim temperaturama i pritiscima koje dovodi do promena u zemljinoj kori i nastanka različitih stena i minerala. Hidrotermalna tehnika se prvenstveno razvijala da bi se razumelo nastajanje minerala u prirodi u uslovima povišenog pritiska i temperature u vodenoj sredini. Danas hidrotermalna tehnika zauzima važno

mesto u mnogim granama nauke i tehnologije, što je dovelo do pojave niza tehnika koje potiču iz hidrotermalne. Pored hidrotermalne sinteze postoji hidrotermalni rast, hidrotermalni tretman, hidrotermalna dehidratacija, hidrotermalno sinterovanje, hidrotermalna dekompozicija, hidrotermalne elektrohemijske reakcije, kao i mnoge druge.

Postoji više definicija hidrotermalnog procesa. Bajrapa (Byrappa) [87] hidrotermalni proces definiše kao heterogenu reakciju u vodenoj sredini koja se odvija iznad sobne temperature i pritiscima iznad 1 atm. Jošimura (Yoshimura) [88] smatra da pojam hidrotermalni proces podrazumeva reakcije koje se dešavaju pod uslovima visoke temperature i visokog pritiska ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $> 1\text{ atm}$) u vodenim rastvorima u zatvorenom sistemu. Većina autora smatra da se hidrotermalni procesi odigravaju iznad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i iznad 1 atm. Međutim postoji i veliki broj autora koji su se bavili hidrotermalnom sintezom pri umerenim uslovima, tako da hidrotermalna sinteza se može najopštije definisati kao proces koji koristi homogenu ili heterogenu faznu reakciju u vodenoj sredini na temperaturama u intervalu između 25 i $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, u određenoj atmosferi ili pri povišenom pritisku, u cilju dobijanja materijala direktnom kristalizacijom iz rastvora. Porast temperature i pritiska, u većini slučajeva, uzrokuje povećanje rastvorljivosti i dovodi do povećanja koncentracije prekursora, podstičući na taj način proces rasta mikro- i nanokristala

Hidrotermalna sinteza uključuje reakcije, uglavnom jonske prirode, između heterogenih faza pri čemu priroda interakcije između faza utiče na svojstva dobijenog praha. Stoga se svojstva dobijenog praha mogu kontrolisati promenom parametara sinteze. Osnovni parametri koji utiču na hidrotermalnu reakciju su:

- hemijski parametri (priroda rastvarača, stehiometrija polaznih komponenti, koncentracija reaktanata, pH reacione smeše)
- termodinamički parametri (temperatura, pritisak i vreme trajanja reakcije) [89][90].

Postoji veliki broj termodinamičkih studija koje proučavaju stabilnost faza, prinos, i reakcije rastvaranja/precipitacije pri određenim hidrotermalnim uslovima. Mehanizam stvaranja molekulskih vrsta u rastvoru kao i proces kristalizacije nisu još uvek dovoljno jasni zbog nedovoljno podataka koji su vezani za formiranje intermedijernih faza u rastvoru. Činjenica da se hidrotermalne reakcije odigravaju u zatvorenim sudovima često i pri visokim pritiscima, otežava praćenje i kontrolu hidrotermalnog procesa. U cilju boljeg razumevanja uticaja temperature, pritiska,

prekursora i vremena na stvaranje različitih jedinjenja, poslednjih godina se radi na termohemijskom modelovanju reakcija u hidrotermalnim uslovima. Modelovanje se može primeniti kako na vodene tako i na nevodene rastvore u velikom opsegu temperatura i koncentracija. Lenčka (Lencka) i Riman (Riman) [89][90] razvili su dijagram stabilnosti kojim definišu uticaj različitih fizičko-hemijskih parametara na proces sinteze i dobijanje faze od interesa. Dijagrami stabilnosti su veoma korisni u cilju predviđanja optimalnih uslova sinteze u cilju kontrole čistoće faze, morfologije i raspodele veličine dobijenih čestica.

Pored nabrojanih fizičko-hemijskih parametara koji utiču na proces hidrotermalne sinteze, veoma važnu ulogu ima i izbor rastvarača. Izbor rastvarača određen je njegovom interakcijom sa reagensom (rastvorljivošću, reaktivnošću, stvaranjem kompleksa) i hemijskim sastavom konačnog materijala koji treba dobiti. Rastvarač najčešće predstavlja aktivnu hemijsku komponentu reakcije ili medijum koji, u skladu sa svojim fizičko-hemijskim svojstvima, određuje i usmerava reakciju. Pored toga rastvarač treba da bude netoksičan, željene viskoznosti, i nekorozivan.

Najčešće korišćeni rastvarač u hidrotermalnoj sintezi je voda. Voda je najjeftiniji i ekološki prihvatljiv rastvarač. Ukoliko se kao rastvarač ne koristi voda već neki nevodeni rastvarač metoda se naziva *solvotermalna*. Solvotermalni procesi se odigravaju iznad tačke ključanja korišćenog rastvarača.

Hidrotermalna reakcija odigrava se u autoklavu, specijalno dizajniranom cilindru debelih zidova najčešće od nerđajućeg čelika, zaptivenom tako da može da izdrži visoke temperature i pritiske u dugom vremenskom intervalu. Pri izboru autoklava za hidrotermalno procesiranje željenog materijala treba voditi računa da uređaj ispunjava sledeće uslove:

- jednostavno rukovanje;
- inertnost prema kiselinama, bazama i jakim oksidacionim reagensima;
- otpornost prema koroziji za određeni rastvarač;
- mogućnost rada na visokim temperaturama i pritiscima bez oštećenja uređaja.

U unutrašnji deo autoklava smešta se uložak koji služi kao zaštitna obloga. Uloži se najčešće izrađuju od teflona, jer je on inertan materijal u kiseloj i baznoj sredini, ne reaguje sa reaktantima, i pogodan je za upotrebu kako na niskim tako i na visokim temperaturama do 300 °C. Zatvarač (poklopac) je jedan od najbitnijih delova autoklava, a jedan od najčešće korišćenih je tzv. Bridžmanov (Bridgeman) poklopac.

Prekursorski rastvor se smešta u reakciono jezgro autoklava i reakciona smeša se zagreva do određene temperature pri određenom pritisku. Nakon završetka reakcije i hlađenja sistema dolazi do precipitacije reakcionih produkata i oni se tada mogu jednostavno odvojiti centrifugiranjem iz rastvora.

Prekursori koji se najčešće koriste u hidrotermalnim procesima su hidroksidne soli, acetatne soli, soli halida, kao i nitratne soli. Kao prekursori barijuma i stroncijuma često se koriste vodeni rastvori barijum i stroncijum hidroksida ili acetata, dok se kao prekursori titana najčešće koriste titan-tetrahlorid, titan-izopropoksid, ili titan-butoksid.

Hidrotermalna metoda omogućava dobijanje finih prahova (veličina od nanometarskih do mikrometarskih), različitih nanostrukture, monokristala, kao i depoziciju tankih i debelih filmova. Pogodnim izborom prekursora i podešavanjem parametara sinteze moguće je kontrolisati morfologiju kao i veličinu sintetisanih čestica. Prahovi sintetisani ovom metodom imaju usku raspodelu veličine čestica i nizak stepen aglomeracije. Smanjenje aglomeracije kombinovano sa uskom raspodelom veličine čestica značajno utiče na sinterabilnost i svojstva dobijene keramike. Prah kristališe direktno iz rastvora čime je izbegnuta dodatna visokotemperaturna kalcinacija. Obzirom na to da se hidrotermalnim tretmanom dobijaju fini prahovi koji su veoma reaktivni tokom procesa sinterovanja nije neophodno njihovo mlevenje pre sinterovanja. Važna prednost hidrotermalne sinteze je i činjenica da je čistoća sintetisanih prahova znatno veća od čistoće polaznih komponenti. Naime, nečistoće se uklanjaju iz sistema centrifugiranjem zajedno sa rastvorom, što nije slučaj u drugim metodama sinteze.

Hidrotermalnim tretmanom je moguće sintetisati uniformne, nanočestične BST prahove, niskog stepena aglomeracije, pri nižim temperaturama sinteze [91][92][93][94]. Najveća prednost metode je mogućnost sinteze dobro iskristalisanih prahova direktno iz rastvora čime se izbegava kalcinacija na visokoj temperaturi [95].

Veliki broj radova posvećen je uticaju parametara sinteze na finalne karakteristike dobijenih BT i BST prahova. Lenčka (Lencka) i Riman (Riman) [89][90] razvili su termodinamički model za izračunavanje fazne stabilnosti Ba-Ti-H₂O sistema u hidrotermalnim uslovima kao funkciju temperature, prekursora, pH i koncentracije. Model potvrđuje eksperimentalne rezultate kojima je pokazano da čist BaTiO₃ se može sintetisati samo u veoma baznoj sredini (pH ~ 9-14).

Čen (Chen) i saradnici [96] sintetisali su BaTiO₃ prahove hidrotermalnim postupkom na temperaturi od 75 do 180 °C i trajanju sinteze od 10 min do 96 h. Ispitivan je uticaj različitih tipova Ti prekursora (TiO₂ i Ti(OH)₄), temperature i vremena sinteze na veličinu čestica i morfologiju dobijenih prahova. Autori su pokazali da veličina čestica i morfologija strogo zavise od tipa Ti prekursora. Takođe su zapazili da sa porastom temperature sinteze dobijene čestice su veće i manje aglomerisane.

Usled činjenice da se hidrotermalna reakcija dešava interakcijom čvrste i tečne faze u zatvorenom sistemu, znatno je teže kontrolisati fazni sastav i stehiometriju sintetisanih prahova [35]. Pinselu (Pinceloup) i saradnici [97] hidrotermalno su sintetisali BaTiO₃ prahove polazeći od Ba(OH)₂ i Ti-tetraizopropoksida na temperaturi od 150 °C i vremenu trajanja reakcije od 2 h. Ispitivali su uticaj početnog odnosa Ba/Ti reaktanata na finalnu stehiometriju dobijenih prahova, i došli do zaključka da se pri početnom odnosu Ba/Ti = 1.018 dobijaju stehiometrijski prahovi BaTiO₃. Reder (Roeder) i Slamović (Slamovich) [98] su sintetisali BST prahove na T < 100 °C u alkalnom vodenom rastvoru polazeći od TiO₂, BaCl₂, SrCl₂, i NaOH. XRD rezultati su pokazali da prahovi sintetisani sa početnim viškom od 20% Ba i Sr u odnosu na Ti, sadrže čist jednofazan BST. Prahovi kod kojih je manji početni višak Ba i Sr u odnosu na Ti sastoje se iz više sekundarnih faza koje odgovaraju višku Ba i višku Sr.

Pored otežane kontrole stehiometrije, još jedan nedostatak hidrotermalne metode je i činjenica da je kinetika kristalizacije prahova veoma spora i da reakcija sinteze može trajati nekoliko sati, pa čak i nekoliko dana [94][97][98]. Komarnerni (Komarnerni) i saradnici [91] značajno su skratili vreme sinteze prahova upotrebom mikrotalasno potpomognute hidrotermalne sinteze. Ovaj pristup znatno skraćuje vreme sinteze (1-5 h), što je i potvrđeno radovima Dešpandea (Deshpande) [92] i Simoeša (Simoës) [99].

2.6 Proces dobijanja keramike BST

Nakon sinteze keramičkih parahova pristupa se njihovom oblikovanju i sinterovanju u cilju dobijanja guste polikristalne keramike. Oblikovanje je početna faza dobijanja keramičkih materijala u kojoj se masi čestica daje željeni oblik, i najčešće se vrši presovanjem praškastih materijala. Najčešći naziv za oblikovani prah (ispresak) je engleski naziv „green body“ (zeleno telo). Tokom presovanja, pod dejstvom visokog pritiska na prah smeštenog u kalup (najčešće cilindričnog oblika), dolazi do razbijanja mekših aglomerata i preuređenja čestične strukture. Povećanjem pritiska dolazi do sabijanja materijala, smanjenja zapremine usled formiranja ispreska, a time i povećanja gustine. Na oblik ispresovanih uzoraka utiče trenje praha i kalupa u toku presovanja ili prilikom vađenja ispreska iz kalupa. Trenje se može eliminisati primenom kalupa glatkih površina, čišćenjem kalupa od eventualnih nečistoća ili korišćenjem lubrikanata koji obezbeđuju efikasno podmazivanje. Najčešće korišćeni lubrikant je sterainska kiselina kojom se oblažu zidovi kalupa. Uobičajeni procesi koji se koriste za presovanje keramičkih parahova su jednoosno presovanje i izostatsko presovanje. Uzorci barijum stroncijum titanata dobijeni u eksperimentalnom radu u ovoj tezi presovani su jednoosno, pri različitim pritiscima koji dostižu vrednosti do nekoliko stotina MPa.

U keramičkom procesiranju sinterovanje je veoma važan korak i može biti odlučujuć za mikrostrukturu i svojstva dobijenog materijala. Sinterovanjem se od praškastih disperznih materijala dobijaju čvrsti kompaktni polikristali. Veliki broj autora koji su izučavali proces sinterovanja davali su svoje definicije ovog procesa, međutim najpotpunija definicija je sledeća: „*Sinterovanje je skup složenih i međusobno povezanih transportnih procesa mase koji se odigravaju između čestica i u česticama disperznog sistema tokom njegove konsolidacije*“ [100]. Da bi se proces sinterovanja odigrao neophodno je materijalu dovesti energiju - toplotnu, mehaničku (sinterovanje pod visokim pritiscima) ili neki drugi vid energije (mikrotalasna energija). Sinterovanje predstavlja termički tretman kompaktiranog praha tokom koga dolazi do niza fizičkih promena: promena oblika i veličine pora, rekristalizacije i rasta zrna [101]. Fizičke i hemijske promene koje se dešavaju tokom termičkog tretmana imaju veliki uticaj na gustinu i mikrostrukturu uzorka, samim tim i na svojstva dobijenog materijala. Gustina i svojstva dobijenog materijala zavise od veličine i

oblika čestica polaznih prahova, čistoće polaznih prahova, pritiska presovanja, polazne gustine ispresaka, temperature sinterovanja, vremena sinterovanja, režima sinterovanja, atmosfere u kojoj se izvodi sinterovanje i dr.

Proces sinterovanja kompaktiranog praha do guste keramike se može podeliti na tri faze [102]:

- U početnoj fazi sinterovanja dolazi do kontakta između pojedinih čestica sistema i početka stvaranja vratova između čestica. Čestice zadržavaju strukturnu individualnost i ne dolazi do znatnog povećanja gustine. Početna faza se završava kada se dostigne oko 60-75% teorijske gustine.

- Drugu fazu sinterovanja karakteriše intenzivan rast vratova između čestica i obrazovanja međusobno povezanih kanala pora. Skupljanje pora je intenzivno u ovoj fazi što dovodi do najvećeg povećanja gustine oko 75-95% teorijske gustine.

- U toku krajnje faze sinterovanja dolazi do rasta zrna i zatvaranja pora a počinje kada telo postigne oko 95% teorijske gustine. U finalnoj fazi sinterovanja može doći do potpunog uklanjanja zaostalih pora i formiranja materijala čija je gustina bliska teorijskoj gustini. Ukoliko dođe do diskontinualnog rasta velikih zrna na račun manjih, može se desiti da u jednom trenutku pore budu izolovane unutar zrna. U tom slučaju postaje gotovo nemoguće ostvariti potpunu denzifikaciju materijala.

Poznato je da dielektrična i feroelektrična svojstva keramičkih proizvoda zavise od karakteristika polaznih BST prahova, tj. njihove strukture, homogenosti, morfologije, čistoće i veličine čestica. Smanjenje srednje veličine čestica poboljšava sinterabilnost prahova i dovodi do smanjenja srednje veličine zrna u keramici, što ima za posledicu povećanje gustine, a samim tim i promenu dielektričnih svojstava.

2.7 Otkriće i primena BST

Barijum-titanat je otkriven tokom Drugog svetskog rata, kao keramički materijal sa velikom dielektričnom konstantom. Prvi podaci o sintezi odnose se na radove Turnaurera (Thurnaurer) i Dedrika (Deaderick) koji su dopirali TiO_2 sa BaO i prijavili patent [103]. Posle Drugog svetskog rata istraživanja u oblasti barijum-titanatnih materijala su intenzivno nastavljena, a među kojima je posebnu pažnju privukao čvrsti rastvor $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ [104][105]. Poznato je da BaTiO_3 i SrTiO_3

formiraju čvrste rastvore u čitavom opsegu koncentracija zahvaljujući sličnoj kristalnoj strukturi i veličini jonskih radijusa Ba [$R(\text{Ba}^{2+}) = 135 \text{ pm}$], i Sr [$R(\text{Sr}^{2+}) = 118 \text{ pm}$,] [6]. Barijum-stroncijum-titanat $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ je jedan od najčešće korišćenih feroelektričnih materijala, kako zbog svojih dobrih feroelektričnih karakteristika, tako i zbog činjenice da ne sadrži olovo i druge veoma toksične i lako isparljive elemente. Struktura $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, tj. prisustvo tetragonalne ili kubne faze, značajno utiču na dielektrična i feroelektrična svojstva i određuju primenu BST keramike. Tetragonalna faza se koristi za pripremu velikog broja mikroelektronskih komponenata zbog svojih feroelektričnih karakteristika, dok je kubna - paraelektrična faza pogodna za pripremu kondenzatora. BST se koristi za proizvodnju komponenata u elektronskim i elektrooptičkim uređajima, uključujući višeslojne keramičke kondenzatore (eng. Multi Layer Ceramic Capacitor (MLCC)), piroelektrične detektore, aktuatore, senzore [106][107][108][109][110]. Ipak najširu primenu imaju u proizvodnji memorija nasumičnog pristupa (eng. non-volatile random-access memory (NVRAM)), čija osnovna funkcija je dugotrajno očuvanje tj. memorisanje podataka i nakon prestanka napajanja. Trenutno su na tržištu dominantne feroelektrične memorije nasumičnog pristupa (eng. FRAM – Ferroelectric random access memory), kod kojih je moguće pristupiti podacima po bilo kom redosledu. Današnji trend u industriji elektronskih keramika je minijaturizacija keramičkih kondenzatora. Minijaturizacija elektronskih elemenata zahteva sintezu nanometarskih feroelektričnih struktura čime su njihova svojstva bitno promenjena. Kod takvih materijala zahtev je da imaju veliki kapacitet po jedinici zapremine, veliku mehaničku stabilnost, pouzdanost i manju cenu. Da bi se postigle ove osobine i zahtevi, elektronske komponente treba da se proizvode od ultrafinih slabo aglomerisanih prahova velike čistoće i uniformne raspodele veličine čestica.

3 Cilj rada

Barijum-stroncijum-titanat, (BST) je feroelektrični materijal koji je u poslednjih nekoliko decenija bio predmet opsežnih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja. Iako su barijum-stroncijum-titanatni prahovi kao i keramika detaljno proučavani, još uvek postoje mnoga otvorena pitanja koja se tiču njihove sinteze, dielektričnih i feroelektričnih svojstava.

Svojstva materijala su određena prvenstveno strukturnim i mikrostrukturnim karakteristikama, koje u najvećoj meri zavise od načina njegove sinteze. Da bi se dobila barijum stroncijum titanatna keramika pogodna za praktičnu primenu, prah od kog se izrađuje keramika mora biti oslobođen intermedijarnih faza, definisane stehiometrije i homogene mikrostrukture. Najčešće korišćene tehnike sinteze BST prahova su: reakcije u čvrstom stanju, metode kompleksne polimerizacije i hidrotermalne reakcije. Sinteza reakcijom u čvrstom stanju nije pogodna za dobijanje BST nano prahova, jer prahovi dobijeni na ovaj način pokazuju veliku distribuciju veličine čestica, nisu homogeni, veoma su aglomerisani i obično sadrže izvesne količine nečistoća koji se unose u sistem u procesu mlevenja. Metoda kompleksne polimerizacije koja se zasniva na Pećinijevom postupku ima izvesne prednosti kao što su laka kontrola stehiometrije i homogena raspodela jona na molekulskom nivou. Međutim, metoda ima izvesne nedostatke kao što su velika veličina dobijenih čestica, visok stepen aglomeracije, neregularna morfologija i relativno dugo vreme sinteze. Za razliku od ovih metoda, hidrotermalna tehnika je pogodna za dobijanje čistih, uniformnih, nanočestičnih, slabo aglomerisanih BST prahova. Ono što predstavlja problem prilikom sinteze hidrotermalnim postupkom jeste teško kontrolisanje stehiometrije dobijenih BST prahova. Glavna ideja ove doktorske disertacije je da se predstavi nov način sinteze koji bi objedinio prednosti metode kompleksne polimerizacije kao što su kontrola stehiometrije i raspodela jona na molekulskom nivou, i hidrotermalne metode koja je pogodna za dobijanje nanočestičnih prahova velike čistoće, u cilju dobijanja nanočestičnog BST praha, homogene raspodele veličine čestica i niskog stepena aglomeracije. Nova metoda, tj. hidrotermalno potpomognut modifikovan Pećinijev postupak, podrazumeva sintezu prekursorog rastvora $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ modifikovanim Pećinijevim postupkom polazeći od Ti-izopropoksida, Ba- i Sr-acetata, citratne kiseline i etilen glikola. Zatim se tako dobijen

prekursorski rastvor smešta u teflonsko jezgro autoklava, gde pri određenim uslovima (temperatura, pritisak, vreme trajanja reakcije) rastvor podleže hidrotermalnoj reakciji. Kao verifikacija postupka sinteze ispitivan je fazni sastav, kao i strukturne i mikrostrukturne karakteristike dobijenih BST prahova. S obzirom da je ovo nov način sinteze BST prahova od interesa je bilo pripremiti keramiku i ispitati uticaj ovog načina sinteze na fazni sastav, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene BST keramike.

4 Eksperimentalni deo

U okviru eksperimentalnih istraživanja izvedena je sinteza i karakterizacija praha i keramike barijum stroncijum titanata.

Eksperimentalni rad je obuhvatao sledeće faze:

1. Prva faza

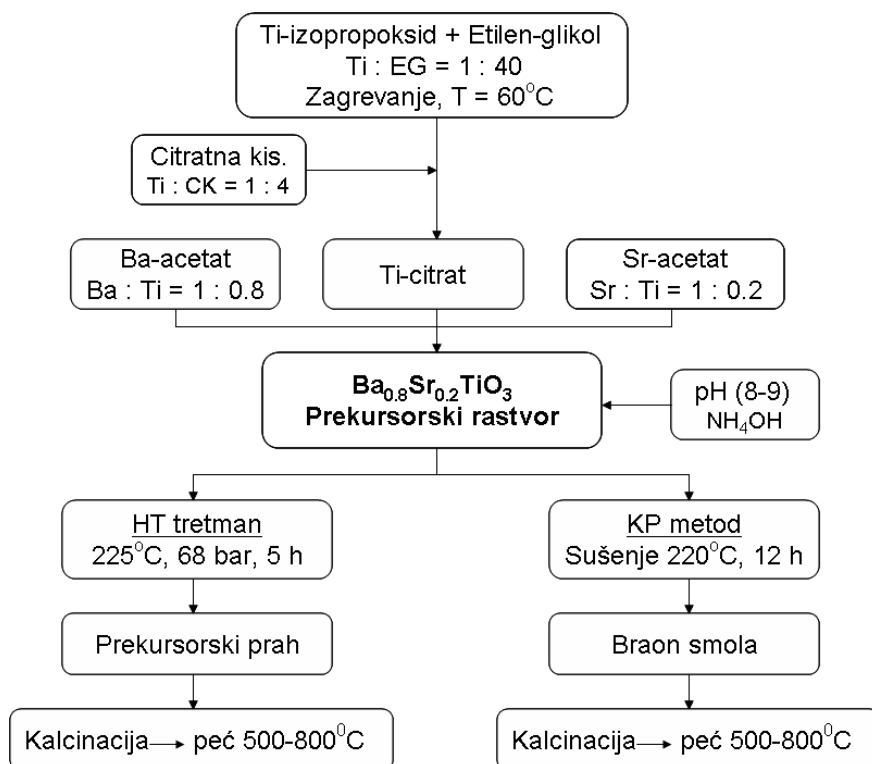
- Sinteza praha barijum stroncijum titanata metodom kompleksne polimerizacije
- Sinteza praha barijum stroncijum titanata hidrotermalno podržanom metodom kompleksne polimerizacije
- Karakterizacija dobijenih prahova

2. Druga faza

- Presovanje prahova dobijenih hidrotermalno podržanom metodom kompleksne polimerizacije
- Sinterovanje dobijenih ispresaka
- Karakterizacija keramike barijum stroncijum titanata dobijenog hidrotermalno podržanom metodom kompleksne polimerizacije

4.1 Sinteza prahova barijum stroncijum titanata

Prekursorski rastvor $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST) sintetisan je metodom kompleksne polimerizacije. Blok šema ovog postupka prikazana je na sl. 4.1. Reagensi korišćeni za sintezu prahova barijum stroncijum titanata dati su u tabeli 4.1.



Slika 4.1. Proces sinteze BST praha.

