



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
INŽENJERSTVO MATERIJALA



**Sinteza nanoprahova i dobijanje kompozitne keramike
sa magnetnom i dielektričnom fazom
za primenu u mikroelektronici**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Vladimir V. Srdić

Kandidat:
Bojana Lanté

Novi Sad, 2014.

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Bojana Lanté
Mentor: MN	dr Vladimir V. Srdić, redovni profesor
Naslov rada: NR	Sinteza nanoprahova i dobijanje kompozitne keramike sa magnetnom i dielektričnom fazom za primenu u mikroelektronici
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2014.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	6 poglavlja; 110 stranica; 164 reference; 7 tabela; 72 slike
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Sinteza nanoprahova, Sol-gel, Koprecipitacija, CVS, Jezgro–omotač, Kompoziti, Multiferoici, Feroelektrične osobine, Feromagnetne osobine
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

U ovom radu sintetisani su kompozitni nanoprahovi i nanoprahovi tipa jezgro–omotač sa dielektričnom i magnetnom fazom, kao pogodan polazni materijal za procesiranje kompozitne keramike za primenu u mikroelektronici. Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio utvrđivanje veza između uslova sinteze, morfologije čestica, uslova procesiranja i mikrostrukture kompozitne keramike. Nanoprahovi su sintetisani hemijskim metodama sinteze u tečnoj fazi (sol-gel i koprecipitacija) i gasnoj fazi (CVS), pri čemu je vršena optimizacija procesnih uslova u cilju sinteze čestica željene strukture i hemijskog sastava. Istraživanja su vršena na nekoliko modelnih sistema sa feritima kao magnetnom fazom i titanatima ili silikom kao dielektričnom fazom: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{–SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–SiO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3\text{–Fe}_3\text{O}_4$. Hemijska sinteza u tečnoj fazi se pokazala pogodnom zato što pruža mogućnost kontrolisanja morfologije kompozitnih čestica ne samo podešavanjem procesnih parametara sinteze već i funkcionalizacijom faza kojom se uzrokuje njihovo elektrostatičko privlačenje i formiranje strukture jezgro–omotač. Ipak, zbog velikog stepena aglomeracije prisutnog tokom sinteze u tečnoj fazi, dobijanje omotača uniformne debljine i izbegavanje homogene nukleacije faza se pokazalo teško. Hemijskom sintezom u gasnoj fazi (CVS) je po prvi put sintetisan kompozitni nanoprah na bazi kompleksnih oksida titanata i ferita. Utvrđeno je da i pored velikog potencijala CVS metode u smislu sinteze ultrafinih prahova na bazi titanata i ferita u jednom koraku, ova metoda nudi relativno slabu kontrolu morfologije kompozitnih čestica pri visokim procesnim temperaturama koje su neophodne za kristalizaciju dve faze. Sintetisani nanoprahovi na bazi titanata i ferita ($\text{SrTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$) procesirani su u gustu kompozitnu keramiku visokotemperaturnim sinterovanjem, u cilju ispitivanja veze morfologije čestica i mikrostrukture kompozita, optimizacije režima sinterovanja i funkcionalne karakterizacije dobijene keramike sa različitim masenim odnosom

faza. Prahovi su sinterovani putem konvencionalnog sinterovanja u atmosferi vazduha, spark plazma sinterovanja (SPS) ili kombinacijom ove dve metode. Utvrđeno je da prahovi strukture jezgro–omotač densifikuju u značajno gušću i homogeniju keramiku u odnosu na kompozitne prahove istog sastava na istim procesnim temperaturama. Pored toga, pH vrednost sinteze čestica i atmosfera visokotemperaturnog sinterovanja su se pokazali veoma značajnim u smislu održavanja željenog faznog sastava dobijenih kompozita. U pogledu režima sinterovanja dobijenih prahova, kombinacija niskotemperaturnog konvencionalnog i SPS sinterovanja (1000 °C) je dala najbolje rezultate u smislu postizanja zadovoljavajuće gustine kompozita (>95 % teorijske gustine), održavanja željenog faznog sastava i homogene distribucije faza. Funkcionalna karakterizacija sinterovane keramike sa različitim masenim odnosom faza ($\text{BaTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1,2,8$) potvrdila je očekivano dielektrično, feroelektrično i ferimagnetno ponašanje dobijenih kompozita.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	30.05.2013.
Datum odbrane: DO	14.10.2014.
Članovi komisije: KO Predsednik:	dr Goran Bošković, redovni profesor Tehnološki fakultet, Novi Sad
Član/Mentor:	dr Vladimir Srđić, redovni profesor Tehnološki fakultet, Novi Sad
Član:	dr Željka Cvejić, vanredni profesor Prirodno matematički fakultet, Novi Sad
Član:	dr Goran Stojanović, vanredni profesor Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Bojana Lanté
Mentor: MN	Dr. Vladimir V. Srdić, full professor
Title: TI	Synthesis of nanopowders and obtaining of composite ceramics with magnetic and dielectric phase for microelectronic application
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2014
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	6 chapters; 110 pages; 164 references; 7 tables; 72 figures
Scientific field: SF	Chemical-Technological Sciences

Scientific discipline: SD	Materials Engineering
Subject, key words: SKW	Nanopowder synthesis, Sol-gel, Coprecipitation, CVS, Core-shell, Composite, Multiferroics Ferroelectric properties, Ferromagnetic properties
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	

Composite and core-shell nanopowders with dielectric and magnetic phase have been synthesized in this work, as a suitable starting material for processing of composite ceramics for microelectronic application. The main goal of this doctoral dissertation was the determination of the link between synthesis conditions, particle morphology, processing conditions and microstructure of composite ceramics. Nanopowders have been synthesized by chemical synthesis methods in wet phase (sol-gel and coprecipitation) and gas phase (CVS), whereas the optimization of processing parameters was conducted with the goal to synthesize particles of desired structure and chemical composition. Studies were conducted on the few model systems with ferrites as a magnetic and titanates as a dielectric phase: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Chemical wet synthesis has proven suitable because it offers composite particle morphology control not only by adjustment of synthesis parameters but also by phase functionalization causing their mutual electrostatic attraction and thus core-shell structure formation. However, due to the high degree of agglomeration present during the wet phase synthesis, formation of the shell with uniform thickness and avoidance of homogeneous nucleation has proven difficult. For the first time, composite ferrite and titanate-based nanopowder has been synthesized by means of Chemical Vapor Synthesis (CVS). It has been found that beside high potential of CVS method for one-step synthesis of ultrafine titanate and ferrite-based nanopowders, this method offers relatively low control of composite particle morphology at high processing temperatures which are necessary for crystallization of both phases. Synthesized titanate and ferrite-based nanopowders ($\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) were processed into dense ceramics by high-temperature sintering, in order to find the link between particle morphology and

composite microstructure, to optimize the sintering regime and to conduct the functional characterization of obtained ceramics with different phase mass ratio. The powders were sintered by conventional sintering in air, spark plasma sintering (SPS) or combination of these two methods. It was found that core-shell powders densify in ceramics with considerably higher density and homogeneity at the same processing temperature, than the composite powders with the same composition. Moreover, synthesis pH value and sintering temperature was found to be very important in terms of phase composition preservation of obtained composites. Regarding the sintering regime of obtained powders, combination of low-temperature conventional and SPS sintering (1000 °C) has given the best results in terms of achieving adequate composite density (>95 % theoretical density), phase preservation and homogeneous phase distribution. Functional characterization of sintered ceramics with different phase mass ratio ($\text{BaTiO}_3 : \text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1,2,8$) confirmed the expected dielectric, ferroelectric and ferromagnetic behaviour of obtained composites.

Accepted on Scientific Board on: AS	30.05.2013.
Defended: DE	14.10.2014.
Thesis Defend Board: DB President:	Dr. Goran Bošković, full professor Faculty of Technology, Novi Sad
Member/Mentor:	Dr. Vladimir Srdić, full professor Faculty of Technology, Novi Sad
Member:	Dr. Željka Cvejić, associate profesor Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Novi Sad
Member:	Dr. Goran Stojanović, associate professor Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Želela bih da se zahvalim svom profesoru i mentoru Vladimiru Srdiću, zato što me je vodio kroz rad na ovom doktoratu, ali prvenstveno zbog činjenice da je uložio ogroman trud i stvorio jednu oazu rada, zdravog razuma i pragmatičnog pogleda na svet u kojoj se cene prave vrednosti, a svaki trud se poštuje i isplati. Bilo mi je zadovoljstvo da četiri godine radim u takvoj atmosferi, i čast da budem deo tima profesora Srdića, od kog sam mogla da naučim ne samo teoriju nanomaterijala, već kako da uvek, pa tako i u nauci, prvenstveno poštujem ljudske vrednosti.

Veliku zahvalnost na pomoći i mentorstvu pri izradi dela ove doktorske disertacije dugujem i dr Ružici Đenadić, koja mi je velikodušno prenela znanje i nesebično posvetila svoje vreme prilikom mog boravka u Laboratoriji za Nanomaterijale na Univerzitetu u Darmštatu u Nemačkoj. Ružica me je neizmerno motivisala, a prihvatila me je ne samo kao mentor i saradnik, već zapravo kao prijatelj i starija sestra.

Značajan deo ove disertacije urađen je tokom mog šestomesečnog boravka u Laboratoriji za nanomaterijale Tehničkog Univerziteta u Darmštatu i Karlsruhe Instituta za Tehnologiju. Zahvalnost za to prvenstveno dugujem profesoru Horstu Hanu koji me je primio u svoju grupu, a zatim i Nemačkoj agenciji za akademsku razmenu (DAAD) koja je omogućila moj boravak.

Mom starijem kolegi Ivanu Stijepoviću se posebno zahvaljujem na pomoći tokom krajnjih koraka izrade ove doktorske disertacije, ali i svim njegovim savetima i preporukama tokom mog naučnog rada! Dragim kolegama i prijateljima Stevanu Ognjanoviću, Branimiru Bajcu i Jeleni Vukmirović, zahvalna sam što su uspeali da naše naučno istraživanje pretvore u druženje i unesu veselje u svakodnevni rad!

Profesorkama Pauli Vilarinjo i Liliani Mitoseriu se zahvaljujem za električna i magnetna merenja koja su predstavljena u okviru ove disertacije, a koja su urađena na Univerzitetu u Aveiru u Portugalu i Univerzitetu u Jašiju u Rumuniji, zahvaljujući saradnji u okviru COST MP0904 projekta. Zahvaljujem se i Milošu Bokorov za SEM merenja predstavljena u okviru ovog rada.

Hvala i mom suprugu za podršku, pomoć i strpljenje. Merci!

I na kraju, najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, za svu energiju koju su uložili u mene: mama—da budem obrazovana i uporna, i tata, da pored toga budem i snalažljiva i kreativna. Hvala vam!

Jul 2014.

Bojana (Mojić) Lanté

Sadržaj

Slike	iii
Tabele	vii
Izvod	viii
Abstract	x
1 Uvod	1
2 Teorijski deo	6
2.1 Feroelektrici	6
2.1.1 Perovskitna grupa jedinjenja	7
2.2 Fero- i feri- magnetici	13
2.2.1 Spinelni feriti	14
2.3 Multiferoici	17
2.3.1 Jednofazni multiferoici	19
2.3.2 Kompozitni multiferoici	20
2.4 Sinteza čestica jezgro–omotač i priprema multiferoičnih čestičnih kompozita	25
2.4.1 Sinteza kompozitnih čestica u tečnoj fazi	25
2.4.2 Sinteza kompozitnih čestica u gasnoj fazi	27
2.4.3 Procesiranje čestica u kompozitnu keramiku	28
3 Eksperimentalni deo	31
3.1 Hemijska sinteza u tečnoj fazi	33
3.1.1 Nanočestice sa feritnim jezgrom i silika omotačem	33
3.1.2 Nanočestice sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem	34
3.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi	37
3.2.1 Nanočestice sa feritnim jezgrom i titanatnim omotačem	37
3.3 Procesiranje kompozitne keramike od dobijenih nanostruktura	40
3.4 Metode karakterizacije	41
4 Rezultati i diskusija	51

4.1	Sinteza čestica strukture jezgro–omotač	52
4.1.1	Hemijska sinteza u tečnoj fazi	52
4.1.2	Hemijska sinteza u gasnoj fazi	66
4.2	Kompozitna keramika dobijena od čestica titanat–ferit	80
4.2.1	Mikrostrukturne osobine dobijenih kompozita	80
4.2.2	Funkcionalna karakterizacija dobijene keramike	88
5	Zaključci	94
6	Bibliografija	97

Slike

1.0.1	Osobine koje se javljaju kao rezultat sprege u multiferoicima. σ -napon, ϵ -deformacija, H-jačina magnetnog polja, M-magnetizacija, E-jačina električnog polja, P-polarizacija	3
2.1.1	Feroelektrična histerezisna petlja: koordinatni početak-nulta polarizacija materijala zbog nasumične orijentacije dipola; *-kriva prvobitne polarizacije; Ps-saturaciona polarizacija; Pr-zaostala polarizacija, polarizacija u odsustvu električnog polja; Ec-koercitivno polje: jačina električnog polja suprotnog smera pri kojoj polarizacija dostiže nulu . . .	8
2.1.2	Jedinična ćelija u perovskitnoj strukturi: a) normalna faza b) linearni jonski pomeraj duž C_4 ose u kristalu $BaTiO_3$ c) rotacija TiO_6^{2-} oktaedara oko C_4 ose u kristalu $SrTiO_3$	8
2.1.3	Kubna perovskitna struktura ABO_3	9
2.1.4	Tetragonalna feroelektrična distorzija perovskitne strukture koja prikazuje dva moguća polarizaciona stanja	10
2.1.5	Fazni prelazi barijum titanata	11
2.1.6	Šest tetragonalnih varijanti $BaTiO_3$ (a) Izgled domena u monokristalu $BaTiO_3$ vizuelizovan uz pomoć polarizovanog svetlosnog mikroskopa (b)	11
2.2.1	Prikaz (a) orbitalnog i (b) spinskog magnetnog momenta	14
2.2.2	Histerezisna zavisnost magnetnog materijala, gde je H jačina magnetnog polja (Oe) a M magnetizacija materijala (emu/g)	15
2.2.3	Kristalna rešetka spinelnih ferita	16
2.2.4	Šematski prikaz dela jedinične ćelije i ferimagnetnog uređenja spinel feritne strukture	16
2.2.5	Šematski prikaz konfiguracije spinskih magnetnih momenata Fe^{3+} i Fe^{2+} jona u Fe_3O_4	17
2.3.1	Šematski prikaz kontrole polarizacije i magnetizacije u multiferoicima	18
2.3.2	Šematski prikaz kompozitnih formi povezivanja u ME kompozitima . .	22
2.3.3	Šematski prikaz strukture tipa jezgro-omotač	24
2.4.1	Šematski prikaz procedure sinteze čestica jezgro-omotač sa feritnim jezgrom i perovskitnim omotačem	27

2.4.2	Različiti mehanizmi formiranja omotača u gasnoj fazi, u zavisnosti od uslova u reaktoru: (a) hemijska depozicija, (b) vezivanje već formiranih čestica, (c) stvaranje separatih čestičnih agregata	28
2.4.3	Različita postavka CVS procesa u cilju sinteze dopiranih (gore), jezgro–omotač (sredina) i mešanih oksida (dole)	29
3.0.1	Šematski prikaz eksperimentalnog rada u okviru ove doktorske disertacije	32
3.1.1	Šematski prikaz sinteze čestica sa feritnim jezgrom i omotačem od silike	33
3.1.2	Šematski prikaz sinteze STO čestica i nanošenja NFO omotača pri $\text{pH} \approx 13$	35
3.2.1	CVS reaktor izgrađen od dve fleksibilne jedinice, koji može biti korišćen za sintezu FO (jedinica 1), BTO (jedinica 2) ili FO-BTO (jedinice 1 i 2) nanoprahova	38
3.4.1	Šematski prikaz merenog uzorka i odgovarajućeg električnog ekvivalentnog kola	48
4.1.1	XRD rezultati sintetisanih prahova <i>F</i> i <i>N</i> i pozicije pikova za Fe_3O_4 i NiFe_2O_4 na osnovu ICSD (eng. <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) kartica	52
4.1.2	Izgled suspenzije feritnih čestica	53
4.1.3	Zavisnost zeta potencijala nikl feritnih čestica od pH vrednosti pre (<i>N</i>) i posle (<i>N3m</i>) njihove funkcionalizacije limunskom kiselinom	54
4.1.4	FTIR spektri prahova <i>N</i> , <i>N3m</i> i <i>N3mS</i>	55
4.1.5	Izgled sintetisanih prahova (sa leva na desno): čist nikl ferit, kompozit nikl ferit–silika, čista silika	55
4.1.6	TEM mikrografi uzorka <i>N3mS</i>	56
4.1.7	Raspodela veličina feritnih čestica funkcionalizovanih limunskom kiselinom	56
4.1.8	TEM mikrografi uzoraka sa feritnim jezgrom i omotačem od silike . . .	57
4.1.9	Šematski prikaz uticaja morfologije jezgra na morfologiju čestica jezgro–omotač (prikaz van stvarnih proporcija)	58
4.1.10	XRD rezultati čestica strukture jezgro–omotač	59
4.1.11	Izgled disperzije sintetisanih čestica tipa jezgro–omotač (uzorak <i>N3mS</i>)	59
4.1.12	XRD rezultati uzoraka <i>S</i> , <i>N</i> , <i>SN13</i> i <i>SN6</i> i pozicije pikova za kubnu SrTiO_3 i NiFe_2O_4 fazu na osnovu ICSD kartica	60
4.1.13	TEM mikrografi sintetisanih prahova	61
4.1.14	Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za SrTiO_3 i NiFe_2O_4 nanočestice	62
4.1.15	Šematski prikaz stvaranja čestica jezgro–omotač u slučaju raznoimenog naelektrisanja titanatne i feritne faze (prikaz van stvarnih proporcija) .	63
4.1.16	TEM mikrografi uzorka <i>SN6</i>	63

4.1.17	XRD difraktogrami uzoraka <i>SN13</i> , <i>SN6</i> i <i>SN_F10</i> kalciniranih na 600 °C u toku 1 h	64
4.1.18	Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za čestice SrTiO ₃ funkcionalizovane sa PDDA i NiFe ₂ O ₄ funkcionalizovane LK	65
4.1.19	TEM mikrografi uzorka <i>SN_F10</i> sintetisanog uz funkcionalizaciju jezgra i omotača	65
4.1.20	TEM mikrografi uzorka <i>BN_F10</i>	66
4.1.21	EDS spektar uzorka <i>BN_F10</i>	66
4.1.22	XRD rezultati sintetisanih prahova BTO pri različitim temperaturnim profilima reaktora i različitom odnosu Ba/Ti prekursora	68
4.1.23	XRD rezultati barium titanatnih nanoprahova nakon termičkog tretmana na 1150 °C u trajanju od 1 h u vazduhu i pozicije pikova za BaTiO ₃ kubnu i tetragonalnu fazu na osnovu ICSD kartica	69
4.1.24	FTIR spektri Ti(iP) ₂ (tmhd) ₂ i Ba(tmhd) ₂ prekursora. Talasna dužina lasera je prikazana vertikalnom tačkastom linijom	70
4.1.25	Rezultat Ritveldovog fitovanja rentgenskog difraktograma termički tretiranog uzorka <i>BT4</i>	70
4.1.26	Ba/Ti molarni odnos u termički tretiranim uzorcima (na osnovu Ritveldove kvantitativne fazne analize) u funkciji sastava polazne mešavine prekursora.	71
4.1.27	Ramanovi spektri sintetisanog i termički tretiranog uzorka <i>B4</i>	73
4.1.28	TEM mikrografi sintetisanih <i>B4</i> čestica	73
4.1.29	XRD difraktogrami prahova gvožđe oksida sintetisanih pri različitim masenim protocima kiseonika u CVS jedinici i pozicije pikova za Fe ₃ O ₄ i γ-Fe ₂ O ₃ na osnovu ICSD kartica	74
4.1.30	Ramanovi spektri prahova gvožđe oksida sintetisanih CVS metodom	75
4.1.31	TEM mikrografi uzorka <i>F50</i>	75
4.1.32	XRD rezultati prahova FO–BTO sintetisanih pri različitim odnosima prekursora	76
4.1.33	TEM mikrografi <i>F1-B</i> nanokompozita	77
4.1.34	HAADF-STEM (levo) i EELS spektri (desno) odgovarajućih oblasti uzorka <i>F1-B</i>	77
4.1.35	HAADF-STEEM EDS/EELS mape FO _x –BTO čestičnog nanokompozita: (a) površina uzorka <i>F1-B</i> na kojoj je izvršeno mapiranje; (b) elementalne mape dobijene na osnovu EDS signala; (c) elementalne mape dobijene na osnovu EELS signala; (d) relativni sastavi odgovarajućih elemenata na osnovu EELS analize	78
4.2.1	Mikrostruktura (svež lom) uzoraka sinterovanih u toku 1 h na temperaturi od 1200 °C u atmosferi vazduha	81

4.2.2	Mikrostruktura (svež lom) uzorka SN13 sinterovanog na različitim temperaturama, u trajanju od 1 h	81
4.2.3	Mikrostruktura (svež lom) uzorka sinterovanih na 1200 °C u toku 1 h	82
4.2.4	XRD rezultati kompozitnog uzorka SN13 sinterovanog metodom klasičnog sinterovanja (KS) u vazduhu u trajanju od 1 h, spark plazma sinterovanja u trajanju od 3 min (SPS) ili kombinacijom ove dve metode sinterovanja (KS+SPS)	83
4.2.5	Uzorak SN13 sinterovan metodom SPS u trajanju od 3 min	84
4.2.6	Mikrostruktura uzorka SN13 sinterovanog kombinacijom SPS (1000 °C) i klasičnog sinterovanja (1000 °C)	85
4.2.7	XRD keramike na bazi BTO i NFO sa različitim masenim odnosom faza	86
4.2.8	SEM mikrografi kompozita na bazi BTO i NFO sa različitim masenim odnosom faza	87
4.2.9	Zavisnost dielektrične konstante i tangensa gubitaka od temperature za BaTiO ₃ keramiku sinterovanu na 1250 °C u toku 2 h.	88
4.2.10	Zavisnost dielektrične konstante i tangensa gubitaka od temperature za kompozite sa različitim masenim udelom BaTiO ₃ i NiFe ₂ O ₄	89
4.2.11	Histerezisne krive zavisnosti polarizacije od jačine električnog polja (P-E) za BaTiO ₃ keramiku i kompozite sa različitim masenim odnosom BaTiO ₃ i NiFe ₂ O ₄	91
4.2.12	Zavisnost remanentne polarizacije i koercitivnog polja od masenog udela NiFe ₂ O ₄ u uzorcima	92
4.2.13	Histerezisne krive magnetizacije izmerene na sobnoj temperaturi uzorka sa različitim masenim odnosom BTO i NFO faza	92
4.2.14	Zavisnost koercitivnog polja i magnetizacije od sastava kompozita	93

Tabele

2.3.1	Neki ME kompoziti i njihovi ME koeficijenti	23
2.4.1	Pregled korišćenih metoda sinteze kompozitnih čestica na bazi titanata i ferita	26
3.1.1	Oznake uzoraka i parametri modifikacije feritnih čestica limunskom kiselinom (LK). <i>N</i> i <i>F</i> označavaju NFO i FO fazu, redom. Broj označava pH vrednost pri kojoj je izvršena modifikacija površine, dok slova <i>m</i> ili <i>u</i> ukazuju na način tretiranja tj. mešanje ili ultrazvuk.	34
3.1.2	Procesni parametri korišćeni pri sintezi STO–NFO čestica (oznake uzoraka: <i>S</i> stoji za STO a <i>N</i> za NFO; Prvi broj označava pH vrednost na kojoj je vršena sinteza tj. nanošenje omotača; Indeks F ukazuje na proces funkcionalizacije)	36
3.2.1	Procesni parametri korišćeni pri sintezi BTO. Oznake uzoraka: broj ukazuje na odnos prekursora Ba/Ti; u slučaju dva uzorka sa istim odnosom prekursora, slova <i>n</i> i <i>v</i> ukazuju na nižu i višu (maksimalnu) temperaturu reaktora, redom, dok indeks <i>d</i> ukazuje na dužu reakcionu zonu. Prikazane vrednosti temperature (odvojene povlakom) ukazuju na vrednosti u redno povezanim otpornim pećima	39
3.2.2	Procesni parametri korišćeni pri sintezi FO (oznake uzoraka: broj ukazuje na protok kiseonika korišćen u reakciji)	39
4.1.1	Fazni sastav termički tretiranih uzoraka BTO dobijen na osnovu kvantitativne Ritveld fazne analize. GOF–uspešnost fita (eng. <i>goodnes of fit</i>)	71

Izvod

U ovom radu sintetisani su kompozitni nanoprahovi i nanoprahovi tipa jezgro-omotač sa dielektričnom i magnetnom fazom, kao pogodan polazni materijal za procesiranje kompozitne keramike za primenu u mikroelektronici. Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio utvrđivanje veza između uslova sinteze, morfologije čestica, uslova procesiranja i mikrostrukture kompozitne keramike. Nanoprahovi su sintetisani hemijskim metodama sinteze u tečnoj fazi (sol-gel i koprecipitacija) i gasnoj fazi (CVS), pri čemu je vršena optimizacija procesnih uslova u cilju sinteze čestica željene strukture i hemijskog sastava. Istraživanja su vršena na nekoliko modelnih sistema sa feritima kao magnetnom fazom i titanatima ili silikom kao dielektričnom fazom: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Hemijska sinteza u tečnoj fazi se pokazala pogodnom zato što pruža mogućnost kontrolisanja morfologije kompozitnih čestica ne samo podešavanjem procesnih parametara sinteze već i funkcionalizacijom faza kojom se uzrokuje njihovo elektrostatičko privlačenje i formiranje strukture jezgro-omotač. Ipak, zbog velikog stepena aglomeracije prisutnog tokom sinteze u tečnoj fazi, dobijanje omotača uniformne debljine i izbegavanje homogene nukleacije faza se pokazalo teško. Hemijskom sintezom u gasnoj fazi (CVS) je po prvi put sintetisan kompozitni nanoprah na bazi kompleksnih oksida titanata i ferita. Utvrđeno je da i pored velikog potencijala CVS metode u smislu sinteze ultrafinih nanoprahova na bazi titanata i ferita u jednom koraku, ova metoda nudi relativno slabu kontrolu morfologije kompozitnih čestica pri visokim procesnim temperaturama koje su neophodne za kristalizaciju dve faze. Sintetisani nanoprahovi na bazi titanata i ferita ($\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) procesirani su u gustu kompozitnu keramiku visokotemperaturnim sinterovanjem, u cilju ispitivanja veze morfologije čestica i mikrostrukture kompozita, optimizacije režima sinterovanja i funkcionalne karakterizacije dobijene keramike sa različitim masenim odnosom faza. Prahovi su sinterovani putem

konvencionalnog sinterovanja u atmosferi vazduha, spark plazma sinterovanja (SPS) ili kombinacijom ove dve metode. Utvrđeno je da prahovi strukture jezgro–omotač densifikuju u značajno gušću i homogeniju keramiku u odnosu na kompozitne prahove istog sastava na istim procesnim temperaturama. Pored toga, pH vrednost sinteze čestica i atmosfera visokotemperaturnog sinterovanja su se pokazali veoma značajnim u smislu održavanja željenog faznog sastava dobijenih kompozita. U pogledu režima sinterovanja dobijenih prahova, kombinacija niskotemperaturnog konvencionalnog i SPS sinterovanja (1000 °C) je dala najbolje rezultate u smislu postizanja zadovoljavajuće gustine kompozita (>95 % teorijske gustine), održavanja željenog faznog sastava i homogene distribucije faza. Funkcionalna karakterizacija sinterovane keramike sa različitim masenim odnosom faza ($\text{BaTiO}_3:\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1, 2, 8$) potvrdila je očekivano dielektrično, feroelektrično i ferimagnetno ponašanje dobijenih kompozita.

Abstract

Composite and core-shell nanopowders with dielectric and magnetic phase have been synthesized in this work, as a suitable starting material for processing of composite ceramics for microelectronic application. The main goal of this doctoral dissertation was the determination of the link between synthesis conditions, particle morphology, processing conditions and microstructure of composite ceramics. Nanopowders have been synthesized by chemical synthesis methods in wet phase (sol-gel and coprecipitation) and gas phase (CVS), whereas the optimization of processing parameters was conducted with the goal to synthesize particles of desired structure and chemical composition. Studies were conducted on few modeling systems with ferrites as a magnetic and titanates as a dielectric phase: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Chemical wet synthesis has proven convenient because it offers composite particle morphology control not only by adjustment of synthesis parameters but also by phase functionalization which causes their mutual electrostatic attraction and formation of core-shell structure. However, due to the high degree of agglomeration present during the wet phase synthesis, formation of the shell with uniform thickness and avoidance of homogeneous nucleation has proven difficult. For the first time, composite ferrite and titanate-based nanopowder has been synthesized by means of Chemical Vapor Synthesis (CVS). It has been found that beside high potential of CVS method for the one-step synthesis of ultrafine titanate and ferrite-based nanopowders, this method offers relatively low control of composite particle morphology at high processing temperatures which are necessary for crystallization of both phases. Synthesized titanate and ferrite-based nanopowders ($\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) were processed into dense ceramics by high-temperature sintering, in order to find the link between particle morphology and composite microstructure, to optimize the sintering regime and conduct the functional characterization of obtained ceramics with different

phase mass ratio. The powders were sintered by conventional sintering in air, spark plasma sintering (SPS) or combination of these two methods. It was found that core-shell powders densify in ceramics with considerably higher density and homogeneity at the same processing temperature, than the composite powders with the same composition. Moreover, synthesis pH value and sintering temperature was found to be very important in terms of phase composition preservation of obtained composites. Regarding the sintering regime of obtained powders, combination of low-temperature conventional and SPS sintering (1000 °C) has given the best results in terms of achieving adequate composite density (>95 % theoretical density), phase preservation and homogeneous phase distribution. Functional characterization of sintered ceramics with different phase mass ratio ($\text{BaTiO}_3:\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 1, 2, 8$) confirmed the expected dielectric, ferroelectric and ferromagnetic behaviour of obtained composites.

POGLAVLJE 1

Uvod

U toku prošlog veka, nova naučna otkrića podstakla su proces koji se često naziva trećom industrijskom revolucijom: proces minijaturizacije inženjerskih sistema i uređaja. Još 1959. godine, u jednom od najcitiranijih klasičnih radova, dobitnik Nobelove nagrade Ričard Fejnman (*Richard Feynman*) izneo je svoju ideju o mogućnosti proizvodnje uređaja koji bi bili jednako inteligentni i efikasni kao biološki sistemi – na primer ćelije ili DNK [1]: „Tako, na kraju, kada naši kompjuteri postanu brži i brži i složeniji i složeniji, moraćemo da ih pravimo manje i manje. Ali postoji dosta prostora da se oni prave manjim. Ne vidim ništa u zakonima fizike što sprečava da delovi kompjutera budu napravljeni enormno manji nego što su danas“. Fejnman je skovao termin *minijaturizacija* koji se koristi u nauci i tehnologiji današnjice, i postavio kamen temeljac onoga što danas nazivamo *nanotehnologijom*. Ipak, koncept za koji se Fejnman zalagao nije odmah privukao pažnju naučnih i tehnoloških zajednica. Tehnološki razvoj ka minijaturizaciji zapravo je započeo izumom tranzistora od strane tri Nobelovca (*W. Shockley, J. Bardeen* i *W.H. Brattain*) 1947. godine. Ovaj krucijalan pronalazak doveo je do razvoja koncepta „integriranih kola“ 1955. god., i proizvodnje prvih primeraka istih tri godine kasnije u firmi Texas Instruments. Razvoj ovih događaja, kao i rastuća potražnja potrošača za manjim, bržim, inteligentnijim i multifunkcionalnim uređajima, doveli su do slavnog razvoja mikroelektronike u sledećih nekoliko decenija [2]. Sledeći veliki korak i doprinos minijaturizaciji načinili su naučnici Glajter, Sigel i Han (*H. Gleiter, R. W. Siegel, i H. Hahn*), koji su prvi, početkom osamdesetih godina prošlog veka, prepoznali i ukazali na konkretne prednosti i superiorne osobine koje nanostrukturni materijali (sa zrnima manjim od 100 nm) poseduju u poređenju sa do tada korišćenim konvencionalnim materijalima [3–5]. Od ovih otkrića do danas, nauka o materijalima i nanotehnologija su

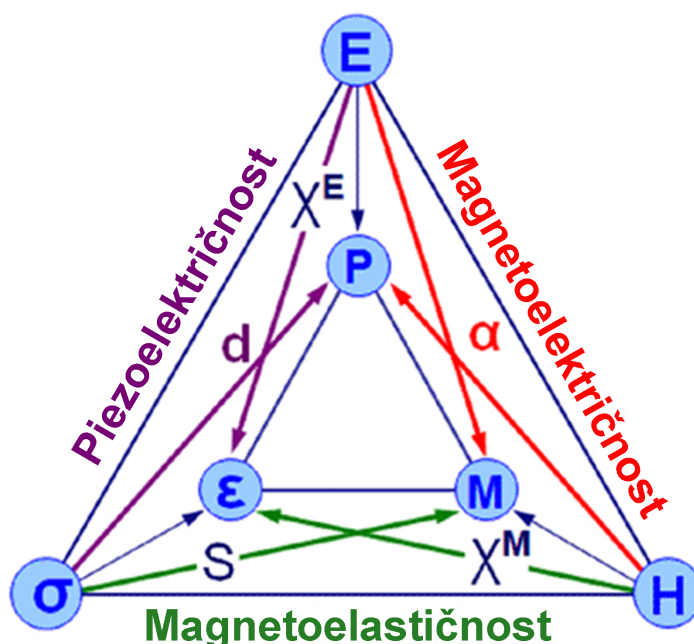
doživele ogroman napredak, a deo istraživanja u okviru ove teze uz veliku čast je urađen baš u timu profesora Hana koji je trenutno izvršni direktor Instituta za Nanotehnologiju Karlsruhe Instituta Tehnologije (*INT, Karlsruhe Institute of Technology*) u Nemačkoj, jednog od vodećih istraživačkih centara u oblasti nanostrukturnih materijala u Evropi.

Danas je čovečanstvo na pragu velikog broja izuzetnih tehnologija: pametnih softvera, većih robota, novih procesa (npr. trodimenzionalne štampe) i celog opsega internet baziranih servisa. Dalji razvoj ovakvih tehnologija podstiču sve sfere društva i nauke, uključujući medicinu, dijagnostiku, svemirsku i avio industriju, vojnu industriju i mnoge druge. Proces minijaturizacije uređaja je prešao na nanometarsku skalu i podrazumeva proizvodnju kompleksnih uređaja sa atomskom preciznošću i željenim osobinama. Dalja minijaturizacija elektronskih komponenti i poboljšanje njihovih performansi bez sumnje predstavlja ogroman izazov inženjerima i naučnicima, a jedan od najvažnijih uslova za napredak tehnologije svakako je razvoj novih, složenijih i funkcionalnijih materijala.

Materijal se generalno smatra *funkcionalnim* ako poseduje fizičku osobinu koja je korisna za konkretnu primenu. U poslednje vreme, ne samo da se vrše istraživanja u cilju pronalazjenja novih materijala željenih osobina, već se sve više teži proizvodnji tzv. *multifunkcionalnih* materijala, koji poseduju dve ili više željene osobine istovremeno. Ovakvi materijali obezbeđuju povećanje sposobnosti i efikasnosti sistema. Jedan od aktuelnih načina za postizanje multifunkcionalnosti materijala je kombinovanje dva (ili više) materijala različitih osobina u kompozitnu strukturu. Na ovaj način dobija se mogućnost „kreiranja“ multifunkcionalnog materijala sa unapred poznatim i željenim osobinama. Korak dalje je slučaj kada dobijena kompozitna struktura ne samo da poseduje karakteristike svojih gradivnih komponenti, već njihova konkretna kombinacija rezultira novom osobinom.

Jedan od najboljih konkretnih primera su materijali sa nelinearnim osobinama: *feroelektrici*, *feroelastici* i *feromagnetici*, čijom kombinacijom se može dobiti nova osobina, *piezoelektričnost*, *magnetoelektričnost* ili *magnetoelastičnost*, u zavisnosti od date kombinacije (slika 1.0.1). Ovakvi materijali se jednim imenom nazivaju *multiferoici*. Iako su i feroelektrici i feromagnetni materijali veoma često korišćeni u velikom broju elektronskih komponenti, magnetoelektrici su ti koji su u novije vreme u žiži naučne pažnje i za koje se smatra da će predstavljati prekretnicu moderne elektronike. Treba takođe pomenuti da iako mnogi jednofazni materijali imaju osobine multiferoika, baš **kompozitni multiferoici** (sa kombinacijom feroelektrika i feromagnetika) su ti od kojih se očekuju najbolji rezultati, imajući u vidu da se ni jedan od do sada poznatih jednofaznih multiferoika ne odlikuje zadovoljavajućim magnetoelektričnim ponašanjem na sobnoj temperaturi. Prestižni naučni časopis *Science* uvrstio je 2007. god. polje multiferoika u listu prioritarnih naučnih oblasti („Areas to Watch“ [6]). Nove mogućnosti i fascinantne primene očekuju se od multiferoika. Neke od potencijalnih primena uključuju električno-podesive mikrotalasne uređaje kao što su filteri, oscilatori i okretači faze (u kojima se fero- feri- ili antifero- magnetna rezonancija podešava električnim ume-

sto magnetnim putem). Najslikovitiji primer potencijala multiferoika je verovatno ideja proizvodnje memorijskih uređaja za skladištenje podataka sa velikom gustinom zapisa koja koristi magnetno i električno uređenje, a koja će imati mogućnost električnog čitanja/pisanja na magnetnim memorijskim uređajima i obrnuto. Neke od primena su već demonstrirane [7, 8], kao npr. naizmenični senzor magnetnog polja sa osetljivošću od čak 1 nT u oblasti od 1 do 1000 Hz napravljen od multiferoične slojevite kompozitne strukture Terfenol-D magnetostriktivnog sloja postavljenog između slojeva feroelektričnog olovo-titanat cirkonata [9].



Slika 1.0.1: Osobine koje se javljaju kao rezultat sprege u multiferoicima. σ –napon, ϵ –deformacija, H –jačina magnetnog polja, M –magnetizacija, E –jačina električnog polja, P –polarizacija [10]

Razne kombinacije feroelektričnih i feromagnetnih materijala su do danas ispitane u cilju pripreme multiferoičnog kompozita sa željenim osobinama. U poslednje vreme pažnju naučnika posebno privlače kompoziti na bazi titanata (BaTiO_3 , PbTiO_3) kao feroelektrične i ferita (ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_3O_4) kao feromagnetne faze, zbog odgovarajućih osobina individualnih faza na sobnoj temperaturi. Pored intenzivnog ispitivanja kompozita slojevite strukture, prah strukture jezgro–omotač sa jezgrom od jedne i omotačem od druge faze pokazao se kao posebno interesantno rešenje za dobijanje kompozitne keramike, budući da omogućava maksimalan kontakt između feroelektrične i feromagnetne faze u sinterovanoj keramici i time uslovljava visok magnetoelektrični efekat. Iz tog razloga u poslednjih nekoliko godina objavljen je veliki broj studija koje opisuju moguće načine sinteze čestica jezgro–omotač na bazi titanata i ferita [11–15]. Nekoliko studija se takođe bavilo procesiranjem takvih čestica u multiferoičnu kompozitnu keramiku [16–18]. Ipak, kao što je autor *Schileo* primetio u svom skorašnjem preglednom radu koji se bavi problematikom pripreme multiferoičnih kompozita od če-

stica jezgro–omotač [19], većina autora izveštava isključivo o sintezi takvih čestica, iako se magnetoelektrični kompoziti moraju pripremiti u formi guste keramike da bi mogli biti korišćeni u elektronskim komponentama. U svakom slučaju, oba procesa: priprema praha strukture jezgro–omotač, kao i njegova kasnija densifikacija, imaju veliki uticaj na magnetne, dielektrične i magnetoelektrične osobine dobijene keramike. Iako je sam proces pripreme praha jezgro–omotač često komplikovan, njegova uspešna densifikacija predstavlja dodatni izazov zbog aglomeracije, različite sinterabilnosti i termičkog širenja dve faze, međupovršinske difuzije, faznih reakcija i mnogih drugih prepreka koje se javljaju pri termičkom tretmanu polaznog praha.

Osnovni cilj ove doktorske disertacije bilo je razvijanje procesa sinteze nanoprahova na bazi titanata i ferita i dobijanja homogene guste keramike sa dielektričnom i magnetnom fazom. Akcenat je stavljen na prikazivanje svih problema koji se javljaju tokom procesa dobijanja kompozitne keramike, od sinteze praha do krajnjeg proizvoda, kao i pronalaženje mogućih rešenja. U prvom delu disertacije, pažnja je posvećena samoj sintezi čestica sa strukturom jezgro–omotač, te je na nekoliko modelnih sistema ispitivana mogućnost kontrole morfologije čestica sa feritnim jezgrom tj. feritnim omotačem. Čestice su sintetisane putem dve metode. Prva metoda, hemijska sinteza u tečnoj fazi, nudi mogućnost lakog podešavanja procesnih parametara i jednostavnu modifikaciju površine čestica, pa je iz tog razloga pogodna za optimizaciju morfologije čestica. Ipak, velika mana ove metode je neizbežna aglomeracija praha koja otežava njegovo kasnije sinterovanje, te komplikuje dobijanje homogene kompozitne keramike. Iz tog razloga ispitivana je i mogućnost sinteze čestica hemijskom metodom u gasnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Synthesis*–CVS) koja nudi mogućnost sinteze izuzetno finog, kristalnog, vrlo slabo aglomerisanog praha u jednom koraku. CVS je relativno nova i slabije ispitana metoda, i iako teorijski nudi mogućnost sinteze čestica jezgro–omotač, do danas ima svega nekoliko izveštaja u literaturi koje se bave tom problematikom, i nijedan izveštaj na temu kompozitnih čestica sa titanatom i feritnom fazom. U drugom delu disertacije, čestice na bazi titanata i ferita dobijene u tečnoj fazi procesirane su u gustu keramiku, metodom klasičnog sinterovanja u vazduhu i spark plazma sinterovanja (eng. *spark plasma sintering*, SPS). Vršena je optimizacija režima i metode sinterovanja u cilju dobijanja homogene guste kompozitne keramike bez neželjenih faza (fazne reakcije), sa akcentom na ispitivanju uticaja morfologije čestica jezgro–omotač na mikrostrukturu dobijenih kompozita. Konačno, vršena je funkcionalna karakterizacija dobijenih kompozita, tj. merenje njihovih magnetnih i električnih osobina u cilju potvrde potencijalne primene tako dobijenih kompozita u (mikro)elektronici.

Uzimajući u obzir da je problematika obuhvaćena ovom disertacijom vrlo široka, i obuhvata pitanja od sinteze praha do finalne karakterizacije sinterovanog kompozita, u cilju pojednostavljenja rada i lakšeg izvlačenja zaključaka eksperimenti su vršeni na nekoliko modelnih sistema. Kao dielektrični materijali izabrani su perovskitni stroncijum i barijum titanat (SrTiO_3 , BaTiO_3), zbog svojih dobrih elektrostriktivnih tj. feroelektričnih

nih osobina i amorfna silika (SiO_2) zbog jednostavne sinteze kojom je osigurana dobra reproduktivnost rezultata. Nikl ferit (NiFe_2O_4) i magnetit (Fe_3O_4), korišćeni su kao ferimagnetna faza, zbog odgovarajućeg magnetnog ponašanja i relativno niske električne provodljivosti.

U sledećem poglavlju data je teorija feroelektričnih, feromagnetnih i multiferoičnih materijala, uz pregled literature na temu pripreme multiferoičnih kompozita dobijenih od struktura jezgro–omotač i najvećih izazova sa kojima se ova oblast trenutno suočava. Treće poglavlje daje detaljan opis eksperimentalnih uslova, modelnih sistema i metoda koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji. U četvrtom poglavlju predstavljeni su i diskutovani rezultati dobijeni tokom izrade teze, a u petom poglavlju su ukratko sumirani zaključci disertacije.

POGLAVLJE 2

Teorijski deo

Značajno istraživanje i razumevanje feroelektričnih i (fero)magnetnih materijala prethodilo je otkriću magnetoelektričnih i multiferoičnih multifunkcionalnih materijala koji se sve intenzivnije ispituju i sve češće nalaze primenu u elektronici.

2.1 Feroelektrici

Kristal se smatra *feroelektričnim* kada ima dva ili više orijentaciona stanja u odsustvu električnog polja, i kada se može prebacivati iz jednog u drugo stanje posredstvom električnog polja. Ova orijentaciona stanja su identična po kristalnoj strukturi i razlikuju se samo u vektoru električne polarizacije u odsustvu električnog polja. U ovoj definiciji podrazumeva se činjenica da polarni karakter orijentacionog stanja predstavlja apsolutno stabilnu konfiguraciju u odsustvu polja [20]. Različiti faktori, kao što su savršenost kristalnog uređenja, električna provodljivost, temperatura i pritisak, utiču na reverzibilnost polarizacije u materijalu. U velikom broju feroelektričnih materijala, faza najveće simetrije ima nepolarni karakter i javlja se kao visokotemperaturna faza kristala. Snižavanjem temperature dolazi do orijentacije dipola, i na kritičnoj temperaturi koja se naziva Kirijeva temperatura (T_C) i specifična je za svaki feroelektrični materijal, ova tzv. *paraelektrična faza* prelazi u *feroelektričnu fazu*.

Feroelektrična fazna promena predstavlja specijalnu vrstu strukturnih faznih prelaza, označenu pojavom spontane polarizacije. Sa snižavanjem temperature i približavanjem Kirijevoj tački, fazna transformacija je najčešće praćena velikim promenama dielektričnog odgovora i dielektrične permitivnosti, ϵ , koja se u blizini T_C menja sa temperaturom prema Kiri-Vajsovom (*Curie-Weiss*) zakonu:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.1.1)$$

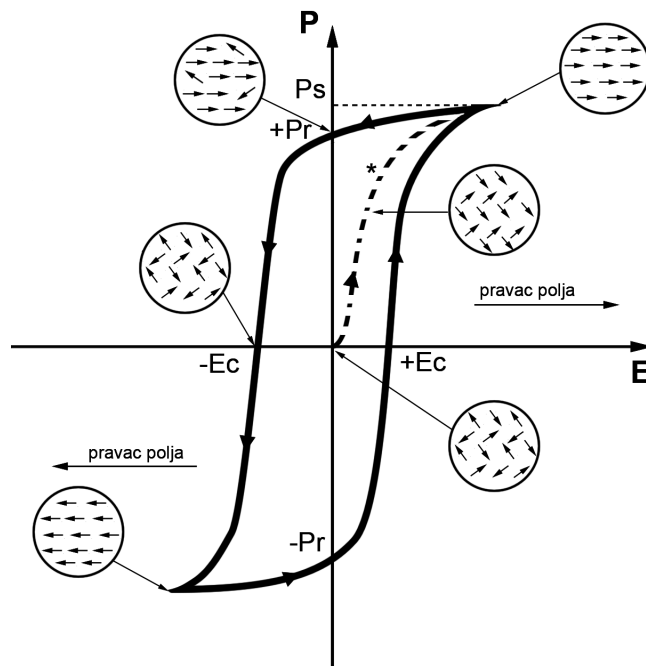
gde je C – Kirijeva konstanta a T_0 – Kiri-Vajsova temperatura, koja je jednaka Kirijevoj temperaturi u slučaju kontinualnog prelaza [20]. Ispod T_C , u odsustvu spoljašnjeg polja, postoji barem dva pravca u kojima se može razviti spontana polarizacija. Različite oblasti kristala polarizuju u ovim različitim pravcima, a takve oblasti kristala se nazivaju *domeni*. U odsustvu spoljašnjeg polja, u rezultujućoj domenskoj strukturi dolazi do skoro potpune kompenzacije polarizacije i rezultujući vektor polarizacije (koji se dobija sumiranjem vektora polarizacije pojedinačnih domena) je blizak nuli, iako pojedinačni domeni poseduju izvesnu vrednost polarizacionog vektora. Drugim rečima, neto polarizacija zavisi od razlike u zapremini suprotno orijentisanih domena. S druge strane, pri dejstvu spoljašnjeg polja dolazi do orijentacije domena u pravcu spoljašnjeg polja i pojave polarizacije u kristalu.

Feroelektrici su od teoretskog i tehničkog interesa zato što često imaju neobično visoke i neuobičajeno temperaturno–zavisne vrednosti dielektrične konstante (ε), brojne elektro-optičke efekte kao i piezoelektrični i piroelektrični efekat [21]. *Direktni piezoelektrični efekat* – pojava električne polarizacije (napona) u materijalu pod uticajem mehaničke sile i *obrnuti piezoelektrični efekat* – deformacija kristala pri izlaganju spoljnom električnom polju omogućuju upotrebu ovih materijala u sensorima, aktuatorima, transduktorima itd. Ipak, možda najvažnija karakteristika ovih materijala je nelinearna zavisnost polarizacije od električnog polja, koja pri određenoj jačini polja dostiže zasićenje. Takva zavisnost karakteriše se histerezisnom petljom, koja je prikazana na slici 2.1.1.

