

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena D. Bobić

UTICAJ PARAMETARA SINTEZE I  
DOPANATA NA STRUKTURU I  
SVOJSTVA BARIJUM BIZMUT-  
TITANATNE KERAMIKE

Doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena D. Bobić

THE INFLUENCE OF SYNTHESIS  
PARAMETERS AND DOPANTS ON  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF  
BARIUM BISMUTH-TITANATE  
CERAMICS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

## **KOMENTORI:**

---

**prof. dr Đorđe Janačković, red. prof.**

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

**prof. dr Biljana Stojanović, naučni savetnik**

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

## **ČLANOVI KOMISIJE:**

---

**prof. dr Rada Petrović, vanr. prof.**

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

**prof. dr Vladimir Srdić, red. prof.**

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Doktorska disertacija "Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatene keramike" je urađena u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnih projekata P142059 i III 45021 finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

*Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod rukovodstvom prof. dr Biljane Stojanović, naučnog savetnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja i prof. dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, kojima se ovom prilikom zahvaljujem.*

*Prof. dr Biljani Stojanović dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, kao i na velikoj i nesebičnoj podršci, veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem prof. dr Radi Petrović, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na korisnim savetima i angažovanju koje je omogućilo da disertacija poprimi konačan oblik.*

*Istraživanja koja su zahtevala upotrebu različitih analiza i karakterizacije materijala realizovana su zahvaljujući kolegama iz drugih laboratorija i ustanova. Stoga želim da se najiskrenije zahvalim na saradnji tokom boravka u njihovim laboratorijama: Prof. dr Jurasu Banysu i Simonasu Greiciusu sa Fakulteta za fiziku iz Vilniusa i dr Tadeju Rojacu sa Instituta "Jožef Stefan" iz Ljubljane. Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Biljani Stojanović i prof. dr Vladimiru Srdiću koji su omogućili realizaciju ovih istraživanja.*

*Veliku zahvalnost dugujem kolegici dr Mirjani Vijatović Petrović za iscrpne diskusije i sugestije koje su bile od izuzetne pomoći. Dragim kolegamicama i kolegama iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci koju su mi pružali u nastojanju da ova disertacija postane stvarnost.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na njihovoj beskrajnoj podršci i razumevanju sve ove godine.*

*Beograd, novembar 2012.*

*Jelena Bobić*

## Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatne keramike

### Rezime

U okviru ove doktorske disertacije proučavan je uticaj uslova sinteze tj. mehaničke aktivacije na formiranje strukture barijum bizmut-titanata, kao i na svojstva dobijene keramike. Detaljno i sistematski je proučavan uticaj  $\text{La}^{3+}$  kao izovalentnog dopanta i  $\text{Nb}^{5+}$  kao donorskog dopanta na dielektrična i električna svojstva barijum bizmut-titanatne keramike.

Smeša prahova  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  u ekvivalentnom odnosu je mehanički aktivirana u planetarnom mlinu u toku 0 - 6 h. Dinamika formiranja novih faza praćena je metodom rendgenske difrakcije. Utvrđeno je da nakon 6 h mlevenja dolazi do formiranja slojevite Aurivilijusove strukture. Termičkim tretmanom na  $850\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 1 h od mehanički aktivirane smeše oksida tokom 6 h, sintetisan je  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

Konvencionalnim postupkom reakcije u čvrstom stanju dobijeni su prahovi čistog i dopiranog barijum bizmut-titanata. Formiranje odgovarajuće strukture u prahovima koji su dobijeni ovim postupkom praćeno je metodom rendgenske difrakcije, tako da je utvrđen mehanizam formiranja barijum bizmut-titanata. Temperatura na kojoj se formira čista faza barijum bizmut-titanata je  $950\text{ }^\circ\text{C}$  nakon 1 h sinterovanja. Laserskim difraktometrom određena je prosečna veličina čestica prahova dobijenih konvencionalnim postupkom sinteze i praha koji je prethodno mehanički aktiviran. Na osnovu ovih rezultata i rezultata skenirajuće elektronske mikroskopije uočen je bitan uticaj mehaničke aktivacije na smanjenje veličine čestica aktiviranog praha, što dovodi do povećanja njegove reaktivnosti.

Jednoosnim presovanjem i izotermnim sinterovanjem prahova na temperaturama  $1120 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$  (u zavisnosti od sastava) dobijeni su keramički uzorci čistog i dopiranih uzorka barijum bizmut-titanata. *Električna svojstva* dobijenih materijala merena su u opsegu temperatura od  $27$  do  $727\text{ }^\circ\text{C}$  i oblasti frekvencija od  $1,21\text{ kHz}$  do  $1\text{ MHz}$  u atmosferi vazduha. Rezultati *dielektričnih merenja* ukazuju na bitne promene vrednosti dielektrične permitivnosti sa dodatkom dopanata. Uočeno je pomeranje temperature faznog prelaza (iz polarne u nepolarnu fazu) ka nižim

vrednostima, širenje pikova, kao i povećanje stepena relaksacije faznog prelaza usled inkorporacije jona u kristalnu strukturu jedinjenja. Potvrđeno je da mehanička aktivacija utiče na smanjenje veličine zrna, pa samim tim i na promenu vrednosti dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi. Korišćenjem modifikovanog Kiri-Vajs zakona uočeno je da mehanička aktivacija utiče na povećanje stepena difuzivnosti dok je, korišćenjem Vogel-Fučerove zavisnosti, potvrđeno smanjenje stepena relaksacije faznog prelaza.

Ispitivanjem električnih svojstava pokazano je da električna provodnost raste sa porastom temperature kod svih uzoraka prateći poznatu Arenijusovu zavisnost, a potvrđujući NTC karakteristike ovog materijala. Ovakvo ponašanje se povezuje sa povećanjem mobilnosti nosioca naelektrisanja, koji se termički aktiviraju. Izračunate vrednosti energije aktivacije provođenja ( $E_a$ ) su u opsegu 0,6 -1 eV, a karakteristične su za procese provođenja kiseoničnih vakancija kao glavnih nosilaca naelektrisanja. Na osnovu zavisnosti provodnosti od koncentracije dopanata date su pretpostavke o uticaju vrste i koncentracije dodatog dopanta na provodnost materijala, a utvrđene su i kritične koncentracije pri kojima dolazi do promene provodnosti.

Utvrđeno je da se visoka provodnost materijala na povišenim temperaturama može smanjiti donorskim dopiranjem (tj. dodatkom niobijuma), kao i mehaničkom aktivacijom kojom se smanjuje veličinu zrna. Takođe, pokazano je da je moguće je smanjiti provodnost i izovalentnim dopiranjem lantanom, ali pri dovoljno visokim koncentracijama. Na taj način dobijena polikristalna keramika može se koristiti kao piezoelektrik i to na visokim temperaturama zbog olakšanog polarisanja.

**Ključne reči:** Aurivilijusove strukture, mehanička aktivacija, dopanti, električna svojstva

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo materijala

**UDK broj:** 666.3.015

## **The influence of synthesis parameters and dopants on structure and properties of barium bismuth-titanate ceramics**

### **Abstract**

In this doctoral dissertation the influence of synthesis conditions, i.e. mechanical activation on the structure formation and properties of barium bismuth titanate ceramics was studied. The influence of  $\text{La}^{3+}$ , as an isovalent dopant and  $\text{Nb}^{5+}$ , as a donor dopant on the dielectric and electrical properties on this type of ceramics was also systematically studied.

An equimolar  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  powder mixture was mechanically activated in a planetary mill for 0 - 6 h. The dynamics of new phases formation was monitored by X-ray diffraction. It was found that 6 h of milling leads to the formation of layered Aurivillius structure. Oxide mixtures mechanically activated for 6 h was heat treated at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h when  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  was formed.

Powders of pure and doped barium bismuth titanate were obtained by conventional solid state reaction method. Determination of appropriate structures in powders obtained by this procedure was followed by X-ray diffraction. The mechanism of the formation of barium bismuth titanate was established. The temperature at which it forms a pure phase was specified to be  $950\text{ }^\circ\text{C}$  after 1 h of sintering. The average particle size of powders obtained by conventional method and mechanical activated powder was determining using laser diffraction measurement. Based on these results and the results of scanning electron microscopy a significant influence of mechanical activation on the reduction of powder particle size was noticed, leading to an increase of reactivity.

Using uniaxial press and isothermal sintering at temperatures of  $1120\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$  (depending on the composition) ceramic samples of pure and doped barium bismuth titanate were obtained. Electrical measurements of the obtained materials were performed in the temperature range from  $27$  to  $727\text{ }^\circ\text{C}$  and the frequency range of  $1.21\text{ kHz}$  to  $1\text{ MHz}$ , in air atmosphere. The results of dielectric measurements indicate a significant change in the dielectric constant value with the addition of dopants. Phase transition temperature shift and broadening of peaks were noticed as well as the increase

of the degree of phase transition relaxation due to the incorporation of ions in the crystal structure of compounds. Exploring the influence of mechanical activation, it was confirmed that the mechanical activation effects the reduction of grain size and thus the change of dielectric constant value at the Curie temperature. Using a modified Curie-Weiss law was observed that mechanical activation increases the degree of diffusion while, using a Vogel-Fulcher relationship, was confirmed reduction in the degree of relaxation of phase transition.

The study of electrical properties showed that the electrical conductivity increases with temperature for all samples, following the well known Arrhenius law and confirming NTC characteristics of this material. This behavior is associated with increased mobility of charge carriers, that are thermally activated. Calculated values of activation energy of conduction ( $E_a$ ) are in the range of 0.6 eV -1 eV. Those values are typical for conducting process of oxygen vacancies as the main charge carriers in this material. According to dependence of dopant concentration vs. conductivity, the assumptions about the impact of type and concentration of dopants on conductivity were given, as well as the critical concentration at which the change of conductivity occurs.

It was found that high conductivity of materials at elevated temperatures can be reduced either by donor doping (i.e., the addition of niobium) or by mechanical activation that reduces the grain size. Also, it is possible to reduce the conductivity by isovalent doping with lanthanum, but only with high enough concentration of dopant. According to all above mentioned, the obtained polycrystalline BBT ceramics can be used as a piezoelectrics at high temperatures because of its capability of easy polarisation.

**Key words:** Aurivillius structure, mechanochemical synthesis, dopants, electrical properties

**Scientific field:** Chemistry and Chemical Technology

**Field of Academic Expertise:** Materials Engineering

**UDC number:** 666.3.015



# SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>UVOD.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1. TEORIJSKI DEO.....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>1.1. Struktura feroelektričnih materijala.....</b>                              | <b>3</b>  |
| 1.1.1. Struktura perovskita $ABO_3$ .....  | 3         |
| 1.1.2. Struktura Aurivilijusa.....   | 5         |
| 1.1.3. Struktura i kristalne fazne promene $BaBi_4Ti_4O_{15}$ .....                | 9         |
| <b>1.2. Feroelektrični materijali.....</b>   | <b>11</b> |
| 1.2.1. Feroelektrična svojstva materijala.....                                     | 12        |
| 1.2.2. Dielektrična svojstva materijala.....                                       | 16        |
| 1.2.2.1. Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature.....                  | 16        |
| 1.2.2.2. Zavisnost dielektrične permitivnosti od frekvencije.....                  | 21        |
| 1.2.2.3. Dielektrična svojstva relaksorskih feroelektrika.....                     | 23        |
| 1.2.3. Električna svojstva materijala.....   | 26        |
| 1.2.3.1. Elementarni, svojstveni poluprovodnički materijali.....                   | 28        |
| 1.2.3.2. Primesni, nesvojstveni poluprovodnički materijali.....                    | 28        |
| <b>1.3. Metode sinteze barijum bizmut-titanatne keramike.....</b>                  | <b>29</b> |
| 1.3.1. Konvencionalni postupak sinteze u čvrstom stanju.....                       | 30        |
| 1.3.2. Mehanohemijska sinteza.....   | 30        |
| 1.3.3. Hemijske metode sinteze.....  | 35        |
| <b>1.4. Proces dobijanja i primena keramike <math>BaBi_4Ti_4O_{15}</math>.....</b> | <b>36</b> |
| 1.4.1. Proces sinterovanja.....  | 36        |
| 1.4.2. Savremeni pristup procesiranja $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike.....             | 40        |
| 1.4.3. Primena $BaBi_4Ti_4O_{15}$ .....  | 43        |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>   | <b>46</b> |
| <b>2.1. Sinteza praha čistog i dopiranog barijum bizmut titanata.....</b>          | <b>47</b> |
| 2.1.1. Sinteza BBT-SS praha prahova dopiranih lantanom i niobijumom.....           | 47        |
| 2.1.2. Sinteza BBT-MA praha.....   | 47        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>2.2. Sinteza i karakterizacija barijum bizmut titanatne keramike.....</b>  | <b>48</b>  |
| 2.2.1. Presovanje i sinterovanje.....   | 48         |
| 2.2.2. Metode karakterizacije keramike i prahova barijum bizmut-titanata.....   | 50         |
| <b>3. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>   | <b>54</b>  |
| <b>3.1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturne i mikrostrukturne karakteristike BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> praha.....</b> | <b>54</b>  |
| <b>3.2. Strukturna karakterizacija BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> prahova dopiranih lantanom i niobijumom.....</b>                        | <b>59</b>  |
| <b>3.3. Karakterizacija barijum bizmut-titanatne keramike.....</b>  | <b>62</b>  |
| 3.3.1. Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija BBT-SS i BBT-MA keramike.....   | 62         |
| 3.3.2. Dielektrične karakteristike BBT-SS i BBT-MA keramike.....  | 66         |
| 3.3.3. Uticaj parametara sinteze na provodnost BBT keramike.....  | 72         |
| <b>3.4. Uticaj dopanata na svojstva barijum bizmut-titanatne keramike.....</b>  | <b>77</b>  |
| 3.4.1. Uticaj lantana na strukturu i svojstva BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> keramike.....   | 79         |
| 3.4.1.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem lantana.....   | 79         |
| 3.4.1.2. Uticaj lantana na dielektrična svojstva BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> keramike.....  | 81         |
| 3.4.1.3. Uticaj lantana na provodnost BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> keramike.....   | 86         |
| 3.4.2. Uticaj niobijuma na strukturu i svojstva BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> keramike.....   | 95         |
| 3.4.2.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem niobijuma .....  | 95         |
| 3.4.2.2. Uticaj niobijuma na dielektrična svojstva BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> .....  | 97         |
| 3.4.2.3. Uticaj niobijuma na provodnost BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> keramike.....   | 102        |
| <b>4. ZAKLJUČAK.....</b>  | <b>110</b> |
| <b>5. LITERATURA.....</b>   | <b>114</b> |

## UVOD

Nanotehnologije su poslednjih godina postale jedna od najinteresantnijih oblasti istraživanja privukavši veliku pažnju brojnih naučnika i inženjera iz oblasti mikroelektronike. Kada se vrši izbor materijala i donose odluke o procesiranju tokom dizajniranja neke komponente ili strukture, često je veoma važno uzeti u obzir električna svojstva materijala. Oblast i obim korišćenja keramičkih materijala u strujnim kolima poslednjih decenija značajno su se proširili od monolitnih keramičkih materijala ka keramičkim tankim filmovima, funkcionalnim keramičkim uređajima i sensorima, za koje interes postaje sve veći.

*Feroelektrični materijali* se primenjuju za izradu specifičnih elektronskih komponenti, tipa senzora ili aktuatora. Takvi materijali ispoljavaju svojstva koja su usko povezana sa njihovom kristalnom strukturom i načinom na koji one reaguju na promene u okolnim uslovima, kao što je primena napona ili mehaničkog pritiska. U zavisnosti od svojstava koje poseduju, ovi materijali se mogu naći u integralnim kolima, čipovima, gorivnim ćelijama, izolatorima, kondenzatorima, provodnicima i mnogim drugim elektronskim uređajima. Veliki broj neorganskih feroelektrika pripada jedinjenjima perovskitne strukture,  $ABO_3$  tipa. Međutim, materijali slojevite pseudo-perovskitne strukture, tzv. Aurivilijusove (Aurivillius) strukture, takođe predstavljaju veliku grupu kristalnih keramičkih feroelektričnih materijala veoma raznovrsnog sastava i primene, posebno kao piezoelektrika.

Ova doktorska disertacija je osmišljena i realizovana sa dva cilja. Prvi cilj je ispitivanje uticaja mehaničke aktivacije na sintezu, strukturna i električna svojstva  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  nanomaterijala iz klase Aurivilijusovih jedinjenja. Poznato je da hemijska aktivnost polaznog materijala može biti poboljšana mehaničkom aktivacijom, što za posledicu ima sniženje temperature na kojoj se reakcija odvija i dobijanja čiste faze ispitivanog materijala. Budući da se materijali Aurivilijusove strukture dobijaju reakcijama u čvrstoj fazi na visokim temperaturama, od posebnog je značaja proučavanje procesa aktivacije ovih reakcija prethodnom obradom polaznih komponenti.

Drugi cilj ove doktorske disertacije je praćenje i proučavanje uticaj dopanata na stepen relaksacije i vrstu faznog prelaza, kao i promene provodnosti usled ugradnje jona dopanata u kristalnu strukturu materijala. Poznato je da se ugradnjom jona različite vrste i valentnosti umesto postojećih katjona u jediničnoj ćeliji može znatno uticati na poboljšanje kako strukturnih tako i mikrostrukturnih svojstava materijala, pa je samim tim moguće odgovoriti i na zahtevna električna svojstva neophodna za njihovu primenu. Stoga je barijum bizmut-titanat, dobijen metodom reakcije u čvrstom stanju, dopiran lantanom kao izovalentnim dopantom i niobijumom kao donorskim dopantom. U prvom slučaju dopiranje je izvršeno na račun smanjenja koncentracije bizmuta ( $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ), a u drugom na račun smanjenja koncentracije titana ( $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-(5/4)x}\text{Nb}_x\text{O}_{15}$ ).

# 1. TEORIJSKI DEO

## 1.1. Struktura feroelektričnih materijala

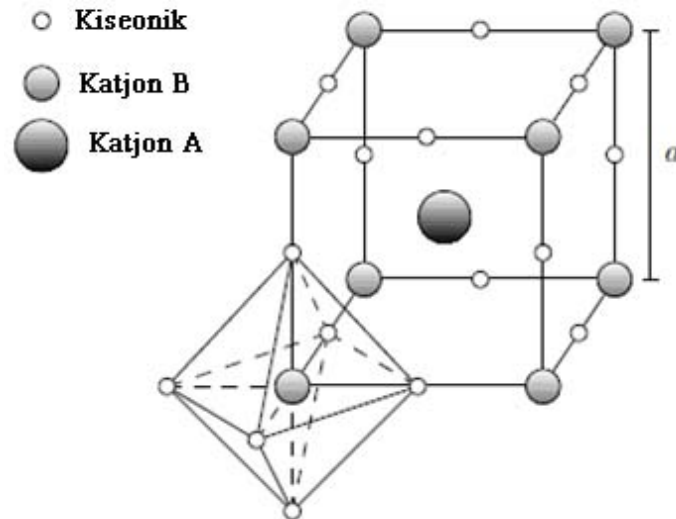
Fizičko-hemijska svojstva feroelektričnih materijala određena su hemijskim sastavom i atomskom građom tih materijala. Zaključci dobijeni na osnovu sistematske analize strukture feroelektričnih kristala omogućavaju ne samo da daju objašnjenja opaženih svojstava, već da utvrde i neophodne veze između strukture i svojstava. Svi feroelektrični oksidi mogu se svrstati u nekoliko kristalnih struktura: perovskitne ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ), pirochlorne ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ), strukture volframske bronzе ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ ), ilmenitne ( $\text{LiTaO}_3$ ), slojevitе perovskitne ( $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) i Aurivilijusove strukture ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ). Zajednička karakteristika ovih struktura jeste postojanje malih jona visokog naelektrisanja ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  itd.) unutar kiseoničnih oktaedara, koji sa kiseonikom formiraju 'kiseonik-metal-kiseonik' lance što favorizuje pojavu feroelektriciteta u tim strukturama [1].

Generalno, sve navedene feroelektrične strukture su dosta proučavane u savremenoj literaturi zbog njihove vrlo široke i raznovrsne primene, mogućnosti upotrebe kao magnetnih materijala, poluprovodnika, katalizatora, senzora itd. Međutim, prednost jedinjenja na bazi bizmuta u odnosu na jedinjenja baziranih na olovu jeste njihova netoksičnost, što im daje mogućnost široke primene u visokotemperaturnim piezoelektričnim uređajima.

### 1.1.1. Struktura perovskita $\text{ABO}_3$

Veoma široka i najviše ispitivana perovskitna grupa jedinjenja dobila je naziv po mineralu perovskitu,  $\text{CaTiO}_3$ . Struktura ovog minerala prvobitno je određena kao kubna i mada je kasnije utvrđeno da stvarna simetrija odstupa od kubne, ipak se u literaturi za idealnu perovskitnu ćeliju zadržao termin kubna, a prostorna grupa simetrije je  $Pm\bar{3}m$ . U njoj se veći katjoni (A) nalaze u rogljevima i manji katjoni (B) u središtu kocke. Anjon, uglavnom kiseonik, smešten je u centru strana kocke. Perovskitna struktura se

može posmatrati kao kubno pakovanje A i O jona, pri čemu joni B popunjavaju oktaedarska intersticijalna mesta, ali takođe se može posmatrati i kao trodimenzionalna struktura sastavljena od  $\text{BO}_6$  oktaedara, što je predstavljeno na sl. 1.1 [2]. Koordinacioni broj katjona B i anjona O je 6, a katjona A 12. U idealnoj, kubnoj perovskitnoj strukturi, svaki kiseonik deli po dva B jona, pa se formira lanac koji čine joni B i O, gde je B-O-B ugao  $180^\circ$ .



**Slika 1.1.** Kubna (idealna) elementarna ćelija tipa perovskita  $\text{ABO}_3$

Od načina pakovanja jona u rešetki i njihovog geometrijskog odnosa zavisi stabilnost perovskitne strukture i feroelektrične karakteristike jedinjenja. Parametar pomoću kojeg se može odrediti stabilnost perovskitne strukture  $\text{ABO}_3$  je tzv. geometrijski faktor stabilnosti, koji je uveo Goldšmit (Goldschmidt), a definisan je sledećom jednačinom:

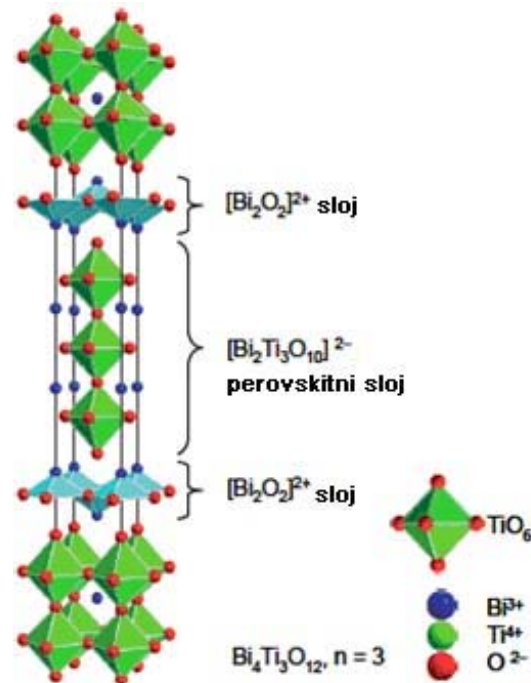
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

gde su:  $R_A$ ,  $R_B$  i  $R_O$  jonski radijusi A, B i O jona, respektivno. U slučaju idealne kubne perovskitne strukture, gde se joni samo dodiruju,  $t = 1$ . Kada je  $t \neq 1$  javlja se mala deformacija rešetke da bi se smanjila energija rešetke. Ove deformacije imaju značajan uticaj na dielektrična svojstva [3]. Struktura je stabilna kada se vrednost  $t$  kreće u opsegu  $0,85 < t < 1,06$ . Što je  $t$  bliže jedinici, to je struktura sličnija kubnoj [4].

Materijali perovskitne strukture pripadaju grupi materijala jonske kristalne strukture. Specifičnost ove strukture jeste prisustvo različitih katjona, zbog čega ovi materijali poseduju izvanredna svojstva, kao što su: feroelektrične, piroelektrične, piezoelektrične, dielektrične, magnetne i dr. Perovskitna grupa jedinjenja ne uključuje samo jedinjenja koja imaju idealnu kubnu perovskitnu rešetku, već i jedinjenja koja se mogu dobiti iz idealne rešetke, deformacijom rešetke ili izostavljanjem pojedinih atoma. Poznati materijali perovskitne strukture su  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  i dr., a najčešći primeri modifikovanih sistema su:  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$  i  $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ .

### **1.1.2. Struktura Aurivilijusa**

Posebnu važnost među oktaedarskim strukturama imaju perovskitne i njima srodne slojevite perovskitne strukture izgrađene od jednog, dva itd. oktaedarska sloja. Barijum bizmut-titanat,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (BBT), koji je predmet proučavanja u ovoj doktorskoj disertaciji, pripada familiji Aurivilijusovih jedinjenja (slojevita jedinjenja na bazi bizmuta), koja je naučnik Aurivilijus (Bengt Aurivillius) otkrio 1949. godine [5]. Kristalna struktura ovih jedinjenja se sastoji od perovskitnih jediničnih ćelija  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-}$  smeštenih između slojeva bizmut oksida  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , gde je  $n$  je ceo broj ( $1 \leq n \leq 8$ ) koji predstavlja broj oktaedarskih slojeva  $\text{BO}_6$  koji formiraju perovskitni  $\text{ABO}_3$  blok. Sastav takvih jedinjenja može se opisati opštom kristalo-hemijskom formulom  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ . U ovim jedinjenjima, u položaj A se smeštaju jedno-, dvo- ili tro- valentni elementi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ili  $\text{Ln}^{3+}$ ), a u položaj B se smeštaju tro-, četvoro-, peto- ili šesto- valentni joni ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  ili  $\text{W}^{6+}$ ). Većina ovih jedinjenja poseduje feroelektrična svojstva, a među njima najpoznatije je jedinjenje bizmut titanat  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) [5, 6] sa tri perovskitna bloka smeštena između bizmut-oksidnih slojeva. Kistalna struktura ovog jedinjenja prikazana je na sl. 1.2.



Slika 1.2. Kristalna struktura  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Pored toga, utvrđeno je da se osim ‘običnih’ slojevitih jedinjenja, kod kojih su perovskitni fragmenti jednaki, postoje i takozvana mešovita ili hibridna slojevita jedinjenja  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3})^{2-}$  za koja je karakteristično naizmenično smenjivanje fragmenata razne debljine. Kod ovog tipa jedinjenja broj perovskitnih jediničnih ćelija  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-}$  koje se smenjuju između slojeva bizmut oksida  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  je različit, pa je neophodno uvođenje novog parametra  $n$  u opštu formulu. Tipičan primer ove vrste jedinjenja je  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  [7]. Stabilnost strukture slojevitih perovskitskih jedinjenja određuje, kao i kod običnih perovskitskih jedinjenja, faktor stabilnosti,  $t$ . Kod Aurivilijusove strukture uža je oblast faktora stabilnosti, jer zavisi ne samo od stabilnosti perovskitnog sloja, već i od načina pakovanja  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  sloja i perovskitnog sloja [8]. Ismailzade [9] je predložio da faktor stabilnosti kod slojnih jedinjenja bude u opsegu 0,86-0,97, dok je Subbarao [10] redukovao tu granicu na 0,81-0,89 pri čemu se  $t$  smanjuje sa povećanjem broja  $n$ .

Prva istraživanja simetrije Aurivilijusovih jedinjenja ukazala su da je struktura ovih jedinjenja tetragonalna ili pseudo-tetragonalna [6, 11]. Kasnija istraživanja ipak su pokazala da je većina Aurivilijusovih jedinjenja na sobnoj temperaturi ortorombična zahvaljujući neznatnoj distorziji osnovne tetragonalne strukture. Utvrđeno je da na sobnoj temperaturi neka jedinjenja ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ) pripadaju prostornoj grupi



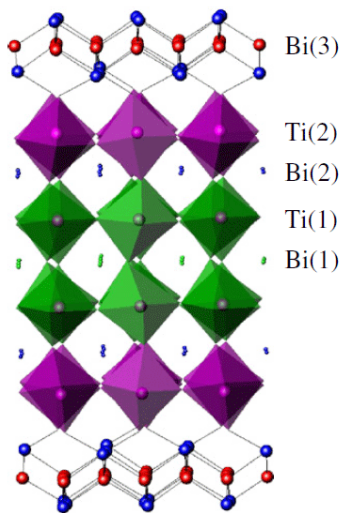
*B2cb*, a druga pak prostornoj grupi *A2<sub>1</sub>am* ( $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ) [12]. Očigledno je da simetrija niskotemperaturne, polarne faze, ne zavisi samo od simetrije visokotemperaturne paraelektrične faze, već i od broja i načina smenjivanja perovskitnih fragmenata. U slučaju kada je broj slojeva oktaedara  $n$  neparan, polarna faza pripada prostornoj grupi *B2cb* i ima jednu faznu transformaciju. Slojevita jedinjenja sa parnim brojem perovskitnih slojeva  $n$ , pripadaju prostornoj grupi *A2<sub>1</sub>am* i imaju dve fazne transformacije. Promena strukture tokom faznog prelaza kod slojevitih jedinjenja bizmuta odigrava se na dva načina koji se istovremeno odvijaju: (1) dolazi do rotacije oktaedara  $\text{BO}_6$  zbog nastajanja dodatnih hemijskih veza između katjona bizmuta u  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloju i krajnjih anjona kiseonika u perovskitskim fragmentima na nižim temperaturama i (2) pomeranja katjona B iz centra oktaedra ka jednoj od ekvatorijalnih ivica  $\text{BO}_6$  oktaedra, na osnovu kog nastaje, u niskotemperaturnoj fazi, spontana polarizacija [13, 14]. Do danas je ispitano više od 50 Aurivilijusovih jedinjenja sa različitim brojem oktaedarskih slojeva, a neki od njih prikazani su u tabeli. 1.1.