Tabela 4.1. Reagensi korišćeni za sintezu barijum stroncijum titanata

Reagensi	Hemijska formula	Čistoća (%)	Proizvođač
Ti-izopropoksid	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97%	Aldrich
Ba-acetat	$Ba(CH_3COO)_2$	99%	Aldrich
Sr-acetat	$Sr(CH_3COO)_2$	99%	Aldrich
citratna kiselina	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.5%	Aldrich
etilen-glikol*	$C_2H_6O_2$	99%	Lachner

* $T_{kijućanja} = 197.3 \text{ } ^\circ\text{C}$

Prvi stupanj sinteze polimernog prekursorskog rastvora BST je priprema rastvora titan citrata. Rastvor titan citrata se dobija postepenim dodavanjem titan izopropoksida u prethodno zagrejan, na $T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$, etilen-glikol (EG). Nakon mešanja od 10 minuta na magnetnoj mešalici na $T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$ dodaje se citratna kiselina (CK) i nastavlja se mešanje staklenim štapićem dok ne dođe do potpunog rastvaranja citratne kiseline. Dobijeni rastvor titan citrata je transparentan, svetlo žute boje.

Molarni odnos Ti, citratne kiseline i etilen glikola u rastvoru titan citrata bio je:



Rastvori barijum i stroncijum acetata se dobijaju rastvaranjem određenih količina Ba i Sr acetata u maloj količini destilovane vode.

Molarni odnos Ba, Ti i Sr u prekursorom rastvoru bio je:

$$\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Ti} = 0.8 : 0.2 : 1.$$

U pripremljeni rastvor titan citrata se postepeno dodaju rastvori barijum i stroncijum acetata uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici. Pomoću rastvora amonijaka neophodno je podesiti pH vrednost rastvora na 8-9 da ne bi došlo do formiranja precipitata. Daljim mešanjem dobija se transparentni bledo žuti *prekursori rastvor* BST.

Prekursori rastvor BST je tretiran na dva načina u cilju dobijanja BST praha.

- *Prvi način* je hidrotermalni tretman prekursori rastvora u teflonskom sudu autoklava, (sl. 4.2). 50 ml prekursori rastvora BST, prethodno pripremljenog metodom kompleksne polimerizacije je pomešano sa 120 ml destilovane vode, i smešteno u teflonsko jezgro autoklava. Hidrotermalna reakcija se izvodi bez mešanja na temperaturi od 225 °C, pritisku od 68 bar (6.8 MPa), i vremenu trajanja reakcije od 5 h po uspostavljanju pritiska. Po završetku reakcije sistem se prirodno hladi i višak tečnosti dekantuje. Dobijena suspenzija oker boje ispira se dejonizovanom vodom, centrifugira i suši u peći na 80 °C. Tako dobijen prekursori prah se smešta u lađice od alumine (Al_2O_3) i termički tretira na različitim temperaturama do 800 °C u cilju dobijanja BST praha.



Slika 4.2. Autoklav (*Roth Karlsruhe*, $T_{\max} = 300$ °C, $p_{\max} = 300$ bar) u laboratoriji Instituta za multidisciplinarna istraživanja.

- *Drugi način* je metod kompleksne polimerizacije, gde se prekursorski rastvor BST meša i zagreva na rešou na temperaturi od oko 100 °C radi ubrzanja polimerizacije i uklanjanja vode. Daljim zagrevanjem sa porastom temperature do 200 °C rastvor postaje viskozni i boja mu se menja iz svetlo žute u tamniju do nastajanja braon smole. Dobijena smola se dalje zagreva na $T = 225$ °C na rešou do nastajanja čvrste crne mase. Čvrsta crna masa predstavlja prekursor od kog pogodnim višestepenim termičkim tretmanom nastaje BST prah. Termički tretman prekursora vrši se u komornoj peći (ELEKTRON) u ladici od alumine na različitim temperaturama do 800 °C pri utvrđenom režimu zagrevanja.

Višestepeni termički tretman podrazumeva da se prekursori prahovi dobijeni korišćenjem oba načina sinteze, u prvom koraku zagrevaju do 450 °C, a zatim termički tretiraju do sledećih temperatura: 500, 600, 650, 700 i 800 °C. Režim kompletnog termičkog tretmana prekursorskih BST prahova dat je u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Režim višestepenog termičkog tretmana prekursorskih BST prahova.

Stupanj	Temperatura (°C)	Brzina zagrevanja (°C/min)	Zadržavanje na datoj temperaturi (h)
I stupanj	450	5	1
II stupanj	500/600/650/700/800	10	4

Sporo zagrevanje do 450 °C i zadržavanje praha od 1 h na toj temperaturi se praktikuje u cilju potpunijeg sagorevanja organskih materija koje se nalaze u prekursorskom prahu.

4.2 Metode karakterizacije BST prahova

BST prahovi dobijeni hidrotermalnim tretmanom prekursorskih rastvora su poređeni sa BST prahovima dobijenih metodom kompleksne polimerizacije. Karakterizacija dobijenih BST prahova podrazumevala je sledeće analize:

- *Praćenje termičkog razlaganja prekursorskih prahova metodom termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termijske analize (DTA)*

Termičko razlaganje prekursorskog praha BST dobijenog hidrotermalnom metodom kao i gubitak mase prilikom zagrevanja, praćeni su metodom termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termijske analize (DTA) pomoću uređaja SDT Q600 TG/DT (TA Instruments). Zagrevanje je vršeno u atmosferi azota u temperaturskom intervalu od sobne temperature do 900 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

➤ *Analizu morfologije praha skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)*

Ispitivanja morfologije i mikrostrukturnih karakteristika sinterovanih uzoraka rađena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu tipa TESCAN Vega TS 5130 MM. Uzorci za SEM ispitivanje pripremani su pravljjenjem suspenzije praha u etanolu, koja je nadalje ultrazvučno tretirana u trajanju od 5 min. Zatim je tanak sloj suspenzije nanet na prethodno ispoliran i čist nosač. Da bi se omogućila dobra provodnost uzoraka, izvršeno je njihovo naparavanje zlatom u vakuumu.

➤ *Rendgensko – difrakcionu analizu (XRD)*

Rendgensko difrakciona analiza prahova BST vršena je prikupljanjem podataka na difraktometru tipa Rigaku RINT 2000, koji radi u parafokalnoj Bragg – Brentano geometriji, korišćenjem Cu K α zračenja ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Analiza je vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova 2θ od 20° do 70° sa korakom od 0.5 °/min. Karakteristike optike difraktometra su sledeće: širina prijemnog proreza (receiving slit) je iznosila 0.6 mm, veličina Soller-ovog ugla 1°, i veličina divergentnog proreza (divergent slit) od 1°. Položaji eksperimentalno dobijenih difrakcionih maksimuma upoređeni su sa podacima iz JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) baze [111]. Srednja veličina kristalita (d_{hkl}) izračunata je korišćenjem Šererove (Scherrer) formule:

$$d_{hkl} = K\lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \quad (4.1)$$

gde su K – Šererova konstanta (faktor oblika = 0.89), λ – talasna dužina upotrebljenog x-zračenja, $\beta_{1/2}$ – širina na poluvisini difrakcionog maksimuma (eng. FWHM – Full Width Half Maximum), a θ ugao difrakcije.

➤ *Određivanje faznog sastava metodom Ramanove spektroskopije*

Određivanje kristalne strukture i faznog sastava vršeno je metodom Ramanove spektroskopije pomoću Jobin-Yvon T64000 trostrukog spektrometarskog sistema opremljenog konfokalnim mikroskopom i CCD (Charge Couple Device) detektorom koji se hladi u tečnom azotu. Snimanje je vršeno u tzv. konfiguraciji unazad (backscattering geometry) na sobnoj temperaturi u vazduhu, korišćenjem 514.5 nm linije Ar⁺/Kr⁺ jonskog kontinualnog lasera kao izvora pobuđivanja. Snaga uređaja je bila konstantna i iznosila je 30 mW.

➤ *Određivanje kristalne strukture i veličine kristalita transimisionom elektronskom mikroskopijom (TEM), i difrakcijom elektrona sa selektovane površine (eng. Selected area electron diffraction, SAED)*

Određivanje kristalne strukture i veličine kristalita prekursorskih prahova i BST prahova dobijenih hidrotermalnom metodom vršeno je korišćenjem transimisione elektronske mikroskopije i difrakcije elektrona sa selektovane površine pomoću JEM – 2100, JEOL mikroskopa. Priprema uzoraka za TEM snimanja je veoma slična kao i za SEM snimanja, s tim što se za TEM snimanja suspenzija nanosi u tankom sloju na odgovarajuću mrežicu od Cu ili Ni, koja se nalazi na nosaču. Određivanje strukture i međuravanskog rastojanja u kristalnoj rešetci difrakcijom elektrona sa selektovane površine, vršeno je pomoću programa DigitalMicrograph (verzija 1.70.16) uz upotrebu JCPDS baze podataka.

4.3 Dobijanje i karakterizacija keramike BST

➤ *Presovanje i sinterovanje BST prahova*

Nakon ispitivanja osnovnih karakteristika sintetisanih BST prahova, prahovi dobijeni hidrotermalnom metodom i kalcinirani na 700 °C su se pokazali kao najbolji s obzirom da su kristalinični, bez prisustva zaostale karbonatne faze, kao i drugih sekundarnih faza, o čemu će biti više reči u diskusiji. Tako dobijeni prahovi su presovani i sinterovani, kako bi se dobila keramika i ispitala njena svojstva.

Prahovi BST su kompaktirani pomoću specijalno izrađenog alata od nerđajućeg čelika u uniaksialnoj presi. Vrednost pritiska presovanja izabrana je vodeći računa da se postigne što veća početna gustina uzoraka, što je preduslov za dobijanje guste keramike. Pritisak presovanja je postepeno povećavan od 2 tona/cm² (196 MPa) do 10 tona/cm² (960 MPa). Utvrđeno je da na pritiscima nižim od 8 tona/cm² nije bilo moguće postići dovoljne gustine ispresaka, dok je presovanje na pritiscima iznad 8 tona/cm² dovodilo do raslojavanja tableta. Stoga je odabrani pritisak bio 8 tona/cm² (784 MPa). Ispresci su bili prečnika 8 mm i visine oko 1.5 mm. Početna gustina ispresaka bila je relativno mala ~ 45% ρ_t . Za teorijsku gustinu uzeta je vrednost 5.84 g/cm³ na osnovu literaturnih podataka iz JCPDS baze [111], (kartica 44-0093) koja odgovara sastavu Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃.

Presovani uzorci su smešteni u lađice od alumine i sinterovani u komornoj peći (ELEKTRON), u atmosferi vazduha u programiranom režimu temperatura/vreme. Sinterovanje je vršeno od sobne temperature do 1280 °C, pri konstantnoj brzini zagrevanja od 10 °C/min, dok je vreme zadržavanja na datoj temperaturi iznosilo 1, 4, 8, 16, i 32 časova, uz prirodno hlađenje. Preliminarnim istraživanjem utvrđeno je da sinterovanje na temperaturama iznad 1280 °C dovodi do delimičnog topljenja uzoraka, dok sinterovanje na temperaturama nižim od 1280 °C, ne dovodi do značajnog zgušnjavanja uzoraka. Sinterovani uzorci barijum stroncijum titanata bili su svetlo žute boje nezavisno od vremena sinterovanja.

➤ *Karakterizacija BST keramike*

Karakterizacija dobijenih keramičkih uzoraka vršena je korišćenjem sledećih metoda:

➤ *Rendgensko strukturna analiza Ritveldovim (Rietveld) utičnjavanjem parametara dobijenih Rendgenskom difrakcijom x – zračenja*

Uzorci za rendgensku strukturnu analizu su pripremljeni usitnjavanjem i sprašivanjem sinterovanih tableta u ahatnom avanu. Sprašivanje sinterovanih tableta se vrši da bi se minimizirao efekt preferentne orijentacije. Difraktogrami svih sinterovanih uzoraka kao i difraktogram polaznog praha BST tretiranog na 700 °C, snimljeni su na difraktometru Rigaku SmartLab korišćenjem CuK α zračenja ($\lambda =$

1.5405 Å). Snimanje je vršeno na sobnoj temperaturi u intervalu uglova 2θ od $10 - 135^\circ$, pri brzini skeniranja od $0.7^\circ/\text{min}$ i širini koraka od 0.01° . Napon između katode i anode u cevi je bio 40 kV a jačina struje 20 mA. Položaji eksperimentalno dobijenih difrakcionih maksimuma upoređeni su sa literaturnim podacima iz JCPDS baze podataka [111]. Utačnjavanje strukture, određivanje strukturnih parametara, kao i kvantifikovanje relativnog težinskog udela prisutnih faza izvršeno je Ritveldovom (*Rietveld*) metodom [112] pomoću kompjuterskog programa FullProf (Suite Version July 2014) [113]. Početni strukturni parametri, prostorna grupa, parametri rešetke kao i Vikofove (Wyckoff) pozicije svake faze su preuzete iz baze podataka neorganskih kristalnih struktura Inorganic Crystal Structure Database, Version 1.7.0, 2010, FIZ Karlsruhe, Germany, dok je pseudo-Fojktova (Voight) funkcija korišćena za izgradnju profilne linije.

➤ *Određivanje teorijske gustine uzoraka*

Geometrijske gustine sinterovanih uzoraka izračunate su merenjem mase i dimenzije uzoraka korišćenjem relacije:

$$\rho = 4m/d^2 h\pi \quad (4.2)$$

pri čemu je m – masa uzorka, d – prečnik i h – visina uzorka.

Teorijska gustina (ρ_t) sinterovanih uzoraka izračunata je uzimajući u obzir fazni sastav uzoraka nakon sinterovanja kao i zapreminski udeo svake faze, dobijen Ritveldovim utičnjavanjem XRD podataka. Kao model za izračunavanje teorijske gustine korišćeno je „pravilo smeše“, pri kom se ukupna teorijska gustina višefaznog sistema može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\rho_t = \sum_i f_i \rho_i \quad (4.3)$$

U jednačini f_i označava zapreminski udeo faze i u uzorku, ρ_i označava teorijsku gustinu faze i . Relativna gustina sinterovanih uzoraka (ρ_r) dobijena je kao odnos izračunate geometrijske gustine (j-na 3.2) i teorijske gustine izračunate na osnovu jednačine (3.3).

➤ *Ispitivanje mikrostrukture skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analiza hemijskog sastava pomoću energijski disperzivne spektroskopije rendgenskog zračenja (EDS)*

Skansirajući elektronski mikroskop TESCAN Vega TS 5130 MM opremljen INCA Oxford 350 EDS SDD energijski disperzivnim sistemom (Oxford Instruments Analytical Ltd., Abington, UK) korišćen je za proučavanje mikrostrukture i analizu hemijskog sastava sinterovanih uzoraka. Uzorci za snimanje su pripremani za snimanje na sledeći način: najpre se uzorci poliraju i očiste u etanolu u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 5 min, a zatim se termički nagrizaју. Termičko nagrizaње je izvedeno tako što su uzorci poliranih površina uneti u komornu peć, prethodno zagrejanu (ELEKTRON) na temperaturu koja je 10% niža od temperature sinterovanja, i tretirani u trajanju od 30 min. Pored termički nagrizenih preseka, analizirana je i površina uzoraka na slobodnom prelomu.

- *Određivanje dielektričnih svojstava (dielektrična konstanta – ϵ i tangens gubitaka – $\tan\delta$)*

Ispitivanje dielektričnih svojstava BST keramike vršeno je pomoću uređaja HIOKI 3532-50 LCR HiTester. Uzorci za dielektrična merenja su polirani i na površinama je naneta srebrna elektroda. Da bi se poboljšao kontakt između površine uzorka i sloja srebrne elektrode, uzorci su sušeni u peći na 100 °C u trajanju od 30 min. Merenja su vršena uranjanjem uzoraka u silikonskom ulju u režimu zagrevanja, pri temperaturnom opsegu od 10 do 120 °C i frekvenciji od 1 MHz. Vrednost dielektrične konstante je određena merenjem kapacitivnog otpora i korišćenjem sledeće jednačine:

$$\epsilon = Cd/\epsilon_0 A \quad (4.4)$$

gde je C – kapacitet (F), ϵ_0 – vrednost dielektrične konstante vakuuma (8.85×10^{-12} F/m), A – površina nanete elektrode (m^2), i d – debljina (m) uzoraka.

- *Određivanje feroelektričnih svojstava (remanentna polarizacija - P_r , koercitivno polje – E_c)*

Feroelektrične karakteristike BST keramike kao što su remanentna polarizacija – P_r i koercitivno polje – E_c određene su metodom histerezisne petlje primenom modifikovanog Sojer-Tauer (Sawyer-Tower) kola pomoću Precision Multiferroic, Radiant Technologies sistema. Uzorci za feroelektrična merenja pripremljeni su na

identičan način kao za dielektrična merenja. Naizmenični napon učestanosti 0.1 Hz dovođen je na uzorke i merena je polarizacija u funkciji primenjenog električnog polja. Tokom merenja uzorci su bili uronjeni u silikonsko ulje. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

5 Rezultati i diskusija

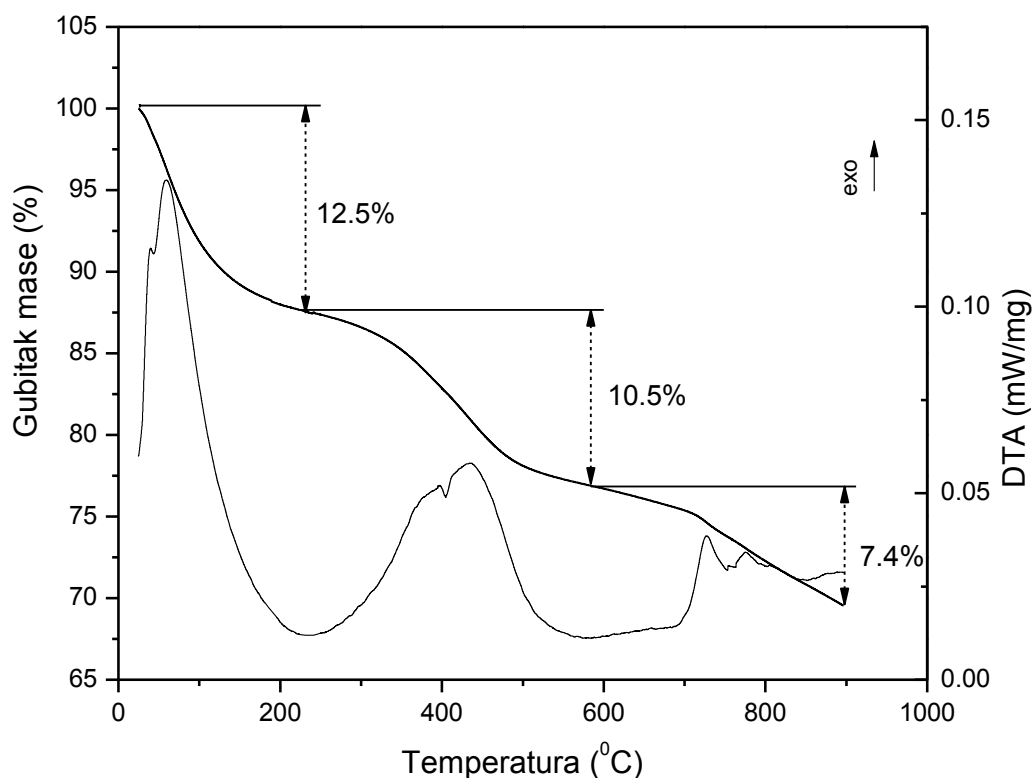
5.1 Karakterizacija prahova BST dobijenih metodom kompleksne polimerizacije i hidrotermalnim tretmanom

Kao što je već opisano u poglavlju 3.1, prekursorski rastvor barijum stroncijum titanata sintetisan je metodom kompleksne polimerizacije. U cilju dobijanja prahova, prekursorski rastvor tretiran je na dva načina: metodom kompleksne polimerizacije i hidrotermalnim tretmanom. U ovom delu prikazane su karakteristike prahova barijum stroncijum titanata dobijenih korišćenjem ove dve metode.

5.1.1 TG/DT analiza dobijenih prekursorskih prahova

S obzirom da je hidrotermalni tretman prekursorskog rastvora prethodno dobijenog metodom kompleksne polimerizacije potpuno nov pristup sintezi prekursorskog praha BST, od interesa je ispratiti termalno ponašanje tako dobijenih prekursorskih prahova.

U cilju razumevanja termičkog ponašanja prekursorskog praha BST dobijenog hidrotermalnim tretmanom, termogravimetrijska i diferencijalna termijska analiza su izvedene i rezultati su prikazani na sl. 5.1.



Slika 5.1. TG/DT krive hidrotermalno dobijenog BST prekursorskog praha.

Termogravimetrijska kriva pokazuje da proces termičkog razlaganja prekursorskog praha od sobne temperature do 900 °C, i može se podeliti na tri odvojena koraka tj. gubitka mase u sledećim temperaturnim intervalima: 25 – 250 °C, 250 – 550 °C, i 550 – 900 °C. Svakom gubitku mase (25 – 250 °C, 250 – 550 °C, i 550 – 900 °C) odgovara egzotermni pik koji je predstavljen DT krivom.

Tokom prvog koraka (25 – 250 °C), gubitak mase je oko 12.5% koji se može delimično pripisati isparavanju adsorbovane vode sa površine uzorka. Takođe gubitak mase može da potiče i od isparavanja zaostale organske materije u prekursorskom prahu.

U drugom koraku (250 – 550 °C), primećen je gubitak mase u uzorku od 10.5%. Tokom ovog temperaturnog intervala dolazi do termalnog razlaganja dehidratisanog prekursora i formiranja intermedijarne faze. Kumar (Kumar) [73] i Arima (Arima) [74] došli su do zaključka da termičkim razlaganjem (Ba, Ti)-citratnih prekursora u temperaturnom intervalu od 250 – 500 °C dolazi do stvaranja intermedijarne oksikarbonatne faze koja se može predstaviti formulom $Ba_2Ti_2O_5 \cdot CO_3$. Suasmoro

(Suasmoro) i saradnici [77] pokazali su da i u postupku sinteze $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ dolazi do stvaranja intermedijarne oksid-karbonatne faze, koja se može predstaviti sledećom formulom: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$. Egzotermni pikovi na oko 390 °C i 420 °C koji se uočavaju na DTA krivoj odgovaraju sagorevanju zaostale organske materije u prekursorskom prahu i formiranju intermedijarne oksid-karbonatne $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ faze [114]. Razlaganje prekursora je kompletno na temperaturi od oko 500 °C što se manifestuje pojavom endoternog platoa na DTA krivoj.

Tokom trećeg koraka (550 – 900 °C) gubitak mase u uzorku je najmanji i iznosi 7.4%. Ovaj stupanj karakteriše široki endoterni plato na DTA krivoj, u temperaturnom intervalu između 550 i 700 °C. Endoterni region odgovara formiranju $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ faze kao rezultat endoternog razlaganja oksid-karbonatne intermedijarne faze [73]. Pojavljivanje egzotermnih pikova na DT krivoj na oko 730 i 770 °C, može se povezati sa formiranjem poli-titanatne BaTi_2O_5 faze kao sekundarne faze. BaTi_2O_5 je sekundarna faza bogata titanijumom i formira se na temperaturama višim od 700 °C [115].