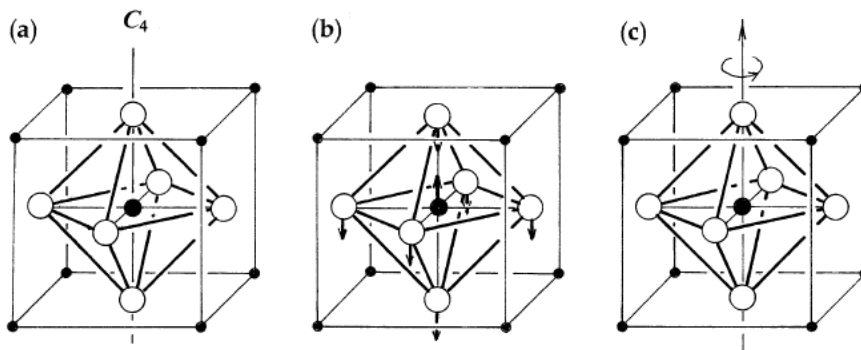
Feroelektrični kristali se mogu svrstati u grupu red–nered feroelektrika i displasivnih feroelektrika. Displasivni i red–nered karakter se najčešće povezuje sa dinamikom faznog prelaza. U red–nered feroelektrike se ubrajaju kristali sa vodoničnim vezama, u kojima su pomeraji protona povezani sa feroelektričnim osobinama, kao što su npr. kalijum dihidrogen fosfat (KH_2PO_4) i izomorfne soli [21]. Displasivni feroelektrični prelazi podrazumevaju konačne pomeraje atoma iz ravnotežnog položaja u kristalnoj rešetci, ili molekulsku rotaciju koja uzrokuje distorziju rešetke. U skladu sa tim, ovi pomeraji mogu biti linearni ili angularni, ali su uvek kolektivni i bez promene u sastavu materijala [22, 23]. Tipičan primer displasivnih faznih prelaza može se naći u perovskitima (slika 2.1.2).

2.1.1 Perovskitna grupa jedinjenja

Perovskitni kristali su veoma važna i verovatno najviše ispitivana grupa poznatih feroelektrika. Ova velika grupa materijala dobila je naziv po mineralu *perovskitu* – CaTiO_3 , koji je prvi put otkriven na planini Ural u Rusiji, i nazvan po Ruskom geologu, grofu *Lev Aleksevich von Perovski*. Fizičke osobine ove grupe materijala su veoma raznolike: u zavisnosti od sastava i katjonskog uređenja, oni mogu biti provodnici ili izolatori i



Slika 2.1.1: Feroelektrična histerezisna petlja: koordinatni početak–nulta polarizacija materijala zbog nasumične orijentacije dipola; *–kriva prvobitne polarizacije; P_s –saturaciona polarizacija; P_r –zaostala polarizacija, polarizacija u odsustvu električnog polja; E_c –koercitivno polje: jačina električnog polja suprotnog smera pri kojoj polarizacija dostiže nulu



Slika 2.1.2: Jedinična ćelija u perovskitnoj strukturi: a) normalna faza b) linearni jonski pomeraj duž C_4 ose u kristalu $BaTiO_3$ c) rotacija TiO_6^{2-} oktaedara oko C_4 ose u kristalu $SrTiO_3$ [22]

pokazivati više tipova strukturnog i magnetnog uređenja. Idealna perovskitna struktura je jednostavna kubna struktura (prostorna grupa simetrije $Pm3m$) koja sadrži tri različita elementa u jediničnoj ćeliji, generalne formule ABO_3 , pri čemu A predstavlja monovalentan ili divalentan katjon smešten u rogljevima kocke, B petovalentan ili četvorovalentan katjon smešten u središtu kocke, a anjon, uglavnom kiseonik, smešten je u centrima strana kocke (slika 2.1.3a). Perovskitna struktura se može takođe posmatrati kao set BO_6 oktaedara poslaganih po jednostavnom kubnom obrascu i povezanih

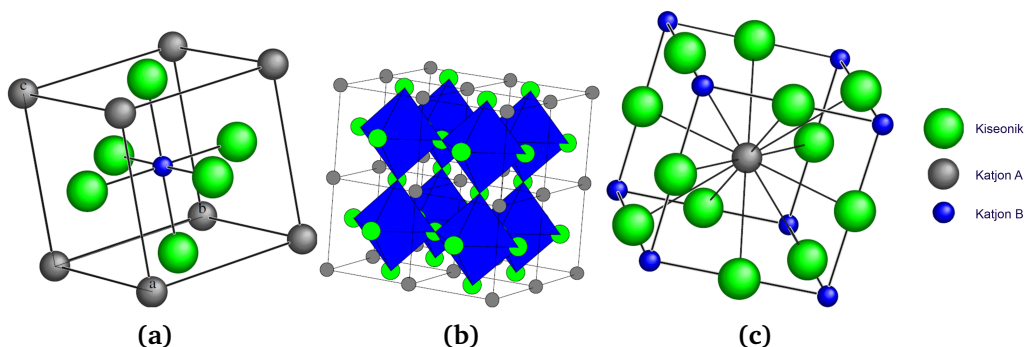
međusobno deljenim atomima kiseonika, pri čemu atomi A zauzimaju prostore između (slika 2.1.3b). U tom smislu, perovskitna struktura je potpuno određena veličinom kiseonikovih oktaedara koji sadrže B atom, dok A atomi moraju da popune prostore između oktaedara. Drugim rečima, sa gledišta geometrije, u slučaju idealne kubne ćelije, odnos između jonskih radijusa R_A , R_B i R_O je direktno povezan sa parametrom kristalne rešetke a :

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_O) = 2(R_B + R_O) \quad (2.1.2)$$

Odnos ova dva izraza za parametar kristalne rešetke se naziva *Goldšmitov faktor tolerancije* t , po naučniku (*Goldschmidt*) koji je ustanovio ovu veličinu kao faktor za ispitivanje stabilnosti perovskitne strukture, i stepena distorzije rešetke:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1.3)$$

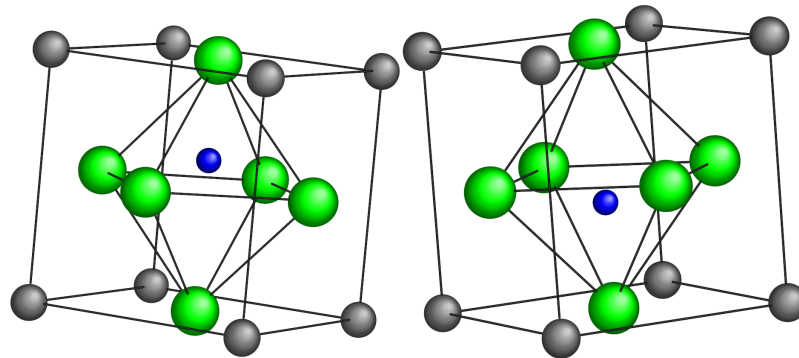
Goldšmit je pokazao da se perovskitna struktura formira kada je dati faktor tolerancije blizak jedinici ($t \approx 1$). Ako je $t > 1$, struktura je određena razmakom A–O jona i B atom je premali za kiseonikov oktaedar, pa će takva struktura razviti male polarne distorzije kao npr. u slučaju barijum titanata. U suprotnom, ako je $t < 1$, znači da je A atom mali u odnosu na prostor između kiseonikovih oktaedara, pa zato ne može efektivno da se veže sa svih 12 susednih atoma kiseonika. Ako je t samo neznatno manji od 1, favorizovane su rotacije i naginjanja kiseonikovih oktaedara (kao u slučaju SrTiO_3 i CaTiO_3); za manje t , favorizovane su veoma iskrivljene strukture sa samo 6 suseda oko atoma A, kao što je slučaj u LiNbO_3 . S druge strane, ako je vrednost t značajno različita od jedinice, perovskitne strukture su termodinamički nepovoljne u poređenju sa drugim poznatim strukturama tipa ABO_3 o kojima ovde neće biti reči [24]. Deformacije rešetke koje se javljaju u cilju smanjenja energije rešetke, značajno utiču na fizičke osobine perovskita, pa tako i na njihove dielektrične i feroelektrične osobine.



Slika 2.1.3: Kubna perovskitna struktura ABO_3 [25]

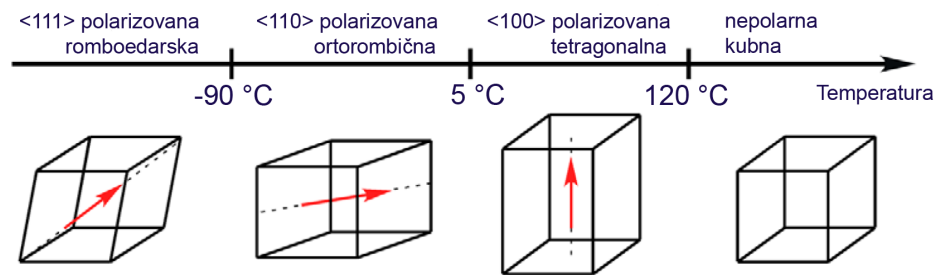
Barijum titanat (BaTiO_3) je prvi otkriveni feroelektrični perovskit [26, 27]. Otkriće barijum titanata bilo je izuzetno značajno, budući da se pre toga smatralo da samo kompleksni kristali sa vodoničnim vezama pokazuju osobinu feroelektričnosti, i prisu-

stvo vodonika se smatralo ključnim za ovaj fenomen [20]. Od jednake važnosti bila je i jednostavnost ove strukture, koja je fizičarima pružila mogućnost proučavanja osnove feroelektričnosti na veoma jednostavnoj simetričnoj kristalnoj strukturi. U BaTiO_3 , četvorovalentni Ti^{4+} joni zauzimaju B mesta perovskitne strukture, i okruženi su sa O^{2-} jonima u oktaedarskoj konfiguraciji (slike 2.1.3a i 2.1.3b). Veliki Ba^{2+} i O^{2-} joni formiraju površinski centriranu kubnu rešetku, sa Ti^{4+} jonima u oktaedarskim intersticijalnim mestima. Konstanta kristalne rešetke BaTiO_3 je $a = 0,401 \text{ nm}$ (neznatno iznad $T_C = 120^\circ\text{C}$), što znači da je razdaljina između centara Ti^{4+} i O^{2-} jona $0,2005 \text{ nm}$. Međutim, suma jonskih radijusa Ti^{4+} i O^{2-} jona je $R_{\text{Ti}^{4+}} + R_{\text{O}^{2-}} = 0,064 \text{ nm} + 0,132 \text{ nm} = 0,196 \text{ nm}$. Očigledno, razmak između Ti^{4+} i O^{2-} jona je veći od sume jonskih radijusa, tj. prostor oktaedarskih intersticija je veći od Ti^{4+} jona. Samim tim, ovaj jon može relativno slobodno da se kreće unutar kiseoničnog oktaedra uz pomoć vrlo male sile. Na visokim temperaturama ($T > T_C$), termička energija je dovoljna da omogući nasumično pomeranje Ti^{4+} jona iz jedne u drugu poziciju, pa nema fiksne asimetrije. Otvorena oktaedarska struktura dozvoljava jonu Ti^{4+} da razvije veliki dipolni momenat u primenjenom polju, ali nema spontane orijentacije dipola. U ovoj simetričnoj konfiguraciji ovaj materijal je paraelektrik, tj. ne karakteriše ga prisustvo dipolnog momenta u odsustvu polja. S druge strane, na temperaturama ispod T_C , struktura se menja iz kubne u tetragonalnu sa Ti^{4+} jonom van centra simetrije, što uslovljava postojanje dipolnog momenta (slika 2.1.4) [28].



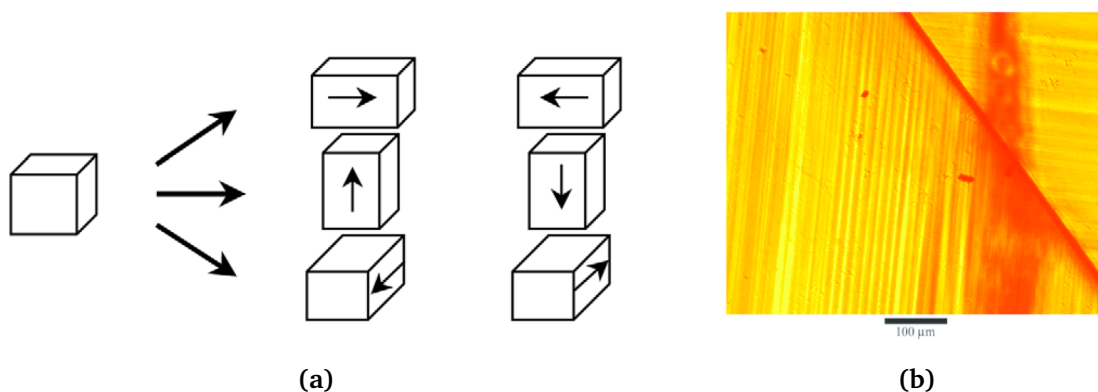
Slika 2.1.4: Tetragonalna feroelektrična distorzija perovskitne strukture koja prikazuje dva moguća polarizaciona stanja [25]

Strukturu barijum titanata karakteriše postojanje faznih prelaza (slika 2.1.5). Kao što je već rečeno, na temperaturama iznad 120°C , barijum titanat kristališe u nepolarnoj kubnoj strukturi i snižavanjem temperature dolazi do fazne transformacije u tetragonalnu strukturu. Ova struktura, spontano polarisana u $\langle 100 \rangle_c$ pravcu, stabilna je sve do temperature od 5°C , ispod koje dolazi do faznog prelaza u ortorombičnu strukturu polarizovanu u $\langle 110 \rangle_c$ pravcu. Sa daljim snižavanjem temperature, na -90°C ortorombična struktura prelazi u trigonalnu, polarizovanu u $\langle 111 \rangle_c$ pravcu. Kada se kristal izloži električnom polju, polarizacija i napon se menjaju [29].



Slika 2.1.5: Fazni prelazi barijum titanata [29]

Barijum titanat je elektrostriktivan i piezoelektričan materijal [30, 31]. Piezoelektričnost podrazumeva linearnu zavisnost deformacije od električnog polja a *elektrostrikcija* kvadratnu deformaciju koja se javlja kao odgovor na primenjeno električno polje. Mehanički odgovor na primenjeno električno polje ima dva doprinosa: svojstveni (eng. *intrinsic*), usled promena u polarizaciji na atomskoj skali (o kojoj je već bilo reči) i sporedan (eng. *extrinsic*) usled „prebacivanja“ domena. Da bi se razumeo sporedan doprinos, treba imati u vidu da transformacija na Kirijevoj temperaturi može da prevede nepolarnu kubnu u bilo koju od šest varijanti simetrije, kao što je prikazano na slici 2.1.6a. Drugim rečima, feroelektrični kristal može da postoji u šest ekvivalentnih formi na sobnoj temperaturi. Tipičan kristal sadrži mešavinu ovih varijanti sa domenima jedne varijante odvojenim od domena druge varijante pomoću domenskih zidova (slika 2.1.6b). Pošto svih šest varijanti ima jednaku energiju, moguće je „prebaciti“ jednu varijantu u drugu primenom električnog polja ili mehaničkog opterećenja, a taj proces može da izazove deformacije jednake tetragonalnoj distorziji ($c/a-1$ gde su c i a parametri rešetke) [29]. Velike deformacije mogu se postići povećanjem bilo unutrašnjeg bilo spoljašnjeg doprinosa, ili pak oba istovremeno. Feroelektričnost perovskita nastaje kao delikatan balans elektrostatičkih i međuatomskih sila i stoga je ekstremno osetljiva na sastav, defekte i primenjena opterećenja [29].



Slika 2.1.6: Šest tetragonalnih varijanti BaTiO_3 (a) Izgled domena u monokristalu BaTiO_3 vizuelizovan uz pomoć polarizovanog svetlosnog mikroskopa (b) [29]

Iako se ne odlikuje visokom piezoelektričnom konstantom, barijum titanat poseduje relativno visoku dielektričnu konstantu (uglavnom u opsegu od 10^2 do 10^4) i iz tog razloga je materijal koji se najčešće koristi za izradu višeslojnih keramičkih kondenzatora (eng. *multilayered ceramic capacitor*, *MLCC*). Tehnologija za proizvodnju ovakvih elektronskih komponenti je vrlo razvijena, i uključuje nanošenje nekoliko stotina nazmeničnih slojeva BaTiO_3 i elektroda na bazi nikla, čije debljine ne premašuju $1\ \mu\text{m}$ [32].

Stroncijum titanat (SrTiO_3) je verovatno najbolje poznat model ABO_3 perovskita. Zahvaljujući njegovim jedinstvenim osobinama i fenomenima razvijene su mnoge ideje i koncepti kondenzovane materije i fizike faznih transformacija. Stroncijum titanat na sobnoj temperaturi ima kubnu (paraelektričnu) perovskitnu strukturu (parametar rešetke na sobnoj temperaturi iznosi $a = 3.905\ \text{Å}$). On ne podleže faznoj transformaciji sve do temperature od $-168\ \text{°C}$ ($105\ \text{K}$) na kojoj se transformiše u nepolarnu tetragonalnu antiferodistorzivnu fazu [33–35]. Ova fazna transformacija je uzrokovana antifaznim nagnjanjem TiO_6 oktaedara oko jedne od osa jedinične ćelije, pri čemu se susedni TiO_6 oktaedri duž svih O_x , O_y i O_z osa iskošavaju u suprotnim smerovima. Strukturne promene pri ovoj faznoj transformaciji su intenzivno proučavane, i već relativno poznate. Ove promene se mogu okarakterisati odnosom parametara jedinične ćelije c/a (sa eksperimentalnom vrednošću 1.00056 [36]) u tetragonalnoj fazi i uglom rotacije TiO_6 oktaedara α ($=2.1^\circ$ [36]). Ova fazna transformacija, međutim, ima malo efekta na dielektrične osobine. Hlađenje na još niže temperature rezultuje jakim porastom dielektričnog odgovora koji prati Kiri-Vajsov zakon, što bi moglo biti povezano sa faznom transformacijom na oko $20\ \text{K}$. Međutim, zapravo ne dolazi do faznog prelaza u ovom opsegu temperatura; umesto toga, dielektrična konstanta dostiže zasićenje od $\sim 2 \cdot 10^4$, na temperaturi apsolutne nule [35]. Odsustvo feroelektričnog prelaza se objašnjava kvantnim fluktuacijama atoma oko njihovih centrosimetričnih kubnih pozicija (tj. formiranjem tzv. „kvantnog paraelektričnog“ stanja) [35, 37, 38]. Zbog ovih pojava, STO se naziva „početnim“ (eng. *incipient*) feroelektrikom. Blizina feroelektričnog stanja evidentna je iz eksperimenata koji su pokazali da je umeren uniaksijalni napon dovoljan da izazove feroelektričnost [39]. Ovo je uslovalo veliki broj ispitivanja stroncijum titanatnih tankih filmova sa malim epitaksijalnim deformacijama, koje mogu značajno da utiču na Kirijevu temperaturu, dielektričnu permitivnost itd. Centrosimetrični stroncijum titanat se ne odlikuje piezoelektričnim osobinama, ali ga visoka dielektrična konstanta i elektrostriktivni karakter čine pogodnim za niz primena u elektronici. Stroncijum titanat se često koristi kao supstrat za feroične i multiferoične materijale, zahvaljujući kompatibilnim parametrima rešetki, strukturi, i relativno niskoj hemijskoj aktivnosti [34].

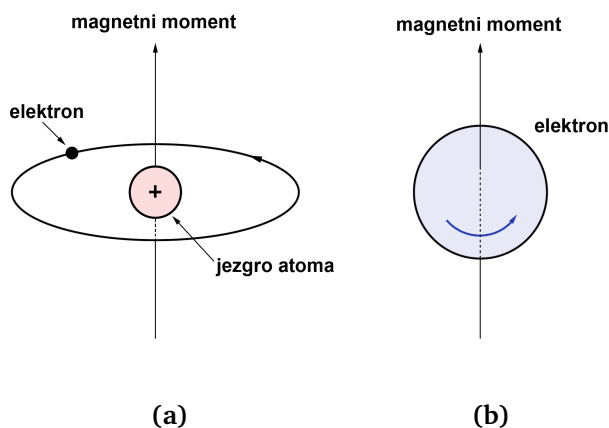
Iako se u elektronici najčešće koristi feroelektrična keramika na bazi olovo titanata i olovo cirkonata (PbTiO_3 – PbZrO_3) generalno poznata kao PZT, ova keramika sadrži oko 60% olova, koje je štetno za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Iz tog razloga, mnoge zemlje su donele zakone koji nalažu zabranu korišćenja ovog materijala tj. njegovu

zamenu bezolovnom keramikom [40], koji su podstakli upotrebu i ispitivanje drugih perovskitnih dielektrika, a među njima i barijum titanata, stroncijum titanata i njihovih mešavina ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$). Perovskitni oksidi lako formiraju čvrste rastvore, i često je moguće potpuno mešanje dva oksida od jedne komponente do druge, sa kojim dolazi i do promena feroelektričnih osobina ili temperature faznog prelaza ovih oksida [41, 42]. Tako, zamena barijumovog katjona u $BaTiO_3$ stroncijumom rezultira pomeranjem temperature fazne transformacije ka nižim vrednostima, i čak potpunim izostajanjem fazne transformacije sa približavanjem sastavu čistog $SrTiO_3$.

2.2 Fero- i feri- magnetici

Analogno feroelektricima, fero- i ferimagnetici se odlikuju spontanom magnetizacijom na sobnoj temperaturi, a ova osobina ih čini pogodnim za primenu u elektronici i veoma industrijski značajnim. Feromagnetici su dobili naziv od latinske reči za gvožđe (*ferrum*), koje je najtipičniji primer feromagnetnog materijala. Orijentacija magnetnih dipola fero- i ferimagnetika u magnetnom polju analogna je orijentaciji električnih dipola u električnom polju kod feroelektrika, koji su po ovoj analogiji i dobili naziv. Kod ovih materijala, makroskopska magnetizacija uzrokovana je magnetnim dipolnim momentima atoma i jona koji ga sačinjavaju. Svaki elektron u atomu poseduje magnetni moment koji predstavlja sumu orbitalnog i spinskog magnetnog momenta. Orbitalni magnetni moment potiče od orbitalnog kretanja elektrona oko atomskog jezgra—ovo kretanje se može shvatiti kao mala strujna petlja koja stvara vrlo slabo magnetno polje sa magnetnim momentom duž ose rotacije elektrona (slika 2.2.1a). Spinski magnetni moment potiče od kretanja elektrona oko svoje ose (slika 2.2.1b), i može imati samo dva smera. Pošto makroskopski magnetni moment sačinjava suma pojedinačnih magnetnih momenata atoma ili jona u kristalnoj rešetci, nekoliko faktora određuje vrednost spontane magnetizacije: (i) veličina atomskih magnetnih momenata i broj ovih jona po jedinici zapremine; (ii) temperatura magnetnog uređenja, Kirijeva temperatura; i (iii) obrazac po kom su magnetni momenti uređeni, npr. paralelno ili antiparalelno [43]. Za svaki individualni atom, orbitalni momenti nekih elektronskih parova se međusobno poništavaju; isto važi i za spinske magnetne momente. U materijalima koji su sačinjeni od atoma sa potpuno popunjenim elektronskim nivoima i podnivoima, dolazi do potpunog poništavanja orbitalnih i spinskih magnetnih momenata pa se takvi materijali ne mogu trajno namagnetisati. Za razliku od toga, *feromagnetni* materijali poseduju stalni magnetni moment u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, koji potiče od neponištenih spinskih magnetnih momenata, koji su posledica njihove elektronske strukture (tj. nesparenih elektrona). Doprinos orbitalnog magnetnog momenta je takođe prisutan, ali je veoma mali u odnosu na spinski magnetni moment. U ovakvim materijalima, spinski magnetni momenti susednih atoma se usmeravaju paralelno jedni drugima čak i u odsustvu spoljašnjeg polja, u velikim oblastima zapremine kristala koji se nazivaju do-

meni. *Ferimagnetni* materijali, koji se smatraju podgrupom feromagnetnih materijala¹, imaju slične makroskopske magnetne osobine, ali su kod njih spinski magnetni momenti susednih atoma i jona postavljeni antiparalelno ali zbog njihovog različitog intenziteta ne dolazi do njihovog potpunog poništavanja, te ovakvi materijali poseduju spontanu magnetizaciju. Ovo nepotpuno poništavanje magnetnih momenata događa se zbog prisustva različitih atoma u kristalnoj rešetci koji imaju i različiti magnetni moment, ili zbog prisustva različitih jona, na primer Fe^{3+} i Fe^{2+} koji imaju različiti spinski dipolni moment usled različitog elektronskog uređenja. Spontana magnetizacija nestaje iznad određene kritične temperature T_C (Kirijeve temperature), iznad koje ovi materijali postaju paramagnetni. Obe grupe materijala su sačinjene od magnetno zasićenih domena i iskazuju fenomen magnetnog zasićenja i histerezisa (slika 2.2.2). Pored toga, obe grupe materijala karakteriše pojava *magnetostrikcije*, to jest promene dimenzija i izduženja u pravcu magnetnog polja pri magnetizaciji, kao i obrnutog efekta, pojave magnetizacije u materijalu pri primeni mehaničke sile.

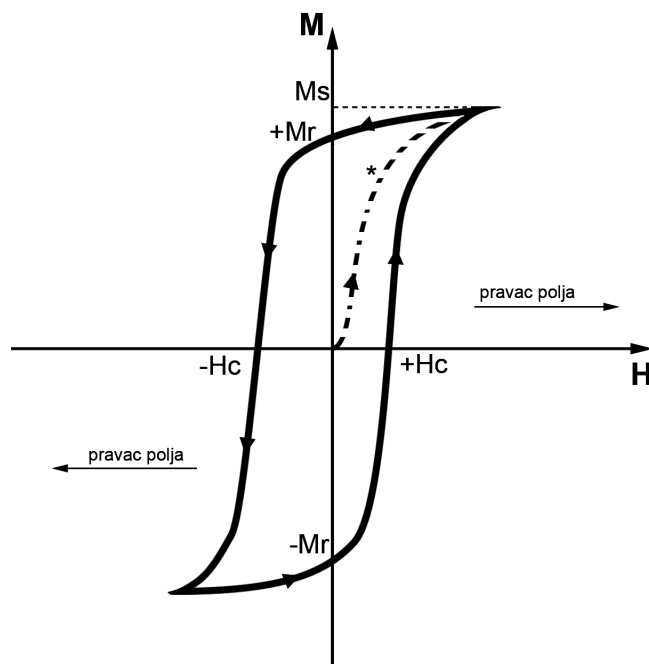


Slika 2.2.1: Prikaz (a) orbitalnog i (b) spinskog magnetnog momenta

2.2.1 Spinelni feriti

Spinelni feriti su grupa ferimagnetnih oksida, opšte formule MFe_2O_4 (pri čemu je M dvovalentni katjon, npr. Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}). Imenom feriti prvo su nazvani materijali koji su se sastojali od gvožđe oksida i nekih drugih oksida. Naučnik Nil (*Néel*) je na osnovu ovog naziva imenovao celu klasu ferimagnetnih materijala [44]. Kristalnu strukturu spinela su istovremeno zasebno razotkrili naučnici Brag (*Bragg*) i Nišikava (*Nishikawa*) 1915. godine [45]. Mineral spinel – MgAl_2O_4 je predstavnik ovakve strukture materijala, koja je po njemu i dobila ime. Spinel feritna struktura može se opisati formulom AB_2O_4 gde su A i B tetraedarska i oktaedarska katjonska mesta u rešetci (slika 2.2.3). Kiseonikovi anjoni su smešteni u površinski centriranoj kubnoj

¹U ovoj disertaciji će se pod pojmom *feromagnetni* podrazumevati i fero- i feri-magnetni materijali.

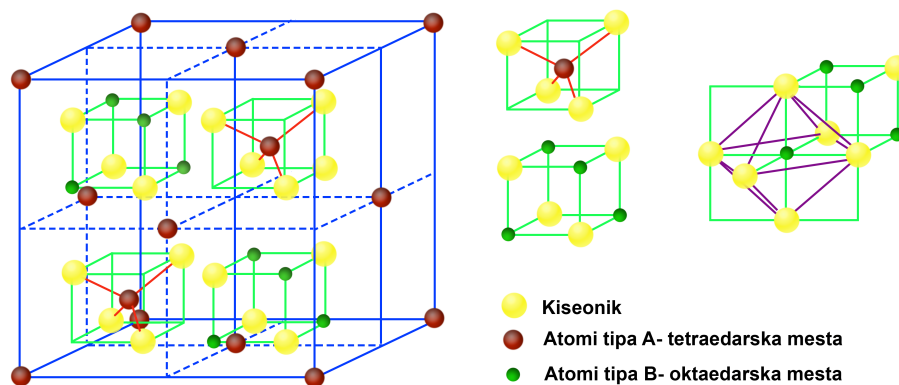


Slika 2.2.2: Histerezisna zavisnost magnetnog materijala, gde je H jačina magnetnog polja (Oe) a M magnetizacija materijala (emu/g)

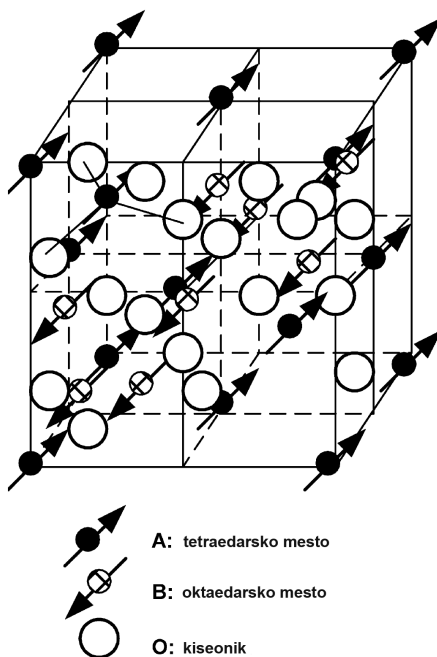
rešetci, sa M^{2+} i Fe^{3+} katjonima koji zauzimaju dve vrste kristalografskih mesta. Postoji 8 mesta u kojima su katjoni tetraedarski koordinisani kiseonikom (A mesta) i 16 mesta koja imaju oktaedarsku koordinaciju (B mesta). Kada su A mesta potpuno okupirana M^{2+} katjonima, a B mesta okupirana Fe^{3+} katjonima (kojih ima dvostruko više u MFe_2O_4), struktura se naziva *normalni spinel*. Strukturna formula ovakvih ferita je $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$. Ovakav raspored katjona ima cink ferit $Zn^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$. Međutim, ako su A mesta potpuno okupirana Fe^{3+} katjonima, a B mesta nasumično okupirana sa M^{2+} i Fe^{3+} katjonima, takva struktura se naziva *inverzni spinel*. Strukturna formula ovakvih ferita je $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. U zavisnosti od datog M^{2+} katjona, dolazi do razmeštanja M^{2+} i Fe^{3+} katjona u energetski najpovoljnije pozicije. U mnogim spinelima, katjonska distribucija poseduje srednji stepen inverzije, gde oba katjonska mesta sadrže deo M^{2+} i Fe^{3+} katjona, pa je strukturalna formula takvih ferita $M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+}[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$. Mangan ferit je predstavnik ovog tipa strukture, sa stepenom inverzije $\delta=0,2$ i formulom $Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Mn_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$. Kao posledica ovako složene strukture, parametri jedinične ćelije spinela su veliki, npr. za $CoFe_2O_4$ $a = 8.38 \text{ \AA}$.

Uzrok ferimagnetnog ponašanja i prisustva spontane magnetizacije leži baš u strukturi spinelnih ferita i prisustvu dve vrste katjona različitog magnetnog momenta (anioni kiseonika su magnetno neutralni). Magnetni momenti katjona na A mestima su međusobno postavljeni paralelno, kao i magnetni momenti katjona na B mestima. Međutim, magnetni momenti katjona na A mestima su postavljeni antiparalelno u odnosu na magnetne momente katjona na B mestima (slika 2.2.4), pa pošto postoji dva puta

više B mesta nego A mesta, formira se neto spinski magnetni moment, što uslovljava ferimagnetno uređenje kristala. Izbor metalnih katjona i njihove distribucije između A i B mesta određuje konačne magnetne osobine spinelnih ferita, koje je stoga moguće podešavati.



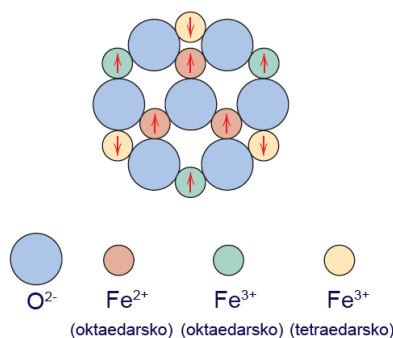
Slika 2.2.3: Kristalna rešetka spinelnih ferita



Slika 2.2.4: Šematski prikaz dela jedinične ćelije i ferimagnetnog uređenja spinel feritne strukture [46]

Magnetit (Fe_3O_4) je predstavnik feritne grupe materijala, i mineral koji se pojavljuje u prirodi (eng. *lodestone*). Ovaj mineral je bio poznat još u staroj Grčkoj, gde je (u oblasti Magnezija) prvi put uočena njegova sposobnost da privlači druge objekte. Tačnije, magnetit je prvi mineral kod kog su uočena magnetna svojstva i magnetizam, a otuda i poreklo ovih pojmova koji se i dan danas koriste. Magnetit ima inverznu spinelnu

strukturu, a njegova formula se može drugačije predstaviti kao $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$ što ukazuje na to a u njemu joni gvožđa postoje u formi +2 i +3 valentnog stanja, u odnosu 1:2. Joni Fe^{2+} i Fe^{3+} poseduju različiti spinski magnetni momenat, ali pošto su spinski magnetni momenti Fe^{3+} jona u oktaedarskim mestima postavljeni antiparalelno u odnosu na spinske magnetne momente istih jona u tetraedarskim mestima, oni se međusobno poništavaju, te ukupni magnetni moment magnetita potiče od spinskih magnetnih momenata Fe^{2+} jona u oktaedarskim pozicijama (slika 2.2.5). Magnetitne nanočestice i tanki filmovi se veoma često koriste u elektronici za proizvodnju magnetnih memorija ali i u širokom spektru biomedicinskih primena zbog svojih magnetnih osobina i biokompatibilnosti. Različite metode sinteze se koriste za pripremu magnetnih nanočestica, uključujući koprecipitaciju, mikroemulzione metode, lasersku pirolizu i hidrotermalnu sintezu [47–50].



Slika 2.2.5: Šematski prikaz konfiguracije spinskih magnetnih momenata Fe^{3+} i Fe^{2+} jona u Fe_3O_4 [51]

Nikl ferit (NiFe_2O_4) je jedan od najvažnijih spinelnih ferita koji ima veoma atraktivne osobine za primenu kao „meki“ magnetni materijal sa malim gubicima na visokim frekvencijama [52]. Nikl ferit kristališe u potpuno inverznoj spinelnoj strukturi, pri čemu su svi joni Ni^{2+} locirani u oktaedarskim mestima, a joni Fe^{3+} zauzimaju oktaedarska i tetraedarska mesta. Zbog odličnih osobina, ovaj materijal se intenzivno ispituje, i razvijen je veliki broj hemijskih metoda za njegovu sintezu: sol–gel [53], koprecipitacija [54, 55], hidrotermalna metoda [56–58], mehano-hemijska [59], mikroemulzijska metoda [60] i dr.

2.3 Multiferoici

Sa idejom stvaranja novih funkcionalnih materijala naučnici su još od šezdesetih godina prošlog veka pokušavali da spoje osobine (fero)magnetizma i feroelektričnosti u jedan sistem. Ovakvi materijali, koji sadrže različite „fero“ osobine, kasnije su nazvani *multiferoici* [61]. Termin multiferoik (engl. *multiferroic*) je prvi put upotrebljen od strane H. Šmida (*Hans Schmid*) 1994. godine, koji je na ovaj način definisao je-

dnofazni materijal koji istovremeno poseduje dve ili više osnovne fero osobine (feromagnetičnost, feroelektričnost i feroelastičnost) [62]. Iako je do danas značenje ovog termina prošireno, pa se njime označavaju materijali koji istovremeno ispoljavaju bilo koji vid uređenja magnetnih momenata, spontanu električnu polarizaciju (polarizaciju u odsustvu polja) i/ili feroelastičnost (histerezisnu zavisnost deformacije od napona), najčešće se pod ovim terminom podrazumeva materijal koji je istovremeno feroelektričan i feromagnetan. Ipak, koegzistencija dve „fero“ osobine nije jedini povod za veliko interesovanje naučnika. Veliki broj atraktivnih primena ovakvih materijala zasniva se na takozvanom *magnetoelektričnom efektu* (ME) koji je proizvod međusobne interakcije dve „fero“ osobine [63]. Magnetoelektrični efekat je pojava električne polarizacije P u materijalu pri primeni spoljašnjeg magnetnog polja H (tzv. direktni magnetoelektrični efekat):

$$\Delta P = \alpha \Delta H \quad (2.3.1)$$

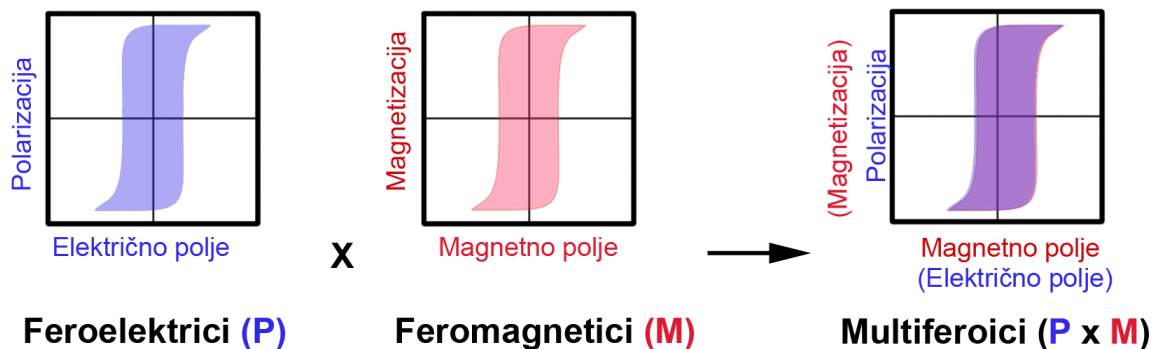
ili

$$\Delta E = \alpha_E \Delta H \quad (2.3.2)$$

gde E označava električno polje a α i α_E su ME i ME-naponski koeficijent, redom. Drugim rečima, u materijalima koji se odlikuju ME spregom, moguće je menjati električnu polarizaciju putem magnetnog polja, tj. proizvesti izlazni napon primenom magnetnog polja. Obrnuti ME efekat, tj. pojava magnetizacije M pri primeni električnog polja E se simultano javlja u materijalima:

$$\Delta M = \alpha \Delta E \quad (2.3.3)$$

Stoga, u idealnom slučaju, u multiferoičnom materijalu koji poseduje feroelektrično i feromagnetno uređenje i zadovoljavajuću magnetoelektričnu spregu, postoji histerezisna zavisnost polarizacije od magnetnog polja i magnetizacije od električnog polja (slika 2.3.1). Takva zavisnost je ono što multiferoičke čini izuzetno interesantnim za istraživanja, i pruža niz mogućnosti za njihovu primenu u elektronici, ne samo u memorijskim uređajima već i u oblasti senzora, filtera, transduktora, oscilatora itd.



Slika 2.3.1: Šematski prikaz kontrole polarizacije i magnetizacije u multiferoičima

Sve do skoro, istraživanje multiferoika nije bilo toliko zastupljeno i poznato. Veliki porast interesovanja za ovu problematiku koji je nastao u periodu od 2001. do 2003. god. smatra se posledicom tri faktora [61]: prvo– tehnologija, a posebno nanošenje i ispitivanje tankih oksidnih filmova je doživela ogroman razvoj u ovom periodu. Time je omogućena priprema kvalitetnih tankih filmova od feroelektričnih materijala i njihova upotreba u tom obliku, u npr. feroelektričnim memorijama; drugo, otkriveno je nekoliko novih multiferoičnih materijala spektakularnih osobina (npr. jaka feroelektrična polari-zacija u epitaksijalnom filmu BiFeO_3 [64] i vrlo jako magnetno i električno uzajamno dejstvo u ortorombičnim TbMnO_3 [65] i TbMn_2O_5 [66]); poslednjim faktorom smatra se sama motivacija, to jest spoznaja da bi upotreba ovakvih materijala otvorila vrata nizu novih tehničkih mogućnosti i interesantnih primena.

2.3.1 Jednofazni multiferoići

Iako prvi eksperimenti šezdesetih godina prošlog veka i prvi zapisi o ME efektu u Cr_2O_3 nisu ispunili očekivanja naučnika [67–69] (kao što to obično i biva), i iako je pronađeni ME bio znatno manji od očekivanog, ovi rezultati su podstakli sistematska ispitivanja materijala u kojima su višestruke fero osobine zasnovane na osnovama simetrije. Ovo je ubrzo rezultiralo otkrićima relativno velikog broja materijala sa osobinama multiferoika. Neki primeri uključuju perovskite BiFeO_3 (sa feroelektričnim i magnetnim kritičnim temperaturama² $T_C^e = 1123 \text{ K}$, $T_C^m = 643 \text{ K}$, redom) i BiMnO_3 ($T_C^e = 773 \text{ K}$, $T_C^m = 105 \text{ K}$, redom); heksagonalne manganite i ferite retkih zemnih metala (npr. TbMnO_3 , HoMn_2O_5 , LuFe_2O_4) i Fe_3O_4 (inverzni spinel, sa $T_C^e = 120 \text{ K}$, $T_C^m = 850 \text{ K}$), koji svi poseduju simultano magnetno i električno uređenje ispod respektivnih kritičnih temperatura. Drugi primeri multiferoika uključuju neokside kao što su BaNiF_4 ili spinele halkogenih elemenata, npr. ZnCr_2Se_4 . Međutim, velika osetljivost ovih kompleksnih materijala na naprezanje, stehiometriju, oksidaciono stanje i neuređenost, može da uzrokuje drastične promene njihovih magnetnih i električnih osobina na nanoskali. Pored toga, opseg jednofaznih materijala koji poseduju osobine multiferoika značajno je ograničen kristalnom simetrijom i drugim parametrima u smislu koegzistencije magnetizma i feroelektričnosti. Željeno visok ME spreg nije ni do danas pronađen u jednofaznim komponentama. S druge strane, čak i kada se odlikuju zadovoljavajuće visokim ME efektom, mnoge multiferoične komponente imaju vrlo nisku Kirijevu temperaturu (ispod sobne), što ih u velikom broju slučajeva čini neodgovarajućim za praktičnu primenu. Među poznatim materijalima, bizmut ferit (BiFeO_3) je jedinstven po Kirijevoj i Nilovoj³ temperaturi visoko iznad sobne, i iz tog razloga je najviše istraživani jednofazni multiferoični materijal poslednjih godina [63]. Ipak, BiFeO_3 je antiferomagnetan ili

²Kirijeva temperatura tj. temperatura iznad koje materijal gubi svoje feroelektrične (T_C^e) tj. feromagnetne osobine (T_C^m)

³Nilova (*Néel*) temperatura: materijal iznad koje antiferomagnetni materijal gubi svoje antiferomagnetne osobine i postaje paramagnetni

samo slabo feromagnetan. Sve u svemu, niske kritične temperature i/ili slab ME spreg jednofaznih komponenata sa osobinama multiferoika znatno otežavaju njihovu praktičnu primenu.

2.3.2 Kompozitni multiferoici

Iz navedenih razloga, u poslednje vreme sve veću pažnju naučnika privlače kompozitne strukture koje poseduju osobine multiferoika, tj. materijali koji se sastoje iz separiranih feroelektričnih i feromagnetnih faza. Ovakve strukture koje nazivamo *kompozitni multiferoici* su veoma interesantne jer se ni jedna od njihovih gradivnih faza ponaosob ne odlikuje ME efektom, ali njihova međusobna interakcija može da proizvede značajan ME efekat. ME efekat u kompozitnim materijalima je poznat kao tenzorska osobina proizvoda, prvi put predložena od strane Van Zuchtelena (*van Suchtelen*) 1972. god. [70]. Prema originalnoj definiciji, kompozitni ME efekat je rezultat proizvoda magnetostriktivnog efekta (magnetno/mehanički efekat) u magnetnoj fazi i piezoelektričnog efekta (mehaničko/električni efekat) u feroelektričnoj fazi [71]:

$$\text{Direktni ME efekat} = \frac{\text{magnetno}}{\text{mehanički}} \cdot \frac{\text{mehaničko}}{\text{električni}} \quad (2.3.4)$$

$$\text{Obrnuti ME efekat} = \frac{\text{električno}}{\text{mehanički}} \cdot \frac{\text{mehaničko}}{\text{magnetni}} \quad (2.3.5)$$

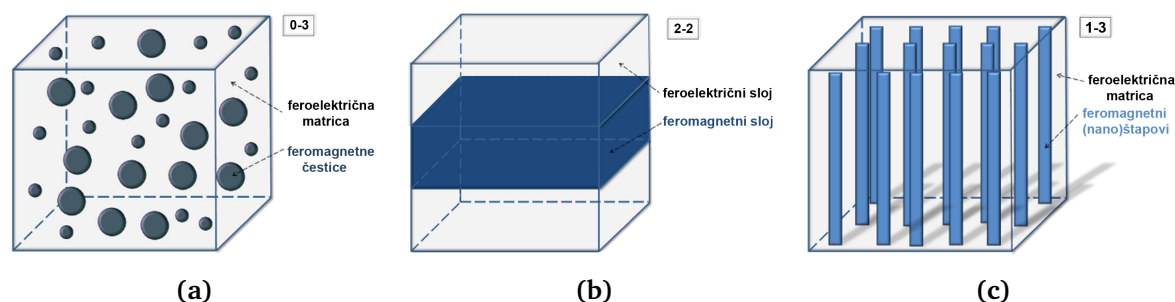
Drugim rečima, uzajamno dejstvo između dva parametra uređenja se odvija posredstvom napona, tj. magnetno polje izaziva distorziju magnetostriktivne faze, koja zatim izaziva distorziju piezoelektrične faze, u kojoj se time generiše električno polje. U pitanju je sprega električnog i magnetnog fenomena kroz elastičnu interakciju. Iz ovoga je jasno da je ME efekat u kompozitima veoma zavisano od njihove mikrostrukture i kontakta magnetno–piezoelektričnih dodirnih površina.

Prvi radovi na kompozitnim multiferoicima su započeti u Filipsovima laboratorijama (*Philips Research Laboratories*) sedamdesetih godina prošlog veka. Ova istraživanja su se bazirala na izučavanju dijagrama stanja petokomponentnog sistema Fe–Co–Ti–Ba–O u cilju dizajniranja dvofaznog kompozitnog keramičkog sistema feroelektričnog BaTiO₃ i magnetnog (CoFe₂O₄)_{1-x}(Co₂TiO₄)_x, [70, 72, 73] ili na jednostavnom visokotemperaturnom sinterovanju feroelektričnih i feromagnetnih prahova u cilju dobijanja kompozitne strukture [74]. Ovakve sisteme odlikovao je veći ME koeficijent sprega (eng. *ME coupling coefficient*) od istog u slučaju klasičnih jednodimenzionalnih multiferoika i kretao se u oblasti od 1–130 mV cm⁻¹ Oe⁻¹ ali je dati ME spreg u velikoj meri zavisio od tačnog sastava magnetne faze, veličine kristalita i uređenja zrna, što je uzrokovalo značajnu varijabilnost osobina [75]. Do danas je otkriveno da se u velikom broju ME kompozita javlja ovaj tip ME efekta „posredovanog deformacijom“, iznad sobne temperature. Ovakav kompozit ustvari može da se posmatra kao potpuno novi materijal sa

osobinama multiferoika. ME odgovor do sada istraženih kompozitnih multiferoika je i za nekoliko reda veličine viši od istog efekta poznatih jednofaznih multiferoika. Pored ovih prednosti, kompozitni multiferoici pružaju interesantne mogućnosti podešavanja njihovih osobina izborom najpogodnijih raspoloživih materijala čije su osobine unapred poznate za svaku pojedinačnu fazu, i podešavanjem masenog odnosa datih faza. Ipak, značajan magnetoelektrični efekat sprega zahteva feroelektričan materijal sa velikim piezoelektričnim koeficijentom, magnetni materijal sa velikom magnetostrikcijom i velikom otpornošću (da bi bio u stanju da izdrži primenjeno električno polje), dobrom hemijskom stabilnošću i jakim mehaničkim kontaktom između faza kompozita.

Iako je poreklo magnetoelektričnog sprega u multiferoičnim kompozitima relativno jednostavne prirode, pojedinačni doprinos određenih faktora koji utiču na intenzitet ME efekta se vrlo teško kvantifikuje. Kada se kompozit postavi u električno polje, obrnuti piezoelektrični efekat vodi ka stvaranju napona u magnetnoj fazi; međutim, kao što navode *Vaz* i sar. [75] veličina ovog efekta zavisi od velikog broja faktora: relativne količine feroelektrične faze, orijentacije feroelektrične polarizacije, prisustva ili odsustva feroelektričnih domenskih zidova, provodljivosti u kompozitu koja može da ograniči jačinu primenjenog električnog polja, kao i od promena feroelektričnih osobina na nanoskali. Dobru elastičnu spregu dve faze mogu da umanje deformacije zaostale u materijalu, granica zrna, dislokacije, šupljine i drugi mikrostrukturni defekti. Napon u feromagnetnoj fazi izaziva promene u magnetnoj anizotropiji putem magnetoelastičnih interakcija koje uzrokuju promene u magnetnom uređenju i samim tim menjaju ukupni magnetni momenat. I ovde se javljaju komplikacije usled kristalnih orijentacija magnetnih zrna koje uzrokuju nejednake promene u ukupnoj magnetnoj anizotropiji, zatim prisustva magnetnih domenskih zidova, zaostalih deformacija i redukovane magnetizacije. Iz navedenih razloga jasno je da predviđanje ponašanja pa čak i kompjutersko modelovanje ovakvih materijala može biti veoma složeno i teško. S druge strane, slučaj direktnog ME efekta, tj. postavljanje kompozita u magnetno polje, ne prati u potpunosti obrnut proces. U ovom slučaju, magnetno polje menja usmerenje magnetnih momenata, što putem magnetostrikcije izaziva napon u feroelektriku koji pak stvara površinsko naelektrisanje putem piezoelektričnog efekta. I u ovom slučaju efekat je umanjen pri velikim magnetnim poljima (iznad saturacionog polja), kada spinovi postanu usmereni u pravcu magnetnog polja i promene magnetne konfiguracije sa povećanjem magnetnog polja postanu zanemarljivo male. Dakle, magnetoelektrični efekat generalno varira linearno pri malim magnetnim poljima, pre nego što dostigne maksimum pri nekoj vrednosti magnetnog polja ispod saturacionog. Iz svega navedenog jasno je da teorijski veliki očekivani ME spreg u kompozitu može imati značajno manje eksperimentalne vrednosti, kao i da je često vrlo teško utvrditi koji je od navedenih faktora odgovoran za ovo umanjenje. Ipak, veliki naponi koji se u poslednje vreme ulažu u razvoj multiferoičnih kompozitnih struktura rezultirali su značajnim napretkom u oblasti pripreme i karakterizacije materijala ovog tipa.