Tabela 1.1. Aurivilijusova jedinjenja sa različitim brojem oktaedarskih slojeva [15]

| $m$               | 1   | 2  | 3   | 4  | 5  |
|-------------------|---|--|---|--|--|
|                   | $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$<br>$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$<br>$\text{Bi}_2\text{WO}_6$   | $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$<br>$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$<br>$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$<br>$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$<br>$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$<br>$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$<br>$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$<br>$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$<br>$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$<br>$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$       | $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$(\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{4-x/3}\text{Ti}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_{4-2x/3}\text{Ti}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$<br>$(\text{Bi}, \text{Ln})_4(\text{Ti}, \text{V})_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-x}$<br>$(\text{Bi}_{4-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$<br>$(\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x)(\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$<br>$(\text{Bi}_{4-x}\text{Pb}_x)(\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ | $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$<br>$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{3,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{3,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ | $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$<br>$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$<br>$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$<br>$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ |
| <b>Jedinjenje</b> |   |  |   |  |  |
| $m$               | 1, 2  | 2, 3   | 3, 4  | $\infty$   |  |
| <b>Jedinjenje</b> | $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_3\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$<br>$\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$<br>$\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_9$<br>$\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$ | $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$<br>$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$<br>$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - (\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  | $\text{SrTiO}_3$<br>$\text{BaTiO}_3$<br>$\text{PbTiO}_3$   |  |

### 1.1.3. Struktura i kristalne fazne promene $BaBi_4Ti_4O_{15}$

Barijum bizmut-titanat pripada familiji Aurivilijusa sa  $n = 4$  oktaedarska sloja, gde joni  $Ba^{2+}$  i  $Bi^{3+}$  zauzimaju položaj A, a joni  $Ti^{4+}$  položaj B u perovskitnom bloku  $(A_{n-1}B_nO_{3n+3})^{2-}$  u skladu sa formulom  $(Bi_2O_2)^{2+}((BaBi_2)Ti_4O_{13})^{2-}$ . Oktaedarski kiseonični blok  $BO_6$  je odgovoran za feroelektrično ponašanje, dok su  $(Bi_2O_2)^{2+}$  slojevi koji se smenjuju sa perovskitskim fragmentima odgovorni za visoku anizotropnost kristalografske strukture, gde je parametar kristalne rešetke  $c$  (normalan na  $(Bi_2O_2)^{2+}$  slojeve) mnogo veći od parametara  $a$  i  $b$  [5]. Tri atoma bizmuta u strukturi BBT raspoređeni su, kako je prikazano na sl. 1.3., na sledeći način: jedan od atoma formira  $(Bi_2O_2)^{2+}$  sloj [Bi(3)], dok druga dva pripadaju perovskitnom sloju [Bi(1) i Bi(2)]. Atom



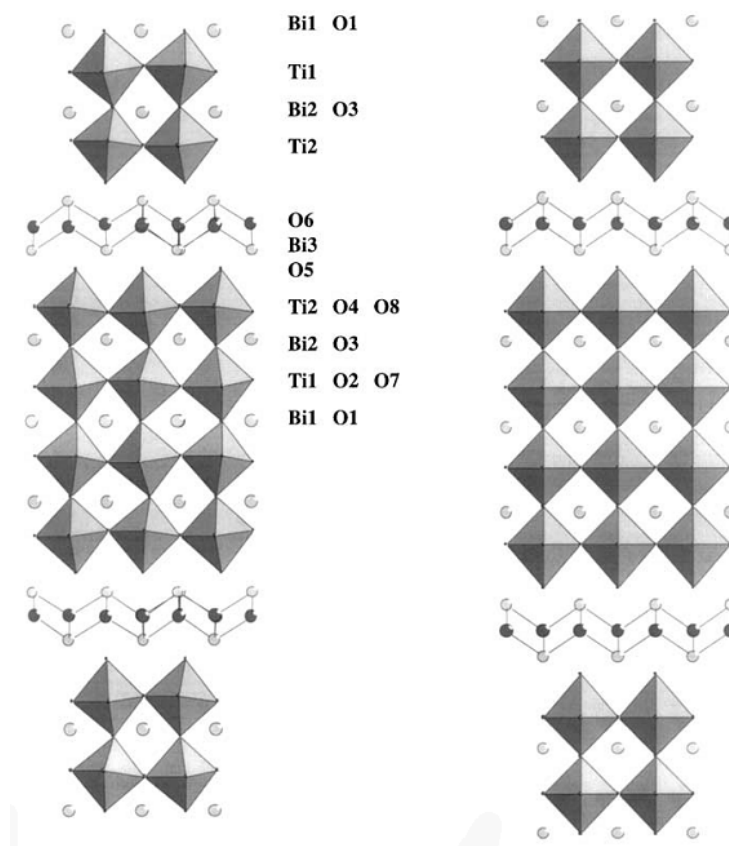
Bi(3) ima pet susednih atoma kiseonika: četiri u  $Bi_2O_2$  sloju i jedan atom kiseonika koji pripada  $TiO_6$  oktaedru iz perovskitnog sloja. Na ovaj način formira se pet kratkih veza Bi-O što predstavlja jedan od uzroka distorzije rešetke koja prati faznu transformaciju. Za razliku od Bi(3) atoma koji formiraju piramidu od kratkih veza atoma kiseonika, veze atoma Bi(1) i Bi(2) u perovskitnom sloju nisu dobro definisane, a rastojanja Bi-O (najbliži sused) su veća nego u  $Bi_2O_2$  sloju.

**Slika 1.3.** Kristalna struktura  $BaBi_4Ti_4O_{15}$

Atomi titana se nalaze samo u perovskitnom sloju i okruženi su atomima kiseonika koji formiraju dva kristalografski nezavisna oktaedra i to unutrašnji  $Ti(1)O_6$  i spoljašnji  $Ti(2)O_6$ . Joni barijuma nasumično zauzimaju položaj bizmuta u perovskitnom bloku, što su pokazali Kojima i koautori [16] analizom Ramanovih modova u BBT keramici. U daljem tekstu će biti detaljnije analiziran položaj  $Ba^{2+}$  jona u rešetki BBT-a.

Aurivilijus [11] prvobitno opisuje  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  kao tetragonalan na sobnoj temperaturi, dok ostale okside  $(ABi_4Ti_4O_{15}, A = Ca, Sr, Pb)$  prikazuje kao ortorombične. Nalini i koautori [17] potvrđuju tetragonalnu kristalnu strukturu sa  $I4/mmm$  prostornom grupom, dok su Irie i koautori [18] nagovestili da je  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  ustvari ortorombičan iako nisu predočili detalje o strukturi ovog jedinjenja. Tačno određivanje strukture u

feroelektričnoj fazi je veoma složeno, s obzirom na veliki broj atoma po jediničnoj ćeliji. Samo nekoliko autora je do sada ispitalo kristalnu strukturu BBT zasnovanu na difraktogramu praha dobijenog sa različitih izvora: laboratorijskih X-zraka - konvencionalni difraktometar, visoko rezolucionim sinhrotronim difraktometrom (High-Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffraction - HRSXRPD) i neutronske difrakcije praha (Neutron Powder Diffraction - NDP). Tellier i dr. [19, 20] i Lightfoot i dr. [21], zasnivajući svoja ispitivanja na difrakciji X-zraka na jediničnom kristalu, ukazuju na ortorombičnu strukturu BBT na sobnoj temperaturi, sa  $F2mm$  prostornom grupom. Struktura koju je predložio Kennedy [22, 23] razlikuje se od strukture Telliera. Koristeći oba HRSXRPD i NDP difraktometra, Kennedy potvrđuje istu kristalnu strukturu ali različitu prostornu grupu i to  $A2_1am$ . Razlika između ove dve prostorne grupe je u rotaciji  $TiO_6$  oktaedara koja je prisutna u  $A2_1am$  prostornoj grupi, a posledica je premeštanja atoma kiseonika.

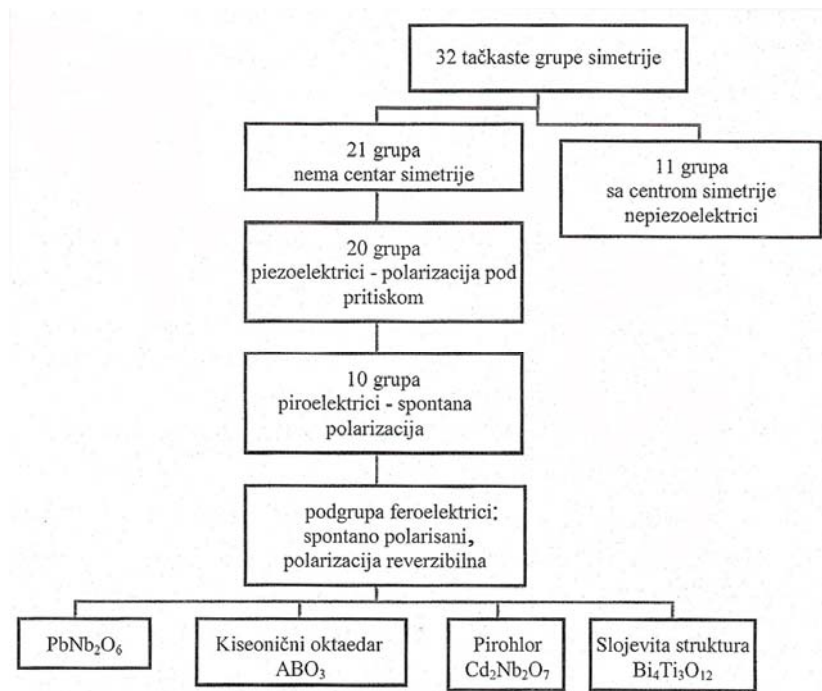


**Slika 1.4.** Ortorombična  $A2_1am$  i tetragonalna  $I4/mmm$  struktura  $BaBi_4Ti_4O_{15}$

Istraživanja Subbaraa [13] isključuju mogućnost da manji joni  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1,17\text{\AA}$ ) u  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloju budu zamenjeni većim jonima  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1,35\text{\AA}$ ) bez razaranja strukture. Međutim, većina istraživača [17, 22] danas se slaže sa činjenicom da je neophodno, da bi struktura bila stabilna, da se joni  $\text{Ba}^{2+}$  nađu kako u perovskitnom bloku, tako i u strukturi  $[\text{M}_2\text{O}_2]$  sloja. Ovakva preraspodela katjona stvara pozitivno naelektrisanje u perovskitnom bloku gde joni  $\text{Bi}^{3+}$  zamenjuju jone  $\text{Ba}^{2+}$  i negativno naelektrisanje u  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  sloju, gde  $\text{Ba}^{2+}$  joni zamenjuju jone  $\text{Bi}^{3+}$ . Ova pojava neuređenosti katjona daje, prema većini autora, objašnjenje specifičnih električnih svojstava barijum bizmut-titanata u odnosu na ostale srodne okside  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ , kod kojih ova neuređenost nije prisutna. Detaljnom analizom difraktograma i utačnjavanjem utvrđeno je da je struktura BBT na sobnoj temperaturi ortorombična (sa prostornom grupom  $A2_1am$  i parametrima rešetke:  $a = 5,4697$ ;  $b = 5,4558$  i  $c = 41,865 \text{\AA}$ ). Sa porastom temperature na kritičnu, tzv. Kiri (Curie) temperaturu ( $T_c$  – temperatura faznog prelaza iz polarne u nepolarnu fazu), struktura se menja u pseudo-tetragonalnu (sa prostornom grupom  $I4/mmm$  i parametrima rešetke:  $a = 3,8624$  i  $c = 41,851 \text{\AA}$ ), što je prikazano na sl.1.4.

## 1.2. Feroelektrični materijali

Svi kristali mogu se klasifikovati na 7 osnovnih kristalnih sistema (po rastućoj simetriji: triklični, monoklični, ortorombični, tetragonalni, romboedarski, heksagonalni i kubni), a njihova simetrija omogućava i da se izvrši dalja podela na kristalne klase. Kao što je poznato, postoje ukupno 32 kristalografske klase (tačkaste grupe simetrije) u skladu sa odgovarajućim elementima simetrije (centrom simetrije, osom rotacije, ravnima simetrije i kombinacijom istih), što je prikazano na sl. 1.5. Od 32 grupe, 21 grupa nije centrosimetrična (što predstavlja uslov za pojavu piezoelektriciteta), od kojih su 20 piezoelektrici. Piezoelektricitet je pojava polarizacije u kristalu nastala usled primene pritiska i posledica je pomeranja atoma iz njihovih ravnotežnih položaja. Jedna grupa, iako ne poseduje centar simetrije, nije piezoelektrik zbog drugih kombinacija elemenata simetrije [24].



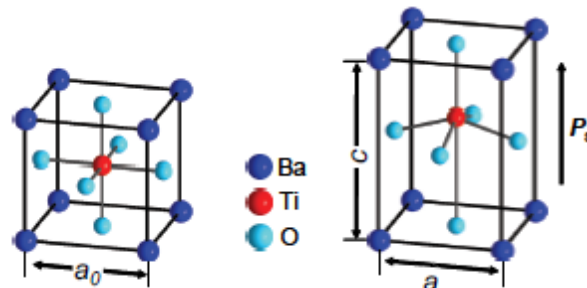
**Slika 1.5.** Podela kristala na osnovu unutrašnje kristalne simetrije

Od ovih 20 grupa, 10 grupa pripada piroelektricima kod kojih se polarizacija javlja spontano i dovodi do formiranja stalnih dipola u strukturi i ova polarizacija se menja sa temperaturom. Podgrupa spontano polarisanih piroelektrika je specijalna kategorija materijala koji se nazivaju feroelektrici kod kojih se spontano polarisani dipoli mogu okrenuti pod uticajem spoljašnjeg električnog polja. Sva pomenuta svojstva javljaju se samo kod kristala koji nemaju centar simetrije. Međutim, treba imati na umu da ova svojstva mogu biti veoma slabo izražena, pa se za kristale kod kojih nisu zapažene ove pojave ne može sa sigurnošću tvrditi da su centrosimetrične. Stoga pojava piro- i piezoelektriciteta ima snagu negativnog dokaza, tj. takvi kristali sigurno nemaju centar simetrije [25].

### 1.2.1. Feroelektrična svojstva materijala

Polarni dielektrični materijali koji poseduju mogućnost unutrašnje polarizacije pod dejstvom električnog polja nazivaju se feroelektrični materijali. Električna polarizacija uslovljena je postojanjem dipolnog momenta svake elementarne ćelije koji nastaje kao rezultat deformacije i kristalne rešetke i elektronskog omotača. Ova pojava objašnjena je na primeru materijala perovskitne strukture  $ABO_3$  ( $BaTiO_3$ ), a ilustrovana na sl. 1.6.

$\text{TiO}_6^{8-}$  oktaedri pokazuju veliku električnu polarizabilnost usled činjenice da se  $\text{Ti}^{4+}$  joni pod uticajem električnog polja mogu lako pomerati iz centralnog položaja oktaedra. Otuda se, veoma često, ovakvi katjoni nazivaju feroaktivnim katjonima. U nekim titanatima, kao što su  $\text{BaTiO}_3$  ili  $\text{PbTiO}_3$ , velika polarizabilnost dovodi do pojave spontane polarizacije, odnosno joni titana se pomeraju iz svog centrosimetričnog položaja čak i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja [2].



$T > T_c$  kubna struktura       $T < T_c$  tetragonalna struktura

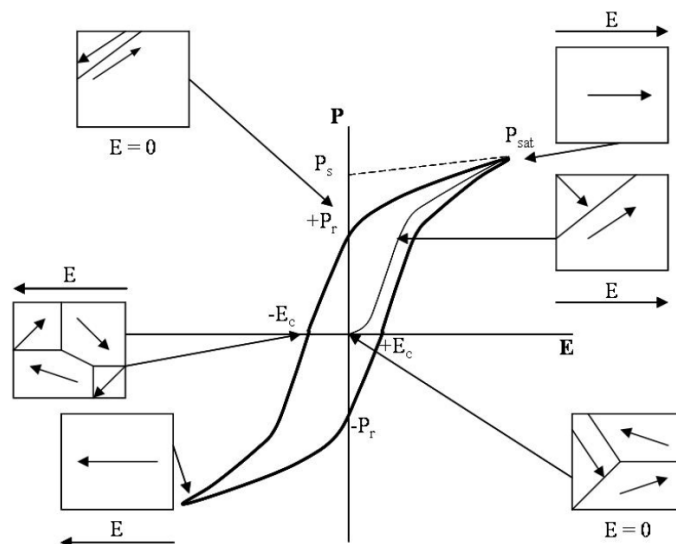
**Slika 1.6.** Fazna transformacija  $\text{BaTiO}_3$

Za svaki feroelektrik postoji određena, kritična temperatura  $T_c$ , tzv. Kirijeva temperatura. Ova temperatura predstavlja temperaturu faznog prelaza, jer se struktura kristala menja iz niskotemperaturnog polarisanog stanja (tetragonalna faza) u visokotemperaturno nepolarizovano stanje (kubna faza). U blizini Kiri tačke dolazi do promena simetrije kristala, a one su praćene karakterističnim (anomalnim i nelinearnim) promenama dielektričnih, optičkih, mehaničkih, piezoelektričnih i toplotnih svojstava. Na nižim temperaturama od  $T_c$  postoji spontana polarizacija kada su svi dipoli u potpunosti orijentisani. Sa porastom temperature dolazi do povećanja amplitude oscilacija jona u rešetki, pa se uređena orijentacija dipola narušava da bi za  $T > T_c$  sasvim nestala. Kod feroelektrika tipa pomeraja (feroelektrici kod kojih se strukturni fazni prelaz ostvaruje pomeranjem atoma iz ravnotežnog položaja) iščezavaju i sami dipoli, dok se kod feroelektrika tipa uređeno-neuređeno (kod kojih se fazni prelaz ostvaruje preraspodelom čestica po jednakoverovatnim položajima) dipoli održavaju i znad  $T_c$ , ali se orijentacija u potpunosti narušava.

Sposobnost promene spontane polarizacije u feroelektricima predstavlja uzrok jednog od osnovnih obeležja feroelektričnih materijala: *histerezisne petlje*. Već u oblasti relativno slabih električnih polja, umesto pravolinijske zavisnosti  $P$  od  $E$ , koja karakteriše paraelektrike, zavisnost  $P(E)$  ima složen oblik, kao što je prikazano na

sl. 1.7. Osnovne karakteristike koje se određuju metodom histerezisne petlje su spontana polarizacija  $P_s$ , remanentna polarizacija  $P_r$  i koercitivno polje  $E_c$ . Vrednost remanentne tj. zaostale polarizacije ukazuje na polarizaciju koja zaostaje u materijalu kada se vrednost električnog polja vrati na  $E = 0$  (V/cm), dok vrednost koercitivnog polja ukazuje na jačinu polja potrebnu da se polarizacija u materijalu dovede na vrednost  $P = 0$  (C/cm<sup>2</sup>). Vrednost koercitivnog polja zavisi od intenziteta i frekvencije primenjenog polja (sa povećanjem intenziteta i frekvencije raste i  $E_c$ ). Takođe, zavisi i od temperature gde prilikom snižavanja temperature ispod  $T_c$  koercitivno polje raste na račun smanjenja pokretljivosti domena. U suprotnom, povišenjem temperature, približavajući se Kirijevoj tački, dielektrični histerezis postaje sve slabiji, smanjuje se spontana polarizacija kao i koercitivno polje [26, 27].

Druga osobina feroelektrika je da proces njihovog polarizovanja ima nepovratan (ireverzibilan) tok. U ovome se feroelektrici razlikuju od piroelektrika kod kojih postoji spontana polarizacija, ali dejstvo spoljašnjeg električnog polja ne dovodi do promene polarizacije. Ukoliko se dati feroelektrik podvrgne polarizovanju u promenljivom električnom polju (od  $E_c$  do  $-E_c$ ), vrednosti polarizacije menjaju se od  $P_s$  do  $-P_s$  duž zatvorene histerezisne petlje. Samo kristalne supstance koje ne poseduju centralnu simetriju mogu biti feroelektrici.

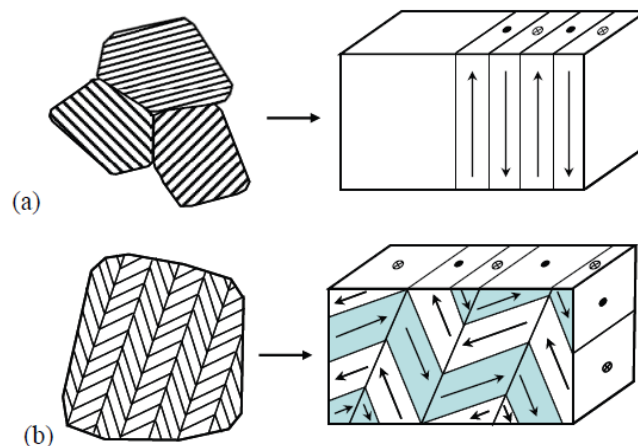


**Slika 1.7.** Polarizovanje feroelektrika u električnom polju – histerezisna petlja

U feroelektricima, grupe atoma su tako međusobno povezane da formiraju tzv. feroelektrične domene [2, 28]. Domenska struktura je jedno od osnovnih obeležja



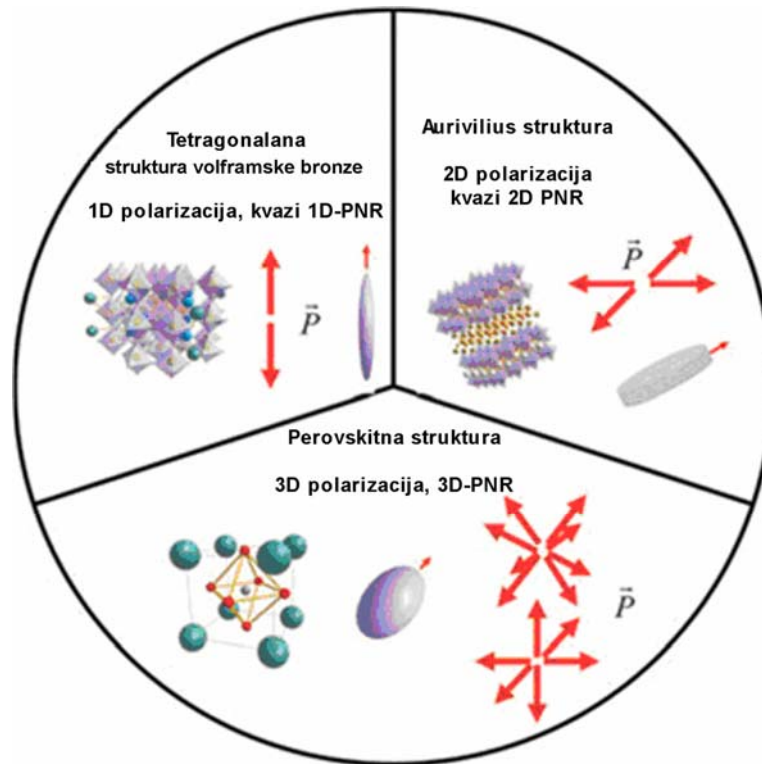
feroelektričnih materijala, bilo da se radi o monokristalnom feroelektriku ili o polikristalnoj keramici. Odlika domena je da imaju ukupni dipolni momenat orijentisan u jednom određenom pravcu. Izvan električnog polja, momenti dipola su haotično raspoređeni u prostoru, te feroelektrik nije električno polarisan. Međutim, pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja domeni se orijentišu, odnosno njihovi dipolni momenti u feroelektriku, pa kad se svi orijentišu u smeru električnog polja, dolazi do potpune polarizacije  $P_s$ . Veličina feroelektričnih domena je u opsegu od 0,1 do 100  $\mu\text{m}$ . Domeni su međusobno odvojeni domenskim zidovima, koji ujedno predstavljaju granice domena, pri čemu je debljina domenskih zidova znatno manja od veličine domena. Na sl. 1.8. su prikazana dva najuobičajnija tipa domena, linearan i domen u obliku riblje kosti.



**Slika 1.8.** Feroelektročni domeni: a) linearan domen i b) domen u obliku riblje kosti

Karakter domenske strukture i orijentacija domena zavisi od broja osa spontanane polarizacije u kristalu. Pod osom spontanane polarizacije, ili feroelektričnom osom kristala, podrazumeva se kristalografska prava duž koje (po uzajamno suprotnim smerovima, a u slučaju polarne ose, u jednom smeru) nastaje ili može nastati spontana polarizacija jedinične ćelije kristala u feroelektričnoj fazi. Broj ovih osa je različit kod različitih kristala (sl. 1.9). Tako kod Senjetove soli (Seignette's salt,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) postoji samo jedna osa polarizacije, pa se u ovom slučaju mogu obrazovati domeni sa antiparalelnim položajem, međusobno odvojenim granicama pod uglom od  $180^\circ$ , ili domenskim zidovima. Kod feroelektrika sa perovskitnom strukturom broj osa spontanane polarizacije je veći. Tako u tetragonalnoj modifikaciji postoje tri, a u rombičnoj šest osa,

pa je domenska struktura znatno složenija [24, 39]. Na osnovu dobijenih histerezisnih petlji ispitivanih feroelektričnih materijala mogu se objasniti domenski procesi koji se odvijaju tokom polarizacije.



Slika 1.9. Tri familije relaksorskih feroelektrika sa različitim pravcima polarizacije nanodomena [29]

## 1.2.2. Dielektrična svojstva materijala

### 1.2.2.2. Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature

Osobnosti feroelektričnih materijala najbolje se ogledaju u njihovim dielektričnim svojstvima, i to pre svega u ponašanju dielektrične permitivnosti ( $\epsilon$ ) u zavisnosti od intenziteta primenjenog polja, mehaničkog napreznja, temperature i drugih faktora. Ono što je zajedničko svim feroelektričnim materijalima je velika vrednost dielektrične permitivnosti,  $\epsilon = 10^2 - 10^4$  u poređenju sa nepolarnim dielektricima kod kojih se dielektrična permitivnost kreće od 1 do 10. Pored toga, kod većine pravih feroelektrika opaža se značajan porast permitivnosti u oblasti faznog prelaza, dok se na

temperaturama višim od Kirijeve temperature dielektrična permitivnost pokorava Kiri-Vajsovom (Curie-Weiss) zakonu:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.2)$$

gde je  $C$  Kirijeva konstanta a  $T_c$  Kiri-Vajsova temperatura.

Dielektrična permitivnost feroelektrika zavisi od intenziteta primenjenog električnog polja kao i od mehaničkog naprezanja koje dovodi do značajnog smanjenja permitivnosti. S obzirom da je dielektrična permitivnost kompleksna veličina, može se rastaviti na realni i imaginarni deo te je dielektrična permitivnost u naizmeničnom električnom polju data jednačinom:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (1.3)$$

gde su  $\varepsilon'$  i  $\varepsilon''$  realni i imaginarni delovi dielektrične permitivnosti pri čemu se realni deo odnosi na skladištenje energije u medijumu a imaginarni deo predstavlja gubitke u dielektriku.