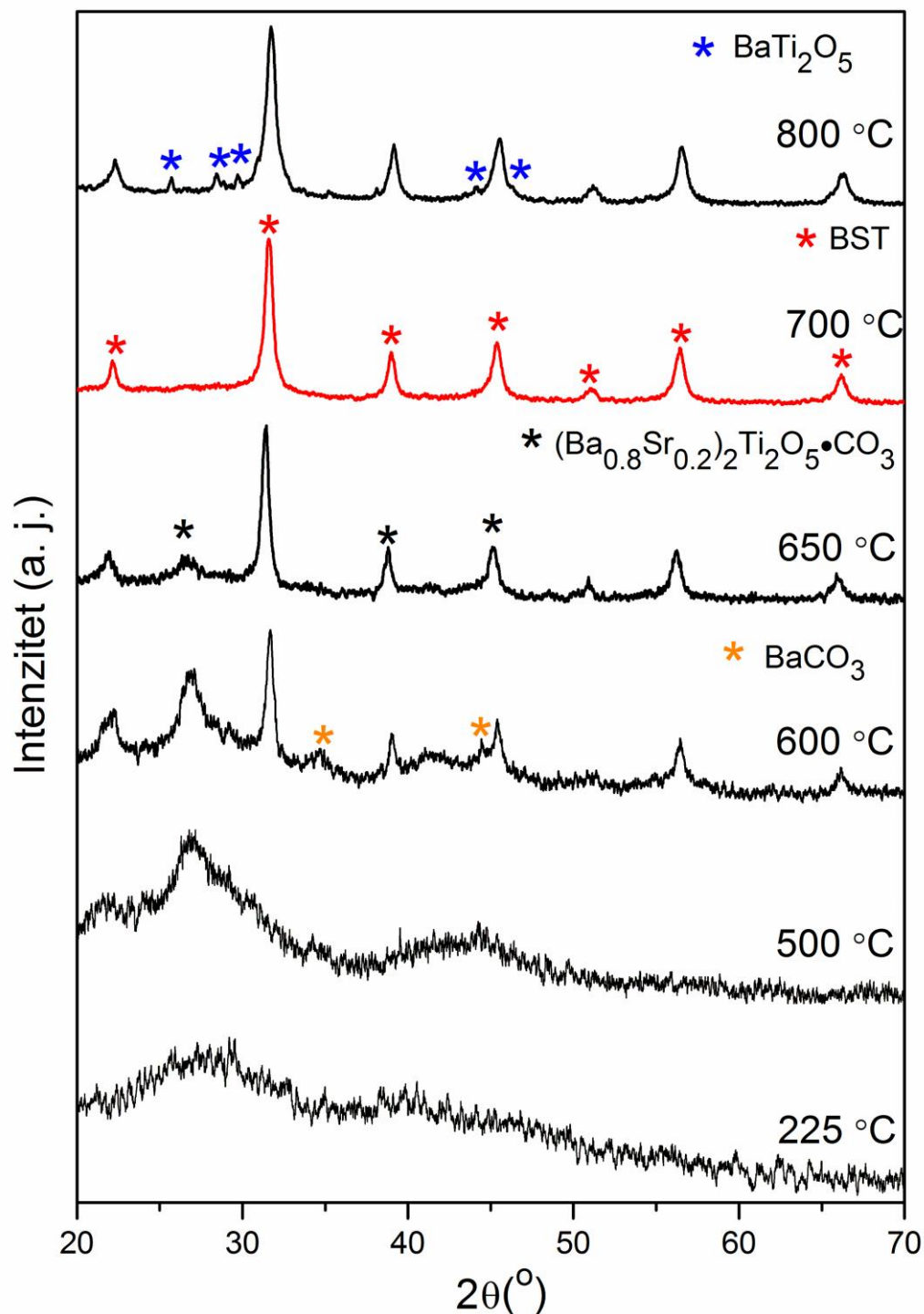
5.1.2 Analiza uticaja različitih postupaka sinteze na strukturne i mikrostrukturne karakteristike BST praha

U ovom delu prikazane su strukturne i mikrostrukturne karakteristike BST prahova dobijenih metodom kompleksne polimerizacije i hidrotermalnim tretmanom. Karakterizacija podrazumeva određivanje kristalne strukture, parametara jedinične ćelije i morfologije prahova.

5.1.2.1 Rendgenogramska analiza prahova BST

TG/DT analizom prekursorskog praha BST dobijenog hidrotermalnim postupkom došlo se do zaključka da termičkim razlaganjem prekursora u temperaturnom intervalu od 250 do 550 °C dolazi do stvaranja intermedijarne oksid-karbonatne $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ faze i da do formiranja BST faze dolazi u intervalu od 550 do 700 °C. Takođe pokazano je da na temperaturama iznad 700 °C dolazi do stvaranja polititanatne BaTi_2O_5 faze. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja (XRD) je rađena u cilju ispitivanja fazne evolucije tokom kristalizacije BST prahova dobijenih primenom

oba načina sinteze na različitim temperaturama, kao i za utačnjavanje njihove kristalne strukture. Kompletna rendgenogramska analiza prikazana je na sl. 5.2.



Slika 5.2. Difraktogrami polaznog prekursorskog praha dobijenog hidrotermalnom metodom i prahova dobijenih kalcinacijom polaznog praha na različitim temperaturama tokom 4h; (*) $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$, (*) BaCO_3 , (*) BST, (*) BaTi_2O_5 faza.

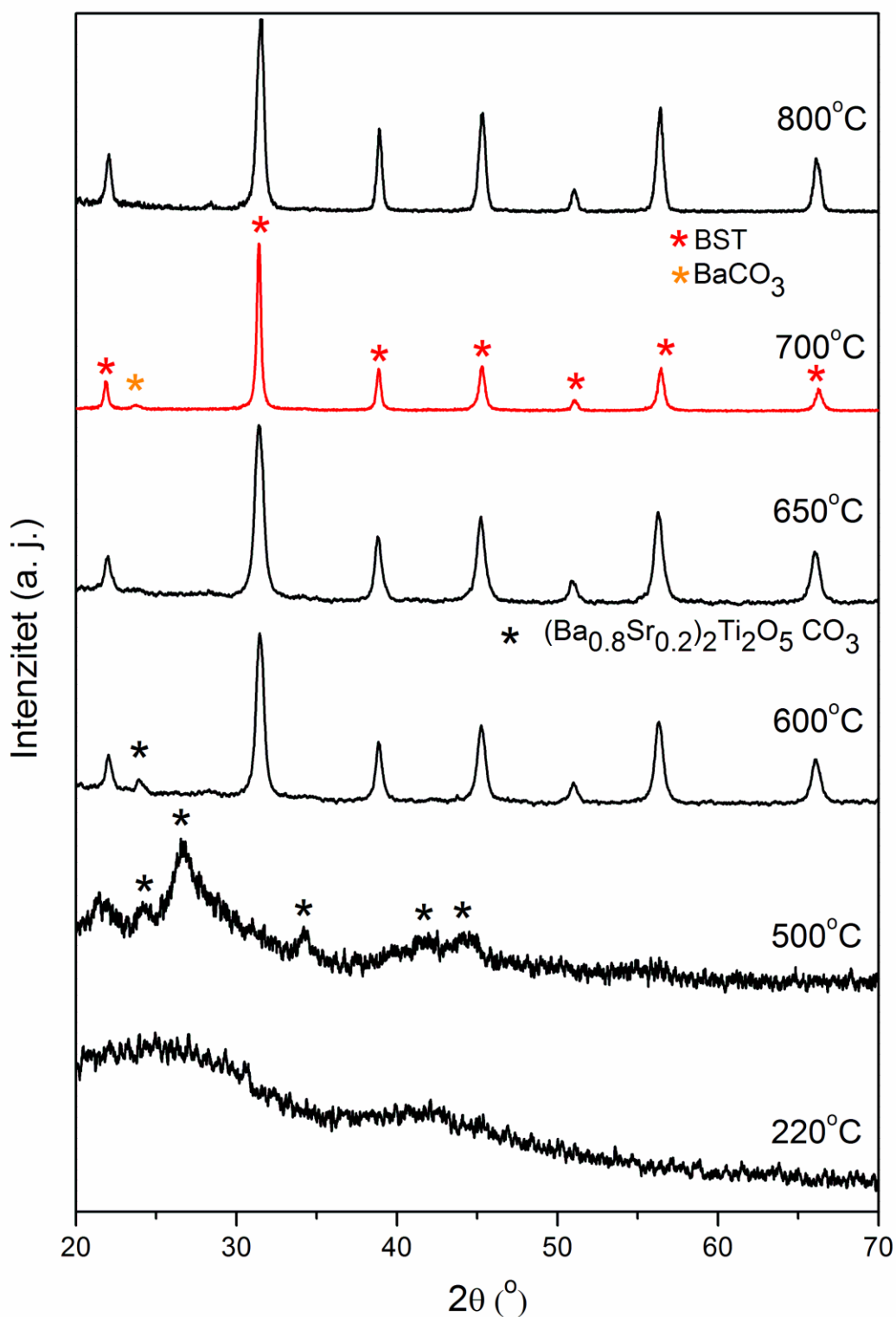
Na sl. 5.2. predstavljen je rendgenogram hidrotermalno pripremljenog BST prekursorskog praha i termički tretiranog u temperaturnom intervalu od 225-800 °C. Sa

difraktograma se jasno vidi da prekursorski prah (225 °C) ima potpuno amorfnu strukturu bez jasnih difrakcionih maksimuma, što je predstavljeno širokim kontinuumom u XRD spektru. Amorfnost struktura je takođe prisutna u spektru i posle kalcinacije praha na 500 °C. Posle kalcinacije praha na temperaturi od 600 °C dolazi do formiranja intermedijarne $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ oksid-karbonatne faze, odnosno do pojave karakterističnih pikova te strukture na vrednostima 2θ od 27°, 29°, 34°, 44° i 46°. Ovi položaji difrakcionih maksimuma odgovaraju položajima koje su u svojim istraživanjima pronašli Kumar (Kumar) [73], Duran (Duran) [75], Suasmoro (Suasmoro) [77], Mao (Mao) i saradnici [116].

Sa porastom temperature kalcinacije količina intermedijarne oksid-karbonatne faze opada uporedo sa formiranjem BST faze. Posle kalcinacije na 650 °C dobija se gotovo čist BST prah. Eventualni zaostaci intermedijarne faze uočavaju se na osnovu difrakcionog pika na položaju $2\theta = 27^\circ$. Na osnovu ovih difraktograma može se zaključiti da razlaganje intermedijarne $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ oksid-karbonatne faze i stvaranje BST faze se dešava u temperaturnom intervalu od 500 do 650 °C, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim pomoću TG/DT analize. Kristalizacija BST faze na temperaturama iznad 500 °C je potvrđena i u literaturi [74][114][117]. Na osnovu dobijenih difraktograma može se zaključiti da termički tretman na 700 °C dovodi do potpune kristalizacije i formiranja čiste tetragonalne BST faze. Eksperimentalno dobijeni difrakcioni maksimumi na položajima $2\theta \sim 22^\circ, 31^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 51^\circ, 56^\circ$ i 66° upoređeni su sa podacima iz JCPDS baze i utvrđeno je njihovo poklapanje sa karticom 44-0093. Time je potvrđeno formiranje tetragonalne kristalne strukture BST, prostorne grupe $P4mm$, koja odgovara sledećem stehiometrijskom sastavu: $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$. Treba istaći da nakon termičkog tretmana na 700 °C dolazi do potpunog nestajanja pikova koji potiču od karbonatne faze. Na temperaturama iznad 700 °C dolazi do pojave dodatnih pikova na položajima $2\theta = 26^\circ, 28^\circ, 29^\circ, 44^\circ$ i 46° . Upoređivanjem sa podacima iz JCPDS baze potvrđeno je da se pikovi poklapaju sa karticom 70-1188 koja odgovara monoklinoj BaTi_2O_5 fazi, prostorne grupe $A2/m$.

Stvaranje sekundarne polititanatne faze termičkim tretmanom barijum titanata iznad 700 °C potvrđeno je u literaturi [118][119]. Javadpour i saradnici [120], su sintetisali čist BaTi_2O_5 Pećinijevim postupkom, i došli do zaključka da se BaTi_2O_5 formira na temperaturi od 700 °C i da je stabilan u temperaturnom intervalu od 700 do 1150 °C. Na temperaturama iznad 1150 °C, BaTi_2O_5 se razlaže na BaTiO_3 i $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Jukikuni (Yukikuni) i saradnici [121] ispitali su dielektrična svojstva čistog BaTi_2O_5 i

pokazali da materijal ima visoku vrednost dielektrične konstante ($\epsilon \sim 30000$) na Kirijevoj temperaturi, $T_c = 430$ °C.



Slika 5.3. Difraktogrami polaznog prekursorskog praha dobijenog metodom kompleksne polimerizacije i prahova dobijenih kalcinacijom polaznog praha na različitim temperaturama tokom 4h; (*) $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$, (*) BaCO_3 , (*) BST.

Na sl. 5.3 predstavljen je rendgenogram BST prekursorskog praha dobijenog metodom kompleksne polimerizacije i termički tretiranog u temperaturnom intervalu od 225-800 °C. Kao i u slučaju prekursorskog praha dobijenog hidrotermalnom metodom, prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije (225 °C) je potpuno amorfan. Formiranje oksid-karbonatne $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ faze dešava se nakon termičkog tretmana na temperaturi od 500 °C. Nakon termičkog tretmana na 600 °C, dolazi do formiranja oštrih pikova koji potiču od BST faze. Može se primetiti da je u spektru praha termički tretiranog na temperaturama od 600 °C do 700 °C pored pikova koji ukazuju na tetragonalnu BST fazu, prisutan i pik na položaju $2\theta = 24^\circ$ koji odgovara zaostaloj karbonatnoj fazi. Na temperaturama iznad 700 °C, pik koji odgovara karbonatnoj fazi potpuno iščezava.

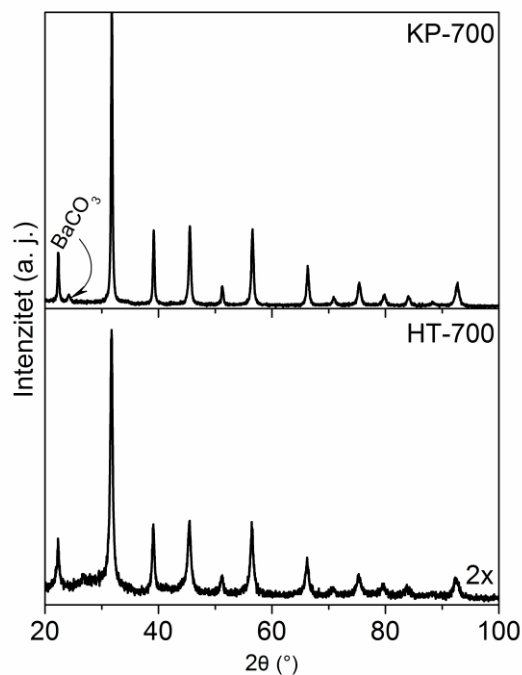
BST prahovi dobijeni, korišćenjem oba opisana načina sinteze, i kalcinirani na temperaturi od 700 °C pokazuju najbolju kristaliničnost i formiranje perovskitne BST faze. Shodno tome, BST prahovi kalcinirani na 700 °C korišćeni su za dalju karakterizaciju.

Radi jednostavnosti, u nastavku rada korišćiće se skraćene oznake date u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Oznake uzoraka BST.

Uzorak	Oznaka
Prekursorki prah dobijen hidrotermalno	HT-225
Prah dobijen hidrotermalno i termički tretiran na 700 °C	HT-700
Prekursorki prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije	KP-225
Prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije i termički tretiran na 700 °C	KP-700

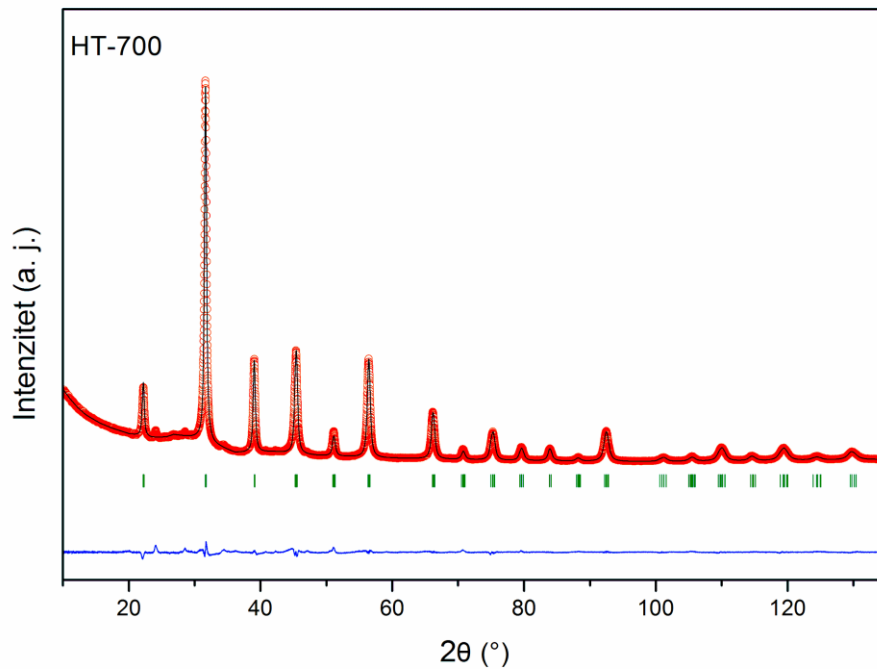
Rendgenogrami BST prahova dobijenih hidrotermalnim tretmanom i metodom kompleksne polimerizacije, na prvi pogled izgledaju veoma slično. Razlike u difraktogramima BST prahova dobijenih korišćenjem obe metode se mogu jasnije uočiti ako se prikažu uporedno rendgenogram praha dobijenog HT i KP metodom, i termički tretiranih na 700 °C. Ako se uporede visine i širine pikova na istoj temperaturi, zaključuje se da su prahovi dobijeni metodom kompleksne polimerizacije kristaliničniji sa veličinom kristalita od oko 30 nm, dok je veličina kristalita prahova dobijenih hidrotermalnom metodom približno 20 nm. Veličine kristalita su određene korišćenjem Šererove jednačine.



Slika 5.4. Difraktogram BST praha dobijenog HT metodom i KP postupkom. Prahovi su termički tretirani na 700 °C.

Na osnovu sl. 5.4 može se zaključiti da termički tretman na 700 °C dovodi do potpune kristalizacije BST prahova dobijenih HT i KP postupkom. Rendgenogram praha dobijenog KP metodom (KP-700) ukazuje na prisustvo izvesne količine BaCO_3 koja nije izreagovala tokom kalcinacije. Poznato je da BaCO_3 predstavlja potencijalnu nečistoću u BST prahovima koji se koriste za pripremu elektrokeramike i može negativno da utiče na svojstva dobijene keramike [122]. Rendgenogram praha dobijenog HT metodom (HT-700) ukazuje na prisustvo zanemarljive količine sekundarne polititanatne BaTi_2O_5 faze.

Utačnjena je struktura praha HT-700 korišćenjem Rietveld-ove metode [112] pomoću kompjuterskog programa FullProf [113]. Utačnjavani su sledeći parametri: strukturni parametri (parametri rešetke a i c , položaji jona), mikrostrukturni parametri (srednja veličina kristalita i mikronaprezanje). Pomoću Rietveld-ove metode utvrđen je i odnos Ba i Sr u sistemu kao i fazni sastav. Na sl. 5.5, prikazan je difraktogram praha HT-700, koji je utičnjavan u strukturnom tipu perovskita, u prostornoj grupi $P4mm$ čije se refleksije poklapaju sa položajima iz JCPDS baze podataka, pod rednim brojem 44-0093, dok su u tabeli 5.2 prikazani parametri strukture HT-700 uzorka, izračunati iz difrakcionih podataka.



Slika 5.5. Dijagram strukturnog utajavanja za BST HT-700 praha, upotrebom XRD podataka. Oznake: (crveni kružići) – eksperimentalni podaci, (puna linija) – izračunati podaci, (plava linija) – razlika između eksperimentalnih i izračunatih podataka, i (crtice) – položaji Bragovih refleksija BST faze.

Tabela 5.2. Strukturni parametri za HT-700 uzorak dobijeni nakon strukturnog utajavanja upotrebom XRD podataka snimljenih na sobnoj temperaturi.

Atom	x	y	z	N	D (nm)	Mikronaprezanje	Rp
<i>tetragonalna faza, $a=b=3.98718(3)$ Å, $c=4.00445(6)$ Å, $c/a = 1.00433$</i>							
Ba	0	0	0	0.672(5)			
Sr	0	0	0	0.328(5)			
Ti	0.5	0.5	0.49		20.4(10)	0.217(2)	2.71
O	0.5	0.5	-0.008				
O	0.5	0	0.536				

$a=b=3.9771(3)$ Å, $c=3.9883(3)$ Å*

D – veličina kristalita

N – faktor okupacije položaja

Rp – faktor koji kvantifikuje kvalitet utajene strukture.

Nakon Ritveldovog utajavanja parametara u programu FullProf potvrđeno je da prah HT-700 sadrži BST u tetragonalnoj strukturi. Stehiometrija HT-700 prahova, tj. odnos Ba/Sr, dobijen Ritveldovim utajavanjem iznosi 0.67/0.33. S obzirom da je

* Podaci preuzeti iz JCPDS kartice pod rednim brojem 44-0093.

nominalan odnos Ba/Sr u prekursorsom rastvoru, 0.8/0.2, evidentno je da prilikom hidrotermalne reakcije dolazi do narušavanja stehiometrije. Narušavanje stehiometrije do koje dolazi tokom hidrotermalne reakcije, može se objasniti sa termodinamičkog stanovišta. Barijum i stroncijum reaguju različito sa titanom u rastvoru, pri čemu se stroncijum lakše ugrađuje u strukturu BST, u odnosu na barijum. Standardna Gibsova (Gibbs) slobodna energija formiranja SrTiO_3 približno je za 15 kJ/mol negativnija nego u slučaju formiranja BaTiO_3 , i stoga je formiranje SrTiO_3 termodinamički povoljnije [123]. S obzirom da u rastvoru najpre dolazi do formiranja SrTiO_3 , u sistemu ostaju neizreagovali Ba^{2+} joni. Prisustvo neizreagovalih Ba^{2+} jona u rastvoru dovodi do narušavanja stehiometrije i odnosa $(\text{Ba} + \text{Sr})/\text{Ti}$, favorizujući na taj način stvaranje faza bogatih titanom [124][35][127].

Ritveldovom analizom nije potvrđeno prisustvo zaostalih karbonatnih i sekundarnih polititanatnih faza u prahu HT-700, što ne znači da sekundarne faze nisu prisutne, već da je količina sekundarnih faza ispod granica detekcije XRD spektroskopije.

5.1.2.2 Ramanska spektroskopska analiza BST prahova

Ramanova spektroskopska analiza je urađena u cilju karakterizacije fazne evolucije tokom termičkog tretmana i identifikacije kristalnih faza prisutnih u BST prahovima. Ramanska spektroskopija kao i XRD spektroskopija se koristi za identifikaciju kristalnih faza, pri čemu je ramanska spektroskopija znatno osetljivija metoda za karakterizaciju faza u BT i BST prahovima u odnosu na XRD spektroskopiju [126][127][128][129]. U nekim slučajevima je teško pomoću XRD analize odrediti simetriju kristalne rešetke posebno kada se struktura menja usled smanjenja dimenzija čestica. Čavez (Chávez) i saradnici [130] su u uzorcima nanokristalnog BaTiO_3 , metodom XRD analize uočili samo kubnu strukturu, dok su metodom ramanske spektroskopije identifikovali i prisustvo tetragonalne faze. Ramanskom spektroskopijom može se sa većom sigurnošću utvrditi da li je jedinična ćelija kubna ili tetragonalna, s obzirom da položaji modova zavise od kristalne simetrije [126][127][128][129]. Tetragonalni BT (kao i BST) ima aktivnu kristalnu simetriju C_{4v}^1 koja se odlikuje jasnim ramanskim pikovima na sobnoj temperaturi, za razliku od kubne strukture koja ima ramanski neaktivnu simetriju O_h^1 što dovodi do gašenja pikova u spektru.

Prema teoriji grupa [127][130][131][132] BaTiO₃ kubne simetrije (prostorne grupe $Pm\bar{3}m = O_h$) može se predstaviti ireducibilnim reprezentacijama:

$$4F_{1u} + 1F_{2u}$$

gde jedna F_{1u} ireducibilna reprezentacija odgovara akustičnoj grani, dok ostale reprezentacije $3F_{1u} + 1F_{2u}$ pripadaju optičkoj grani. F_{1u} modovi u kubnom BaTiO₃ su ramanski neaktivni (infracrveno aktivni), dok je F_{2u} mod ramanski i infracrveno neaktivan.