U cilju postizanja zadovoljavajućeg ME efekta u kompozitnim multiferoicima, intenzivno se traga za novim rešenjima pripreme i povezivanja faza i ispituju se različiti kompozitni oblici i geometrije. Sam način kombinovanja faza u kompozitu od jednakog je značaja kao i izbor gradivnih faza. U ovakvim kompozitima, način povezivanja individualnih faza daje topološki opis strukture, koji ima važnu ulogu u određivanju krajnjih osobina materijala. U dvofaznim materijalima, generalno postoji deset različitih šema povezivanja na osnovu broja dimenzija u kojima je svaka pojedinačna faza neprekidna (eng. *self-connected*) [76]: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 i 3-3. Na primer, 2-2 kompozit ima obe faze neprekidno povezane duž dve dimenzije, kao u slučaju naizmeničnih filmova feroelektrične i feromagnetne faze, dok 3-0 kompozit predstavlja čestice ili vlakna jedne faze dispergovane u matrici druge faze i potpuno međusobno izolovane. Različite strukture se istražuju kako bi se postigao maksimalan ME efekat: čestični kompoziti, slojeviti kompoziti, višeslojni filmovi, nanovlakna ili nanoštapovi ugrađeni u feroelektričnu matricu i dr. (slika 2.3.2). Neki do sada pripremljeni ME kompoziti različitih šema povezivanja i njihovi ME koeficijenti (α) prikazani su u tabeli 2.3.1.



Slika 2.3.2: Šematski prikaz 0-3, 2-2 i 1-3 kompozitnih formi povezivanja u ME kompozitima [19]

Keramički kompozitni multiferoici

Kao što je rečeno, veliki broj feroelektričnih i feromagnetnih oksida moguće je izabrati za komponente ME keramičkih kompozita. Iako je očekivano da kompozitna keramika poseduje značajno viši ME efekat u odnosu na jednofazne multiferoike, u do sada pripremljenim keramičkim kompozitima izmerene vrednosti su čak oko 10 puta niže od očekivanih, i to uglavnom zbog problema koji se neizbežno javljaju tokom pripreme ovakvih kompozita. Neki od problema sa kojima se naučnici suočavaju su na primer atomska međupovršinska interdifuzija ili različite vrednosti termičkog širenja keramičkih faza tokom visokotemperaturnog procesiranja. Trenutno najviše istraživane kompozitne forme keramičkih kompozitnih multiferoika su čestični kompoziti i slojeviti kompoziti (slika 2.3.2a i 2.3.2b).

Čestični kompoziti se najčešće pripremaju standardnim keramičkim metodama zajedničkog sinterovanja mešavine oksidnih prahova na povišenoj temperaturi i pritisku. U tom smislu se ispituju različite metode sinterovanja (konvencionalno, mikrotalasno

Tabela 2.3.1: Neki ME kompoziti i njihovi ME koeficijenti.

ME kompozit ^[a]	ME koeficijent (mV cm ⁻¹ Oe ⁻¹) ^[b]	Ref.
Keramički kompoziti:		
(0-3) CFO/BTO	50 na f_r	[73]
(0-3) NZFO/PZT	155 na 1 kHz	[77]
(2-2) NCZF/PZT/NCZF	782 na 1 kHz	[78]
Kompoziti keramike i legura:		
(2-2) Terfenol-D/PMN-PT	$10,3 \times 10^3$ na 1 kHz	[79]
(2-2) Terfenol-D/PVDF	$1,43 \times 10^3$	[80]
(2-1) FeBSiC/PZT-vlakna	22×10^3 na 1 Hz i 750×10^3 na f_r	[81, 82]
(2-2) FeBSiC/PVDF	$21,46 \times 10^3$ na 20 Hz	[83]
(2-2) FeCoSiB/AlN	$3,1 \times 10^3$ na 1 Hz i 737×10^3 na f_r	[84]
Kompoziti na bazi polimera:		
(2-2) PZT u PVDF/Terfenol-D u PVDF	80 na 1 kHz i 3×10^3 na f_r	[85]
(1-3) Terfenol-D u epoksi/PZT	500 na 100 Hz i $18,2 \times 10^3$ na f_r	[86]
(0-3) CFO/P(VDF-TrFE)	40 na 5 kHz	[87]

^[a] CFO:CoFe₂O₄, NZFO:Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄, NCZF: Ni_{0,6}Cu_{0,2}Zn_{0,2}Fe₂O₄, Terfenol-D: Tb_xD_{1-x}Fe₂, PMN-PT: Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃, PVDF: poliviniliden fluorid, P(VDF-TrFE): Poli(viniliden fluorid-trifluoretilen).

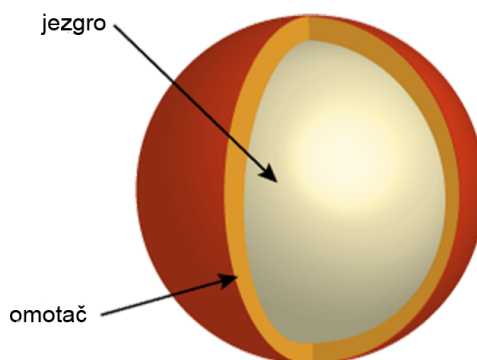
^[b] f_r :elektrohemijska rezonantna frekvencija.

[88], spark-plazma [89]), ali i optimizuju sami režimi sinterovanja određene metode. Ovaj proces nudi mogućnost kontrole velikog broja parametara, kojima se utiče na osobine dobijenih kompozita. U tom smislu moguće je kontrolisati veličinu zrna, stepen kristaličnosti polaznih prahova, proceduru oblikovanja, temperaturu i atmosferu sinterovanja, pritisak kiseonika, a i kombinovati i uvoditi naknadne termičke tretmane. Uzimajući u obzir veliki broj parametara procesa i težak način procene njihovih pojedinačnih doprinosa u magnetoelektričnom ponašanju, jasno je zašto su izmerene veličine u dosadašnjim studijama veoma raznolike.

Magnetni materijali koji se najčešće ispituju kao magnetna faza u ovakvim kompozitima su spinelni feriti i to CoFe₂O₄ i NiFe₂O₄, često delimično supstituisani jonima Cu, Zn i Cr u cilju povećanja njihove električne otpornosti. Kao feroelektrična faza najčešće se koriste perovskitni titanati uključujući BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, PbTiO₃ i Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO₃-PbTiO₃. Ove dve grupe materijala su pogodne zbog svojih feroelektričnih i ferimagnetnih osobina na sobnoj temperaturi, ali i zbog dobre termičke, hemijske i strukturne stabilnosti. Kod ovakvih čestičnih kompozita, poželjna kombinacija magnetnih i piezoelektričnih faza je takva da su feritne čestice dispergovane u titanatnoj matrici, pošto su feriti provodni ili poluprovodni pa povećavaju provodljivost kompozita i u obrnutoj kombinaciji mogu da prouzrokuju „curenje“ struje (eng. *leakage*).

Vrlo često se za dobijanje čestičnih multiferoičnih kompozita koriste čestice strukture **jezgro-omotač** (eng. *core-shell*) (slika 2.3.3) u kojima je jezgro sačinjeno od jedne (feroelektrične/feromagnetne) a omotač od druge faze. Generalno, strukture jezgro-

omotač omogućavaju velike i dobro definisane dodirne površine koje igraju značajnu ulogu u ME efektu posredovanom deformacijom. Takva povezanost faza u nanoprahovima jezgro–omotač rezultira superiornim dielektričnim i magnetoelektričnim osobinama [12, 16, 90]. Ovakve strukture predstavljaju idealan model za proučavanje ME uzajamnog dejstva faza i mogućih upotreba multiferoika na nanoskali. Još značajnije, imajući u vidu da je dobar međupovršinski kontakt faza esencijalan za postizanje korisnog ME efekta, ovakve strukture predstavljaju idealni polazni materijal za dobijanje multiferoične kompozitne keramike. U ovakvim strukturama feromagnetna faza najčešće predstavlja jezgro koje je obloženo feroelektričnim omotačem. Ovakav dizajn, koji se naziva „direktan“, omogućuje izolaciju provodnih čestica i stvaranje dielektrične keramike. Ipak, često se ispituje i „obrnuti“ koncept sa feroelektričnim jezgrom, u kom se krajnje dielektrične osobine keramike mogu podešavati masenim odnosom faza ili odgovarajućim dodatnim uređenjem [19].



Slika 2.3.3: Šematski prikaz strukture tipa jezgro–omotač

Neke od do sada pripremljenih i ispitivanih multiferoičnih nanostrukture tipa jezgro–omotač su: $\text{BaTiO}_3\text{--}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ [11], $\text{BaTiO}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ [12], $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ [13, 14] $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--PbTiO}_3$ [91], $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [92]. Pored veoma složene sinteze, procesiranje čestica jezgro–omotač u gustu kompozitnu keramiku predstavlja dodatnu problematiku. Ipak, skorašnji izvodi literature najčešće se bave procesom sinteze struktura jezgro–omotač sa jedne strane, i funkcionalnom karakterizacijom gotove multiferoične kompozitne keramike sa druge strane. Pored toga, usled komplikovane sinteze čestica strukture jezgro–omotač, funkcionalna karakterizacija multiferoičnih kompozita na bazi ferita i titanata još uvek se najčešće vrši na kompozitima dobijenim jednostavnim mešanjem čestica dve faze i njihovim zajedničkim sinterovanjem [93–97], a akcenat u takvim radovima je retko na uticaju mikrostrukture keramike na date magnetne i dielektrične osobine. Neki naučni radovi ipak izveštavaju o problematici samog procesiranja čestica jezgro–omotač u gustu kompozitnu multiferoičnu keramiku [16, 18, 90, 98], ali je pitanje uticaja morfologije čestica na mikrostrukturu kompozita često zanemareno, iako od njega direktno zavise krajnje magnetne, dielektrične i magnetoelektrične osobine kompozita.

2.4 Sinteza čestica jezgro–omotač i priprema multiferoičnih čestičnih kompozita

Metode sinteze čestica jezgro–omotač i procesi dobijanja kompozitne keramike se intenzivno ispituju, a veliki broj problema pri dobijanju guste kompozitne multiferoične keramike od ovakvih struktura još uvek treba da se reši, uključujući postizanje dobre veze između komponenata i dovoljne finalne gustine, uz izbegavanje mogućih faznih reakcija ili površinske difuzije dve keramičke faze.

2.4.1 Sinteza kompozitnih čestica u tečnoj fazi

Iako postoji veliki broj metoda kojima je moguće sintetisati čestice strukture jezgro–omotač [99], multiferoične čestice ovog tipa se uglavnom sintetišu metodama hemijske sinteze iz tečne faze. Neke od korišćenih metoda sinteze su koprecipitacija [18, 100], sol–gel [100], sonohemijske metode [12, 101] i hidrotermalna sinteza [98, 102]. Kompozitne čestice sa feritnom i titanatnom fazom se najčešće sintetišu kombinacijom datih hemijskih metoda sinteze, a najčešće se koristi kombinacija metoda sol–gel i koprecipitacije. U najčešćem broju slučajeva feritna jezgra se sintetišu metodom koprecipitacije (iz hlorida ili nitrata odgovarajućih metala) u baznim uslovima, a potom se vrši nanošenje perovskitnog omotača bilo dispergovanjem feritnih čestica u sol sa metal-organskim prekursorima (npr. Ba-acetat i Ti-butoksid) ili hidrotermalnim tretmanom (upotrebom karbonata i hidroksida). U cilju dobijanja kompozitne keramike, dobijeni gel se suši i sinteruje na različitim temperaturama, od oko 700 do 1300 °C. Pregled metoda sinteze, prekursora i termičkog tretmana predloženih u skorašnjim istraživanjima dat je u tabeli 2.4.1. Najveći nedostaci procesa u tečnoj fazi su formiranje agregata magnetnih čestica i relativno visoki dielektrični gubici [19]. Autori *Coral-Flores* i sar. [18] su 2006. god. prvi predstavili moguć način sinteze čestica jezgro–omotač CoFe_2O_4 – BaTiO_3 . Oni su sintetisali feritne čestice putem koprecipitacije Co i Fe hlorida u NaOH rastvoru, a zatim ih dodali u gel formiran mešanjem $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sirćetne kiseline i titanijum butoksida. Iako u ovom slučaju nije postignuta struktura jezgro–omotač, autori su zabeležili ME koeficijent (α_{33}) od $1,48 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ u uzorku sa jednakim udelom obe faze, i piezoelektrični koeficijent (d_{33}) od 18 pC N^{-1} tj. čak četiri puta veći od d_{33} izmerenog u keramici istog sastava dobijenoj konvencionalnim mehaničkim mlevenjem. *Duong* i sar. [82] su sličnom procedurom pripremili kompozite istog sastava. Oni su sinterovali dobijene čestice na 1250 °C u trajanju od 12h, i u dobijenim kompozitima izmerili longitudinalni ME koeficijent od $3,4 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ na 2,2 kOe, iako nisu potvrdili postojanje strukture jezgro–omotač u sintetisanim česticama putem elektronskog mikroskopa. Izmerene vrednosti ME koeficijenta su znatno manje od očekivanih, ali ipak veće od istih u kompozitu dobijenom konvencionalnim mešanjem faza. Kasnije su *Coral-Flores* i sar. [100] uspešno sintetisali čestice jezgro–omotač, modifikovanim procesom sinteze, koji

je podrazumevao prevođenje feritnih jezgara u ferrofluid putem njihovog oblaganja oleinskom kiselinom, i naknadno nanošenje omotača iz sola koji se sastojao od barijum acetata, titanijum n-butoksida, stearinske kiseline i glacijalne sirćetne kiseline, i agenta geliranja 2-metoksietanola. Ipak, autori nisu merili ME koeficijent ovako dobijenih kompozita.

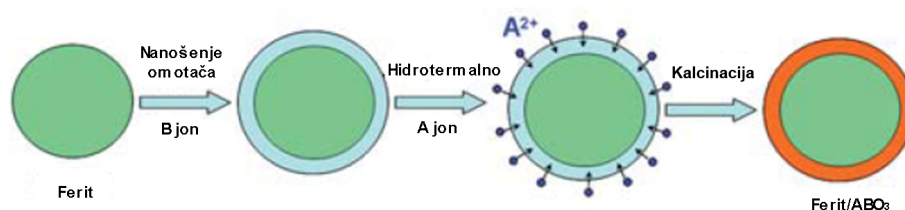
Tabela 2.4.1: Pregled korišćenih metoda sinteze kompozitnih čestica na bazi titanata i ferita.

Sistem, vrsta kompozita ^[a]	Metod	Reagensi	T i vreme sinterovanja	Ref.
BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄ , č	sol-gel	Ba, Co i Fe nitrati, Ti(OBu) ₄	1180 °C, 2 h	[103]
CoFe ₂ O ₄ -BaTiO ₃ , j-o	kopr./ sol-gel	Co i Fe nitrati, Ba(OH) ₂ , Ti(OBu) ₄	1250 °C, 12 h	[17, 104]
CoFe ₂ O ₄ -BaTiO ₃ , j-o	kopr./ sol-gel	Co i Fe hloridi, Ba(OH) ₂ , Ti(OBu) ₄	1250 °C, 12 h	[18]
Pb(Zr,Ti)O ₃ -NiFe ₂ O ₄ , j-o	SSR/sol-gel	PZT, Ni(acac) ₂ , Fe(CO) ₅	950 °C, 5 h	[105]
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ -BaTiO ₃ , j-o	sol-gel	Peroksotitanium (IV) sol., BaCO ₃ , NZFO čestice	1150 °C, 1 h	[16]
NiFe ₂ O ₄ -Pb _{0.988} (Zr _{0.52} Ti _{0.48}) _{0.976} Nb _{0.024} O ₃	SSR/sol-gel	PbO, ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ , Ni i Fe nitrati, LK	1200 °C, 1 h	[106]
CoFe ₂ O ₄ -BaTiO ₃ , j-o	sol-gel	CoFe ₂ O ₄ , Ba(OAc) ₂ , Ti(i-PrO) ₄	1200 °C, 5 h	[13]
NiFe ₂ O ₄ -BaTiO ₃ , j-o	kopr./ sol-gel	Ni, Fe i Ba nitrati, TiCl ₄	1100 °C, 6 h	[98]

[a] č – čestični kompozit; j-o – kompozit jezgro-omotač;

Jedna od inovativnih metoda sinteze koju su razvili Liu i saradnici [91] sastoji se iz dvostepenog procesa (slika 2.4.1). U prvom stepenu se na feritna jezgra (Fe₃O₄ ili CoFe₂O₄) koja su formirana u autoklavu iz metalnih hlorida na 200 °C, nanosi gusti homogeni omotač hidroksida perovskitnog jona B-mesta (tj. titanijum hidroksida, na primer korišćenjem Ti(SO₄)₂ u dejonizovanoj vodi i mešanjem na sobnoj temperaturi 12 h). U drugom stepenu se putem hidrotermalnog tretmana u baznoj sredini perovskitni joni sa A-mesta inkorporiraju *in situ* u amorfni omotač (iz hidroksida ili nitrata ovog jona, npr. Pb(NO₃)₂). Ovako sintetisane čestice se kasnije termički tretiraju, čime se konačno postiže željena perovskitna struktura ABO₃. Autori su demonstrirali sintezu različitih sistema ovim putem, uključujući Fe₃O₄-PbTiO₃, γ-Fe₂O₃-PbTiO₃, γ-Fe₂O₃-Pb(Zr,Ti)O₃, CoFe₂O₄-BaTiO₃, CoFe₂O₄-PbTiO₃ i CoFe₂O₄-Pb(Zr,Ti)O₃.

Iako je do danas razvijen veliki broj procedura sinteze čestica jezgro-omotač, mnoge od ovih metoda su veoma komplikovane i zapravo je vrlo teško pripremiti kompozitne čestice sa dobrim kontaktom između faza putem hemijske sinteze u tečnoj fazi [63]. Poteškoće koje se javljaju su najčešće povezane sa teškom kontrolom debljine omotača (a time i masenog odnosa faza) i velikim stepenom aglomeracije. Iz tog razloga, i dalje se traga za drugim načinima sinteze ovakvih struktura.



Slika 2.4.1: Šematski prikaz procedure sinteze čestica jezgro–omotač sa feritnim jezgrom i perovskitnim omotačem [91]

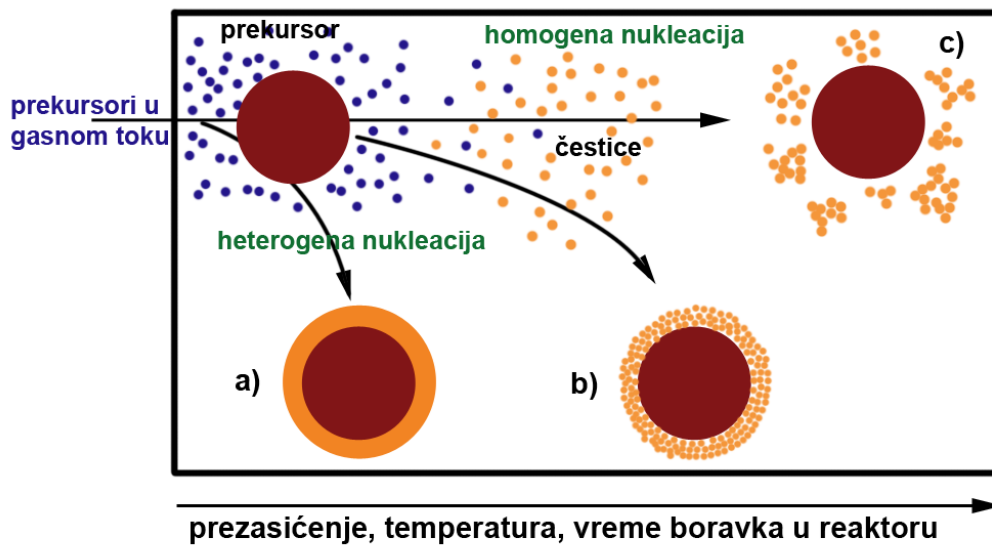
2.4.2 Sinteza kompozitnih čestica u gasnoj fazi

Iako su metode sinteze čestica u gasnoj fazi generalno manje zastupljene u inženjerstvu materijala od metoda sinteze u tečnoj fazi, predviđa se da će ove metode dovesti do razvoja novih materijala koji do sada nisu sintetisani drugim tehnikama, čime će se stvoriti nova rešenja za proizvodnju dopiranih, mešanih ili čestica strukture jezgro–omotač [107].

Metode sinteze u gasnoj fazi koje omogućuju sintezu čestica jezgro–omotač se uglavnom zasnivaju na reakciji/dekompoziciji protočnih gasova ili isparljivih prekursora. Mnoge od ovih metoda pružaju dobru kontrolu sastava i morfologije, dobru adheziju omotača i kompletnu pokrivenost površine jezgra [99]. Metode sinteze u gasnoj fazi još uvek su relativno neistražena oblast u smislu sinteze čestica sa primenom u multiferoičnim kompozitima. U skorije vreme izveštavano je o pokušaju sinteze kompozitnih čestica tipa jezgro–omotač sa feritnim jezgrom i omotačem od barijum titanata ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$), putem ultrazvučne sprej pirolize [108], što predstavlja korak u tom pravcu, iako ova metoda ne može jednoznačno da se svrsta u metode sinteze u gasnoj fazi. Ipak, baš zbog navedenih osobina, metode sinteze u gasnoj fazi imaju veliki potencijal za sintezu kompozitnih multiferoičnih čestica. U prilog tome ide i činjenica da se čestice sintetisane u gasnoj fazi odlikuju znatno manjim površinskim zaprljanjem u odnosu na čestice sintetisane u tečnoj fazi, što ih čini veoma sinterabilnim te omogućava sinterovanje na nižim temperaturama.

Podešavanjem uslova u reaktoru (temperatura, prezasićenje prekursora i vreme boravka) moguće je uticati na morfologiju kompozitnih čestica prilikom sinteze u gasnoj fazi: pri dovoljno visokoj temperaturi i prezasićenju, dolazi do homogene nukleacije čestica omotača koje se mogu „zakačiti“ za čestice jezgra ili formirati nanočestičnu mešavinu; pri nižim temperaturama i prezasićenju pak omotač nastaje heterogenom nukleacijom, tj. hemijskom depozicijom iz gasne faze (eng. *Chemical vapour deposition*, CVD) [99] (slika 2.4.2).

Hemijska sinteza u gasnoj fazi (eng. *Chemical vapour synthesis*, CVS) je relativno nova metoda nanočestične sinteze koja je nastala iz hemijske depozicije u gasnoj fazi, veoma poznate metode za nanošenje tankih filmova [109]. U CVS metodi, podešavanjem odgovarajućih parametara kao što su procesna temperatura i parcijalni priti-

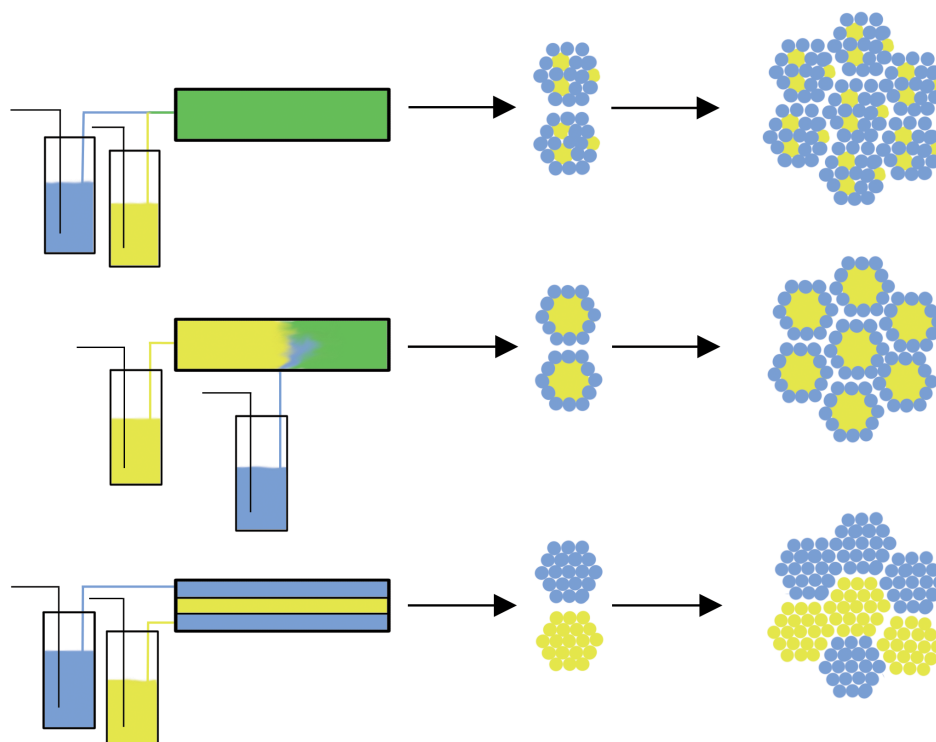


Slika 2.4.2: Različiti mehanizmi formiranja omotača u gasnoj fazi, u zavisnosti od uslova u reaktoru: (a) hemijska depozicija, (b) vezivanje već formiranih čestica, (c) stvaranje separatih čestičnih agregata

sak prekursora favorizuje se nukleacija čestica umesto formiranja filmova [110] (slike 2.4.2b i 2.4.2c). Ova metoda nudi mogućnost precizne kontrole osobina sintetisanih čestica kao što su njihova veličina, stepen aglomeracije ili stepen kristaličnosti [107, 111]. CVS proces je veoma fleksibilan zbog svoje modularne konstrukcije, pa je određenim podešavanjima CVS uređaja moguća sinteza dopiranih nanočestica, mešavine nanočestica ili nanočestica jezgro–omotač (slika 2.4.3). Ipak, do danas su objavljeni rezultati svega nekoliko istraživanja koji se bave sintezom ovakvih složenih čestičnih sistema. *Srdić* i sar. [112] sintetisali su nanokristalnu cirkoniju površinski dopiranu aluminom, uz pomoć CVS uređaja sa dva reaktora sa toplim zidovima. Sličan metod je korišćen za sintezu alumina nanočestica obloženih polimernim omotačem [113]. Nedavno su *Weis* i sar. [114] objavili rezultate sinteze čestica $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MoO}_x$ strukture jezgro–omotač kombinovanim CVS/CVD procesom. Stoga, budući da ova metoda nudi i mogućnost sinteze kompleksnih perovskitnih oksida i spinelnih ferita (SrTiO_3 , SrZrO_3 [115], YCrO_3 [116], ZnFe_2O_4 [117]), ona predstavlja potencijalno veoma interesantnu metodu za sintezu multiferoičnih kompozitnih čestica.

2.4.3 Procesiranje čestica u kompozitnu keramiku

Kao što je već pomenuto, morfologija čestica ima značajan uticaj na mikrostrukturu dobijenih kompozita. Grupe naučnika *Buscaglia* i *Mitoseriu* ispitivale su uticaj metoda sinteze i morfologije čestica na osobine dobijenih kompozita [16, 118]. Oni su pripremili kompozite istog sastava na tri različita načina: (i) direktnim mešanjem sintetisanih



Slika 2.4.3: Različita postavka CVS procesa u cilju sinteze dopiranih (gore), jezgro-omotač (sredina) i mešanih oksida (dole)

prahova konvencionalnom metodom sinteze u čvrstoj fazi (eng. *Solid State Reaction*, SSR), (ii) koprecipitacijom Ni, Zn i Fe nitrata u alkalnu suspenziju praha BaTiO_3 sinteti-sanog metodom SSR, i (iii) oblaganjem komercijalno dostupnih $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ čestica omotačem od BaTiO_3 metodom sol-gel. Način pripreme je imao veliki uticaj na mikrostrukturu dobijenih kompozita. Konkretno, kompoziti dobijeni SSR metodom su se odlikovali slabom homogenošću, uz prisustvo velikih feritnih aglomerata. Isti problem se javio u uzorcima pripremljenim sol-gel metodom, gde je, iako je u nekim delovima postojala homogena raspodela faza, došlo do pojave velikih feritnih aglomerata od čak $10\text{-}20\ \mu\text{m}$. Najbolje mešanje dve faze pronađeno je u slučaju koprecipitacije feritnih čestica u baznu disperziju barijum titanatnog praha.

Kompoziti na bazi ferita i titanata najčešće se sinteruju konvencionalnom metodom u vazduhu, a iako se režimi sinterovanja razlikuju od slučaja do slučaja a temperatura sinterovanja varira od $950\ \text{°C}$ do $1250\ \text{°C}$ (tabela 2.4.1), generalno se teži što nižim temperaturama sinterovanja u cilju izbegavanja faznih reakcija tj. stvaranja neželjenih faza u kompozitu. U poslednje vreme, sa istim ciljem se ispituje mogućnost konsolidacije prahova metodom spark plazma sinterovanja (SPS), koja omogućava izrazito brzo sinterovanje i značajno smanjenje maksimalne temperature. Ghosh i sar. demonstrirali su mogućnost sinterovanja keramike na bazi BaTiO_3 i CoFe_2O_4 na veoma niskoj tem-

peraturi od 860 °C do gustine od čak 95 % t.g.⁴ [119]. Iako u ovom slučaju nije došlo do fazne reakcije, autori ipak ukazuju na prisutnu supstituciju Ti⁴⁺ jona jonom Fe³⁺ na koju ukazuju rezultati analize parametra rešetke. S druge strane, *Buscaglia* i sar. [90] ukazuju na formiranje značajne količine barijum feritnih neželjenih faza u uzorcima na bazi Fe₂O₃ i BaTiO₃, prilikom SPS sinterovanja kompozita na 1050 i 1100 °C i njihovog kasnijeg tretmana u vazduhu.

Očigledno, krajnje strukturne osobine kompozita na bazi ferita i titanata značajno zavise od njihovog sastava, korišćene metode sinteze i metode i režima sinterovanja. Sistematski i uopšteni zaključak još uvek nedostaje, i svakodnevno se traga za najboljom metodom densifikacije i ispituje veza strukture i funkcionalnih osobina u keramici ovog tipa. Veza morfologije čestica i mikrostrukture kompozita jedno je od suštinskih pitanja na koje se još uvek traži odgovor. Ovakva istraživanja su neophodna u cilju procesiranja gustih, homogenih kompozita sa maksimalnim ME efektom i malim gubicima, koji bi kao takvi mogli biti korišćeni za izradu elektronskih uređaja neophodnih za dalji razvoj elektronike.

⁴t.g. – teorijska gustina

POGLAVLJE 3

Eksperimentalni deo

U okviru eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije ispitivana je mogućnost sinteze i strukturne optimizacije nanočestica jezgro–omotač na bazi titanata i ferita. Sinteza ovakvih prahova, kao pogodnog polaznog materijala za dobijanje kompozitne keramike sa magnetnom i dielektričnom fazom, vršena je hemijskom metodom u tečnoj i gasnoj fazi. Ispitivana je mogućnost „kreiranja” željene strukture kontrolisanjem morfologije jezgra i omotača. Sintetisane čestice sa najpogodnijim karakteristikama procesirane su u kompozitnu keramiku putem visokotemperaturnog sinterovanja, pri čemu je ispitivana veza između morfologije kompozitnih čestica i mikrostrukture keramike tj. veza između uslova sinteze čestica i strukturnih i faznih karakteristika dobijenih kompozita. U okviru eksperimentalnog dela ispitivane su i dielektrične i magnetne osobine sinterovane kompozitne keramike, radi potvrde njene primene u mikroelektronici. Zbog složenosti eksperimentalnog dela, ovo poglavlje je podeljeno na nekoliko oblasti:

1. Sinteza čestica strukture jezgro–omotač:

(a) Hemijska sinteza u tečnoj fazi:

- i. Nanočestice sa feritnim jezgrom i silika omotačem, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{--SiO}_2$
Ispitivanje mogućnosti kontrolisanja strukture kontrolom morfologije jezgra
- ii. Nanočestice sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem, $\text{SrTiO}_3(\text{BaTiO}_3)\text{--NiFe}_2\text{O}_4$
Ispitivanje mogućnosti kontrolisanja strukture kontrolom morfologije omotača

(b) Hemijska sinteza u gasnoj fazi:

i. Nanočestice sa feritnim jezgrom i titanatnim omotačem, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$
Ispitivanje mogućnosti sinteze ultrafinog kompozita hemijskom sintezom u gasnoj fazi

2. Procesiranje kompozitne keramike od dobijenih nanostruktura

(a) Kompoziti na bazi stroncijum titanata ($\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$)

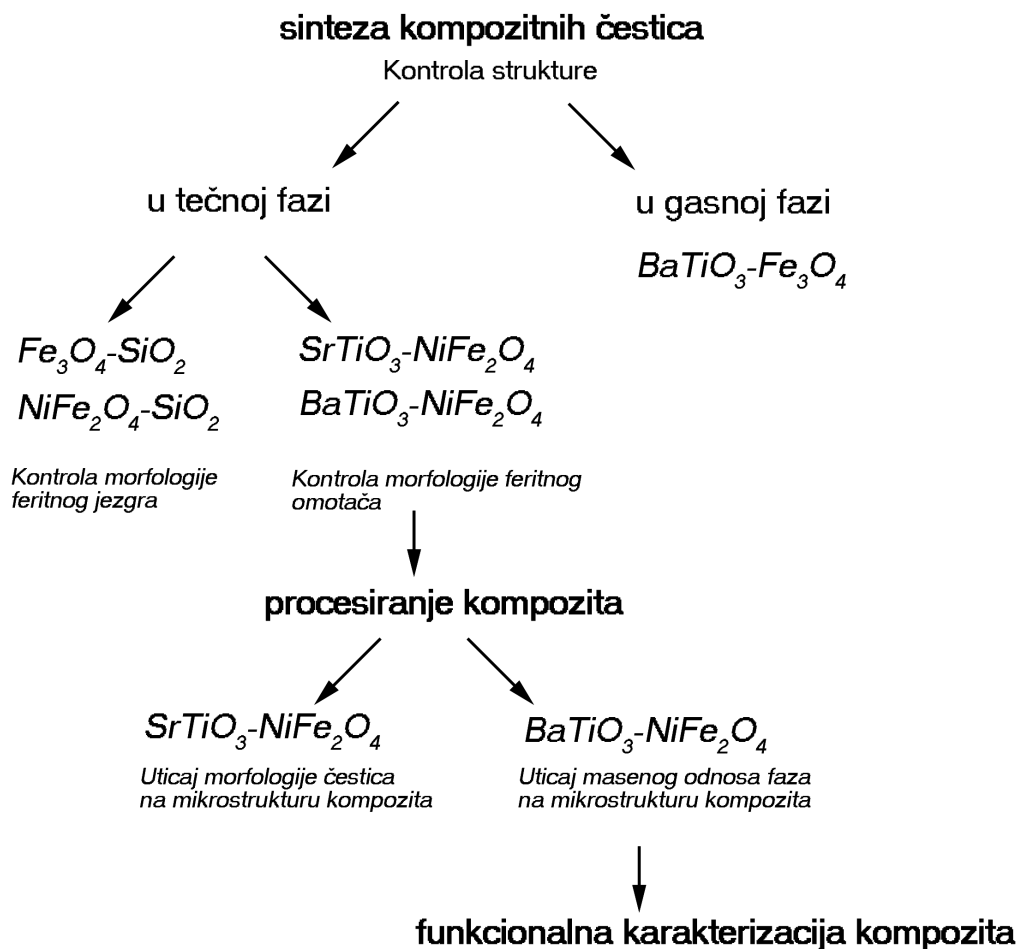
Ispitivanje uticaja morfologije čestica na mikrostrukturu kompozita

(b) Kompoziti na bazi barijum titanata ($\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$)

Ispitivanje uticaja masenog odnosa faza na mikrostrukturu kompozita

3. Funkcionalna karakterizacija dobijenih kompozita

Šematski prikaz rada dat je na slici 3.0.1. U daljem tekstu ovog poglavlja dat je detaljan opis eksperimentalnih uslova koji su korišćeni tokom izvođenja sinteza u tečnoj i gasnoj fazi kao i procesiranja kompozitne keramike. Pored toga, ukratko su opisane primenjene metode karakterizacije sintetisanih prahova i sinterovane kompozitne keramike.



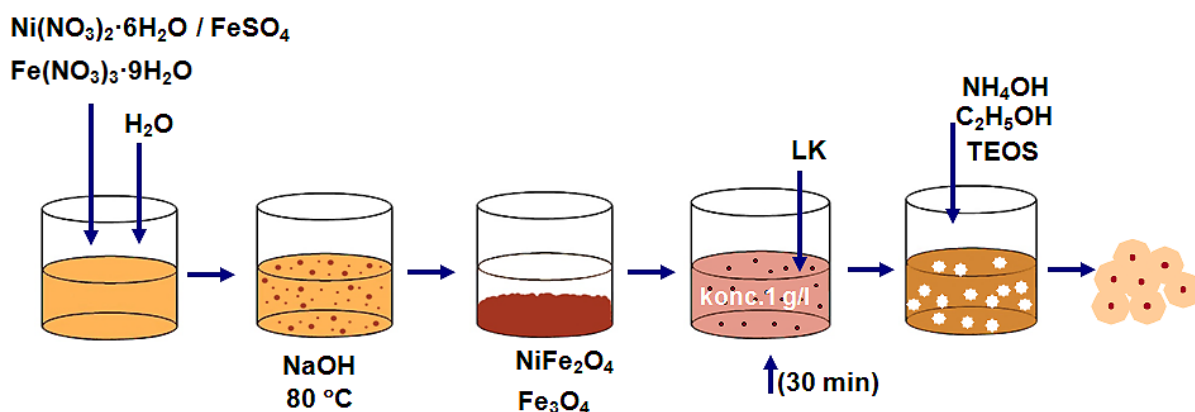
Slika 3.0.1: Šematski prikaz eksperimentalnog rada u okviru ove doktorske disertacije

3.1 Hemijska sinteza u tečnoj fazi

Za dobijanje čestica tipa jezgro–omotač, u ovom radu su korišćene dve metode hemijske sinteze iz tečne faze, sol–gel i metoda koprecipitacije. Ove dve metode su međusobno kombinovane na nekoliko načina u cilju dobijanja čestica željene morfologije.

3.1.1 Nanočestice sa feritnim jezgrom i silika omotačem

Nanoprahovi sa feritnim jezgrom i silika omotačem pripremljeni su tro-stepenom procedurom. U prvom koraku su sintetisane magnetne čestice: magnetit (Fe_3O_4 , u daljem tekstu FO) tj. nikl ferit (NiFe_2O_4 , u daljem tekstu NFO) hemijskom metodom koprecipitacije. Sintetisane magnetne čestice su nakon toga isprane vodom i funkcionalizovane limunskom kiselinom (LK) u cilju prevencije njihove međusobne aglomeracije. Konačno je na površinu magnetnih čestica nanet omotač od silike (SiO_2) putem hidrolize i kondenzacije tetraetil-ortosilikata (TEOS), Štoberovim (nem. *Stöber*) procesom. Šematski prikaz procesa sinteze dat je na slici 3.1.1.



Slika 3.1.1: Šematski prikaz sinteze čestica sa feritnim jezgrom i omotačem od silike

Sinteza feritnih čestica

Feritne nanočestice (FO i NFO) sintetisane su nisko-temperaturnom metodom koprecipitacije. Prvo je izvršena hidroliza neorganskih soli gvožđa ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck) tj. gvožđa i nikla ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) u destilovanoj vodi, pri čemu je dobijen veoma kiseo razblažen rastvor metalnih jona, koncentracije 0,15 mol/l). U dobijeni rastvor je zatim dodata baza (NaOH, Merck) uz intenzivno mešanje, pri čemu je došlo do stvaranja hidroksilnih čestica. Nakon toga je izvršena feritizacija, tj. transformacija formiranih koloidnih čestica hidroksida u feritne čestice zagrevanjem na temperaturi od $80\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1 h. Istaložene čestice su konačno ispirane destilovanom vodom, do postizanja neutralne pH vrednosti.

Modifikacija feritnih čestica limunskom kiselinom

U cilju modifikacije površine, dobijene feritne čestice su dispergovane u destilovanoj vodi u koncentraciji od 1,5 g/l. Ovako dobijene disperzije su potom tretirane jednomolarnim rastvorom bezvodne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$, Sigma Aldrich), pri različitim pH vrednostima i koncentracijama, uz intenzivno mešanje ili ultrazvučnu agitaciju, u trajanju od 30 min. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi. Parametri modifikacije feritnih čestica su varirani u cilju ispitivanja uticaja procedure modifikacije na morfologiju čestica jezgra tj. morfologiju čestica jezgro–omotač. Pregled oznaka uzoraka i procesnih parametara dat je u tabeli 3.1.1.

Tabela 3.1.1: Oznake uzoraka i parametri modifikacije feritnih čestica limunskom kiselinom (LK). *N* i *F* označavaju NFO i FO fazu, redom. Broj označava pH vrednost pri kojoj je izvršena modifikacija površine, dok slova *m* ili *u* ukazuju na način tretiranja tj. mešanje ili ultrazvuk..

uzorak	sastav	LK [mmol/g]	pH	način tretiranja
<i>N</i>	$NiFe_2O_4$	–	–	–
<i>F</i>	Fe_3O_4	–	–	–
<i>N3m</i>	$NiFe_2O_4$	7	3	mešanje
<i>N5m</i>	$NiFe_2O_4$	3,5	5	mešanje
<i>N5u</i>	$NiFe_2O_4$	3,5	5	ultrazvuk
<i>F5m</i>	Fe_3O_4	3,5	5	mešanje

Nanošenje silika omotača na klastere feritnih čestica

Feritne čestice modifikovane LK su korišćene kao čestice jezgra na koje je nanošen omotač od silike, Štoberovim procesom. Vodene disperzije magnetnih čestica (tj. magnetni fluidi, označeni kao *N3m*, *F5m*, *N5m* i *N5u*), koncentracije 1 g/l su dodate u smešu apsolutnog etanola (C_2H_6O , Merck) i vodenog rastvora amonijaka (25 vol.% NH_3 , Merck), i dispergovane putem ultrazvuka. U tako dobijenu disperziju je ukapavan TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$, Merck) uz konstantno mešanje. Ukupna količina od 1 mmol TEOS-a je dodata na zapreminu od 10 ml magnetnog fluida, 40 ml etanola i 1,5 ml amonijaka. Reakciona smeša je održavana pod konstantnim mešanjem na sobnoj temperaturi u toku od 6 h. Dobijen svetlo narandžasti prah je centrifugiran i ispiran destilovanom vodom, a zatim sušen na 120 °C u trajanju od 24 h. Dobijeni prahovi sa omotačem od silike su označeni dodavanjem slova S iza oznake uzorka, kao *N3mS*, *N5mS*, *N5uS*, *F5mS*, u skladu sa nazivom feritnih čestica korišćenih kao jezgro.

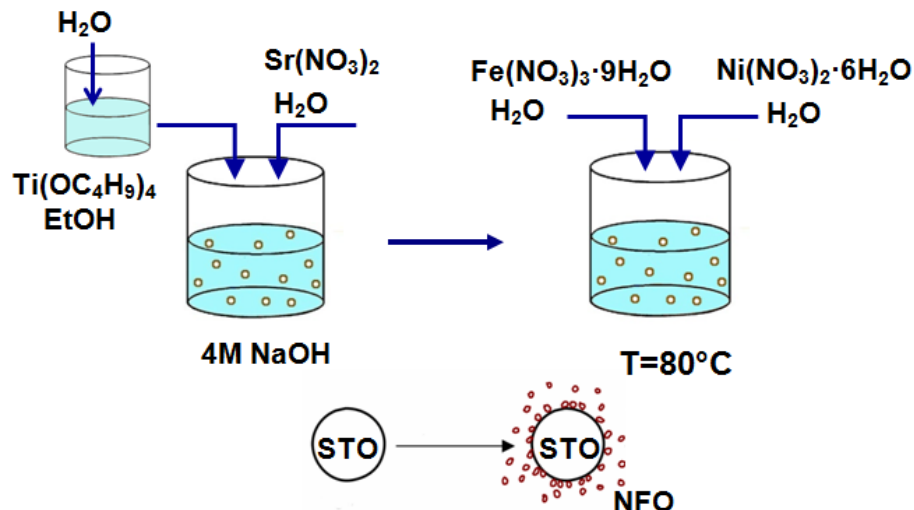
3.1.2 Nanočestice sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem

Nanoprahovi sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem pripremljeni su kombinacijom sol–gel i metode koprecipitacije. Nanokristalne čestice stroncijum titanata ($SrTiO_3$,

u daljem tekstu STO) ili barijum titanata (BaTiO_3 , u daljem tekstu BTO) korišćene kao jezgro sintetisane su sol–gel metodom. Nanočestični omotač od nikl ferita (NiFe_2O_4) je formiran na tri načina: (i) direktnom koprecipitacijom u rastvoru sintetisanih STO čestica kao takvih, (ii) direktnom koprecipitacijom u vodenoj disperziji prethodno sintetisanih i ispranih STO čestica i (iii) dodavanjem sintetisanih i funkcionalizovanih NFO čestica u disperziju STO čestica koje su takođe prethodno funkcionalizovane. Ispiranje i funkcionalizacija STO čestica, kao i funkcionalizacija NFO čestica vršeni su u cilju pospešivanja međusobnog elektrostatičkog privlačenja dve faze tj. postizanja željene morfologije jezgro–omotač. Proces sinteze i procesni parametri su dati na primeru STO–NFO čestica, dok su BTO–NFO čestice sintetisane na ekvivalentan način, a u cilju ispitivanja magnetnih i električnih osobina keramike, o čemu će biti više reči kasnije.

Sinteza titanatnih čestica

STO čestice su sintetisane kontrolisanom hidrolizom titanijum butoksida ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Fluka) rastvorenog u smeši apsolutnog etanola ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck) i destilovane vode, pri molarnom odnosu voda : alkoksid = 2, i koncentraciji titanijuma od 0,5 mol/l. Dobijeni beli titanium-dioksidni sol je dodat u četvoromolarni vodeni rastvor natrium hidroksida (NaOH , Merck) uz intenzivno mešanje, u cilju taloženja titanijum hidroksidnog gela pri visokoj pH vrednosti (≈ 13). Dalja reakcija tako formiranog titanijum hidroksidnog gela sa stroncijumovim jonima (Sr^{2+}) je izvedena na 80°C , u toku 1 h, pri čemu je stroncijum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Fluka) korišćen kao prekursor Sr^{2+} jona.



Slika 3.1.2: Šematski prikaz sinteze STO čestica i nanošenja NFO omotača pri $\text{pH} \approx 13$

Nanošenje feritnog omotača

U cilju ispitivanja uticaja procesnih parametara sinteze na formiranje feritnog omotača i postizanje željene strukture jezgro–omotač, proces nanošenja omotača vršen je na nekoliko načina:

(i) NFO čestice su formirane direktno u baznom rastvoru ($\text{pH} \approx 13$) dobijenom nakon sinteze STO, ukapavanjem vodenog rastvora nitratnih soli gvožđa i nikla ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) pri molarnom odnosu $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 2$, nakon čega je reakcija održavana na povišenoj temperaturi od 80°C u toku 1 h uz intenzivno mešanje. Količina Fe^{3+} i Ni^{2+} jona dodata u disperziju STO čestica je podešena na maseni odnos $\text{STO} : \text{NFO} = 2$.

(ii) NFO čestice su formirane direktnom koprecipitacijom na opisan način. Ipak, u cilju pospešivanja elektrostatičkog privlačenja dve faze, koprecipitacija je vršena u disperziji STO čestica koje su nakon sinteze isprane destilovanom vodom, te je pH vrednost na kojoj je vršena koprecipitacija iznosila ≈ 6 .

(iii) pre nanošenja feritnog omotača izvršena je sinteza i funkcionalizacija obe faze. STO je funkcionalizovan katjonskim polimerom velike gustine naelektrisanja, poli(dialildimetilamonijum hloridom) ($(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl})_n$, PDDA, Fluka), dispergovanjem 500 mg ispranog STO praha u 100 ml 5 vol.% rastvor PDDA u destilovanoj vodi, i mešanjem na 70°C 30 min. Tako funkcionalizovan prah je potom ispiran vodom. NFO čestice su sintetisane i modifikovane limunskom kiselinom na način opisan u poglavlju 3.1.1 za uzorak *N5u*. Tako funkcionalizovane čestice su dodate u disperziju funkcionalizovanih STO čestica u 4M NaOH i mešane u toku 30 min na povišenoj temperaturi i na $\text{pH} \approx 10$.