Dielektrični gubici su onaj deo električne energije koji se u jedinici vremena nepovratno pretvori u druge oblike energije, pretežno u toplotu. Dielektrične gubitke uzrokuju: omski gubici, polarizacijski gubici, gubici zbog jonizacije i gubici zbog nehomogenosti materijala. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrednosti realnog i imaginarnog dela dielektrične permitivnosti računskim putem su izračunati dielektrični gubici (izraženi kao  $\tan \delta$ ) i to korišćenjem sledeće jednačine:

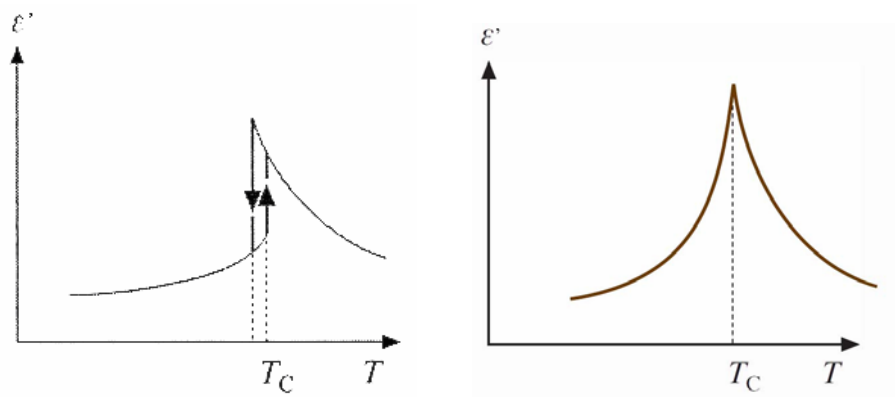
$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.4)$$

gde je  $\tan \delta$  - tangens gubitaka.

Feroelektrični materijali se mogu, prema vrsti njihovih faznih prelaza, odnosno zavisnosti dielektrične permitivnosti od temperature, klasifikovati u tri grupe: normalni, difuzni i relaksorski feroelektrici:

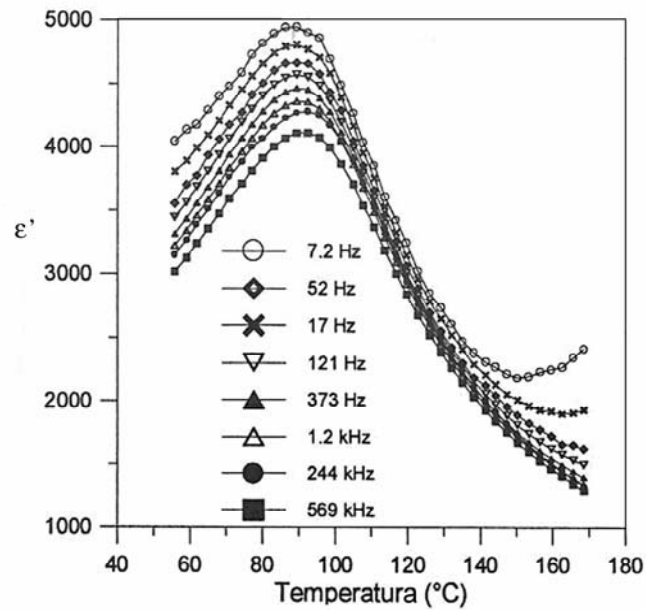
**1. normalni (pravi) feroelektrici** – kod normalnih feroelektrika postoje fazni prelazi prvog i drugog reda. Za fazni prelaz prvog reda (sl. 1.10) permitivnost raste sa sniženjem temperature, zatim dolazi do pojave pika na temperaturi faznog prelaza i

dalje do naglog diskontinualnog pada. Kao što se može primetiti sa slike, temperatura faznog prelaza nije ista pri merenjima tokom povišenja temperature i tokom sniženja temperature. Često u praktičnim posmatranjima postoji region koegzistencije u kojem postoje obe faze u istom izorku na istoj temperaturi. U ovom slučaju Kirijeva temperatura se definiše kao temperatura na kojoj feroelektrična i paraelektrična faza imaju istu Gibsovu (Gibbs) energiju. Ova 'dielektrična anomalija' je prihvaćena kao unutrašnje svojstvo feroelektrika. Kod faznog prelaza drugog reda permitivnost konstantno raste za  $T < T_c$  i dostiže oštar pik na temperaturi fazne transformacije. Tada ne postoji histerezis pri faznom prelazu jer vrednost spontanane polarizacije pada na nulu na  $T_c$  [4].



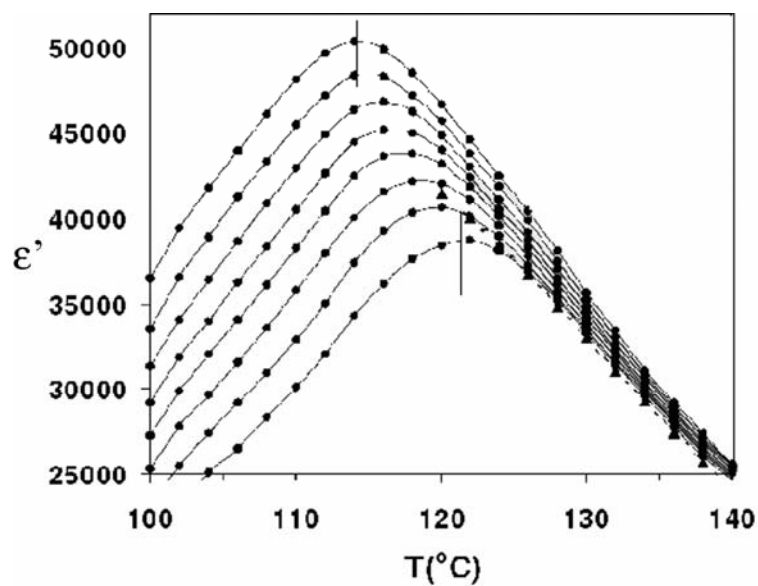
**Slika 1.10.** Ilustracija Kiri-Vajsovog zakona usled faznog prelaza prvog reda - diskontinualne (slika levo) i faznog prelaza drugog reda - kontinualne (slika desno)

**2. difuzni feroelektrici** kod kojih se difuzni fazni prelaz javlja usled makroskopske heterogenosti kada postoji više od jednog katjona na jednom kristalografskom položaju. Kod difuznog faznog prelaza oblik pika  $\epsilon' = f(T)$  je širok i zaobljen (sl. 1.11) što ukazuje da se prelaz dešava u nekom opsegu temperature usled fluktuacije sastava [32]. Širenje pika na grafiku  $\epsilon' = f(T)$  je povezano sa postojanjem nano-oblasti koje se formiraju usled lokalne promene sastava u dužini od 100 -1000 Å.



Slika 1.11 Zavisnost  $\varepsilon' = f(T)$  za različite frekvencije usled difuznog faznog prelaza

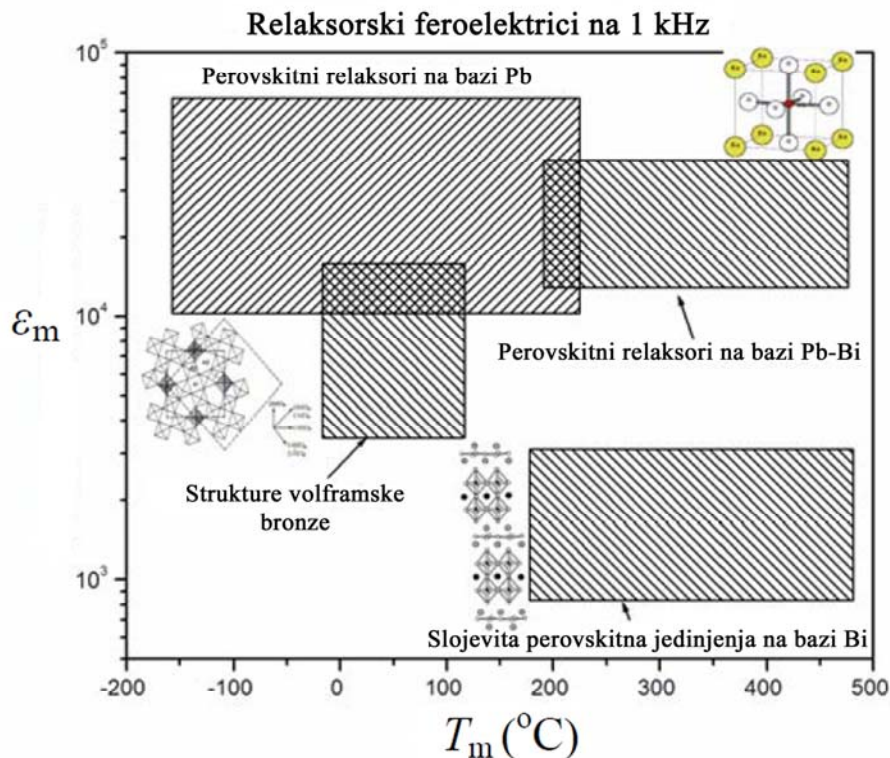
3. *relaksorski feroelektrici* kod kojih fazni prelaz ima zaobljen oblik pika na grafiku  $\varepsilon' = f(T)$  kod koga je, za razliku od difuznog faznog prelaza, prisutna pojava pomeranja temperature dielektričnog maksimuma sa povećanjem frekvencije ka višim vrednostima (sl. 1.12). Sa porastom frekvencije smanjuje se vrednost maksimalne permitivnosti pika,  $\varepsilon_m$  [33].



Slika 1.12 Zavisnost  $\varepsilon' = f(T)$  za različite frekvencije usled relaksorskog faznog prelaza

Predloženi su mnogi modeli u cilju tumačenja relaksorskog ponašanja jedinjenja, kao što su: model promenljivog sastava, model uređeno-neuređeno, model prelaska sa makro na mikro domene, model polarnih nano-oblasti i model polarnih nano-oblasti modifikovan modelom dipolnog stakla [34]. Međutim, pojavu dinamičke relaksacije u materijalima je veoma teško modelovati i razumeti. Većina se slaže u tome da je prisutno narušavanje translatorne simetrije usled čega se formiraju polarne nano-oblasti, ali stvarno poreklo relaksacije je teško precizno definisati.

Poslednjih godina glavni predmet istraživanja postaju jedinjenja sa visokotemperaturnim relaksorskim svojstvima. Svojstva određenih kristalografskih struktura koje poseduju relaksorska svojstva, u relaciji  $\epsilon_m - T_m$  na 1 kHz prikazane su na sl.1.13 [35].  $\epsilon_m$  predstavlja maksimalnu dielektričnu permitivnost a  $T_m$  temperaturu dielektričnog maksimuma. U mnogim kompleksnim jedinjenjima na bazi olova vrednost  $T_m$  je najčešće ispod ili oko sobne temperature, ali se može povisiti i do  $\sim 200$  °C formiranjem čvrstog rastvora sa 'normalnim' feroelektrikom kao što je  $\text{PbTiO}_3$  [36]. Neki autori su uočili visokotemperaturno relaksorsko ponašanje i u trojnim jedinjenjima baziranim na perovskitnim čvrstim rastvorima,  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  [37]. Temperature fazne transformacije ovih sistema su  $\sim 300$  °C, a  $\epsilon_m$  je  $\sim 15000$  na 1 kHz. Volframske bronzе i Aurivilijusova jedinjenja [38, 39] takođe pokazuju feroelektrična i relaksorska svojstva zbog složenog rasporeda jona različite veličine i polarizabilnosti. Zbog visoke temperature fazne transformacije od  $\sim 670$  °C, bizmut-titanat je jedan od najzastupljenijih jedinjenja iz porodice Aurivilijusa.



**Slika 1.13** Svojstva određenih kristalografskih struktura koje poseduju relaksorska svojstva, u relaciji  $\epsilon_m - T_m$  na 1 kHz [35]

### 1.2.2.1. Zavisnost dielektrične permitivnosti od frekvencije

Dielektrični materijali reaguju na električno polje drugačije od slobodnog prostora. Razlog tome je što materijal, za razliku od slobodnog prostora, sadrži dipole koji se mogu pomerati i to pomeranje naelektrisanja unutar dielektrika može neutralizovati deo primenjenog polja.

Postoji nekoliko vidova polarizacije koji se javlja u dielektričnom materijalu [3, 30, 31]:

- a) elektronska polarizacija – predstavlja pomeranje elektronskog omotača pod dejstvom električnog polja u odnosu na atomsko jezgro. Elektronska polarizacija je prisutna u svim dielektričnim materijalima (nepolarnim i polarnim), bez obzira da li u njima postoje drugi vidovi polarizacije. Kod polarnih dielektrika dolazi do male ali konačne deformacije elektronskog oblaka, a kod nepolarnih dolazi do razdvajanja efektivnih centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja tj. do obrazovanja dipola.

- b) jonska polarizacija – je prisutna kod dielektrika u čijim čvorovima kristalne rešetke se nalaze joni i nastaje kao posledica promene njihovog međuslojnog položaja pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja.
- c) orijentaciona polarizacija – se javljaju kod polarnih dielektrika. Unošenjem dielektrika sa stalnim električnim dipolima u električno polje dolazi do delimičnog uređivanja dipolne orijentacije. Uređenost nije kompletna jer usled neprekidnog toplotnog kretanja dipoli ne mogu da se postave sasvim u pravcu polja. Broj orjentisanih dipola se povećava sa povećanjem električnog polja i sa snižavanjem temperature.
- d) međuslojna (prostorna) polarizacija – je posledica akumulacije slobodnih nosilaca naelektrisanja na mestima defekata.

Ukupna polarizabilnost materijala u opštem slučaju predstavlja sumu doprinosa elektronske, jonske, orijentacione i međuslojne polarizacije.

Polarizacija dielektrika se ne javlja odmah nakon primene električnog polja već nakon određenog vremena koje je karakteristično za određenu vrstu polarizacije. Ovaj fenomen se naziva *dielektrična relaksacija*. Kada frekvencija primenjenog polja postane veća od frekvencije specifičnog procesa polarizacije, dipoli ne mogu dovoljno brzo da se orijentišu i proces polarizacije prestaje. Kako se frekvencija polarizacije razlikuje za svaki tip polarizacije može se dobiti zavisnost dielektrične permitivnosti od frekvencije polja.

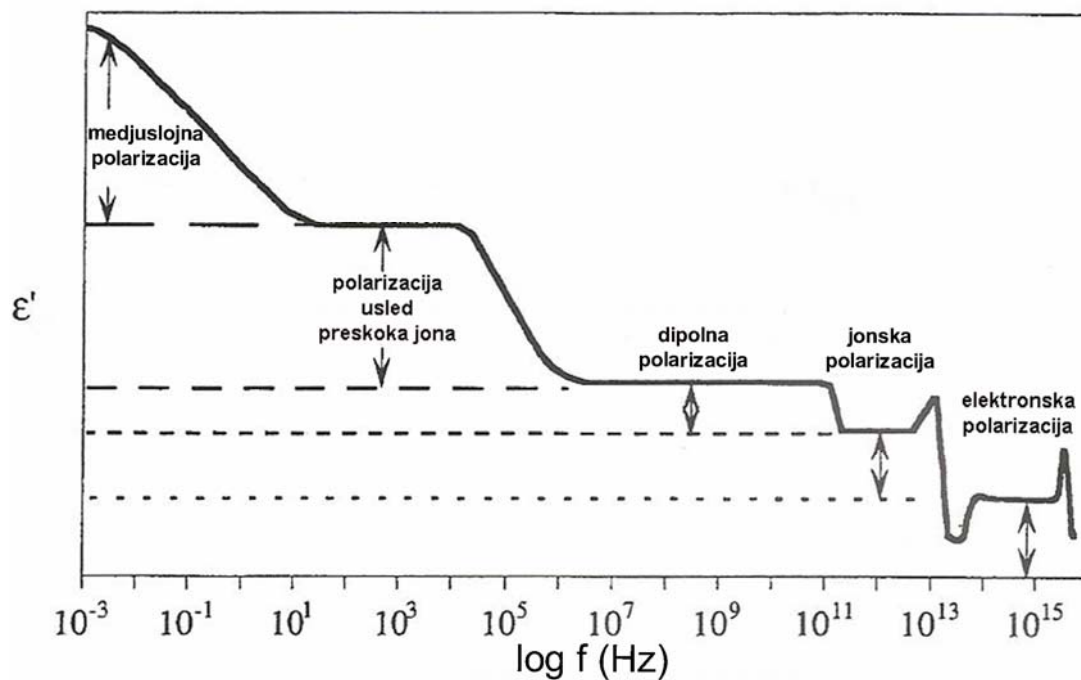
*Međuslojna (prostorna) polarizacija* je karakteristična za čvrste dielektrike sa defektima u strukturi. Ukoliko se slobodna naelektrisanja akumuliraju na mestima defekata (vakancije, nečistoće, dislokacije), to su ovako formirani dipolni momenti odgovorni za međuslojnu polarizaciju.

*Orijentaciona polarizacija* (koja obuhvata *dipolnu polarizaciju* i *polarizaciju usled preskoka jona*) javlja se uglavnom kod gasovitih i tečnih jedinjenja i nekih amorfnih čvrstih dielektričnih materijala. U većini čvrstih dielektričnih materijala, na temperaturama nižim od tačke topljenja dipoli se ne bi mogli orijentisati pod dejstvom električnog polja, pa se zato u tim materijalima ovaj vid polarizacije i ne javlja.

*Jonska polarizacija* može da prati primenjeno visokofrekventno polje i doprinese dielektričnoj konstanti na frekvencijama do infracrvene oblasti spektra.



*Elektronska polarizacija* pokriva najširi deo frekventnog područja, jonska polarizacija obuhvata mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje, dipolna polarizacija samo oblast mikrotalasa, dok se međuslojna polarizacija javlja samo u oblasti radio talasa (sl. 1.14). Elektronska polarizacija je jedini proces dovoljno brz da prati promenljiva polja u vidljivom delu spektra.



**Slika 1.14** Promena dielektrične permitivnosti ( $\epsilon'$ ) u funkciji frekvencije ( $f$ ) za opšti slučaj dielektrika za sve vrste polarizacije [31]

### 1.2.2.3. Dielektrična svojstva relaksorskih feroelektrika

Relaksorski feroelektrici su grupa materijala koje su pedesetih godina prvi otkrili sovjetski istraživači, od kojih je najzaslužniji profesor Smolenskii [1, 8]. On je razvio novu grupu perovskitne keramike opšte formule  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ , gde je jedno mesto u kristalnoj rešetki zauzeto sa dva ili više jona. Generalno važi da su relaksorski feroelektrični materijali, materijali u kojima je sponatana polarizacija prostorno ograničena narušavanjem simetrije kristalne strukture koja može nagomilavati feroelektricitet. Narušavanje simetrije kristala izazivaju tačkasti defekti, vakancije, zamena jona, ili fazne granice formirane uređivanjem katjona na položaju B u kristalnoj

strukturi [33]. Najbolji način da se sagledaju karakteristike relaksorskih feroelektrika jeste da se uporede sa normalnim feroelektricima, a razlike su prikazane na sl. 1.15 [40].

1. Dok 'normalni' feroelektrici imaju histerezisnu petlju u kojoj se pri nultom polju zadržava velika polarizacija –  $P_R$ , u relaksorima ta polarizacija je znatno manja usled postojanja nasumično raspoređenih nanodomena (sl. 1.15a)

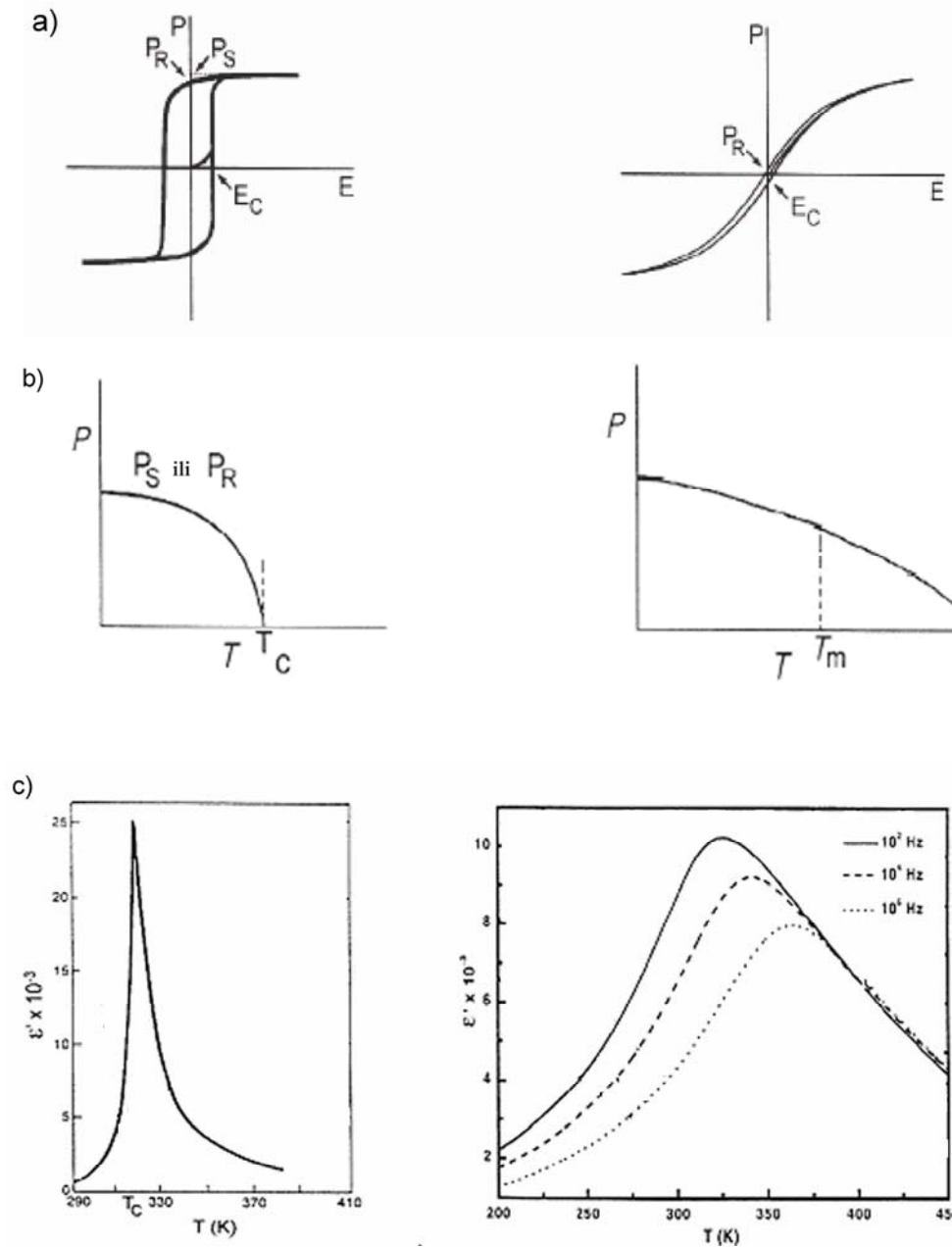
2. Kod relaksora postoji krajnja polarizacija na temperaturama daleko višim od temperature dielektričnog maksimuma ( $T_m$ ) – ne dolazi do gubitka sponatane polarizacije (sl. 1.15b)

3. Za razliku od oštrog pika koji se javlja kod 'normalnih' feroelektrika prilikom faznog prelaza prvog i drugog reda, gde se dielektrična permitivnost pokorava Kiri-Vajsovom zakonu (jednačina 1.2.), kod relaksorskih feroelektrika taj pik je znatno širi, zaobljen i frekventno zavistan, a dielektrična permitivnost pokazuje odstupanje od Kiri-Vajsovog zakona na temperaturama višim od  $T_m$  (sl. 1.15c).

Dielektrična permitivnost kod relaksorskih i difuznih feroelektrika se pokorava modifikovanom Kiri-Vajs zakonu, a prikazuje se sledećom jednačinom [41]:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (1.5)$$

gde je  $T_m$  temperatura dielektričnog maksimuma,  $\varepsilon_m$  maksimalna dielektrična permitivnost,  $C'$  modifikovana Kiri-Vajs konstanta, i  $\gamma$  konstanta koja određuje stepen difuzivnosti materijala.  $\gamma$  može varirati od 1 za normalni do 1-2 za difuzni fazni prelaz. Parametri  $\gamma$  i  $C'$  se izračunavaju iz linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  od  $\ln(T - T_m)$ , na temperaturama višim od  $T_m$ .



**Slika 1.15.** Razlika u odabranim karakteristikama normalnih (levo) i relaksorskih feroelektrika (desno) [40]

Frekventna disperzija dielektrične permitivnosti relaksorskih feroelektrika u oblasti fazne transformacije može se opisati Vogel-Fučerovom relacijom (Vogel-Fulcher law) [42]:

$$\nu = \nu_0 \exp\left\{\frac{-E_{a \rightarrow VF}}{k_B(T_m - T_f)}\right\} \quad (1.6)$$

gde je  $\nu$  frekvenca na kojoj se vrše merenja,  $\nu_0$  Debajeva (Debey) frekvencija – frekvencija reorijentacije dipola (eng. attempt frequency),  $E_{a,VF}$  energija aktivacije (odnosno, energetska barijera između dva ekvivalentna polarizaciona stanja),  $k_B$  Bolcmanova (Boltzman) konstanta,  $T_f$  temperatura mržnjenja (temperatura na kojoj orijentacija polarisanih dipolnih klastera ne može više biti uspostavljena termičkom aktivacijom). Parametri  $E_{a,VF}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$  se izračunavaju iz zavisnosti  $\ln \nu$  u funkciji od  $T_m$ . Vogel-Fučerov zakon takođe se može primeniti na dipolna stakla.

S obzirom na frekventnu disperziju dielektrične permitivnosti od temperature moguće je takođe, odrediti i stepen relaksacije  $\Delta T_{relax}$  kod relaksorskih materijala prema formuli:

$$\Delta T_{relax} = T_{m(20\text{ Hz})} - T_{m(1\text{ MHz})} \quad (1.7)$$

gde je  $T_{m(20\text{ Hz})}$  Kiri temperatura na 20 Hz, a  $T_{m(1\text{ MHz})}$  Kiri temperatura na 1 MHz.

Većina ispitivanih relaksorskih feroelektrika su perovskitna jedinjenja na bazi olova [ $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ ] kao što su  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PMN,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PZT,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  – PST,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-(x/4)}\text{O}_3$  – PLZT i druga. Za razliku od perovskitnih jedinjenja kod kojih je mnogo onih koji pokazuju relaksorsko ponašanja, većina Aurivilijusovih jedinjenja su 'normalni' feroelektrici a samo mali broj njih pokazuju relaksorska svojstva ( $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ).

### **1.2.3. Električna svojstva materijala**

Električna svojstva supstanci zavise od toga da li su one provodnici ili dielektrici (izolatori). Provodnost feroelektričnih materijala ima niz osobenosti koje nisu karakteristične za ostale dielektrike. To je posledica, pre svega, postojanja i jonske provodnosti (kod kojih je dodatno kretanje naelektrisanih jona mogući razlog provođenja struje) i elektronske provodnosti (struja potiče od proticanja elektrona). Udeo ovih provodnosti je različit, a zavisi od stepena čistoće materijala. Kod većine feroelektričnih materijala sa porastom temperature provodnost raste i skokovito se menja u Kirijevoj tački, slično zavisnosti dielektrične permitivnosti. Ukupna provodnost uzorka ( $\sigma$ ) može se izračunati iz sledeće jednačine:

$$\sigma = \sigma_{\text{DC}} + A \omega^s \quad (1.8)$$

gde  $\sigma_{\text{DC}}$  (direct current, DC) predstavlja jednosmernu provodnost koja je nezavisna od frekvencije, a  $A \omega^s$  predstavlja naizmeničnu provodnost  $\sigma_{\text{ac}}$  (alternating current, AC), gde su  $A$  i  $s$  konstante koje zavise od temperature i unutrašnjih svojstava materijala a  $\omega$  ugaona frekvencija AC polja. Vrednost naizmenične provodnosti,  $\sigma_{\text{AC}}$ , može se izračunati na osnovu sledeće relacije:

$$\sigma_{\text{AC}} = 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \quad (1.9)$$

gde je  $\nu$  frekvencija a  $\varepsilon_0$  dielektrična permitivnost vakuuma koja iznosi  $8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m.

Zavisnost provodnosti od temperature poluprovodnika i izolatora se prikazuje Arenijusovom jednačinom:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1.10)$$

gde je:  $\sigma_0$  - predeksponencijalni faktor,  $E_a$  – energija aktivacije provođenja (eV),  $k$  – Bolcmanova konstanta ( $1,83 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),  $T$  – apsolutna temperatura (K). Ako je širina zabranjene zone  $E_a < 3$  eV smatra se da je to poluprovodnik, a ako je  $E_a > 3$  eV može se govoriti o izolatoru. Ovakvu podelu treba shvatiti zaista uslovno jer su procesi provodnosti izuzetno složeni i kod savršeno uređenih kristalnih materijala, a kamoli kod keramike. Npr. dijamant, koji je dielektrik na sobnoj temperaturi, stiće znatnu provodnost na višim temperaturama i takođe se može smatrati poluprovodnikom. S obzirom da se kao poluprovodnici sve više upotrebljavaju materijali sa sve širom zabranjenom zonom, podela na poluprovodnike i dielektrike sve više gubi smisao [43]. To je pre svega posledica odstupanja od stehiometrijskog sastava, što predstavlja izvor primesne provodnosti koja u značajnoj meri utiče na ukupnu provodnost.