Kao što je već rečeno u poglavlju (2.1.1) kubna struktura barijum titanata može se opisati kao sistem TiO₆ oktaedara povezanih preko rogljeva. U slučaju tetragonalnog BaTiO₃ prostorne grupe $P4mm (C_{4v})$, dolazi do distorzije rešetke usled pomerenja jona Ti i O u suprotnim smerovima duž z ose. Usled toga svaki F_{1u} mod se cepa na A_1 i E mod, dok se F_{2u} mod deli na B_1 i E mod. Elektrostatičke interakcije dugog dometa u jonskoj rešetki uzrokuju dalje cepanje svakog A_1 i E moda na transversalni TO i longitudinalni LO mod. Uzimajući u obzir cepanje modova usled distorzije kristalne rešetke i elektrostatičkih interakcija, ramanovi aktivni optički modovi u tetragonalnom BaTiO₃ mogu se predstaviti sledećim izrazom:

$$\Gamma_{opt} = 3A_1(TO + LO) + 4E(TO + LO) + B_1.$$

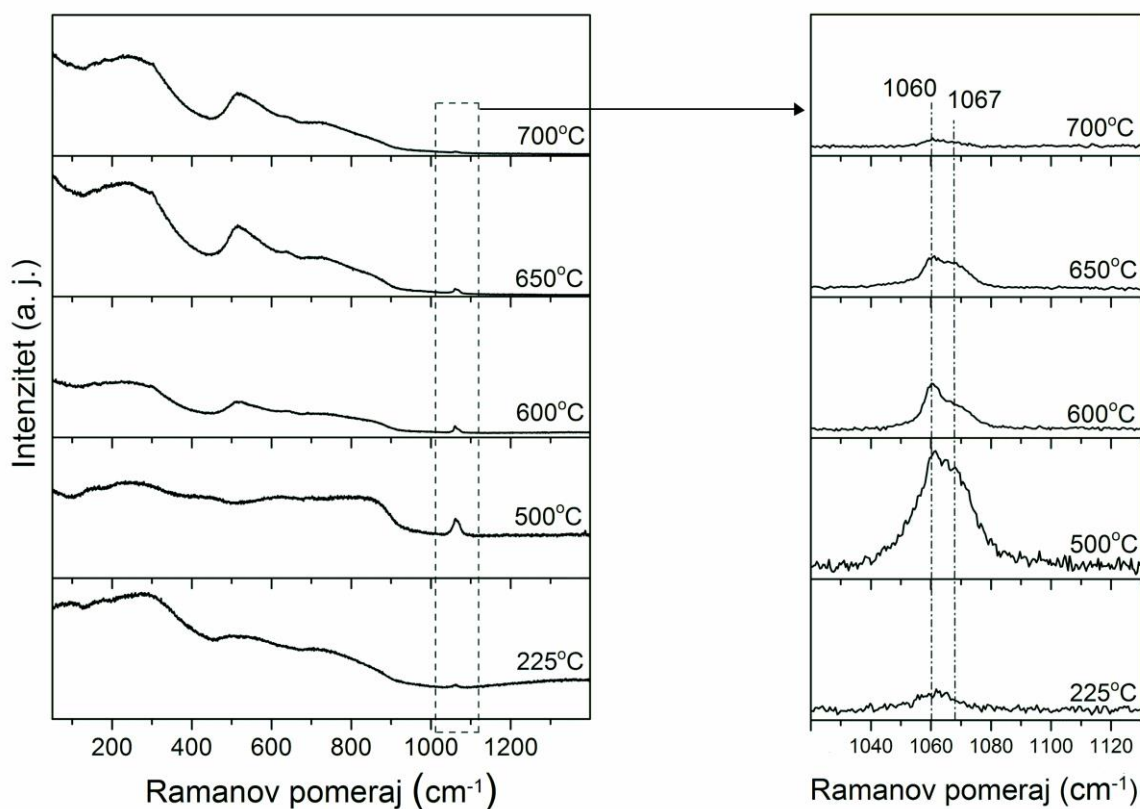
Ramanski spektar tetragonalnog BST sadži brojne karakteristične trake na određenim pozicijama [133]. U ramanskom spektru BST uočavaju se pet traka, tri intenzivne i široke na 180, 260 i 520 cm⁻¹, oštar pik na 305 cm⁻¹ i slaba traka na 720 cm⁻¹. Trake na oko 180, 260 i 520 cm⁻¹ pripisane su transversalnom optičkom (TO) modu A_1 simetrije, dok pik na oko 305 cm⁻¹ odgovara B_1 modu. Slaba traka na 720 cm⁻¹ odgovara longitudinalnom (LO) modu A_1 simetrije. Trake na oko 305 i 720 cm⁻¹ su karakteristične samo za tetragonalnu fazu i ne postoje u ramanskim spektrima kubnog BST [133]. To znači da se ramanskom spektroskopijom mogu jasno identifikovati (razdvojiti) tetragonalna i kubna faza. U tabeli 5.3 dati su položaji karakterističnih traka u ramanskom spektru BST i njihova asignacija.

Tabela 5.3. Položaji karakterističnih traka u ramanskom spektru BST i njihova asignacija.

Položaj trake (cm ⁻¹)	Asignacija
180	$A_1(TO)$
260	$A_1(TO)$
305	$B_1, E(TO + LO)$

520	$E(TO), A_1(TO)$
720	$A_1(LO), E(LO)$

U cilju potvrđivanja pretpostavljenog mehanizma fazne evolucije tokom termičkog tretmana, BST prahovi su karakterisani metodom ramanske spektroskopije. Na sl. 5.6 predstavljeni su ramanski spektri hidrotermalno pripremljenog BST prekursorskog praha i termički tretiranog u temperaturnom intervalu od 225-700 °C. Ramanski spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi, u spektralnoj oblasti od 50 do 1400 cm^{-1} . Desni deo slike 5.6 predstavlja uvećan region u frekventnom intervalu između 1020 i 1130 cm^{-1} .

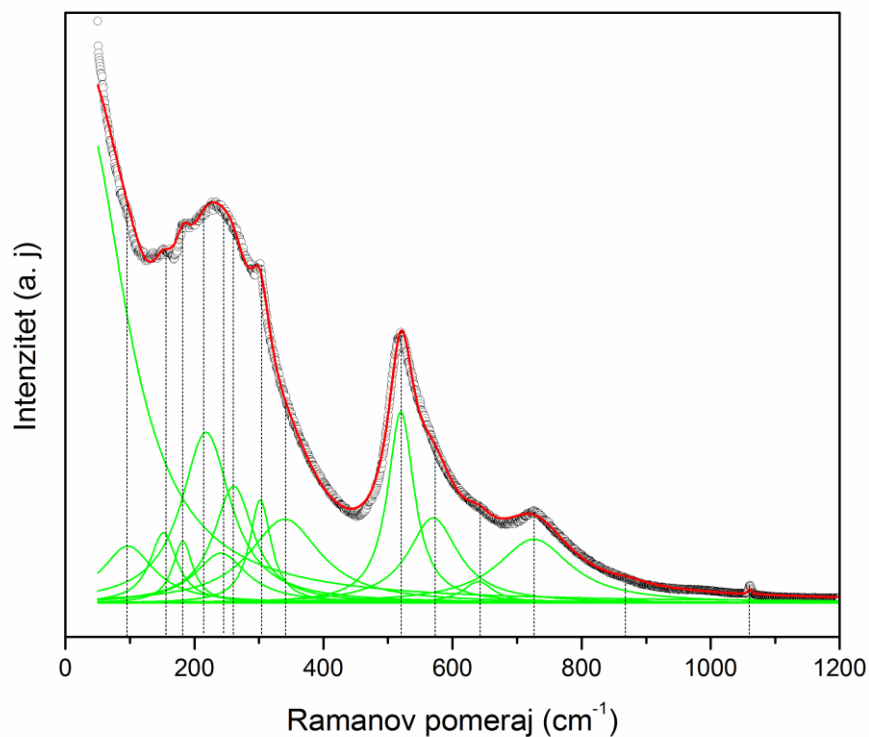


Slika 5.6. Ramanski spektri hidrotermalno dobijenog BST praha (HT-225) i termički tretiranog na različitim temperaturama. Desno – uvećan region u frekventnom intervalu između 1020 i 1130 cm^{-1} .

Ramanski spektar HT-225 prekursorskog praha pokazuje pojavu fluorescencije sa pojavom pika na 1061 cm^{-1} , koji je karakterističan za CO_3^{2-} simetrične istežuće vibracije [73]. Spektar BST praha termički tretiranog na 500 °C zajedno sa pikom koji odgovara karbonatnoj fazi sadrži i široki kontinuum između 50 i 850 cm^{-1} , gde se uočava nagli pad intenziteta. Široki kontinuum sa naglim padom intenziteta na 850 cm^{-1}

i pojava pika na 1061 cm^{-1} , jasno ukazuju na prisustvo intermedijarne oksid-karbonatne ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$) $_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ faze, što je potvrđeno u literaturi [72][73]. U spektru praha kalcinisanog na 600 °C uočava se pojava širokih traka na položajima oko 260, 305, 520 i 720 cm^{-1} , koje su karakteristične za tetragonalnu strukturu. Široki intenzivni kontinuum na oko 850 cm^{-1} koji je bio prisutan u spektru praha kalcinisanog na 500 °C , kompletno iščezava nakon termičkog tretmana na 600 °C , indicirajući razlaganje intermedijarne faze. Nakon termičkog tretmana praha na 650 °C , trake u ramanskom spektru koje pripadaju tetragonalnom BST postaju izraženije, dok pikovi koji odgovaraju karbonatnoj fazi postaju nižeg intenziteta. Uvećani region u frekventnom intervalu između 1020 i 1130 cm^{-1} , u kom se nalaze pikovi koji potiču od karbonatne faze (sl. 5.6, desna strana), pokazuje prisustvo traka na 1060 i 1067 cm^{-1} . Ramanov pik na 1060 cm^{-1} odgovara čistom BaCO_3 , dok pik na 1067 cm^{-1} pripada karbonatnoj fazi koja nastaje tokom razlaganja intermedijarne oksid-karbonatne faze u temperaturnom intervalu između 500 i 650 °C [74]. Region u frekventnom intervalu između 1020 i 1130 cm^{-1} pokazuje promenu karbonatne faze do koje dolazi usled termičkog tretmana prahova u temperaturnom intervalu od 225 °C do 700 °C . Na osnovu ramanskih spektara može se zaključiti da sa porastom temperature pikovi koji pripadaju tetragonalnoj BST fazi bivaju izraženiji, dok pik koji odgovara karbonatnoj fazi postaje slabiji i gotovo iščezava nakon termičkog tretmana praha na 700 °C . Rezultati dobijeni pomoću ramanove spektroskopije BST prahova u dobroj su saglasnosti sa rezultatima dobijenim TG/DT i XRD merenjima.

U cilju asignacije BST modova, urađena je dekonvolucija ramanskog spektra HT-700 praha. Dekonvolucija je prikazana sumom od dvanaest Lorencijanovih (*Lorentzian*) pikova (sl. 5.7), i rezultati dekonvolucije su dati u tabeli 5.4.



Slika 5.7. Dekonvolucija ramanskog spektra HT-700.

Tabela 5.4. Položaj modova u spektru uzorka HT-700. j-jak, o- oštar

$\omega/(\text{cm}^{-1})$		
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	BaTi_2O_5	HT-700
-	97	94
-	154	151
180	181	183
-	217(j)	-
-	243	231
260	-	266
-	280	-
305	309	303
-	340	345
-	369	-
-	412	-
-	438	-

-	485	-
520	-	519
-	529	-
-	588(j)	570
-	645(j & o)	647
-	706	-
720	-	730
-	780	-
-	880(j)	-

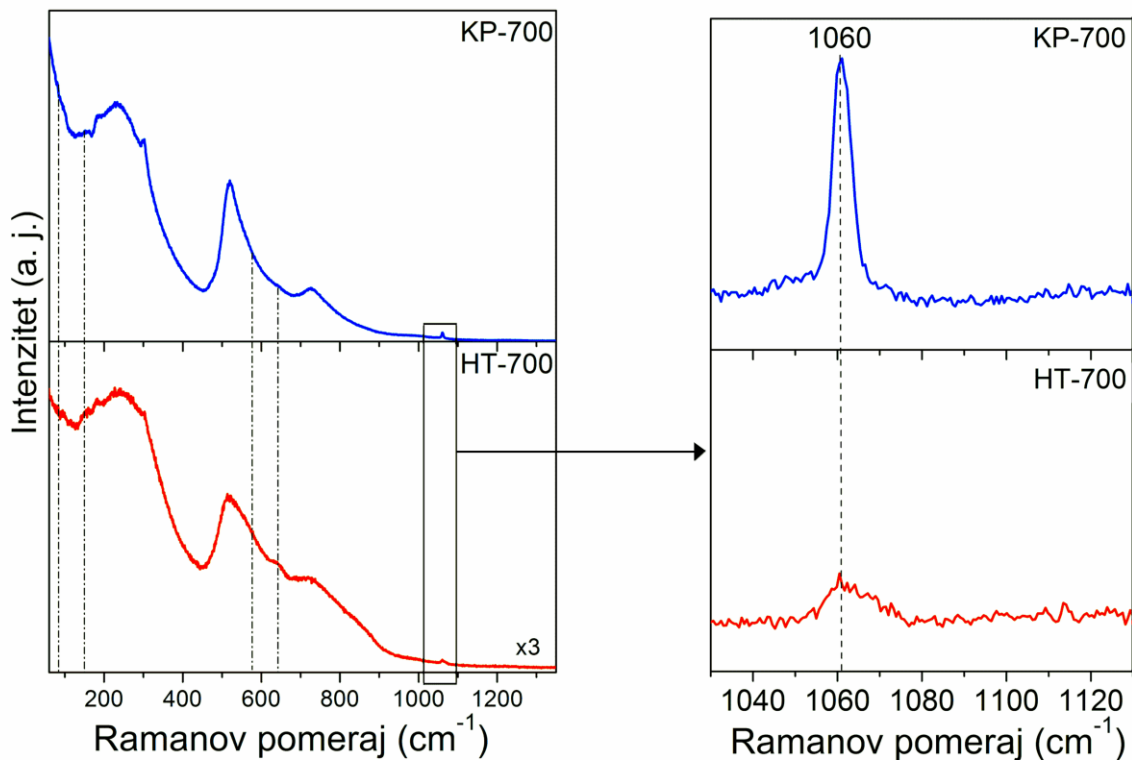
1 - [134]

2 - [135]

Ramanski pikovi na položajima 183, 266, 303, 519 i 730 cm^{-1} odgovaraju tetragonalnom BST, pri čemu su pikovi na 303 i 730 cm^{-1} specifični za tetragonalnu fazu BST [134]. Ramanski pikovi na položajima 94, 151, 231, 345, 570 i 647 cm^{-1} ukazuju na prisustvo sekundarne polititanatne BaTi_2O_5 faze. Položaji pikova koji odgovaraju polititanatnoj fazi su u dobroj saglasnosti sa pozicijama pikova nađenim u literaturi [134][135]. Veoma slab pik na 1060 cm^{-1} odgovara karbonatnoj fazi koja nije izreagovala nakon termičkog tretmana na 700 °C [74].

Na osnovu rezultata ramanske analize može se zaključiti da prah HT-700 sadrži tetragonalni $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, BaTi_2O_5 kao sekundarnu fazu, i neznatne količine zaostale karbonatne faze.

U cilju upoređivanja faznog sastava BST prahova dobijenih hidrotermalno i metodom kompleksne polimerizacije, snimljen je ramanski spektar KP-700 praha. Na sl. 5.8 predstavljeni su ramanski spektri HT-700 i KP-700 prahova.



Slika 5.8. Levo - ramanski spektri HT-700 i KP-700 praša; isprekidane linije označavaju položaje pikova koji odgovaraju polititanatnoj BaTi_2O_5 fazi. Desno – uvećan region u frekventnom intervalu od 1030 do 1120 cm^{-1} ; isprekidana linija odgovara položaju pika karbonatne faze.

Na sl. 5.8 sa leve strane predstavljeni su ramanski spektri HT-700 i KP-700 praša, dok je na desnom delu slike predstavljen uvećan region u frekventnom intervalu od 1030 do 1120 cm^{-1} . Ramanski spektar KP-700 praša sadrži pikove karakteristične za tetragonalni $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ na identičnim položajima kao i spektar HT-700 praša. Ramanski pikovi na položajima 94, 151, 570 i 640 cm^{-1} koji odgovaraju polititanatnoj BaTi_2O_5 fazi (na spektrima označeni isprekidanom linijom), u spektru KP-700 praša gotovo iščezavaju. Sa druge strane, na desnom delu slike gde je prikazan uvećan region u frekventnom intervalu od 1030 do 1120 cm^{-1} uočava se znatno izraženiji pik na 1060 cm^{-1} u spektru KP-700 praša. Pik na položaju od 1060 cm^{-1} odgovara karbonatnoj fazi, na osnovu čega se može zaključiti da KP-700 praš sadrži znatne količine neizreagovale karbonatne faze.

Fazni sastav dobijen na osnovu ramanskih spektara HT-700 i KP-700 prahova u dobroj meri je saglasan sa podacima dobijenim na osnovu XRD analize. Ramanskom analizom je potvrđeno da KP-700 i HT-700 prahovi sadrže BST u tetragonalnoj simetriji, kao i da KP-700 praš sadrži znatne količine neizreagovale karbonatne faze.

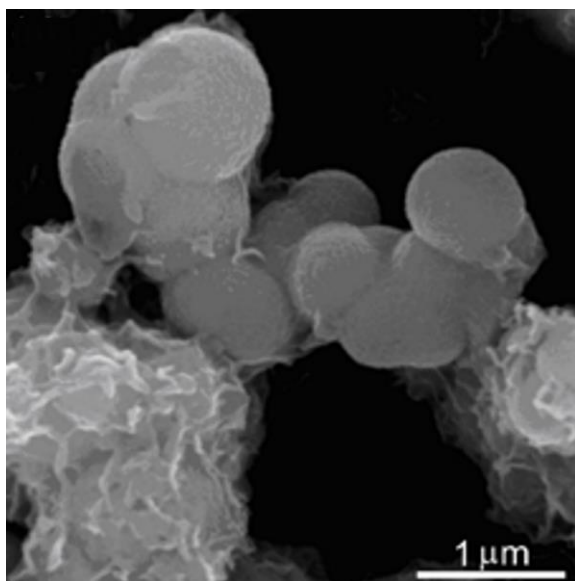
Međutim, ono što ramanova analiza pokazuje, je prisustvo sekundarne polititanatne BaTi_2O_5 faze u uzorcima HT-700, dok Ritveldovim utačnjavanjem XRD podataka prisustvo ove faze nije potvrđeno.

5.1.2.3 Morfologija BST prahova – SEM analiza

Veličina čestica praha, njihov oblik i stepen aglomeracije su važne karakteristike praha, znatno utiču na razvoj mikrostrukture (odnosno na veličinu zrna keramike), a samim tim i na dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene keramike [136][137]. U cilju utvrđivanja razlika u morfologiji praha dobijenog hidrotermalnom metodom i metodom kompleksne polimerizacije, analizirane su skenirajuće elektronske mikrofografije datih prahova.

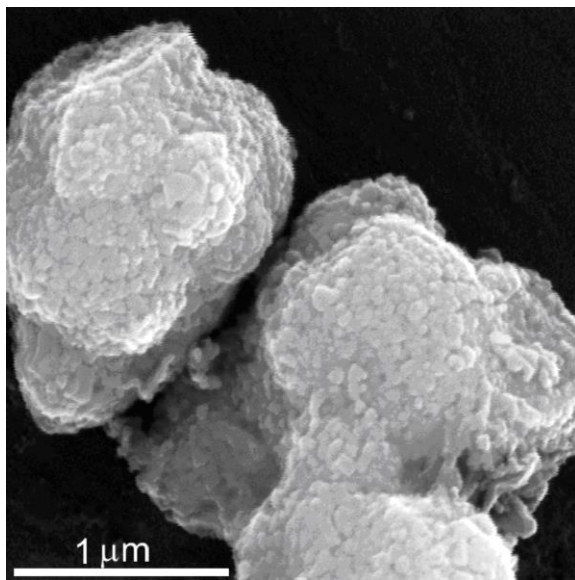
Na sl. 5.9 prikazana je SEM mikrofografija prekursorog praha dobijenog hidrotermalnom metodom (HT-225). Mikrofografija ukazuje da se prah HT-225 sastoji od krupnih sfernih submikronskih čestica. Sitne čestice po površini sfernih čestica ukazuju na prisustvo izvesne količine amorfne i organske faze u uzorku praha.

Kao što je već rečeno u eksperimentalnom delu, SEM mikrofografije na KP-225 prahovima nisu snimane, s obzirom da tako dobijen prekursorski prah zapravo predstavlja čvrstu smolu koju nije lako spraiti, i od koje je gotovo nemoguće napraviti suspenziju koja bi se u tankom sloju nanela na nosač predviđen za SEM snimanje.



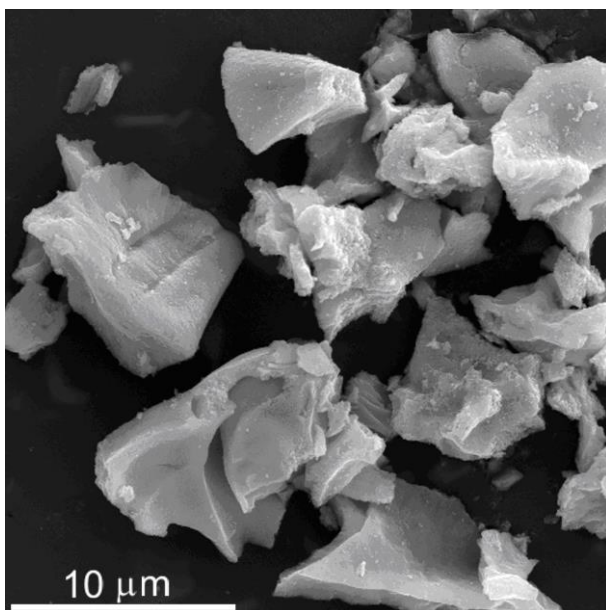
Slika 5.9. SEM mikrofografija HT-225 praha.

Termički tretman prekursorskog praha na 700 °C, dovodi do formiranja delimično aglomerisanog BST praha. SEM mikrografija HT-700 praha (sl. 5.10), ukazuje da se prah sastoji od sfernih čestica veličine do 2 μm u prečniku. Aglomerisane čestice imaju hrapavu površinu. Oblik čestica se formira tokom procesa kalcinacije tokom kog dolazi do sagorevanja organske materije i izdvajanja CO₂ [137].



Slika 5.10. SEM mikrografija HT-700 praha.

Sa druge strane prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije i termički tretiran na 700 °C (KP-700), pokazuje sasvim drugačiju morfologiju u odnosu na HT-700 prah. Na sl. 5.11 predstavljena je SEM mikrografija KP-700 praha.



Slika 5.11. SEM mikrografija KP-700 praha.

Termički tretman praha dobijenog metodom kompleksne polimerizacije vodi formiranju čestica nepravilnog oblika, oštih ivica i nehomogene distribucije veličine

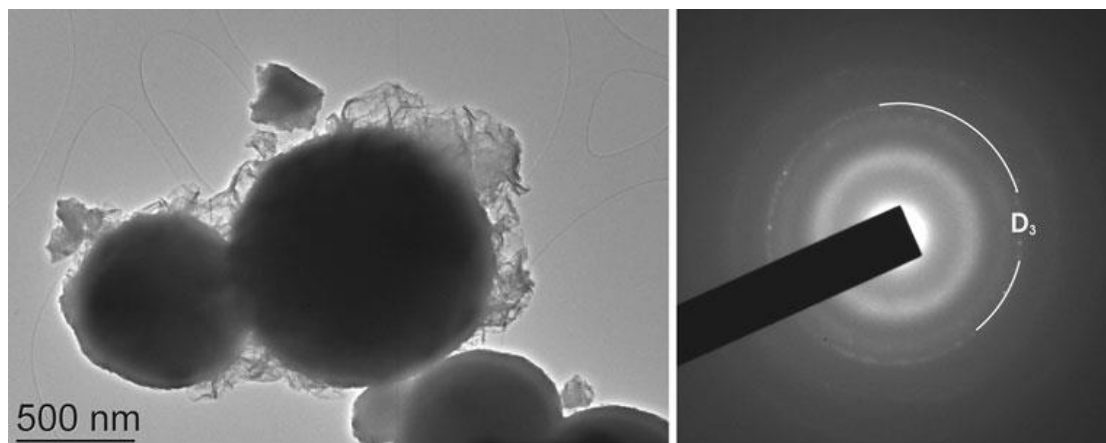
čestica. Čestice praha KP-700 su veoma aglomerisane i dolazi do formiranja čvrstih agregata veličine do 15 μm .

5.1.2.4 *Određivanje morfologije i strukture prahova dobijenih hidrotermalnom metodom – TEM analiza*

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i difrakcija elektrona sa selektovane površine (SEAD) su rađene u cilju određivanja morfologije primarnih čestica, veličine kristalita i tipa strukture hidrotermalno dobijenih prahova.

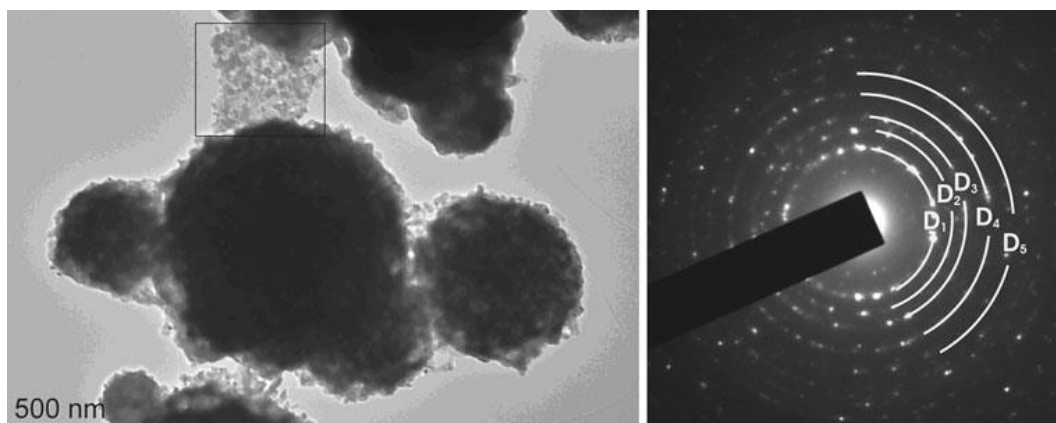
Kao što se može zaključiti na osnovu SEM mikrografija (sl. 5.9-11), BST prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije se sastoji od veoma krupnih čestica ($\sim 15\mu\text{m}$), stoga nije pogodan za TEM analizu.

Na sl. 5.12 predstavljena je TEM mikrografija prekursorskog praha dobijenog hidrotermalnom metodom (HT-225) i odgovarajuća difrakciona slika. TEM mikrografija prekursorskog praha pokazuje prisustvo sfernih submikronskih čestica i značajne količine amorfne i organske faze. Odgovarajuća difrakciona slika sadrži samo jedan jasno definisan difrakcioni prsten koji se može pripisati slabo iskristalisanom BST fazi.