Oznake uzoraka su date u tabeli 3.1.2. Prahovi na bazi BTO sintetisani su analogno opisanim procedurama, pri čemu je kao prekursor Ba^{2+} jona korišćen barijum karbonat (BaCO_3 , Fluka) rastvoren u glacijalnoj sirćetnoj kiselini ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Centrohem). Prahovi na bazi BTO su označeni analogno nazivima prahova na bazi STO (tabela 3.1.2) pri čemu je slovo *S* zamenjeno slovom *B*: *BN13*, *BN6* i *BN_F10*. Svi prahovi su sintetisani pri masenom odnosu faza $\text{STO} : \text{NFO} = 2$ odnosno $\text{BTO} : \text{NFO} = 2$. Pored toga, prah *BN13* je sintetisan i pri masenim odnosima faza $\text{BTO} : \text{NFO} = 1$ i 8, u cilju ispitivanja uticaja masenog odnosa gradivnih faza na mikrostrukturu kompozita. Svi dobijeni prahovi su ispirani centrifugiranjem destilovanom vodom, a zatim apsolutnim etanolom u cilju smanjenja aglomeracije praha uklanjanjem slobodne vode i zamenom površinskih hidroksilnih grupa etoksi grupama. Svi prahovi su potom sušeni na 120°C u toku 1 h.

Tabela 3.1.2: Procesni parametri korišćeni pri sintezi STO–NFO čestica (oznake uzoraka: *S* stoji za STO a *N* za NFO; Prvi broj označava pH vrednost na kojoj je vršena sinteza tj. nanošenje omotača; Indeks _F ukazuje na proces funkcionalizacije).

uzorak	sastav	pH
<i>S</i>	SrTiO_3	≈ 13
<i>N</i>	NiFe_2O_4	≈ 13
<i>SN13</i>	$\text{SrTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$	≈ 13
<i>SN6</i>	$\text{SrTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$	≈ 6
<i>SN_F10</i>	$\text{SrTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$	≈ 10

3.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi

U ovom radu za sintezu nanoprahova na bazi titanata i ferita u gasnoj fazi korišćena je metoda hemijske sinteze u parnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Synthesis* - CVS). Ova metoda omogućava sintezu ultrafinih čestica (od samo nekoliko nm) sa malim stepenom aglomeracije, što je čini izrazito privlačnom za sintezu malih kompozitnih čestica od kojih se mogu dobiti homogeni kompoziti sa mešavinom faza na nano skali.

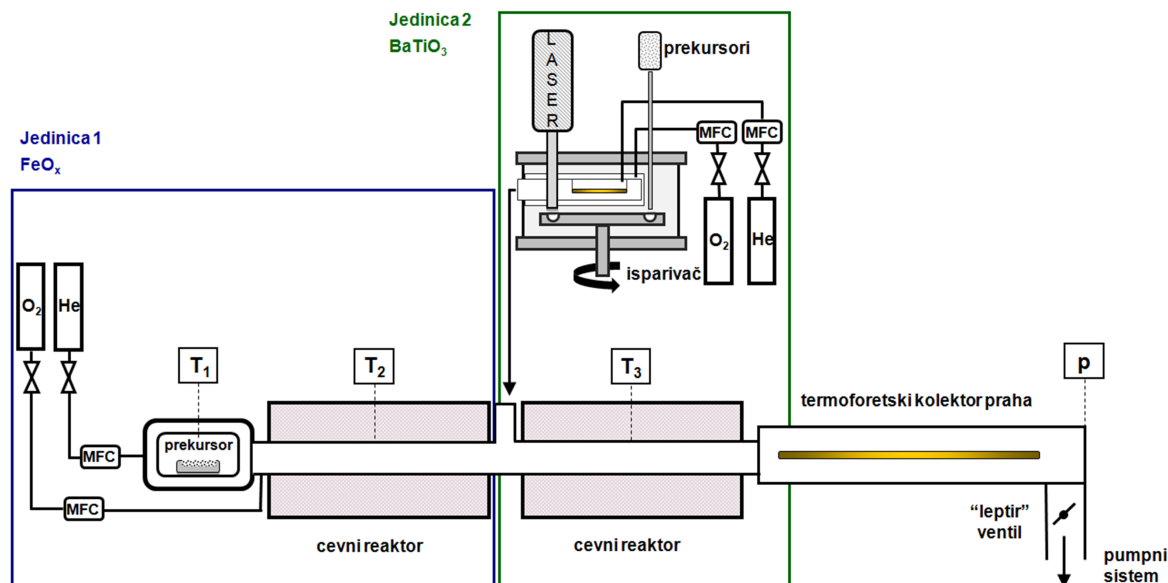
3.2.1 Nanočestice sa feritnim jezgrom i titanatnim omotačem

Za dobijanje čestica na bazi ferita i titanata korišćen je modularni CVS sistem izgrađen od dve fleksibilne eksperimentalne jedinice, kao što je prikazano na slici 3.2.1. Imajuću i vidu činjenicu da je CVS relativno nova i ne potpuno ispitana metoda, i da BaTiO₃ nije do danas sintetisan ovom metodom, jasno je da su sintezi kompozitnih čestica neophodno prethodila određena podešavanja optimalnih parametara sinteze pojedinačnih faza (BTO i FO). Stoga su prvo izvedeni eksperimenti korišćenjem obe prikazane jedinice CVS sistema pojedinačno (slika 3.2.1). Tako su za sintezu FO ili BTO čestica, jedinice 1 ili 2 direktno spojene sa termoforetskim kolektorom čestica i pumpnim sistemom. Tek nakon utvrđivanja optimalnih uslova sinteze obe faze sintetisane su kompozitne čestice FO–BTO korišćenjem obe jedinice, međusobno povezane kao što je prikazano na slici 3.2.1a.

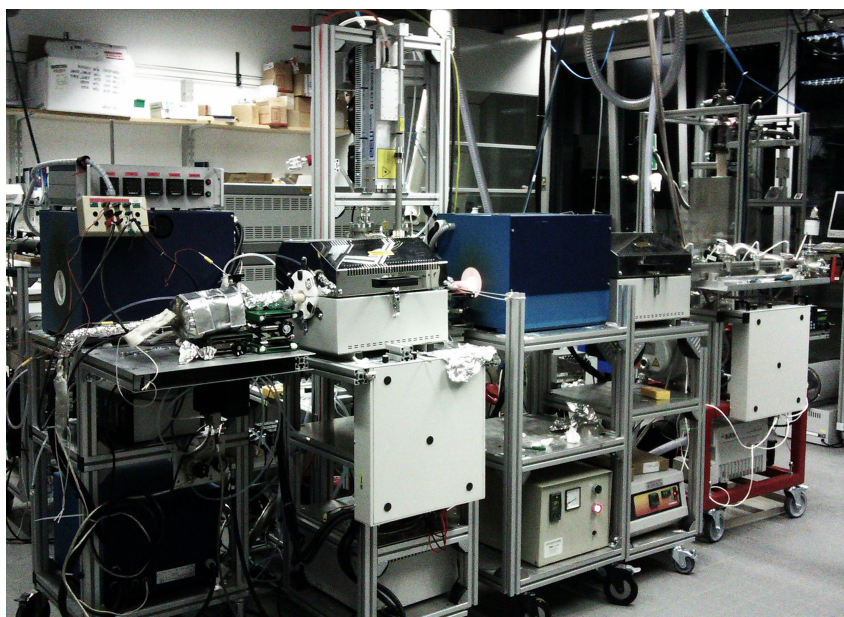
Sinteza titanatnih čestica

Nanočestice BTO su sintetisane iz anhidrovanog barijum bis 2,2,6,6–tetrametil–3,5–heptadionat (Ba(tmhd)₂, ABCR) i titanijum di (i–propoksid) bis 2,2,6,6–tetrametil–3,5–heptadionat (Ti(iP)₂(tmhd)₂, ABCR) čvrstih prekursora. Prekursori su pre sinteze odmeravani u željenom odnosu Ba/Ti i homogenizovani u ahatnom avanu kako bi se postiglo što ujednačenije isparavanje reaktanata. Prekursori su zatim isparavani CO₂ laserom (Coherent, GEM-100A) unutar laser fleš isparivača, a rezultujuće pare prekursora su transportovane u cevni reaktor strujom helijuma (500 cm³/min¹), gde su reagovala sa kiseonikom (1000 cm³/min) i formirale nanočestice. Da bi se izbegla kondenzacija para prekursora u isparivaču, struja gasa je zagrevana na 150 °C uz pomoć kvarcne lampe unutar isparivača. Budući da barijum titanat nije prethodno sintetisan CVS metodom, bila je neophodna detaljna analiza procesnih parametara. U cilju dobijanja stehiometrijskog kristaličnog BTO varirani su odnos prekursora Ba/Ti u fleš isparivaču, procesna temperatura i dužina reaktora. Dužina reaktora podešavana je rednim dodavanjem otpornih peći (tj. krajnjom dužinom od jedne, dve ili tri otporne peći) u postojeći CVS uređaj. Pregled uslova sinteze i naziva uzoraka dat je u tabeli 3.2.1.

¹Protok (ovde i u daljem tekstu) pri standardnim uslovima, T=0 °C i p=1 bar;



(a) Šematski prikaz



(b) Izgled korišćenog sistema u laboratoriji

Slika 3.2.1: CVR reaktor izgrađen od dve fleksibilne jedinice, koji može biti korišćen za sintezu FO (jedinica 1), BTO (jedinica 2) ili FO-BTO (jedinice 1 i 2) nanoprahova

Sinteza feritnih čestica

Nanočestice gvožđe oksida su sintetisane iz gvožđe (II) acetilacetonata, $(\text{Fe}(\text{acac})_2$ Sigma Aldrich) čvrstog prekursora, koji je postavljen u čamčić od alumine unutar metalnog cilindra koji je zagrevan na 150°C grejnim omotačem. Pare prekursora su prenošene u cevni reaktor (dužine 60 cm) strujom helijuma ($1750\text{ cm}^3/\text{min}$), gde su reagovala sa kiseonikom ($50\text{ cm}^3/\text{min}$) da bi se formirale nanočestice. Temperatura reaktora je održavana na 1000°C dok je pritisak održavan konstantnim na 20 mbar. Izvedeno je nekoliko eksperimenata, u cilju ispitivanja količine kiseonika koja je odgovarajuća

za formiranje magnetita (Fe_3O_4), a istovremeno nedovoljna za potpunu oksidaciju prekursora gvožđa i sintezu hematita (Fe_2O_3) ili drugih neželjenih faza. Nazivi uzoraka i reakcioni parametri (protok reakcionog i nosećeg gasa) dati su u tabeli 3.2.2.

Tabela 3.2.1: Procesni parametri korišćeni pri sintezi BTO. Oznake uzoraka: broj ukazuje na odnos prekursora Ba/Ti; u slučaju dva uzorka sa istim odnosom prekursora, slova n i v ukazuju na nižu i višu (maksimalnu) temperaturu reaktora, redom, dok indeks d ukazuje na dužu reakcionu zonu. Prikazane vrednosti temperature (odvojene povlakom) ukazuju na vrednosti u redno povezanim otpornim pećima.

uzorak	odnos prekursora (Ba/Ti)	temperatura [°C]	dužina reaktora [cm]
<i>B1n</i>	1	1400	75
<i>B1v</i>	1	1600	75
<i>B1v_d</i>	1	1600-1200	120
<i>B2.5</i>	2,5	1200-1700-1200	165
<i>B3.5</i>	3,5	1200-1700-1200	165
<i>B4</i>	4	1200-1700-1200	165

Tabela 3.2.2: Procesni parametri korišćeni pri sintezi FO (oznake uzoraka: broj ukazuje na protok kiseonika korišćen u reakciji).

uzorak	protok He [cm ³ /min]*	protok O ₂ [cm ³ /min]*
<i>F20</i>	1780	20
<i>F50</i>	1750	50
<i>F1000</i>	800	1000

*pri standardnim uslovima, T=0 °C i p=1 bar

Dobijanje kompozitnih FO–BTO čestica

Čestice FO sintetisane u prvoj jedinici CVS sistema transportovane su strujom gasova (50 cm³/min O₂ i 250 cm³/min He) u drugu CVS jedinicu, gde su uvođeni prekursori barijuma i titanijuma nošeni drugom strujom gasova (1000 cm³/min O₂ i 250 cm³/min He) i gde su se formirale BTO čestice. Cevni reaktori u obe jedinice su se sastojali iz alumina cevi, unutrašnjeg prečnika od 18 mm, zagrevanih cevnim otpornim pećima. Reakciona zona u prvoj jedinici (dužine 60 cm) održavana je na 1000 °C, dok se reakciona zona u drugoj jedinici sastojala iz dve otporne peći (sa temperaturama od 1600 i 1200 °C, i ukupne dužine od 120 cm), da bi se obezbedilo dovoljno vreme i energija potrebni za kristalizaciju a istovremeno izbegla aglomeracija formiranih BTO nanočestica. Kako bi se ispitala mogućnost variranja sastava kompozitnog praha menjanjem količine prekursora u dve jedinice za isporuku prekursora, sintetisana su dva kompozitna uzorka sa različitim masenim odnosima FO : BTO. Teoretski maseni odnosi od FO : BTO = 4

(uzorak *F1-B*) i 8 (uzorak *F2-B*) izabrani su uzimajući u obzir brzinu isparavanja termički isparavanog $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i laserski isparavanih $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ i $\text{Ti}(\text{iP})_2(\text{tmhd})_2$. Detaljnije, ove konkretne vrednosti su izabrane na bazi činjenice da je samo $\approx 25\%$ prekursora gvožđa postavljenog u čamčić (CVS jedinica 1) isparilo nakon kompletnog isparavanja prekursora u laserskom fleš isparivaču (CVS jedinica 2). Dve sinteze su izvedene pri istim procesnim parametrima, sa izuzetkom količine $\text{Fe}(\text{acac})_2$ prekursora u alumina čamčiću, koja je bila dvostruko veća u slučaju uzorka *F2-B* u odnosu na uzorak *F1-B*.

U svim eksperimentima maseni protoci He i O_2 su kontrolisani masenim kontrolorima protoka (MKS Instruments). Kontinualni protoci gasova su obezbeđeni pumpnim sistemom i „leptir” ventilom, dok je ukupni pritisak u reaktoru održavan konstantnim na 20 mbar. Formirane nanočestice su se zadržavale na zidovima u termoforetskom kolektoru, odakle su prikupljane nakon sinteza.

3.3 Procesiranje kompozitne keramike od dobijenih nanostrukture

Kao polazni prah za dobijanje kompozitne keramike korišćene su čestice strukture jezgro–omotač sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem dobijene hemijskom sintezom iz tečne faze. Ove čestice su izabrane kao najpogodniji polazni prah za ispitivanje veze morfologije čestica i mikrostrukture kompozitne keramike, zbog zadovoljavajuće morfologije, odgovarajućeg faznog sastava kao i velikog prinosa ($\approx 90\%$) koji je postignut prilikom sinteze. Prahovi sintetisani pri različitim uslovima (tabela 3.1.2) su ručno usitnjeni u ahatnom avanu kako bi se razbili veliki aglomerati, a zatim su procesirani putem:

1. **Uniaksijalnog presovanja i klasičnog sinterovanja u atmosferi vazduha.** Prahovi su uniaksijalno presovani u čeličnom kalupu prečnika $\text{Ø}10$ mm, pritiskom od 450 MPa u toku od jednog minuta. Dobijene tablete su sinterovane u visokotemperaturnoj peći (Nabertherm), zagrevanjem pri brzini od $10^\circ\text{C}/\text{min}$ i hlađenjem istom brzinom. Prahovi na bazi STO i NFO sinterovani su na maksimalnoj temperaturi od 1200°C sa zadržkom u trajanju od 1 h, dok su reaktivniji kompozitni prahovi na bazi BTO i NFO sinterovani na nešto nižoj temperaturi, tj. na 1100°C sa zadržkom u trajanju od 2 h, kako bi se minimizovale fazne reakcije.
2. **Spark plazma sinterovanja (SPS).** U ovoj metodi sinterovanja primenjuje se pulsna jednosmerna struja koja prolazi kroz provodljivi prah i zagreva ga usled Jouleovog efekta. Na taj način, ova metoda omogućava zagrevanje i densifikaciju praha na znatno nižoj temperaturi i za značajno kraće vreme u poređenju sa klasičnim metodama sinterovanja. Pored toga, izuzetno brzo zagrevanje omogućava densifikaciju bez značajnog rasta zrna. U ovom radu korišćen je uređaj FCT HP D5

(FCT Systeme GmbH, Raunstein). Cilindrični grafitni kalup unutrašnjeg prečnika Ø20 mm napunjen je prahom, pri čemu je grafitna folija sa tankom boron nitridnom prevlakom korišćena kako bi se izbegao kontakt praha i unutrašnje površine kalupa i obezbedilo proticanje električne struje isključivo kroz uzorak. Uoči sinterovanja, prahom napunjen kalup je izložen uniaksijalnom pritisku od 13 MPa. Nakon toga, kalup je postavljen u uređaj za sinterovanje gde je vršeno zagrevanje pulsnom jednosmernom strujom, brzinom zagrevanja od 100 °C/min i zadržkom od 3 min na maksimalnoj temperaturi (1000 °C, 1100 °C ili 1200 °C). Hlađenje uzorka je vršeno istom brzinom do 500 °C a potom prirodnim putem do sobne temperature. Tokom termičkog tretmana, na kalup je primenjen uniaksijalni pritisak od 35 MPa.

- 3. Kombinacijom klasičnog i spark plazma sinterovanja.** Uzorci sinterovani na 1000 °C metodom SPS dodatno su sinterovani putem klasičnog sinterovanja u atmosferi vazduha, na 1000 °C u trajanju od 1 h. Radi strukturne karakterizacije, dobijeni uzorci keramike su polirani i termički nagrizani na temperaturi za 50 °C nižoj od temperature sinterovanja, u trajanju od 30 min.

Prahovi na bazi STO i NFO sinterovani su na sva tri opisana načina, i ispitan je uticaj morfologije čestica i režima sinterovanja na mikrostrukturu kompozita. Prahovi na bazi BTO i NFO sinterovani su klasičnom metodom u atmosferi vazduha, a na ovim uzorcima je ispitan uticaj masenog odnosa faza (BTO : NFO = 1,2,8) na mikrostrukturu, dielektrične i magnetne osobine kompozita. U cilju poređenja mikrostrukture, pripremljeni su i uzorci čiste SrTiO₃, BaTiO₃ i NiFe₂O₄ keramike klasičnim sinterovanjem na 1200 °C u toku 1 h.

Merenje gustine sinterovanih uzoraka vršeno je Arhimedovom metodom, pri čemu je kao tečnost korišćen etilen glikol (C₂H₆O₂, gustine 1,11 g/cm³) kako bi se minimizovalo prodiranje tečnosti u pore uzorka. Relativne gustine uzoraka izračunate su deljenjem gustine sinterovanog uzorka sa teorijskom gustinom (t.g.) datog materijala. Za teorijske gustine BTO, STO i NFO korišćene su vrednosti od 6,2 g/cm³, 5,13 g/cm³ i 5,37 g/cm³, redom. Teorijske gustine kompozita izračunate su na osnovu masenih odnosa gradivnih faza (A i B) i njihovih teorijskih gustina (ρ_A i ρ_B) po formuli: $mas.\%A \cdot \rho_A + mas.\%B \cdot \rho_B$.

3.4 Metode karakterizacije

Strukturna i funkcionalna karakterizacija dobijenih prahova i sinterovane keramike u ovom radu vršena je sledećim metodama:

1. Rentgenostrukturalna analiza, XRD;
2. Furije–transformisana infracrvena spektroskopija, FTIR;
3. Raman spektroskopija;

4. Dinamičko rasipanje svetlosti , DLS;
5. Skening elektronska mikroskopija, SEM;
6. Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM;
7. Energetska disperziona spektroskopija, EDS;
8. Spektroskopija gubitaka energije elektrona, EELS;
9. Dielektrometrija LCR metrom;
10. Feroelektrična merenja metodom histerezisne petlje;
11. Vibrirajuća magnetometrija, VSM;

Rentgenostrukturalna analiza (XRD)

Difrakcija rentgenskog zračenja (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD) je najefikasnija metoda za određivanje kristalne strukture materijala. Budući da rendgenski zraci imaju talasnu dužinu reda veličine perioda kristalne rešetke, oni mogu, pri određenim uslovima, biti difraktovani od strane kristalne rešetke. Do pojave pozitivne interferencije (difrakcije) zraka dolazi ukoliko je zadovoljen Bragov (*Bragg*) zakon:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4.1)$$

gde su:

- n – red difrakcije;
- λ – talasna dužina zračenja, [nm];
- d – međuravansko rastojanje u kristalnoj rešetci, [nm];
- θ – upadni (Bragov) ugao zraka, [°];

XRD metoda omogućava identifikaciju faznog sastava, kristalne strukture, parametra rešetke, stepena kristalichnosti, napona u materijalu itd. Pored toga, ona se može koristiti i kao kvantitativna metoda, budući da je uz pomoć određenih matematičkih modela moguće proceniti udeo kristalnih faza u materijalu.

Merenja u ovom radu vršena su na dva uređaja, PANalytical X'Pert PRO i Bruker difraktometru sa energetske disperzionim detektorom (AXS D8 Advanced). Merenja su vršena pomoću Ni-filtriranog Cu-K α zračenja, talasne dužine $\lambda = 0,15406$ nm, na 40 kV i 40 mA. Snimanja su obavljena u opsegu od 29–80 °2 θ sa korakom od 0,03 ° i vremenom zadržavanja od 3 s po koraku. Kvantitativna fazna analiza rentgenskih difraktograma izvršena je uz pomoć Ritveldove (*Rietveld*) metode, korišćenjem TOPAS 3.1 (Bruker AXS, Karlsruhe) softvera. Veličina kristalita je procenjena iz dobijenih difraktograma uz pomoć Šererove (*Scherrer*) jednačine [120]:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.4.2)$$

gde je:

λ – talasna dužina zračenja, [nm];

β – širina na polovini visine najintenzivnijeg pika, [°];

θ – Bragov ugao difrakcije posmatranog pika, [rad];

Furije–transformisana infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se zasniva na činjenici da molekuli apsorbuju elektromagnetne talase tačno određene frekvencije, koja zavisi od njihove strukture. Frekvencija apsorbovanog zračenja odgovara frekvenciji vibracija atoma oko ravnotežnog položaja u molekulu i naziva se rezonantna frekvencija. Frekvencije vibracija atoma se tipično nalaze u opsegu $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, što odgovara dalekom i srednjem opsegu infracrvenog zračenja (eng. *infrared*, IR). Da bi molekul mogao biti detektovan pomoću IR spektroskopije, tj. da bi bio „IR aktivan” on mora da poseduje dipolni momenat koji se menja prilikom vibracije.

Infracrveni spektar se dobija propuštanjem IR zračenja kroz uzorak, i određivanjem udela upadnog zračenja koje je apsorbavano pri određenoj energiji zračenja. IR spektri omogućuju hemijsku analizu (identifikaciju prisutnih funkcionalnih grupa u ispitivanom jedinjenju), strukturnu analizu, praćenje hemijskih reakcija *in-situ*, merenje optičke provodljivosti itd.

Disperzioni infracrveni spektrometri generalno koriste optičku rešetku ili prizmu pomoću koje se upadno IR zračenje linearno razlaže po frekvencijama ili talasnim dužinama, a detektori mere količinu energije koja prođe kroz uzorak pri svakoj frekvenciji. Ipak, u novije vreme se sve više koristi Furije-transformisana infracrvena spektroskopija (eng. *Fourier-transformed infrared*, FTIR) koja simultano propušta sve frekvencije upadnog IR zračenja uz pomoć Mikelsonovog (eng. *Michelson*) interferometra, a zatim softverski obrađuje detektovane frekvencije i intenzitet propuštenog zračenja uz pomoć Furijeovih (*Fourier*) transformacija. Ova metoda je veoma brza i nedestruktivna, a njome se mogu meriti čvrsti, tečni i gasoviti uzorci.

Za karakterizaciju korišćenih prekursora i sintetisanih prahova upotrebljen je uređaj Nicolet-Nexus 670 FTIR u opsegu talasnih brojeva od $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Male količine uzorka (oko 10 mg) su pomešane sa prahom KBr u ahatnom avanu i uniaksijalno presovane u tablete koje su korišćene prilikom merenja.

Ramanova spektroskopija

Za razliku od ostalih spektroskopskih metoda, Ramanova spektroskopija se zasniva na rasejavanju zračenja na uzorku, a ne na njegovoj apsorpciji. Ramanovo rasejavanje je neelastično rasejavanje koje proizilazi iz interakcije upadnog monohromatskog zračenja (najčešće iz ultraljubičastog ili vidljivog dela spektra) sa električnim dipolom molekula. Pri neelastičnom sudaru dolazi do razmene unutrašnje energije molekula i

fotona upadnog zračenja, te foton gubi ili dobija energiju u zavisnosti od toga da li je molekul pre sudara bio u osnovnom ili u pobuđenom vibracionom stanju. Na taj način, ramanski rasejano zračenje ima nižu frekvenciju (Stoksovo ramansko rasejavanje) ili višu frekvenciju (anti-Stoksovo ramansko rasejavanje) u odnosu na upadno zračenje. Ova razlika frekvencije zračenja naziva se ramanski pomeraj, $\Delta\nu$, i predstavlja se u spektrima najčešće izražena u cm^{-1} . Ramanski pomeraj je nezavisan od frekvencije upadnog zračenja i karakterističan je za svaku molekulsku vrstu.

Ramanova spektroskopija daje informacije o sastavu i vrsti hemijskih veza u materijalu. Ona omogućava prvenstveno kvalitativnu analizu, na osnovu specifičnog položaja traka funkcionalnih grupa kod organskih jedinjenja, tj. traka anjona kod neorganskih jedinjenja. Velike prednosti Ramanove spektroskopije su njena nedestruktivnost, minimalna priprema uzorka kao i činjenica da se ovom metodom mogu ispitivati tečni, čvrsti i gasoviti uzorci. Ramanova spektroskopija je posebno korisna za ispitivanje neorganskih materijala, koji imaju niske vibracione frekvencije koje su često ispod 400 cm^{-1} , tj. van mernih granica infracrvene spektroskopije. S druge strane, slaba tačka ove metode je velika fluorescencija, koja često otežava tumačenje dobijenih spektara.

U ovom radu, Ramanovi spektri su dobijeni korišćenjem uređaja LabRAM HR Raman uz pomoć helijum-neonskog (HeNe) lasera talasne dužine od 633 nm u intervalu talasnih dužina od 200 do 800 cm^{-1} . Uzorci barijum titanata su ispitivani korišćenjem upadne snage lasera 1.9 mW i objektivna sa uvećanjem od $50\times$. Uzorci gvožđe oksida su ispitivani laserom čija je snaga redukovana korišćenjem D2 filtera, kako bi se izbegle fazne transformacije koje se vrlo često javljaju prilikom upotrebe lasera u ovom sistemu.

Dinamičko rasipanje svetlosti (DLS)

Dinamičko rasipanje svetlosti (eng. *Dynamic light scattering*, DLS) je jedna od najčešće korišćenih metoda za određivanje veličine submikronskih čestica u suspenziji. Ova tehnika zapravo meri brzinu difuzije čestica u suspenziji usled Braunovog (*Braun*) kretanja, prouzrokovanog termički izazvanim sudarima čestica i molekula rastvarača. Kada se suspenzija sferičnih čestica koje se kreću Braunovim kretanjem ozrači monohromatskim snopom svetlosti, kao što je laser, dolazi do fluktuacije intenziteta rasute svetlosti sa vremenom. Uzrok ovih fluktuacija je samo kretanje čestica, tj. činjenica da se razmak između predmeta rasipanja svetlosti konstantno menja sa vremenom. Svetlost rasuta od strane susednih čestica podleže konstruktivnoj ili destruktivnoj interferenciji, a zbirna fluktuacija intenziteta svetlosti sa vremenom nosi informaciju o brzini kretanja čestica. Budući da je brzina kretanja čestica Braunovim kretanjem u direktnoj vezi sa veličinom čestica, pomoću DLS-a je moguće izračunati raspodelu veličina čestica i dobiti informaciju o kretanju čestice u medijumu, merenjem koeficijenta difuzije čestice i korišćenjem autokorelacione funkcije. Veza između brzine Braunovog kretanja i veličine čestica opisana je Stoks-Ajnštajnovom (*Stokes-Einstein*) jednačinom [121]:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (3.4.3)$$

gde su:

- D_h – hidrodinamički prečnik čestice;
- k_B – Bolcmanova (*Boltzmann*) konstanta;
- T – apsolutna temperatura;
- η – dinamički viskozitet;
- D_t – translacioni koeficijent difuzije čestica;

U ovom radu merenja veličine čestica i zeta potencijala u zavisnosti od pH vrednosti vršena su na uređaju Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments. Ovaj uređaj omogućava merenje veličine čestica u opsegu od 0,6 nm do 6 μm i zeta potencijala čestica u opsegu od 3 nm do 10 μm. Uređaj koristi helijum-neonski (HeNe) laser talasne dužine 633 nm i maksimalne snage od 4 mW kao izvor svetlosti koji se fokusira na uzorak uz pomoć optičkih sočiva. Svetlost rasuta na česticama se prikuplja uz pomoć detektora koji je pozicioniran na 173° u odnosu na pravac upadne svetlosti. U cilju određivanja veličine i raspodele veličina čestica, ovaj uređaj meri koeficijent difuzije čestica u suspenziji koji zatim prevodi u željenu informaciju korišćenjem Stoks-Ajnštajnovne jednačine. U cilju određivanja zeta potencijala čestica, DLS metodom se meri kretanje čestica u suspenziji pri primeni električnog polja, tj. tzv. elektroforetska pokretljivost, iz koje se može dobiti zeta potencijal primenom Henrijeve (*Henry*) jednačine:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (3.4.4)$$

gde su:

- z – zeta potencijal;
- U_E – elektroforetska pokretljivost;
- ε – dielektrična konstanta;
- η – viskozitet medijuma;
- $f(ka)$ – Henrijeva funkcija, u vodenim suspenzijama 1,5 prema Smolučovski (*Smoluchowski*) pretpostavci;

Za merenje elektroforetske pokretljivosti tj. zeta potencijala, korišćene su posebne kapilarne ćelije sa dve elektrode, na koje se primenjuju mala električna polja koja uzrokuju kretanje čestica. Neposredno pre merenja prahovi su ultrazvučno dispergovani u destilovanoj vodi.

Skening elektronska mikroskopija (SEM)

Skening elektronski mikroskop koristi elektronski snop, tj. talasna svojstva elektrona, za ispitivanje detalja površinske mikrostrukture materijala. Elektronski snop tj. tzv. primarni elektroni, energije između 1 i 40 keV, prolaze kroz niz elektromagnetnih sočiva

i usmeravaju se ka površini uzorka sa kojom interreaguju, predajući deo svoje energije elektronima u materijalu. U ovom procesu izbijaju se elektroni materijala, tzv. sekundarni elektroni, sa energijama obično manjim od 50 eV. Pored toga, dolazi do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, koji se vraćaju u svoje osnovno stanje i pri tome emituju fotone karakterističnog X-zračenja ili tzv. Ožeove (*Auger*) elektrone. Deo elektrona iz primarnog elektronskog snopa se elastično rasejava na površini materijala, i naziva se kontrarasejanim (eng. *backscattered*) elektronima. SEM formira sliku detektovanjem pomenutih tipova zračenja, pri čemu kontrarasejani elektroni mogu da daju informaciju o hemijskom sastavu materijala, budući da je njihov broj proporcionalan atomskom broju atoma posmatranog regiona na površini uzorka. SEM obično može da postigne maksimalno uvećanje do 500 000 puta, a u novije vreme čak i do 750 000 puta, tj. da obezbedi rezoluciju od $\sim 1\text{--}2$ nm.

U ovom radu korišćen je JEOL JSM 6460LV skening elektronski mikroskop, za ispitivanje mikrostrukture sinterovane keramike. Svi uzorci su pre snimanja prevučeni tankim slojem zlata, da bi se osigurala njihova električna provodljivost. Uzorci kod kojih je posmatran svež lom su zalepljeni na nosač bez prethodne pripreme. S druge strane, uzorci kod kojih je posmatrana površina brušeni su brusnom hartijom i polirani dijamantskom pastom finoće 5 mikrona, a zatim termički nagrizeni. Termičko nagrizenje vršeno je na temperaturi 50 °C nižoj od temperature sinterovanja, u trajanju od 30 min.

Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM

Za razliku od skening elektronskog mikroskopa, koji „skenira” površinu uzorka, transmisioni elektronski mikroskop (TEM) oblikuje sliku pomoću elektrona koji se šalju kroz izuzetno tanak uzorak. Elektronski snop se kao i kod SEM-a fokusira pomoću elektromagnetnih sočiva, a zatim prolazi kroz ispitivani uzorak. U zavisnosti od gustine datog materijala, neki elektroni se pri interakciji sa materijalom rasejavaju, dok se nerasejani elektroni skupljaju na detektoru i stvaraju „senku” uzorka, tj. sliku na kojoj su različiti delovi uzorka prikazani svetlije ili tamnije u zavisnosti od njihove gustine. Budući da elektronski snop prolazi kroz uzorak, neophodni su veći naponi za ubrzavanje elektronskog snopa (200–300 kV) nego kod SEM-a, ali stoga i uvećanja ovog mikroskopa mogu da budu veća, čak i do nekoliko miliona puta, a njegova rezolucija gotovo na atomskoj skali. TEM daje informacije o topografiji, morfologiji, sastavu i kristalčnosti posmatranog uzorka. Priprema uzoraka za TEM analizu je prilično složena za uzorke keramike, dok analiza nanočestica ne zahteva komplikovanu pripremu, budući da su ovakvi uzorci sami po sebi tanki i time transparentni za elektrone. Skenirajući transmisioni elektronski mikroskop (STEM) je jedan tip TEM-a koji poseduje osobine SEM-a i TEM-a tj. koristi snop elektrona koji prolaze kroz tanak uzorak skenirajući njegovu površinu. Ovo skeniranje čini STEM mikroskope pogodne za spektroskopske tehnike analize kao što su EDS i EELS, koje mogu biti korišćene simultano i tako obezbediti korelaciju slike (morfologije uzorka) i kvantitativnih podataka (hemijske analize).

U ovom radu korišćen je uređaj Philips CM20, Eindhoven, opremljen spektroskopom za energetska disperziona rentgenska zračenje (eng. *electron dispersive spectroscopy*, EDS), i uređaj FEI Titan 80–300 opremljen EDS i spektroskopijom gubitaka energije elektrona (eng. *electron energy loss spectroscopy*, EELS). Uzorci prahova su pripremljeni za analizu ultrazvučnim dispergovanjem u apsolutnom etanolu i nakapavanjem tako dobijene disperzije na bakarnu mrežicu prevučenu tankim ugljeničnim filmom.

Energetska disperziona spektroskopija (EDS)

Energetska disperziona spektroskopija je analitička tehnika koja se koristi za elementalnu analizu i hemijsku karakterizaciju uzorka. Koncept EDS metode se zasniva na činjenici da visokoenergetsko zračenje, kao što je na primer snop elektrona u elektronskom mikroskopu, može da izbije elektrone iz unutrašnjih elektronskih ljuski atoma. U ovom procesu nastaju šupljine koje zatim mogu popuniti elektroni iz spoljnjih, visokoenergetskih ljuski atoma, pri čemu se oslobađa razlika u energiji između dva energetska stanja, u vidu X-zraka. Energija ovako emitovanih X-zraka je karakteristična za atomsku strukturu svakog elementa, što omogućava elementalnu analizu i određivanje hemijskog sastava uzorka. Na ovaj način se mogu detektovati svi elementi od atomskog broja 4 (Berilijum) do 92 (Uranijum), iako neki instrumenti ne mogu da detektuju „lake” elemente ($Z < 10$). SEM i TEM mikroskopi su često opremljeni EDS detektorima, što omogućuje određivanje sastava željenih oblasti uzorka u toku njihove strukturne analize.

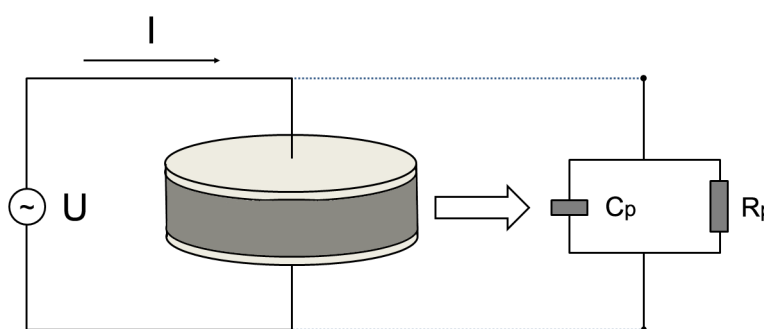
Spektroskopija gubitaka energije elektrona (EELS)

Spektroskopijom gubitaka energije (*Electron energy loss spectroscopy*, EELS) detektuju se upadni elektroni koji nakon reakcije sa uzorkom gube energiju u različitim procesima, pri čemu se količina izgubljene energije može povezati sa poznatim neelastičnim interakcijama elektrona i materijala. EELS spektroskopija koristi snop elektrona poznatog opsega kinetičke energije, te je ovom metodom moguće odrediti tip i broj atoma određenog tipa na koje je naišao primarni snop. EELS spektroskopija omogućuje određivanje atomskog sastava, hemijske veze, električnih osobina valentne i provodne zone, površinskih osobina i dr. EELS daje najbolje rezultate u slučaju relativno niskih atomskih brojeva. Iako EELS i EDS pružaju vrlo slične informacije, EELS ima veliku prednost nad EDS metodom zbog svoje veće rezolucije, i naročito sposobnosti da razlikuje iste elemente sa različitim oksidacionim stanjem. Postoji nekoliko varijacija EELS spektroskopskih uređaja, koje se razlikuju u geometriji i kinetičkoj energiji upadnih elektrona. U sklopu današnjih TEM uređaja se najčešće koristi transmisioni EELS, sa kinetičkim energijama u opsegu od 100 do 300 keV u kojima upadni snop u potpunosti prolazi kroz tanak uzorak. Noviji EELS uređaji omogućuju stvaranje preciznih elementalnih mapa koje ukazuju na raspodelu datog elementa u uzorku. U ovom radu, relativni odnos željenih elemenata u uzorku su prezentovani u vidu mape korišćenjem Hartri-Slaterovog

(Hartree-Slater) modela za kvantifikaciju signala i „zakona snage” (eng. *power law*) za uklanjanje šuma [122].

Dielektrometrija LCR metrom

LCR metar je uređaj kojim je moguće merenje električnih osobina materijala kao što su induktivnost (L), kapacitivnost (C) i otpornost (R). Ukoliko se uzorak keramike u formi diska postavi između dve paralelne ploče (slika 3.4.1), dobijena struktura se može posmatrati kao forma pločastog kondenzatora koja je u električnom smislu ekvivalentna paralelno povezanjoj kapacitivnosti C_p i otpornosti R_p .



Slika 3.4.1: Šematski prikaz merenog uzorka i odgovarajućeg električnog ekvivalentnog kola

Merenjem ovih osnovnih električnih osobina takve strukture pomoću LCR metra, moguće je izračunati druge važne električne parametre materijala, korišćenjem sledećih formula:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0} \quad (3.4.5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R_p \omega C_0} \quad (3.4.6)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.4.7)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3.4.8)$$

gde su:

ε' – realni deo dielektrične konstante materijala;

ε'' – imaginarni deo dielektrične konstante materijala;

$\tan \delta$ – faktor dielektričnih gubitaka (tangens gubitaka) u materijalu;

C_0 – kapacitivnost uzorka u vakuumu, [F];

ε_0 – dielektrična konstanta vakuuma ($\approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m);

A – površina obloga kondenzatora, [m²];

d – razmak između obloga kondenzatora, tj. debljina uzorka oblika diska, [m];

U ovom radu, za određivanje zavisnosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka sinterovanih kompozita od temperature, korišćen je HP4284A Precision LCR metar. Uzorci sinterovane keramike u obliku diska su brušeni brusnom hartijom da bi se dobile paralelne površine, na koje je potom nanošena srebrna pasta u tankom sloju u vidu elektroda. Merenja su vršena u opsegu frekvencija od 100 Hz do 1 MHz i to pri procesu kontrolisanog hlađenja uzoraka sa povišene temperature, uz pomoć Eurotherm 2404 regulatora temperature.

Feroelektrična merenja metodom histerezisne petlje

Merenjem feroelektrične histerezisne petlje, tj. nelinearne zavisnosti polarizacije (P) od električnog polja (E), dobijaju se važne informacije o feroelektričnom ponašanju materijala, kao što su koercitivno polje, remanentna i saturaciona polarizacija. Uređaji za merenje feroelektričnog ponašanja materijala su se razvijali sa razvojem integrisanih kola i računarske industrije, a danas korišćeni uređaji se znatno razlikuju od poznate metode koju su razvili Sawyer i Tower [123] 1930. god., za prva merenja na Rošel (*Rochelle*) soli. U ovakvom uređaju se polje koje se primenjuje na uzorak prigušuje uz pomoć otpornih razdelnika, a električna struja je prevođena u naelektrisanje uz pomoć velikog kondenzatora redno vezanog sa uzorkom. Današnji uređaji se tipično sastoje iz generatora funkcije i visokonaponskog pojačivača i povezani su sa PC računarom, tako da su sva merenja u potpunosti automatizovana, i željene parametre (jačinu električnog polja, radnu frekvenciju) je moguće podešavati softverski.

U ovom radu, feroelektrična merenja sinterovane keramike su vršena na sobnoj temperaturi, korišćenjem sistema aixACCT TF analyzer 1000, sa Trek 609E–6 visokonaponskim pojačivačem. Merenja su vršena na uzorcima oblika diska, na koje su prethodno nanete srebrne elektrode, na isti način kao i u slučaju dielektričnih merenja. Merenja su vršena pri frekvenciji od 100 Hz, pri čemu su uzorci bili uronjeni u silikonsko ulje kako bi se smanjilo varničenje pri visokim naponima.

Vibrirajuća magnetometrija (VSM)

Vibrirajuća magnetometrija (*vibrating sample magnetometer*, VSM) je veoma jednostavna metoda za merenje magnetnih osobina uzorka koja se zasniva na Faradejevom (*Faraday*) zakonu, a koristi se za merenje magnetnih osobina materijala i magnetnog histerezisa. Postavljanjem uzorka u homogeno magnetno polje, koje se indukuje uz pomoć elektromagneta, dolazi do orijentacije magnetnih dipola u smeru magnetnog polja. Fizičkim vibriranjem uzorka (datom frekvencijom i amplitudom), dolazi do promene magnetnog fluksa u funkciji vremena i indukovanja napona u kalemovima koji se nalaze u sklopu uređaja, u skladu sa Faradejevim zakonom. Detektovano električno polje

je proporcionalno magnetizaciji u uzorku, a nezavisno od homogenog magnetnog polja u koje je uzorak postavljen. Vibrirajući magnetometri su osetljivi na veoma male magnetne momente. Današnji magnetometri mogu da detektuju magnetne momente od samo nekoliko μemu , što odgovara otprilike magnetnom momentu 10^{-9} g gvožđa.

U ovom radu korišćen je MicroMag magnetometar 3900 firme Princeton Measurements Co. Histerezisne petlje magnetizacije uzorka u funkciji magnetnog polja merene su na sobnoj temperaturi pri magnetnom polju od -10 kOe do 10 kOe.

POGLAVLJE 4

Rezultati i diskusija

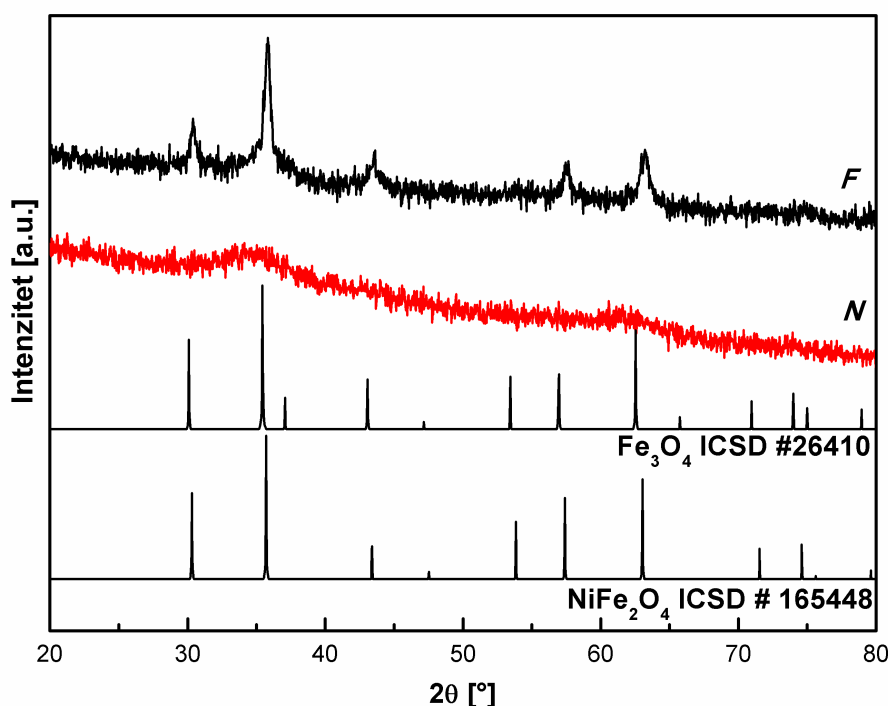
U ovom poglavlju dat je pregled eksperimentalno dobijenih rezultata nastalih tokom izrade ove doktorske disertacije. Iako su sva istraživanja u okviru disertacije vršena u cilju potvrde jedne globalne hipoteze, eksperimentalni rad je bio podeljen na nekoliko segmenata u kojima su pojedinačno rešavana konkretna pitanja kako bi se sistematski izveo globalni zaključak. Iz tog razloga su i rezultati eksperimentalne analize i karakterizacije dati u okviru nekoliko odvojenih podpoglavlja. U prvom delu predstavljani su rezultati dobijeni tokom sinteze kompozitnih prahova različitim metodama, i zaključci o uticaju modifikacije parametara sinteze u tečnoj i gasnoj fazi na morfologiju dobijenih čestica. U drugom delu pažnja je posvećena procesiranju kompozitne keramike sa dielektričnom i magnetnom fazom od dobijenih kompozitnih čestica. U ovom delu akcenat je stavljen na uticaj režima i metode sinterovanja na mikrostrukturu dobijene keramike, kao i ispitivanje veze morfologije polaznog praha i masenog odnosa faza sa mikrostrukturom kompozitne keramike. Konačno, dati su rezultati magnetne i dielektrične karakterizacije dobijenih kompozita kao potvrda njihove potencijalne primene u mikroelektronici.

4.1 Sinteza čestica strukture jezgro–omotač

4.1.1 Hemijska sinteza u tečnoj fazi

Nanočestice sa feritnim jezgrom i silika omotačem

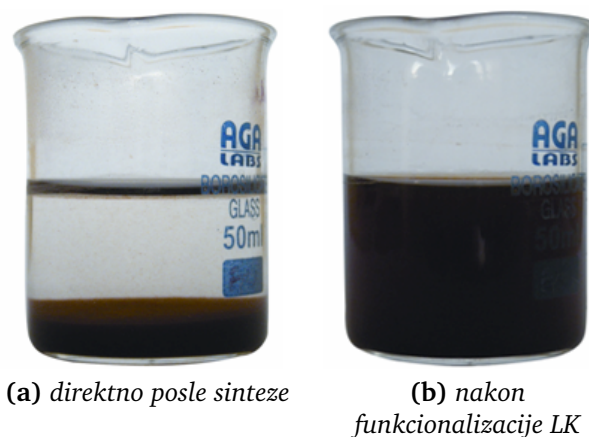
Metodom koprecipitacije na $\text{pH} \approx 2$ i $T = 80^\circ\text{C}$ sintetisani su polikristalni feritni nanoprahovi, kao što se vidi na slici 4.1.1. Prikazani rentgenski difraktogram praha magnetita (*F*) pokazuje sve refleksije karakteristične za kubnu spinelnu fazu Fe_3O_4 , pri čemu srednja veličina kristalita, izračunata uz pomoć Šererove formule, iznosi 17,5 nm. Rentgenski difraktogram praha nikel ferita (*N*) ukazuje na formiranje značajno manjih kristalita NiFe_2O_4 veličine oko 3 nm. Dobijeni prahovi crne (*F*) i tamno-crvene (*N*) boje reaguju na prisustvo jakog permanentnog magneta od 0,3 T.



Slika 4.1.1: XRD rezultati sintetisanih prahova *F* i *N* i pozicije pikova za Fe_3O_4 i NiFe_2O_4 na osnovu ICSD (eng. Inorganic Crystal Structure Database) kartica

Feritne nanočestice sintetisane metodom koprecipitacije imaju izraženu tendenciju da se aglomerišu i obrazuju tvrde aglomerate usled velikog odnosa površine i zapremine [124]. Iz tog razloga, da bi se omogućilo prevlačenje ovakvih čestica omotačem od silike, neophodna je njihova prethodna stabilizacija putem modifikacije površine čestica. U tu svrhu izabrana je biokompatibilna i netoksična limunska kiselina (LK) [125]. Kao što je predloženo u literaturi [126], adsorpcija limunske kiseline na površinu feritnih

čestica se može ostvariti preko njene jedne ili dve (od ukupno tri) karboksilne funkcionalne grupe, u zavisnosti od prostorne potrebe i zakrivljenosti površine, pri čemu bar jedna karboksilna grupa ostaje izložena rastvaraču te obezbeđuje negativno naelektrisanje površine. To može vrlo efikasno da spreči aglomeraciju feritnih nanočestica, zbog steričkih i elektrostatičkih sila koje se javljaju usled jonizovanog sloja citratnog omotača na površini [126, 127]. U našem radu, već vizuelan izgled magnetnog fluida nakon funkcionalizacije je ukazao na uspešnu deaglomeraciju čestica, budući da je mutna tamno crvena suspenzija postala bistra i da je talog sa dna laboratorijske čaše nestao (slika 4.1.2).