### 1.2.3.1. Elementarni, svojstveni poluprovodnički materijali

Hemijski čisti poluprovodnici zovu se sopstveni poluprovodnici. U saglasnosti sa postojanjem dve vrste naelektrisanja u poluprovodnicima – elektronima i šupljinama, specifična provodnost ( $\sigma$ ) čvrstih supstanci je zbir udela negativnog i pozitivnog nosioca naelektrisanja:

$$\sigma = n_n \cdot q_n \cdot \mu_n + n_p \cdot q_p \cdot \mu_p \quad (1.11.)$$

gde je  $n$  gustina nosilaca naelektrisanja,  $q$  naelektrisanje jednog nosioca a  $\mu$  pokretljivost nosioca naelektrisanja. Indeksi  $n$  i  $p$  odnose se na negativno i pozitivno naelektrisanje, redom. Za čvrste supstance, provođenje je rezultat toplotnog prelaza elektrona od popunjene valentne zone prema praznoj provodnoj zoni. Dakle, elektroni su nosioci negativnog naelektrisanja. Uklanjanje elektrona iz valentne zone dovodi do pojave elektronskih šupljina, koje su pozitivni nosioci naelektrisanja. Pošto je gustina elektrona ( $n_n$ ) identična gustini elektronskih šupljina ( $n_p$ ) sledi:

$$\sigma = n \cdot q \cdot (\mu_e + \mu_h), \quad (1.12)$$

gde je sada  $n$  gustina elektrona i indeks  $e$  i  $h$  označavaju elektron i elektronsku šupljinu, redom. Ova globalna provodna šema je moguća zbog relativno malog energetskeg procepa između valentne i provodne zone [44].

### 1.2.3.2. Primesni, nesvojstveni poluprovodnički materijali

Kada električna svojstva poluprovodnika, a tu se pre svega misli na provodnost, zavise od prisustva nekog stranog elementa, onda je takav poluprovodnik primesni poluprovodnik. Treba primetiti da se atomi stranih elemenata (nečistoće), koje se obično nazivaju primesama, ne mogu nikada u potpunosti odstraniti. Međutim, ukoliko je njihova koncentracija vrlo mala, onda primele ne utiču u većoj meri na električna svojstva poluprovodnika. Suprotno, ako je koncentracija primesnih atoma relativno velika, njihov uticaj na električna svojstva poluprovodnika je dominantan unutar širokog intervala temperature.

Primeše mogu biti veoma različite. U poluprovodničkim komponentama su od prevashodnog značaja one primeše koje se namerno i kontrolisano, pomoću odgovarajućih tehnoloških postupaka, dodaju poluprovodniku. To su, redovno, primeše čiji su atomi petovalentni ili trovalentni. Ukoliko se dodaju petovalentne primeše, onda nastaju poluprovodnici *n*-tipa, a dodavanjem trovalentnih primesa se dobijaju poluprovodnici *p*-tipa. Atomi primesa zauzimaju u kristalnoj rešetki mesta gde bi se u čistom poluprovodniku nalazili atomi samog poluprovodnika. Oni se, dakle, uključuju u kristalnu rešetku supstitucijom. Karakteristično je da pojedine primeše pokazuju veći afinitet prema mestima u kristalnoj rešetki poluprovodnika, na kojima se kod čistog kristala nalaze atomi poluprovodnika, nego sami atomi poluprovodnika. Zbog toga će, dodavanjem primesa poluprovodniku u istopljenom stanju, posle očvršćavanja primesni atomi zameniti na pojedinim mestima atome poluprovodnika [45].

Glavni nedostatak keramičkih materijala, pa s toga i Aurivilijusovih jedinjenja, je nemogućnost dobijanja 'čistih', bezprimesnih uzoraka. Ovo se naročito odražava na veličinu provodnosti i mehanizme provođenja. Ovakva primesna provodnost može u nekim slučajevima da prikrije sopstvenu provodnost uzorka, a naročito je izražena na povišenim temperaturama. U tom slučaju naročito je značajna provodnost granice zrna i intergranularnog sloja koji predstavlja staklastu fazu i u kojoj je koncentracija primesa najveća. Pored toga nestehiometrijski sastav, što je čest slučaj kod oksidnih jedinjenja, može značajno da utiče na provodnost.

### **1.3. Metode sinteze barijum bizmut-titanatne keramike**

Sinteza prahova predstavlja prvi i najznačajniji korak u procesu dobijanja keramičkih materijala visoke tehnologije. Kvalitet dobijenog materijala ne zavisi samo od izabranog metoda sinteze, nego i od karakteristika početog praha a poželjne su sledeće: veliki stepen čistoće i stehiometrijski sastav, mala veličina čestica i njihova ravnomerna raspodela kao i mala aglomeracija (tzv. meki aglomerati).

Barijum bizmut-titanat moguće je sintetizovati različitim metodama, a cena i konačna primena ovog jedinjenja određuje i vrstu sinteze. Najznačajnije metode su: reakcije u čvrstom stanju, hemijski postupak iz oksalata i citrata, sinteza iz polimernih prekursora - Pečini (Pechini) metod i sol-gel postupak.

### 1.3.1. Konvencionalni postupak sinteze u čvrstom stanju

Barijum bizmut-titanatna keramika se najviše sintetisala klasičnom reakcijom u čvrstoj fazi (eng. solid state reaction). Glavni cilj ove vrste sinteze je mešanje komponenata u cilju dobijanja novih faza, s obzirom da reakcija u čvrstom stanju podrazumeva razaranje početnih i stvaranje novih materijala. Reakcija polaznih komponenti može se prikazati sledećim jednačinama:



Smeša početnih supstanci je mlevena, sušena i kalcinisana na temperaturama od 850 °C do 1000 °C tokom 1h, a vrlo često vršena je višestepena kalcinacija [46-48]. Prahovi pripremljeni reakcijom u čvrstom stanju imaju niz nedostataka uglavnom izazvanih reakcijom na visokoj temperaturi. Prahovi sadrže čestice velikih prosečnih veličina (2-5 μm), nehomogenog sastava sa izvesnim procentom čvrsto aglomerisanih čestica koje su velike i neuniformne, široka je raspodela veličine čestica, a morfologija je neregularna i teško ju je kontrolisati. Ipak, sinterabilnost ovih prahova može se poboljšati smanjenjem veličine čestica i sužavanjem raspodele veličina čestica. Uprkos svim navedenim nedostacima, konvencionalna metoda sinteze ove vrste materijala je ekonomična i u širokoj je upotrebi za proizvodnju velike količine prahova.

### 1.3.2. Mehanohemijaska sinteza

Proces mehaničke aktivacije za pripremu oksida i jedinjenja čije su čestice reda veličine  $10^{-9}$  m prvi je upotrebio Benjamin i Gilman [49]. Tokom mehaničke aktivacije, bez ikakvog uvođenja dodatne energije u sistem, može se odvijati hemijska reakcija između početnih oksida. Mehanički dobijeni prahovi imaju bolju sinterabilnost u odnosu na prahove dobijene konvencionalnim postupkom sinteze i velikog broja hemijskih postupaka. Mehanička aktivacija se pokazala kao vrlo dobar metod za dobijanje nanoprahova koji su od velikog interesa za minijaturizaciju i integraciju električnih komponenata.



Mehanohemijski postupak je vrlo često upotrebljivan postupak za sintezu oksidnih i neoksidnih prahova, iako je ranije prvenstveno bio korišćen za dobijanje intermetalnih jedinjenja i legura. Ova metoda koristi energiju koja se unosi u sistem tokom mlevenja u visoko-energetskom mlinu. Zahvaljujući smanjenju veličine čestica i povećanju kontakata između čestica koje reaguju, reakcija u čvrstoj fazi se može tokom mlevenja odvijati na nižim temperaturama i bez difuzije kroz granični sloj proizvoda.

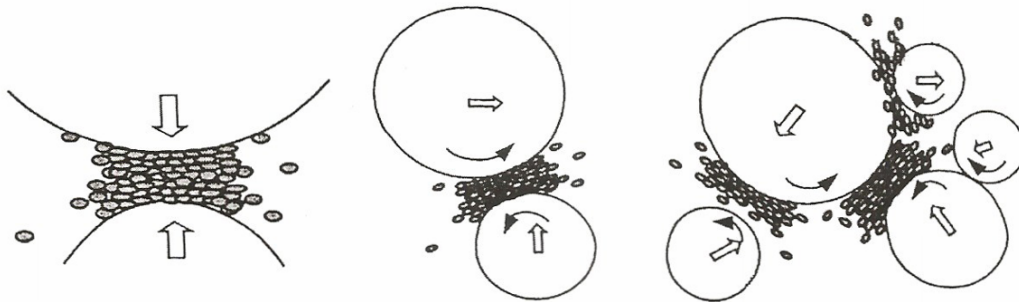
Promene materijala koje se postižu mehaničkom aktivacijom mogu se svesti na sledeće [50]:

- povećanje specifične površine i površinske reaktivnosti materijala,
- prelaz kristalnih tela u amorfno,
- strukturne transformacije u jediničnoj kristalnoj ćeliji,
- moguće odigravanje hemijskih reakcija, zahvaljujući fizičkim promenama koje se odigravaju u toku procesa.

Mlevenje materijala ostvaruje se postepenim drobljenjem čestica materijala u mlinovima. Prema veličini dobijenih čestica posle mlevenja, razlikuje se grubo (0,1 – 1,0 mm), srednje (0,01 – 0,1 mm) i fino (< 0,01 mm) mlevenje. Proces dobijanja još finijih (ultradisperznih) prahova zove se dispergovanje [51].

Mehanička aktivacija čvrstog tela u mlinovima nije samo način dobijanja disperznog materijala, već i mogućnost za generisanje strukturnih defekata različitog tipa i stvaranje novih oblika strukture. Mehanička aktivacija čvrstih materijala predstavlja jednu od metoda fizičke simulacije hemijskih procesa. Ako zagrevanje materijala dovodi do pobuđivanja svih čvorova kristalne rešetke, pomoću mehaničke aktivacije može se prevesti u pobuđeno stanje samo deo njih. U toku mehaničke aktivacije materijala dolazi do sudara kugli i materijala i do impulsnog podizanja temperature na mestima kontakta tela koja se taru. Takvi sudari mogu biti plastični i eleastični. Pri elastičnim sudarima, deformacija je u potpunosti povratna - struktura je pre i posle sudara ista, a takođe i unutrašnja energija materijala. Za razliku od njih, neelastični sudari se odlikuju time što se u deformisanom stanju energija sudara delimično transformiše u skrivenu energiju deformacije. Ponašanje deformisanog tela, koje trpi mehaničko naprezanje, karakteriše se procesima nastajanje i evolucije disipativnih struktura koje obezbeđuju optimalni režim disipacije energije. Na sl. 1.16.

prikazani su različiti tipovi i vrste sudara do kojih dolazi u visokoenergetskim planetarnim mlinovima [52].



**Slika 1.16.** Shematski prikaz različitih vrsta sudara koji se javljaju tokom mlevenja u planetarnim mlinovima: a) čeonu sudar, b) indirektni sudar, c) sudar više kugli [52]

Proučavajući proces mlevenja sa gledišta utroška energije za nepovratnu plastičnu deformaciju prilikom mlevenja utvrđena je sledeća zavisnost [53]:

$$\eta \cdot \Delta E = \frac{e \cdot C}{a} \ln \frac{S}{S_0} + \left[ \frac{e \cdot C}{a} + (\beta \cdot L + \delta) \cdot S_\infty \right] \cdot \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (1.15)$$

gde je  $\Delta E$  - energija utrošena za mlevenje,  $\eta$  - koeficijent korisnog dejstva,  $S$  - specifična površina praha,  $S_0$  i  $S_\infty$  - početna i maksimalno dostignuta specifična površina praha,  $C$  - koeficijent oblika čestica,  $e$  - gustina graničnih elastičnih deformacija,  $L$  - debljina deformisanog sloja,  $a$  - konstanta,  $\beta$  - prosečna gustina energije plastičnih deformacija i  $\delta$  - površinski napon.

Kako je u jednačini (1.13) vrednost prvog člana mnogo manja od drugog člana, to se on može zanemariti, pa se dobija:

$$K_1 \cdot \Delta E = \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (1.16)$$

gde je:

$$K_1 = \frac{\eta}{\frac{e \cdot C}{a} + (\beta \cdot L + \delta) \cdot S} \quad (1.17)$$

U uslovima konstantnog režima dispergovanja, važi:

$$\Delta E = \frac{N}{V} \cdot t = k_2 \cdot t \quad (1.18)$$

gde je  $N$  – snaga uređaja,  $V$  – zapremina materijala koji se melje i  $t$  – vreme mlevenja.

Kombinacijom jednačina (1.16) i (1.18) dobija se da kinetika dispergovanja definiše jednačina:

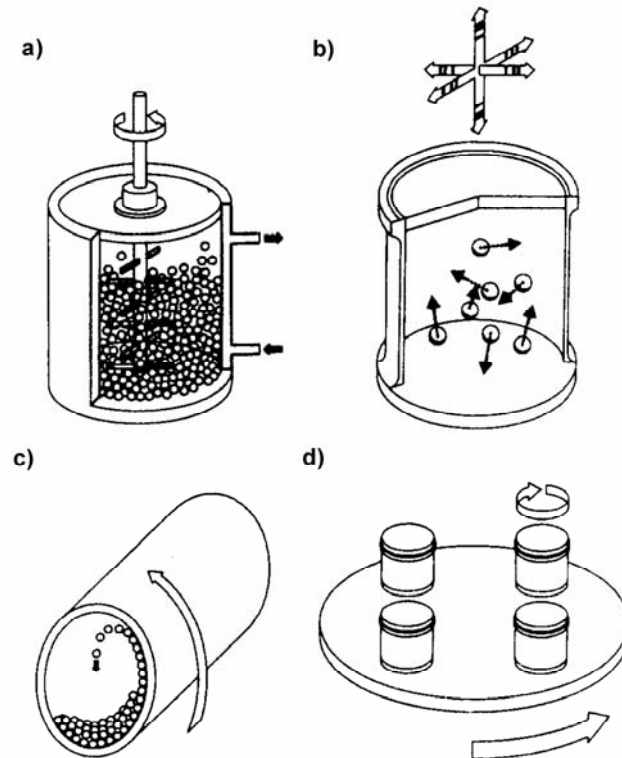
$$k \cdot t = \ln \frac{S_{\infty} - S_0}{S_{\infty} - S} \quad (1.19)$$

gde je  $k = K_1 \cdot k_2$ . Jednačina (1.19) može se pisati u sledećem obliku i kao takva adekvatno opisuje kinetiku mlevenja:

$$S = S_{\infty} - (S_{\infty} - S_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1.20)$$

Postoji više različitih tipova visokoenergetskih mlinova, kao što su: atritori (atricioni mlinovi), vibracini mlinovi, horizontalni kuglični mlinovi i planetarni mlinovi (sl. 1.17). Kod *atricionih mlinova* kuglice i praškasti materijal su smešteni u nepokretnoj vertikalnoj posudi i mešaju se vertikalnom osovinom sa nekoliko horizontalnih nastavaka. Obrtanje osovine prouzrokuje raznovrsno, složeno kretanje kuglica i praha. U *vibracionom mlinu* kuglice i prah smešteni su u posudi koja osciluje u sva tri ortogonalna pravca. Kretanje kuglica i praha zavisi od mnogo faktora, kao što je frekvencija, amplituda, zakrivljenost i veličina posude, putanja kretanja posude itd. Kod ovih vrsta mlinova umesto kuglica mogu se koristiti diskovi i prstenovi. U *horizontalnom kugličnom mlinu*, koji bi se mogao nazvati i kotrljajući kuglični mlin, brzina rotacije posude treba da bude manja od kritične brzine koja 'slepljuje' kuglice o zid posude. Zbog jednostavne konstrukcije ovaj mlin je u širokoj upotrebi – od laboratorija gde se koriste mali mlinovi prečnika 10 - 40 cm, do procesiranja velikih količina praha u mlinovima prečnika 1 - 2 m. Kod *planetarnog mlina* posude sa kuglicama i prahom postavljene su na noseći disk koji rotira, dok se posude istovremeno okreću oko svoje ose. U zavisnosti od odnosa centrifugalnih sila, kuglice se u određenom trenutku „odlepljuju“ od zida posude i velikom brzinom udaraju u suprotnu stranu. Intenzitet mlevenja se može kontinualno menjati promenom broja obrtaja nosećeg diska. U tipičnom komercijalnom planetarnom mlinu Fritch Pulverisette 5 (koji je korišćen prilikom sinteze prahova u ovoj doktorskoj disertaciji) maksimalne rotacione brzine nosećeg diska su reda veličine nekoliko stotina obrtaja u minuti (~400 rpm), tipična brzina kugli je nekoliko m/s (2,5 – 4 m/s), dok je ugaona brzina posude data relacijom  $\omega_p = -1,25 \omega_n$ , gde je  $\omega_n$  – ugaona brzina posude, odnosno nosećeg diska,  $s^{-1}$

[51, 54]. Prednost u korišćenju visoko energetskog planetarnog mlina daju upravo velike brzine obrtanja nosećeg diska i snažni sudari kuglica o zidove posuda, kao i trenje između njih. Kugle i posude mogu biti načinjene od različitih materijala, a najčešće su to čelik, volfram-karbid, cirkonijum-oksidi itd.



**Slika 1.17** Šematski prikaz najčešće korišćenih mlinova za mehanohemijski tretman: a) atricioni mlin, b) vibracioni mlin, c) horizontalni kuglični mlin, d) planetarni mlin [54]

Mehanohemijska sinteza je zbog svoje jednostavnosti, dužine trajanja i mogućnosti brzog dobijanja velike količine praha veoma korisna metoda za industrijsku primenu. Brojni rezultati istraživanja pokazuju da mehanohemijski tretman može da služi i kao prekursorska tehnika termičkim reakcijama u čvrstom stanju. Naknadni termički tretman koristi se za (i) kompletiranje reakcije koja je započeta tokom mehanohemijskog tretmana, (ii) prevođenje neuređene u dobro iskristalisanu fazu i (iii) odigravanje reakcije na temperaturama koje su niže od onih koje bi se morale primeniti da nije primenjen mehanohemijski tretman, jer struktura dostignuta mehanohemijskim tretmanom utiče na termičko ponašanje prahova kao i na kinetičke parametre reakcije.

### 1.3.3. Hemijske metode za sinteze

Postupak sinteze  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  iz polimernih prekursora, Pekini (Pechini) postupak, izveli su Murugan i koautori [55]. Korišćeni početni materijali su: titan (IV)-hlorid, bizmut (III)- nitrat, barijum-hlorid i limunska kiselina. Postupak podrazumeva stvaranje metalnog kompleksa pomoću polifunkcionalne karboksilne kiseline, kao što je limunska ili tartaratna kiselina sa jednom hidroksilnom grupom. Zagrevanjem ove smeše, rastvarač (voda) isparava dovodeći do povećanja viskoznosti. Potpunim uklanjanjem vode (zagrevanjem u vodenom kupatilu na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), smeša postaje polimerni gel, a njegovi sastavni delovi su pomešani na atomskom nivou. Zatim, gel se razlaže na temperaturama  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ , ispunjavajući posudu u kojoj se nalazi, dajući penasti prekursor koji se kalciniše višestepenim termičkim tretmanom. Čista faza BBT praha se dobija nakon kalcinacije na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a prosečna veličina čestitca tako dobijenog praha je  $70\text{ nm}$ . Ovaj metod se pre može nazvati tehnikom samosagorevanja (eng. autocombustion method), jer se u postupku sinteze ne koristi etilen glikol u cilju polimerizacije (produžavanja organskih lanaca), tako da je opisan postupak ustvari modifikacija Pekini metode za dobijanje praha barijum bizmut-titanata.

Xie i Pan [56] uspešno su sintetizovali prah  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sol-gel postupkom. Kao polazne supstance korišćeni su barijum-acetat, bizmut-nitrat i tetrabutyl-titanat. Glacijalna sirćetna kiselina i etanol su izabrani kao rastvarači, etanolamin ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) kao kompleksni reagens i acetilaceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ) kao reagens za stabilizaciju tetrabutyl-titanata. Dobijeni „prekursor“ je kalcinisan na  $750\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 1h nakon čega je dobijen prah BBT, prosečne veličine čestica od  $160\text{ nm}$ .

Takođe,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  se uspešno može sintetisati oksalatnim postupkom [57, 58]. Kao prekursori korišćeni su barijum-nitrat ( $\text{BaNO}_3$ ), bizmut-nitrat pentahidrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) i oksalana kiselina ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Prednost ove metode se ogleda u velikoj ekonomičnosti zbog korišćenja vodenih rastvora, i pripreme prekursora na sobnoj temperaturi. Takođe, ovom metodom se može omogućiti dobra homogenost i dobra kontrola sastava, a zbog disperzije sastavnih komponenata u tečnom prekursoru moguće je sintetizovati prah submikronskih čestica.

## 1.4. Proces dobijanja i primena keramike $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Polikristalna keramika se dobija iz veoma čistog praha klasičnom tehnologijom koja obuhvata oblikovanje i sinterovanje. Oblikovanje je faza dobijanja keramičkih materijala u kojoj se masi čestica praha daje željeni oblik. Kao naziv za oblikovanu čestičnu masu se koristi engleski naziv „green body“. Prilikom oblikovanja keramičkih tela prethodno sintetisan prah može se oblikovati direktno ili uz dodatak komponenata koje olakšavaju sam proces oblikovanja. Tokom presovanja primena pritiska dovodi do razbijanja mekših aglomerata i preuređenja čestične strukture, pri čemu se putem translatornog i rotacionog kretanja čestica vrši njegova preraspodela i preuređenje u jednu novu, mnogo gušće pakovanu strukturu. U keramičkom procesiranju sinterovanje je veoma važan korak i može da bude odlučujuć za mikrostrukturu i svojstva dobijenog materijala.

### 1.4.1. Proces sinterovanja

Sinterovanje predstavlja toplotnu obradu kompakta fino disperznih čestica tokom koga se odvija niz fizičkih promena od kojih su najvažniji: promena oblika i veličine pora i procesi rekristalizacije i rast zrna [59]. Pokretačka snaga sinterovanja je višak slobodne energije praškastog materijala, tj. njeno smanjivanje. Suština ovog procesa je izlaganje keramičkih tela dejstvu visoke temperature, na kojoj se usled odvijanja raznovrsnih procesa postiže željena mikrostruktura, koja određuje svojstva materijala. U praktičnom radu veoma bitan uticaj na sinterovanje imaju tehnološki faktori, kao što su: veličina i oblik čestica polaznih prahova, čistoća polaznih prahova, gustina ispreska a samim tim i pritisak presovanja, temperatura sinterovanja, toplotni režim sinterovanja, hemijska priroda gasne sredine u kojoj se izvodi sinterovanje i dr.

Proces sinterovanja oblikovanog tela (koji obično imaju gustinu 35 do 65 % teorijske gustine) do guste keramike je šematski prikazan na sl. 1.18.

a) U prvoj fazi sinterovanja (*početna faza sinterovanja*) dolazi do preuređenja strukture oblikovanog tela (translatornim i rotacionim pomerajima čestica) i početka stvaranja vratova između čestica, ali veoma malog povećanja gustine. Ta faza se može okarakterisati kao faza početnog rasta vratova između čestica, tako da se individualne

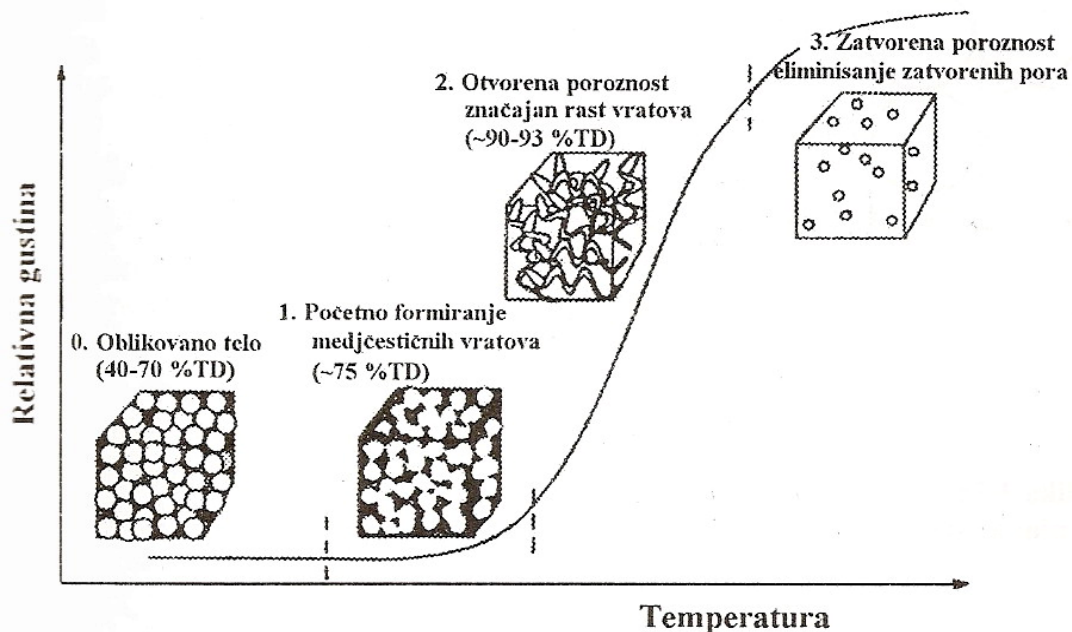
čestice praha lako mogu razlikovati. Ova faza sinterovanja se završava kada se dostigne oko 60-75% teorijske gustine.

b) Drugu fazu sinterovanja (*intermedijarna faza sinterovanja*) karakteriše intenzivan rast vratova između čestica, pri čemu čestice gube svoj početni oblik, a međučestični prostor se znatno deformiše, usled čega nastaju međusobno povezani kanali pora, otvorenih prema spoljašnjoj površini. Skupljanje tih tzv. otvorenih pora je veoma intenzivno, što je razlog najvećeg povećanja gustine, tj. najintenzivnije denzifikacije, baš u ovoj fazi procesa.

c) U toku krajnjeg stadijuma sinterovanja dolazi do rasta zrna, što dovodi do ukрупnjavanja mikrostrukture. Kada otvorene pore usled skupljanja postaju suviše uske da bi bile stabilne, one se transformišu u zatvorene pore, a sinterovanje ulazi u *finalnu fazu sinterovanja*. Prelaz od otvorene ka zatvorenoj poroznosti se dešava pri gustinama oko 90-93% teorijske gustine, zavisno od diedarskog ugla  $\theta$ , definisanog izrazom:

$$\gamma_b = 2\gamma_{sg} \cos\theta \quad (1.21)$$

gde su  $\gamma_{sg}$  i  $\gamma_b$  površinska energija i energija granice zrna. Finalnu fazu sinterovanja karakteriše eliminacija zatvorenih pora i približavanje teorijskoj gustini [60].

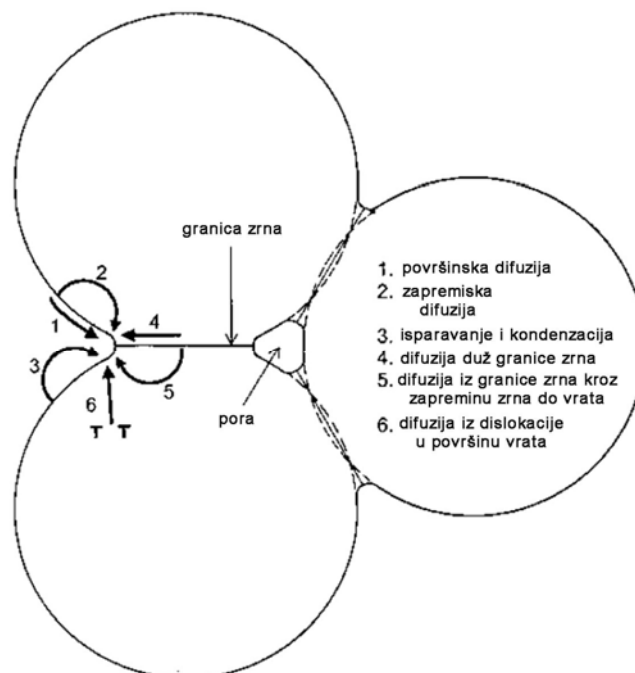


**Slika 1.18.** Šematski prikaz promene relativne gustine i strukture keramičkog tela sa temperaturom sinterovanja [60]

Prema oblasti kristala ili polikristalnog sistema najznačajniji mehanizmi prenosa mase koji su uključeni u proces sinterovanja su površinska difuzija, isparavanje i kondenzacija, zapreminska difuzija, difuzija kroz granicu zrna i plastična deformacija (sl. 1.19). Različite vrste difuzije materije u čvrstom stanju omogućavaju transport materije zahvaljujući razlici koncentracije na konveksnoj i konkavnoj površini (između čestica koje se sinteruju obrazuje se vrat, koji ima konkavnu površinu, dok čestice koje sinteruju imaju konveksnu površinu).