Slika 5.12. TEM mikrografija HT-225 praha i odgovarajuća difrakciona slika.

Termički tretman na 700 $^{\circ}\text{C}$ dovodi do potpune kristalizacije BST praha sa veličinom kristalita manjom od 50 nm (sl. 5.13). Odgovarajuća difrakciona slika selektovane površine se sastoji iz jasno definisanih difrakcionih prstenova koji se mogu pripisati kristalnoj tetragonalnoj fazi BST.



Slika 5.13. TEM mikrografija HT-700 praha i odgovarajuća difrakciona slika.

Tabela 5.5 pokazuje međuravanska rastojanja (D), izračunata na osnovu difrakcione slike selektovane površine HT-700 praha sa odgovarajućim Milerovim (Müller) indeksima (hkl).

Tabela 5.5. D – rastojanja izračunata na osnovu difrakcione slike HT-700 praha sa odgovarajućim Milerovim indeksima

D_n	$d_{\text{JCPDS 44-0093}}/(\text{nm})$	SAED/ (nm)	(hkl)
D_1	0.282	0.286	(101)
D_2	0.230	0.235	(111)
D_3	0.199	0.204	(200)
D_4	0.162	0.166	(211)
D_5	0.141	0.145	(202)

Međuravanska rastojanja izračunata na osnovu difrakcione slike praha HT-700 u saglasnosti su sa vrednostima koje se nalaze u JCPDS kartici pod rednim brojem 44-0093 koja odgovara $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ sastavu.

Podaci dobijeni TEM i SAED analizama u potpunosti podržavaju zaključke o strukturi dobijene na osnovu XRD i Ramanove spektroskopije.

5.2 Karakterizacija keramike BST dobijene hidrotermalnim postupkom

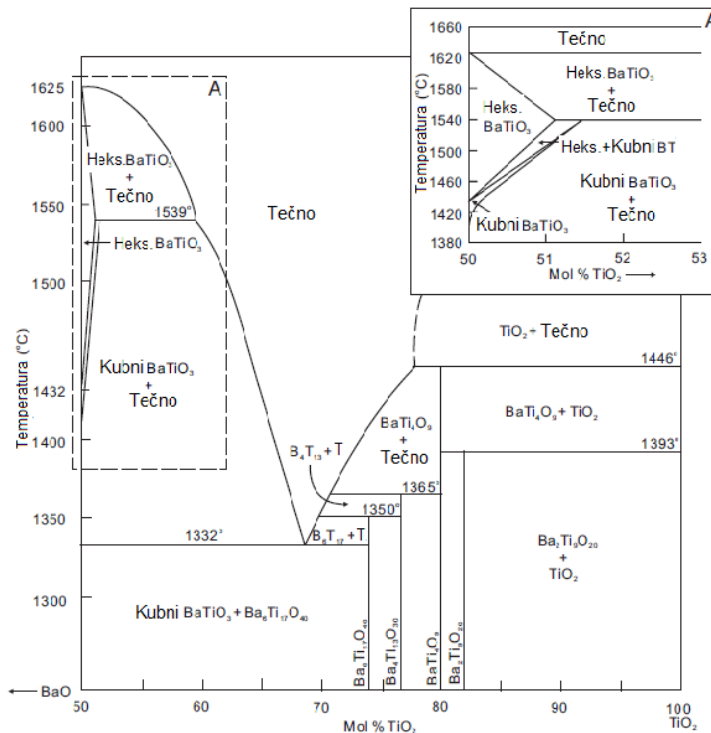
S obzirom da hidrotermalni tretman prekursorskih rastvora dobijenih metodom kompleksne polimerizacije predstavlja nov pristup sintezi BST prahova, od interesa je ispitati svojstva keramike dobijene od tako dobijenih prahova. Prahovi dobijeni hidrotermalnom metodom i kalcinirani na 700 °C su se pokazali kao najbolji, s obzirom da su kristalinični i ne sadrže zaostale karbonatne faze. Odlučeno je da se ti prahovi presuju, sinteruju i ispita fazni sastav kao i feroelektrična i svojstva dobijene keramike. Optimizacijom uslova presovanja i sinterovanja (nije predstavljeno u doktoratu), odlučeno je da se prahovi presuju pod pritiskom od 484 MPa (8 tona/cm²) i sinteruju na temperaturi od 1280 °C. Sinterovanje je vršeno pri različitim vremenima: 1, 4, 8, 16 i 32 h, i ispitan je uticaj vremena sinterovanja na fazni sastav, strukturne i mikrostrukturne parametre, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene keramike.

5.2.1 Fazni sastav, strukturni i mikrostrukturni parametri sinterovanih uzoraka praćeni metodom rendgenske difrakcije x-zraka

BaTiO₃ i (Ba, Sr)TiO₃ su veoma složeni sistemi čiji ravnotežni sastav strogo zavisi od temperature i od odnosa pojedinih katjona u sistemu. Poznato je da minimalno odstupanje od stehiometrije u sistemu, dovodi do formiranja sekundarnih faza, što naročito dolazi do izražaja na visokim temperaturama, pri kojima se odvija proces sinterovanja. Stoga je za dobijanje BT kao i BST keramike željenog faznog sastava neophodno dobro poznavanje BaO–TiO₂ i BaO–TiO₂–SrO ravnotežnih faznih dijagrama. Mnogi istraživači su se bavili ravnotežnim sastavom BaO–TiO₂ kao i BaO–TiO₂–SrO u širokom opsegu temperatura, i na osnovu toga konstruisali fazne dijagrame [138][139][140].

Prema faznom dijagramu koji su konstruisali Rejs (Rase) i Roj (Roy) [138] stehiometrijski BaTiO₃ je stabilan do 1460 °C. Mala odstupanja od ravnotežnog odnosa BaO i TiO₂ dovode do stvaranja sekundarnih faza, i to faza bogatih Ba i faza bogatijih Ti. Sa ravnotežnog faznog dijagrama koji je predstavljen na slici 5.14 se vidi da ukoliko je sistem bogatiji BaO, zajedno sa formiranjem BaTiO₃ dolazi do stvaranja barijum ortotitanatne Ba₂TiO₄ faze koja je stabilna do 1860 °C. Međutim, u slučaju kada je BaO–TiO₂ sistem bogatiji TiO₂, dolazi do stvaranja većeg broja faza bogatijih Ti. Kirby (Kirby) i saradnici [139] predstavili su kompletan ravnotežni fazni dijagram BaO–TiO₂ sistema za slučaj kada je sistem bogatiji TiO₂ fazom. Na osnovu faznog dijagrama na

slici 5.14, može se zaključiti da u zavisnosti od temperature, pored BaTiO_3 dolazi do formiranja velikog broja sekundarnih polititanatnih faza: BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ itd. BaTi_2O_5 je metastabilna faza koja nastaje reakcijom BaTiO_3 i TiO_2 , i stabilna je u temperaturnom intervalu od 700 do 1200 °C. Iznad 1200 °C BaTi_2O_5 se razlaže na BaTiO_3 i $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ faza se formira na temperaturama iznad 1100 °C kada se molski udeo TiO_2 u sistemu kreće od 50 do 75%. U temperaturnom intervalu između 1100 i 1332 °C, u sistemu su u ravnoteži BaTiO_3 i $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Polititanatna, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ faza, formira eutektičku smešu sa BaTiO_3 na temperaturi od 1332 °C. Veliki višak TiO_2 (iznad 75%) u sistemu dovodi do stvaranja $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ faze koja je stabilna do 1365 °C, nakon čega prelazi u BaTi_4O_9 i tečnu fazu. BaTi_4O_9 faza je stabilna na temperaturama iznad 1365 °C, dok na temperaturama iznad 1446 °C dolazi do njenog topljenja [139].



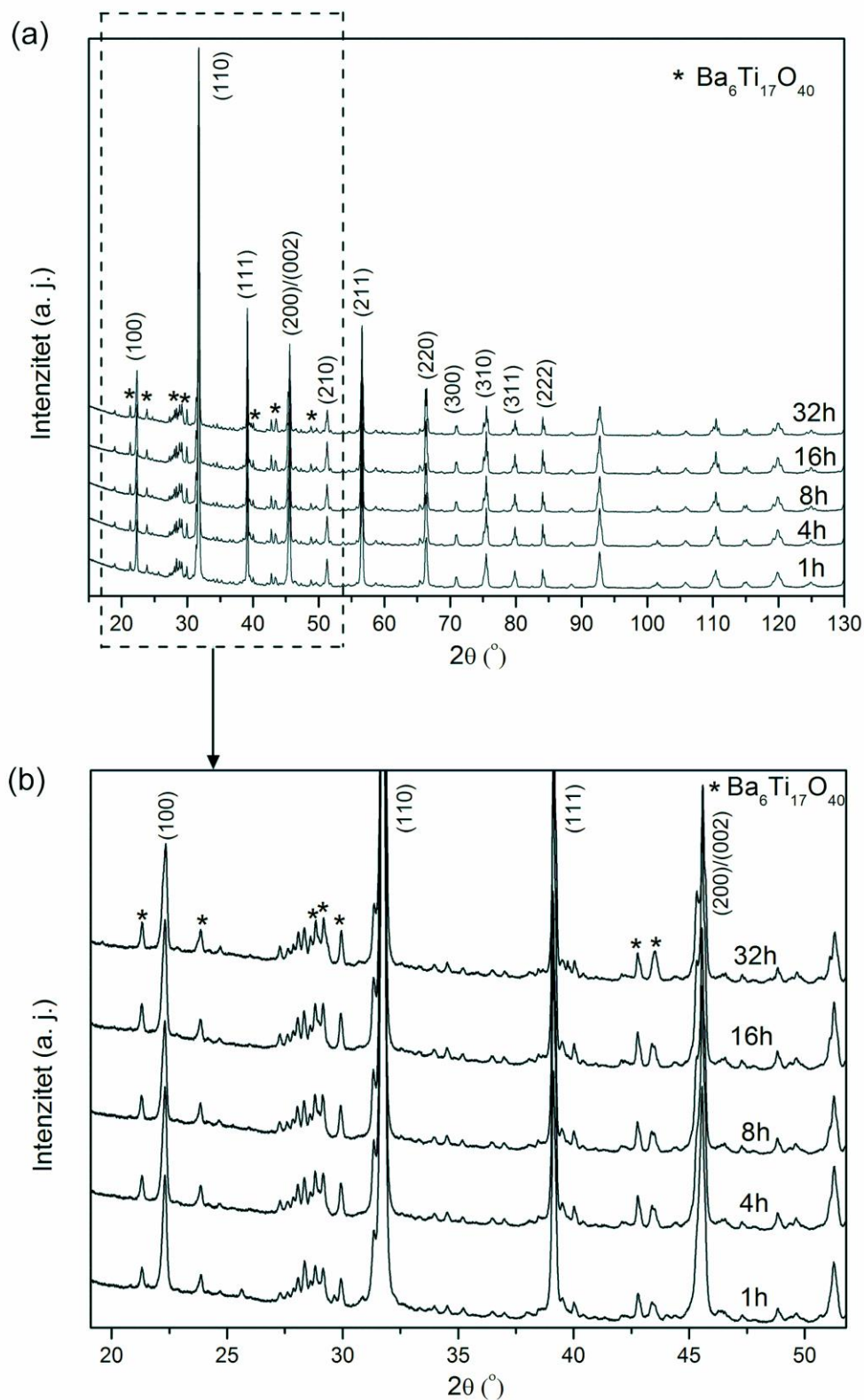
Slika 5.14. Ravnotežni fazni dijagram BaO–TiO₂ sistema [139].

Slične tvrdnje se mogu preneti i na BaO–TiO₂–SrO sistem. Li (B. K. Lee) i saradnici [141] su uočili formiranje polititanatne $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ faze tokom sinterovanja $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ sistema na temperaturama nižim od 1332 °C, gde se nalazi BaTiO_3 – $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ eutektička tačka. Kolar (Kolar) i saradnici [142] izučavali su mehanizam nastajanja čvrstog rastvora $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, i potvrdili pojavu eutektikuma na temperaturama nižim od 1300 °C. Autori su došli do zaključka da ravnotežni čvrst

rastvor $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ nastaje iz rastopa $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ i BaSrTiO_4 na temperaturi od 1280 °C.

Metoda rendgenske difrakcije x-zračenja izvedena je u cilju prikupljanja podataka o evoluciji kristalnih faza prisutnih u uzorcima BST keramike dobijene od HT-700 prahova, tokom sinterovanja na 1280 °C pri različitim vremenima sinterovanja (1-32 h). Nastale promene tokom sinterovanja mogu se pratiti preko veličine kristalita, mikronaprezanja, parametara rešetke, dok je Ritveldovim utičnjavanjem moguće kvantifikovati relativni udeo (težinski) svih prisutnih faza.

Slika 5.15 predstavlja XRD spektre BST keramike sinterovane na 1280 °C pri različitim vremenima sinterovanja (1-32 h).



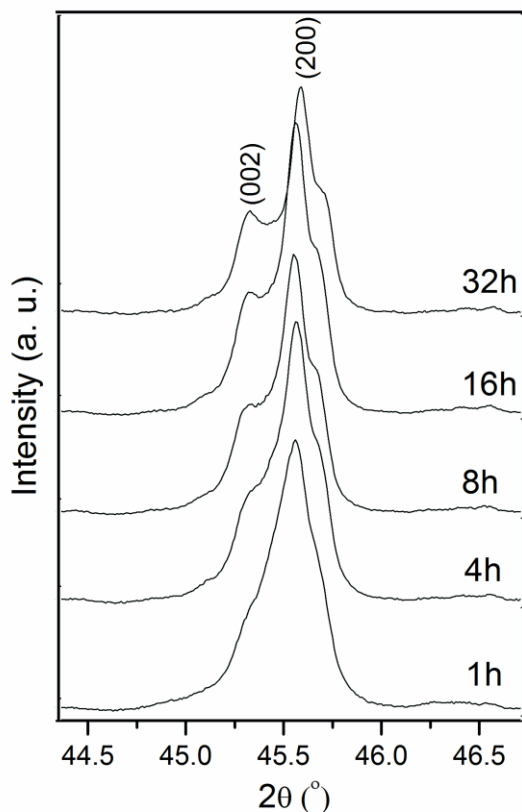
Slika 5.15. (a) XRD spektri BST uzoraka sinterovanih pri različitim vremenima sinterovanja, (b) Uvećan region u ugaonom intervalu od $2\theta = 20 - 50^\circ$.

Kvalitativnom analizom XRD spektara, uočeno je prisustvo perovskitne BST faze kao glavne faze u svim uzorcima. Položaji pikova BST faze označeni Milerovim

indeksima, u dobroj meri se poklapaju sa tetragonalnom $Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO_3$ fazom prostorne grupe $P4mm$, koja se nalazi u JCPDS bazi podataka pod rednim brojem 44-0093. Pored BST faze, uočava se prisustvo sekundarne faze u svim uzorcima. Položaji difrakcionih pikova obeleženih zvezdicom (sl. 5.15) odgovaraju polititanatnoj $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (B6T17) fazi prostorne grupe $A2/a$, i poklapaju se sa refleksijama iz JCPDS kartice pod rednim brojem 35-0817. Prisustvo B6T17 faze u BST uzorcima nakon sinterovanja moglo se očekivati ako se uzmu u obzir ravnotežni fazni dijagrami BaO–TiO₂ sistema. Prethodno je Ramanovom spektroskopijom BST prahova od kojih je izrađena keramika, potvrđeno prisustvo male količine $BaTi_2O_5$ faze, a prema faznom dijagramu koje su predstavili Kirbi (Kirby) i saradnici [139], na temperaturama iznad 1100 °C, dolazi do razlaganja $BaTi_2O_5$ faze na B6T17 i $BaTiO_3$.

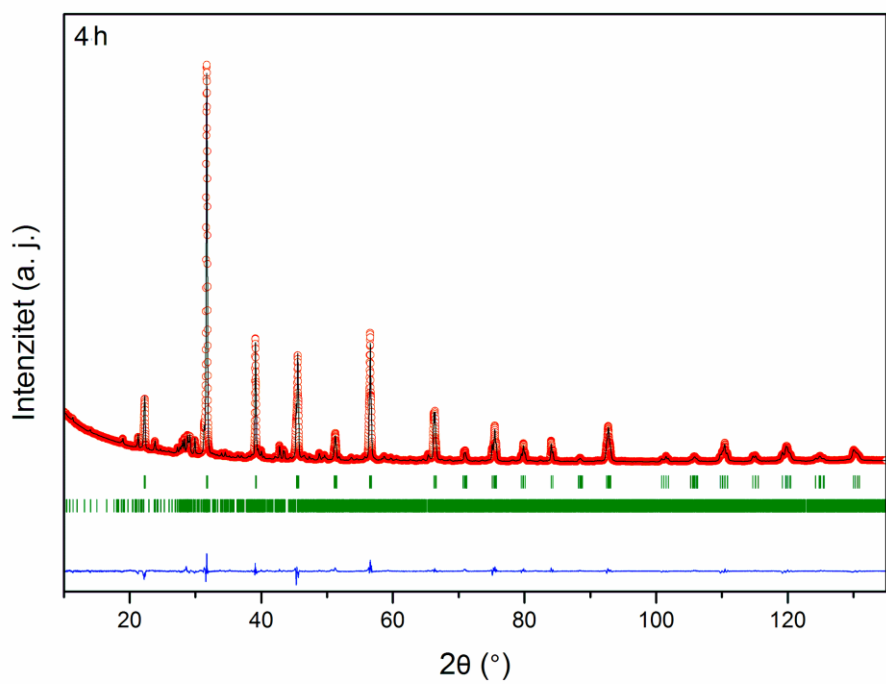
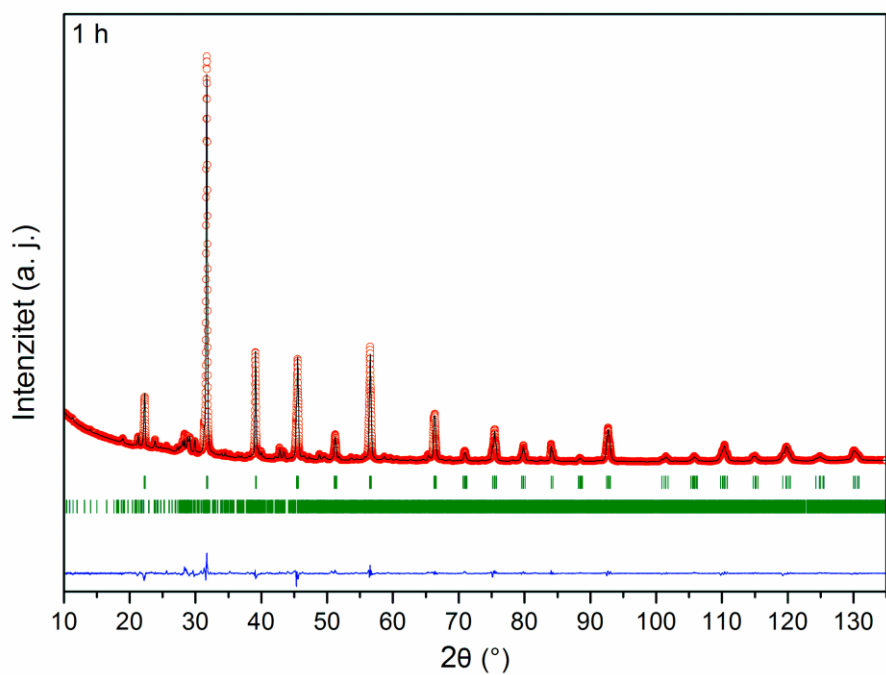
Na slici 5.15 (b) dat je uvećan region u ugaonom intervalu između 2θ 20 i 50° u kojoj se pojavljuju najintenzivniji pikovi B6T17 faze. Može se uočiti da sa porastom vremena sinterovanja, dolazi do blagog porasta intenziteta pikova koji odgovaraju B6T17 fazi, kao i do sistematskog pomeranja refleksija BST faze prema manjim uglovima 2θ .

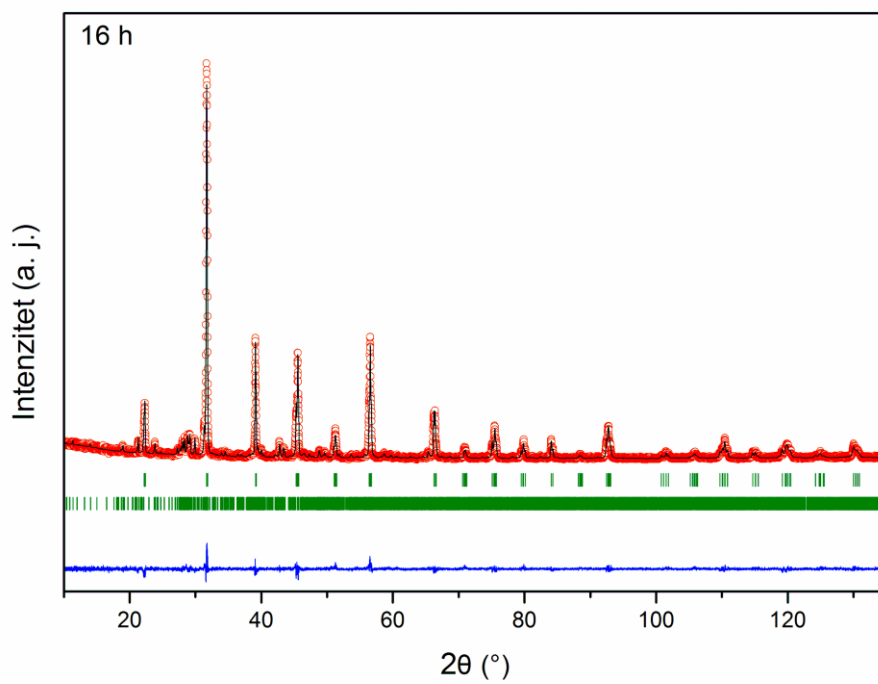
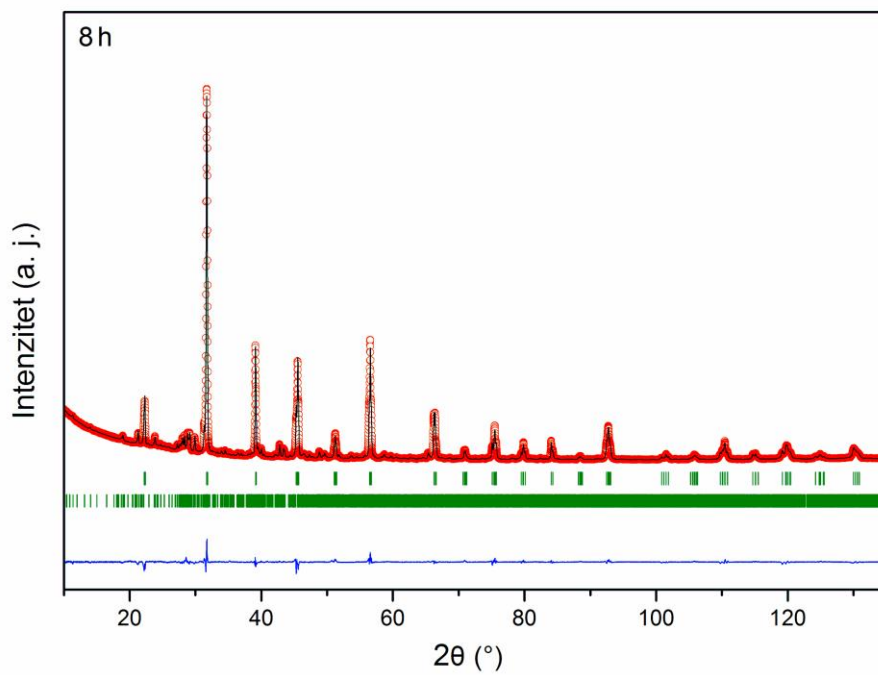
Kao što je poznato iz literature, simetrija kristalne rešetke najlakše se određuje u intervalu uglova 2θ između 44° i 46° u kojoj se pojavljuje refleksija sa ravni (002) i (200). Na osnovu XRD spektara sinterovanih uzoraka, praćeno je i razdvajanje (002) i (200), para refleksija, koje je karakteristično za BST u tetragonalnoj fazi. Slika 5.16, koja inače predstavlja evoluciju pika na položaju $2\theta = 45.5^\circ$ tokom sinterovanja, ukazuje na njegovo postepeno širenje i razdvajanje na (002) i (200) refleksije. Sa povećanjem vremena sinterovanja, razdvajanje postaje jasno uočljivo. Cepanje (razdvajanje) (002) i (200) pikova je rezultat tetragonalne distorzije BST jedinične ćelije, i ukazuje na postojanje tetragonalne faze. S obzirom da tetragonalno razdvajanje pikova postaje izraženije u uzorcima sinterovanim sa dužim vremenom zadržavanja, može se zaključiti da duže vreme sinterovanja dovodi do povećanja tetragonalnosti BST uzoraka.