(a) direktno posle sinteze

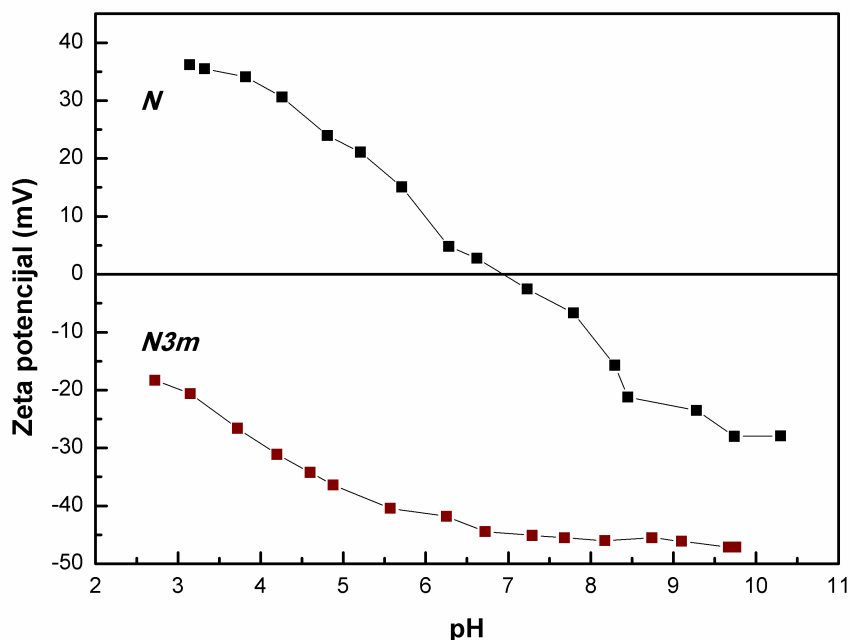
(b) nakon funkcionalizacije LK

Slika 4.1.2: Izgled suspenzije feritnih čestica

Da bi se potvrdila mogućnost funkcionalizacije feritnih čestica limunskom kiselinom i ispitaio njen uticaj na površinu čestica, izvršena su merenja zeta potencijala NFO čestica pre i posle funkcionalizacije. Kao što se vidi na slici 4.1.3, izoelektrična tačka nemodifikovanih NFO čestica (uzorak *N*) je izmerena na $\text{pH} \approx 7$, što je u saglasnosti sa vrednostima objavljenim u literaturi [128, 129]. S druge strane, u slučaju modifikovanih čestica (*N3m*) evidentno je pomeranje zeta potencijala ka negativnim vrednostima, tj. negativno površinsko naelektrisanje u celom mernom opsegu pH vrednosti, što jasno ukazuje na adsorpciju LK na površinu čestica.

Na FTIR spektrima feritnih čestica pre i posle funkcionalizacije NFO (*N* i *N3m*) (slika 4.1.4), moguće je uočiti trake na $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$ i 430 cm^{-1} koje su karakteristične za Ni–O modove istezanja kod NiFe_2O_4 . Pored toga, spektri uzorka funkcionalizovanog LK pokazuju dve jake trake na $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju (redom) simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja CO u COOH grupi, te dodatno potvrđuju vezivanje LK na površinu čestica.

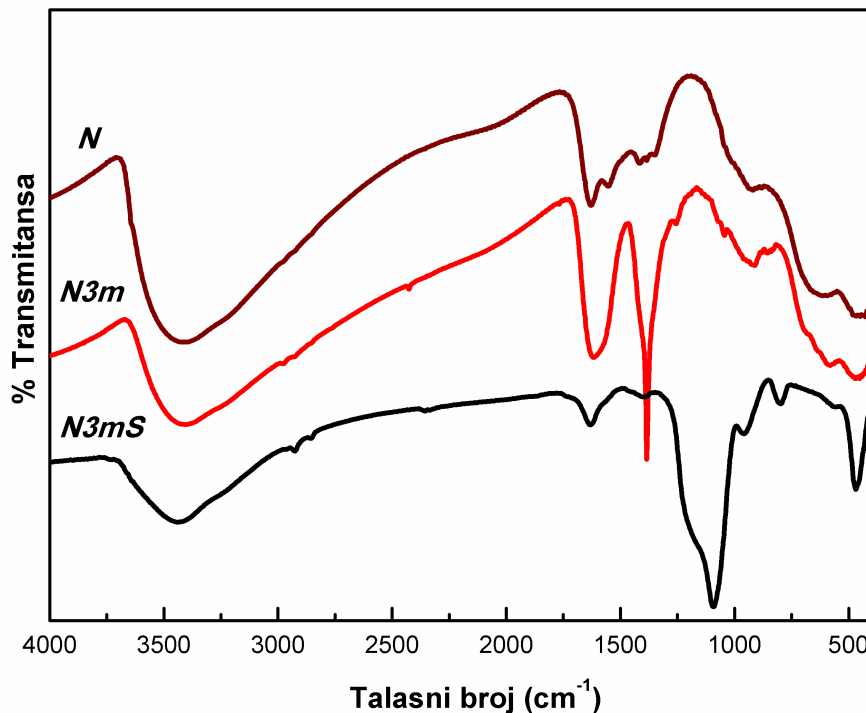
Nakon funkcionalizacije čestica, vršeno je nanošenje omotača od silike na njihovu površinu. I u ovom slučaju, vizuelno posmatranje rezultata reakcije, tj. svetlo narandžasta boja istaloženog praha je ukazivala na uspešan rezultat, tj. adsorpciju silika omotača (slika 4.1.5).



Slika 4.1.3: Zavisnost zeta potencijala nikl feritnih čestica od pH vrednosti pre (*N*) i posle (*N3m*) njihove funkcionalizacije limunskom kiselinom

FTIR spektar nikl feritnih čestica funkcionalizovanih LK sa omotačem od silike (*N3mS*) prikazan je na slici 4.1.4. Kao i druga dva spektra, i ovaj spektar pokazuje dve široke trake na $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, koje se povezuju sa prisustvom slobodne ili adsorbovane vode koja je zaostala u uzorku. Trake na $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama istezanja Si–O–Si veza silike, traka na $\sim 955\text{ cm}^{-1}$ može da se poveže sa vibracijama istezanja Si–O–H i Fe–O–Si, a traka na $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ sa Si–O–Si ili O–Si–O deformacionim vibracijama [126, 130, 131]. Može se zaključiti da su trake na 1624 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} u istom uzorku naglašene usled pojačanih simetričnih i asimetričnih vibracija istezanja COO^- grupe. S druge strane, ovaj spektar ne pokazuje trake karakteristične za metal-oksidnu vezu feritnih čestica, iako se malo „koleno” može uočiti na $\sim 590\text{ cm}^{-1}$. Ipak, iako spektar uzorka tipa jezgro–omotač jasno ukazuje na adsorpciju silika omotača na površinu feritnih čestica, da bi se potvrdilo prisustvo feritnog jezgra i ispitala morfologija dobijenih čestica, uzorci su dalje ispitivani putem TEM mikroskopije.

Na osnovu TEM rezultata (slika 4.1.6) evidentno je da su sintetisane *N3mS* čestice uglavnom sferične i karakteristične strukture jezgro–omotač. Ne uočava se prisustvo silika čestica bez feritnog jezgra, niti feritnih čestica bez omotača od silike, što ukazuje na odgovarajuće uslove sinteze i zadovoljavajući odnos NiFe_2O_4 i TEOS-a. Iako je na osnovu analize TEM slika zaključeno da je srednja veličina čestica $\sim 85\text{ nm}$, sa debljinom omotača od $\sim 20\text{ nm}$, primećuje se i prisustvo značajno većih čestica od $\sim 250\text{ nm}$ sa omotačem od $\sim 70\text{ nm}$ (slike 4.1.6a i 4.1.6b) i bimodalna raspodela veličina čestica



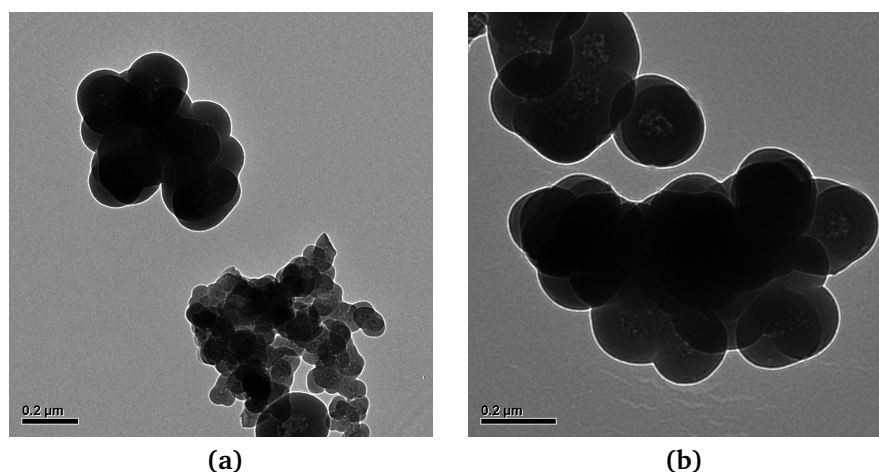
Slika 4.1.4: FTIR spektri prahova N, N3m i N3mS



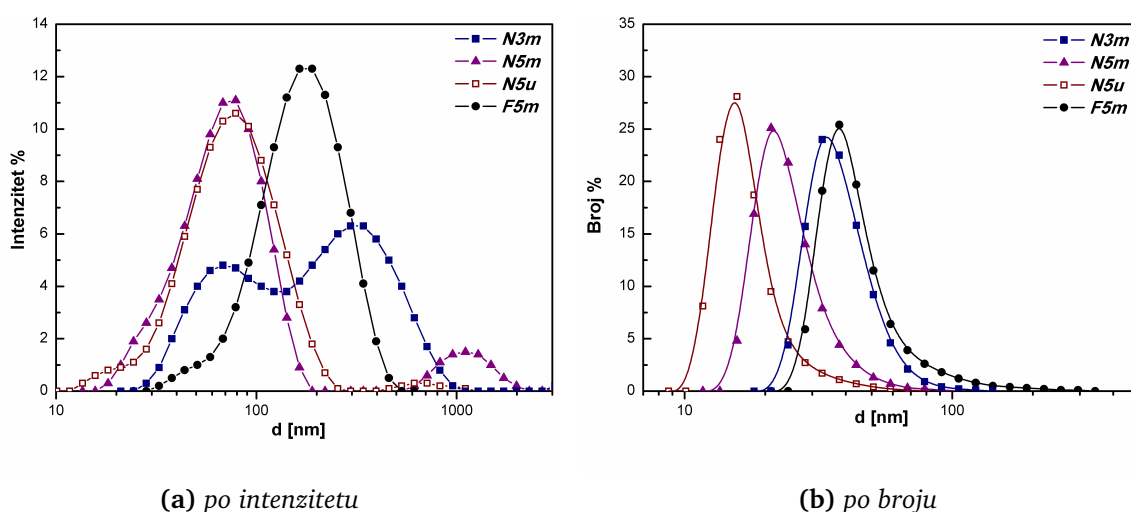
Slika 4.1.5: Izgled sintetisanih prahova (sa leva na desno): čist nikl ferit, kompozit nikl ferit–silika, čista silika

(slika 4.1.6a). Može se pretpostaviti da je uzrok bimodalne raspodele čestica strukture jezgro–omotač bimodalna raspodela veličina čestica jezgra, koja je potvrđena putem DLS merenja (slika 4.1.7a). S druge strane, uzrok bimodalne raspodele veličine feritnih čestica jezgra (N3m) može se pripisati relativno slabom površinskom naelektrisanju funkcionalizovanih čestica jezgra na $\text{pH} \approx 3$ (slika 4.1.3) nedovoljnom za stabilizaciju čestica [132, 133], koje je verovatno uzrokovano slabom disocijacijom karboksilne grupe adsorbovane LK ispod $\text{pH} \approx 5$.

Da bi se postigla željena morfologija čestica, funkcionalizacija feritnih čestica je izvršena na višoj pH (≈ 5) kako bi se osiguralo veće površinsko naelektrisanje, a samim



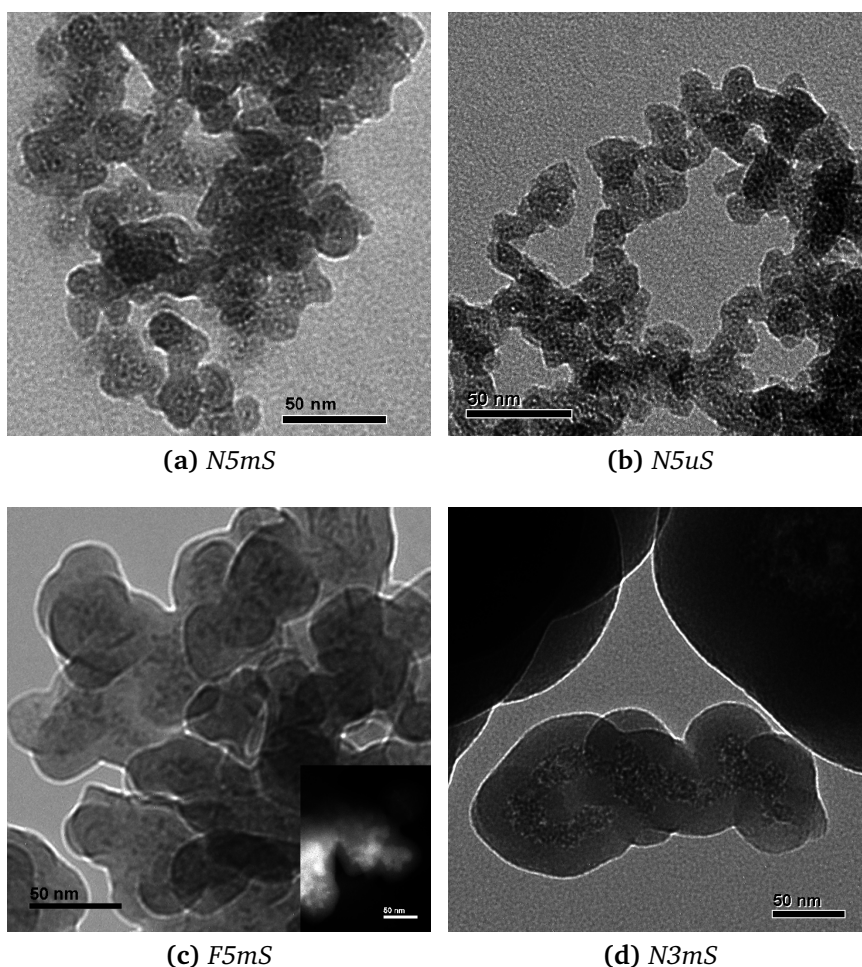
Slika 4.1.6: TEM mikrografi uzorka N3mS



Slika 4.1.7: Raspodela veličina feritnih čestica funkcionalizovanih limunskom kiselinom

tim i efikasnija deaglomeracija čestica. Na taj način bi se obezbedile manje feritne čestice i monomodalna raspodela veličina čestica jezgra, čime bi se indirektno uticalo na strukturu i morfologiju čestica jezgro–omotač. Merenja veličina čestica uzoraka N5m, N5u i F5m potvrdila su značajno manje čestice u odnosu na N3m, usled stabilizacije uzrokovane većim površinskim naelektrisanjem na $\text{pH} \approx 5$ (slika 4.1.7a). Pored toga, rezultati DLS merenja ukazali su na značaj procedure funkcionalizacije feritnih čestica. Konkretno, tip tretmana prilikom funkcionalizacije čestica se ispostavio značajan i različiti rezultati u pogledu veličine feritnih klastera su postignuti u slučaju agitacije mešanjem i ultrazvukom. Da bi se prikazali ovi rezultati, primarna informacija dobijena iz DLS merenja, raspodela veličine čestica po intenzitetu rasute svetlosti je matematički prevedena u raspodelu veličine po broju upotrebom odgovarajućih relacija. Ovakva raspodela jasno pokazuje i prilično male razlike u veličini čestica (slika 4.1.7b). Na osnovu ovih rezultata vidi se da su najmanje čestice dobijene primenom ultrazvučnog tretmana u toku funkcionalizacije (srednja veličina čestica ~ 15 nm, uzorak N5u) što ukazuje na

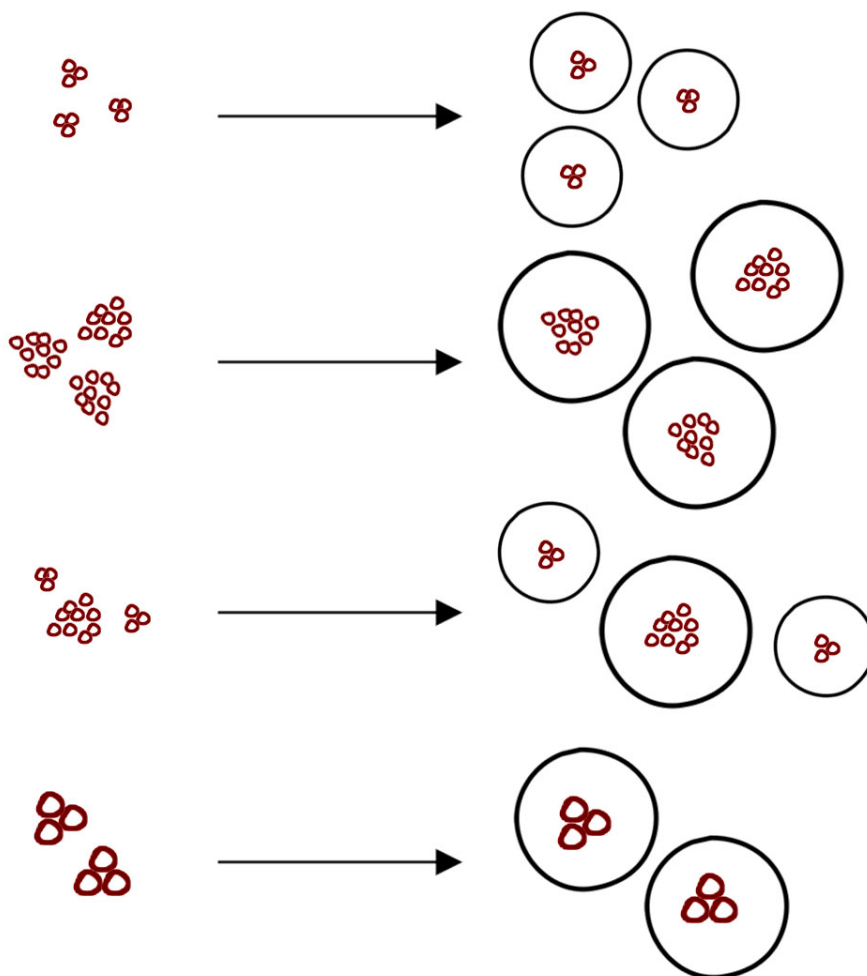
poboljšanu adsorpciju i bolje vezivanje LK pri ultrazvučnoj agitaciji, a što je i ranije zabeleženo u literaturi [134]. Ipak, budući da je koncentracija LK u toku funkcionalizacije prilično velika, može se pretpostaviti da je manja srednja veličina čestica uzorka tretiranog ultrazvučno u poređenju sa uzorkom tretiranog mešanjem $N5m$ (~ 20 nm), ustvari rezultat deaglomeracije usled ultrazvučne agitacije. Drugim rečima, ultrazvučnom agitacijom obezbeđena je veća površina slobodna za adsorpciju limunske kiseline što ima za posledicu manje nanoklastere primarnih feritnih čestica. Čestice FO funkcionalizovane LK ($F5m$) imaju veću srednju veličinu od NFO čestica tretiranih na isti način u toku funkcionalizacije ($N5m$), slika 4.1.7b. Ovo je očekivano, budući da su kristaliti FO znatno veći u odnosu na kristalite NFO nakon sinteze metodom koprecipitacije (slika 4.1.1). Dalje, povećanje koncentracije LK u toku procesa funkcionalizacije nije pokazalo nikakav uticaj na veličinu čestica, što se može objasniti činjenicom da se LK adsorbuje na površinu čestice preko jedne ili dve karboksilne funkcionalne grupe čak i kada je u velikom višku, što znači da je broj nevezanih karboksilnih grupa kao i sam višak površinskog naelektrisanja ograničen [127].



Slika 4.1.8: TEM mikrografi uzoraka sa feritnim jezgrom i omotačem od silike

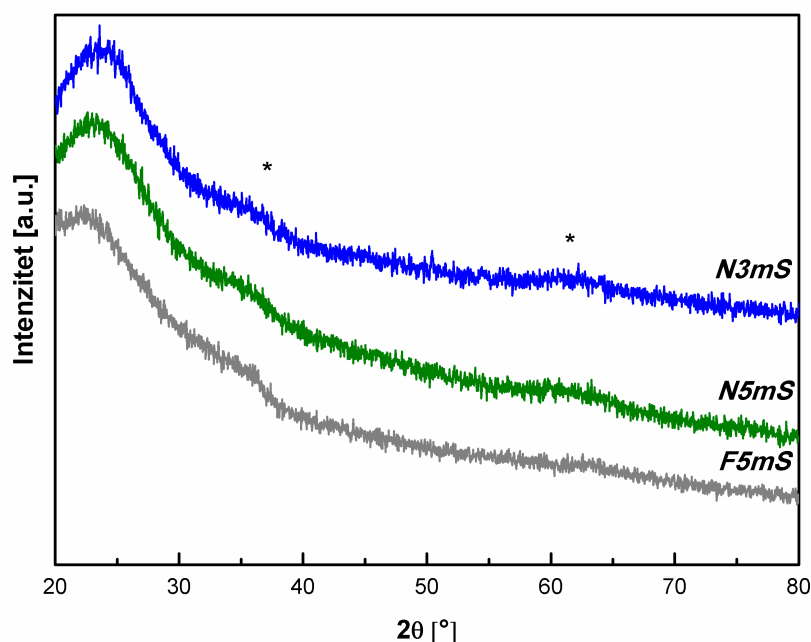
TEM mikrografi čestica tipa jezgro–omotač, prikazani na slici 4.1.8, pokazali su da uzorci $N5mS$, $N5uS$ i $F5mS$ imaju znatno manju veličinu čestica nego uzorak $N3mS$

(slika 4.1.8d). Ukoliko se uzme u obzir da su procesni parametri pri nanošenju silika omotača bili identični za sve uzorke, jasno je da prisutne varijacije u veličini i morfologiji čestica potiču isključivo od razlika u veličini i morfologiji feritnih čestica (klastera) koje su korišćene kao jezgra. Čestice strukture tipa jezgro–omotač *N5mS* i *N5uS* imaju sličnu strukturu, srednje veličine ~ 25 nm i ~ 20 nm redom (slika 4.1.8a i 4.1.8b). Čestice uzorka *F5mS* imaju sličnu morfologiju ali nešto veću srednju veličinu (~ 50 nm), što je jasno posledica većih kristalita FO a time i veličine čestica magnetitnog jezgra, kao što se može zaključiti iz mikrografa snimanog u tamnom polju (slika 4.1.8c). Pored toga, u zavisnosti od efikasnosti koraka funkcionalizacije feritnih čestica, u uzorcima se mogu uočiti manje ili više aglomerisane ili čak lančane strukture, koje takođe ukazuju na značaj modifikacije površine čestica jezgra. Konačno, iz svega navedenog jasno je da je kontrola morfologije jezgra od ključne važnosti za kontrolu morfologije čestica jezgro–omotač pri čemu veličina primarnih čestica jezgra, i naročito njihova funkcionalizacija, direktno određuju veličinu i raspodelu veličina nanoklastera jezgra a time i morfologiju čestica jezgro–omotač (šematski prikaz na slici 4.1.9).



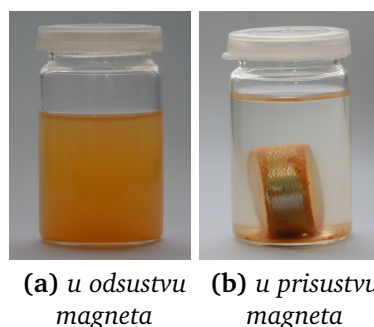
Slika 4.1.9: Šematski prikaz uticaja morfologije jezgra na morfologiju čestica jezgro–omotač (prikaz van stvarnih proporcija)

Svi rentgenski difraktogrami čestica prevučenih silikom imaju izgled karakterističan za amorfnu siliku, sa širokim difuznim pikom na $\sim 20^\circ$. Međutim, na difraktogramima svih uzoraka se takođe uočavaju diskretna proširenja na pozicijama najjačih pikova karakterističnih za spinelne ferite ($\sim 36^\circ$ i $\sim 62^\circ$) (slika 4.1.10).



Slika 4.1.10: XRD rezultati čestica strukture jezgro–omotač

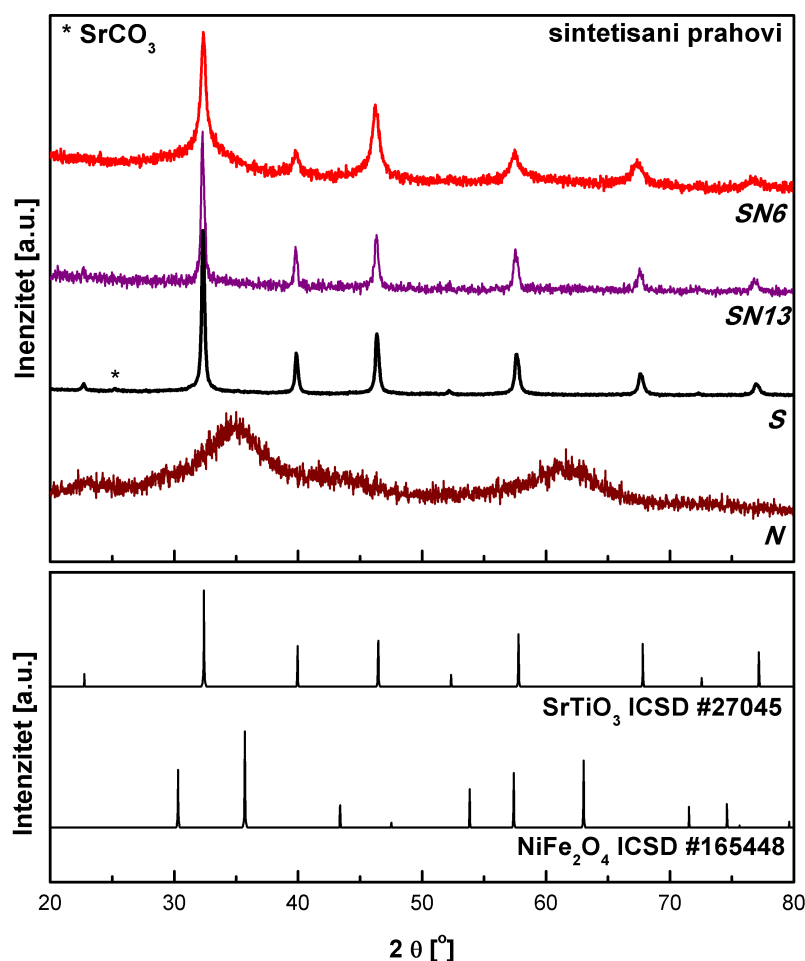
Karakterizacija magnetnih osobina čestica jezgro–omotač nije sprovedena u okviru ovog rada, budući da je ovaj modelni sistem korišćen isključivo za ispitivanje mogućnosti modifikovanja strukture jezgro–omotač putem kontrole morfologije jezgra. Ipak, da bi se dokazalo da ovako dobijene čestice i nakon prevlačenja silikom poseduju magnetne osobine feritnog jezgra, njihovo magnetno ponašanje je potvrđeno u prisustvu jakog permanentnog magneta od 0,3 T (slika 4.1.11).



Slika 4.1.11: Izgled disperzije sintetisanih čestica tipa jezgro–omotač (uzorak N3mS)

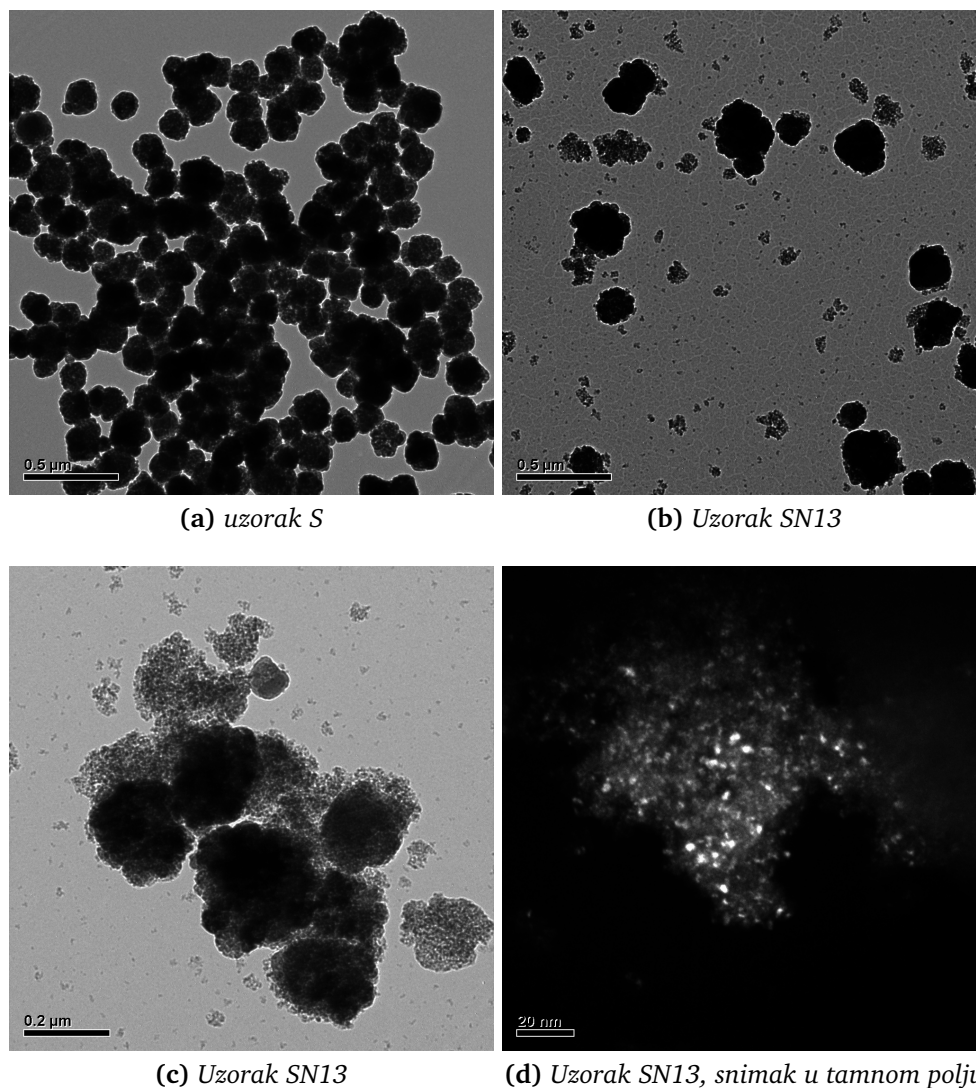
Nanočestice sa titanatnim jezgrom i feritnim omotačem

U ovom modelnom sistemu feritne čestice su nanošene na titanatne čestice u vidu nanočestičnog omotača. Rezultati rentgenostrukturne analize (slika 4.1.12) potvrdili su da je sintetisana željena kubna perovskitna SrTiO_3 faza (uzorak *S*), ali i da je u uzorku prisutna neznatna količina stroncijum karbonata (SrCO_3) kao neželjene faze. Ovo je očekivano, jer stroncijumov jon lako reaguje sa ugljen dioksidom iz vazduha, i da bi se izbeglo stvaranje ove nečistoće neophodno je reakciju održavati u kontrolisanoj atmosferi [135–137]. STO čestice sintetisane putem sol–gel metode su kristalične, srednje veličine kristalita izračunate na osnovu Šererove formule oko 30 nm.



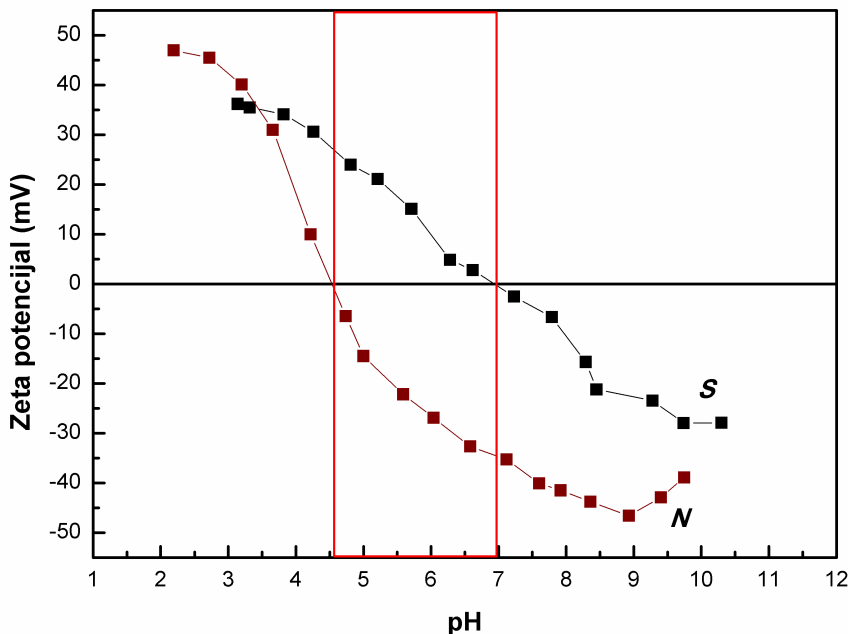
Slika 4.1.12: XRD rezultati uzoraka *S*, *N*, SN13 i SN6 i pozicije pikova za kubnu SrTiO_3 i NiFe_2O_4 fazu na osnovu ICSD kartica

TEM mikrografi STO čestica (*S*) prikazani su na slici 4.1.13. Jasno se može uočiti da su primarne čestice sferične i aglomerisane tako da sačinjavaju čestice srednje veličine oko 150 nm sa tzv. strukturom „karfiola”. S druge strane, kao i u prethodnom poglavlju, sintetisane NiFe_2O_4 čestice (uzorak *N*) su znatno manje, srednje veličine od samo nekoliko nanometara i sa vrlo širokim pikovima na difraktogramu koji ukazuju na izrazito male kristalite. Na TEM mikrografima kompozitnog uzorka sintetisanog u visoko



Slika 4.1.13: TEM mikrografi sintetisanih prahova

baznim uslovima (SN13) mogu se jasno uočiti dve faze (slike 4.1.13b i 4.1.13c). Male nikel feritne čestice od oko 5 nm su uglavnom prisutne kao slobodni aglomerati različitih veličina ili ponegde „zakačeni” za veće čestice stroncijum titanata. Merenja zeta potencijala u zavisnosti od pH vrednosti pokazala su da obe faze (titanat i ferit) poseduju veliko negativno naelektrisanje u oblasti visokih pH vrednosti u kojoj je vođena reakcija (slika 4.1.14). Uzimajući ovu činjenicu u obzir, ovakva struktura čestica je očekivana usled jakog elektrostatičkog odbijanja dve faze. Uprkos tome, NFO čestice se ipak ponegde vezuju za površinu STO čestica, iako se dobijena struktura ne može okarakterisati kao struktura jezgro–omotač. Ovo se može pripisati njihovoj maloj veličini tj. velikoj specifičnoj površini sa velikom površinskom energijom. Rentgenski difraktogram datog uzorka (slika 4.1.12) pokazuje sve pikove karakteristične za kubnu perovskitnu STO fazu, dok pikovi karakteristični za feritnu fazu nisu vidljivi, najverovatnije zbog izrazito male veličine feritnih kristalita, na koju ukazuje i difraktogram uzorka N. Pored toga, treba primetiti da TEM mikrograf uzorka SN13 sniman u tamnom polju potvrđuje po-

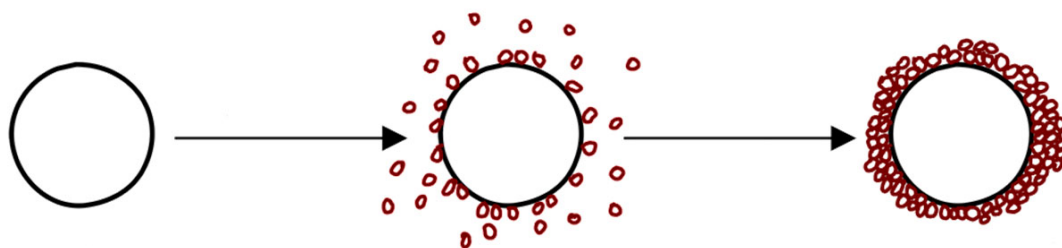


Slika 4.1.14: Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za SrTiO_3 i NiFe_2O_4 nanočestice

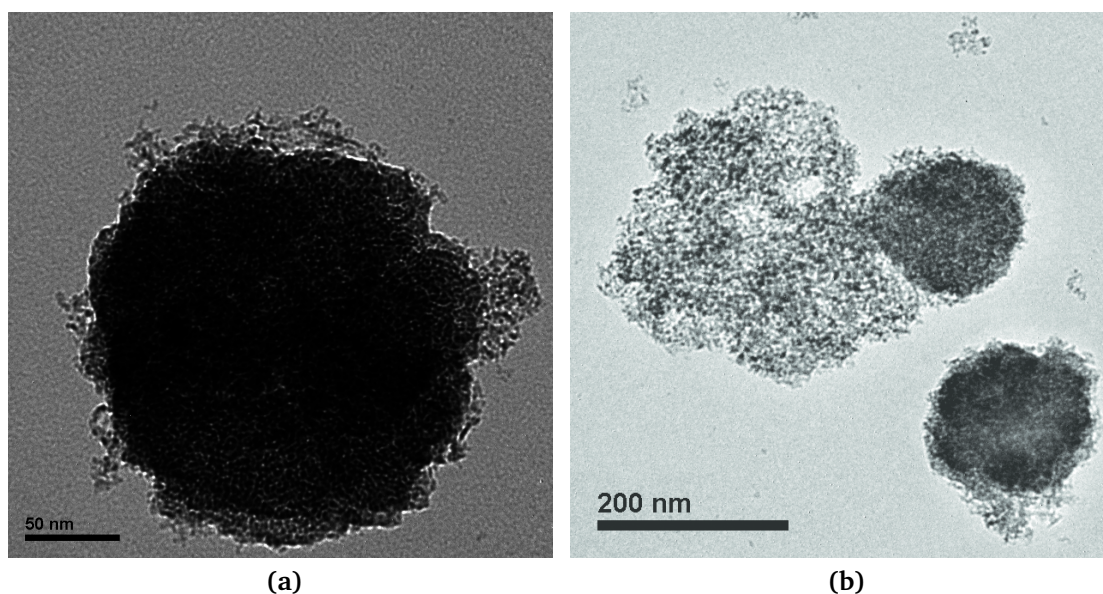
likristaličnost malih feritnih čestica (slika 4.1.13d). EDS analiza ovog uzorka je takođe potvrdila prisustvo svih očekivanih elemenata: Sr, Ti, O, Ni i Fe.

Može se zaključiti da primenjena procedura sinteze u visoko baznim uslovima favorizuje dobijanje čestične mešavine umesto željene strukture jezgro–omotač. U cilju sinteze čestica željene strukture, neophodno je pospešiti međusobno privlačenje čestica STO i NFO, koje bi rezultiralo stvaranjem nanočestičnog feritnog omotača na površini titanatnih čestica. Ispitivanje zeta potencijala ove dve faze ukazalo je na postojanje tzv. „pH prozora” u opsegu pH vrednosti od 4,5 do 7, u kom SrTiO_3 i NiFe_2O_4 čestice poseduju suprotno naelektrisanje površina (slika 4.1.14). Može se pretpostaviti da bi sinteza čestica u ovom opsegu pH vrednosti povećala Kulonove (*Coulomb*) privlačne sile između titanatnih i feritnih čestica, usled čega bi se dobila struktura jezgro–omotač sa dobrom pokrivenošću jezgra i uniformnim omotačem (slika 4.1.15). Zaista, čestice strukture jezgro–omotač su dobijene kao rezultat sinteze na $\text{pH} \approx 6$, što se može jasno uočiti na TEM mikrografima prikazanim na slici 4.1.16a. Ipak, primećuje se prilično neuniformna morfologija i debljina feritnog omotača, pa čak i prilično veliki feritni aglomerati koji su vezani za čestice jezgra (slika 4.1.16b). Kao što je pomenuto u prethodnom poglavlju, uzrok aglomeracije feritnih čestica su Van der Valsove (*van der Waals*) privlačne sile a aglomeracija je ireverzibilna, tj. energija potrebna za razdvajanje jednom aglomerisanih čestica je prilično velika.

Iako se sinteza na $\text{pH} \approx 6$ pokazala pogodnom za dobijanje strukture jezgro–omotač, pri ovim reakcionim uslovima pojavile su se poteškoće u postizanju željenog faznog sa-



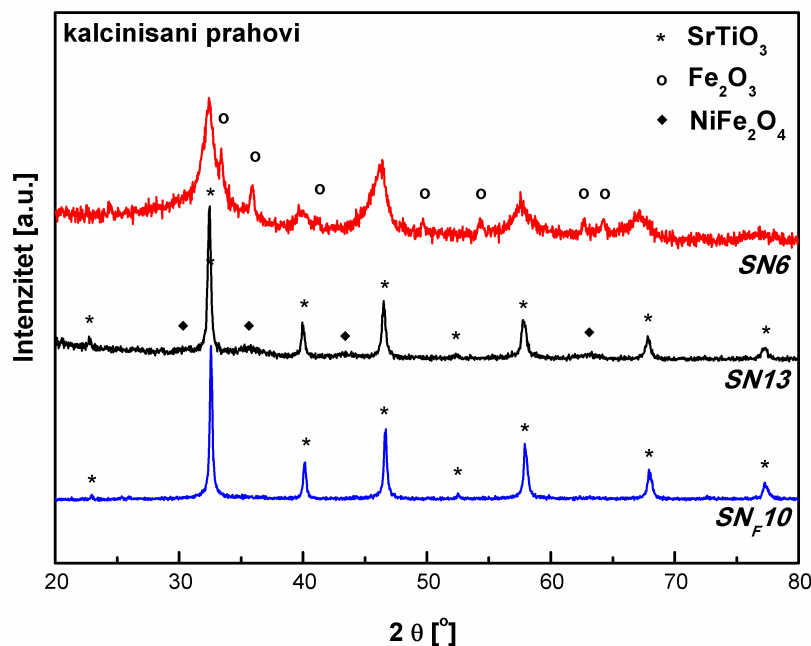
Slika 4.1.15: Šematski prikaz stvaranja čestica jezgro-omotač u slučaju raznoimenog naelektrisanja titanatne i feritne faze (prikaz van stvarnih proporcija)



Slika 4.1.16: TEM mikrografi uzorka SN6

stava. Osim činjenice da su pri datim uslovima sintetisane znatno manje čestice SrTiO_3 (oko 17 nm) u poređenju sa sintezom u visoko baznim uslovima, rentgenski difraktogram potvrdio je postojanje neželjene faze Fe_2O_3 , nakon kalcinacije na 600°C u trajanju od 1 h (slika 4.1.17). Naime, za sintezu spinelnih ferita, tj. prelazak metalnih hidroksida u ferite potrebni su bazni uslovi [138]. Prilikom precipitacije feritnih čestica na nižim pH vrednostima, lako može doći do stvaranja drugih formi gvožđe oksida, osim ako se ne poveća odnos gradivnih jona u reakciji [103].

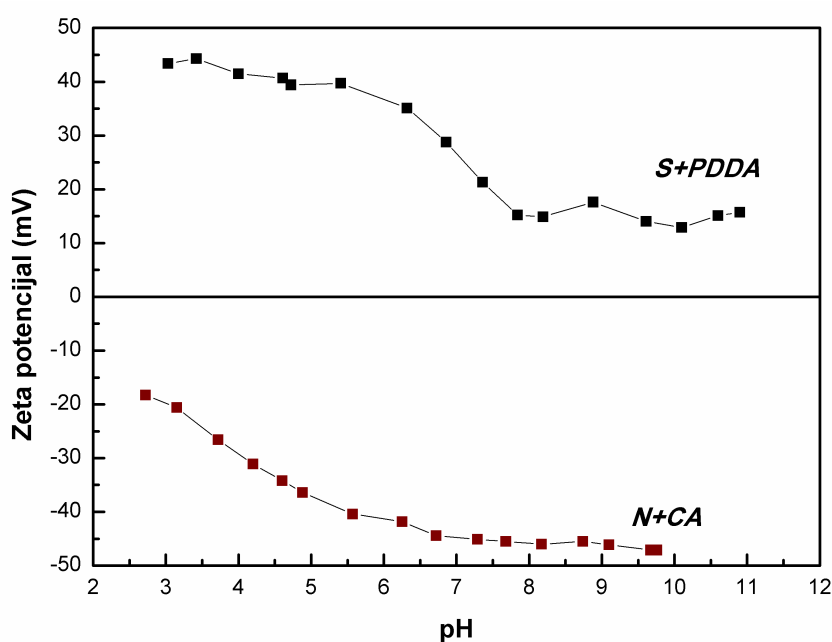
Da bi se sintetisale čestice željene strukture (jezgro-omotač) i faznog sastava, pribeglo se funkcionalizaciji površine čestica. U slučaju ovog modelnog sistema, benefit funkcionalizacije površine je dvojak: kao i kod sistema ferit-silika, agenti funkcionalizacije mogu da obezbede steričko i elektrostatičko naelektrisanje, tj. preduprede aglomerisanje feritnih čestica usled Van der Valsovih sila; pored toga, funkcionalizacijom obe faze može se obezbediti raznoimeno naelektrisanje površina čestica dve faze u željenom pH opsegu (u baznoj sredini) i na taj način obezbediti formiranje strukture jezgro-omotač ali i sintezu željene feritne faze.



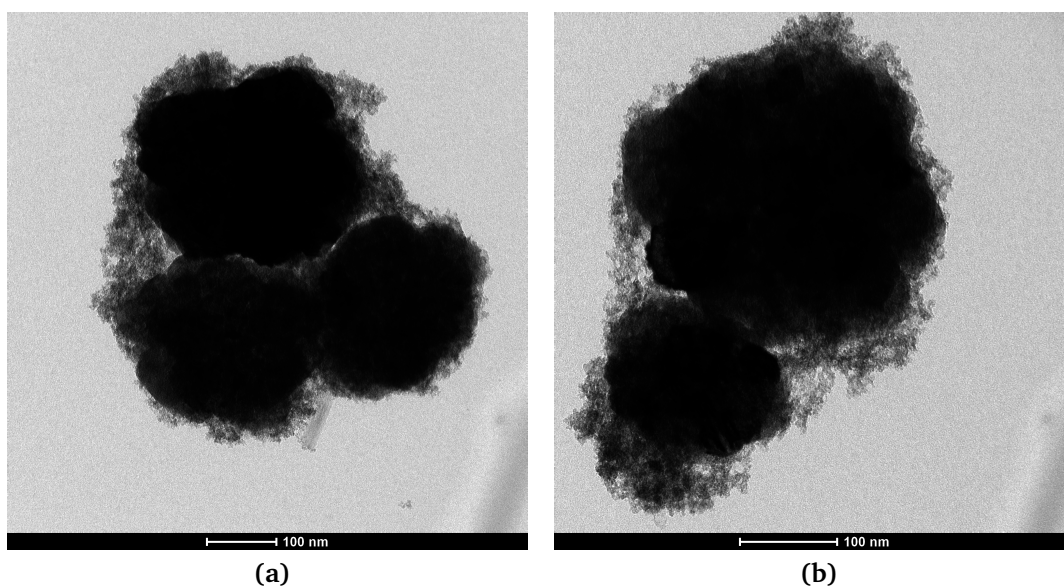
Slika 4.1.17: XRD difraktogrami uzoraka SN13, SN6 i SN_F10 kalciniranih na 600°C u toku 1 h

Rezultati merenja zeta potencijala u funkciji pH vrednosti, za čestice SrTiO_3 funkcionalizovane sa PDDA, i čestice NiFe_2O_4 funkcionalizovane LK dati su na slici 4.1.18. Uticaj ovih agenata funkcionalizacije je jasno vidljiv ako se rezultati uporede sa merenjima sprovedenim na nefunkcionalizovanim česticama prikazanim na slici 4.1.14. Pomeranje površinskog naelektrisanja feritnih čestica ka negativnim vrednostima nakon adsorpcije limunske kiseline već je bilo diskutovano u prethodnom poglavlju. Nasuprot tome, vezivanje katjonskog polielektrolita PDDA za površinu SrTiO_3 čestica uzrokuje njihovo pozitivno naelektrisanje i stabilizaciju u celom mernom opsegu pH vrednosti. Treba primetiti da nakon funkcionalizacije čestica, dve faze imaju raznoimeno naelektrisanje uz skoro konstantnu razliku zeta potencijala od ~ 60 mV u celom opsegu pH vrednosti. Ova razlika površinskog naelektrisanja svakako utiče na strukturu sintetisanih čestica, što su potvrdila TEM snimanja uzorka SN_F10 (slika 4.1.19).