**Površinska difuzija** je najuniverzalniji mehanizam koji se javlja u toku sinterovanja kristalnih materijala. Transport mase se vrši usled difuzije atoma po površini čestica od konveksnih površina ka konkavnim. Površinska difuzija ne doprinosi skupljanju proizvoda tj. povećanju gustine trodimenzionalnog kompakta, već samo povećanju stepena ostvarenog kontakta čestica. Uočeno je da je ovaj mehanizam dominantan na nižim temperaturama i za manje veličine čestica.

**Zapreminska difuzija** predstavlja transport mase difuzionim tokom atoma sa površina čestica ka površini vrata ili *sa granice zrna kroz zapreminu zrna do vrata*. U najvećem broju slučajeva sinterovanja kontrolisanog mehanizmom zapreminske difuzije, na brzinu difuzije utiče koncentracija vakancija. Kao rezultat toga, u slučaju dopiranih materijala vakancije će biti zavisne od koncentracije dopanta, tako da će dopant uticati na koeficijent difuzije, a samim tim i na transport mase.



Slika 1.19 Mehanizmi sinterovanja [61]



U toku sinterovanja mehanizmom *isparavanje-kondenzacija* prenos mase se ostvaruje usled razlike napona pare čvrste faze u različitim delovima sistema. Zahvaljujući većem naponu pare čvrste faze na konveksnoj površini, a smanjenom naponu pare na konkavnoj površini, materija isparava sa konveksne površine, prenosi se kroz gasnu fazu i kondenzuje na konkavnoj površini vrata, usled čega se povećava kontakt između čestica. Međutim, pri tome se rastojanje centara čestica ne menja, tako da mehanizam isparavanje-kondenzacija ne doprinosi skupljanju sistema. To znači da se pri tome menja samo oblik, ali ne i veličina pora.

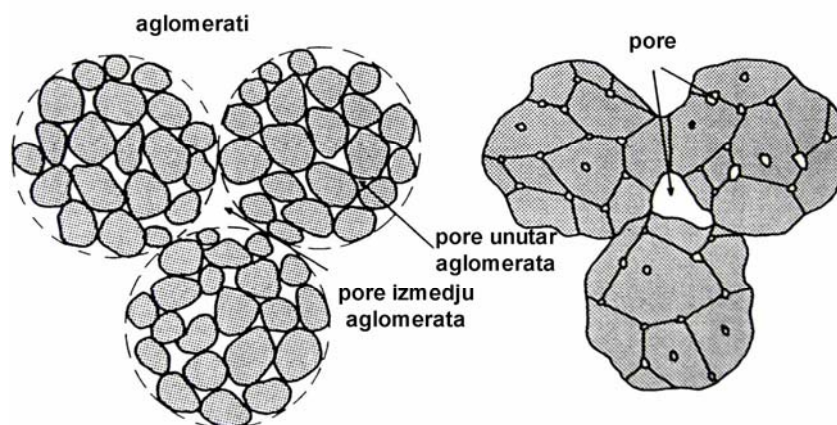
*Difuzija po granici zrna* je mehanizam u kome se transport mase vrši sa granične oblasti između čestica ka površini vrata, difuzijom duž same granice. Doprinos difuzije po granici zrna ukupnom difuzionom transportu mase nije veliki, jer je prostiranje granice zrna ograničeno. Oblast granice zrna ne prelazi vrednost od tri prečnika atoma (jona) koji izgrađuju datu strukturu. Međutim, u oblasti nanomaterijala granica zrna ima veliki značaj, jer su u takvim sistemima zrna u strukturi veoma mala (reda veličine nekoliko nanometara). Na taj način, granica zrna ima veliki zapreminski udeo u ovakvim materijalima, pa su svojstva nanomaterijala određena kako prirodom kristalne faze tako i prirodom granice zrna. Difuzija materije iz granice zrna u površinu vrata obezbeđuje približavanje čestica, što proizvodi makroskopski efekat skupljanja proizvoda koji se sinteruje. Ovo dovodi istovremeno do promene oblika i veličine pora, odnosno do smanjenja poroznosti.

Ukoliko u materijalu koji sinteruje postoje dislokacije, doći će do *difuzije materije iz dislokacije u površinu vrata*, odnosno šupljina iz vrata u dislokaciju. Ovaj mehanizam takođe doprinosi skupljanju proizvoda, jer se materija iz zapremine čestice premešta u vrat, ali je doprinos ovog mehanizma ukupnom skupljanju mali, zbog toga što u keramičkim materijalima nema u značajnoj meri dislokacija.

Glavni problem koji treba razumeti u teoriji i praksi sinterovanja, je način uklanjanja pora tokom termičke obrade. Mnogi eksperimentalni rezultati su pokazali da se sporo zgušnjavaju keramička tela koja sadrže velike pore i da se pri sinterovanju (bez primene pritiska) manje pore eliminišu na nižim temperaturama nego veće. Dakle, temperatura sinterovanja keramičkog tela određena je najvećim porama prisutnim u tom materijalu. Odnosno, do potpunog eliminisanja pora će doći tek kada temperatura sinterovanja bude dovoljno visoka da obezbedi porast veličine zrna do tog nivoa, da rastuća vrednost

kritične veličine pore dostigne veličinu tih najvećih pora u materijalu. To znači da kada se obezbede uslovi da su veličine svih pora u kompaktu manje od kritične veličine pora, može doći do potpunog zgušnjavanja keramičkog tela. Izneto razmatranje objašnjava i lošu sinterabilnost oblikovanog tela dobijenih iz aglomerisanih prahova [60].

Aglomerati su skup povezanih malih čestica praha tzv. grozdova koji pri sinterovanju ostavljaju velike pore (sl. 1.20). Pore između aglomerata rastu dok se pore unutar aglomerata skupljaju. Aglomeracija ili drugi postupci kojima nastaju dve različite veličine pora sprečavaju sinterovanje sve dok postoje te dve vrste pora u strukturi – veće pore između aglomerata i manje pore unutar aglomerata. Prirodan sled događaja jeste da velike pore rastu dok se male skupljaju. Kadaje polazna gustina oblikovanog tela velika interaglomeratne pore su smanjene i bilo koji štetni uticaj postojanja ove dve vrste pora je oslabljen [61, 62].



**Slika 1.20.** Šematski prikaz uticaja aglomeracije na proces sinterovanja

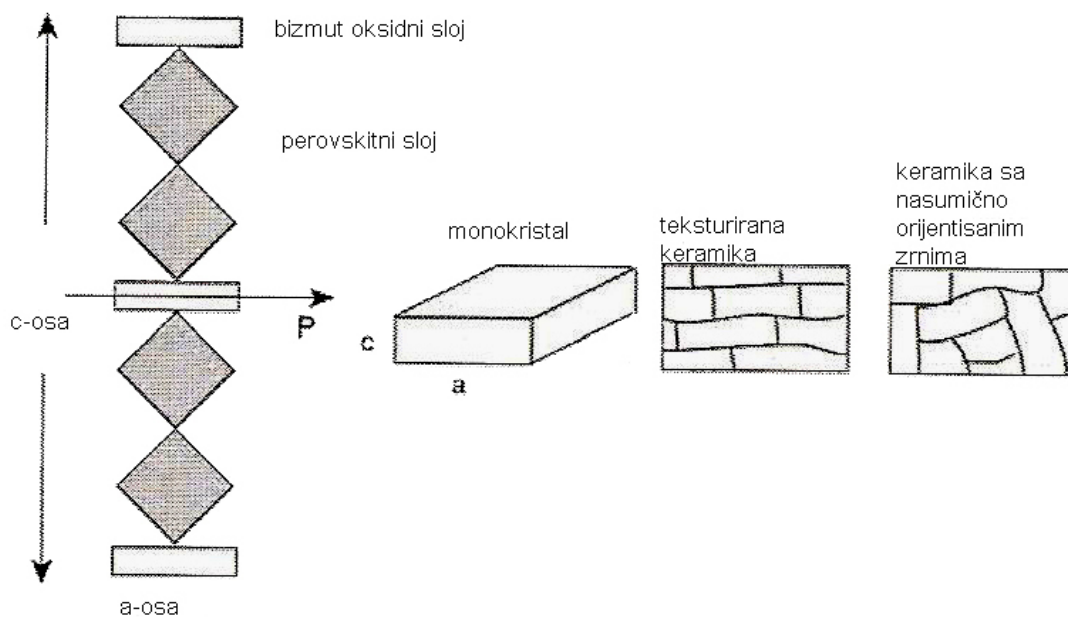
#### 1.4.2. Savremeni pristup procesiranja $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike

S obzirom da monokristali i zrna u keramici slojevitih jedinjenja imaju tendenciju da rastu u pločasti oblik, anizotropni rast i anizotropna električna svojstva su posledica njihove strukture. Na sl. 1.21 prikazana je Aurivilijusova struktura kao i šematski prikaz monokristala, teksturirane keramike i keramike sa nasumično orijentisanim pločastim zrnima.

Pomenutim konvencionalnim postupcima sinteze dobija se BBT keramika sa nasumično orijentisanim pločastim zrnima. Ima nekoliko prednosti ove vrste keramike. Prvo, piezoelektrična svojstva su izotropna u bilo kom polarizacionom pravcu, drugo,

manje koštanje pri proizvodnji ove keramike jer nisu potrebne sofisticirane metode proizvodnje i treće, ne postoje ograničenja u pogledu oblika samog uzorka [8].

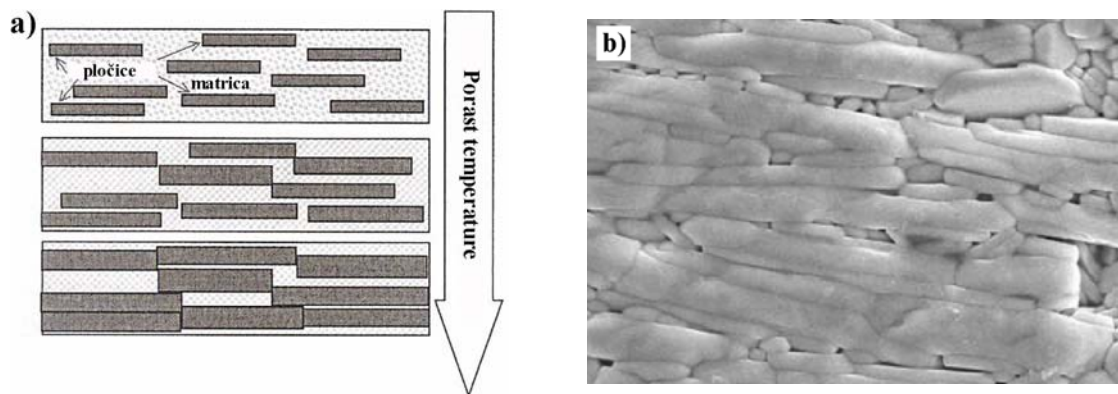
S druge strane, nekoliko procesnih tehnika se može koristiti za dobijanje teksturirane keramike sa velikim stepenom orijentacije zrna. Tekstura (eng. texture) u polikristalnim materijalima se odnosi na zajedničku orijentaciju kristalografskih ravni ili individualnih zrna. Takvi materijali pokazuju značajnu anizotropiju električne provodnosti duž c ose i u a-b ravni. Uobičajene metode za dobijanje teksurirane keramike su metode koje koriste pritisak tokom sinterovanja, tzv. *toplo presovanje* (eng. hot pressing) i dobijanje keramike sa poravnatim zrnima *metodom livenja* (eng. tape casting). Jedna od novijih metoda dobijanja teksturirane keramike je *primena magnetnog polja*, pod čijim se dejstvom usmeravaju čestice praha, a zatim podvrgavaju sinterovanju [63].



**Slika 1.21.** Aurivilijusova struktura i šematski prikaz monokristala, teksturirane keramike, i keramike sa nasumično orijentisanim pločastim zrnima

Tokom postupka livenja, izlivenne trake se seku u komade određenih dimenzija koji se slažu u slojeve pa tako dobijeni kompakt presuje uniaksijalno. Tokom početnog stadijuma sinterovanja dolazi do preuređenja pločastih čestica barijum bizmut-titanatnog praha, pri čemu se formiraju grupe (kolonije) u kojima se čestice nalaze u kontaktu licem-u-lice [64].

Kimura i saradnici [65] su koristili nešto noviju metodu dobijanja teksturirane BBT keramike, a koja se zasniva na rastu zrna na osnovu prototipnog oblika (eng. templated grain growth, TGG). Princip ove metoda je korišćenje smeše praha koji se sastoji od matričnih čestica približno sfernog oblika (80 zapr%) i pločastih čestica koje predstavljaju šablon (20 zapr%) a koji služi za nukleaciju i epitaksijalni rast matričnih čestica (sl 1.22a). Ova smeša prahova je dispergovana u smeši toluena i etanola, dodato je vezivo i plastifikator, a zatim je suspenzija izlivena u trake radi formiranja listića u kojima su pločaste čestice složene sa njihovim pločastim stranama jedna na drugu i to paralelno sa površinom listića. Kada se tako dobijeni kompakt sinteruje i zgusne, dobija se keramika u kojoj su kristali složeni tako da su usmereni u jednom pravcu. Mikrostruktura takve keramike je prikazana na sl. 1.22b.



**Slika 1.22.** a) Šematski prikaz TGG procesa, b) Mikrostruktura BBT keramike dobijene TGG metodom [52]

Swartz i koautori [66] su pokazali da je u teksturiranoj bizmut-titanatnoj keramici sa 98 % orijentisanim zrnima provodnost u *ab*-ravni za jedan red veličine veća nego u pravcu *c* ose (u temperaturnom opsegu 500 – 700 °C). Ova anizotropnost u provodnosti je za nijansu manje prisutna u monokristalu [67]. Nepoželjna osobina teksturirane keramike je što polarizacija i električna provodnost dostižu maksimalnu vrednost u istom, *ab* pravcu.

Kod toplo presovane keramike, kod koje dolazi do preferencijalnog rasta zrna duž ose presovanja, dielektrična permitivnost pokazuje anizotropna svojstva i zavisi od pravca presovanja. Izmerene vrednosti dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi, paralelno i normalno na pravac presovanja su  $\epsilon(\parallel) = 200$ ,  $\epsilon(\perp) = 110$  [68].

Dielektričnim svojstvima monokristala  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  nije posvećeno puno pažnje. Irie [67, 69] i koautori su ispitali zavisnost relativne dielektrične permitivnosti monokristala na  $f = 1$  MHz i temperaturskom intervalu od  $25$  °C do  $800$  °C. Vrednosti dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi za različite kristalografske pravce, a(b)-osu i c-osu su:  $\epsilon_{a,b} = 8000$  i  $\epsilon_c = 150$ , što ukazuje na izrazitu anizotropiju električnih svojstava zbog  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloja koji se ponaša kao paraelektrik u Aurivilijusovom tipu strukture. Pokazalo se da je dobijanje monokristala ovih materijala veoma složeno. Zbog toga se češće pristupa razvoju metode za dobijanje i ispitivanje polikristalne keramike ovih slojevitih jedinjenja na bazi bizmuta.

### **1.4.3. Primena $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$**

Razvoj savremene elektronike ne može se zamisliti bez novih keramičkih materijala. Pri tome, prednost oksidnih elektrokeramičkih materijala posebno dolaze do izražaja kod elektronskih uređaja kod kojih se zahteva minijaturizacija. Varistori, PTC-otpornici, dielektrični rezonatori, mikrotalasni filteri, feritna jezgra, kondenzatori, piezoelektrici, piroelektrici i elektrooptički uređaji i integrisani feroelektrici samo su neki od komponenata i uređaja baziranih na oksidnim elektrokeramičkim materijalima (sl. 1.23).

Bizmutni strukturno-slojeviti feroelektrici poslednjih godina privlače veliku pažnju zbog primene u proizvodnji feroelektričnih trajnih memorija (ferroelectric non-volatile memories-FeRAM) sa dugim trajanjem polarizacionog zamora, zatim kao piezoelektrični pobuđivači koji u svojoj strukturi ne sadrže olovo, optoelektrični uređaji i piroelektrični senzori [70]. Mogućnost primene u ovim uređajima imaju zahvaljujući relativno visokoj Kiri temperaturi, malim dielektričnim gubicima i velikoj anizotropnosti.

Relaksorski feroelektrici su elektromaterijali od velike tehnološke važnosti zbog njihovih izvanrednih dielektričnih, elektroelastičnih i elektrooptičkih osobina koje su direktna posledica kompleksne nano-strukture. Relaksori nalaze primenu kao kondenzatori, aktuatori i pretvarači za npr. primenu u medicini. Ipak, najveću i najširu primenu našli su memorije koje ne gube podatke (eng. nonvolatile random-access memory (NVRAM)). Trenutno su na tržištu dominantne poluprovodničke memorije, a

to su dinamičke (eng. dynamic random-access memory (DRAM)) i statičke memorije nasumičnog pristupa (static random access memory (SRAM)). One su brze ali gube podatke, što znači da se sa padom napona gube informacije. Današnje baterije sadrže veoma skupe komplementarne metal-oksodne poluprovodnike za skladištenje podataka i električno izbrisive memorije (read-only) [35]. Međutim, nedostatak feroelektričnih memorija nasumičnog pristupa (ferroelectric random-access memory FRAMs), tj. memorija kod kojih je moguće pristupiti računarskim podacima po bilo kom redosledu, je taj što dolazi do zamora i efekta starenja, odnosno smanjenja polarizacije i sposobnosti da zadrže polarizaciju, a na taj način i informacije tokom dužeg vremenskog perioda. Današnje FERAMs su napravljene od olovo cirkonijum-titanata (PZT), stroncijum bizmut-tantalata (SBT) i bizmut-titanata (BiT) [71]. Oni mogu da izdrže  $10^{12}$  polarizacionih ciklusa, ali da bi FeRAM u potpunosti zamenile poluprovodničke memorije potreban zahtev za zamor materijala je  $10^{15}$  polarizacionih ciklusa. U cilju prevazilaženja takvih ograničenja potrebo je korišćenje boljih materijala za buduće uređaje, što zahteva i bolje razumevanje relaksorskih svojstava nanomaterijala [8, 72].



**Slika 1.23.** Raznolika primena feroelektrične keramike

Nedostatak barijum bizmut-titanata za visoko-temperaturnu piezoelektričnu primenu jeste upravo njegova relativno visoka provodnost p-tipa i to u ab-pravcu kristala, zbog čega se BBT keramika teško polariše. Kao što je već pomenuto, na smanjenje provodnosti može se uticati preko mikrostrukture i dopanata. Postizanje velike otpornosti je važno za piezoelektrična svojstva iz dva razloga: postizanje dovoljno velikog (jakog) polja radi polarizacije materijala i održavanje efikasnosti na visokim temperaturama. Takođe, polarisanje keramike može biti olakšano u teksturiranoj keramici jer su ose kristala već poravnate u jednom pravcu.

Najviše ispitivani relaksorski feroelektrici do sada su jedinjenja olova (PMN, PZT i druga), a njihov najveći nedostatak je relativno niska Kiri temperatura koja ograničava njihovu primenu. S druge strane, poslednjih godina velika je potreba da se jedinjenja na bazi olova zamene s obzirom na njihovu toksičnost. Kao ozbiljan kandidat pokazala su se jedinjenja na bazi bizmuta upravo zbog relativno visoke temperature fazne transformacije, kao i njihove netoksičnosti. Zato su postala primenjiva u medicinske i kozmetičke svrhe.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ove doktorske disertacije je dobijanje finih kristalnih nanometarskih čestica Aurivilijusove strukture, od kojih bi se u procesima oblikovanja i sinterovanja dobila gusta titanatna keramika odgovarajućih svojstava. U okviru eksperimentalnih istraživanja ispitivan je uticaj parametara sinteze, odnosno uticaj mehaničke aktivacije na svojstva krajnjeg materijala. Takođe je praćen uticaj vrste i koncentracije dopanata na struktura, mikrostruktura i električna svojstva BBT keramike.

U eksperimentalnom delu rada sintetisane su tri serije uzoraka:

- čist  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  pripremljen konvencionalnim postupkom sinteze reakcijom u čvrstom stanju, (dalje u tekstu označen kao BBT-SS)
- čist  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  pripremljen metodom reakcije u čvrstom stanju prethodno potpomognutom mehaničkom aktivacijom, (dalje u tekstu označen kao BBT-MA)
- $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sa dodatkom lantana, odnosno niobijuma kao dopanta u različitim količinama  $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $x = 0; 0,05; 0,15$  i  $0,30$ ) i  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-(5/4)x}\text{Nb}_x\text{O}_{15}$  ( $x = 0; 0,05; 0,15$  i  $0,30$ ). Ovi dopirani uzorci su pripremljeni istim konvencionalnim postupkom reakcije u čvrstom stanju kao i BBT-SS uzorak. Radi jednostavnosti, u tabeli 2.1 su date oznake uzoraka odgovarajućeg sastava.

**Tabela 2.1.** Oznake uzoraka BBT nedopiranih i dopiranih La, odnosno Nb

| Sastav   | Oznaka        |
|--|---------------|
| <b><math>\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}</math> – konvencionalni postupak sinteze u čvrstom stanju</b> | <b>BBT-SS</b> |
| <b><math>\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}</math> – mehanička aktivacija</b>                             | <b>BBT-MA</b> |
| <b><math>\text{BaBi}_{3,95}\text{La}_{0,05}\text{Ti}_4\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBLT5</b>  |
| <b><math>\text{BaBi}_{3,85}\text{La}_{0,15}\text{Ti}_4\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBLT15</b> |
| <b><math>\text{BaBi}_{3,70}\text{La}_{0,30}\text{Ti}_4\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBLT30</b> |
| <b><math>\text{BaBi}_4\text{Ti}_{3,94}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBNT5</b>  |
| <b><math>\text{BaBi}_4\text{Ti}_{3,81}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBNT15</b> |
| <b><math>\text{BaBi}_4\text{Ti}_{3,62}\text{Nb}_{0,30}\text{O}_{15}</math></b>                               | <b>BBNT30</b> |



## 2.1. Sinteza praha čistog i dopiranog barijum bizmut titanata

### 2.1.1. Sinteza BBT – SS praha i prahova dopiranih lantanom i niobijumom

Stehiometrijska količina oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  u formi anatasa i  $\text{BaO}$ , visoke čistoće (Alfa Aesar, p.a. 99.9%) homogenizovana je u izopropanolu u planetarnom mlinu („Fritsch“ Pulverisette 5, sl. 2.1) u trajanju od 24 h. Brzina rotacije diska sa posudama bila je  $\sim 80$  rpm. Smeša je tokom homogenizacije sadržala 20 g praha, 60 g kuglica od  $\text{ZrO}_2$  i 60 ml izopropanola. Homogenizovan rastvor je potom zagrevan na temperaturi od  $50^\circ\text{C}$  da bi izopropanol ispario. Nakon sušenja, prah je kalcinisan na različitim temperaturama,  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  i  $950^\circ\text{C}$  tokom 4 h u posudama od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  prekrivene pločicom od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Stupnjevita kalcinacija je vršena da bi se razvila kristalna struktura barijum bizmut-titanata i ispitala postojanost određenih kristalnih faza. U cilju dobijanja prahova barijum bizmut-titanata dopiranih lantanom i niobijumom, u početnu smešu oksida dodati su  $\text{La}_2\text{O}_3$  ili  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  visoke čistoće (Alfa Aesar, p.a. 99.9 %) u stehiometrijskom odnosu. Dalja sinteza vršena je na isti način kao pri pripremi čistog barijum bizmut-titanata.

### 2.1.2. Sinteza BBT – MA praha

Smeša oksida u stehiometrijskom odnosu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  u formi anatasa i  $\text{BaO}$  visoke čistoće (Alfa Aesar, p.a. 99.9 %) je mlevena u planetarnom mlinu („Fritsch“



Pulverisette 5) u trajanju od 0,5; 1, 3, 6 h. Korišćene su posude od  $\text{ZrO}_2$  zapremine 500 ml i kugle od  $\text{ZrO}_2$  prečnika 10 mm. Odnos mase praha i kugli je bio 1:20, a brzina rotacije diska sa posudama  $\sim 400$  rpm. Količina praha koja je pojedinačno aktivirana u posudi je 20 g. Cilj ovog postupka je bio da se dobije smeša fino disperznih čestica koje imaju sličnu veličinu i oblik i da se potom uporede svojstva ovako sintetizovanog BBT sa istim dobijenim konvencionalnim postupkom sinteze.

**Slika 2.1.** Mlin „Fritsch“ Pulverisette 5

## 2.2. Sinteza i karakterizacija barijum bizmut-titanatne keramike

### 2.2.1. Presovanje i sinterovanje

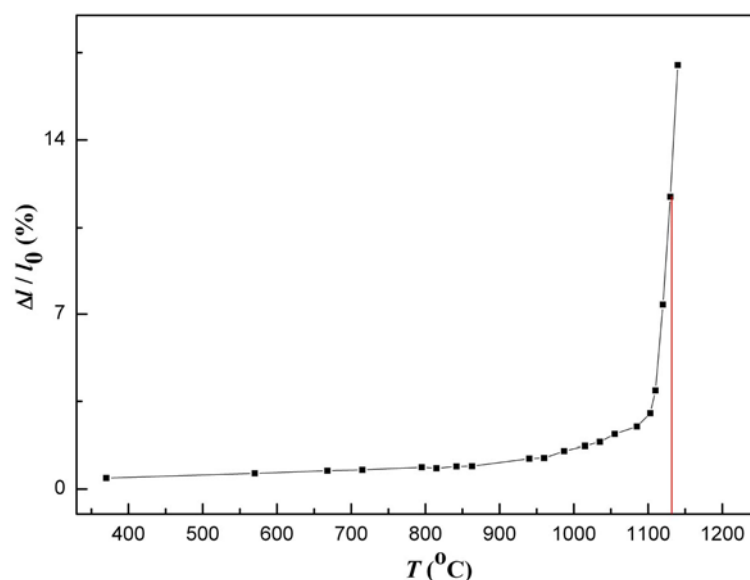
Dobijeni prahovi čistog i dopiranih barijum bizmut-titanata su kompaktirani pomoću specijalno konstruisanog alata u jedoosnoj presi. S obzirom da su se tablete raslojavale na visokim pritiscima, pritisak je postepeno snižavan sve dok se prah nije uspešno kompaktirao pod pritiskom od 45 MPa (0,5 t/cm<sup>2</sup>). Uzorci su bili prečnika 8 mm i visine oko 2 mm. Polazna gustina ispresaka bila je relativno mala, ali u saglasnosti sa vrednostima koje se očekuju za nanokristalne prahove, oko 50 % teorijske vrednosti. Presovani uzorci su dalje sinterovani izotermiski u cevnoj peći „Lenton Thermal Designes Typ 1600“. Vreme trajanja sinterovanja svih uzoraka je bilo 1 h, dok je brzina zagrevanja iznosila 5 °C/min, bez definisanog režima hlađenja.

Pokazano je da termički mikroskop (eng. heating stage microscope-HSM) veoma pogodan za proučavanje kinetike sinterovanja [73]. Takođe je pokazano da je moguće praćenje procesa zgušnjavanja bez naprezanja izazvanog spoljašnjim opterećenjem, tako da je smanjeno trenje usled sabijanja kao i ostali spoljašnji uticaji. Zato je ova metoda korišćena za određivanje temperature sinterovanja cilindričnog ispreska homogenizovane smeše oksida Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i BaO i iz eksperimentalnih podataka za  $h$  (skupljanje u aksijalnom pravcu) i  $d$  (skupljanje u radijalnom pravcu), snimanim u određenim vremenskim intervalima, izračunati su procenti skupljanja na osnovu formule:

$$\text{skupljanje}(\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (2.1.)$$

gde  $\Delta l = l_0 - l_1$  označava razliku između vrednosti visine ili prečnika u vremenu  $t_1$  i početne vrednosti visine ili prečnika u vremenu  $t_0$ . Na sl. 2.2. je prikazana kriva sinterovanja sa koje se jasno vidi da se sinterovanje sastoji iz dve faze. U prvoj fazi ne dolazi do znatnih promena gustine sve do temperature od oko 1000 °C. U drugoj fazi dolazi do intenzivnog skupljanja uzorka i postizanja krajnje gustine uzorka. Taj interval sinterovanja je veoma uzak, i to od 1110 °C – 1140 °C. Već na temperaturi od 1150 °C dolazi do formiranja tečne faze i uočeno je da se uzorak na toj temperaturi naglo topi [74]. Na osnovu ove metode utvrđena je temperatura sinterovanja ispreska

homogenizovane smeše oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{BaO}$  koja iznosi  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  dok je temperatura sinterovanja mehanički aktivirane smeše oksida nešto niža i iznosi  $1120\text{ }^\circ\text{C}$ , jer se pri sinterovanju na  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  uzorak deformiše tj. dolazi do početnog stadijuma topljenja. Izbor temperatura sinterovanja ispresaka dopiranih lantanom dati su u poglavlju 3.3.1.1. a za uzorke dopirane niobijumom i poglavlju 3.4.2.1.