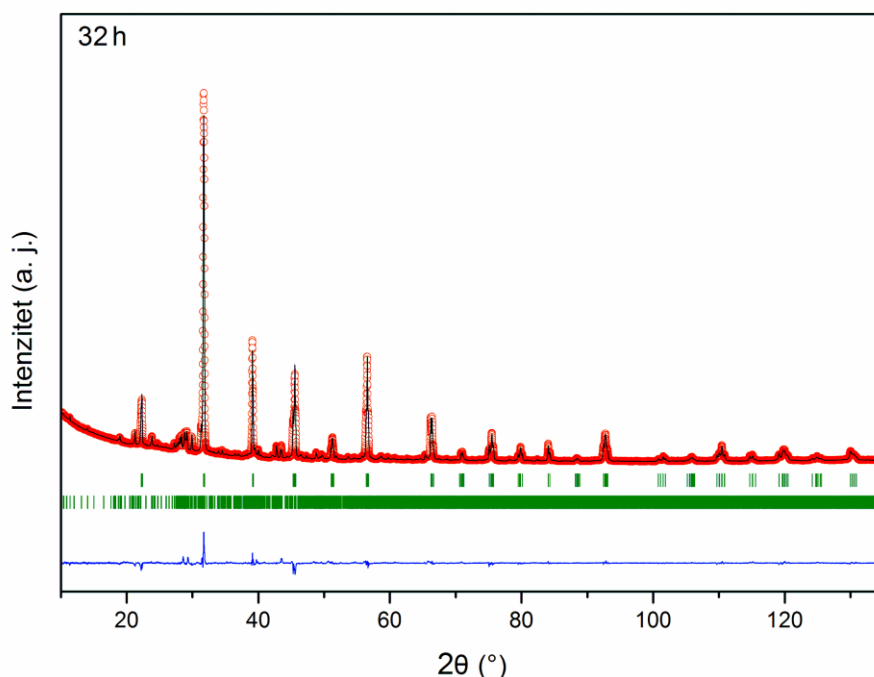


Slika 5.16. Evolucija (002) i (200) difrakcionih pikova BST keramike sa produžavanjem vremena sinterovanja na 1280 °C.

Ritveldovo utučnjavanje je izvedeno na XRD spektrima sinterovanih uzoraka u cilju kvantitativnog određivanja promena strukturnih parametara (parametara rešetke a i c , tetragonalnosti, položaji jona), mikrostrukturnih parametara (srednja veličina kristalita i mikronaprezanje), i stehiometrije povezane sa varijacijama u odnosu Ba/Sr, kao i određivanja količina BST i B6T17 faza prisutnih u keramici nakon sinterovanja. Dijagrami strukturnih utučnjavanja sinterovanih uzoraka upotrebom difrakcionih podataka prikazani su na sl. 5.17(a-e), dok su u tabeli 5.6 prikazani strukturni parametri sinterovanih uzoraka, dobijeni Ritveldovim utučnjavanjem.







Slika. 5.17. Dijagram strukturnog utajavanja difrakcionih podataka dobijenih snimanjem sinterovanih BST uzoraka. Oznake: (crveni kružići) – eksperimentalni podaci, (puna linija) – izračunati podaci, (plava linija) – razlika između eksperimentalnih i izračunatih podataka, i (crstice) – položaji Bragovih refleksija BST i B6T17 faza. JCPDS kartice pod rednim brojevima 44-0093 i 35-0817 su korišćene za indeksiranje BST i B6T17 faze, respektivno.

Izračunat sadržaj Ba u BST fazi u sinterovanim uzorcima raste sa porastom vremena sinterovanja i kreće se u intervalu od 0.69 do 0.79. Povećanje sadržaja Ba u BST fazi sa porastom vremena sinterovanja je u skladu sa pomeranjem refleksija prema manjim uglovima 2θ , (sl. 5.16), što je posledica supstitucije jona Sr [$R(\text{Sr}^{2+}) = 118 \text{ pm}$] jonima većeg radijusa Ba [$R(\text{Ba}^{2+}) = 135 \text{ pm}$] [6], a samim tim i povećanja d rastojanja. Stehiometrija, tj. odnos Ba/Sr, BST faze sinterovanih uzoraka, prvenstveno zavisi od odnosa Ba/Sr HT-700 prahova od kojih je izrađena keramika, a zatim i od lokalnog sastava rastopa koji se formira tokom sinterovanja uzoraka na $1280 \text{ }^\circ\text{C}$. Kao što je već rečeno u poglavlju (5.1.2.1), odstupanje od inicijalne stehiometrije (Ba : Sr = 0.8 : 0.2) u hidrotermalno pripremljenim BST prahovima, može se objasniti preferentnim ugrađivanjem jona Sr u strukturu BST [124]. Na taj način, prisustvo neizreagovanih Ba jona u rastvoru vodi do narušavanja stehiometrije, tj. (Ba + Sr)/Ti odnosa, i do stvaranja sekundarnih faza bogatih barijumom. Dodatno, (Ba, Sr)TiO₃ čvrst rastvor se formira iz rastopa Ba₆Ti₁₇O₄₀ i BaSrTiO₄, tako da Ba/Sr odnos u (Ba, Sr)TiO₃ keramici zavisi i od lokalnog sastava rastopa [142].

Ritveldovim utačnjavanjem pokazano je da se strukturni parametri jedinične ćelije (a , c), kao i tetragonalnost izražena kao odnos (c/a) postepeno menjaju sa porastom vremena sinterovanja. Povećanje vremena sinterovanja dovodi do porasta veličine kristalita i njihovog srastanja u krupnija zrna i smanjenja mikronapreznja unutar kristalita i do povećanja parametra rešetke c i tetragonalnosti BST faze u sinterovanim uzorcima. Povećanje tetragonalnosti u dobroj je saglasnosti sa razdvajanjem (002) i (200) difrakcionog pika BST faze koje je primećeno u XRD spektrima sinterovanih uzoraka (sl. 5.16). Razdvajanje pikova postaje izraženije sa porastom vremena sinterovanja, tj. sa porastom udela Ba u BST fazi. Strukturni parametri kao što su kristalna simetrija i tetragonalnost određuju dielektrična i feroelektrična svojstva BST keramike. Zu (Zhu) i saradnici [143] su došli do zaključka da tetragonalni BaTiO₃ prahovi imaju bolju sinterabilnost i veću dielektričnu konstantu u odnosu na prahove kubne simetrije. Što se tiče feroelektričnih svojstava BST, isključivo keramika izrađena od prahova u tetragonalnoj simetriji ima feroelektrični odziv. Zao (Zhao) i saradnici [144] potvrdili su da niža vrednost tetragonalnosti dovodi do smanjenja spontane polarizacije, snižavanja vrednosti dielektrične konstante i Kirijeve temperature.

Kvantitativnom faznom analizom potvrđeno je da sinterovani uzorci sadrže (Ba, Sr)TiO₃ kao glavnu fazu i B6T17 kao sekundarnu fazu. Porastom vremena sinterovanja, količina sekundarne B6T17 faze u uzorcima povećava se od 27.3% do 32.6%.

Tabela 5.6. Strukturni parametri BST faze sinterovanih uzoraka dobijeni nakon strukturnog utačnjavanja upotrebom XRD podataka snimljenih na sobnoj temperaturi.

Uzorak	atom	x	y	z	N	D (nm)	Mikronapreznje	W_t (%)	R_p
1h	<i>tetragonalna faza $a = b = 3.97937(3) \text{ \AA}$, $c = 3.99656(4) \text{ \AA}$, $c/a = 1.00432$</i>								
	Ba	0	0	0	0.69(5)				
	Sr	0	0	0	0.31(5)				
	Ti	0.5	0.5	0.48	1	111.1(7)	0.089(7)	72.7(2)	3.20
	O	0.5	0.5	0.03	1				
	O	0.5	0	0.53	1				
4 h	<i>tetragonalna faza $a = b = 3.97877(2) \text{ \AA}$, $c = 3.99819(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.00488$</i>								
	Ba	0	0	0	0.70(5)				
	Sr	0	0	0	0.30(5)				
	Ti	0.5	0.5	0.48	1	158.6(11)	0.073(5)	70.6(2)	3.26
	O	0.5	0.5	0.01	1				
	O	0.5	0	0.53	1				

8 h	<i>tetragonalna faza</i> $a = b = 3.97829(2) \text{ \AA}$, $c = 3.99832(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.00503$							
	Ba	0	0	0	0.72(5)			
	Sr	0	0	0	0.28(5)			
	Ti	0.5	0.5	0.48	1	179.2(13)	0.070(4)	71.5(2) 3.19
	O	0.5	0.5	0.01	1			
	O	0.5	0	0.53	1			
16h	<i>tetragonalna faza</i> $a = b = 3.97833(2) \text{ \AA}$, $c = 3.99836(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.00504$							
	Ba	0	0	0	0.73(5)			
	Sr	0	0	0	0.27(5)			
	Ti	0.5	0.5	0.48	1	186.0(15)	0.065(4)	69.5(2) 3.17
	O	0.5	0.5	0.01	1			
	O	0.5	0	0.53	1			
32 h	<i>tetragonalna faza</i> $a = b = 3.97791(2) \text{ \AA}$, $c = 3.99953(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.00543$							
	Ba	0	0	0	0.79(6)			
	Sr	0	0	0	0.21(6)			
	Ti	0.5	0.5	0.48	1	179.9(15)	0.061(5)	67.4(2) 3.08
	O	0.5	0.5	0.03	1			
	O	0.5	0	0.52	1			

Wt – težinski udeo prisutnih faza

D – veličina kristalita

N – faktor okupacije položaja

Rp – faktor koji kvantifikuje kvalitet utućnjene strukture

Rezultati strukturnog utućnjavanja difrakcionih podataka sinterovanih uzoraka, pokazuju da se stehiometrija BST faze približava nominalnom sastavu (Ba : Sr = 0.8 : 0.2), kao i da dolazi do porasta srednje veličine kristalita, tetragonalnosti (c/a) i udela sekundarne faze sa produžavanjem vremena sinterovanja.

5.2.2 Promena gustine uzoraka sa porastom vremena sinterovanja

Geometrijske gustine ($\rho_{geom.}$), sinterovanih uzoraka dobijene merenjem mase i zapremine uzoraka imaju relativno malu vrednost, kreću se od 4.78 g/cm^3 za uzorak sinterovan 1 h do 4.98 g/cm^3 za uzorak sinterovan 16 h. Dalje povećanje vremena sinterovanja (32 h) dovodi do smanjenja gustine (4.50 g/cm^3). Teorijske gustine sinterovanih uzoraka izračunate su koristeći pravilo smeše tj. uzimajući u obzir stehiometriju glavne faze (BST) kao i fazni sastav (BST : B6T17) uzoraka dobijen na osnovu Ritveldovog utućnjavanja XRD podataka. Na osnovu toga, izračunate relativne vrednosti gustine uzoraka ($\% \rho_t$) date su u tabeli 5.7.

ρ_t predstavlja relativnu vrednost gustine uzoraka, dobijenu kao odnos $\rho_{geom.}/\rho_{t(BST + B6T17)}$. $\rho_{geom.}$ predstavlja eksperimentalno dobijenu gustinu uzorka, izračunatu kao odnos mase i zapremine uzoraka.

$\rho_{t(BST)}$ predstavlja vrednost teorijske gustine sinterovanih uzoraka ako se uzme u obzir stehiometrija, tj., odnos Ba : Sr u uzorcima dobijen Ritveldovim utičnjavanjem.

$\rho_{t(BST + B6T17)}$ predstavlja vrednost teorijske gustine, uzimajući u obzir stehiometriju i fazni sastav u sinterovanim uzorcima dobijenim na osnovu Ritveldovog utičnjavanja.

Tabela 5.7. Vrednosti gustine uzoraka izračunate uzimajući u obzir stehiometriju i fazni sastav dobijen Ritveldovim utičnjavanjem XRD podataka.

Uzorak	$\rho_{t(BST)}$ (g/cm ³)	$\rho_{t(BST + B6T17)}$ (g/cm ³)	$\rho_{geom.}$ (g/cm ³)	% ρ_t
1 h	5.75	5.49	4.78	86.97
4 h	5.78	5.49	4.79	87.13
8 h	5.75	5.46	4.90	89.70
16 h	5.77	5.48	4.98	92.92
32 h	5.82	5.56	4.50	80.96

Vrednosti gustine sinterovanih uzoraka su relativno niske i kreću se u intervalu od 80.96 do 92.92%. Prisustvo B6T17 sekundarne faze uslovljava topljenje uzoraka na temperaturama iznad 1280 °C, i na taj način onemogućava sinterovanje na višim temperaturama koje je neophodno za dobijanje keramike velikih gustina.

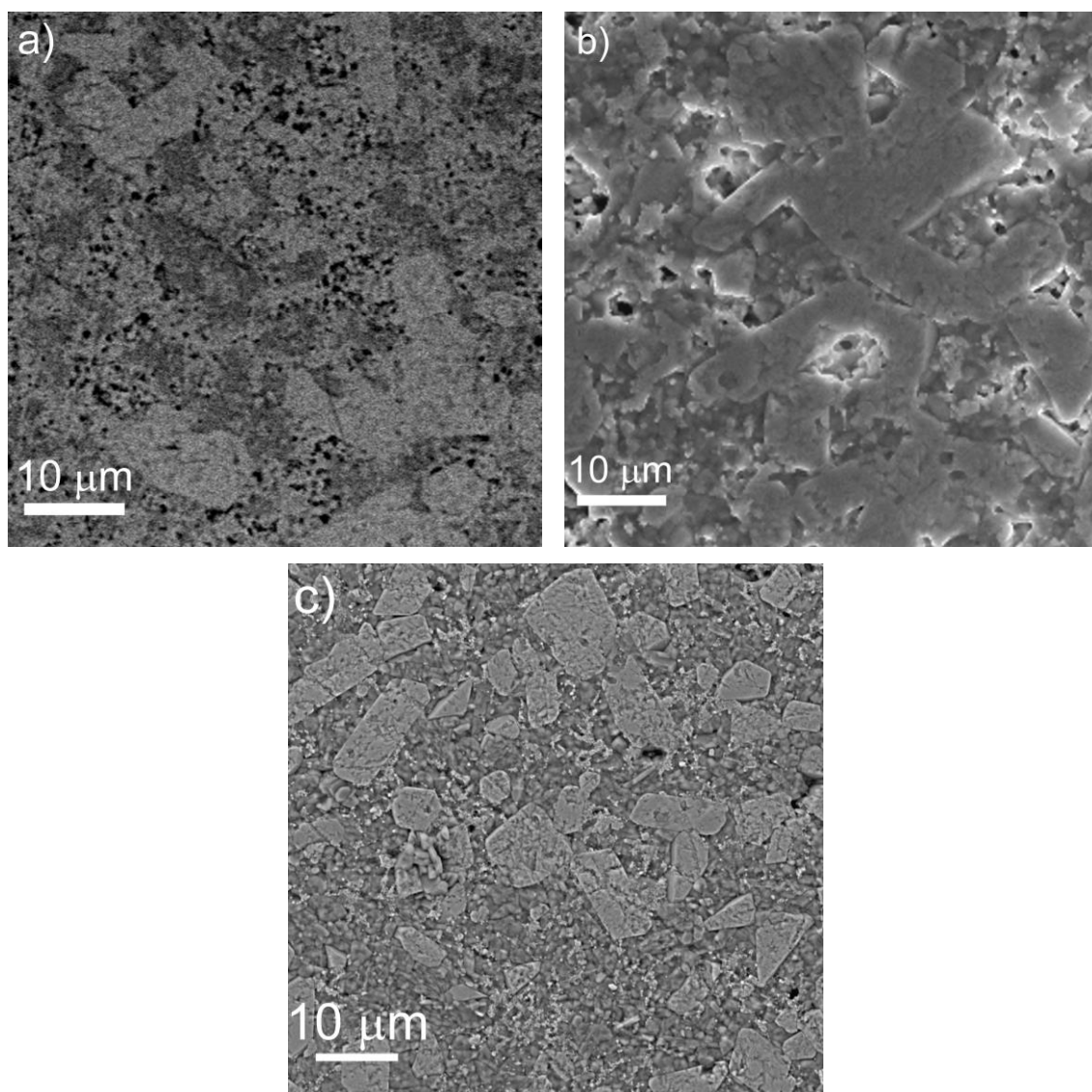
5.2.3 Uticaj vremena sinterovanja na mikrostrukturu sinterovanih uzoraka

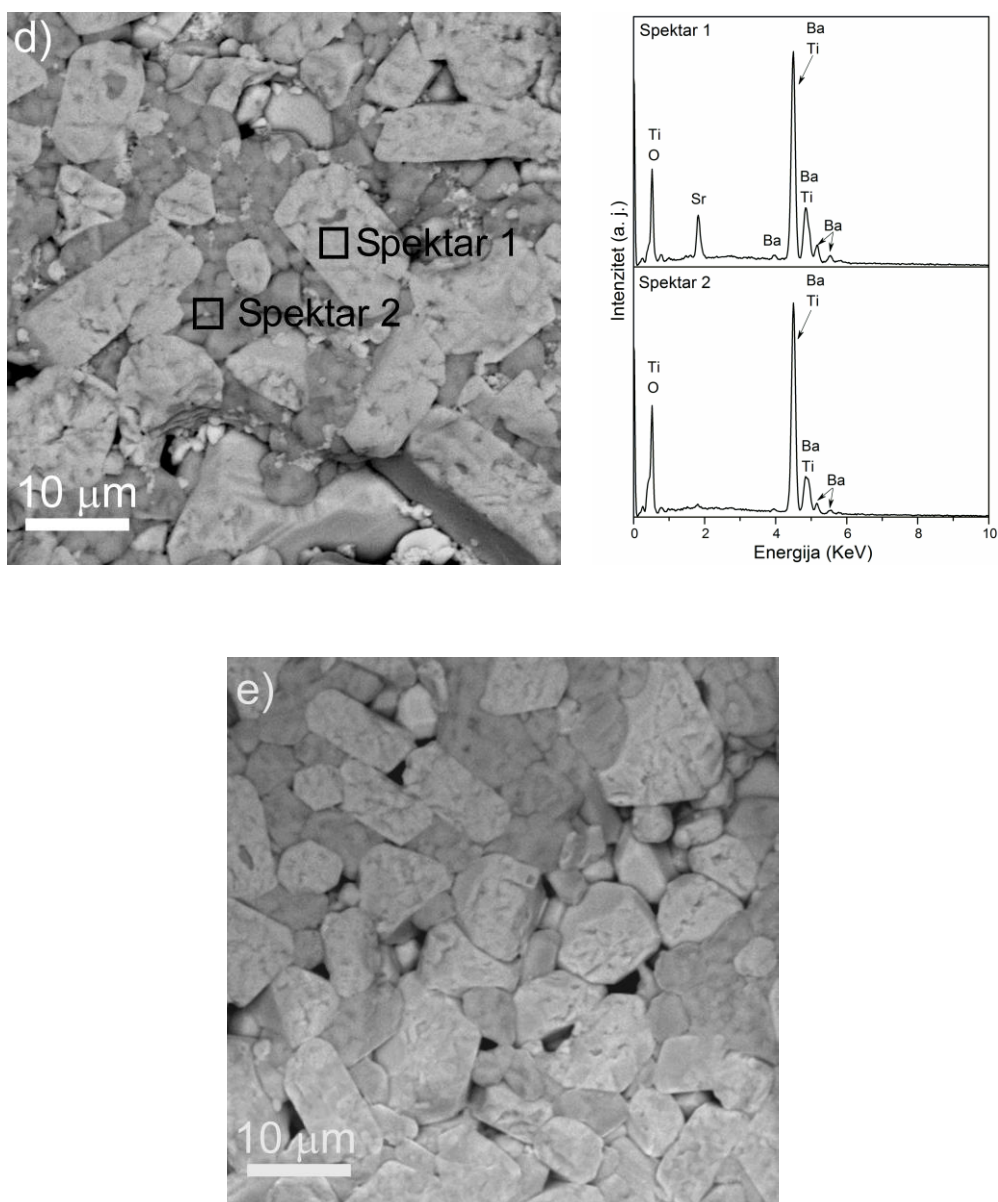
Poznato je da morfologija i mikrostruktura tj. veličina zrna i gustina zavise od faznog sastava sinterovanih uzoraka. Kako je Ritveldovom analizom pokazano da porastom vremena sinterovanja dolazi do povećanja udela sekundarne B6T17 faze, od interesa je ispitati kako vreme sinterovanja i prisustvo ove polititanatne faze utiču na mikrostrukturu sinterovanih uzoraka.

Iz literature je poznato da prisustvo polititanatne Ba₆Ti₁₇O₄₀ faze ima veliki uticaj na mikrostrukturu BaTiO₃ i (Ba, Sr)TiO₃ keramike. Kada se BaTiO₃ sinteruje na temperaturama nižim od BaTiO₃ - Ba₆Ti₁₇O₄₀ eutektičke tačke na ~ 1332 °C, dolazi do

abnormalnog rasta zrna uz formiranje izduženih zrna BaTiO_3 . Rioš (Rios) [145], Lin (Lin) [146], Jung (Yung) i saradnici [147] su pokazali da se izdužena BaTiO_3 zrna formiraju isključivo kada se nalaze okruženi $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ sekundarnom fazom. B. Ki Lee i saradnici [141], istraživali su abnormalni rast zrna i potrebne uslove za formiranje “zduženih zrna – tzv. blizanaca” (eng. twinned) u $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ uzorcima sinterovanim na temperaturi od $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Autori su zaključili da se izdužena zrna formiraju samo kada $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ zrna rastu okružena $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ sekundarnom fazom.

Promene u mikrostrukturi sinterovanih uzoraka na temperaturi od $1280\text{ }^\circ\text{C}$ pri različitim vremenima sinterovanja (1-32 h) praćene su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije. Uzorci su polirani i termički nagriženi na temperaturi od $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 5.18 predstavljene su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka.





Slika 5.18. SEM mikrografije poliranih i termički nagriženih uzoraka (a) 1 h, (b) 4 h (SE); (c) 8 h, (d) 16 h i EDS spektar odabranih površina; (e) 32h (BSE).

Kao što se može očekivati, sa povećanjem vremena sinterovanja dolazi do rasta zrna u keramici. U uzorcima sinterovanim na vremenima dužim od 4 h, dolazi do pojave veoma izduženih zrna koji se nalaze u matriksu manjih zrna. Gustina dobijenih keramika je relativno niska, kreće se u intervalu od 86.97% (za prah sinterovan 1 h) do 92.92% (za prah sinterovan 16 h). Na osnovu dobijenih mikrografija veoma je teško precizno odrediti prosečnu veličinu zrna, ali je moguće izvršiti grubu procenu veličine zrna. Uzorci sinterovani duže od 4 h, sadrže izdužena zrna čija veličina se kreće od oko 10-20 μm, koji su formirani u matriksu sitnijih zrna. Slične mikrostrukture keramičkih

uzoraka BST su u svojim radovima dobili Zumčak (Szumchak) [33], Razak (Razak) i saradnici [35]. Treba obratiti pažnju na činjenicu da sinterovanje u trajanju od 32 h dovodi do znatnog smanjenja gustine (80.96%), i značajnog porasta zrna sekundarne faze.

Slika 5.18(d) predstavlja mikrostrukturu uzorka sinterovanog 16 h, dobijenu korišćenjem “backscatter” (BS) geometrije, pomoću koje se uočavaju tamnije i svetlije oblasti na mikrografiji. Tamnije i svetlije sive oblasti na mikrografiji ukazuju na prisustvo elemenata sa različitim atomskim brojem. EDS analiza je urađena na svim uzorcima, a kao ilustracija dobijenih rezultata, prikazani su EDS spektri selektovanih površina mikrografije uzorka sinterovanog 16 h. Na *spektru 2* koji odgovara tamno sivoj površini mikrografije, vidi se da intenzitet signala koji potiče od Sr dramatično opada. Sadržaji pojedinačnih elemenata koji odgovaraju tamnoj i svetloj površini na mikrografiji, izračunati su na osnovu spektara 1 i 2, predstavljeni su u tabeli 5.8. Na osnovu raspodele elemenata tj. sastava u pojedinačnim zrnima, potvrđuje se da sinterovani uzorci imaju dvo-faznu strukturu. Atomski sastav (%) zrna koja su na mikrografiji predstavljena svetlo sivom bojom (Spektar 1) odgovara $Ba_{0.76}Sr_{0.24}TiO_3$ fazi, dok sastav tamno sivih površina na mikrografiji (Spektar 2) odgovara $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ fazi.

Tabela 5.8. Atomski procenti Ba, Sr, Ti i O selektovanih zrna, dobijeni EDS analizom uzorka sinterovanog 16 h.

	Ba (at%)	Sr (at%)	Ti (at%)	O (at%)	Sastav
Spektar 1	15.3	4.9	19.9	59.9	$Ba_{0.76}Sr_{0.24}TiO_3$
Spektar 2	10		26.7	63.3	$Ba_6Ti_{17}O_{40}$

Fazni sastav dobijen EDS analizom, saglasan je sa rezultatima dobijenim Ritveldovim utaćnjavanjem difrakcionih podataka.