Prikazani metod sinteze i data logika formiranja čestica jezgro–omotač može se primeniti generalno na celu grupu perovskitnih titanata i spinelnih ferita, uz određene specifičnosti svake konkretne kombinacije materijala. Analognim metodama sinteze, imajući u vidu prikazane zaključke, sintetisane su čestice na bazi BTO i NFO. TEM mikrofotografije čestica sintetisanih uz funkcionalizaciju površina istim agentima funkcionalizacije–PDDA i LK, prikazani su na slici 4.1.20. U slučaju ovog sistema uočava se veoma slična morfologija čestica strukture jezgro–omotač, uz odličnu pokrivenost površine jezgra (slika 4.1.20a) ali i dalje ponegde prisutne veće feritne aglomerate (4.1.20b). Uzimajući u obzir evidentnu potpunu pokrivenost površine jezgra BTO čestica NFO česticama, može se pretpostaviti da se ovi aglomerati formiraju naknadno, tj. nakon formiranja



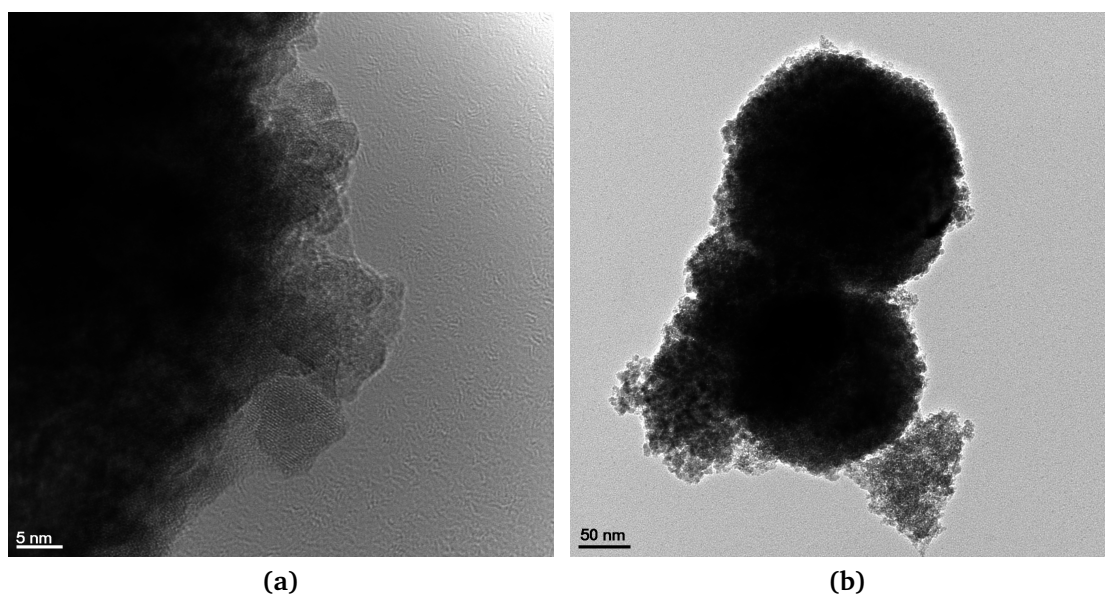
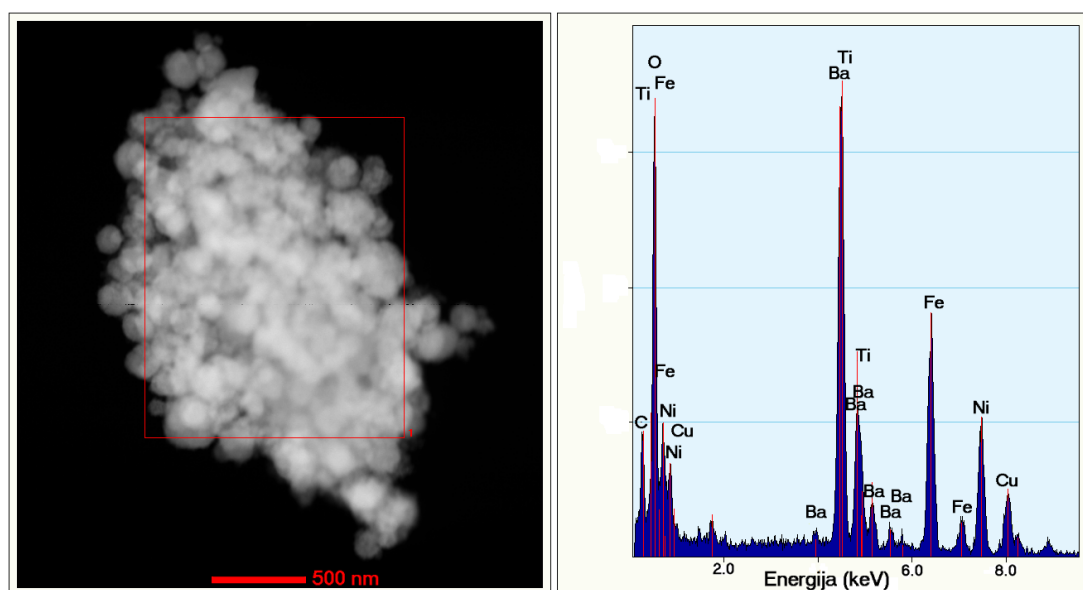
Slika 4.1.18: Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za čestice SrTiO_3 funkcionalizovane sa PDDA i NiFe_2O_4 funkcionalizovane LK



Slika 4.1.19: TEM mikrografi uzorka $\text{SN}_{\text{F}10}$ sintetisanog uz funkcionalizaciju jezgra i omotača

feritnog omotača ili tokom procesa ispiranja i sušenja čestica. Iz ovog se može zaključiti da je podešavanje masenog odnosa faza takođe veoma važan faktor u smislu izbegavanja formiranja feritnih aglomerata. EDS spektroskopijom potvrđeno je prisustvo svih očekivanih elemenata u ovom sistemu (slika 4.1.21).

Kao što je prikazano na datom modelnom sistemu, podešavanjem uslova sinteze moguće je uticati na jačinu površinskog privlačenja faza jezgra i omotača usled Kulonovih elektrostatičkih sila i tako uticati na morfologiju sintetisanih kompozitnih čestica.

Slika 4.1.20: TEM mikrografi uzorka BN_F10 Slika 4.1.21: EDS spektar uzorka BN_F10

Obezbeđivanjem dovoljnog raznoimenog naelektrisanja dve faze, sa ili bez površinske funkcionalizacije, moguće je pospešiti željeno privlačenje i sintetisati čestice strukture jezgro–omotač. Kontrola aglomeracije feritnih čestica je neophodna u cilju formiranja uniformnog omotača i dobre pokrivenosti jezgra. Pored toga, pH vrednost sinteze je ključna za dobijanje željene feritne faze.

4.1.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi

U prethodnom poglavlju, tj. u slučaju hemijske sinteze u tečnoj fazi, ispitivana je mogućnost „kreiranja” kompozitnih čestica željene strukture. Sama sinteza pojedinačnih

faza (jezgra i omotača) nije zahtevala posebnu pažnju, budući da se u literaturi može pronaći veliki broj izveštaja koji se bave problematikom sinteze feritnih i titanatnih čestica, kao i uticaja različitih procesnih parametara na njihovu morfologiju i strukturne karakteristike. Nasuprot tome, hemijska sinteza čestica u gasnoj fazi relativno je nova a samim tim i slabije ispitana metoda, te je stoga bilo neophodno iscrpno istraživanje u cilju pronalaženja optimalnih procesnih parametara za dobijanje željenih faza.

Nanočestice sa feritnim jezgrom i titanatnim omotačem

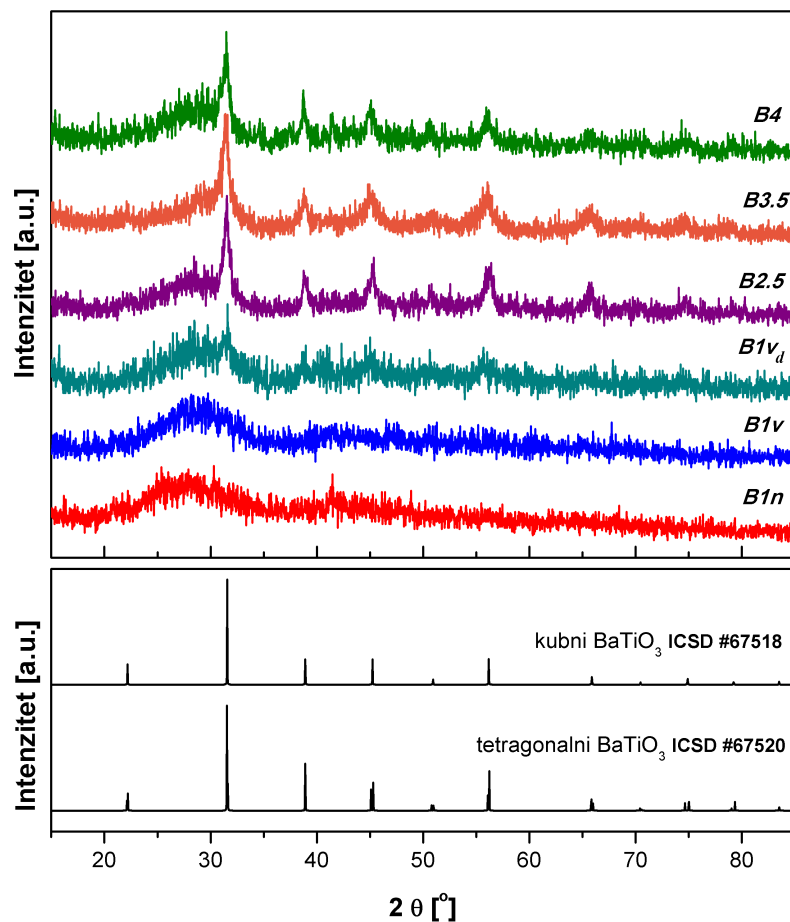
U literaturi do danas nisu zabeleženi pokušaji sinteze barijum titanata hemijskom sintezom iz gasne faze, te je ispitivanje mogućnosti sinteze ove faze i pronalaženje optimalnih procesnih parametara sinteze zahtevalo posebnu pažnju. S druge strane, sintezi magnetita posvećeno je manje pažnje, pošto ovaj oksid može biti sintetisan u reakciji samo jednog prekursora sa kiseonikom, što znatno pojednostavljuje proces sinteze. Pored toga, slične metode sinteze gvožđe oksida su već zabeležene u literaturi [139–141].

Čestice barijum titanata sintetisane CVS metodom

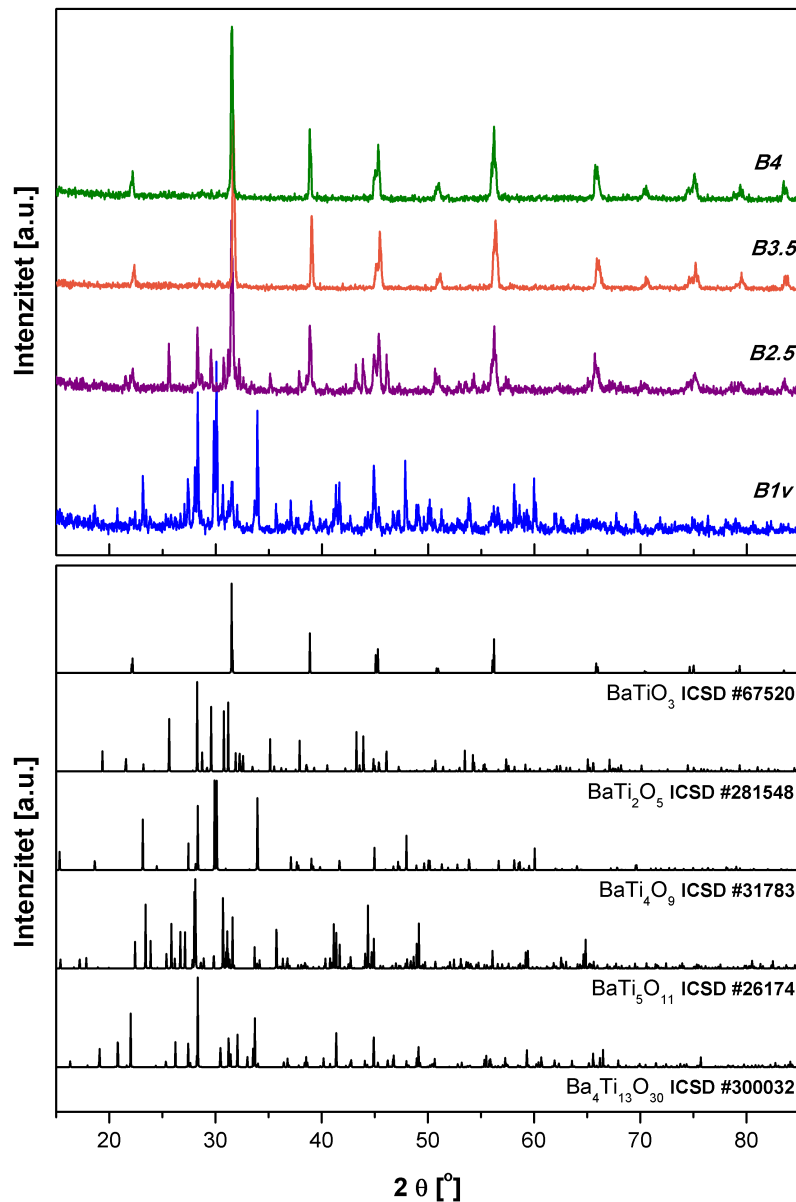
Rezultati XRD analize sintetisanih prahova BaTiO_3 prikazani su na slici 4.1.22. Iako literaturni podaci potvrđuju uspešnu sintezu nekoliko materijala perovskitne strukture u kristalnoj formi putem CVS metode u jednom koraku, pri temperaturama reaktora do 1400°C (npr. SrTiO_3 i SrZrO_3 [115]), u slučaju BaTiO_3 je čak i pri temperaturi od 1400°C sintetisan amorfan prah (*B1n*, slika 4.1.22). Čak i pri znatno višoj temperaturi (1600°C), dobijen je svetlo sivi amorfan prah (*B1v*). Produžavanje reakcione zone (dodavanjem još jedne otporne peći) sa temperaturnim profilom 1600°C – 1200°C rezultiralo je sintezom male količine kristalne faze (uzorak *B1vd*). Konačno, u cilju sinteze kristaličnih BTO čestica, vreme boravka čestica u reaktoru je značajno produženo serijskim dodavanjem dve otporne peći sa temperaturnim profilom 1200°C – 1700°C – 1200°C (uzorci *B2.5*, *B3.5* i *B4*). Tek u ovom slučaju sintetisani prah je potpuno beo, i na osnovu rezultata rendgenske analize, kristaličan (slika 4.1.22). Ipak, zbog sličnog izgleda difraktograma kubne i tetragonalne faze BaTiO_3 , jednoznačna identifikacija kristalne faze u uzorku BTO je otežana u slučaju ovako sitnih kristalita. Tačnije, teško je identifikovati da li je prisutno „cepanje” pika na oko $45^\circ 2\theta$, koje je karakteristično za tetragonalnu perovskitnu fazu tj. potvrditi prisustvo dve refleksije od (200) i (002) ravni u opsegu $2\theta=44$ – 46° umesto jedne, karakteristične za kubnu fazu. Takođe, treba napomenuti da se na osnovu XRD rezultata u uzorku ne primećuje prisustvo nečistoće u vidu karbonata (BaCO_3), koji je kao i SrCO_3 pri sintezi STO, veoma česta neželjena faza.

Iako rentgenogrami sintetisanih prahova potvrđuju prisustvo kristaličnog BTO, široki pik na oko $30^\circ 2\theta$ ukazuje na prisustvo određene količine amorfne faze u sintetisanom prahu (slika 4.1.22). Kako bi se procenio ukupan odnos Ba i Ti jona u sistemu (u amorfnoj i kristalnoj fazi), sintetisani prahovi su termički tretirani na 1150°C u atmosferi

vazduha, u trajanju od 1 h. Kao što se može uočiti na slici 4.1.23, nakon termičkog tretmana uzorka sintetisanog pri stehiometrijskom odnosu Ba/Ti prekursora ($B1v$) došlo je do formiranja neželjenih faza bogatih titanijumom: $BaTi_4O_9$, $BaTi_5O_{11}$ i $Ba_4Ti_{13}O_{30}$. Ovo nedvosmisleno ukazuje na višak Ba^{2+} jona u odnosu na Ti^{4+} jone u sistemu. Kako je u eksperimentima korišćen stehiometrijski odnos prekursora, ovo navodi na pretpostavku da dva prekursora isparavaju različitom brzinom pri istoj snazi laserskog zračenja. Brzina isparavanja je u vezi sa sposobnošću prekursora da apsorbiraju CO_2 lasersko zračenje, a datu sposobnost je moguće ispitati FTIR spektroskopijom. Zaista, spektroskopska analiza Ba- i Ti- prekursora (slika 4.1.24) je potvrdila da $Ti(iP)_2(tmhd)_2$ ima intenzivniju i širu adsorpcionu traku u blizini talasne dužine zračenja koju emituje laser ($10,6 \mu m$, talasni broj 943 cm^{-1}) i stoga isparava brže nego $Ba(tmhd)_2$ prekursor. Slično ponašanje je već zabeleženo u literaturi za druge prekursore [142]. Da bi se kompenzovala ova razlika i sintetisao BTO prah sa stehiometrijskim odnosom jona, izvedeni su eksperimenti pri odnosima Ba/Ti od 2,5, 3,5 i 4.

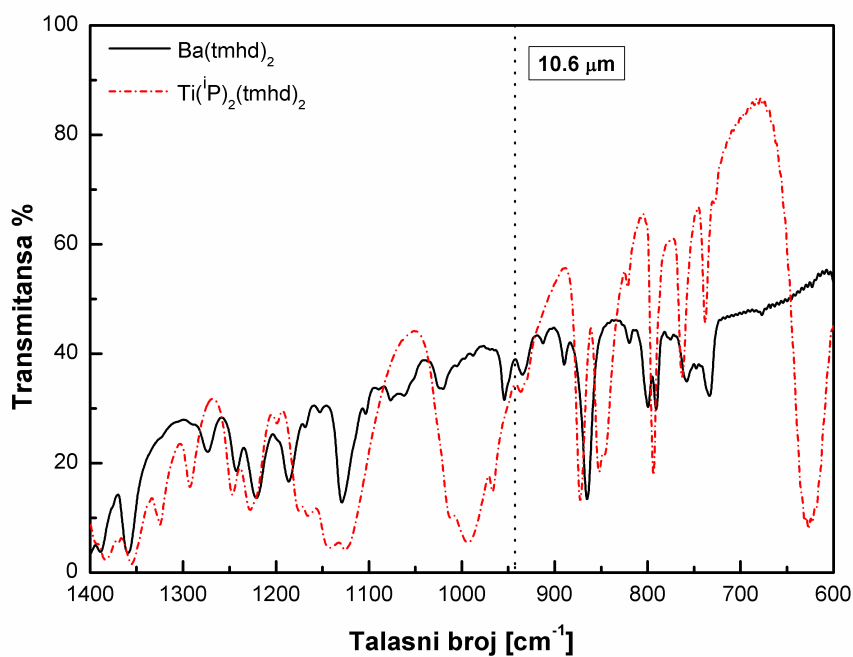


Slika 4.1.22: XRD rezultati sintetisanih prahova BTO pri različitim temperaturnim profilima reaktora i različitom odnosu Ba/Ti prekursora

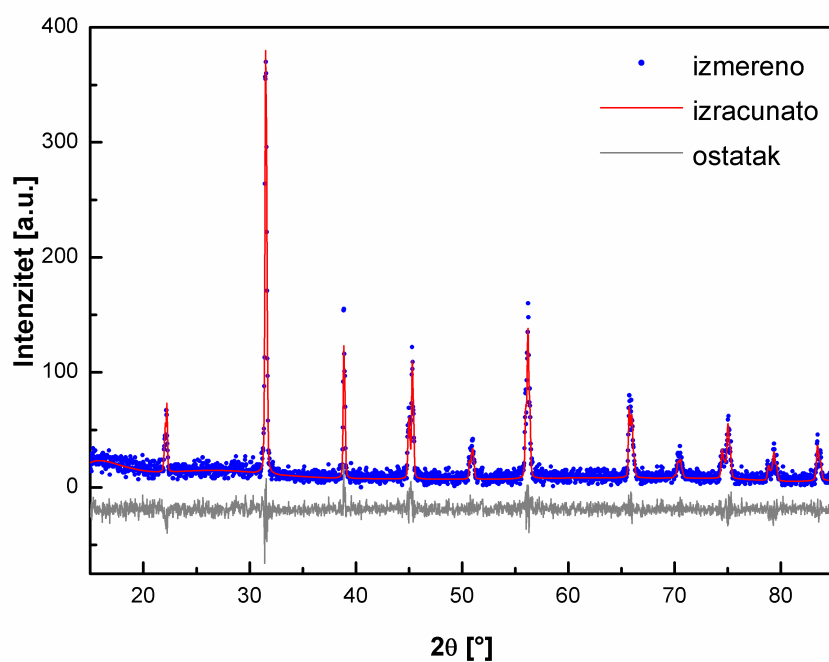


Slika 4.1.23: XRD rezultati barijum titanatnih nanoprahova nakon termičkog tretmana na 1150 °C u trajanju od 1 h u vazduhu i pozicije pikova za BaTiO₃ kubnu i tetragonalnu fazu na osnovu ICSD kartica

Sa povećanjem Ba/Ti odnosa prekursora u mešavini, količina neželjenih faza se smanjuje, kao što se može videti u tabeli 4.1.1. U slučaju odnosa Ba/Ti=2,5 (B2.5), iako je nakon termičkog tretmana prisutna željena tetragonalna perovskitna faza (slika 4.1.23), prisutna je i značajna količina monoklinične BaTi₂O₅ koja i dalje ukazuje na nedostatak Ba²⁺ jona. Mali pikovi karakteristični za sekundarnu fazu BaTi₄O₉ mogu se takođe primetiti nakon termičkog tretmana uzorka sa odnosom prekursora Ba/Ti=3,5 (B3.5). Konačno, podešavanjem molarnog odnosa prekursora na Ba/Ti=4 (B4) nakon termičkog tretmana u prahu je prisutna isključivo željena tetragonalna faza, što je i dokazano Ritveldovom metodom fitovanja (slika 4.1.25).



Slika 4.1.24: FTIR spektri $\text{Ti}(\text{iP})_2(\text{tmhd})_2$ i $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ prekursora. Talasna dužina lasera je prikazana vertikalnom tačkastom linijom

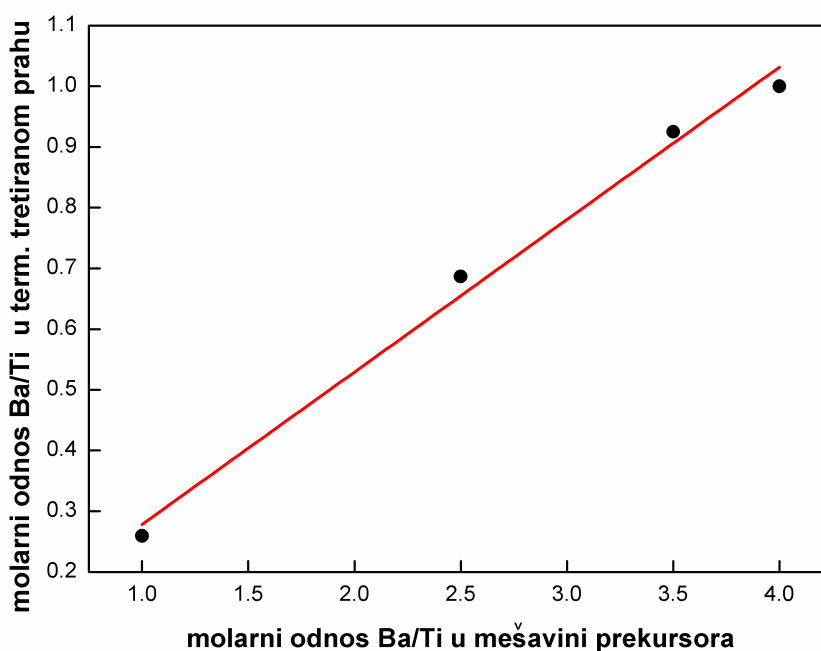


Slika 4.1.25: Rezultat Ritveldovog fitovanja rentgenskog difraktograma termički tretiranog uzorka BT4

Tabela 4.1.1: Fazni sastav termički tretiranih uzoraka BTO dobijen na osnovu kvantitativne Ritveld fazne analize. GOF-uspešnost fita (eng. *goodnes of fit*).

Uzorak	Fazni sastav [mas.%]					GOF*
	BaTiO ₃	BaTi ₂ O ₅	BaTi ₄ O ₉	BaTi ₅ O ₁₁	Ba ₄ Ti ₁₃ O ₃₀	
B1v	4	-	49	29	18	1.21
B2.5	47	53	-	-	-	1.20
B3.5	95	-	5	-	-	1.18
B4	100	-	-	-	-	1.12

* GOF = $(R_{wp}/R_{exp})^{1/2}$, R_{wp} (eng. *weighted profile residual*) i R_{exp} (eng. *expected profile residual*) su faktori kvaliteta fita [143]



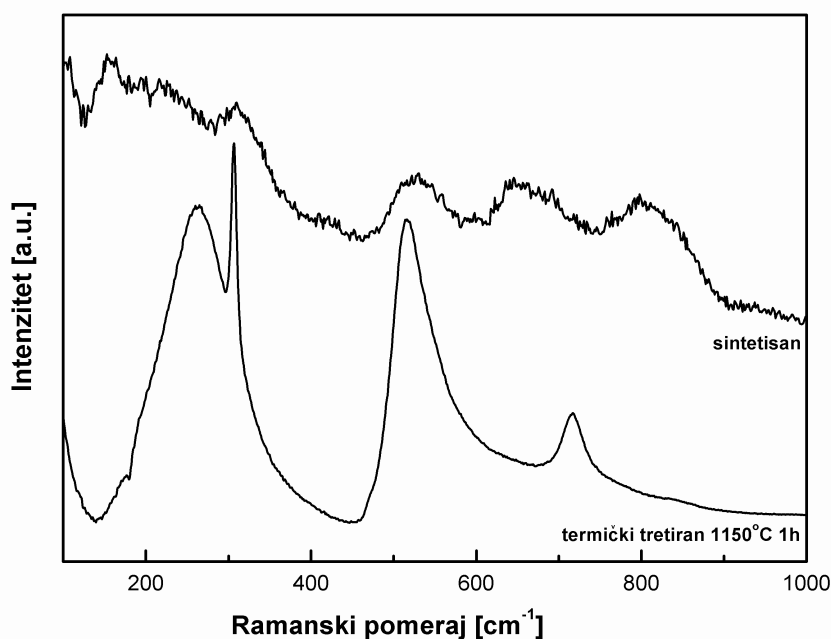
Slika 4.1.26: Ba/Ti molarni odnos u termički tretiranim uzorcima (na osnovu Ritveldove kvantitativne fazne analize, tabela 4.1.1) u funkciji sastava polazne mešavine prekursora

Iz svega navedenog jasno je da je određen broj eksperimenata na bazi probe i greške bio neophodan u cilju uspešne sinteze stehiometrijskog BaTiO₃. Ipak, važno je napomenuti da CVS sinteza sa laserskim fleš isparivačem kao sistemom za isporuku prekursora nudi izrazito dobru kontrolu sastava sintetisanog proizvoda reakcije. Da bi se ovo demonstriralo, molarni odnosi Ba/Ti su izračunati na osnovu rezultata Ritveldove kvantitativne fazne analize za četiri termički tretirana uzorka (tabela 4.1.1), a rezultat je prikazan u zavisnosti od sastava mešavine prekursora, tj. početnog odnosa Ba/Ti u mešavini (slika 4.1.26).

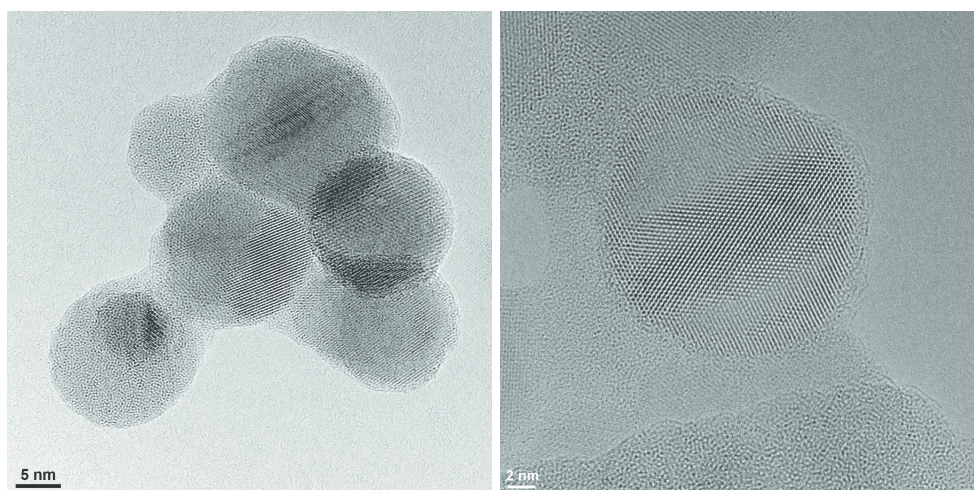
Da bi se dodatno ispitao fazni sastav sintetisanog praha, primenjena je Ramanova spektroskopija. Ramanov spektar sintetisanog i termički tretiranog praha B4 prikazan je na slici 4.1.27. Dobijeni spektar u skladu je sa dobro poznatim spektrom tetragonalnog

BaTiO₃ [144–146]. Trake na ~ 170 , 260 i 520 cm⁻¹ se mogu pripisati transverzalnim (TO) modovima A₁ simetrije, dok se oštar pik na 307 cm⁻¹ pripisuje B₁ modu. Slabija traka na ~ 715 cm⁻¹ se dovodi u vezu sa longitudinalnim optičkim modom (LO) A₁ simetrije. Kubna faza BaTiO₃ teoretski nema ramanski aktivne modove, ali ovaj polimorf generalno pokazuje široke trake na oko 250 i 520 cm⁻¹ [145]. Ramanov spektar sintetisanog praha ima prilično izražen šum, verovatno usled fluorescencije koja je posledica organskih nečistoća u sintetisanom prahu. Ipak, trake karakteristične za kubnu i tetragonalnu fazu mogu se uočiti na ~ 308 cm⁻¹ i ~ 525 cm⁻¹. Ovo navodi na zaključak da sintetisani prah kristališe većinom u kubnoj formi, a manjim delom u tetragonalnoj formi, jer su trake karakteristične za tetragonalnu fazu vrlo slabe. Iako je na temperaturi ispod Kirijeve (<120 °C) stabilna tetragonalna faza barijum titanata, ovo je u dobroj saglasnosti sa podacima iz literature koji ukazuju na to da ultrafine barijum titanatne čestice koje su manje od tzv. „kritične veličine” (nekoliko desetina nanometara [145, 147]), mogu da budu stabilne u kubnoj formi na sobnoj temperaturi. Prisustvo pika na ~ 308 cm⁻¹ ipak navodi na zaključak da su sintetisane čestice tetragonalne barem na lokalnom ili molekularnom nivou [145]. Traka na oko 720 cm⁻¹ karakteristična za tetragonalnu fazu je verovatno sakrivena širokom trakom na oko 640 cm⁻¹ čije postojanje, zajedno sa linijom na 153 cm⁻¹ može da se pripiše heksagonalnoj fazi koja može biti stabilna na sobnoj temperaturi usled velike površinske energije ovako malih čestica. Ipak, treba napomenuti da se postojanje satelitnih pikova koji su slični karakteristikama spektra heksagonalne faze nekada dovodi u vezu sa postojanjem (111) planarnih defekata u česticama koje su sintetisane iz organskih prekursora [148, 149]. Široka traka na oko 800 cm⁻¹ verovatno potiče od defekata kristalne rešetke. Uzrok ove trake može biti deformacija OH grupa u kristalnoj rešetci [150], ili prisustvo vakansi titanijuma na B mestu u rešetci [151]. Iako spektar termički tretiranog praha ne sadrži trake karakteristične za BaCO₃, trake na ~ 153 i 690 cm⁻¹ u spektru sintetisanog praha mogu ukazivati na prisustvo malih količina karbonata [144, 145]. Usled velike specifične površine sintetisanih čestica, stvaranje BaCO₃ se može očekivati u kontaktu praha sa atmosferom vazduha, nakon same sinteze.

Morfologija čestica uzorka *B4* ispitana je putem TEM mikroskopije (slika 4.1.28). Sintetisane čestice su sferične, sa slabim stepenom aglomeracije. Iako se sa TEM mikrografa jasno može videti da je većina čestica kristalična, takođe se uočava prisustvo nedefinisanih amorfnih vrsta, kao što je već potvrđeno putem XRD analize. Analizom TEM slika ispitivane su veličina i raspodela veličina čestica a rezultati analize su fitovani funkcijom log-normalne raspodele, pri čemu je kao rezultat dobijen srednji prečnik čestica od 7,8 nm.



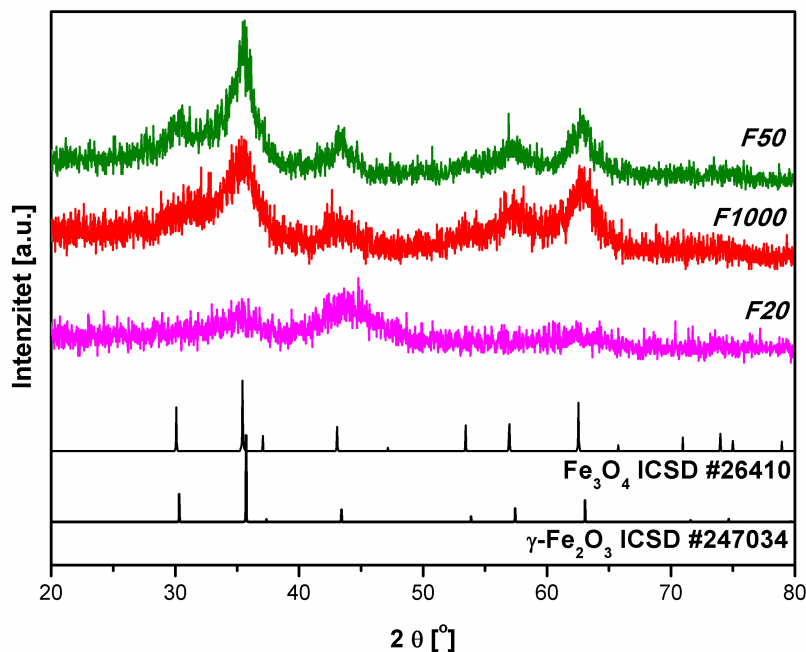
Slika 4.1.27: Ramanovi spektri sintetisanog i termički tretiranog uzorka B4



Slika 4.1.28: TEM mikrografi sintetisanih B4 čestica

Čestice gvožđe oksida sintetisane CVS metodom

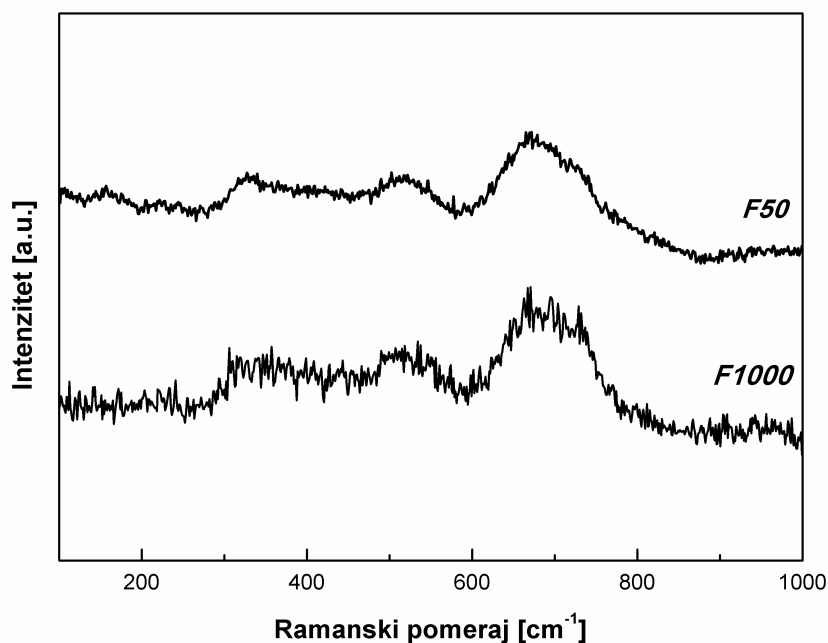
Rezultati rentgenske difrakcije prahova gvožđe oksida sintetisanih u prvoj CVS jedinici (slika 3.2.1a) prikazani su na slici 4.1.29. U slučaju uzorka sintetisanog pri najmanjem protoku kiseonika (*F20*), reakcija se nije odigrala u potpunosti pa je ugljenik koji potiče iz neorganskog prekursora i dalje prisutan u uzorku, što potvrđuje pik na oko $44^\circ 2\theta$. U druga dva slučaja (uzorci *F50* i *F1000*) sintetisane su izrazito male, kristalične čestice. Zbog vrlo slične kubne strukture magnetita (Fe_3O_4) i maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i skoro identičnih parametara kristalne rešetke ove dve faze, u slučaju ovako malih čestica ne može se sa sigurnošću identifikovati (na osnovu rezultata rentgenske difrakcije) koja od ove dve faze je prisutna u uzorku (slika 4.1.29).



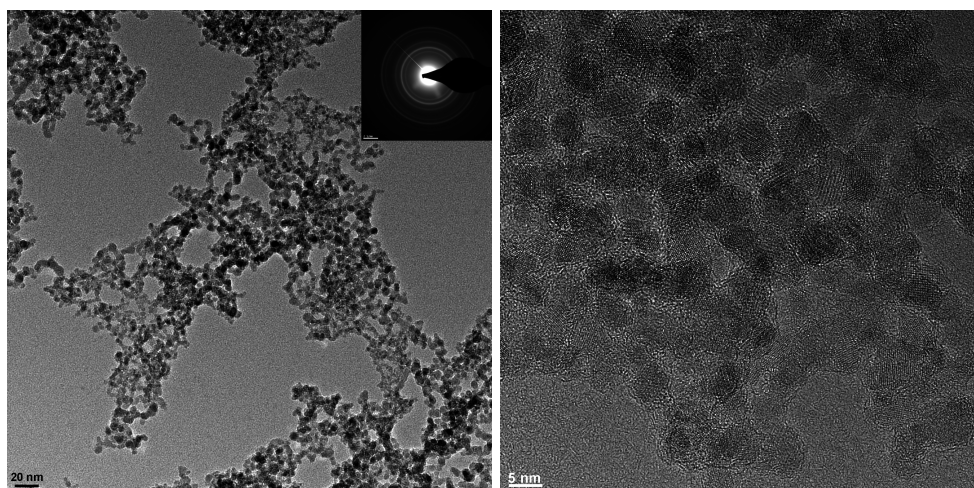
Slika 4.1.29: XRD difraktogrami prahova gvožđe oksida sintetisanih pri različitim masenim protocima kiseonika u CVS jedinici i pozicije pikova za Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na osnovu ICSD kartica

Kako bi se dodatno ispitaio fazni sastav dobijenih prahova, primenjena je Ramanova spektroskopija (slika 4.1.30). U slučaju magnetita, teorijski je predviđeno pet Ramanovih traka (tri T_{2g} , jedna E_g i jedna A_{1g}) [152]. Ipak, treba imati u vidu da se Ramanovi spektri koji se mogu pronaći u literaturi često značajno međusobno razlikuju u broju Ramanovih modova i njihovih pozicija [153]. Najveći broj autora ipak, kao što je zabeleženo u preglednom radu autora Shebanova i Lazor [154], navodi A_{1g} mod na oko 670 cm^{-1} kao najintenzivniju traku i dve druge značajno slabije trake na oko 310 cm^{-1} (E_g) i 530 cm^{-1} (T_{2g}). U vezi ostalih traka i dalje postoje određena neslaganja u literaturi [154]. Pored toga, Ramanov spektar čistog maghemita je takođe predmet diskusije, i prisutne su velike razlike između spektara koji se mogu naći u literaturi [153]. Prema većini autora, mogu se očekivati tri široka maksimuma, na oko $360\text{--}380$, 500 i $660\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Ipak, tačno identifikovanje traka karakterističnih za maghemit najčešće je onemogućeno prisustvom drugih faza gvožđe oksida ili oksihidroksidnih vrsta, ili je otežano usled različite procedure pripreme uzoraka kod različitih autora [153]. Iz svega navedenog, jasno je da je vrlo teško jednoznačno povezati karakteristike spektra uzorka F50 i F1000 sa isključivo magnetitom ili maghemitom. Oba spektra se odlikuju sa tri široke Ramanove trake sa maksimumom na oko 320 cm^{-1} , 520 cm^{-1} i 680 cm^{-1} . Ipak, uzimajući u obzir najjači intenzitet trake na oko 680 cm^{-1} i nešto slabiji intenzitet druge dve trake, na osnovu spektra gvožđe oksida može se pretpostaviti prisustvo obe faze u uzorcima,

tj. mešavine magnetita i maghemita. Ovom zaključku u prilog ide i crvenkasto-braon boja sintetisanog praha, budući da je poznato da je čist magnetit crne boje.

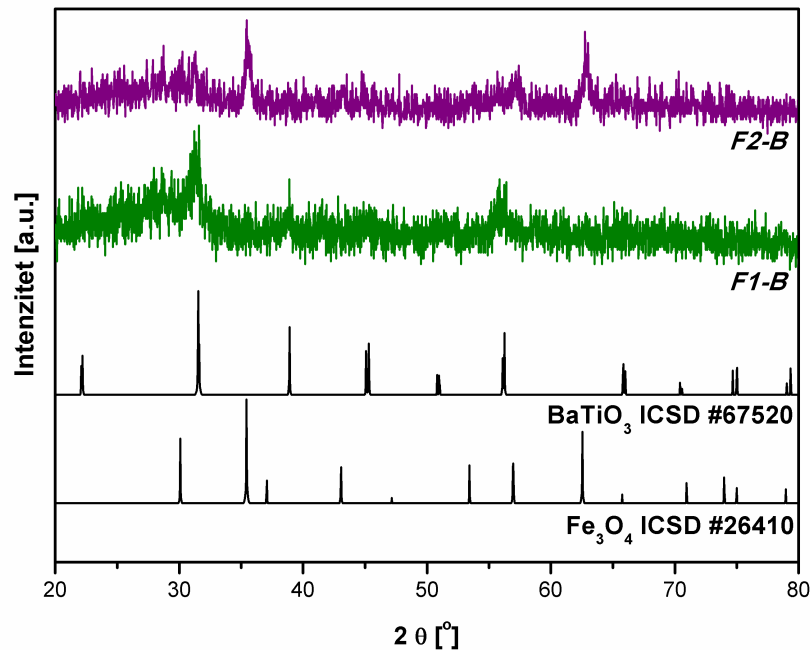


Slika 4.1.30: Ramanovi spektri prahova gvožđe oksida sintetisanih CVS metodom



Slika 4.1.31: TEM mikrografi uzorka F50

TEM mikrografi sintetisanih čestica gvožđe oksida (FeO_x , u daljem tekstu FOx) prikazani su na slici 4.1.31. Ovi mikrografi jasno potvrđuju da su sintetisane FOx čestice nanokristalne prirode i sferične morfologije. Analiza TEM mikrografa ukazuje na srednju veličinu čestica BTO oko 4,2 nm.

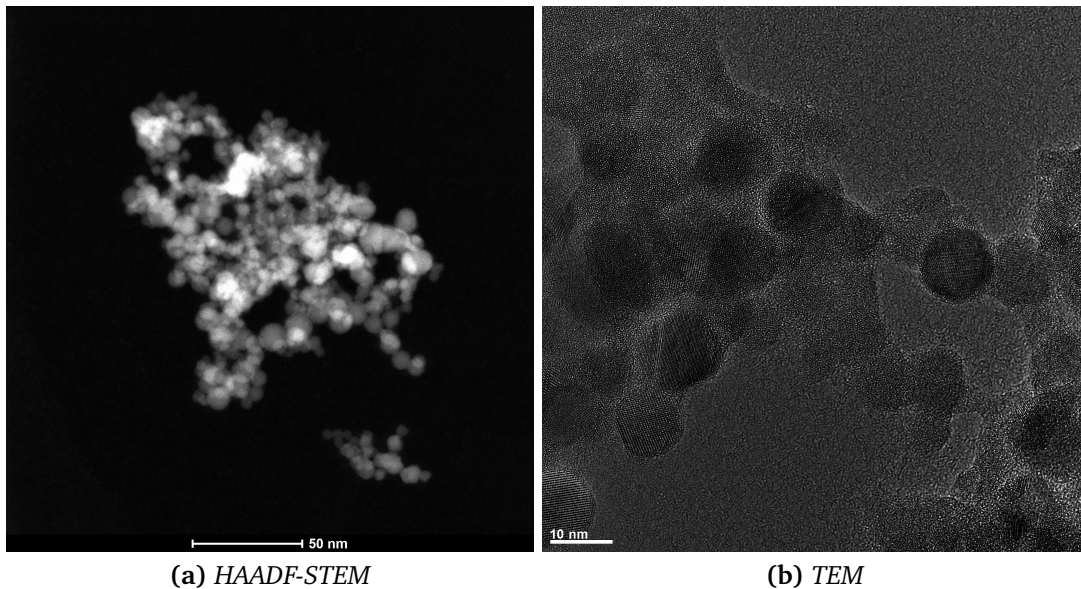


Slika 4.1.32: XRD rezultati prahova FO–BTO sintetisanih pri različitim odnosima prekursora

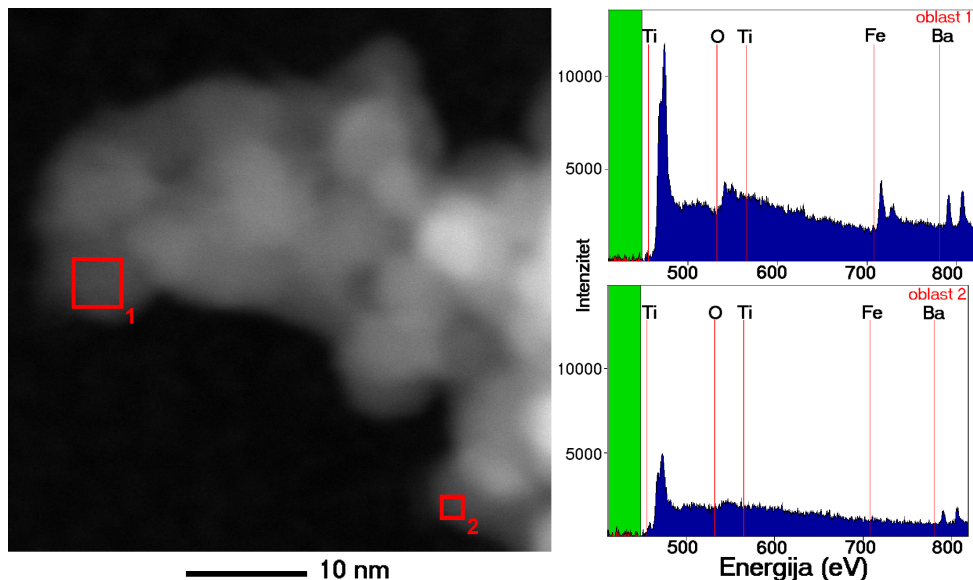
Nanokompozit na bazi ferita i titanata sintetisan CVS metodom

Nakon sinteze izvedene u obe CVS jedinice u jednom koraku, dobijeni prah se sastojao iz dve željene faze (slika 4.1.32). Ipak, utvrđeno je da je izbor parametara sinteze ekstremno važan, budući da vrlo male promene u sistemu za isporuku prekursora mogu da dovedu do značajnih razlika u masenom odnosu dve faze u dobijenom prahu. Tako je zaključeno da je količina prekursora $\text{Fe}(\text{acac})_2$ u alumina čamčicu podjednako važna kao i temperatura na koju se zagreva metalni cilindar u koji je čamčić postavljen. O odnosu prekursora za barijum titanatnu fazu u fleš isparivaču već je bilo reči, a međusobni odnos količine prekursora obe faze se takođe pokazao vrlo važnim, kao što se moglo i očekivati. Na slici 4.1.32 prikazani su rezultati rentgenske difrakcije kompozitnih prahova koji su sintetisani na potpuno isti način, sa jedinom razlikom u apsolutnoj količini prekursora gvožđa u jedinici za termičku isporuku prekursora. Važno je napomenuti da se ova dva uzorka (F1-B i F2-B) razlikuju značajno već u boji samog praha, što ukazuje na različit odnos barijum titanata (beli prah) i gvožđe oksida (crvenkasto-braon prah). Ovo je potvrđeno XRD analizom, a rezultati ukazuju da je moguće sintetisati kompozitni prah bogat BaTiO_3 (F1-B) ili FeO_x fazom (F2-B), jednostavnim menjanjem relativnog odnosa prekursora ove dve faze. Da bi se postigla dobra ponovljivost rezultata, poželjno bi bilo izvršiti optimizaciju korišćenog CVS uređaja. Na primer, CVS uređaj koji bi se sastojao iz dva laserska fleš isparivača kao dve jedinice za isporuku prekursora, nesumnjivo bi omogućio bolju kontrolu faznog sastava kompozitnog praha, jer je u tom slučaju isporuka prekursora trenutna i izbegavaju se kašnjenja koja su neizbe-

žna u slučaju termičkog isparavanja prekursora. Rentgenski difraktogrami sintetisanih prahova potvrđuju prisustvo BaTiO_3 faze u uzorku *F1-B* i feritne FeO_x faze u uzorku *F2-B*. Međutim, iako se na difraktogramu uzorka *F2-B* može uočiti mali pik na poziciji najintenzivnije refleksije BaTiO_3 faze, rezultati rentgenske difrakcije ipak ne potvrđuju prisustvo obe željene faze u sintetisanim uzorcima. Iz tog razloga, kao i da bi se ispitala morfologija sintetisanih čestica, uzorci su dalje ispitivani metodom (S)TEM.