**Slika 2.2.** Kriva sinterovanja cilindričnog ispreska homogenizovane smeše oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{BaO}$

Na sl. 2.3. je prikazan način pripreme tablete za proces sinterovanja. Na pločicu od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  prvo je posut prah od koga je načinjena tableta (da ne bi došlo do lepljenja tablete za podlogu), zatim je oko uzorka posuta mala količina bizmut-oksida da bi se atmosfera zasitila parama bizmuta. Zasićena atmosfera je korišćena zbog dobro poznate sklonosti materijala, koji u svom sastavu sadrže bizmut, da gube masu pri zagrevanju u vazdušnoj atmosferi (zbog niskog napona pare bizmuta) usled izdvajanja oksida. Sve reakcije na temperaturama iznad  $820\text{ }^\circ\text{C}$  (koja predstavlja temperaturu topljenja bizmut-oksida) se odvijaju u prisustvu tečne faze. Nakon ovakve pripreme, uzorak se prekrije posudom od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a smešom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i vode se oblaže spoj pločice i posude.



**Slika 2.3.** Priprema uzorka za sinterovanje

2.2.2. Metode karakterizacije keramike i prahova barijum bizmut-titanata

Karakterizacija dobijenih prahova vršena je korišćenjem sledećih metoda:

- Rendgensko-difrakciona analiza rađena je na difraktometru „Philips“ PW-1710 sa bakarnom anodom ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) i grafitnim monohromatorom. Srednja veličina kristalita izračunata je korišćenjem Šererove formule (Sherrer):

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

gde su  $K$  – Šererova konstanta (faktor oblika = 0,89),  $\lambda$  - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  - širina difrakcione linije nastala usled strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja),  $\theta$  - Bragov ugao.

- Određivanje specifične površine praha ( $S_p$ ) prahova određivana je BET metodom sa azotom kao adsorbatom na uređaju Quantachrome Instruments. Srednje veličine čestica ( $d_{\text{BET}}$ ) su izračunate iz dobijene vrednosti za specifičnu površinu pomoću jednačine:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{teorijska}} \cdot S_p} \quad (2.3)$$

gde je  $\rho_{\text{teorijska}}$  – teorijska vrednost gustine barijum bizmut-titanata ( $7,473 \text{ g/cm}^3$ ), 6 predstavlja faktor oblika za sferu (dok je ta vrednost jednaka 9,38 ako su čestice u obliku paralelopipeda).

- Određivanje raspodele veličine čestica je vršeno na uređaju tipa Malver Mastersizer S. Na osnovu dobijenih rezultata izračunat je faktor aglomeracije,  $F_{\text{ag}}$  korišćenjem sledeće formule:

$$F_{\text{ag}} = \frac{d_{V50}}{d_{\text{BET}}} \quad (2.4)$$

gde su  $d_{V50}$  – srednja veličina čestica merena po zapremini čestica,  $d_{\text{BET}}$  – veličina čestica dobijena proračunom iz specifične površine praha.

- Analiza morfologije praha rađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan VEGA TS 5130MM. Tanak sloj suspenzije praha i etanola (prethodno izložena

ultrazvučnom tretmanu u trajanju od 5 min.) nanet je na nosač a zatim neparavan zlatom u vakuumu radi postizanja dobre provodnosti uzorka.

*Karakterizacija dobijenih keramičkih uzoraka vršena je korišćenjem sledećih metoda:*

- *Gustine uzoraka* su izračunate merenjem mase i dimenzije uzorka korišćenjem relacije:  $\rho = 4m/d^2h\pi$ , gde je  $m$  – masa uzorka,  $d$  – srednji prečnik i  $h$  – visina uzorka. Vrednosti mase, prečnika i visine uzorka dobijene su merenjem na analitičkoj vagi odnosno komparatoru. Teorijska vrednost gustine barijum bizmut-titanata je  $7,473 \text{ g/cm}^3$ .

- *Rendgensko-difrakciona analiza* svih izotermiski sinterovanih uzoraka rađena je na difraktometru „Philips“ PW-1710 sa bakarnom anodom ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) i grafitnim monohromatorom. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova  $2\theta$  od  $10 - 70^\circ$ . Brzina kretanja goniometra bila je  $1/2^\circ/\text{min}$ .

- *Mikrostruktorna analiza*, tj. ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika sinterovanih uzoraka rađeno je na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan VEGA TS 5130MM. Pre merenja uzorci su polirani i očišćeni u etil alkohola u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 5 min. Nakon sušenja, površine uzoraka su neparavane zlatom u vakuumu da bi se obezbedila provodnost uzoraka.

- *Ispitivanje dielektričnih svojstava keramike barijum bizmut-titanata* vršeno je na LCR metru tipa 4284A. Uzorci su za ovo merenje pripremani poliranjem i nanošenjem platinske elektrode. Da bi se poboljšao kontakt između sloja elektrode i uzorka, uzorci su zagrevani na  $750^\circ\text{C}$  tokom 30 min. Merenje je vršeno u opsegu temperatura od  $27$  do  $727^\circ\text{C}$  i oblasti frekvencija od  $1,21 \text{ kHz}$  do  $1 \text{ MHz}$ . Sva merenja su vršena u atmosferi vazduha. Podaci dobijeni ovim merenjima su realni ( $\epsilon'$ ) i imaginarni ( $\epsilon''$ ) deo dielektrične permitivnosti u zavisnosti od temperature i frekvencije.

- *Impedansna spektroskopska analiza keramike barijum bizmut-titanata* – Utvrđeno je da se impedansna spektroskopija može uspešno koristiti kao veoma precizna, nedestruktivna tehnika za karakterizaciju masivnih materijala i drugih nespecifičnih faza, kao što su sekundarne faze u materijalu, poroznost, pukotine itd. [75]. U ovoj doktorskoj disertaciji rezultati ne potiču od direktnog merenja na

impedans spektrometru, već su vrednosti električne impedanse dobijene proračunom iz sledećih jednačina za realni deo:

$$Z' = \frac{\varepsilon''}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon_0 (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)} \quad (2.6.)$$

i imaginarni deo impedanse:

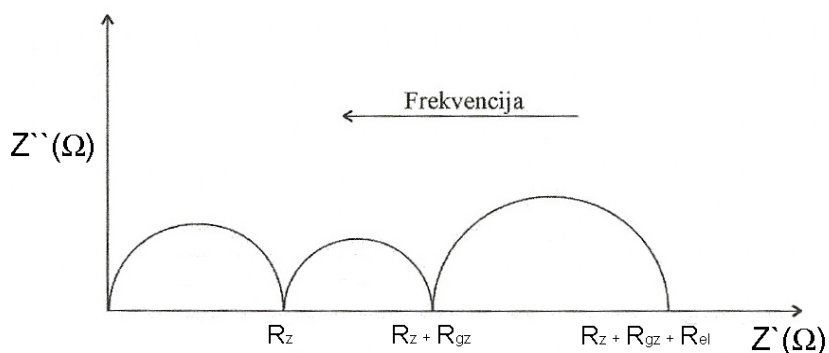
$$Z'' = \frac{\varepsilon'}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon_0 (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)} \quad (2.7.)$$

Rezultati impedans merenja mogu biti predstavljeni na više načina, kao što su Bod dijagrami, admitansa ili kompleksna dielektrična propustljivost, ali se pokazalo da je Nikvistov (Nyquist) dijagram (tzv. kompleksna impedansa) najpogodniji za analizu rezultata impedansne spektroskopije čvrstih materijala (sl. 2.4.).

U idealnom slučaju, rezultati merenja u širokom frekventnom opsegu mogu se predstaviti preko nekoliko polukrugova u kompleksnoj impedansnoj ravni  $Z'$  i  $Z''$ . Svaki polukrug predstavlja doprinos određenog procesa (elektrode i kontakta, granice zrna i samog zrna) ukupnoj impedansi uzorka. Modelovanje impedans spektara svodi se na odabir ekvivalentnog kola čiji parametri predstavljaju različite delove mikrostrukture keramičkog uzorka, najčešće oblasti zrna i granice zrna. Cilj je pronaći što jednostavnije ekvivalentno kolo koje najbolje fituje dobijene eksperimentalne rezultate u celom opsegu frekvencija. Najčešće se kompleksni impedansni dijagram u obliku dva susedna polukruga modeluju pomoću serijski vezanog para paralelno vezanog omskog ( $R$ ) i kapacitivnog elementa ( $C$ ) [75, 76]. Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element  $R_z C_z$  dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element  $R_{gz} C_{gz}$ . Nakon fitovanja (matematičke simulacije) otpor zrna ( $R_z$ ) i granice zrna ( $R_{gz}$ ) očitavaju se kao prečnik visokofrekventnog, odnosno niskofrekventnog polukruga.

U nekim sistemima merenja impedansnom spektroskopijom ukazuje na jednostavna ekvivalentna kola i laku interpretaciju rezultata, ali često eksperimentalna merenja daju vrlo kompleksne dijagrame. Oblik Nikvistovih dijagrama retko su idealni polukrugovi, sa ishodištem na realnoj impedans osi. Umesto toga postoje depresirani polukrugovi, sa centrom ispod x-ose koji su često iskošeni na niskim ili visokim frekvencijama, na krajevima impedans spektra. Ovaj fenomen je nazvan ne-Debajeva relaksacija i pripisuje se raspodeli Debajevih relaksacija sa različitim vremenskim

konstantama. Ovakva karakteristika ukazuje na neidealnost u sistemu i raspodelu vremenskih konstanti



**Slika 2.4.** Tipičan impedansni odziv i njegovo predstavljanje u impedans ravni

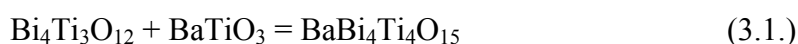
Ne postoji *a priori* metod za pronalaženje najpogodnijeg ekvivalentnog kola ali prilaz koji dosta dobro opisuje realno stanje, jeste korišćenje kombinacija ekvivalentnog kola koji podrazumeva uključivanje svih električno aktivnih komponenti zajedno sa tzv. „Constant phase element“-om, CPE, umesto kondenzatora, koji predstavlja odstupanje od Debajevе idealnosti svake komponente (tzv. ne-Debajeva relaksacija).

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturne i mikrostrukturne karakteristike BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> praha

Ekvivalentna smeša polaznih oksida (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i BaO) dobijena opisanim postupkom u poglavlju 2.1.1, kalcinisana je na različitim temperaturama u intervalu 650-950 °C tokom 4 h u cilju praćenja dinamike nastajanja BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Kompletna rendgenogramaska analiza prikazana je na sl. 3.1.

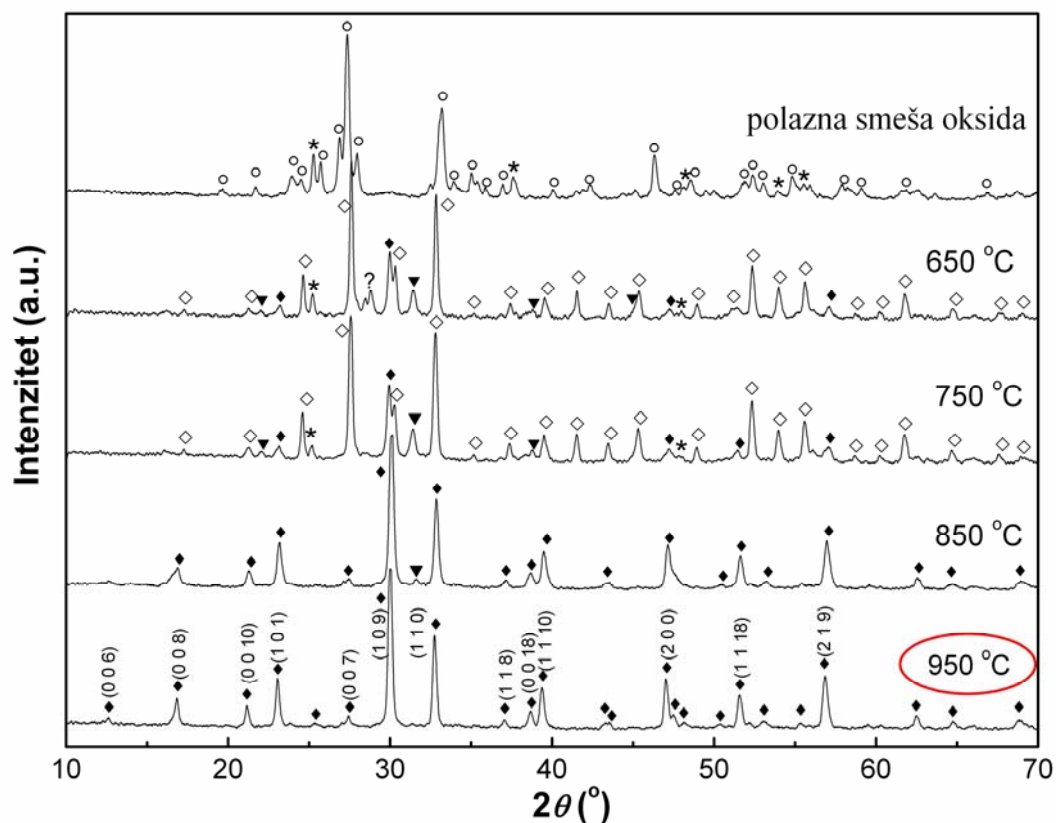
U polaznoj smeši oksida razlikuju se oštri pikovi kristalnog Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>, dok pikovi BaO nisu uočeni zbog veoma male količine. Nakon kalcinacije polazne smeše na temperaturi od 650 °C dolazi do formiranja nove faze koja je indentifikovana kao silenitna faza Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>. Pored silenitne faze formira se barijum-titanatna faza, ali se pojavljuju i pikovi koji odgovaraju karakterističnim refleksijama Aurivilijusove faze. Na temperaturi kalcinacije od 750 °C ne dolazi do bitnih promena u odnosu na nižu temperaturu kalcinacije. Difraktogram praha potvrđuje da do potpunog formiranja slojevite faze Aurivilijusa dolazi na 850 °C uz prisustvo male količine "nečistoća" BaTiO<sub>3</sub> (BT) kao druge faze. Na osnovu ovoga, glavni mehanizam po kome se formira BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> može se prikazati jednačinom:



Sa daljim povećanjem temperature kalcinacije na 950 °C reakcija između barijum- titanata i bizmut-titanata je potpuna i dolazi do formiranja čiste, jasno iskristalisane Aurivilijusove faze BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, čije je prisustvo potvrđeno najjačim difrakcionim linijama na koje ukazuje JCPDS kartica 35-0757. Ovaj prah je koršćen za dobijanje BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> keramike označene sa BBT-SS. Isti zaključak, odnosno isti mehanizam formiranja BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> su uočili Chakrabarti i koautori, koji su sintetisali BBT prah hemijskom metodom iz oksalata [58]. Kalcinacijom prekursora na 900 °C utvrdili su prisustvo pored BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, dve intermedijarne faze Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> i BaTiO<sub>3</sub>. Povišenjem temperature na 1000 °C dobili su čistu fazu barijum bizmut-titanata.



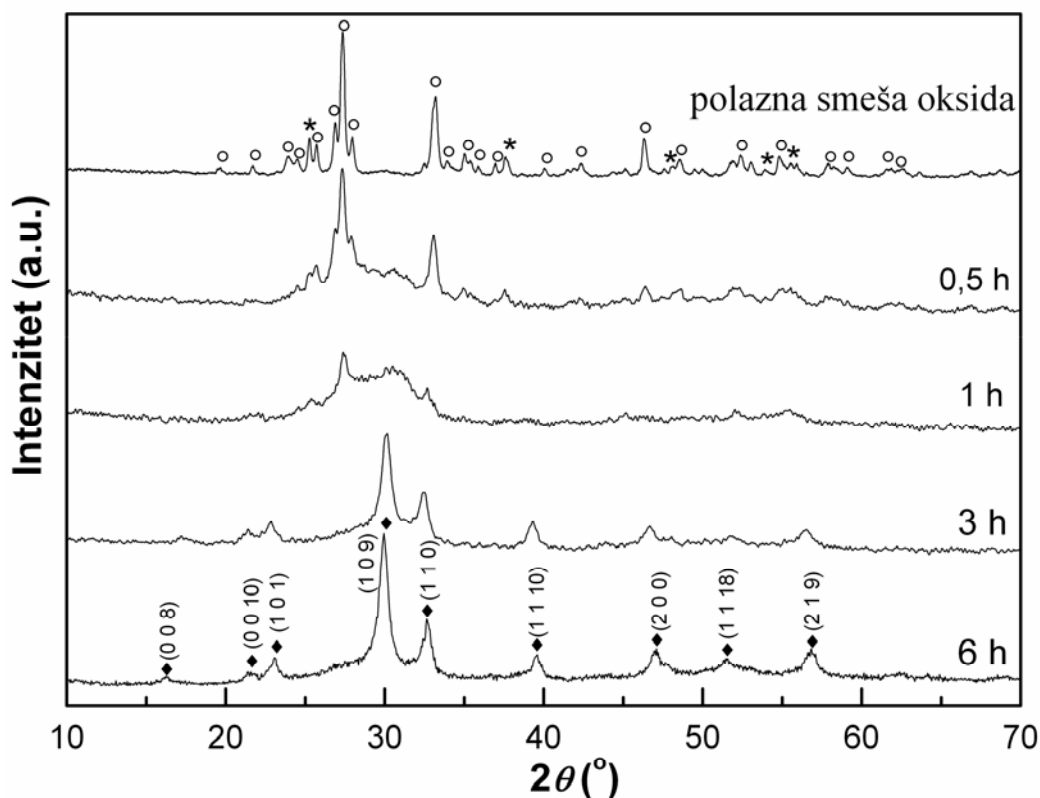
Formiranje ovog jedinjenja iz barijum-titanata i bizmut-titanata potvrđuju i prethodna istraživanja kada je čista faza barijum bizmut titanata dobijena iz mehanohemijski formiranih prahovima  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  i  $\text{BaTiO}_3$ , bez prethodne kalcinacije, sinterovanjem na temperaturi od  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 4 h [77].



**Slika 3.1.** Difraktogrami polazne smeše oksida i prahova dobijenih kalcinacijom polazne smeše na različitim temperaturama tokom 4 h; (○)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , (\*)  $\text{TiO}_2$ , (▼)  $\text{BaTiO}_3$ , (?) neidentifikovana faza, (◇)  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ , (◆) Aurivilijusova faza

U cilju ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije na strukturna i mikrostrukturalna svojstva materijala, polazne smeše oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{BaO}$  su mlevene 0,5; 1; 3 i 6 h. Difraktogrami tako dobijenih prahova, kao i polazne smeše oksida prikazani su na sl. 3.2. čime je praćena dinamika nastajanja i formiranja nove faze. U polaznoj smeši oksida razlikuju se oštri pikovi kristalnog  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , dok pikovi  $\text{BaO}$  nisu uočeni zbog veoma male količine. Nakon 0,5 h mlevenja pikovi polazne smeše oksida počinju da se šire što ukazuje na smanjenje kristaliniteta i formiranje defektnih struktura u aktiviranom sistemu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$ . Već nakon 0,5 h mlevenja dolazi do formiranja širokog pika u oblasti  $2\theta$  koji ukazuje da je došlo do narušavanja kristalne strukture polaznih oksida i visokog stepena amorfizacije. Nakon 3 i 6 h mlevenja dolazi do

formiranja slojevite Aurivilijusove strukture, odnosno do pojave karakterističnih pikova te strukture na vrednostima  $2\theta$  od  $16,9^\circ$ ;  $21,2^\circ$ ;  $23,1^\circ$ ;  $30,0^\circ$ ;  $32,7^\circ$ ;  $39,3^\circ$ ;  $47,0^\circ$ ;  $51,5^\circ$ ;  $56,8^\circ$ , koje odgovaraju sledećim kristalografskim ravnima: (0 0 8), (0 0 10), (1 0 1), (1 0 9), (1 1 0), (1 1 10), (2 0 0), (1 1 18) i (2 1 9), redom. To ukazuje da se faze polaznih oksida postupkom mlevenja mehanički aktiviraju i transformišu, odnosno dolazi do stvaranja novih oblika strukture [78].

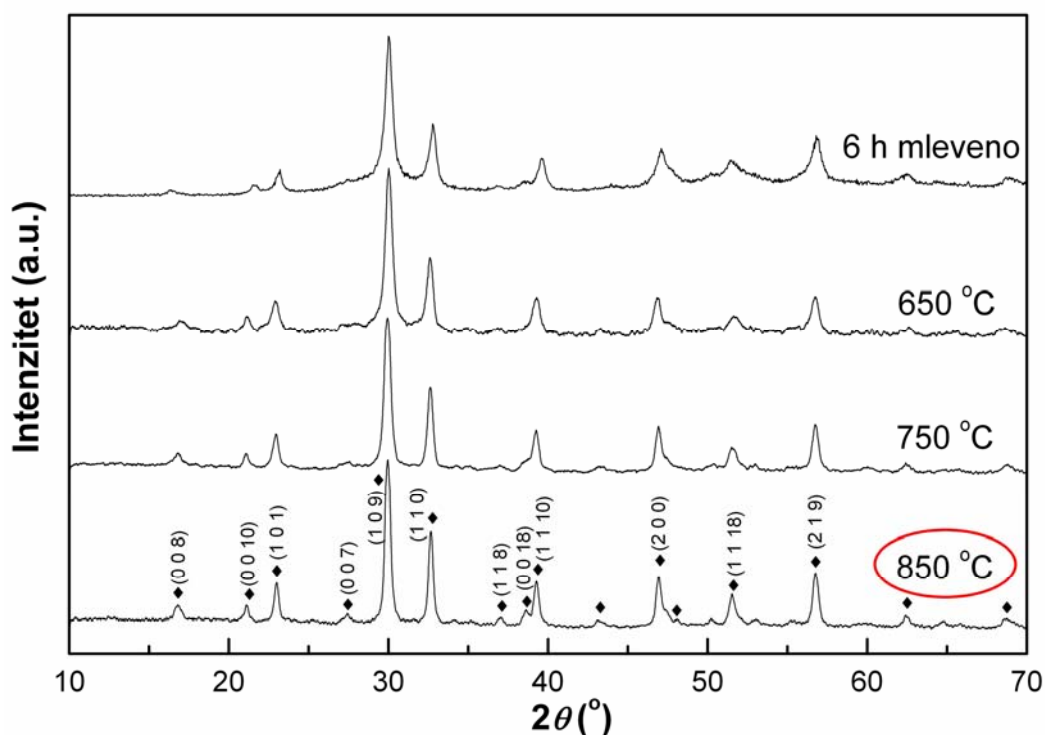


**Slika 3.2.** Difraktogrami polazne smeše oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{BaO}$  i prahova dobijenih mlevenjem polazne smeše tokom 0,5; 1; 3 i 6 h; (\*)  $\text{TiO}_2$ , (○)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; (◆) Aurivilijusova faza

Prah dobijen nakon 6 h mlevenja je zagrevan na  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  i  $850^\circ\text{C}$  tokom 4 h da bi se dodatno formirala kristalna struktura. Difraktogrami tako dobijenih prahova prikazani su na sl. 3.3. Zagrevanjem na višim temperaturama, kalcinacija dovodi do značajnog rasta čestica, ali i obezbeđuje dovoljnu energiju za preraspodelu jona na odgovarajuće oktaedarske i tetraedarske pozicije na način koji dovodi do sređivanja strukture. Shodno tome, prah kalcinisan na  $850^\circ\text{C}$  je prah sa najuređenijom strukturom i najbolje kristaliničnosti, pa je taj prah korišćen za dalje dobijanje keramike  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . U poređenju sa sl. 3.1. iz koje je utvrđeno da je temperatura kalcinacije neaktivirane smeše oksida  $950^\circ\text{C}$ , pokazano je da hemijska aktivnost polaznog

materijala može biti značajno poboljšana mehaničkom aktivacijom, što za posledicu ima sniženje temperature na kojoj se reakcija odvija.

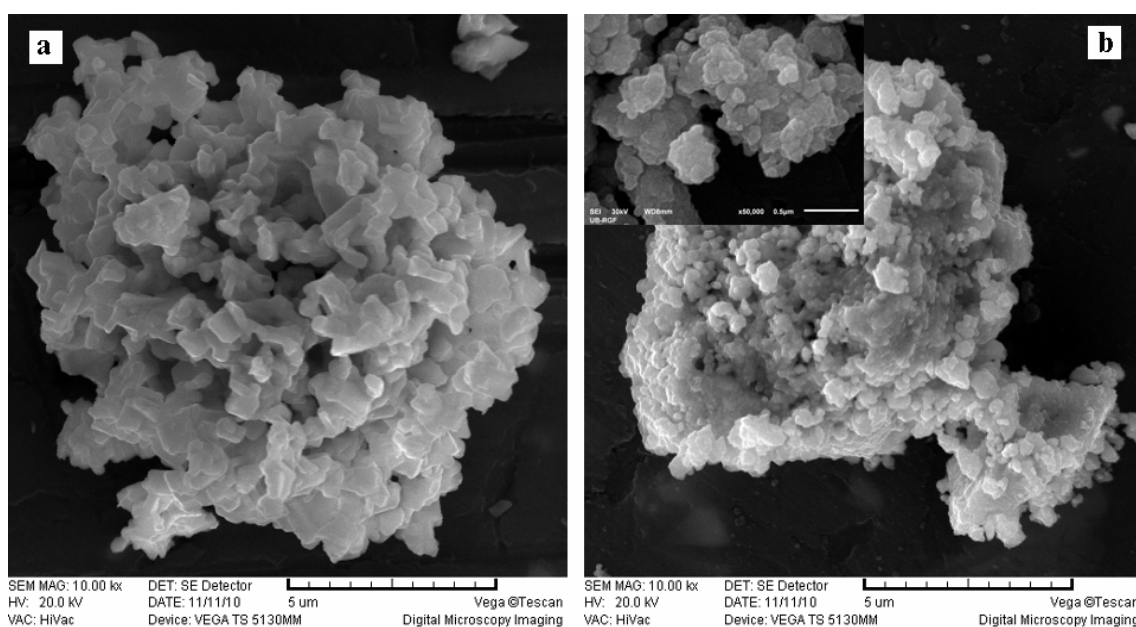
Do sada je veliki broj autora ispitivao efekte mehaničke aktivacije na formiranje perovskitnih struktura, i to barijum-titanata (BT), olovo-titanata (PT), magnezijum-niobata (PMN), bizmut-titanat (BiT) i dr. [51, 79-83]. Efekti mehaničke aktivacije se prvenstveno reflektuju kroz pojavu unutrašnjih naprezanja i disperznih stanja u uzorku, a takođe obuhvataju i promene u strukturi, hemijskom sastavu i reaktivnosti materijala [49-52]. U okviru ovog istraživanja temperatura kalcinacije mehanički aktiviranog praha snižena je za 100 °C u odnosu na prah dobijen konvencionalnim postupkom sinteze. S obzirom da se mehaničkom aktivacijom smanjuje temperatura termičke obrade smeše oksida u postupku dobijanja čistog barijum bizmut-titanata, daje se prednost ovoj metodi sa aspekta uštede energije u procesu proizvodnje.



**Slika 3.3.** Difraktogrami mehanički aktiviranog praha tokom 6 h i difraktogrami tog praha kalcinisanog na 650 °C, 750 °C i 850 °C; ♦ -  $BaBi_4Ti_4O_{15}$

Veličina čestica praha, njihov oblik i stepen aglomerisanosti su važne katarakteristike praha i imaju veliki uticaj na razvoj mikrostrukture (odnosno na veličinu zrna sintetizovanog materijala), a samim tim i na ostala fizička i električna svojstva polikristalne keramike [84, 85]. Razlog aglomeracije prahova je velika površinska energija veoma malih čestica koje teže međusobnom spajanju. U cilju utvrđivanja

razlike u morfologiji praha dobijenog kalcinacijom neaktivirane smeše oksida na 950 °C (BBT-SS prah) i praha dobijenog kalcinacijom mehanički aktiviranog praha na 850 °C (BBT-MA prah) analizirane su skenirajuće elektronske mikrofografije, čime je utvrđena znatna razlika u obliku i veličini čestica. Na sl. 3.4a prikazan je SEM snimak sintetisanog BBT-SS praha nakon kalcinacije na 950 °C. Analiza mikrofografije ukazuje da se prah sastoji od individualnih čestica pločastog oblika veličine oko 450 nm i njihovih aglomerata. Na sl. 3.4.b prikazana je mikrofografija BBT-MA praha, a u gornjem levom uglu i mikrofografija istog praha na znatno većem uvećanju od 50 000 x. Može se uočiti da se BBT-MA prah sastoji od čestica približno sfernog oblika veličine oko 200 nm i da je i ovaj prah, kao i BBT-SS prah, vrlo aglomerisan [86].