5.2.4 Uticaj vremena sinterovanja na dielektrična i feroelektrična svojstva sinterovanih uzoraka

Dielektrična svojstva BST keramike

Poznato je da feroelektrična svojstva BST koja su važna za njegovu praktičnu primenu strogo zavise od odnosa Ba i Sr jona u sistemu. Istraživanjima feroelektričnih karakteristika čvrstih rastvora $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ pokazano je da samo ukoliko je $x \geq 0.7$, materijal ima feroelektrični odziv. Temperatura faznog prelaza tj. Kirijeve temperatura čistog $BaTiO_3$ iznosi 120 °C, i linearno opada sa porastom udela Sr u sistemu. Takođe, poznato je i da je $(Ba, Sr)TiO_3$ sistem nestabilan na visokim temperaturama, i da ravnotežni sastav strogo zavisi od odnosa pojedinih jona u sistemu. Veoma mala odstupanja u stehiometriji dovode do formiranja sekundarnih faza koje posebno dolazi do izražaja na visokim temperaturama, tj. pri temperaturama na kojima se odvija proces sinterovanja.

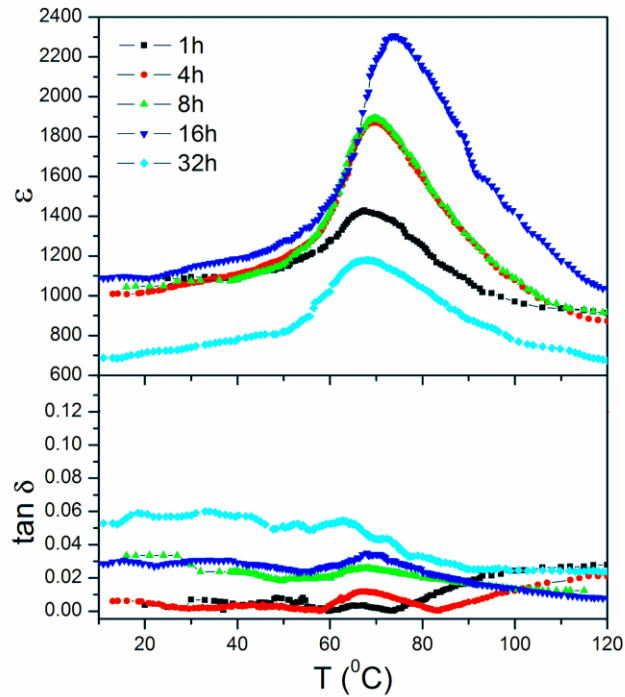
Uprkos velikom broju publikacija koje razmatraju dielektrična i feroelektrična svojstva čvrstih rastvora BST, samo mali broj radova je posvećen uticaju sekundarnih faza koje nastaju tokom procesa sinterovanja, na dielektrična i feroelektrična svojstva keramike. Li (B.K. Lee) i saradnici [141] su proučavali uticaj sekundarnih faza, preventivno $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ i $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ na mikrostrukturu BST keramike, ali bez razmatranja njihovog uticaja na dielektrična i feroelektrična svojstva. Li (J.K. Lee) i saradnici [148] su proučavali dielektrična svojstva $BaTiO_3$ keramike u funkciji odnosa Ba/Ti, i došli do zaključka da BT keramika sa viškom Ti pokazuje abnormalni rast zrna i smanjenje dielektrične konstante, dok su feroelektrična svojstva veoma slična stehiometrijskoj $BaTiO_3$ keramici.

U cilju praćenja uticaja B6T17 sekundarne faze na dielektrična i feroelektrična svojstva BST keramike, neophodno je reći da je B6T17 ne-feroelektrična faza, male dielektrične konstante i malih dielektričnih gubitaka ($\epsilon = 59$, $\tan \delta = 0.15\%$) [149]. Ksu (Xu) i saradnici su pratili uticaj B6T17 sekundarne faze na dielektrična svojstva $BaTiO_3$ keramike dopirane Nb, i došli do zaključka da prisustvo sekundarne faze favorizuje abnormalni rast zrna i utiče na snižavanje vrednosti dielektrične konstante [149].

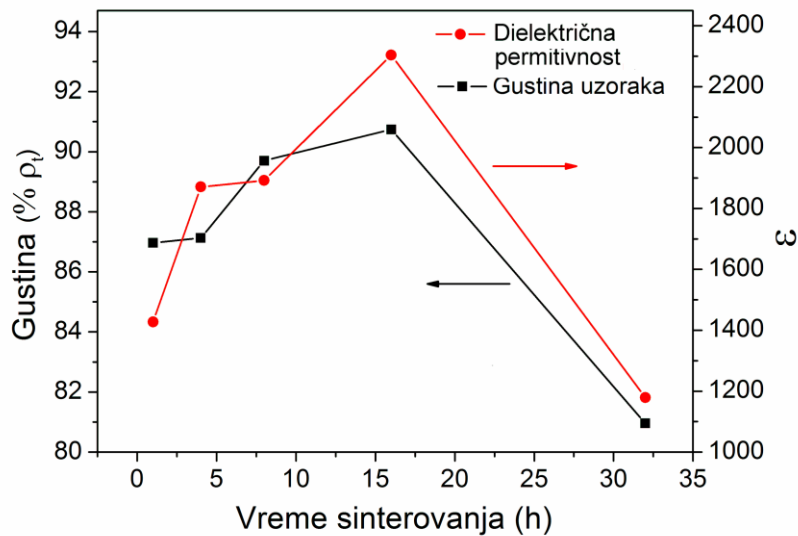
Temperaturna zavisnost dielektrične konstante (ϵ) i dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) svih sinterovanih uzoraka izmerena na 1 MHz, prikazana je na sl 5.19. Sa porastom

temperature dolazi do rasta dielektrične permitivnosti koja dostiže maksimum i potom počinje da opada sa daljim povišenjem temperature (sl. 5.19). Temperatura maksimuma predstavlja Kirijevu temperaturu, odnosno temperaturu fazne transformacije između tetragonalne i kubne strukture. Svi uzorci pokazuju širok pik dielektrične permitivnosti koji ukazuje na difuzni fazni prelaz. Difuzni fazni prelaz nastaje usled nehomogenog hemijskog sastava u različitim regionima u uzorku. U sinterovanim uzorcima feroelektrični regioni BST faze koegzistiraju sa neferoelektričnim regionima koji su sačinjeni od B6T17 faze. Mikrostrukturna nehomogenost u uzorcima rezultuje u distribuciji dielektričnih i feroelektričnih osobina [144].

Primećeno je da dielektrična konstanta raste od 1400 do 2300 sa povećanjem vremena sinterovanja (1-16 h), i može biti uslovljena povećanjem gustine sinterovanih uzoraka, sl. 5.20. Dielektrični gubici uzoraka sinterovanih do 16 h, su između 0.1% i 4%. Na osnovu grafika, očigledno je da uzorci sinterovani 32 h, imaju najnižu vrednost dielektrične konstante i najvišu vrednost dielektričnih gubitaka. Na osnovu dobijenih vrednosti dielektrične konstante, može se zaključiti da povećanje gustine sinterovanih uzoraka uslovljava povećanje vrednosti dielektrične konstante (1-16 h), sl. 5.20. Izmerene vrednosti dielektrične konstante su poredive sa vrednostima koje su u svojim radovima dobili Razak i saradnici [150], u slučaju $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ keramike dobijene hidrotermalnom metodom. Takođe može se uočiti da se Kirijeva temperatura pomera ka višim vrednostima sa porastom vremena sinterovanja. Porast vrednosti Kirijeve temperature može se objasniti ako se uzmu u obzir rezultati Ritveldovog utaćnjavanja difrakcionih podataka prema kojima sa porastom vremena sinterovanja raste i udeo Ba u BST fazi. Poznato je da Kirijeva temperatura u BST sistemu raste sa porastom udela Ba, i da u slučaju čistog $BaTiO_3$ iznosi 120 °C.



Slika 5.19. Dielektrična konstanta i tangens gubitaka u zavisnosti od temperature za sve sinterovane uzorke.

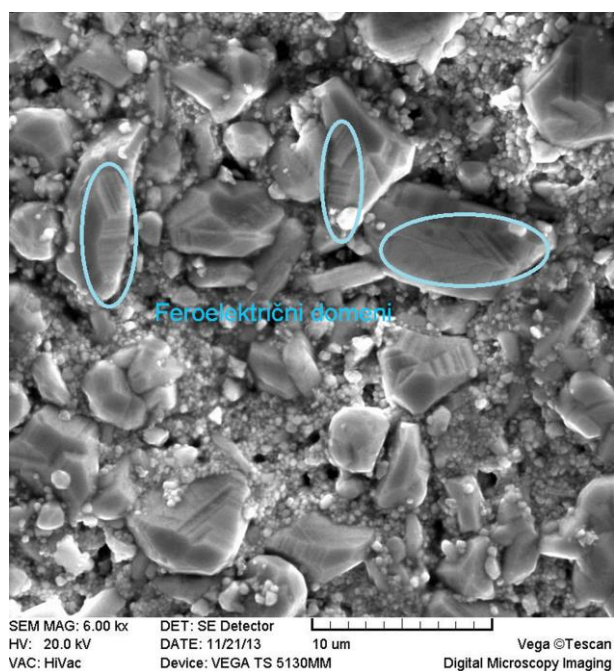


Slika 5.20. Promena gustine i dielektrične konstante sa vremenom sinterovanja.

Feroelektrična svojstva BST keramike

Jedna od osnovnih karakteristika feroelektričnih materijala je nelinearna zavisnost polarizacije od električnog polja, što dovodi do pojave histerezisa u naizmeničnom električnom polju. Na osnovu dobijenih histerezisnih petlji ispitivanih feroelektrika mogu se objasniti domenski procesi koji se odvijaju tokom polarizacije.

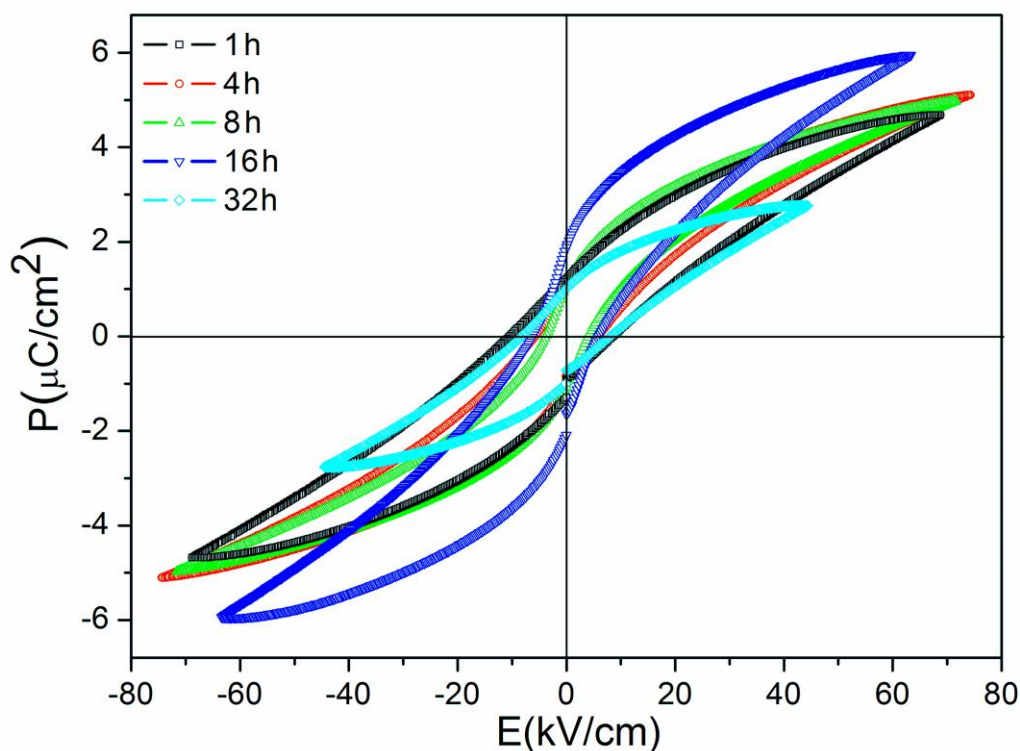
Feroelektricitet u keramičkim materijalima je povezan sa domenskom strukturom i kretanjima domena. Kada se BaTiO_3 hladi ispod temperature faznog prelaza (120°C), dešava se prelaz iz kubne (paraelektrične) u tetragonalnu (feroelektričnu) fazu. Usled faznog prelaza dolazi do naprežanja u materijalu i malog povećanja zapremine jedinične ćelije. S obzirom da je veličina zrna u keramici ograničena, povećanje zapremine jedinične ćelije dovodi do unutrašnjih naprežanja u materijalu, stresovi se minimiziraju formiranjem feroelektričnih domena [151]. Postoje dve vrste domenske strukture: lamelarna (i „riblja kost“) struktura koja predstavlja 90° domene, i struktura „vodenog žiga“ gde talasaste strukture predstavljaju 180° domene. 180° domeni se formiraju u cilju minimizacije elektrostatičke energije, dok 90° domeni kompenzuju elastičnu energiju [152]. Stoga, tetragonalna distorzija jedinične ćelije BaTiO_3 ispod temperature faznog prelaza je kompenzovana formiranjem 90° domena. 90° i 180° domeni su tipična domenska konfiguracija BaTiO_3 keramike u tetragonalnoj simetriji [153][154][155]. SEM mikrografija prelomne površine uzorka sinterovanog 16 h je prikazana na sl. 5.21, na kojoj se jasno vidi domenska struktura.



Slika 5.21. Prisustvo domenske strukture na mikrografiji slobodnog preloma uzorka sinterovanog 16 h.

Nakon dielektričnih merenja, u cilju određivanja feroelektričnih svojstava urađena su feroelektrična merenja metodom histerezisne petlje. Slika 5.22. prikazuje $P(E)$ histerezisnu krivu izmerenu na svim uzorcima, merenih na sobnoj temperaturi, dok

tabela 5.9 prikazuje vrednosti izmerene remanentne polarizacije i koercitivnog polja. Važno je napomenuti da kod uzoraka sinterovanih 32 h dolazi do proboja pri jačini polja većoj od 50 kV/cm. Svi sinterovani uzorci poseduju tipičnu fereoelektričnu polarizaciju. Odgovarajuće vrednosti remanentne polarizacije (P_r) i koercitivnog polja (E_c) prikazane su u tabeli. Na osnovu dobijenih rezultata vrednosti polarizacije, zaključuje se da uzorci sinterovani 16 h, imaju najveću vrednost polarizacije od $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Može se zaključiti da najviša vrednost polarizacije u uzorku sinterovanom 16 h, je povezana sa najvećom gustinom nakon sinterovanja (93% ρ_t). Vrednost polarizacije uzorka sinterovanog 32 h je najniža i u skladu je sa najnižom gustinom.



Slika 5.22. $P(E)$ histeresne krive svih uzoraka merene na sobnoj temperaturi.

Tabela. 5.9. Vrednosti P_r i E_c sinterovanih uzoraka.

Uzorak	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
1 h	1.2	9
4 h	1.1	6.1
8 h	1.1	4.3
16 h	2.0	6.1
32 h	1.0	8.1

S obzirom da je B6T17 faza ne-feroelektrična i da njen sadržaj u sinterovanim uzorcima iznosi $\sim 30\%$, može se zaključiti da njeno prisustvo svakako utiče na smanjenje vrednosti remanentne polarizacije. Eksperimentalno dobijene vrednosti P_r su generalno niže od vrednosti koje su dobijali Ju (Yu) i saradnici ($P_r \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [156], Jun (Yun) ($P_r \sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [157], Ungria (Hungria) ($P_r \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [158] u slučaju čiste BST keramike, ali poredivi sa vrednostima koje su u svojim radovima dobili Kim (Kim) [159], Sindu (Sindhu) [160], i Fu (Fu) i saradnici [161].

6 Zaključak

Ova doktorska disertacija obuhvata rad na sintezi i karakterizaciji barijum-stroncijum-titanata, koristeći metode sinteze različitog koncepta: hidrotermalnu sintezu i sintezu metodom kompleksne polimerizacije. Težište istraživanja je na novom načinu sinteze BST prahova koji kombinuje metodu kompleksne polimerizacije i hidrotermalni tretman. S obzirom da je hidrotermalni tretman prekursorskih rastvora dobijenih metodom kompleksne polimerizacije nov način sinteze BST, od interesa je ispitati strukturne i mikrostrukturne karakteristike prahova, kao i dielektrična i feroelektrična svojstva BST keramike.

Prekursorski rastvor BST pripremljen je metodom kompleksne polimerizacije, polazeći od rastvora titan-citrata, barijum- i stroncijum-acetata. Prekursorski rastvor BST, smešten u reakcionu sud autoklava je tretiran hidrotermalno na temperaturi od 225 °C, pritisku od 6.8 MPa, i vremenu trajanja reakcije od 5 h. U cilju ispitivanja uticaja hidrotermalnog tretmana kao nove metode sinteze na fazni sastav, strukturna i mikrostrukturna svojstva, BST prah je sintetisan i klasičnom metodom kompleksne polimerizacije. Tako sintetisani prekursorski prahovi kalcinirani su u temperaturnom intervalu od 500-800 °C u cilju praćenja fazne evolucije tokom kristalizacije prahova. Ispitivan je fazni sastav, kao i strukturne i mikrostrukturne karakteristike prahova dobijenih korišćenjem oba načina sinteze. Rezultati rendgenske difrakcije i Ramanove spektroskopije prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom, pokazali su kompletnu kristalizaciju čistog tetragonalnog BST praha kalciniranog na 700 °C, koji kao takav je pogodan za izradu keramike. Ritveldovim utičnjavanjem difrakcionih podataka pokazano je da hidrotermalno dobijen prah ima tetragonalnu strukturu, stehiometrijskog sastava $Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$, kao i da nema prisustva sekundarnih i karbonatnih faza. Prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije i nakon kalcinacije sadrži znatne količine karbonatne faze. Morfologija prahova i mikrostruktura analizirane su skanirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Mikrografije dobijene skanirajućom elektronskom mikroskopijom ukazuju na znatnu razliku u morfologiji i veličini čestica između prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom i metodom kompleksne polimerizacije. Prahovi dobijeni hidrotermalnim postupkom su slabo aglomerisani i sastoje se od sfernih čestica veličine do 2 μm u prečniku. Transmisiona elektronska mikroskopija potvrdila je da prah dobijen

hidrotermalnim postupkom i kalcinisan na 700 °C ima tetragonalnu strukturu sa veličinom kristalita manjom od 50 nm. Sa druge strane, prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije se sastoji od veoma aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, čija se veličina kreće i do 15 µm.

Rezultati su pokazali da metoda kompleksne polimerizacije podržana hidrotermalnim postupkom predstavlja bolji i brži način sinteze BST prahova u poređenju sa klasičnom metodom kompleksne polimerizacije. Važno je istaći da hidrotermalni postupak vodi dobijanju nisko aglomerisanih BST prahova bez prisustva karbonatne faze koja predstavlja potencijalnu nečistoću u BST prahovima i može negativno da utiče na svojstva dobijene keramike.

Od interesa je bilo ispitati uticaj novog načina sinteze prahova na sinterabilnost, fazni sastav, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene BST keramike. U nastavku rada, hladnim presovanjem hidrotermalno dobijenih BST prahova kalcinisanih na 700 °C, a zatim sinterovanjem na 1280 °C u trajanju od 1-32 h dobijeni su keramički materijali. Rendgenska difrakcija x-zraka i Ritveldovo utičnjavanje difrakcionih podataka sinterovanih uzoraka je izvedeno u cilju kvantitativnog određivanja promena strukturnih i mikrostrukturnih parametara, stehiometrije povezane sa varijacijama u odnosu Ba/Sr, kao i određivanja faznog sastava keramike nakon sinterovanja. Kvantitativnom faznom analizom zaključuje se da sinterovani uzorci sadrže (Ba, Sr)TiO₃ kao glavnu fazu i Ba₆Ti₁₇O₄₀ kao sekundarnu fazu. Porastom vremena sinterovanja, količina sekundarne Ba₆Ti₁₇O₄₀ faze u uzorcima povećava se od 27.3% do 32.6%.

Rezultati Ritveldovog utičnjavanja pokazuju da sadržaj Ba u BST fazi u sinterovanim uzorcima raste sa porastom vremena sinterovanja i kreće se u intervalu od 0.69 do 0.79. Povećanje vremena sinterovanja dovodi do povećanja parametra rešetke *c* i tetragonalnosti BST faze u sinterovanim uzorcima, porasta veličine kristalita i smanjenja mikronaprezanja unutar kristalita.

Određivanjem gustine i praćenjem mikrostrukture sinterovanih uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom, praćen je uticaj dužine sinterovanja na zgušnjavanje i razvoj mikrostrukture tokom procesa sinterovanja. Porastom vremena sinterovanja relativne gustine uzoraka rastu od 86.97% ρ_t za uzorak sinterovan 1 h do 92.62% ρ_t , za uzorak sinterovan 16 h. Dalje povećanje vremena sinterovanja (32 h) dovodi do smanjenja gustine 80.96% ρ_t . Na osnovu SEM analize uzoraka uočava se da sa povećanjem vremena sinterovanja dolazi do rasta zrna u keramici. U uzorcima

sinterovanim duže od 4 h, dolazi do pojave veoma izduženih zrna veličine od oko 10-20 μm , koji su formirani u matriksu manjih zrna. Pomoću energijski disperzivne spektroskopske analize dobijenih mikrografija određen je hemijski sastav pojedinačnih zrna u sinterovanim uzorcima. Potvrđeno je da se sinterovani uzorci sastoje od dve faze, BST i B6T17.

Ispitivana su dielektrična i feroelektrična svojstva sinterovanih uzoraka, i korelirana su sa mikrostrukturom i faznim sastavom. Oblik $\varepsilon = f(T)$ krive ukazuje da u sinterovanim uzorcima dolazi do difuznog faznog prelaza, koje je posledica nehomogenog sastava uzorka i postojanja dvo-fazne strukture. Utvrđeno je da se dielektrična konstanta i temperatura faznog prelaza menjaju sa promenom sastava i mikrostrukture. Sa povećanjem sadržaja Ba u BST fazi, temperatura faznog prelaza se pomera ka višim vrednostima. Trend promene dielektrične konstante sa dužinom sinterovanja u potpunosti prati trend promene mikrostrukture, a posledično i promene gustine. Sa porastom vremena sinterovanja (1-16 h), dolazi do rasta zrna i povećanja gustine; vrednosti dielektrične konstante rastu od 1400 do 2300. Dalje produžavanje vremena sinterovanja (32 h), uzrokuje opadanje vrednosti gustine, a samim tim i dielektrične konstante (1100). Izmerene vrednosti dielektričnih gubitaka svih uzoraka su relativno niske i kreću se od 0.1% do 5%.

Merenjem polarizacije sa promenom električnog polja, uočava se da uzorci sinterovani 16 h, imaju najveću vrednost polarizacije od $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Može se zaključiti da najviša vrednost polarizacije u uzorku sinterovanom 16 h, je povezana sa najvećom gustinom nakon sinterovanja. Kao i u slučaju vrednosti dielektrične konstante, vrednost polarizacije uzorka sinterovanog 32 h je najniža i može se povezati sa najnižom gustinom datog uzorka.

Na osnovu dobijenih rezultata dielektričnih i feroelektričnih merenja, može se zaključiti da vrednosti dielektrične konstante i polarizacije rastu sa vremenom sinterovanja, i kod uzoraka sinterovanih 16 h, dostižu maksimalne vrednosti. Daljim povećanjem vremena sinterovanja, dolazi do smanjenja gustine i samim tim pogoršanja dielektričnih i feroelektričnih svojstava.

Najvažniji zaključak koji se može izvesti iz ovih istraživanja je da hidrotermalno podržana metoda kompleksne polimerizacije predstavlja dobar izbor za sintezu čistih nano-čestičnih BST prahova, koji ne sadrže amorfne i karbonatne faze. Ono što je takodje veoma važno, je da je metoda brza, ne zahteva upotrebu skupih hemikalija, i da

je ekološki bezbedna. Uprkos činjenici da su gustine nakon sinterovanja relativno niske i da dolazi do izdvajanja velike količine sekundarne faze, dielektrična i feroelektrična svojstva su sasvim zadovoljavajuća, tako da BST keramika dobijena na ovaj način bi mogla naći primenu u mikroelektronici.