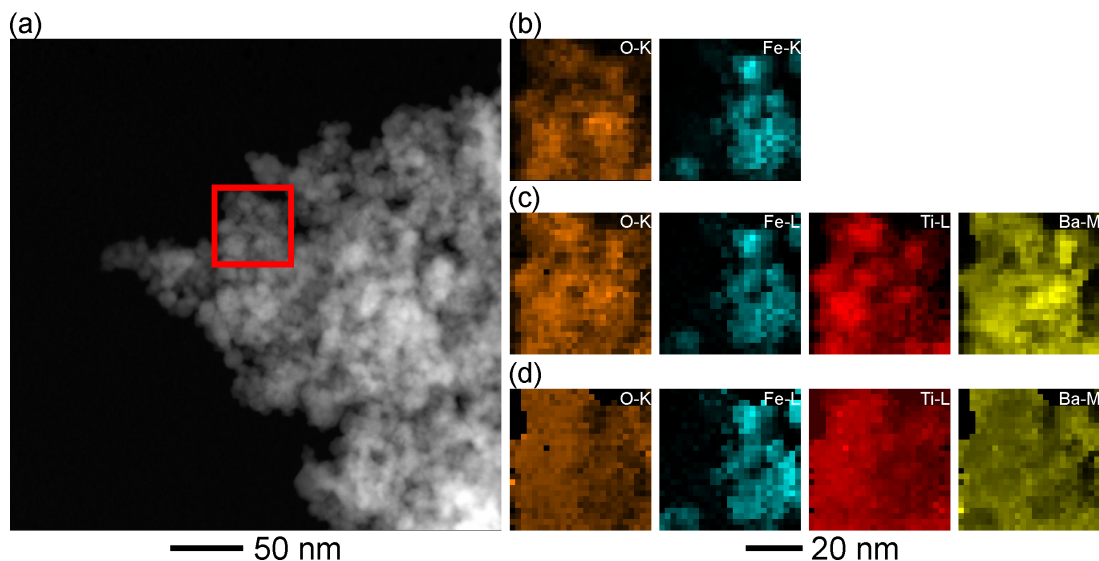


Slika 4.1.33: TEM mikrofafi *F1-B* nanokompozita



Slika 4.1.34: HAADF-STEM (levo) i EELS spektri (desno) odgovarajućih oblasti uzorka *F1-B*

Rezultati (S)TEM analize prikazani su na slici 4.1.33. Na osnovu ove analize, može se jasno zaključiti da sintezom u gasnoj fazi nisu dobijene čestice strukture jezgro–omotač, već jednostavna nanomešavina dve faze. Takva struktura se može pripisati ve-



Slika 4.1.35: HAADF-STEM EDS/EELS mape FOx-BTO čestičnog nanokompozita: (a) površina uzorka F1-B na kojoj je izvršeno mapiranje; (b) elementalne mape dobijene na osnovu EDS signala; (c) elementalne mape dobijene na osnovu EELS signala; (d) relativni sastavi odgovarajućih elemenata na osnovu EELS analize

oma visokim temperaturama neophodnim za kristalizaciju željenih faza u oba reaktora (1000 °C u prvom i 1600 °C u drugom reaktoru). Da bi se sintetisale čestice strukture jezgro–omotač neophodno bi bilo primeniti niže procesne temperature koje bi favorizovale heterogeno stvaranje omotača, tj. hemijsku depoziciju iz gasne faze (CVD). U tom smislu može se zaključiti da je sinteza u gasnoj fazi donekle ograničavajuća, i da je vrlo teško ovom metodom sintetisati kristalne prahove strukture jezgro–omotač, iako to nije slučaj kada su u pitanju amorfni materijali [114]. S druge strane, ovako dobijena nanomešavina željenih faza je takođe veoma interesantan polazni materijal za dobijanje kompozitne keramike sa dobrim magnetnim i dielektričnim osobinama i primenu u mikroelektronici, i potvrđuje veliki potencijal CVS metode u ovoj oblasti, budući da su čestice izrazito male, i poseduju znatno manji stepen aglomeracije u odnosu na prahove sintetisane iz tečne faze. Pored toga, poznato je da se čestice sintetisane u gasnoj fazi odlikuju značajno boljom sinterabilnošću u odnosu na čestice sintetisane hemijskom metodom iz tečne faze, zbog manjeg površinskog zaprljanja. Kao što se vidi sa slike 4.1.33, sintetisane čestice uzorka F1-B su nanokristalične, sferične, sa veličinom čestica ispod 10 nm. STEM mikrografi praha ukazuju na bimodalnu raspodelu veličina čestica, što navodi na zaključak da su prisutne manje FeO_x i veće BaTiO₃ čestice, a što je u skladu sa rezultatima rentgenske difrakcije. Ipak, ni na osnovu ovih rezultata, tj. morfologije i veličine čestica, ne može se sa sigurnošću tvrditi na koji način su dve prisutne faze izmešane, tako da su radi dublje analize primenjena spektroskopska ispitivanja na malim oblastima praha. I zaista, STEM-EELS analiza uzorka potvrdila je prisustvo svih očekivanih elemenata (Ba, Ti, Fe) u nekim ispitivanim oblastima, dok je u drugim ukazala na odsustvo gvožđa (slika 4.1.34). Na osnovu ovog rezultata može se pretpostaviti da su

dve faze izmešane na veoma finoj skali. Za podrobniju informaciju o raspodeli faza napravljene su STEM-EDS/EELS mape elemenata, koje daju sliku raspodele odgovarajućih hemijskih elemenata (Ba, Ti, Fe i O) u uzorku (slika 4.1.35). Slika 4.1.35b, prikazuje EDS mape O–K i Fe–K pikova. Budući da se EDS pikovi koji ukazuju na prisustvo Ba i Ti preklapaju, u slučaju kvantifikacije ovih elemenata EELS analiza nudi relevantnije informacije od EDS analize (slika 4.1.35c). Pored toga, relativni sastav odgovarajućih elemenata mapiran je na osnovu EELS analize korišćenjem Hartri-Slaterovog modela za kvantifikaciju signala i zakona snage za odstranjivanje šuma (slika 4.1.35d). Konačno, na osnovu XRD analize i prikazanih mapa elemenata, može se jednoznačno zaključiti prisustvo obe faze: BaTiO_3 i FeO_x u uzorku i isključiti mogućnost međusobne reakcije ove dve faze.

4.2 Kompozitna keramika dobijena od čestica titanat–ferit

4.2.1 Mikrostrukturne osobine dobijenih kompozita

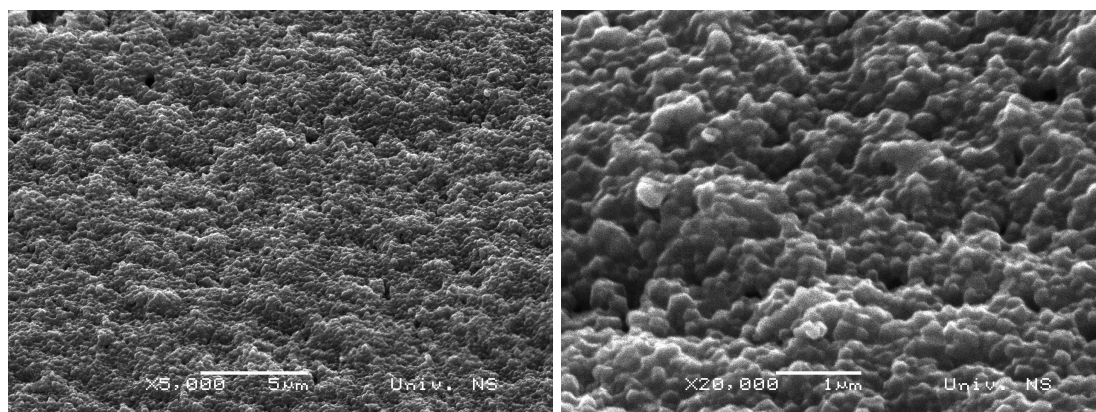
Osnovna ideja upotrebe čestica strukture jezgro–omotač kao polaznog praha za dobijanje kompozita sa magnetoelektričnim osobinama bazira se na pretpostavci da će se u dobijenoj keramici očuvati pomenuta struktura te će se tako postići velika dodirna površina dve faze i mala provodljivost keramike (u slučaju kada je dielektrična faza u ulozi omotača) što će usloviti velik magnetoelektrični efekat i dobre funkcionalne osobine. Ipak, kao što je već napomenuto, često je u procesu dobijanja guste keramike vrlo teško očuvati strukturu jezgro–omotač usled aglomeracije, različite sinterabilnosti faza, međupovršinske difuzije ili fazne reakcije. Drugim rečima, mnogi faktori, osim same morfologije praha, određuju da li će željene osobine finalnog kompozita biti postignute. Oba procesa, sinteza čestica i njihova naknadna densifikacija imaju uticaj na magnetne, dielektrične i magnetoelektrične osobine dobijene keramike.

U cilju ispitivanja veze morfologije čestica polaznog praha i masenog odnosa gradivnih faza sa mikrostrukturom kompozita, kao polazni prah korišćene su čestice sa jezgrom od titanata i omotačem od ferita, o kojima je bilo reči u poglavlju 4.1.1. Ove čestice su izabrane kao optimalan polazni materijal za dobijanje kompozitne keramike budući da njihove gradivne faze karakterišu željene dielektrične i magnetne osobine neophodne za multiferoične osobine sinterovane keramike.

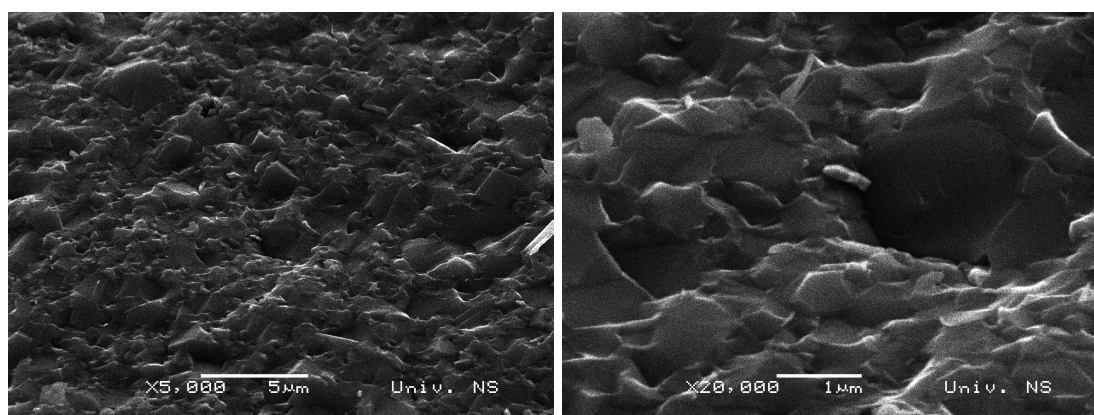
Kompoziti na bazi stroncijum titanata ($\text{SrTiO}_3\text{--NiFe}_2\text{O}_4$)

Na slici 4.2.1 prikazani su SEM mikrografi dobijeni snimanjem svežeg loma SrTiO_3 i NiFe_2O_4 keramike sinterovane na 1200°C u trajanju od 1 h. Kao što se može primetiti, sinterovanjem prahova na ovoj temperaturi dobija se relativno gusta keramika (sa izmerenom gustinom iznad 90 % t.g.) uniformne zrnaste strukture, sa velikim zrnima od nekoliko mikrometara u slučaju nikl ferita, i značajno manjim zrnima ~ 250 nm u slučaju stroncijum titanata. Pri istim uslovima, kompozitni prah (SN13) sinteruje u nehomogenu keramiku sa mnogo većim udelom pora (slika 4.2.2). Na svežem lomu mogu se primetiti velika zrna NFO koja ukazuju na ogrubljanje i rast malih čestica na ovako visokoj temperaturi. Čak i pri višoj temperaturi sinterovanja (1300°C) rezultat je sličan, i postizanje zadovoljavajuće gustine je onemogućeno postojanjem velikih zrna NFO koja izazivaju prisustvo pora. Ovaj značajan rast zrna je očekivan u slučaju malih feritnih čestica, budući da imaju veliku površinsku energiju a i generalno znatno bolju sinterabilnost od titanata.

Kao što se i pretpostavljalo, čestice strukture jezgro–omotač (SN6) sinteruju u značajno gušću keramiku u odnosu na čestice kompozitne strukture pri istim uslovima. Kao što se vidi na slici 4.2.3a, keramika gustine ~ 95 % t.g. dobijena je nakon sinterovanja

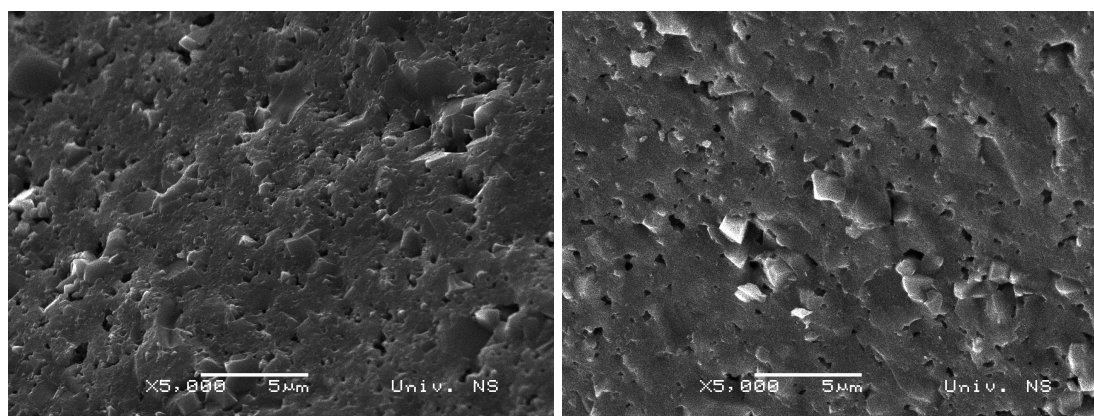


(a) S



(b) N

Slika 4.2.1: Mikrostruktura (svež lom) uzorka sinterovanih u toku 1 h na temperaturi od 1200 °C u atmosferi vazduha



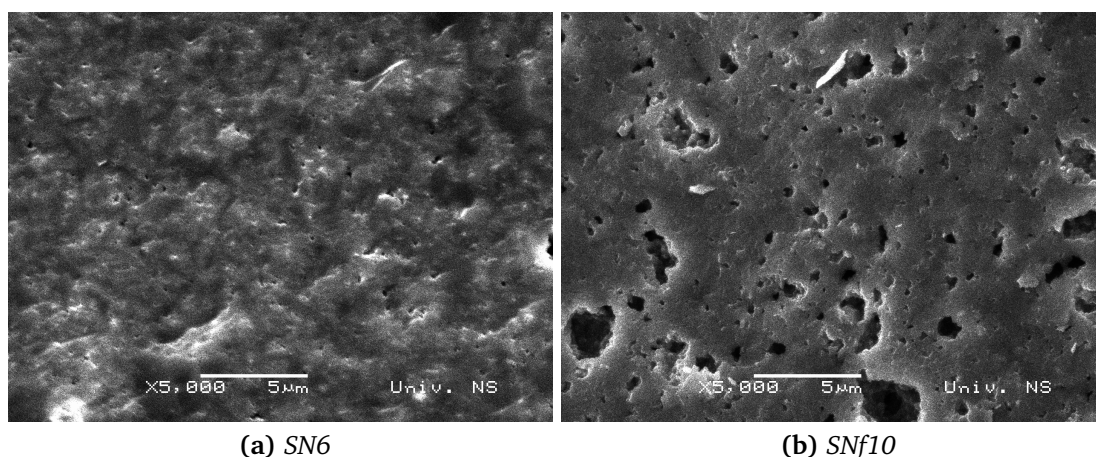
(a) 1200

(b) 1300

Slika 4.2.2: Mikrostruktura (svež lom) uzorka SN13 sinterovanog na različitim temperaturama, u trajanju od 1 h

na 1200 °C u trajanju od 1 h. Iznenadjući rezultati su dobijeni u slučaju sinterovanja funkcionalizovanih čestica (SNF10), gde je u suprotnosti sa očekivanjima dobijena vrlo porozna keramika nakon sinterovanja, uz prisustvo pora od čak nekoliko mikro-

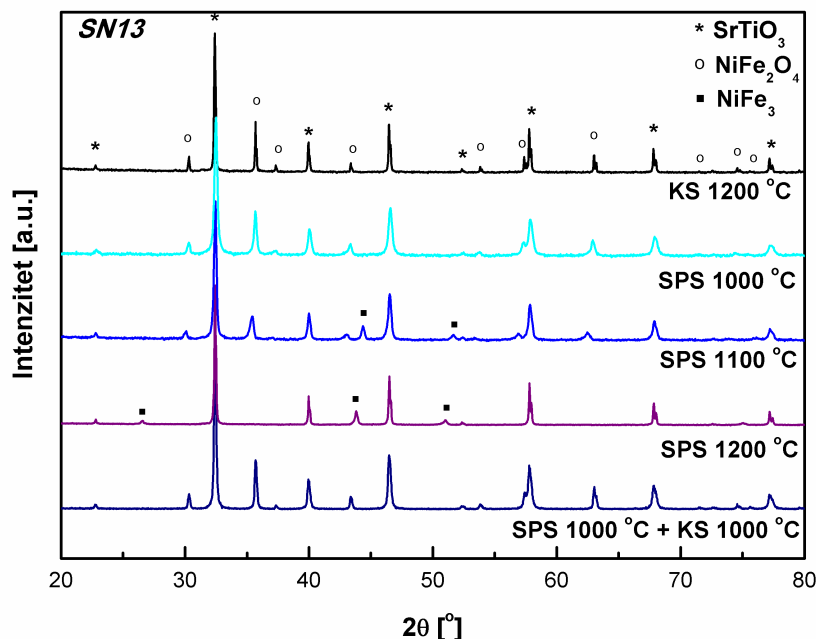
metara 4.2.3b. Može se pretpostaviti da je uzrok prisutne poroznosti isparavanje gasa CO_2 koji nastaje kao rezultat dekompozicije nečistoće SrCO_3 prisutne u prahu, na visokim temperaturama ($>1000^\circ\text{C}$) [155]. Treba imati u vidu da isparavanje ovako nastalog gasa predstavlja problem tek nakon postizanja značajne densifikacije i zatvaranja pora u uzorku, što upućuje na to da pri povećanju temperature, postojanje konzistentnog NFO omotača uzrokuje značajno zatvaranje pora pre dekompozicije SrCO_3 . Slično je zabeleženo u literaturi u slučaju BTO keramike, gde se dekompozicija ostataka BaCO_3 u uzorku nakon zatvaranja pora manifestovala čak smanjenjem već postignute gustine i stvaranjem velikih pora od 5–15 μm u toku sinterovanja [156]. Razlog za odsustvo istog efekta u slučaju keramike SN6 je verovatno značajno manja količina karbonata u polaznom prahu, usled veće rastvorljivosti SrCO_3 na $\text{pH}\approx 6$ u odnosu na $\text{pH}\approx 10$, u skladu sa generalno većom rastvorljivošću svih soli slabih kiselina sa smanjenjem pH vrednosti.



Slika 4.2.3: Mikrostruktura (svež lom) uzoraka sinterovanih na 1200°C u toku 1 h

Pored mikrostrukture, uticaj različitih uslova sinteze prahova na dobijene kompozite manifestuje se i kroz fazni sastav sinterovane keramike. Samo u slučaju keramike dobijene sinterovanjem uzorka SN13 dobijen je željeni fazni sastav, i XRD je potvrdio prisustvo svih pikova karakterističnih za perovskitnu kubnu SrTiO_3 i spinelnu kubnu NiFe_2O_4 fazu, bez prisustva dodatnih pikova SrCO_3 ili bilo koje druge neželjene faze, što jasno ukazuje na činjenicu da u toku sinterovanja nije došlo do reakcije između faza (slika 4.2.4). Nasuprot tome, u slučaju sinterovanog uzorka SN6, rezultati rentgenske difrakcije su potvrdili potpuno odsustvo nikel feritne faze, što upućuje na zaključak da sinteza na $\text{pH}\approx 6$, iako optimalna za postizanje strukture jezgro–omotač, nije u ovom slučaju odgovarajuća za sintezu gradivnih jedinica za kompozitnu keramiku sa magnetnim i magnetoelektričnim osobinama. Rentgenska difrakcija kompozita dobijenih sinterovanjem funkcionalizovanih čestica potvrdila je prisustvo obe željene faze (SrTiO_3 i NiFe_2O_4), ali i malu količinu hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ovo upućuje na zaključak da niže reakcione temperature u toku funkcionalizacije čestica favorizuju stvaranje termodinamički stabilnih gvožđe-okso-hidroksi faza pored nikel ferita, na šta već ima indicija u

literaturi [157]. Ipak, važno je napomenuti da male količine neželjenih faza nemaju nužno loš uticaj na osobine dobijene keramike. Autori *Buscaglia* i sar. [90] su na primer ukazali na interesantne magnetne osobine Fe_2O_3 – BaTiO_3 jezgro–omotač keramike koje su pripisali stvaranju malih količina različitih faza barijum ferita prilikom sinterovanja i termičkog tretmana.

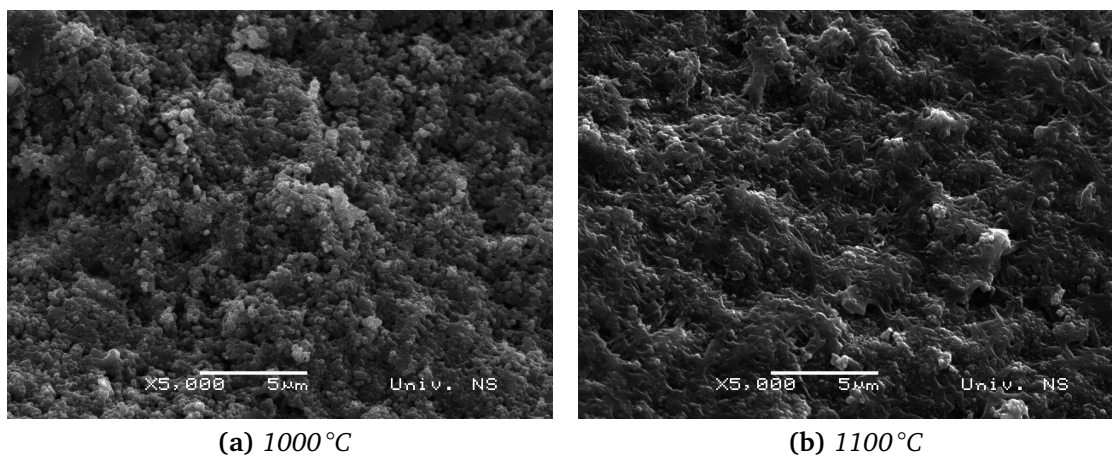


Slika 4.2.4: XRD rezultati kompozitnog uzorka SN13 sinterovanog metodom klasičnog sinterovanja (KS) u vazduhu u trajanju od 1 h, spark plazma sinterovanja u trajanju od 3 min (SPS) ili kombinacijom ove dve metode sinterovanja (KS+SPS)

Iz prikazanih rezultata evidentno je da morfologija čestica polaznog praha ima ključni uticaj na mikrostrukturu sinterovane keramike. Kao što je pokazano u prethodnim poglavljima, morfologiju čestica često je moguće podešavati pogodnim podešavanjem parametara i procedure sinteze. Međutim, očuvanje željenog faznog sastava tj. izbegavanje međusobnih reakcija faza značajno ograničava mogućnosti variranja parametara sinteze a time i kreiranja željene morfologije čestica tj. mikrostrukture kompozita. Pored ispitivanja uticaja morfologije na mikrostrukturu keramike, u okviru ovog rada ispitana je i mogućnost dobijanja kompozita homogene mikrostrukture, velike gustine i željenog faznog sastava, upotrebom odgovarajućeg režima sinterovanja. U tu svrhu, izabran je prah SN13, i primenjena je relativno nova metoda sinterovanja, spark plazma sinterovanje (SPS). Zahvaljujući ekstremno visokim brzinama zagrevanja, SPS sinterovanje poseduje mnoge prednosti u odnosu na klasične metode sinterovanja, kao na primer mogućnost sinterovanja nanometarskog praha uz vrlo mali rast zrna [158].

Mikrostruktura kompozitnog uzorka SN13 sinterovanog metodom SPS prikazana je na slici 4.2.5. SEM mikrograf svežeg loma uzorka sinterovanog na 1000 °C ukazuje na prilično homogenu strukturu, i odsustvo velikih zrna NFO koja su prisutna nakon klasi-

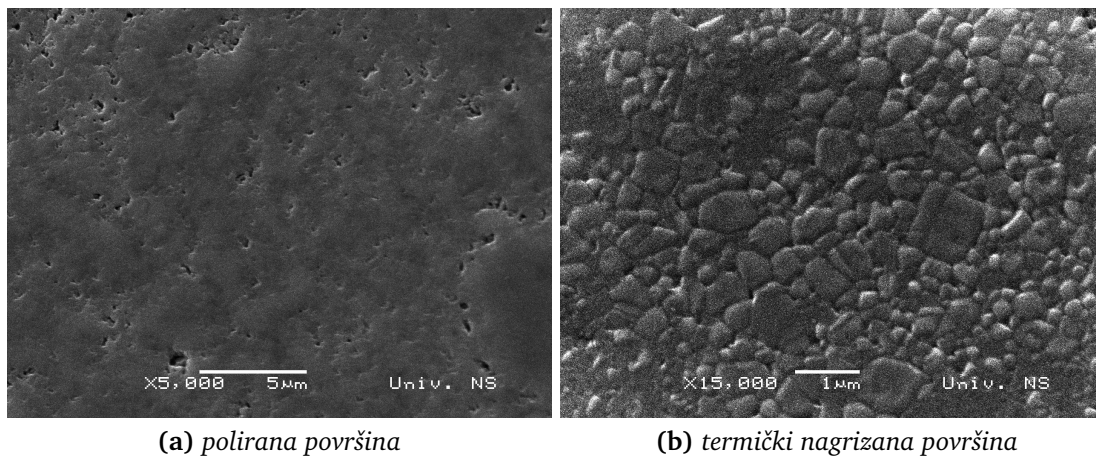
čnog sinterovanja istog uzorka. Rezultati rentgenske difrakcije, prikazani na slici 4.2.4 ukazuju na prisustvo obe željene faze, bez dodatnih pikova. Ipak, već sa povećanjem temperature sinterovanja na 1100 °C dolazi do značajnih promena u mikrostrukturi (slika 4.2.5b) ali i faznom sastavu uzorka (slika 4.2.4). Naime, XRD rezultati kompozita sinterovanih na višim temperaturama putem SPS metode (1100 i 1200 °C) ukazuju na dekompoziciju NiFe_2O_4 faze koja se može pripisati redukcionim uslovima u SPS uređaju, i formiranju legure NiFe_3 . Poznato je da se redukciono dejstvo SPS uređaja pojačava sa temperaturom [159] i zaista, sa porastom temperature, evidentno je smanjenje udela NFO faze u kompozitu i konačno potpuno odsustvo iste u uzorku sinterovanom na 1200 °C (slika 4.2.4). SPS primenjuje pulsnu jednosmernu struju za zagrevanje kompakta praha. Tokom ovog procesa na sinterovanje utiču hemijske i strukturne osobine praha kao što su veličina kristalita ili stepen aglomeracije, ali i električna provodljivost materijala koji se sinteruje. U skladu sa tim, u slučaju kompozitnih prahova, veća provodljivost jedne od gradivnih faza može da uzrokuje stvaranje visokotemperaturnih zona u predelima koji okružuju provodljive čestice, a time i temperaturnih gradijenata u uzorku, usled čega i sinterovanje može da bude neuniformno [159]. Uzimajući u obzir bolju električnu provodljivost faze NiFe_2O_4 u poređenju sa SrTiO_3 , ovo može biti i razlog razgradnje NFO faze uz istovremeno odsustvo bilo kakvih promena STO faze.



Slika 4.2.5: Uzorak SN13 sinterovan metodom SPS u trajanju od 3 min

Uzorci sinterovani metodom SPS su dodatno sinterovani u vazduhu, metodom klasičnog sinterovanja, kako bi se ispitala mogućnost njihove dodatne densifikacije uz očuvanje željenog faznog sastava. U slučaju uzoraka sinterovanih na višim temperaturama putem SPS metode (1100 i 1200 °C), usled velikih mikrostrukturnih i faznih promena u uzorku, nije bilo moguće povratiti željeni fazni sastav ni nakon ponovnog sinterovanja na visokoj temperaturi i u atmosferi vazduha. Nasuprot tome, uzorak koji je sinterovan na 1000 °C metodom SPS, značajno je „dosinterovan” klasičnom metodom na relativno niskoj temperaturi od 1000 °C u trajanju od 1 h. Kao što se može videti sa SEM mikrografa (slika 4.2.6), postignuta je vrlo homogena mikrostruktura uzorka, relativne

gustine iznad 95 % t.g. a uz relativno mali rast zrna i očuvanje željenog faznog sastava (slika 4.2.4). Ovaj rezultat upućuje na to da u slučaju kompozitne keramike na bazi titanata i ferita, kombinacija SPS i klasičnog sinterovanja može biti optimalno rešenje. Objašnjenje za efikasnost ovakve kombinacije metoda sinterovanja može se pronaći u sličnosti sa dobro poznatim procesom dvo-stepenog sinterovanja, opisanog od strane *Chen i sar.* [160, 161].

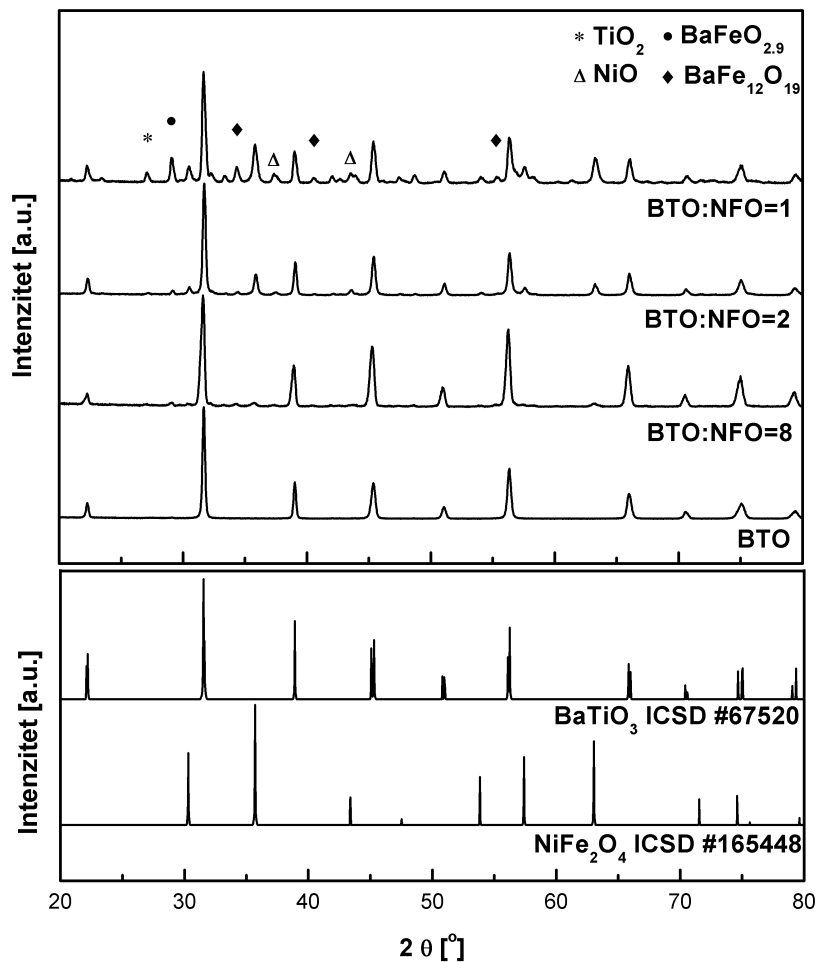


Slika 4.2.6: Mikrostruktura uzorka SN13 sinterovanog kombinacijom SPS (1000 °C) i klasičnog sinterovanja (1000 °C)

Kompoziti na bazi barijum titanata ($\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$)

Uticaj masenog odnosa faza na mikrostrukturu i fazni sastav kompozita ispitivan je na uzorcima na bazi BaTiO_3 i NiFe_2O_4 sa različitim odnosima faza (BTO:NFO=1,2,8). Imajući u vidu veću reaktivnost Ba u odnosu na Sr, uzorci su sinterovani klasičnom metodom na nešto nižoj temperaturi, 1100 °C u vazduhu, u toku 2 h, kako bi se minimizovale eventualne fazne reakcije na povišenoj temperaturi. Iz istog razloga, korišćen je prah sintetisan u baznoj sredini, *BN13*, koji je u slučaju kompozita na bazi STO (*SN13*) pokazao najbolju faznu postojanost na povišenoj temperaturi. XRD analiza (slika 4.2.7) ukazala je na prisustvo željenih BaTiO_3 i NiFe_2O_4 faza u svim uzorcima, uz jasnu razliku u relativnom intenzitetu najjačih pikova ove dve faze ($\sim 31,55^\circ 2\theta$ za BTO i $\sim 35,7^\circ 2\theta$ za NFO) koja potvrđuje različiti maseni odnos faza u uzorcima. Na osnovu XRD difraktoograma uzoraka sa manjim udelom NFO faze (BTO:NFO = 8, 2) može se uočiti prisustvo malih pikova koji ne potiču od refleksija NFO i BTO faze, iako je njihova količina u oba uzorka zanemarljivo mala. Kao što se moglo i očekivati, prisustvo veće količine neželjenih faza prisutno je u uzorku sa najvećim udelom NFO faze (BTO:NFO = 1) gde se jasno primećuju pikovi barijum ferita ($\text{BaFeO}_{2,9}$ i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) i prisustvo određene količine nikl oksida (NiO) i anatasa (TiO_2) koji su se izdvojili kao proizvodi fazne reakcije. Stvaranje određenih formi barijum ferita je veoma često u slučaju keramike datog sastava i to već na znatno nižim temperaturama (800 °C [90]). Očekivano je da prisustvo

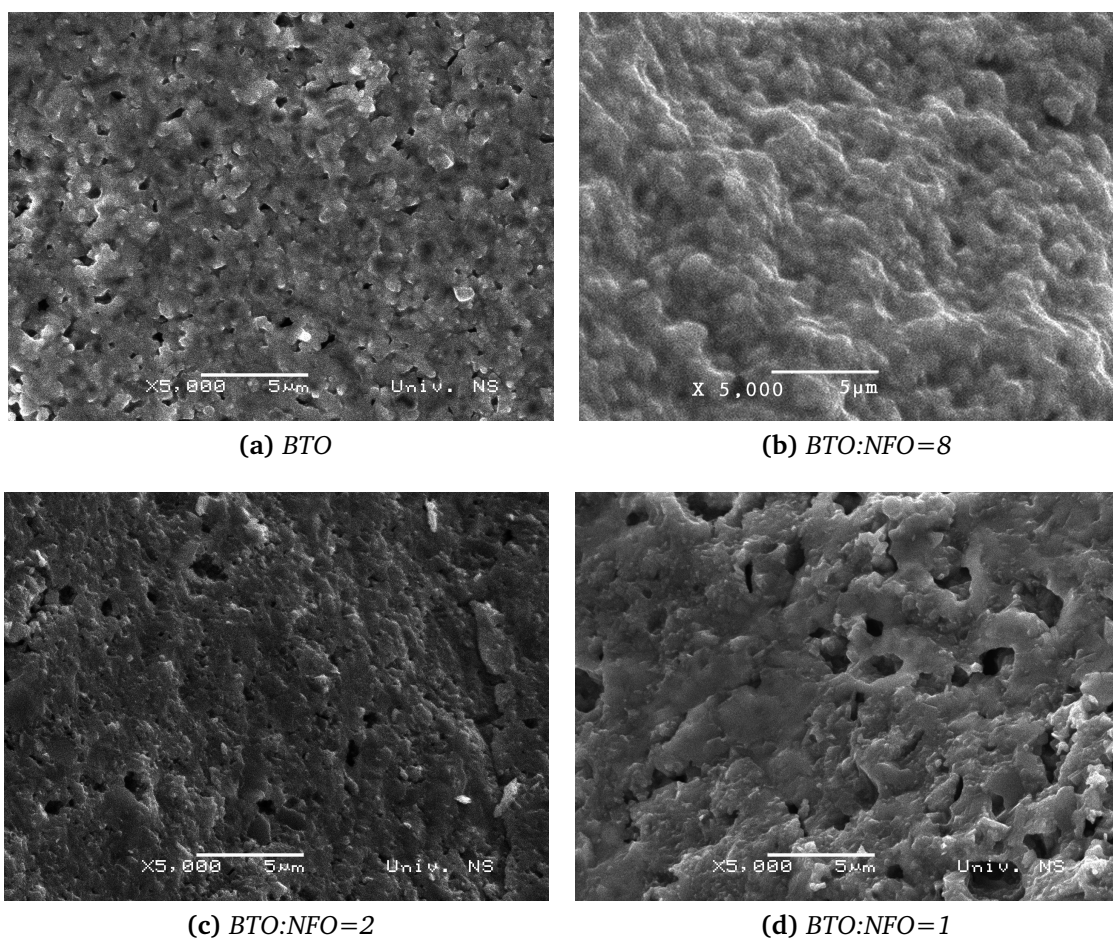
neželjenih faza negativno utiče na funkcionalne osobine formiranih kompozita, budući da smanjuje udeo ferimagnetne i feroelektrične faze i njihovu dodirnu površinu. Ipak, imajući u vidu da su prisutne forme barijum ferita ferimagnetne ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) tj. feromagnetne ($\text{BaFeO}_{3,\delta}$), može se očekivati njihov doprinos magnetnim osobinama kompozita, tako da se njihov negativan uticaj može uslovno ograničiti na magnetoelektrične osobine kompozita.



Slika 4.2.7: XRD keramike na bazi BTO i NFO sa različitim masenim odnosom faza

Na slici 4.2.8 prikazani su SEM mikrografi svežeg loma sinterovanih kompozita sa različitim masenim odnosom faza. Čist BTO (slika 4.2.8a) karakteriše homogenu zrnasta mikrostruktura, izmerene gustine od 95,3 % t.g. Uzorak sa najmanjom količinom NFO faze (slika 4.2.8b) takođe pokazuje veoma homogenu mikrostrukturu izmerene gustine od 93,1 % t.g. U ovom slučaju nikl feritna faza deluje homogeno distribuirana pri čemu na osnovu SEM mikrografa nije moguće jasno razlikovanje dve faze. Mikrografi uzorka sa odnosom BTO : NFO = 2 ukazuju na veoma sličnu mikrostrukturu kao

u slučaju keramike na bazi STO i NFO sa istim odnosom faza, pri čemu su nikl feritne oblasti nastale sinterovanjem velikih izolovanih feritnih aglomerata jasno uočljive (slika 4.2.8c). U ovom slučaju, gustina izmerena Arhimedovom metodom iznosi 91,2 % t.g. Konačno, uzorak sa podjednakim udelom BTO i NFO faze karakteriše nehomogena, porozna struktura sa gustim oblastima od nekoliko mikrometara, ali i jasnim prisustvom neželjenih faza (slika 4.2.8d). Najniža izmerena gustina u ovom uzorku (89,8 % t.g.) dodatno potvrđuje zaključke izvedene na osnovu SEM mikrografa. Iz ovih rezultata se može zaključiti da podjednak udeo dve faze ne obezbeđuje direktno njihovu maksimalnu dodirnu površinu, koja se smatra veoma značajnom za funkcionalne osobine kompozitne multiferoične keramike. Prikazani rezultati sugerišu da je pored mogućnosti podešavanja mikrostrukture kompozita putem optimizacije morfologije čestica polaznog praha, neophodno voditi računa i o masenom udelu faza kompozita. U cilju dobijanja homogene guste kompozitne keramike na bazi titanata i ferita poželjno je minimizovati udeo feritne faze, kako bi se izbegla segregacija malih feritnih čestica na povišenoj temperaturi tj. dobila keramika sa mešavinom faza na finoj skali.



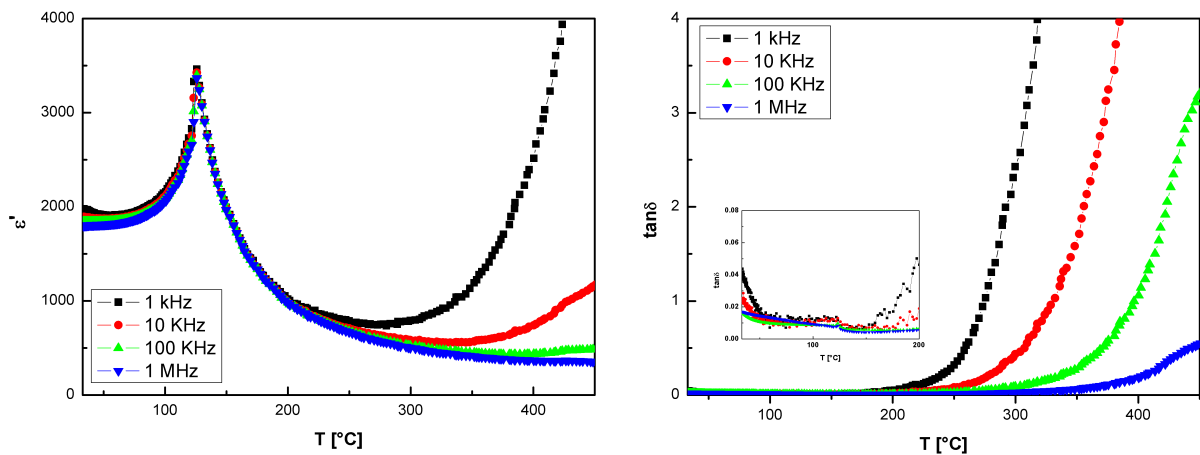
Slika 4.2.8: SEM mikrografi kompozita na bazi BTO i NFO sa različitim masenim odnosom faza

4.2.2 Funkcionalna karakterizacija dobijene keramike

Funkcionalna karakterizacija dobijenih kompozita na bazi BTO i NFO vršena je u cilju potvrde njihovih dielektričnih, feroelektričnih i ferimagnetnih osobina, tj. njihove primene u mikroelektronici, i ispitan je uticaj faznog sastava na date funkcionalne osobine dobijene keramike.

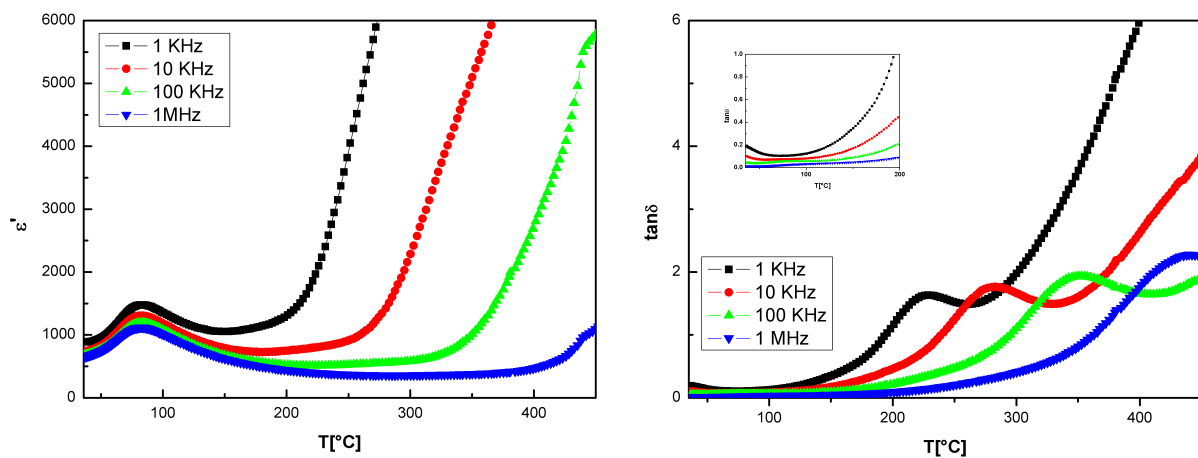
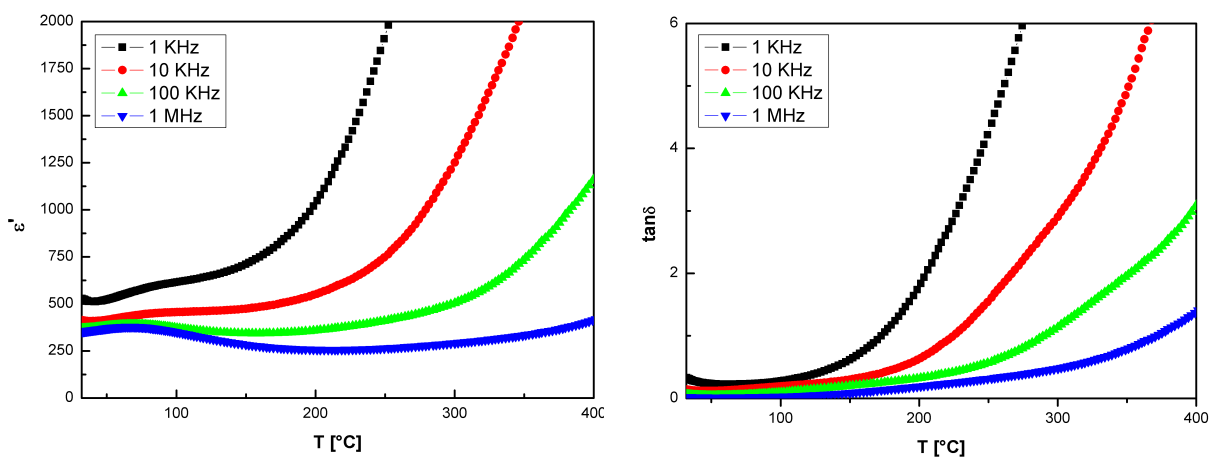
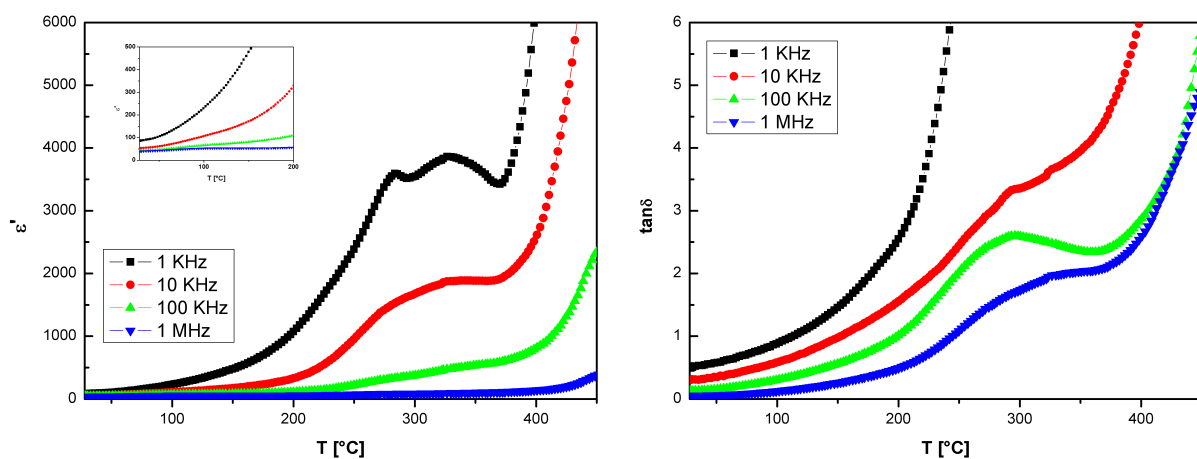
Dielektrično ponašanje

Zavisnosti relativne dielektrične konstante i tangensa gubitaka od temperature za BaTiO₃ keramiku prikazane su na slici 4.2.9, a za kompozite na bazi BaTiO₃ i NiFe₂O₄ na slici 4.2.10. Date zavisnosti su snimane na izabranim frekvencijama od 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz i 1 MHz. BTO keramika je pokazala klasično dielektrično ponašanje, sa vrednostima dielektrične konstante u očekivanom opsegu (1840 na 30 °C i 100 kHz), i sa oštrim pikom na Kirijevoj temperaturi (~125 °C), koji potvrđuje tetragonalnu strukturu sinterovane keramike i fazni prelaz iz niskotemperaturne feroelektrične u visokotemperaturnu paraelektričnu fazu.



Slika 4.2.9: Zavisnost dielektrične konstante i tangensa gubitaka od temperature za BaTiO₃ keramiku sinterovanu na 1250 °C u toku 2 h.