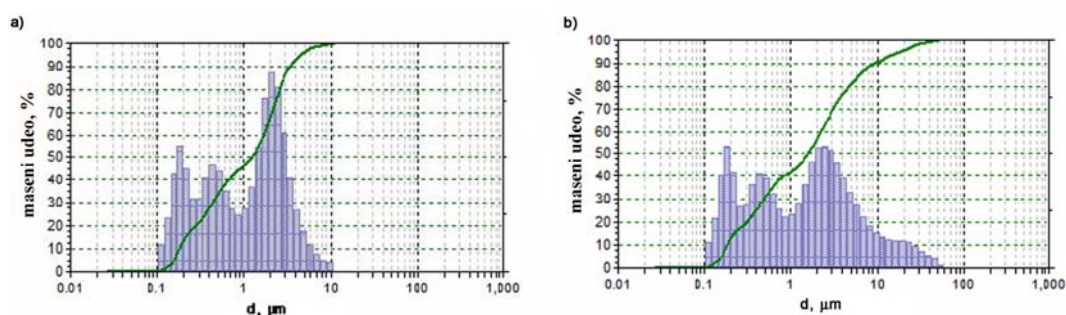


**Slika 3.4.** SEM snimak sintetisanog: a) BBT-SS i b) BBT-MA praha

Na sl. 3.5. su prikazane raspodele veličina čestica za BBT-SS i BBT-MA prah, pri čemu je raspodela zasnovana na zapremini čestica dok su svi rezultati karakterizacije ovih prahova (opisanih u poglavlju 2.2.2.) prikazani u tabeli 3.1. Histogrami raspodele veličina čestica ispitivanih prahova jasno pokazuju bimodalnu raspodelu kod oba praha, što ukazuje na prisustvo čvrstih aglomerata. Za razliku od čvrstih aglomerata, meke aglomerate je moguće ukloniti mlevenjem u pulverizatorima ili tretmanom u ultrazvučnom kupatilu, dok je čvrste aglomerate moguće ukloniti specijalno dizajniranim atricionim mlinovima u odgovarajućim tečnim medijima. Rezultati

određivanja specifične površine prahova ukazuju na to da prah BBT-MA ima neočekivano manju specifičnu površinu u odnosu na BBT-SS prah a razlog tome je veća aglomerisanost praha sa manjim česticama, usled veće površinske energije i adhezivnih sila. Postojanje čvrstih aglomerata i manja veličina čestica mehanički aktiviranog praha potvrđena je rezultatima elektronske mikroskopije. Evidentno mala razlika u veličini čestica ovih prahova dobijenih BET metodom je prvenstveno zbog prisustva čestica nepravilnog oblika u uzorcima BBT-SS praha (kod kojih je korišćen faktor oblika 9.38 za izračunavanje  $d_{BET}$ ) dok su čestice BBT-MA praha, prema analizi mikrografije, približno sfernog oblika pa je u proračunu korišćen faktor oblika 6. Stvarnu srednju veličinu čestica teško je odrediti ali rezultati analize ova dva praha ipak ukazuju na manju veličinu čestica BBT-MA praha i veći stepen aglomeracije.

Bez obzira na prisutnost većeg stepena aglomeracije kod BBT-MA praha uočavamo bitan uticaj na reaktivnost praha što omogućava odvijanje reakcije na nižim temperaturama, što je već potvrđeno XRD rezultatima.



Slika 3.5. Raspodela veličine čestica a) BBT-SS i b) BBT-MA praha

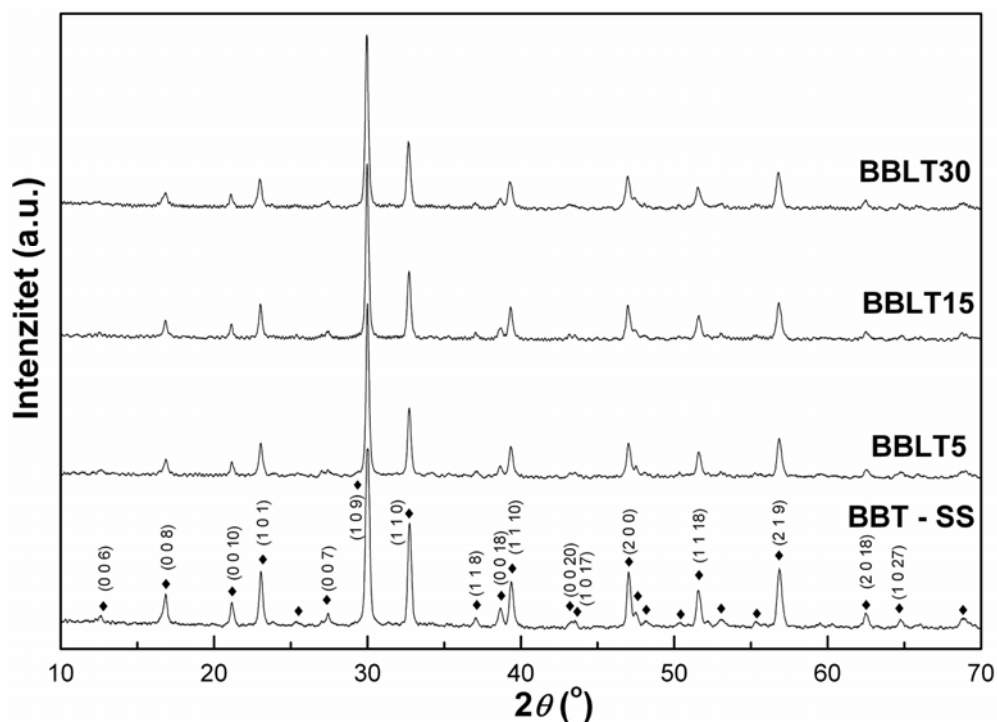
Tabela 3.1. Rezultati dobijeni karakterizacijom BBT-MA i BBT-SS prahova

| uzorak | $d_{V50}$<br>(nm) | $d_{BET}$<br>(nm) | SSA<br>$m^2/g$ | $F_{ag}$ | $d_{SEM}$<br>(nm) | $d_{XRD}$<br>(nm) |
|--------|-------------------|-------------------|----------------|----------|-------------------|-------------------|
| BBT-MA | 1587              | 728               | 1,10           | 2,180    | 200               | 19                |
| BBT-SS | 1221              | 794               | 1,58           | 1,537    | 450               | 26                |

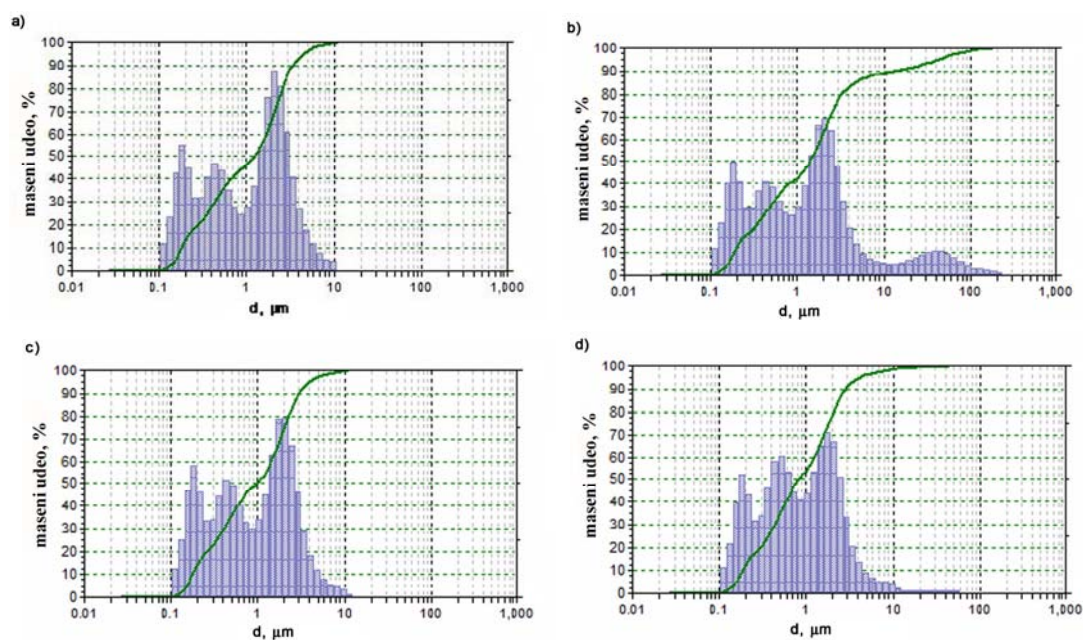
### 3.2. Strukturna karakterizacija $BaBi_4Ti_4O_{15}$ prahova dopiranih lantanom i niobijumom

Prahovi dobijeni dopiranjem  $BaBi_{4-x}La_xTi_4O_{15}$  sa  $x = 0,05; 0,15$  i  $0,30$  lantana (BBLT5, BBLT15, BBLT30) kalcinirani su na istoj temperaturi kao i BBT-SS prah i to na  $950\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 4 h. Difraktogrami tih prahova prikazani su na sl. 3.6. Eksperimentalni

podaci dobijeni iz difraktograma upoređeni su sa standardima JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 35-0757. Bragovi pikovi svih difraktograma mogu se indeksirati pikovima čiste slojevite perovskitne strukture što potvrđuje da nema značajnih promena kristalne strukture dopiranjem lantanom, i da nema prisustva nečistoća kao ni sekundarnih faza u strukturi.



Slika 3.6. Difraktogrami BBT-SS, BBLT5, BBLT15, BBLT30 praha kalciniranih na 950 °C tokom 4 h,  $\blacklozen$  -  $BaBi_4Ti_4O_{15}$



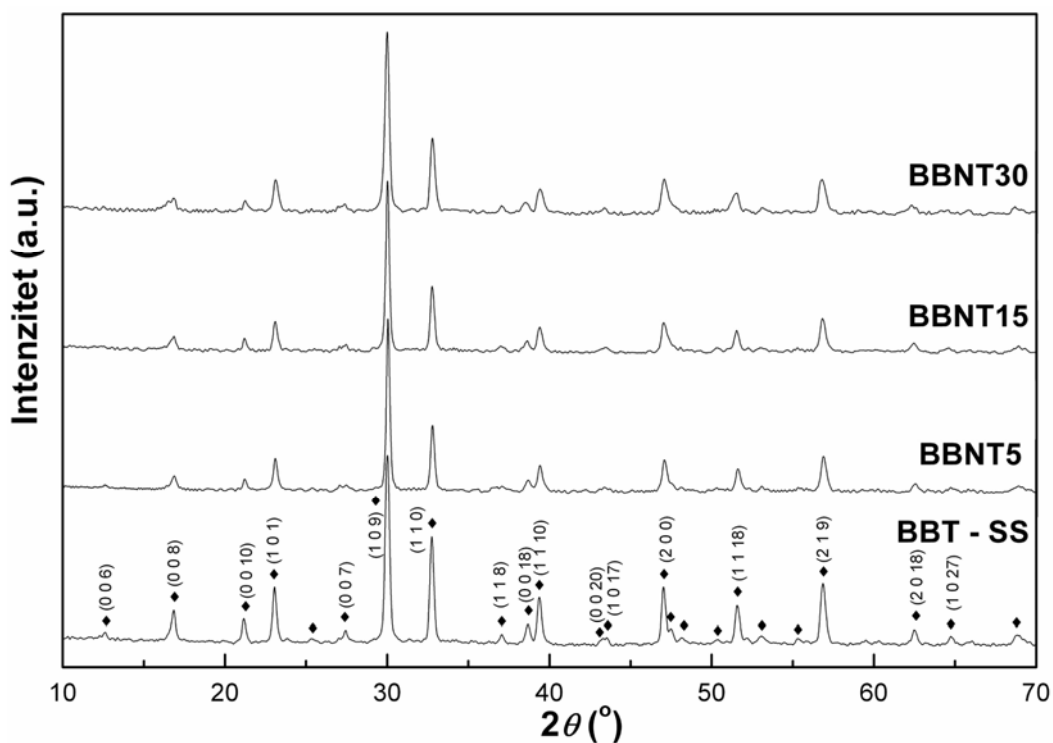
Slika 3.7. Raspodela veličine čestica a) BBT-SS i b) BBLT5 c) BBLT15 d) BBLT30

Sl. 3.7 prikazuje raspodelu veličine čestica čistog BBT i dopiranih lantanom, dok su rezultati dobijeni karakterizacijom prahova korišćenjem opisanih metoda, prikazani u tabeli 3.2. Na osnovu ovih rezultata vrlo je teško uočiti trend porasta ili smanjenja veličine čestica kao i specifične površine usled dopiranja lantanom zbog nepravilnog oblika čestica, što je slučaj i kod BBT-SS praha.

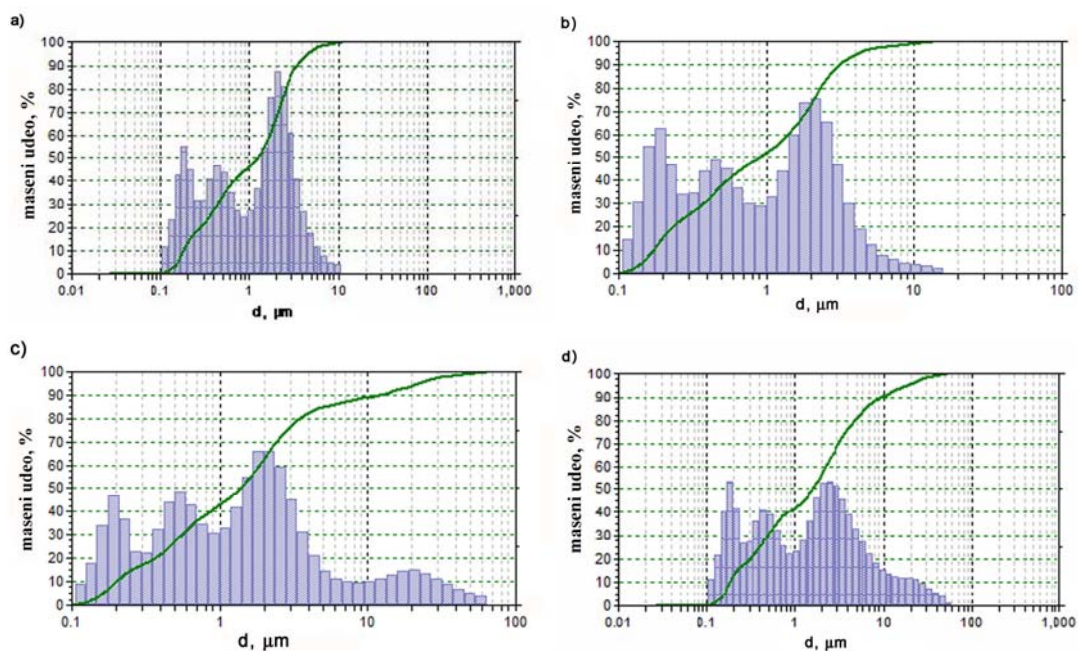
**Tabela 3.2.** Rezultati dobijeni karakterizacijom BBT-SS i BBLT prahova

| uzorak | $d_{V50}$<br>(nm) | $d_{BET}$<br>(nm) | SSA<br>$m^2/g$ | $F_{ag}$ | $d_{XRD}$<br>(nm) |
|--------|-------------------|-------------------|----------------|----------|-------------------|
| BBT-SS | 1221              | 794               | 1,58           | 1,537    | 26                |
| BBLT5  | 1393              | 686               | 1,83           | 2,031    | 33                |
| BBLT15 | 946               | 697               | 1,80           | 1,357    | 32                |
| BBLT30 | 826               | 987               | 1,27           | 0,837    | 30                |

Sa difraktograma prahova dopiranih niobijumom u odnosu na BBT-SS prah (sl. 3.8), uočava se širenje XRD pikova, što ukazuje na smanjenje veličine čestica BBNT prahova usled ugradnje Nb u strukturu jedinjenja. Sličan efekat uočen je i kod BBT-MA praha u poređenju sa BBT-SS. Kao i u slučaju dopiranja lantanom, nisu uočeni pikovi koji bi ukazivali na postojanje sekundarne faze u sistemu.



**Slika 3.8.** Difraktogrami praha BBT-SS, BBNT5, BBNT15, BBNT30 kalciniranih na  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  tokom 4 h,  $\blacklozenge$  -  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$



**Slika 3.9.** Raspodela veličine čestica a) BBT-SS b) BBNT5 c) BBNT15 d) BBNT30

Karakterizacija prahova dopiranih niobijumom takođe ne pokazuju određeni trend smanjenja ili porasta veličine čestica iz istog razloga kao i prahovi dopirani lantanom (sl. 3.9). Takođe je prisutna bimodalna raspodela veličine čestica, dok se najniži stepen aglomeracije uočava kod BBNT5 praha i iznosi oko 1,288 (tabela 3.3).

**Tabela 3.3.** Rezultati dobijeni karakterizacijom BBT-SS i BBNT prahova

| uzorak | $d_{V50}$<br>(nm) | $d_{BET}$<br>(nm) | $SSA$<br>$m^2/g$ | $F_{ag}$ | $d_{XRD}$<br>(nm) |
|--------|-------------------|-------------------|------------------|----------|-------------------|
| BBT-SS | 1221              | 794               | 1,58             | 1,537    | 26                |
| BBNT5  | 902               | 700               | 1,77             | 1,288    | 33                |
| BBNT15 | 1380              | 688               | 1,82             | 2,006    | 30                |
| BBNT30 | 1861              | 984               | 1,27             | 1,891    | 28                |

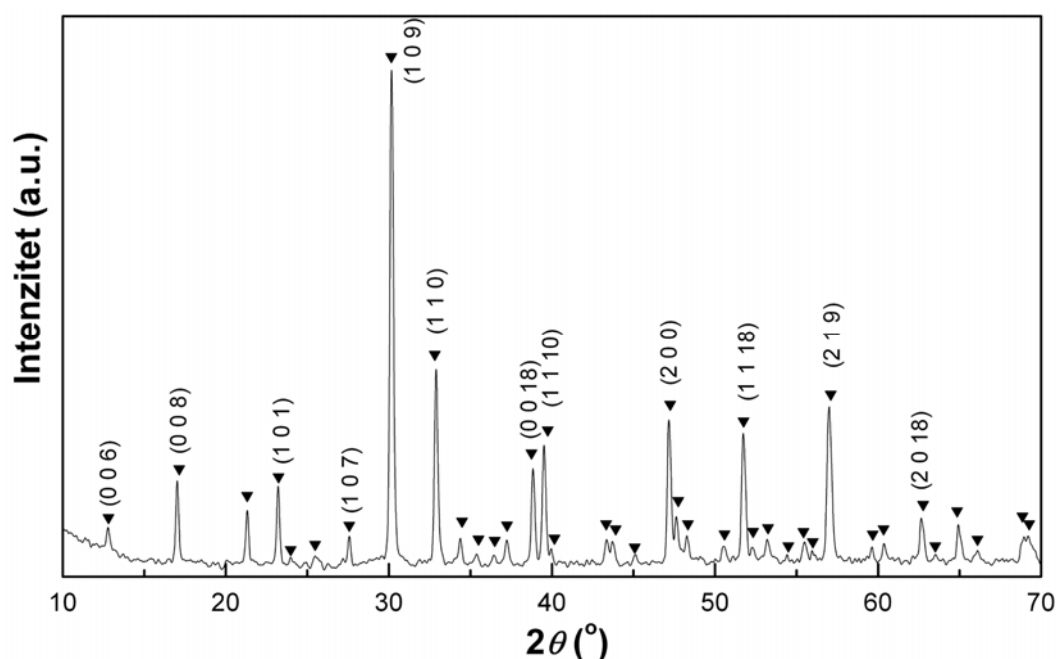
### 3.3. Karakterizacija barijum bizmut-titanatne keramike

#### 3.3.1. Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija BBT-SS i BBT-MA keramike

Rezultat konvencionalne XRD analize BBT-SS keramike, prikazan na sl. 3.10., ukazuje na formiranje tetragonalne kristalne strukture barijum bizmut-titanata, što je dokazano poređenjem dobijenih difrakcionih pikova sa standardom datim karticom



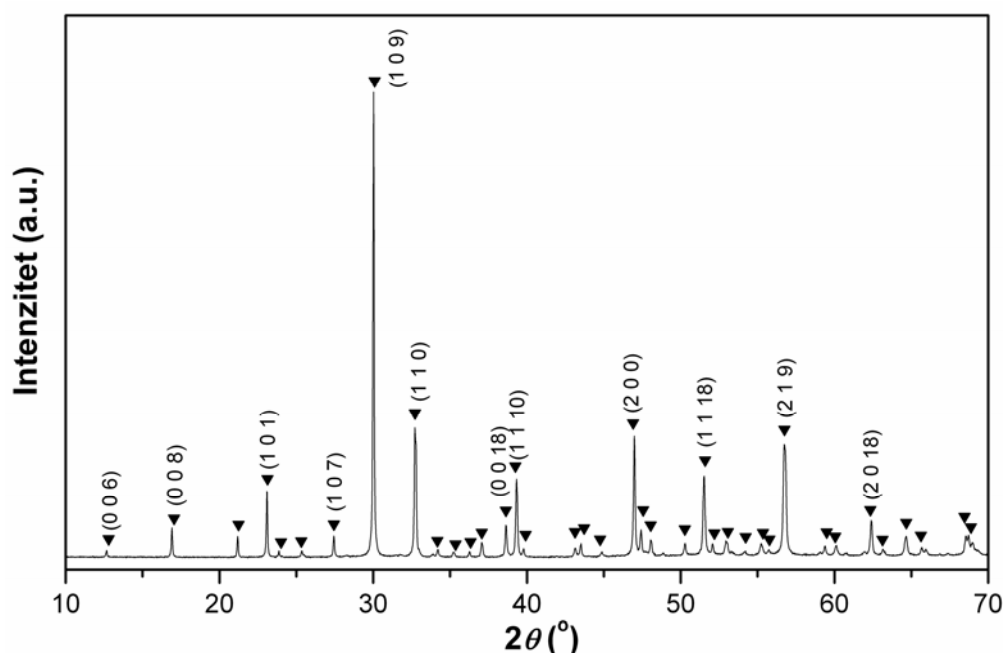
JCPDS 35-0757. Kao što je pomenuto u teorijskom delu, tačno određivanje strukture ovih jedinjenja u feroelektričnoj fazi je veoma složeno, s obzirom na veliki broj atoma po jediničnoj ćeliji. Zato je moguće, tek korišćenjem visoko rezolucionog difraktometra utvrditi stvarnu kristalnu strukturu za koju većina autora tvrdi da je ortorombična [23-28], iako u JCPDS datotekama još uvek nije dostupna kartica za ortorombičnu strukturu ovog jedinjenja. S obzirom da literatirni podaci pokazuju da je struktura većine Aurivilijusovih jedinjenja na sobnoj temperaturi ortorombična (zahvaljujući neznatnoj distorziji osnovne tetragonalne strukture) u daljem tekstu će pozivanje na karticu 35-0757 označavati ortorombičnu strukturu jedinjenja. Vrednost gustine BBT-SS keramike sinterovane na 1130 °C tokom 1h iznosi 88,9 % od teorijske vrednosti.



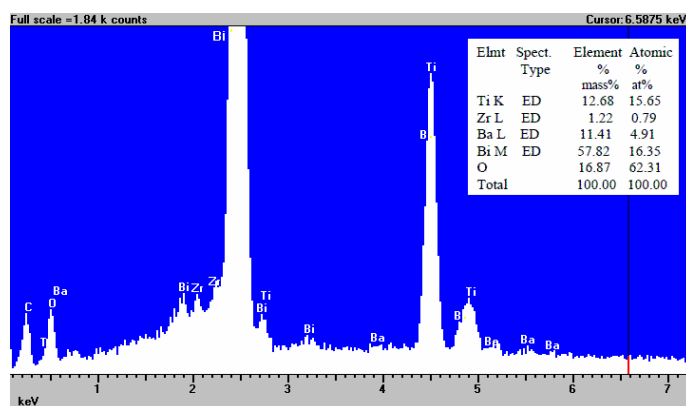
**Slika 3.10.** XRD BBT – SS uzorka sinterovanog na 1130 °C tokom 1 h; ▼ -  $BaBi_4Ti_4O_{15}$

Difraktogram BBT-MA keramike prikazan je na slici 3.11, i kao i u slučaju BBT-SS ukazuje na formiranje ortorombične kristalne strukture (JCPDS 35-0757). Analizom pikova utvrđeno je prisustvo samo jedne faze i to  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ . Međutim, poznato je da usled mehaničke aktivacije u posudama od  $ZrO_2$ , naročito nakon dužeg vremena mlevenja, može doći do kontaminacije praha ugradnjom cirkonijuma u kristalnu rešetku [85]. Chakrabarti i koautori [87] su ispitivali uticaj cirkonijuma na  $BaBi_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$  i utvrdili da granica rastvorljivosti cirkonijuma u strukturi barijum bizmut-titanata iznosi  $x = 0,20$ , dok je rastvorljivost Zr u bizmut-titanatu formule  $Bi_4Ti_{3-3x}Zr_{3x}O_{12}$   $x = 0,40$ , što

je potvrđeno i analizom rezultata mikro-Ramanove spektroskopije [88]. XRD analiza ispitivanog uzorka potvrđuje da ne postoji prisustvo pikova koji odgovaraju  $ZrO_2$ , što ukazuje na činjenicu da granica rastvorljivosti cirkonijuma nije prešla graničnu vrednost i da, ukoliko ga ima, ukupan sadržaj cirkonijuma je manji od 2 % kolika je osetljivost difraktometra. Bez obzira na to, ugradnja cirkonijuma u kristalnu strukturu ne može biti totalno odbačena, pa je izvršena EDS analiza (eng. Energy dispersive X-ray analysis) dobijene keramike (sl. 3.12). EDS analizom je utvrđeno prisustvo 1,22 mas %  $Zr^{4+}$  ( $x = 0.16$ ) jona koji se zbog veličine jonskog radijusa i koordinacionog broja ugrađuje na mesto titana. Vrednost gustine BBT-MA keramike sinterovane na  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 1 h iznosi 92,6 % od teorijske vrednosti. Dobijena keramika ima nešto veću gustinu u odnosu na BBT-SS keramiku.