7 Literatura

- [1] G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 797-818.
- [2] E. Raymond Schaak and E. Thomas Mallouk, Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 1455-1471.
- [3] V.M. Goldschmidt, *Skr.Nor.Viedenk.-akad.,Kl. I: Mater.-Naturvidensk. Kl.* 1926, no.8.
- [4] S. Kasap, P. Capper, Ferroelectric Materials, Springer Handbook of electronic and Photonic Materials, Springer, 2006.
- [5] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [6] <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii>
- [7] L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, The cell volume effect in barium strontium titanate, *Solid State Communication*, 104 (1997) 263-266.
- [8] J.H. Jeon, Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1045-1048.
- [9] D. Damjanovic, Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials, *The Science of Hysteresis, Volume 3*; I. Mayergoyz and G.Bertotti (Eds.); Elsevier (2005)
- [10] C. Kittel, Introduction to solid state physics. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [11] G. Arlt, P. Sasko, Domain Configuration and equilibrium Sizes of Domain in BaTiO₃ Ceramics, *J. Appl. Phys.*, 51, (1980) 4956-60.
- [12] G. Arlt, Twinning in Ferroelectric and Ferroelectric Ceramics: Stress Relief, *J. Mater. Sci.*, 25, (1990) 2655-2666.
- [13] J-F. Chou, M-H. Lin, H-Y. Lu, Ferroelectric domains in pressureless-sintered barium titanate, *Acta mater.*, 48 (2000) 3569-3579.
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc. (1976).
- [15] I. Mayergoyz, G. Bertotti, The science of hysteresis, vol 3, Elsevier, 2005
- [16] C. A. Randall, N. Kim, J-P. Kucera, W. Cao, T. R. ShROUT, Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 677-88.
- [17] H. B. Sharma, H. N. K. Sarma, A. Mansingh, Ferroelectric and dielectric properties of sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 1385 - 1390.
- [18] I. Rivera, A. Kumar, N. Ortega, R.S. Katizar, S. Lushnikov, Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, *Solid State Commun.*, 149 (2009) 172-176.
- [19] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 31-52.
- [20] L. Mitoseriu, L. Stoleriu, M. Viviani, D. Piazza, M. T. Buscaglia, R. Calderone, V. Buscaglia, A. Stancu, P. Nanni, C. Galassi, Influence of stoichiometry on the dielectric and ferroelectric properties of the tunable (Ba,Sr)TiO₃ ceramics investigated by First Order Reversal Curves method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2915-2921.
- [21] D.E. Rase, R. Roy, Phase equilibria in the system BaO-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc* 38 (1955) 102-13.

- [22] T. Lee, I.A. Aksay, Hierarchical structure-ferroelectricity relationships of barium titanate particles, *Cryst. Growth Des.*, 1 (2001) 401-19.
- [23] V.V. Lemanov, E.P. Smimova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov, Phase transitions and glasslike behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 3151-3157.
- [24] L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, Dependence of the structural and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramic solid solutions on raw material processing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 2015-2020.
- [25] T. Ota, M. Tani, Y. Hikichi, H. Unuma, M. Takahashi, H. Suzuki, Dielectric Properties of BaTiO_3 -Based Ceramics with Gradient Compositions, *Ceram. Trans.*, 100 (1999) 51-60.
- [26] H.-W. Wang, D.A. Hall, The effect of dysprosium on the microstructure and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ceramics, *Proc. 8th ISAF*, (1992) 54-55.
- [27] M.S. Mohammed, R. Naik, J.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan, Microstructure and ferroelectric properties of fine-grained $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films prepared by metalorganic decomposition, *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 2588-2593.
- [28] S. Lahiry, A. Mansigh, Dielectric properties of sol-gel derived barium strontium titanate thin films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1656-1662.
- [29] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 499 (2010) 255-258.
- [30] S.W. Kim, H.I. Choi, M.H. Lee, J.S. Park, D.J. Kim, D. Do, M.H. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, Electrical properties and phase of BaTiO_3 - SrTiO_3 solid solution, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 487-490.
- [31] P.B. Dutta, R. Asiaie, S.A. Akbar, W. Zhu, Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO_3 , *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1542-1548.
- [32] H. Xu, L. Gao, Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: Preparation, characterization and dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 203-205.
- [33] L. Szymczak, Z. Ujma, J. Hańderek, J. Kapusta, Sintering effects on dielectric properties of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceram. Inter.*, 30 (2004) 1003-1008.
- [34] P.R. Arya, P. Jha, A.K. Ganguli, Synthesis, characterization and dielectric properties of nanometersized barium strontium titanates prepared by the polymeric citrate precursor method, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 415-423.
- [35] K.A. Razak, A. Asadov, J. Yoo, E. Haemmerle, W. Gao, Structural and dielectric properties of barium strontium titanate produced by high temperature hydrothermal method, *J. Alloy. Compd.*, 449 (2008) 19-23.
- [36] Q. Xu, X.-F. Zhang, Y.-H. Huang, W. Chen, H.-X. Liu, M. Chen, B.-H. Kim, Sinterability and nonlinear dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ derived from a citrate method, *J. Alloy. Compd.*, 485 (2009) 16-20.
- [37] C. Fu, C. Yang, H. Chen, Y. Wang, L. Hu, Microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics, *Mater. Sci. Eng.-B* 119 (2005) 185-188.
- [38] H. Miao, Y. Zhou, G. Tan, M. Dong, Microstructure and dielectric properties of ferroelectric barium strontium titanate ceramics prepared by hydrothermal method, *J. Electroceram.*, 21 (2008) 553-556.
- [39] S. Yun, X. Wang, D. Xu, Influence of processing parameters on the structure and properties of barium strontium titanate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1989-1995.

- [40] M.T. Benlahrache, S.E. Barama, N. Benhamla, A. Achour, Influence of Polarization Electric Field on the Dielectric Properties of BaTiO₃-based Ceramics, *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, 9 (2006) 1115-1118.
- [41] L. Zhang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.G. Wang, Dielectric Properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Ceramics with Different Grain Size, *Phys. Stat. Sol. A*, 168 (1998) 543-548.
- [42] G. Arlt, D. Hennings, G. With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 1619-1625.
- [43] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 24107-8.
- [44] L. Zhang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.G. Wang, Finite-size effects in ferroelectric solid solution Ba_xSr_{1-x}TiO₃, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32 (1999) 546-551
- [45] W. Luan, L. Gao, J. Guo, Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ ceramics, *Ceram. Int.*, 25 (1999) 727-729.
- [46] V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papisoi, T. Osaka, M. Okyjama, Ferroelectric-to-Paraelectric Phase Transition in Barium Titanate Ceramics Investigated by Pyrocharge Measurements, *J. Electroceram.*, 2 (1998) 163-169.
- [47] M. Anliker, H.R. Brugger, W. Kanzig, The behavior of colloidal seignette-electrics III. barium titanate, BaTiO₃, *Helv. Phys. Acta.*, 27 (1954) 99-124.
- [48] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1555-58.
- [49] L.B. Kong, S. Li, T.S. Zhang, J.W. Zhai, F.Y.C. Boey, J. Ma, Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances, *Prog. Mater. Sci.*, 55 (2010) 840–893.
- [50] P. Pinceloup, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry, Hydrothermal Synthesis of Nanometer-Sized Barium Titanate Powders: Control of Barium/Titanium Ratio, Sintering, and Dielectric Properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3049-3056.
- [51] Z. Michael-C. Hu, V. Kurian, E.A. Payzant, C.J. Rawn, R.D. Hunt, Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particles-hydrothermal conversion of TiO microspheres to nanocrystalline to BaTiO₃, *Powder Technol.*, 110 (2000) 2-14.
- [52] J.Q. Qi, Y. Wang, W.P. Chen, L.T. Li, H.L.W. Chai, Direct large-scale synthesis of perovskite barium strontium titanate nano-particles from solutions, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 279-284.
- [53] V. Somani, S.J. Kalita, Synthesis and characterization of nanocrystalline Barium Strontium Titanate powder via sol-gel processing, *J. Electroceram.*, 18 (2007) 57-65.
- [54] P.K. Sharma, V.V. Varadan, V.K. Varadan, Porous Behavior and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Synthesized by Sol-Gel Method in the Presence of Triethanolamine, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2590-2596.
- [55] B. Su, J.E. Holmes, B.L. Cheng, T.W. Button, Processing Effects on the Microstructure and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate (BST) Ceramics *J. Electroceram.*, 9 (2002) 111-116.
- [56] Y.C. Liou, C.T. Wu, Synthesis and diffused phase transition of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics by a reaction-sintering process, *Ceram. Int.*, 34 (2008) 517-522.
- [57] B.D. Stojanović, V.B. Pavlović, V.P. Pavlović, S. Djurić, B.A. Marinković, M.M. Ristić, Dielectric Properties of Barium-titanate Sintered from Tribophysically Activated Powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 1081-1083.

- [58] T.W. Tzu, K. Sato, A.F.M. Noor, Proceeding of Malaysia-Japan International Symposium On Advanced Technology 2007 (MJISAT 2007), 12-15 November 2007, Kuala Lumpur.
- [59] B.D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, A.Z. Simoes, J.A. Varela, Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate, *Ferroelectrics*, 319 (2005) 65-73.
- [60] B.D. Stojanovic, A.Z. Simoes, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V.V. Mitic, J.A. Varela, Mechanochemical synthesis of barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 1985-1989.
- [61] M.M. Ristic, Sinisa Dj. Milosevic, Mehanička aktivacija neorganskih materijala, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, 1998.
- [62] P. Balaz, J. Briančin, Z. Bastl, L. Medvecký, V. Šepelak, Properties of mechanochemically pretreated precursors of doped BaTiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4847-51.
- [63] M. Enhessari, A. Parviz, K. Ozaee, H. Habibi Abyaneh, Synthesis and characterization of barium strontium titanate (BST) micro/nanostructures prepared by improved methods, *Int. J. Nano Dim.*, 2 (2011) 85-113.
- [64] K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, and J. S. Smith, II, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 523 (1969).
- [65] M. Ikeda, S.-K. Lee, K. Shinozaki, and N. Mizutani, Preparation of Monodispersed BaTiO₃ Powders by Hydrolysis of Ba/Ti Bimetallic Alkoxide, *Ceram. Soc. Jpn.* 100 (1992) 674-684.
- [66] Y. Suyama and M. Nagasawa, Synthesis of Single-Crystal Barium Titanium Isopropoxide Complex to Form Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 11 (1994) 603-605.
- [67] H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO₃ powders, *Mater. Chem. Phys.*, 58 (1999) 121-127.
- [68] M. Niederberger, G. Garnweitner, Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 7282 – 7302.
- [69] B. Samuneva, S. Jambazov, D. Lepkova, Y Dimitriev, Sol-Gel synthesis of BaTiO₃ and Ba_{1-x-v}Ca_vSr_x(Zr_vTi_{1-v})O₃ Perovskite Powders, *Ceram. Int.*, 16 (1990) 355-360.
- [70] H. Shimooka and M. Kuwabara, Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramics from Sol-Gel-Derived Monolithic Gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 2849-2852.
- [71] M. R Pechini, U.S. Patent 3,231,218, (1966).
- [72] S. Saka, Handbook of Sol Gel science and technology: Processing, Characterization, and applications, Boston Kluwer Academic Publisher, 2005.
- [73] Kumar, G.L. Messing, W.B. White, Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 617-624.
- [74] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, Polymerized Complex Route to Barium Titanate Powders Using Barium-Titanium Mixed-Metal Citric Acid Complex, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 2847-2856.
- [75] P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, M.A. Banares, C. Moure, Metal citrate polymerized complex thermal decomposition leading to the synthesis of BaTiO₃: effects of the precursor structure on the BaTiO₃ formation mechanism *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1828-1836.

- [76] S. Gablenz, H.-P. Abicht, E. Pippel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf, New evidence for an oxycarbonate phase as an intermediate step in BaTiO₃ preparation, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1053-1060.
- [77] S. Suasmoro, S. Pratapa, D. Hartanto, D. Setyoko, U.M. Dani, The characterization of mixed titanate Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ phase formation from oxalate coprecipitated precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 309-314.
- [78] H.P. Beck, F. Muller, R. Haberkorn, D. Wilhelm, Synthesis of perovskite type compounds via different routes and their X-ray characterization, *NanoStructured Materials*, 6 (1995) 659-662.
- [79] V.A. Vasiljev, K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, L.I. Solovjeva, A.S. Sigov, Sol-Gel Derived Barium-Strontium Titanate Films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 877-883.
- [80] H.P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol-gel preparation methods and characterization of nanoscaled BaTiO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 687-693.
- [81] R. Kavian, A. Saidi, Sol-gel derived BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloys Compd.*, 468 (2009) 528-532.
- [82] A. Ries, A.Z. Simoes, M. Cilense, M.A. Zaghete, J.A. Varela, Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method, *Mater. Charact.*, 50 (2003) 217-221
- [83] A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, C.E. Ciomaga, L. Mitoseriu, E. Vasile, N. Dragan, D. Crisan, Investigation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 3655-3658.
- [84] L. Zhang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.G. Wang, Dielectric properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics with different grain size, *Phys. Stat. Sol.*, 168 (1998) 543-548.
- [85] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, Sol-gel synthesis and characterization of Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ ceramics, *J. Alloys Compd.*, 499 (2010) 255-258.
- [86] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001).
- [87] K. Byrappa, *Hydrothermal Growth of Crystals*, 1-365, Pergamon press, Oxford, UK, (1992).
- [88] M. Yoshimura and H. Suda, *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future*, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), 45-72, CRC Press, Inc, (1994).
- [89] M.M. Lencka, R. E. Riman, Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 18-25
- [90] M.M. Lencka, R.E. Riman, Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 61-70.
- [91] S.F. Liu, I.R. Abothu, S. Komarnerni, Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders, *Mater. Lett.*, 38 (1999) 344-350.
- [92] S.B. Deshpande, Y.B. Kholam, S.V. Bhoraskar, S.K. Date, S.R. Sainkar, H.S. Potdar, Synthesis and characterization of microwave-hydrothermally derived Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 293-296.
- [93] R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek, Microwave driven hydrothermal synthesis of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 1188-1194.

- [94] H. Miao, Y. Zhou, G. Tan, M. Dong, Microstructure and dielectric properties of ferroelectric barium strontium titanate ceramics prepared by hydrothermal method, *J. Electroceram.*, 21 (2008) 553-556.
- [95] W.L. Suchanek, R.E. Riman, Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders, *Advances in science and Techn.*, 45 (2006) 184-193.
- [96] H.J. Chen, Y.W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 473-483.
- [97] P. Pinceloup, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry, Hydrothermal synthesis of nanometer-sized barium titanate powders: control of barium/titanium ratio, sintering, and dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3049-3056.
- [98] R.K. Roeder, E.B. Slamovich, Stoichiometry control and phase selection in hydrothermally derived $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1665-1675.
- [99] A.Z. Simoes, F. Moura, T.B. Onofre, M.A. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo, Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 508 (2010) 620-624.
- [100] В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Новосибирск: Наука, 1983.
- [101] M. Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1990.
- [102] M.M. Ristić, Osnovi nauke o materijalima, Naučna knjiga, Beograd, 1977
- [103] H. Thurnauer and J. Deaderick, U.S. Patent No. 2.429.588, Oct. 21, 1947; Filled 1941.
- [104] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London, UK, 1971.
- [105] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon Breach, New York, 1984.
- [106] M.W. Cole, P.C. Joshi, M.H. Ervin, La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 6336-6340.
- [107] M.W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood, R.G. Geyer, Structure-property relationships in pure and acceptor-doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable microwave device applications, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 475-483.
- [108] S. Ezhilvalavan, T.-Y. Tseng, Progress in the developments of $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 227-248.
- [109] C.M. Carlson, T.V. Rivkin, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley, A.B. Kozyrev, V.N. Oschadchy, A.S. Pavlov, Large dielectric constant ($\epsilon/\epsilon_0 > 6000$) $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ thin films for high-performance microwave phase shifters, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 1920-1922.
- [110] S. Agarwal, G.L. Sharma, Humidity sensing properties of $(Ba, Sr)TiO_3$ thin films grown by hydrothermal-electrochemical method, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 85 (2002) 205-211.
- [111] JCPDS Database on CD-ROM, International Centre for Diffraction Data, newton Square, PA, 1999.
- [112] H.M. Rietveld: „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
- [113] <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [114] P. Duràn, D. Gutierrez, J. Tartaj, M.A. Bañares, C. Moure, On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of $BaTiO_3$ from (Ba,Ti) -polymeric organic precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 797-807.

- [115] S. Tangjuank, T. Tunkasiri, Sol-gel synthesis and characterization of BaTi₂O₅ powders, *Appl. Phys. A-Mater.*, 81 (2005) 1105–1107.
- [116] C. Mao, X. Dong, T. Zeng, G. Wang, S. Chen, Formation and control of mechanism for the preparation of ultra-fine barium strontium titanate powders by the citrate precursor method, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 1602–1610.
- [117] P. Duràn, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Heating-rate effect on the BaTiO formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 529–539.
- [118] S. Wada, T. Tsurumi, H. Chikamori, T. Noma, T. Suzuki, Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by a LTDS method using a highly concentrated aqueous solution, *J. Cryst. Growth*, 229 (2001) 433–439.
- [119] J. Yu, J. Chu, M. Zhang, Syntheses of nanocrystalline BaTiO₃ and their optical properties, *Appl. Phys. A*, 74 (2002) 645–647.
- [120] J. Javadpour, N.G. Eror, Raman spectroscopy of higher titanate phases in the BaTiO₃-TiO₂ system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 206-213.
- [121] A. Yukikuni, F. Katsuhiko, S. Hirotake, New ferroelectric BaTi₂O₅, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L946.
- [122] M.B. López, G. Fournalis, B. Rand, F.L. Riley, Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1777–1786.
- [123] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W.S. Sheng, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2nd Ed. VCH Publishers New York (1993).
- [124] R.K. Roeder, E.B. Slamovich, Stoichiometry Control and Phase Selection in Hydrothermally Derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1665–1675.
- [125] S.B. Deshpande, Y.B. Kholam, S.V. Bhoraskar, S.K. Date, S.R. Sainkar, H.S. Potdar, Synthesis and characterization of microwave-hydrothermally derived Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 293– 296.
- [126] S.-Y. Kuo, W.-Y. Liao, W.-F. Hsieh, Structural ordering transition and repulsion of the giant LO-TO splitting in polycrystalline Ba_xSr_{1-x}TiO₃, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 224103.
- [127] S.W. Lu, B.I. Lee, Z.L. Wang, W.D. Samuels, Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals, *J. Cryst. Growth*, 219 (2000) 269-276.
- [128] X. Wei, N.P. Padture, Hydrothermal synthesis of tetragonal Ba_xSr_(1-x)TiO₃ powders, *J. Ceram. Process. Res.*, 5 (2004) 175-178.
- [129] I.J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori, D.C. Sinclair, Hydrothermal synthesis and characterisation of BaTiO₃ fine powders: precursors, polymorphism and properties, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 83–91.
- [130] E. Chávez, S. Fuentes, R.A. Zarate, L. Padilla-Campos, Structural analysis of nanocrystalline BaTiO₃, *J. Mol. Struct.*, 984 (2010) 131–136.
- [131] V. V. Lemanov, Concentration dependence of phonon mode frequencies and the Grüneisen coefficients in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ solid solutions, *Phys. Solid State*, 39 (1997) 365-369.
- [132] M. DrDomenico, Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto, Raman Spectrum of Single-Domain BaTiO₃, *Phys. Rev.*, 174 (1968) 522-530.
- [133] Z. Deng, Y. Dai, W. Chen, X. Pei, Synthesis and characterization of single-crystalline BaTi₂O₅ nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 1748–1751.

- [134] P.K. Dutta, P.K. Gallagher, J. Twu, Raman spectroscopic study of the formation of barium titanate from an oxalate precursor, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 1739–1743.
- [135] L. Zhang, W.L. Zhong, C.L. Wang, Y.P. Peng, and Y.G. Wang, Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics, *Eur. Phys. J. B*, 11 (1999) 565-573.
- [136] E.C. Subbarao, Grain size effect in advanced ceramics, *Colloid Surface A*, 133 (1998) 3-11.
- [137] Ming-li Li, Hui Liang, Ming-xia Xu, Simple oxalate precursor route for the preparation of brain-like shaped barium–strontium titanate: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, *Mater. Chem. Phys.*, 112 (2008) 337-341.
- [138] D.E. Rase, R. Roy, Phase equilibria in the system BaO-TiO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 38 (1955) 102-103.
- [139] K.W. Kirby, B.A. Wechsler, Phase relations in the barium titanate – titanium oxide system, *J.Am.Ceram.Soc.*, 74 (1991) 1842-1847
- [140] T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker, D. Minor, Subsolidus phase relations in the $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ system, *J. Solid State. Chem.*, 9 (1974) 297-307..
- [141] B.-K. Lee, S.-J. L. Kang, Second-Phase Assisted Formation of {111} Twins in Barium Titanate, *Acta Mater.*, 49 (2001) 1373–1381.
- [142] D. Kolar, M. Trontelj, Z. Stadler, Influence of interdiffusion on solid solution formation and sintering in the system $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, *J.Am. Ceram.Soc.*, 65 (1982) 470-474.
- [143] W. Zhu, S.A. Akbar, R. Asiaie, P.K. Dutta, Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO_3 powders, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 214-221.
- [144] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 024107, 8pp.
- [145] P.R. Rios, T. Yamamoto, T. Kondo, T. Sakuma, Anormal grain growth kinetics of BaTiO_3 with an excess TiO_2 , *Acta Mater.*, 46 (1998) 1617-1623.
- [146] M.-H. Lin, H.-Y.Lu, Hexabarium 17-titanate in pressureless-sintered TiO_2 -excess barium titanate, *Acta Mater.*, 50 (2002) 605-617.
- [147] Y.I. Jung, B.K. Lee, S.J.L. Kang, Effect of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}/\text{BaTiO}_3$ interface structure on {111} twin formation and abnormal grain growth in BaTiO_3 , *J.Am.Ceram.Soc.*, 87 (2004) 739-741.
- [148] JK. Lee, KS. Hong, JW Jang, Roles of Ba/Ti Ratios in the Dielectric Properties of BaTiO_3 Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2001–2006.
- [149] X. Xu, G.E. Hilmas, Effects of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ on Nb-Doped BaTiO_3 ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 2496–2501.
- [150] K.A. Razak, A. Asadov, W. Gao, Phase content and dielectrical properties of sintered BaSrTiO_3 ceramics prepared by a high temperature hydrothermal technique, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2781-2782.
- [151] G. Arlt, P. Sasko, Domain configuration and equilibrium sizes of domain in BaTiO_3 Ceramics, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 4956-4960.
- [152] G. Arlt, Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: Stress Relief, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 2655-2666.
- [153] N. Ma, B.P. Zhang, W.G. Yang, D. Guo, Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012) 1059-1066.

- [154] J.F. Chou, M.H. Lin, H.Y. Lu, Ferroelectric domains in pressureless sintered barium titanate, *Acta Mater.*, 48 (2000) 3569-3579.
- [155] S.Y. Cheng, N.J. Ho, H.Y. Lu, Transformation-induced twinning: the 90° and 180° domains in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 2177–2187.
- [156] Y. Yu, X. Wang, X. Yao, Dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by microwave sintering, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 335-339.
- [157] S. Yun, X. Wang, D. Xu, Influence of processing parameters on the structure and properties of barium strontium titanate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1989–1995.
- [158] T. Hungria, M. Alguero, A.B. Hungria, A. Castro, Dense fine-grained Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6205-6212.
- [159] S.W. Kim, H.I. Choi, M.H. Lee, J.S. Park, D.J. Kim, D. Do, M.H. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, Electrical properties and phase of BaTiO₃–SrTiO₃ solid solution, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 487-490.
- [160] M. Sindhu, N. Ahlawat, S. Sanghi, R. Kumari, A. Agarwal, Crystal structure refinement and investigation of electrically heterogeneous microstructure of single phased Sr substituted BaTiO₃ ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 575 (2013) 109–114.
- [161] C. Fu, C. Yang, H. Chen, Y. Wang, L. Hu, Microstructure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics, *Mater. Sci. Eng- B*, 119 (2005) 185–188.

BIOGRAFIJA AUTORA

Kandidatkinja Jovana Ćirković je rođena 24. 11. 1984. godine u Kruševcu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Kruševcu. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine i diplomirala je 2009. godine sa prosečnom ocenom 9.13. Doktorske studije na fakultetu za fizičku hemiju upisala je školske 2009/2010. godine pod mentorstvom dr Nikole Cvjetićanina, redovnog profesora.

Od decembra 2009. godine zaposlena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, na Odseku za materijale, a decembra 2012. godine je izabrana u zvanje istraživač-saradnik. Trenutno je angažovana na projektu III45007 „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje”. Glavna oblast istraživanja kandidatkinje je ispitivanje keramike na bazi barijum-stroncijum-titanata kao feroelektričnog materijala, dobijanje i karakterizaciju tankih filmova na bazi barijum-stroncijum titanata. Jedan deo istraživanja je usmeren na ispitivanje feroelektričnih materijala na bazi bizmut-ferita (BiFeO_3).

Član je Srpskog keramičkog društva od 2010. godine. Do sada je u svojstvu autora ili koautora objavila pet radova u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21), deset radova su saopštena na međunarodnim konferencijama i štampana u izvodu (M34), dva na konferenciji od nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64), i jedan na konferenciji od nacionalnog značaja štampan u celosti (M63).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јована М. Ћирковић

број индекса 304/09

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10.11.2015

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јована М. Ћирковић

Број индекса 304/09

Наслов рада Структурна и диелектрична карактеризација баријум-стронцијум-титаната синтетисаног хидротермално потпомогнутим модификованим Пећинијевим поступком

Ментор др Никола Цвјетићанин

Потписани/а Јована Ћирковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Београду, 10.11.2015

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 10.11.2015

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.