Imajući u vidu da je BTO materijal koji se odlikuje visokom dielektričnom konstantom i da NFO ima znatno nižu dielektričnu konstantu i manju otpornost, jasno je da će dodatak NFO u kompozitnim uzorcima uticati na smanjenje ukupne dielektrične konstante i povećanje dielektričnih gubitaka. Zaista, u svim kompozitnim uzorcima može se jasno uočiti opadanje vrednosti relativne dielektrične konstante i rasta dielektričnih gubitaka sa porastom udela NFO (slika 4.2.10). Na primer, vrednost dielektrične konstante pri frekvenciji od 1 MHz na 40 °C iznosi 1800 za čist BTO, 675 za kompozitni uzorak sa masenim odnosom faza (BTO:NFO) 8, 360 za uzorak sa odnosom 2 i samo 40 za uzorak sa odnosom 1. Pored toga, vidljivo je opadanje dielektrične konstante kao i dielektričnih gubitaka sa porastom frekvencije, kao i velika frekvencijska disperzija

(a) $BTO:NFO = 8$ (b) $BTO:NFO = 2$ (c) $BTO:NFO = 1$

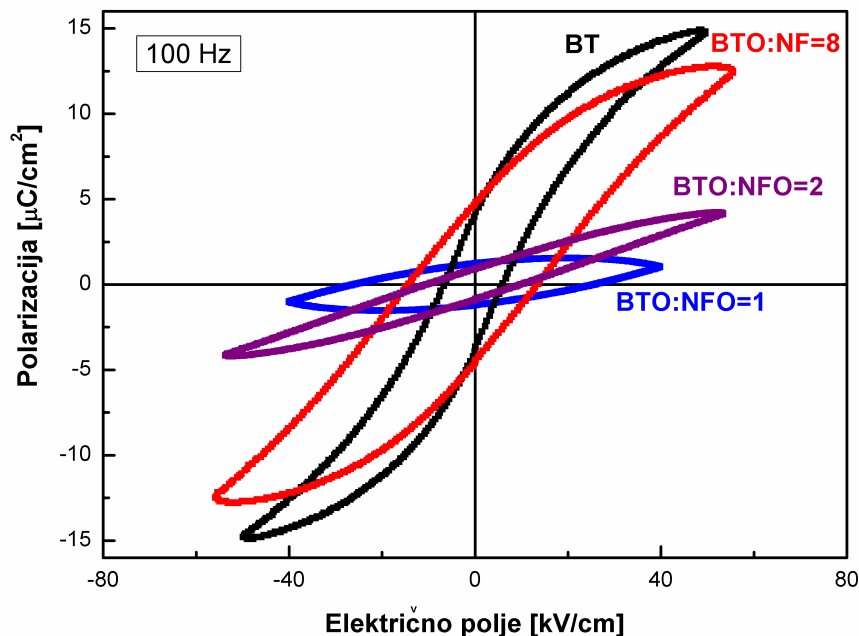
Slika 4.2.10: Zavisnost dielektrične konstante i tangensa gubitaka od temperature za kompozite sa različitim masenim udelom $BaTiO_3$ i $NiFe_2O_4$

na višim temperaturama. U svim uzorcima, dielektrična konstanta značajno raste na višim temperaturama, a nagli porast je naročito izražen na niskim frekvencijama. Ovo se može pripisati porastu električne provodljivosti tj. pokretljivosti termički aktiviranih elektrona, i Maksvel-Vagnerovim (*Maxwel-Wagner*) relaksacijama na dodirnim površinama feroelektrične i feromagnetne faze [162]. Ovaj efekat se na višim frekvencijama pomera ka višim temperaturama. Široki pik koji ukazuje na fazni prelaz BaTiO_3 može se uočiti u kompozitnom uzorku sa najvećom količinom titanatne faze, a blagi maksimum dielektrične konstante prisutan je i u uzorku sa odnosom BTO:NFO=2 na temperaturama između 50 i 100 °C pri svim frekvencijama. Povećanje udela feritne faze evidentno uzrokuje „zaklanjanje” feroelektričnih osobina kompozita usled velike provodljivosti. Pored toga, važno je primetiti da se široki pik koji je posledica faznog prelaza BTO pomera na niže temperature u svim kompozitima (≈ 82 °C), što najverovatnije potiče od delimične zamene jona Ti jonima Fe u BaTiO_3 . Ovaj efekat je poznat u literaturi, a slična vrednost Kirijeve temperature je zabeležena u slučaju sastava $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, pri vrednosti $x=0,3$ [163]. U slučaju kompozita sa najvećom količinom NFO, na temperaturama između 250 i 400 °C i na nižim frekvencijama može se primetiti širok pik dielektrične konstante, koji je verovatno pomeren ka višim temperaturama na višim frekvencijama pa nije obuhvaćen opsegom merenja. Na još višim temperaturama, dielektrična konstanta linearno raste sa temperaturom. Ovo se objašnjava na sledeći način: „preskakanje” elektrona između jona različite valence, Fe^{3+} i Ni^{2+} , uzrokuje stvaranje šupljina u materijalu u spoljašnjem električnom polju, usled čega se provođenje odvija putem p- i n- nosioca naelektrisanja; povećanje temperature uzrokuje pobuđivanje većeg broja nosioca naelektrisanja, što zatim povećava njihov doprinos polarizaciji i rezultira povećanjem dielektrične konstante. Međutim, sa povećanjem frekvencije ovaj proces ne može da se odigra usled brze promene polja, i stoga dolazi do opadanja polarizacije. Shodno tome, veća energija je potrebna za ponovno uspostavljanje polarizacije, koja se saopštava uzorku sa povećanjem temperature. Sa povećanjem frekvencije povećava se i neophodna temperatura, te se stoga i maksimum dielektrične konstante pomera ka višim temperaturama.

Feroelektrično ponašanje

Histeresisne petlje zavisnosti polarizacije od jačine električnog polja (P-E) kompozitne BaTiO_3 - NiFe_2O_4 keramike sa različitim masenim odnosom faza izmerene na sobnoj temperaturi prikazane su na slici 4.2.11. U slučaju čiste BTO keramike uočava se karakteristična histeresisna feroelektrična kriva sa očekivanim vrednostima polarizacije. Pored toga, kompozit sa najmanjim udelom NFO faze pokazuje karakteristično feroelektrično ponašanje, uz prilično visoku vrednost polarizacije pri jačini polja od 50 kV/cm ($11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u poređenju sa vrednostima zabeleženim u literaturi (za kompozit istog sastava, $3,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15]). Čak i pri većem udelu NFO faze, maksimalne vrednosti polarizacije (P_{max}), kao i vrednosti remanentne polarizacije (P_r) su značajno više od

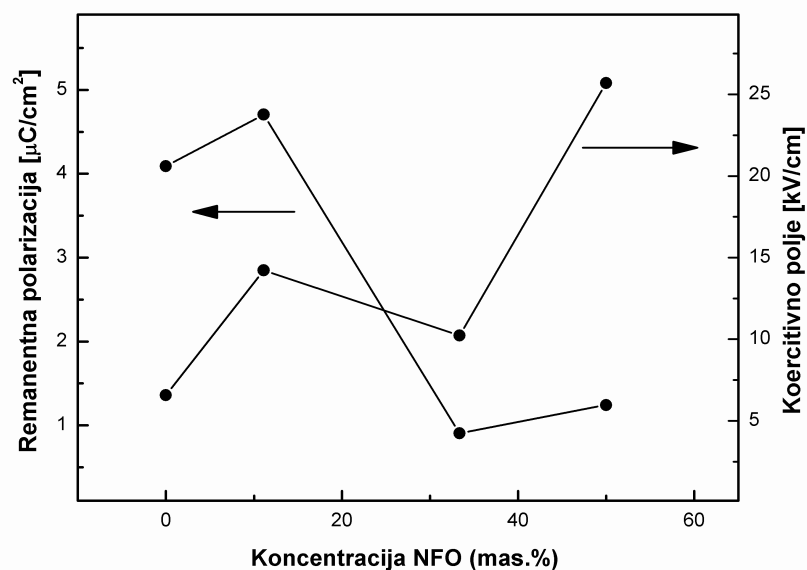
vrednosti zabeleženih u literaturi za kompozite istog ili sličnog sastava koji su pri tome sinterovani na istoj temperaturi uz duže vreme sinterovanja, ili čak na višoj temperaturi [15, 164]. Kao što je i očekivano, vrednosti maksimalne polarizacije kompozita zavise su od udela titanata u kompozitu. Sa porastom masenog udela NFO faze (tj. sa smanjenjem odnosa BTO:NFO) dolazi do smanjenja P_{\max} pri datoj jačini polja. Pored toga, uočava se značajna promena oblika P-E krivih, koje gube karakterističan izgled histerezisa i dobijaju tzv. „banana” oblik usled gubitaka prouzrokovanih velikom provodljivošću NiFe_2O_4 . Zavisnost vrednosti remanentne polarizacije (P_r) i koercitivnog polja (E_c) od masenog udela NFO faze u kompozitu prikazana je na slici 4.2.12.



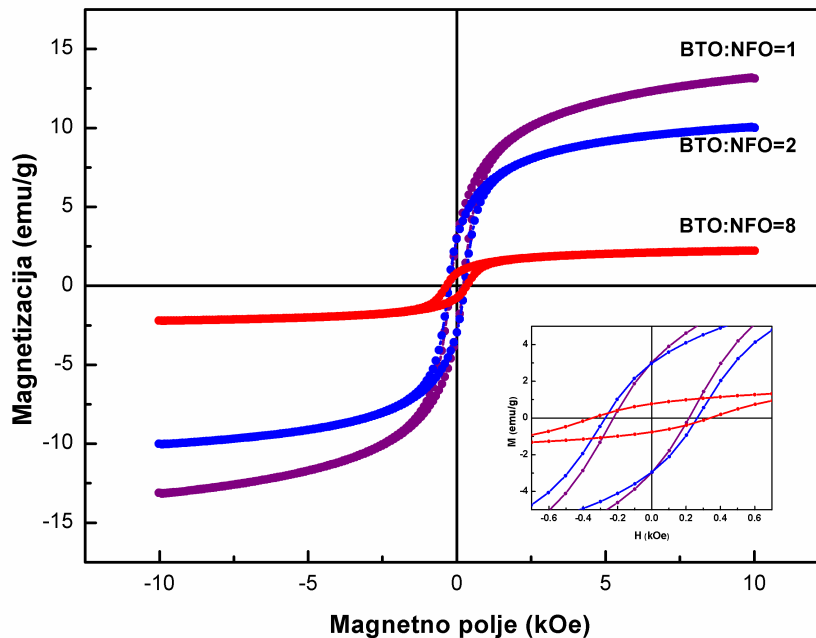
Slika 4.2.11: Histerezisne krive zavisnosti polarizacije od jačine električnog polja (P-E) za BaTiO_3 keramiku i kompozite sa različitim masenim odnosom BaTiO_3 i NiFe_2O_4

Magnetno ponašanje

Slično dielektričnom ponašanju, očekivano je da prisustvo nemagnetne BTO faze utiče na magnetno ponašanje kompozita. Histerezisne krive magnetizacije u funkciji primenjenog polja (M-H) na sobnoj temperaturi prikazane su na slici 4.2.13. Histerezisne krive pokazuju prisustvo uređenih magnetnih struktura koje potiču od neponištenih antiparalelno orijentisanih spinova Fe^{3+} jona na tetraedarskim i Ni^{2+} jona na oktaedarskim mestima NFO faze. Histerezisne krive su simetrične i pokazuju niske vrednosti koercitivnog polja (H_c) koje ukazuju na klasično „meko” magnetno ponašanje i potvrđuju podobnost ovakvih kompozita za upotrebu u električnim komponentama. Ipak,



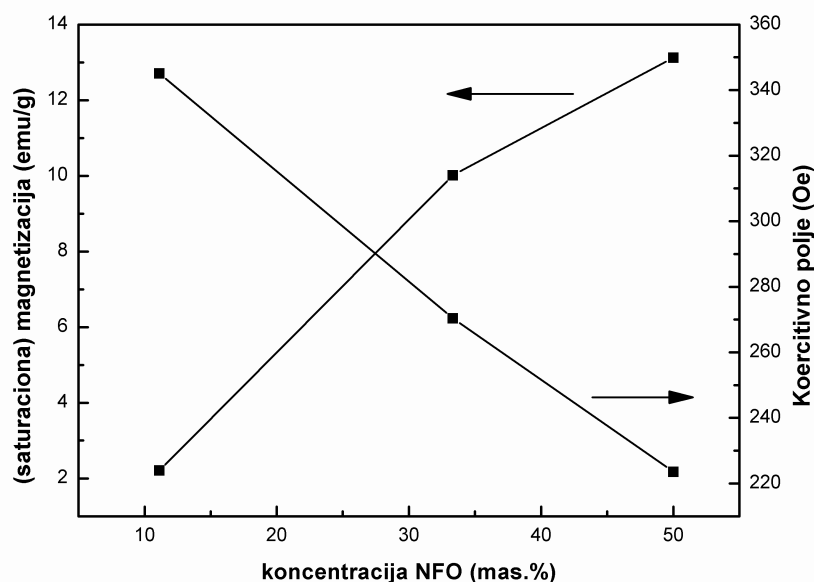
Slika 4.2.12: Zavisnost remanentne polarizacije i koercitivnog polja od masenog udela NiFe_2O_4 u uzorcima



Slika 4.2.13: Histerezisne krive magnetizacije izmerene na sobnoj temperaturi uzoraka sa različitim masenim odnosom BTO i NFO faza

pri maksimalnim primenjenim vrednostima polja samo kriva uzorka sa najmanjim udelom NFO faze dostiže zasićenje (M_s) u potpunosti. Na slici 4.2.14 prikazane su vrednosti (saturacione) magnetizacije pri magnetnom polju od 10 kOe i koercitivnog polja,

u funkciji količine NFO faze u kompozitima. Kao što je i očekivano, vrednosti (saturacione) magnetizacije i koercitivnog polja zavise od sastava kompozita. Sa porastom NFO faze uočava se skoro linearni rast (saturacione) magnetizacije, što sugeriše na to da prisustvo BTO faze ne utiče na magnetne interakcije u kompozitu. U isto vreme, sa porastom udela BTO faze u kompozitu jasno se može uočiti skoro linearni rast koercitivnog polja. Ferimagnetno ponašanje sva tri uzorka u celini je veoma slično ponašanju uzoraka sličnog sastava ranije zabeleženom u literaturi [15, 87, 93, 98]. U skladu sa tim, izmerene vrednosti saturacione magnetizacije kompozita sa manjim udelom NFO faze (BTO:NFO = 8 i 2) su veoma slične vrednostima objavljenim u literaturi za kompozite istog sastava, dok je u slučaju kompozita sa najvećim udelom NFO faze vrednost M_s nešto niža, što je verovatno posledica velike količine neželjenih faza u ovom uzorku.



Slika 4.2.14: Zavisnost koercitivnog polja i magnetizacije od sastava kompozita

POGLAVLJE 5

Zaključci

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisane su (hemijskim metodama u tečnoj i gasnoj fazi) kompozitne čestice i čestice strukture jezgro–omotač sa dielektričnom i magnetnom fazom kao pogodan polazni materijal za procesiranje kompozitne keramike za primenu u mikroelektronici. Prahovi na bazi titanata i ferita su dalje procesirani u kompozitnu keramiku, i vršena je njena strukturna i funkcionalna karakterizacija. Na osnovu eksperimentalnih rezultata donešeni su sledeći zaključci:

Kombinacijom metoda sinteze u tečnoj fazi, sol–gel i koprecipitacije, moguće je sintetisati nanočestice jezgro–omotač sa jezgrom od ferita i omotačem od silike, kao i nanostrukturne kompozitne čestice na bazi titanata i ferita.

- Čestice jezgro–omotač, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{–SiO}_2$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–SiO}_2$, dobijene su uz prethodnu funkcionalizaciju feritnih čestica jezgra. Feritne čestice je moguće funkcionalizovati limunskom kiselinom (LK) koja obezbeđuje negativan zeta potencijal i uzrokuje njihovo elektrostatičko odbijanje tj. deaglomeraciju. Efikasnost ovog koraka, tj. veličina i raspodela veličina modifikovanih feritnih čestica zavisi od uslova funkcionalizacije. Procesni uslovi ($\text{pH} \approx 5$, konc. $\text{LK} \geq 3,5 \text{ mmol/g}$) su ustanovljeni optimalnim za postizanje monomodalne raspodele veličina feritnih čestica. Morfologija i raspodela veličina čestica jezgro–omotač je direktno zavisna od morfologije i veličine feritnih čestica na koje se omotač nanosi, tj. njihove funkcionalizacije.
- Morfologija nanostrukturnih čestica na bazi titanata i ferita $\text{SrTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3\text{–NiFe}_2\text{O}_4$, zavisi od procesnih uslova sinteze. Tako sinteza u visoko baznim uslovima rezultira kompozitnom mešavinom datih faza, a da bi se sintetisale čestice strukture jezgro–omotač neophodno je sintezu vršiti u uskom opsegu pH

vrednosti u kom dve faze poseduju raznoimeno naelektrisanje (pH 4,5–7), ili u baznim uslovima uz obezbeđivanje raznoimenog naelektrisanja faza putem funkcionalizacije čestica. Funkcionalizacija feritnih jezgara LK i titanatnog omotača poli(dialildimetilamonijum hloridom) obezbeđuje raznoimeno naelektrisanje faza u celom opsegu pH vrednosti, što rezultira stvaranjem kontinualnog feritnog omotača na titanatnom jezgru. Pored toga, utvrđeno je da pH vrednost sinteze utiče na fazni sastav dobijenih čestica, pri čemu su za formiranje feritne faze neophodni visoko bazni uslovi.

S obzirom na to da je u okviru ove disertacije po prvi put upotrebljena metoda hemijske sinteze u gasnoj fazi (CVS) za dobijanje složenog kompozitnog oksidnog praha ($\text{BaTiO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$), značajan deo ove disertacije je bio posvećen određivanju odgovarajućih procesa sinteze kristalnih faza BaTiO_3 i Fe_3O_4 i kompozitnog kristalnog praha u jednom koraku, a izvedeni su sledeći zaključci:

- CVS metodom je moguća sinteza ultrafinih sferičnih čestica kristalnog barijum titanata (srednjeg prečnika ~ 8 nm), u jednom koraku, isparavanjem čvrstih prekursora ($\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ i $\text{Ti}(\text{iP})_2(\text{tmhd})_2$) uz pomoć laserskog fleš isparivača. Izrazito visoka temperatura (max. 1700°C) i dugačak reaktor (165 cm) potrebni su za kristalizaciju željene faze na pritisku od 20 mbar. Utvrđeno je da je za sintezu stehiometrijskog BaTiO_3 potrebno podesiti odnos prekursora u polaznoj smeši ($\text{Ba}/\text{Ti} = 4$), zbog njihove različite brzine isparavanja pri datom laserskom zračenju.
- CVS metodom moguće je sintetisati čestice gvožđe oksida (mešavinu Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ termičkim isparavanjem čvrstog prekursora $\text{Fe}(\text{acac})_2$, pri temperaturi od 1000°C , protoku kiseonika od >50 sccm i pritisku od 20 mbar.
- U uređaju sa dve CVS jedinice moguće je sintetisati nanočestičnu mešavinu kristalnih BaTiO_3 i FeO_x , u jednom koraku, bez neželjenih faza. Podešavanjem relativnog odnosa prekursora u jedinicama za isporuku prekursora je moguće uticati na odnos faza u finalnom kompozitnom prahu. Zaključeno je da CVS metoda poseduje određena ograničenja u smislu sinteze kristalnih čestica jezgro–omotač, pošto je na ovako visokim temperaturama neophodnim za kristalizaciju datih faza favorizovana homogena nukleacija čestica i dobijanje čestične mešavine.

U skladu sa ciljem doktorske disertacije sintetisani kompozitni prahovi na bazi ferita i titanata ($\text{SrTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$) procesirani su u kompozitnu keramiku sa dielektričnom i magnetnom fazom. Na osnovu strukturne i funkcionalne karakterizacije dobijenih kompozita zaključeno je sledeće:

- Morfologija i struktura čestica imaju značajan uticaj na mikrostrukturu kompozita. U slučaju sinterovanja kompozitnog praha, aglomerati feritnih čestica ogrubljuju i stvaraju mikrometerska zrna koja uzrokuju poroznost. U skladu sa tim, sa povećanjem udela feritne faze u polaznom prahu, gustina i homogenost sinterovanih

kompozita opada. Sinterovanje praha jezgro–omotač rezultira gušćim kompozitima i boljom raspodelom faza u odnosu na kompozitni prah. Prisustvo karbonata u prahu jezgro–omotač se pokazalo izrazito nepovoljnim, pošto njihova dekompozicija može uzrokovati formiranje velikih pora tokom krajnjih faza sinterovanja.

- Fazni sastav kompozita zavisi od uslova sinteze praha kao i režima sinterovanja. Konvencionalnim sinterovanjem kompozitnog praha u vazduhu na 1200 °C u trajanju od 1 h dobijeni su nehomogeni kompozitni uzorci željenog faznog sastava i gustine <90 % t.g., usled velikih feritnih zrna koja uzrokuju poroznost. S druge strane, metoda spark plazma sinterovanja (SPS) omogućava izrazito brzo sinterovanje uz održavanje homogene mikrostrukture, ali je u ovom slučaju maksimalna temperatura sinterovanja pri kojoj se održava fazni sastav keramike ograničena na <1100 °C, usled redukcione atmosfere u uređaju. Stoga je kombinacija niskotemperaturnog konvencionalnog i SPS sinterovanja (1000 °C) pronađena optimalnom, budući da omogućava očuvanje faznog sastava i dobijanje homogenih kompozita krajnje gustine od ~95 % t.g. Utvrđeno je da je kompozitni prah na bazi barijum titanata generalno reaktivniji od praha na bazi stroncijum titanata, i prilikom sinterovanja ovog praha dolazi do fazne reakcije i stvaranja barijum feritnih faza ($\text{BaFeO}_{2.9}$ i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Količina neželjenih faza se povećava sa povećanjem količine nikel feritne faze u polaznom prahu.
- Funkcionalna karakterizacija kompozita na bazi barijum titanata potvrdila je klasično feroelektrično i ferimagnetno ponašanje. Izmerene vrednosti maksimalne i remanentne polarizacije u svim uzorcima su značajno više od vrednosti zabeleženih u literaturi za kompozite istog ili sličnog sastava. Potvrđeno je da saturaciona polarizacija opada dok saturaciona magnetizacija raste sa povećanjem udela feritne faze u kompozitima. Izmerene vrednosti saturacione magnetizacije (M_s) kompozita sa manjim udelom feritne faze (BTO:NFO = 8 i 2) su veoma slične rezultatima objavljenim u literaturi za kompozite istog sastava, dok je M_s kompozita sa najvećim udelom feritne faze nešto niža usled velike količine neželjenih faza. Dielektrična konstanta kompozita opada, dok gubici rastu sa povećanjem udela feritne faze. Zavisnost dielektrične konstante od temperature je ukazala na široki pik dielektrične konstante u blizini Kirijeve temperature u uzorcima sa većim udelom titanata, dok se u uzorku sa najmanjim udelom ove faze (BTO:NFO=1) ne uočava takva zavisnost. Temperatura na kojoj se javlja maksimum ovog pika ukazuje na verovatnu supstituciju određene količine jona Ti^{4+} u BaTiO_3 jonom Fe^{3+} . Priказani rezultati potvrđuju podobnost kompozita za primenu u mikroelektronici, dok koegzistencija ferimagnetnog i feroelektričnog ponašanja, tj. njihova multiferoičnost, obezbeđuje uslove za pojavu magnetoelektričnog efekta te značajno proširuje opseg mogućih primena ovako dobijene keramike.

POGLAVLJE 6

Bibliografija

- [1] R. Feynman, There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new physics, in: Conference of American Physical Society, California Institute of Technology, USA, 1959.
- [2] T.-R. Hsu, Miniaturization – a paradigm shift in advanced manufacturing and education, in: IEEE/ASME International conference on Advanced Manufacturing Technologies and Education in the 21st Century, Chia-Yi, Taiwan, Republic of China, 2002.
- [3] H. Gleiter, Proceedings of the 2nd Riso international symposium on metallurgy and materials science, Riso National Laboratory, Roskilde, 1981.
- [4] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 33 (4) (1989) 223–315.
- [5] R. W. Siegel, H. Hahn, Nanophase materials, in: M. Youssouff (Ed.), *Current trends in the physics of materials*, World Scientific, Singapore, 1987, p. 403.
- [6] Breakthrough of the year: Areas to watch, *Science* 318 (5858) (2007) 1848–1849.
- [7] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J.-F. Li, G.-Q. Lu, D. Viehland, S. Zhang, T. Shrout, Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite – a highly sensitive electric current and/or vortex magnetic field sensor, *Applied Physics Letters* 86 (18) (2005) 182506.

- [8] J. Zhai, S. Dong, Z. Xing, J. Li, D. Viehland, Geomagnetic sensor based on giant magnetoelectric effect, *Applied Physics Letters* 91 (12) (2007) 123513.
- [9] S. Dong, J.-F. Li, D. Viehland, Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate, *Applied Physics Letters* 85 (12) (2004) 2307.
- [10] L. Martin, Engineering functionality in the multiferroic BiFeO_3 – controlling chemistry to enable advanced applications, *Dalton Transactions* 39 (2010) 10813–10826.
- [11] S. Mornet, C. Ellissalde, O. Bidault, F. Weill, E. Sellier, O. Nguzen, M. Maglione, Ferroelectric-based nanocomposites: toward multifunctional materials, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 987–992.
- [12] Y. Koo, K. Song, N. Hur, J. Jung, T.-H. Jang, H. Lee, T. Koo, Y. Jeong, J. Cho, Y. Jo, Strain-induced magnetoelectric coupling in $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core/shell nanoparticles, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 032903.
- [13] V. Shvartsman, F. Alawneh, P. Borisov, D. Kozodaev, D. Lupascu, Converse magnetoelectric effect in CoFe_2O_4 – BaTiO_3 composites with a core–shell structure, *Smart Materials and Structures* 20 (7) (2011) 075006–6.
- [14] K. Raidongia, A. Nag, A. Sundaresan, C. Rao, Multiferroic and magnetoelectric properties of core–shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{BaTiO}_3$ nanocomposites, *Applied Physics Letters* 97 (6) (2010) 062904–1.
- [15] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic and dielectric properties of NiFe_2O_4 – BaTiO_3 multiferroic composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (6) (2013) 1900–1904.
- [16] L. Curecheriu, M. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, P. Postolache, A. Ianculescu, P. Nanni, Functional properties of BaTiO_3 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric ceramics prepared from powders with core–shell structure, *Journal of Applied Physics* 107 (10) (2010) 104106–11.
- [17] G. Duong, R. Groessinger, R. Turtelli, Magnetoelectric properties of CoFe_2O_4 – BaTiO_3 core–shell structure composite, *IEEE Transactions on Magnetics* 42 (2006) 3611–3613.
- [18] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baques, D. Carrillo-Flores, J. Matutes-Aquino, Enhanced magnetoelectric effect in core–shell particulate composites, *Journal of Applied Physics* 99 (8) (2006) 08J503.

- [19] G. Schileo, Recent developments in ceramic multiferroic composites based on core/shell and other heterostructures obtained by sol-gel routes, *Progress in Solid State Chemistry* 41 (2013) 87–98.
- [20] M. Lines, A. Glass, Principles and application of ferroelectrics and related materials, Clarendon press, Oxford, UK, 1977.
- [21] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York, USA, 2005.
- [22] M. Fujimoto, The Physics of Structural Phase Transitions, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2005.
- [23] J. Vukajlović-Pleština, Ramanova spektroskopija strukturnih faznih prijelaza u barijevom titanatu (BaTiO_3), Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-Matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska.
- [24] K. M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C. Ahn, J.-M. Triscone, Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2007.
- [25] R. Lopez-Juarez, F. Gonzalez, M.-E. Villafuerte-Castrejon, Ferroelectrics - Material Aspects, InTech, Rijeka, Croatia, 2011, Ch. Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure.
- [26] B. Wul, I. Goldman, Dielectric constants of titanates of metals of the second group, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 46 (1945) 154–57.
- [27] A. von Hippel, R. Breckenridge, F. Chesley, L. Tisza, High dielectric constant ceramics, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (11) (1946) 1097–1109.
- [28] H. Zheng, Growth and characterization of multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ thin film nanostructures, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, USA.
- [29] K. Bhattacharya, G. Ravichandran, Ferroelectric perovskites for electromechanical actuation, *Acta Materialia* 51 (2003) 5941–5960.
- [30] W. Mason, Piezoelectric or electrostrictive effect in barium titanate ceramics, *Physical Review* 73 (1948) 1398–1399.
- [31] W. Mason, Electrostrictive effect in barium titanate ceramics, *Physical Review* 74 (1948) 1134–1147.
- [32] A. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, Ltd. , West Sussex , UK, 2014.

- [33] P. Fleury, J. Scott, J. Worlock, Soft phonon modes and the 110 °K phase transition in SrTiO₃, *Physical Review Letters* 21 (1) (1968) 16–19.
- [34] E. Heifets, E. Kotomin, V. Trepakov, Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO₃ perovskite: hybrid density functional study, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 4845–4851.
- [35] K. Mueller, H. Burkard, SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 °K, *Physical Review B* 19 (7) (1979) 3593–3602.
- [36] F. Lytle, X-Ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate, *Journal of Applied Physics* 35 (1964) 2212.
- [37] W. Zhong, D. Vanderbilt, Competing structural instabilities in cubic perovskites, *Physical Review Letters* 74 (13) (1995) 2587–2590.
- [38] A. Antons, J. Neaton, K. Rabe, D. Vanderbilt, Tunability of the dielectric response of epitaxially strained SrTiO₃ from first principles, *Physical Review B* 71 (2005) 024102–11.
- [39] H. Uwe, T. Sakudo, Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO₃, *Physical Review: B* 13 (1) (1976) 271–286.
- [40] European Commission, Restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS). Directive 2011/65/EU, Tech. rep., EC: Environment (2011).
- [41] K. Cvejin, B. Mojić, N. Samardžić, V. V. Srdić, G. M. Stojanović, Dielectric studies of barium bismuth titanate as a material for application in temperature sensors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (4) (2013) 1243–1249.
- [42] D. Gulwade, S. Bobade, A. Kulkarni, P. Gopalan, Dielectric properties of A- and B- site doped BaTiO₃(II):La- and Ga-doped solid solutions, *Journal of Applied Physics* 97 (7) (2005) 074106.
- [43] A. B. van Groenou, P. Bongers, A. Stuyts, Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites, *Materials Science and Engineering* 3 (6) (1968/69) 317–392.
- [44] L. Néel, Magnetism and the local molecular field, *Science* 174 (4013) (1971) 985–992.
- [45] A. Authier, *Early days of X-ray Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2013.
- [46] D. Mathew, R.-S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (1-3) (2007) 51–65.

- [47] B. Tabares, A. Gil, F. Isaza, Effects of the synthetic method on the particle size and purity of magnetite, *Revista Facultad de Ingeniería: Universidad de Antioquia* 50 (2009) 9–16.
- [48] Y. Guang, Z. Lai, Q. Jing, Z. Guo, Y. Li, Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B* 136 (2-3) (2007) 101–105.
- [49] T. Iwasaki, K. Kosaka, S. Watano, T. Yanagida, T. Kawai, Novel environmentally friendly synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles using mechanochemical effect, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 481–485.
- [50] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 247–280.
- [51] J. W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 2007.
- [52] M. Srivastava, S. Chaubey, A. Ojha, Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods, *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009) 174–180.
- [53] D.-H. Chen, X.-R. He, Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, *Materials Research Bulletin* 36 (7-8) (2001) 1369–1377.
- [54] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. Hasanain, J. Liu, J. Duan, Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (12) (2009) 1838–1842.
- [55] S. Doh, E. Kim, B. Lee, J. Oh, Characteristics and synthesis of Cu–Ni ferrite nanoparticles by coprecipitation method with ultrasound irradiation, in: *International Conference on Magnetism (ICM 2003)*, Vol. 272-276, 2004, pp. 2238–2240.
- [56] J. Zhou, J. Ma, C. Sun, L. Xie, Z. Zhao, H. Tian, Low-temperature synthesis of NiFe_2O_4 by a hydrothermal method, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (12) (2005) 3535–3437.
- [57] A. Regazzoni, E. Matijevic, Formation of spherical colloidal nickel ferrite particles as model corrosion products, *Corrosion* 38 (4) (1982) 212–218.
- [58] J. Wang, Y. Zhu, W. Li, Q. Chen, Necklace-shaped assembly of single-crystal NiFe_2O_4 nanospheres under magnetic field, *Materials Letters* 59 (16) (2005) 2101–2103.

- [59] H. Yang, X. Zhang, W. Ao, G. Qiu, Formation of NiFe_2O_4 nanoparticles by mechanochemical reaction, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 833–837.
- [60] J. Fang, N. Shama, L. Tung, E. Shin, C. O'Connor, K. Stokes, Ultrafine NiFe_2O_4 powder fabricated from reverse microemulsion process, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 7483.
- [61] D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics* 2 (20) (2009) DOI: 10.1103/Physics.2.20.
- [62] H. Schmid, Guest editorial, conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, Switzerland, in: *Ferroelectrics*, Vol. 162, 1994.
- [63] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films, *Advanced Materials* 23 (2011) 1062–1087.
- [64] J. Wang, J. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaityanathan, D. Schlom, U. Waghmare, N. Spaldin, K. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures, *Science* 299 (5613) (2003) 1719–1722.
- [65] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature* 426 (2003) 55–58.
- [66] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Science* 429 (2004) 392–395.
- [67] D. Astrov, Magnetoelectric effect in chromium oxide, *Soviet Physics JETP* 13 (1961) 729–733.
- [68] D. Astrov, The magnetoelectric effect in antiferromagnets, *Soviet Physics JETP* 10 (1960) 628–629.
- [69] V. Folen, G. Rado, E. Stalder, Anisotropy of the magneto-electric effect in Cr_2O_3 , *Physical Review Letters* 6 (1961) 608–608.
- [70] J. V. Suchtelen, Product properties: A new application of composite materials, *Philips Research Reports* 27 (1972) 28–37.
- [71] C.-W. Nan, Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases, *Physical Review B: Condensed Matter* 50 (9) (1994) 6082–6088.
- [72] J. V. D. Boomgaard, D. Terrell, R. Born, H. Giller, An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material: Part I: Composition and unidirectional solidification, *Journal of Materials Science* 9 (1974) 1705–1709.

- [73] A. V. Run, D. Terrell, J. Scholing, An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material: Part II: Physical Properties, *Journal of Materials Science* 9 (10) (1974) 1710–1714.
- [74] J. van den Boomgaard, R. Born, A sintered magnetoelectric composite material $\text{BaTiO}_3\text{--Ni}(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Journal of Materials Science* 13 (7) (1978) 1538–1548.
- [75] C. Vaz, J. Hoffman, C. Ahn, R. Ramesh, Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures, *Advanced Materials* 22 (2010) 2900–2918.
- [76] R. Newnham, D. Skinner, L. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Materials Research Bulletin* 13 (1978) 525–536.
- [77] R. Islam, S. Priya, Effect of piezoelectric grain size on magnetoelectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{--Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 3560–3568.
- [78] R. Islam, Y. Ni, A. Khachaturyan, S. Priya, Giant magnetoelectric effect in sintered multilayered composite structures, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 044103.
- [79] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. Kim, Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials, *Journal of Electroceramics* 8 (2002) 107–119.
- [80] K. Mori, M. Wuttig, Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/ polyvinylidenedifluoride composites, *Appl. Phys. Lett.* 81 (1) (2002) 100.
- [81] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland, Near-ideal magnetoelectricity in high-permeability magnetostrictive/piezofiber laminates with a (2–1) connectivity, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 252904.
- [82] S. Dong, J. Zhai, S. Priya, J. Li, D. Viehland, Tunable features of magnetoelectric transformers, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 56 (2009) 1124–1127.
- [83] Z. Fang, S. Lu, F. Li, S. Datta, Q. Zhang, M. E. Tahchi, Enhancing the magnetoelectric response of Metglas/polyvinylidene fluoride laminates by exploiting the flux concentration effect, *Applied Physics Letters* 95 (11) (2009) 112903.
- [84] H. Greve, E. Woltermann, H. Quenzer, B. Wagner, E. Quandt, Giant magnetoelectric coefficients in $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{--AlN}$ thin film composites, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 182501.

- [85] N. Cai, C.-W. Nan, J. Zhai, Y. Lin, Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics and rare-earth iron alloys and polymer, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 3516.
- [86] J. Ma, Z. Shi, C. Nan, Magnetoelectric properties of composites of single $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ rods and Terfenol-D/epoxy with a single-period of 1–3-type structure, *Advanced Materials* 19 (18) (2007) 2571–2573.
- [87] J. Zhang, J. Dai, L. So, C. Sun, C. Lo, S. Or, H. Chan, The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 054102.
- [88] S. Agrawal, J. Cheng, R. Guo, A. Bhalla, R. Islam, S. Priya, Magnetoelectric properties of microwave sintered particulate composites, *Materials Letters* 63 (2009) 2198–2200.
- [89] Q. Jiang, Z. Shen, J. Zhou, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (1) (2007) 279–284.
- [90] M. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Curecheriu, P. Postolache, L. Mitoseriu, A. Ianculescu, B. Vasile, Z. Zhe, P. Nanni, Fe_2O_3 @ BaTiO_3 core–shell particles as reactive precursors for the preparation of multifunctional composites containing different magnetic phases, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 4740–4748.
- [91] R. Liu, Y. Zhao, R. Huang, Y. Zhao, H. Zhou, Multiferroic ferrite/perovskite oxide core/shell nanostructures, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 10665–10670.
- [92] M. Liu, X. Li, H. Imrane, Y. Chen, T. Goodrich, Z. Cai, K. Ziemer, J. Huang, N. Sun, Synthesis of ordered arrays of multiferroic NiFe_2O_4 – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ core–shell nanowires, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 052501.
- [93] R. Grigalaitis, M. Vijatović-Petrović, J. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiastiankas, A. Brilingas, B. Stojanović, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of BaTiO_3 – NiFe_2O_4 multiferroic composites, *Ceramics International* 40 (2014) 65156–6170.
- [94] L. Leonela, J. Silva, A. Albuquerque, J. Ardisson, W. Macedo, N. Mohallem, Structural and Mössbauer investigation on barium titanate-cobalt ferrite composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (11) (2012) 1362–1371.
- [95] L. Mitoseriu, I. Pallecchi, V. Buscaglia, A. Testino, C. Ciomaga, A. Stancu, Magnetic properties of the BaTiO_3 – $(\text{Ni},\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2) (2007) e603–e606.

- [96] N. Burange, S. Chougule, D. Patil, R. Devan, Y. Kolekar, B. Chougule, Studies on structural and electrical and magnetic properties of $y(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3)$ composites, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (1-2) (2009) 569–573.
- [97] C. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Nica, L. Hrib, O. Caltun, A. Iordan, C. Galassi, L. Mitoseriu, M. Palamaru, Preparation and magnetoelectric properties of NiFe_2O_4 –PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (12) (2012) 3325–3337.
- [98] J.-P. Zhou, L. Lv, Q. Liu, Y.-X. Zhang, P. Liu, Hydrothermal synthesis and properties of NiFe_2O_4 @ BaTiO_3 composites with well-matched interface, *Science and Technology of Advanced Materials* 13 (2012) 045001.
- [99] V. Srdic, B. Mojic, M. Nikolic, S. Ognjanovic, Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures, *Processing and Application of Ceramics* 7 (2) (2013) 45–62.
- [100] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baques, R. Ziolo, Synthesis and characterization of novel $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ multiferroic core–shell type nanostructures, *Acta Materialia* 58 (3) (2010) 764–769.
- [101] Y. Koo, T. Bonaedy, K. Sung, J. Jung, J. Yoon, Y. Jo, M. Jung, H. Lee, T. Koo, Y. Jeong, Magnetodielectric coupling in core/shell $\text{BaTiO}_3/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 212903.
- [102] J. Luo, P. A. Maggard, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO_3 –coated Fe_2O_3 and BiFeO_3 , *Advanced Materials* 18 (4) (2006) 514–517.
- [103] P. Ren, J. Zhang, H. Deng, Preparation and microstructure of spinel zinc ferrite ZnFe_2O_4 by co-precipitation method, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 24 (6) (2009) 927–930.
- [104] G. Duong, R. Groessinger, R. S. Turtelli, Effect of structure on magnetoelectric properties of CoFe_2O_4 – BaTiO_3 multiferroic composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2) (2007) e361–e363.
- [105] R. Islam, V. Bedekar, N. Poudyal, J. Liu, S. Priya, Magnetoelectric properties of core–shell particulate nanocomposites, *Journal of Applied Physics* 104 (10) (2008) 104111.
- [106] C. Ciomaga, A. Neagu, M. Pop, M. Airimioaei, S. Tascu, G. Schileo, C. Galassi, L. Mitoseriu, Ferroelectric and dielectric properties of ferrite-ferroelectric ceramic composites, *Journal of Applied Physics* 113 (7) (2013) 074103.

- [107] M. Winterer, R. Djenadic, *Nanoparticles from the Gasphase: Formation, Structure and Properties*, Springer, Heidelberg, Germany, 2012, Ch. Chemical Vapor Synthesis of Nanocrystalline Oxides.
- [108] T. Adachi, N. Wakiya, N. Sakamoto, O. Sakurai, K. Shinozaki, H. Suzuki, Spray pyrolysis of Fe_3O_4 - BaTiO_3 composite particles, *Journal of the American Ceramic Society* S1 (2009) S177–S180.
- [109] I. Stijepović, Dobijanje lantan-galata za primenu u gorivnim ćelijama, Ph.D. thesis, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija (2012).
- [110] M. Winterer, *Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and structure*, Springer, Berlin, Germany, 2002.
- [111] R. Djenadic, Optimisation of chemical vapor synthesis of oxide nanoparticles, Ph.D. thesis, University of Duisburg-Essen, Germany (2011).
- [112] V. Srdic, M. Winterer, G. Miehe, H. Hahn, Different zirconia-alumina nanopowders by modifications of chemical vapor synthesis, *Nanostructured Materials* 12 (1) (1999) 95–100.
- [113] M. Schallehn, M. Winterer, A. Moller, G. Miehe, H. Hahn, In-situ preparation of polymer-coated alumina nanopowders by chemical vapor synthesis, *Chemical Vapor Deposition* 9 (1) (2003) 40–44.
- [114] F. Weis, K. Gao, M. Seipenbush, G. Kasper, An aerosol-process for the synthesis of nanostructured molybdenum oxide catalysts by integrated chemical vapor synthesis/chemical vapor deposition at atmospheric pressure, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (9) (2011) 8313–8317.
- [115] M. Winterer, V. Srdic, R. Djenadic, A. Kompch, T. Weirich, Chemical vapor synthesis of nanocrystalline perovskites using laser flash evaporation of low volatility solid precursors, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 123903.
- [116] V. E. J. van Dielen, J. P. Dekker, E. J. Hurkmans, J. Schoonman, Gas-to-particle conversion in the particle precipitation-aided chemical vapor deposition process II. synthesis of the perovskite oxide yttrium chromite, *Aerosol Science and Technology* 19 (4) (1993) 562–574.
- [117] S. Ognjanović, R. Djenadic, V. Srdic, M. Winterer, Chemical vapor synthesis: A novel route for the synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticles, in: *Conference for Young Scientists, SM-2011*, Novi Sad, Serbia, 2011.
- [118] A. Testino, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, T. Buscaglia, I. Pallecchi, A. Albuquerque, V. Calzona, D. Marré, A. Siri, P. Nanni, Preparation of multiferroic composites

- of BaTiO₃-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (14) (2006) 3031–3036.
- [119] D. Ghosh, H. Han, J. Nino, G. Subhash, J. Jones, Synthesis of BaTiO₃-20wt%CoFe₂O₄ nanocomposites via spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (8) (2012) 2504–2509.
- [120] B. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company and Inc., Reading, MA, USA, 1987.
- [121] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, USA, 1985.
- [122] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd Edition, Springer Science+Business Media, LCC, New York, USA, 2011.
- [123] C. Sawyer, C. Tower, Rochelle salt as a dielectric, *Physical Review* 35 (1930) 269.
- [124] A.-H. Lu, E. Salbas, F. Schuth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie and International Edition* 46 (8) (2007) 1222–1244.
- [125] L. Thomas, U. Arun, S. Remya, P. Nair, A biodegradable and biocompatible PVA-citric acid polyester with potential applications as matrix for vascular tissue engineering, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20 (2009) S259–S269.
- [126] A. Goodarzi, Y. Sahoo, M. Swihart, P. Prasad, Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 789 (6) (2004) 6.6.1.–6.6.6.
- [127] A. Hajdu, E. Illes, E. Tombacz, I. Borbath, Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles, *Colloids* 347 (1-3) (2009) 104–108.
- [128] H. Yin, H. Too, G. Chow, The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite, *Biomaterials* 26 (29) (2005) 5818–5826.
- [129] R. Plaza, J. de Vicente, S. Gomez-Lopera, A. Delgado, Stability of dispersions of colloidal nickel ferrite spheres, *Journal of Colloid Interface Science* 242 (2) (2001) 306–313.
- [130] C. Haw, C. Chia, S. Zakaria, F. Mohamed, S. Radiman, C. H. Teh, P. Khiew, W. Chiu, N. Huang, Morphological studies of randomized dispersion magnetite nanoclusters coated with silica, *Ceramics International* 37 (2) (2011) 451–464.

- [131] P. Morais, R. Santos, A. Pimenta, R. Azevedo, E. Lima, Preparation and characterization of ultra-stabile biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles, *Thin Solid Films* 515 (1) (2006) 266–270.
- [132] Y. Si, E. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, *Nano* 8 (6) (2008) 1679–1682.
- [133] Zeta potential of colloids in water and waste water, *D* 4187-82 (1985).
- [134] Y. Zhang, N. Kallay, E. Matijevic, Interactions of metal hydrous oxidizers with chelating agents. hematite-oxalic acid and -citric acid systems, *Langmuir* 1 (2) (1985) 201–206.
- [135] V. Srdic, R. Djenadic, Nanocrystalline titanate powders: Synthesis and mechanisms of perovskite particles formation, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7 (2005) 3005–3014.
- [136] I. M. Laren, C. Ponton, A TEM and HREM study of particle formation during barium titanate synthesis in aqueous solution, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1267–1275.
- [137] W. Xuewen, Z. Zhiyong, Z. Shuixian, Preparation of nano-crystalline SrTiO₃ powder in sol-gel process, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 86 (2001) 29–33.
- [138] K. Velmurugan, V. Venkatachalapathy, S. Sendhilnathan, Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique, *Materials Research* 13 (3) (2010) 299–303.
- [139] R. Mantovan, S. Vangelista, S. Cocco, A. Lamperti, O. Salicio, Chemical vapor deposition of polycrystalline Fe₃O₄ thin films by using the cyclohexadiene iron tricarbonyl liquid precursor, *Journal of Applied Physics* 111 (7) (2012) 07B107.
- [140] L. Chao, M. Wei, J. MacManus-Driscoll, Synthesis and characterization of nanocrystalline iron oxides via ultrasonic spray assisted chemical vapour deposition, *Journal of Physics: Conference Series* 26 (2006) 304–307.
- [141] D. Peeters, G. Carraro, C. Maccato, H. Parala, A. Gasparotto, D. Barreca, C. Sada, K. Kartaschew, M. Havenith, D. Rogalla, Tailoring iron(iii) oxide nanomorphology by chemical vapor deposition: Growth and characterization, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* 211 (2) (2014) 260.
- [142] R. Djenadic, G. Akgül, K. Attenkofer, M. Winterer, Chemical vapor synthesis and structural characterization of nanocrystalline Zn_{1-x}Co_xO (x = 0–0.50) particles by x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (20) (2010) 9207–9215.

- [143] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, New York, USA, 2005.
- [144] A. Gajović, J. Vukajlović-Pleština, K. Žagar, M. Plodinec, S. Šturm, M. Čeh, Temperature-dependent raman spectroscopy of BaTiO₃ nanorods synthesized by using a template-assisted sol-gel procedure, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (3) (2013) 412–420.
- [145] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser, Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part I-Isolated particles and aggregates, *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (10) (2007) 1288–1299.
- [146] W. Zhang, L. Chen, Y. Tao, W. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, Raman study of barium titanate with oxygen vacancies, *Physica B* 406 (2011) 4630–4633.
- [147] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, M. Yashima, Size and temperature induced phase transition behaviors of barium titanate nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 99 (5) (2006) 054311.
- [148] W.-S. Cho, Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59 (5) (1998) 659–666.
- [149] F. Motta, A. Marques, M. Escote, D. Melo, A. Ferreira, E. Longo, E. Leite, J. Varela, Preparation and characterizations of Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ by complex polymerization method (CPM), *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 452–457.
- [150] T. Noma, S. Wada, M. Yano, T. Suzuki, Analysis of lattice vibration in fine particles of barium titanate single crystals including lattice hydroxyl group, *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 5223–5233.
- [151] J. Pokorny, U. Pasha, L. Ben, O. Thakur, D. Sinclair, I. Reaney, Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in BaTiO₃, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 114110.
- [152] D. Faria, S. Silva, M. de Oliviera, Raman microspectrometry of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (11) (1997) 873–878.
- [153] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J.-F. Fouquenot, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, H. Marchais, P. Dubois, Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug testing, as characterized by confocal raman microscopy, *Analyst* 130 (2005) 1395–1403.
- [154] O. Shebanova, P. Lazor, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum, *Journal of Solid State Chemistry* 174 (2) (2003) 424–430.

- [155] K. Stern, High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions, CRC press, Boca Raton, USA, 2001.
- [156] B.-K. Yoon, E.-Y. Chin, S.-J. Kang, Dedensification during sintering of (BaTiO₃) caused by the decomposition of residual BaCO₃, Journal of the American Ceramic Society 91 (12) (2008) 4121–4124.
- [157] C. Chia, S. Zakaria, M. Yusoff, S. Goh, C. Haw, S. Ahmadi, N. Huang, H. Lim, Size and crystallinity-dependent magnetic properties of CoFe₂O₄ nanocrystals, Ceramics International 36 (2010) 605–609.
- [158] T. Hungria, J. Galy, A. Castro, Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials, Advanced Engineering Materials 11 (8) (2009) 615–631.
- [159] D. Dudina, A. Mukherjee, Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis, Journal of Nanomaterials 2013 (2013) 625218.
- [160] I. Chen, X. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, Nature 404 (2000) 168–171.
- [161] X. Wang, X. Deng, H. Bai, H. Zhou, W. Qu, L. Li, I. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II. BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite, Journal of the American Ceramic Society 89 (2006) 439–443.
- [162] Z. Yu, C. Ang, Maxwell-wagner polarization in ceramic composites BaTiO₃–Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2.1}O₄, Journal of Applied Physics 91 (2) (2002) 794–797.
- [163] N. Maso, H. Beltran, E. Cordoncillo, P. Escribano, A. West, Electrical properties of Fe doped BaTiO₃, Journal of Materials Chemistry 16 (2006) 1626–1633.
- [164] S. Tan, S. Shanningrahi, S. Tan, F. Tay, Synthesis and characterization of composite MgFe₂O₄–BaTiO₃ multiferroic system, Journal of Applied Physics 103 (094105).