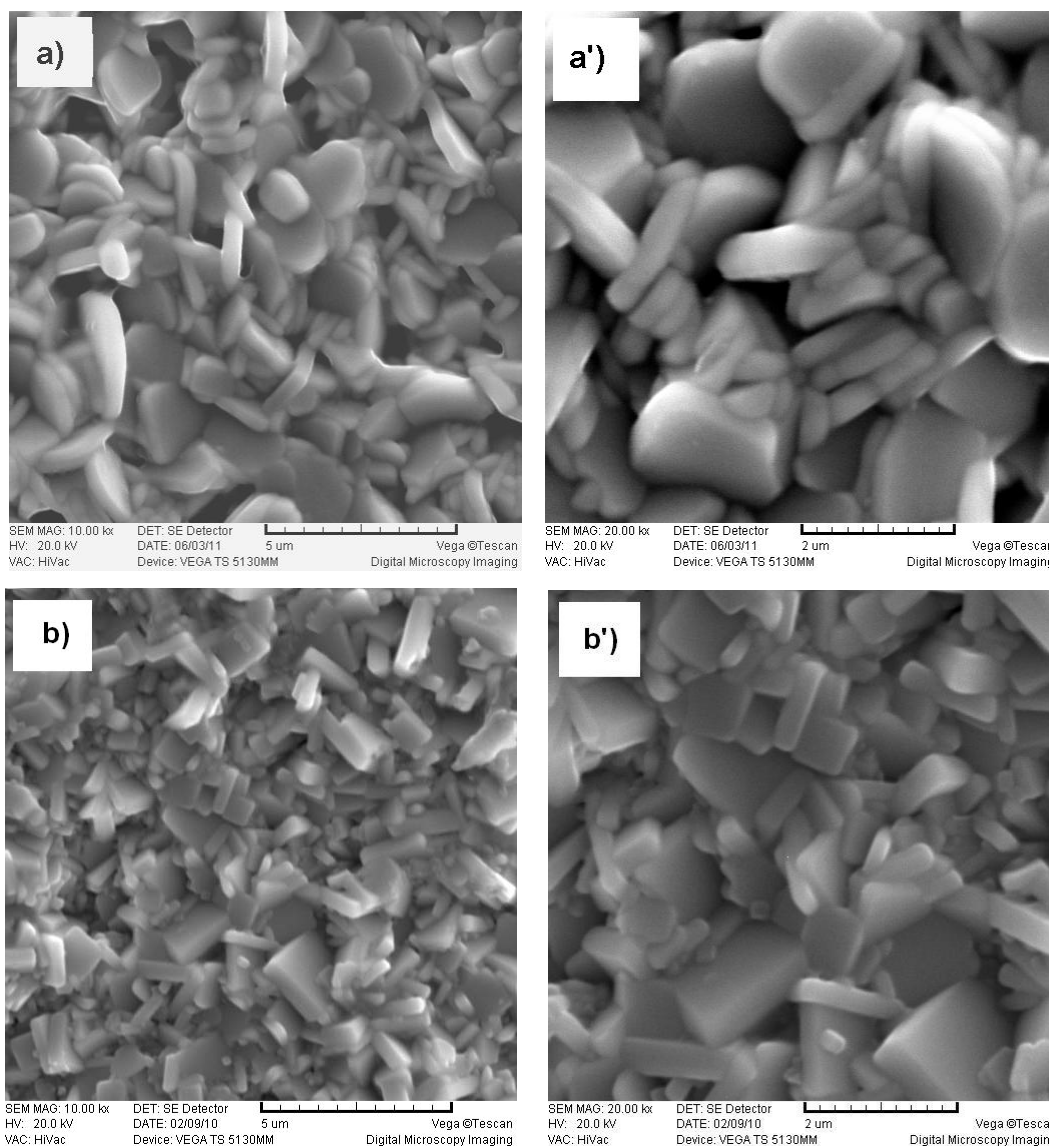


Slika 3.11. XRD BBT-MA uzorka sinterovanog na  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 1 h; ▼ -  $BaBi_4Ti_4O_{15}$



Slika 3.12 EDS analiza BBT-MA keramike

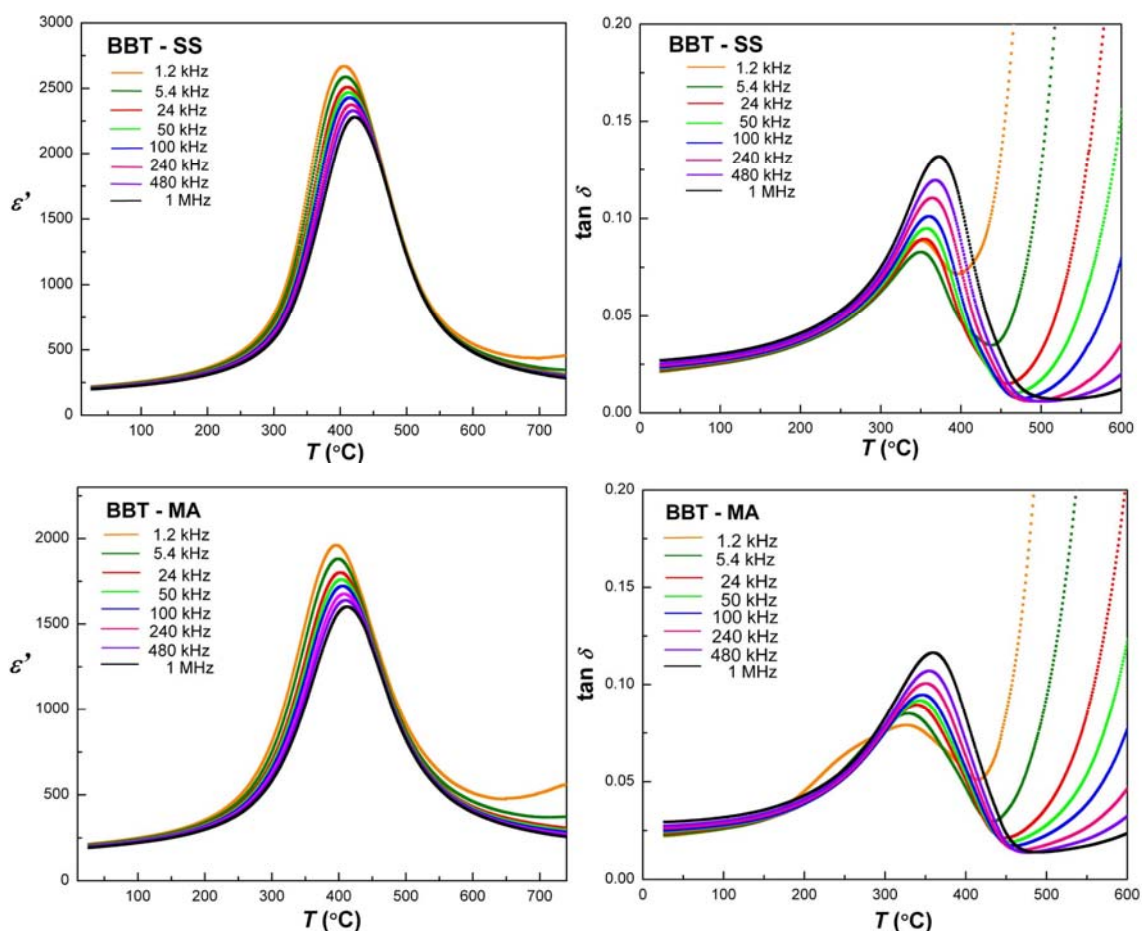
Mikrografije slobodne površine BBT-SS i BBT-MA keramike prikazane su na sl. 3.13. Mikrostrukture obe keramike se sastoje od nasumično raspoređenih pločastih zrna karakterističnih za ovaj tip strukture, pri čemu se uočava prisustvo pora na granici i spojevima zrna. Analizom SEM mikrografija može se utvrditi da je prosečna veličina zrna BBT-SS keramike između 1,5 i 2  $\mu\text{m}$  dužine i 0,5  $\mu\text{m}$  debljine. U poređenju sa BBT-SS, uočava se smanjenje veličine zrna kod BBT-MA keramike koja je posledica kako mehaničke aktivacije tokom sinteze tako, delimično, i zbog prisutnog cirkonijuma koji utiče na usporavanje rasta zrna tokom siterovanja usled sporije difuzije  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) jona koji imaju veći prečnik u odnosu na jon  $\text{Ti}^{4+}$  (0,61 Å) [89, 90]. Veličina zrna BBT-MA keramike je 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  dužine i 0,3  $\mu\text{m}$  debljine.



**Slika 3.13.** Mikrografije uzoraka: a) BBT-SS i b) BBT-MA keramike na uvećanjima 10000 puta (slike levo) i 20000 puta (slike desno)

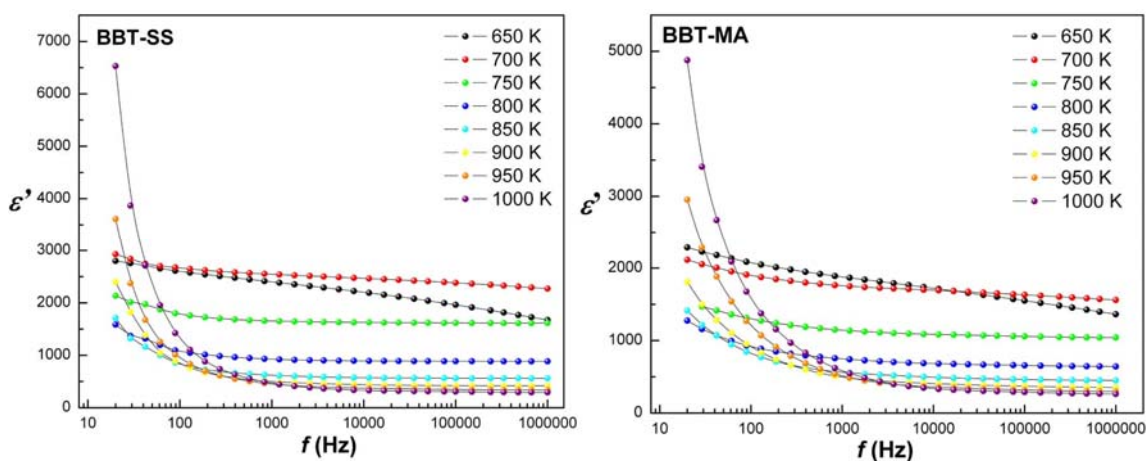
### 3.3.2. Dielektrične karakteristike BBT-SS i BBT-MA keramike

Sl. 3.14 prikazuje zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka od temperature (od 20 °C do 750 °C) u frekventnom opsegu od 1,2 kHz do 1 MHz za uzorke BBT-SS i BBT-MA. Sa porastom temperature dolazi do rasta dielektrične permitivnosti koja na oko 410 °C dostiže maksimum i potom počinje da opada sa daljim povišenjem temperature. Ova temperatura maksimuma predstavlja Kiri temperaturu, odnosno temperaturu fazne transformacije između niskotemperaturne ortorombične i visokotemperaturne tetragonalne strukture. Pored izraženog širokog maksimuma u temperaturnom intervalu 350 - 410 °C jasno je izražena relaksacija, odnosno, sa povećanjem frekvencije dolazi do pomeranja dielektričnog maksimuma ka višim temperaturama. Ovo svojstvo materijala je osnovna karakteristika relaksorskih feroelektrika.



**Slika 3.14.** Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka BBT-SS i BBT-MA keramike merene na različitim frekvencama (1,2 kHz–1 MHz)

Zavisnost dielektričnih gubitaka od temperature kod oba uzorka takođe pokazuje maksimum na temperaturi fazne transformacije, ali se sa povećanjem učestanosti  $\tan \delta$  pomera ka nižim temperaturama što potvrđuje još jednu karakteristiku relaksora. Dielektrični gubici oba uzorka imaju vrednost manju od 0,12 u celom opsegu merenja, dok se najniža vrednost može uočiti u temperaturnom opsegu od 10-80 °C i iznosi oko 0,025. Sa povećanjem temperature dolazi do porasta dielektričnih gubitaka sve do Kiri temperature, kada dostižu vrednost od 0,07 do 0,12. Difuzni fazni prelaz i pojava relaksacije biće kasnije detaljnije analizirani.



**Slika 3.15.** Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti BBT-SS i BBT-MA keramike

Promena dielektrične permitivnosti BBT-SS i BBT-MA uzoraka sa frekvencijom prikazane su na sl. 3.15. Kod oba uzorka dielektrična konstanta opada sa porastom frekvencije, s tim da je na nižim temperaturama trend opadanja blaži, dok sa povećanjem temperature  $\epsilon'$  brže opada sa porastom frekvencije. Disperzija dielektrične permitivnosti na niskim frekvencama i visokim temperaturama (Maxwell-Wagner-ova pojava) verovatno je povezana sa međuslojnom polarizacijom koja se javlja usled termički aktiviranih slobodnih nosioca naelektrisanja (kiseoničnih vakancija) koji se pretežno nagomilavaju na mestima defekata (nečistoća, dislokacija) [30, 91]. Porast temperature olakšava kretanje nosioca naelektrisanja kroz uzorak što rezultira povećanje polarizabilnosti. Sa povećanjem frekvencije polarizabilnost datog materijala opada jer orijentacija nastalih dipola u materijalu ne može da prati promenu spoljašnjeg polja.

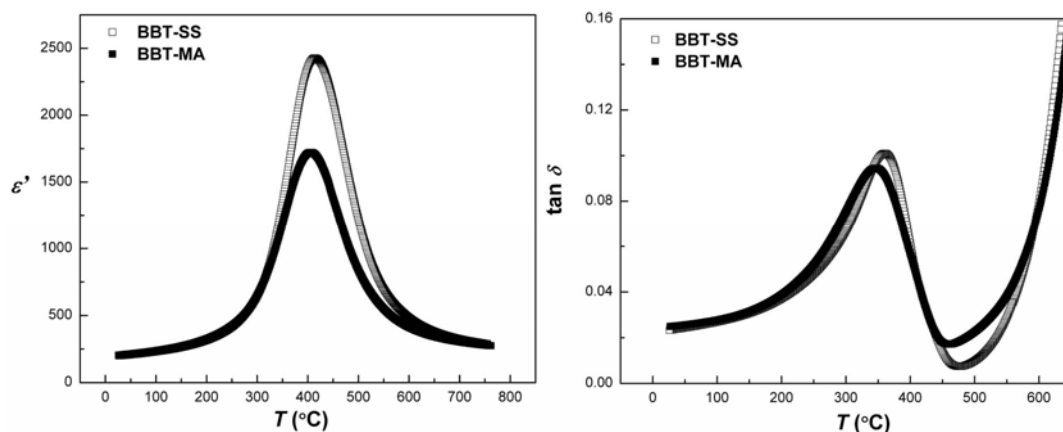
Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti ( $\epsilon'$ ) i dielektričnih gubitaka ( $\tan \delta$ ) BBT-SS i BBT-MA keramike, izmerenih na 100 kHz, prikazana je na sl. 3.16. Može se uočiti da dielektrična permitivnost i tangens gubitaka oba uzorka na sobnoj

temperaturi ( $\epsilon_{RT}$  i  $\tan\delta_{RT}$ ) imaju približno istu vrednost, dok su vrednosti  $\epsilon_m$  za BBT-SS 2429, a za BBT-MA keramiku 1723 (tabela 3.4). Niža vrednost dielektrične permitivnosti na temperaturi faznog prelaza BBT-MA uzrokovana je, verovatno, manjom veličinom zrna ove vrste keramike dobijene iz prethodno mehanički aktiviranog praha a takođe i zbog strukturnih promena i pojave unutrašnjeg naprezanja u uzorku koje izaziva mehanička aktivacija.

Do sada je često ispitivan i utvrđen uticaj veličine zrna na vrednost dielektrične permitivnosti i pomeranje Kiri temperature kod perovskitnih materijala. Mnogi autori su, proučavajući uticaj veličine zrna na dielektrični odziv, uočili da se sa smanjenjem veličine zrna do određenih vrednosti povećava vrednost dielektrične permitivnosti dok dalje smanjenje veličine zrna dovodi do snižavanja dielektrične permitivnosti [92, 93].

Što se tiče jedinjenja tipa Aurivilijusa, mali je broj radova koji se bave istraživanjem uticaja veličine zrna na dielektrična svojstva materijala. Ferrer i koautori [94] su ispitivali uticaj mlevenja na dielektrična svojstva  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  keramike Aurivilijusove strukture. Potvrdili su da se dielektrična permitivnost na Kiri temperaturi smanjuje sa smanjenjem veličine zrna, a da Kiri temperatura ostaje nepromenjena. Slične rezultate su dobili i Xu i koautori [95].

U ovom istraživanju, smanjenje veličine zrna u BBT-MA keramici može se pripisati, pored uticaja mehaničke aktivacije, uticaju cirkonijuma u mehanički aktiviranom uzorku koji se ugradio u kristalnu rešetku na mesto  $\text{Ti}^{4+}$  jona, što je potvrđeno EDS analizom (sl. 3.10). Međutim, ispitujući uticaj cirkonijuma na dielektrična svojstva barijum bizmut-titanata, Chakrabarti i koautori su zaključili, da cirkonijum utiče na smanjenje dielektrične permitivnosti i pomeranje Kiri temperature ka nižim vrednostima, ali tek pri visokim koncentracijama Zr i to za  $x > 0,3$  (prema formuli  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{15}$ ), kada rastvorljivost cirkonijuma prelazi graničnu vrednost. Za uzorke dopirane sa  $x = 0,1; 0,2$  i  $0,3$  cirkonijuma pomenuti autori nisu uočili promene vrednosti dielektrične permitivnosti kao ni pomeranje Kiri temperature. Kontaminacija cirkonijumom u našem istraživanju ( $x \sim 0,16$ ) je daleko ispod te vrednosti, pa stoga se može pretpostaviti da je uzrok smanjenja dielektrične permitivnosti i pomeranja Kiri temperature ka nižim vrednostima posledica smanjenja veličine zrna isključivo prouzrokovana mehaničkom aktivacijom [83, 96].



**Slika 3.16.** Uporedni prikaz temperaturne zavisnosti dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka BBT-SS i BBT-MA keramike na 100 kHz

U cilju prikazivanja i tumačenja „difuzivnosti faznog prelaza“ relaksorskih feroelektrika, korišćen je već pomenuti modifikovan Kiri-Vajs zakon (jednačina 1.3). Širok pik  $\varepsilon' - T$  kod oba uzorka povezan je sa postojanjem nano-oblasti koje se formiraju usled lokalne promene sastava u dužini od 100-1000 Å. Različite nano-oblasti u makroskopskom uzorku se menjaju na različitim temperaturama i utiču na pojavu čitave oblasti temperatura transformacije tzv. "Kiri oblasti". Ova variranja sastava u homogenim sistemima vode pojavi ovakvog difuznog faznog prelaza. Za razliku od perovskitnih jedinjenja tipa  $A(B_1B_2)O_3$  (gde je B položaj zauzet različitim katjonim), a kod kojih se javlja difuzni fazni prelaz,  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  na prvi pogled nema takvu vrstu neuređenosti, odnosno čini se da svaki jon ima određeno mesto u strukturi [48]. Međutim, kao što je već pomenuto u teorijskom delu disertacije, joni  $Ba^{2+}$  zauzimaju A položaj kako u perovskitnom bloku, tako i u strukturi  $[M_2O_2]$  sloja (oko 28 %), što ima za posledicu različito anjonsko okruženje ovih jona [19, 28]. Ovakva nasumična preraspodela katjona stvara zone bogate barijumom, odnosno bizmutom što dovodi do pojave polarnih nano-regiona. Ova pojava neuređenosti katjona daje, prema većini autora, objašnjenje specifičnih električnih svojstava barijum bizmut-titanata.

Parametar  $\gamma$  koji predstavlja *stepen difuzivnosti* u materijalu (jednačina 1.5) izračunava se iz linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  od  $\ln(T - T_m)$ , na temperaturama višim od  $T_m$  (sl. 3.17, levo). Poznato je da kada je vrednost  $\gamma \sim 1$ , materijal ima normalan (oštar) feroelektrični fazni prelaz, vrednosti između 1 i 2 ukazuju na difuzni fazni prelaz, a  $\gamma \sim 2$  ukazuje na difuzni fazni prelaz, i to verovatno kod relaksorskog feroelektrika. Vrednosti  $\gamma$  za uzorke BBT-SS i BBT-MA (tabela 3.4) ukazuju na

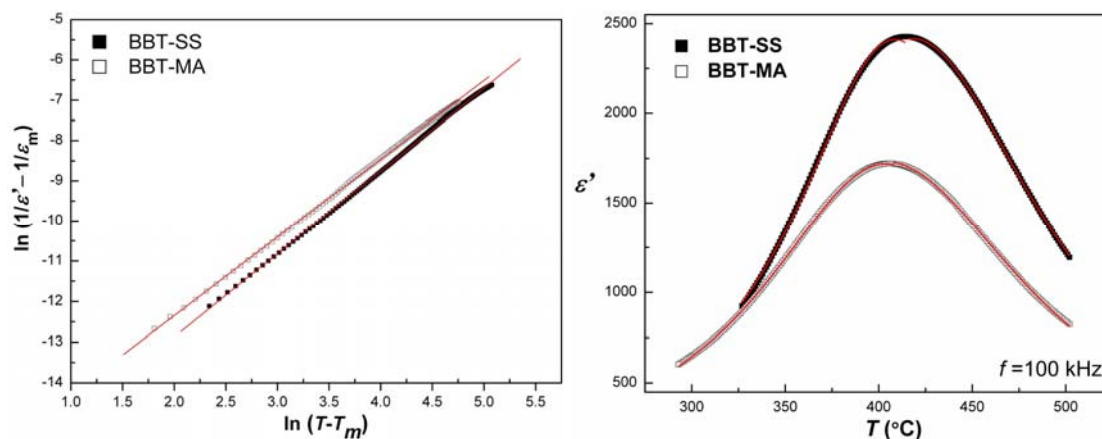
relaksorski fazni prelaz oba materijala, jer su obe vrednosti bliske 2. Međutim teško je na osnovu ovako male razlike u vrednosti stepena difuzivnosti utvrditi da li mehanički tretman tokom sinteze utiče na promenu difuzivnosti faznog prelaza dobijene keramike. Shodno tome, korišćena je Lorencova jednačina koju je u skorije vreme predložio Bokov [97] i koja na bolji način opisuje zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature kod relaksorskih materijala i to u temperaturnom opsegu  $T > T_m$ :

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon'} = 1 + \frac{(T - T_A)^2}{2\delta^2} \quad (3.2)$$

gde su  $\varepsilon_A$  i  $T_A$  parametri dobijeni fitovanjem grafika zavisnosti  $\varepsilon'-T$  (slika 3.17 desno) a predstavljaju maksimalnu permitivnost i temperaturu na frekvenciji od 100 kHz. Za razliku od modifikovanog Kiri Vajsovog zakona u kome figuriše parametar  $\gamma$  i koji je frekventno zavistan, parametar  $\delta$  ne zavisi od frekvencije i na bolji način opisuje difuzivnost dielektričnog pika [98]. Vrednosti parametara  $\delta$ ,  $\varepsilon_A$ ,  $T_A$  u oblasti niske ( $T < T_m$ ) i visoke ( $T > T_m$ ) temperature dielektričnog faznog prelaza prikazani su u tabeli 3.5. Na osnovu vrednosti  $\delta$ , zaključeno je da su vrednosti stepena difuzivnost BBT-MA uzorka veće u poređenju sa stepenom difuzivnosti BBT-SS keramike. Uzrok povećanju difuzivnosti faznog prelaza prvenstveno može biti u strukturnoj neuređenosti koju prouzrokuje cirkonijum, ugrađujući se na mesto  $Ti^{4+}$  u kristalnoj rešetki BBT-MA jedinjenja. Vrednosti parametara  $\varepsilon_A$  i  $T_A$  su bliske vrednostima  $\varepsilon_m$  i  $T_m$  za oba temperaturna opsega što potvrđuje da se Lorencovom jednačinom može uspešno opisati temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i u oblasti nižih i u oblasti viših temperatura u odnosu na  $T_m$ .

Pojava relaksacije u oblasti faznog prelaza, tj. pomeranje temperature faznog prelaza ka višim vrednostima sa povećanjem frekvencije može se opisati Vogel-Fučerovom relacijom (jednačina 1.6).





**Slika 3.17.** Grafik linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  u funkciji  $\ln(T - T_m)$  (slika levo) i zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature (slika desno). Crvene linije predstavljaju fitovane krive

**Tabela 3.4.** Dielektrične karakteristike BBT-SS i BBT-MA keramike na 100 kHz

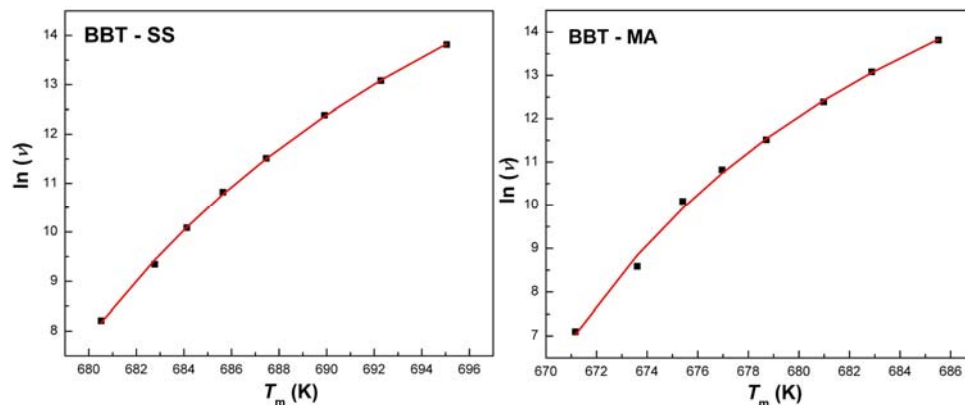
| uzorak          | $\varepsilon_{RT}$ | $\tan \delta_{RT}$ | $\varepsilon_m$ | $T_m$ (°C) | $\Delta T_{relax}$ | $\gamma$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------|--------------------|----------|
| <b>BBT - SS</b> | 205                | 0,024              | 2429            | 415        | 16,3               | 2,05     |
| <b>BBT - MA</b> | 200                | 0,025              | 1723            | 404        | 16,9               | 1,94     |

**Tabela 3.5.** Parametri  $\delta$ ,  $\varepsilon_A$ ,  $T_A$  dobijenim fitovanjem grafika zavisnosti  $\varepsilon'-T$  prema Lorencovoj jednačini za BBT-SS i BBT-MA uzorke

| uzorak        | $T < T_m$ |                 |            | $T > T_m$ |                 |            |
|---------------|-----------|-----------------|------------|-----------|-----------------|------------|
|               | $\delta$  | $\varepsilon_A$ | $T_A$ (°C) | $\delta$  | $\varepsilon_A$ | $T_A$ (°C) |
| <b>BBT-SS</b> | 46,2      | 2412            | 409        | 59,3      | 2417            | 418        |
| <b>BBT-MA</b> | 56,8      | 1720            | 404        | 65,3      | 1731            | 404        |

Parametri  $E_{a,VF}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$  su izračunati iz zavisnosti  $\ln \nu - T_m$  (sl. 3.18) i prikazani su u tabeli 3.6. Crvena linija pokazuje da se eksperimentalne vrednosti oba uzorka vrlo dobro pokoravaju Vogel-Fučerovom zakonu što potvrđuje relaksorski tip faznog prelaza. Energije aktivacije koje su potrebne da se premosti energetska barijera između dva ekvivalentna polarizaciona stanja, odnosno energija potrebna za relaksaciju dipola, je manja kod BBT-MA uzorka. To potvrđuje činjenicu da je mehanička aktivacija (i to pre svega ugradnja jona  $Zr^{4+}$  u strukturu jedinjenja) uticala na smanjenje stepena relaksacije faznog prelaza, što su potvrdili i Chakrabarta i koautori [87]. Parametar  $\Delta T_{relax}$ , izračunat prema jednačini 1.7, čije su vrednosti za uzorke BBT-SS i BBT-MA iste i iznose 16 ne potvrđuju pak tu pojavu (tabela 3.4). Sa ove tačke gledišta, a na osnovu dostupne literature koja se bavi objašnjenjima relaksorskih pojava u materijalu, teško je

utvrditi tačan uzrok specifičnom ponašanju ovog materijala s obzirom na veoma složenu strukturu jedinjenja. Potrebno je izvršiti niz strukturnih analiza da bi se detaljno objasnili ovi fenomeni.



Slika 3.18. Zavisnost  $\ln v$  u funkciji od  $T_m$  za BBT-SS i BBT-MA keramiku za frekventni opseg od 1,21 Hz do 1 MHz

Tabela 3.6. Vogel-Fučerovi parametri  $E_{a,VF}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$  uzoraka BBT-SS i BBT-MA

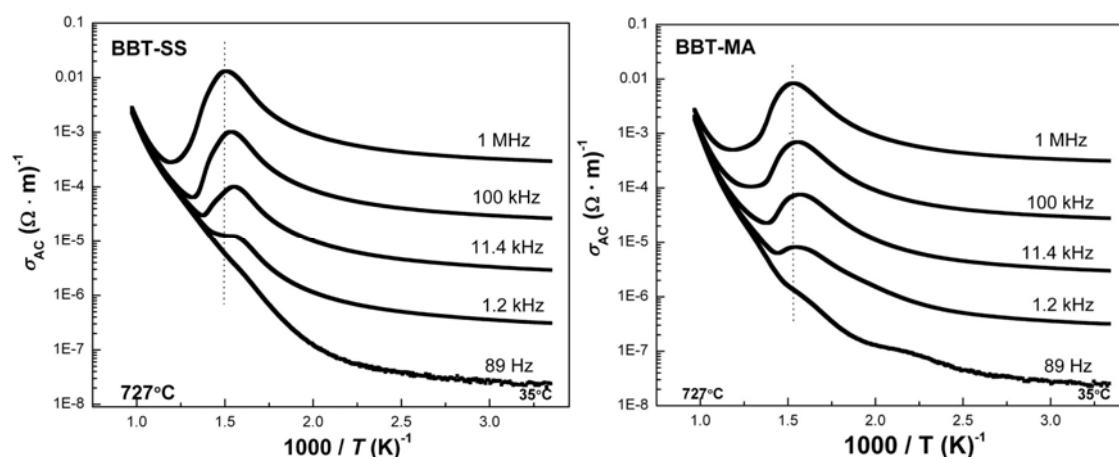
| uzorak   | $E_{a,VF}$ (eV) | $\nu_0$ (Hz)         | $T_f$ (K) / (°C) |
|----------|-----------------|----------------------|------------------|
| BBT - SS | 0,034           | $1,85 \cdot 10^{10}$ | 654 / 381        |
| BBT - MA | 0,025           | $7,08 \cdot 10^9$    | 652 / 379        |

### 3.3.3. Uticaj parametara sinteze na provodnost BBT keramike

Procesi provodnosti kod polikristalnih keramičkih materijala su prilično složeni. Elektronska provodnost sa malim udelom jonske komponente javlja se kod materijala sa kovalentnom vezom, a takođe kod materijala kod kojih postoji i mešoviti tip veze. S obzirom da barijum bizmut-titanat pripada grupi materijala sa slojevitom perovskitnom strukturom za koju je karakteristična mešovita (delimično jonska, a delimično kovalentna) veza, može se očekivati da su procesi provodnosti i elektronskog i jonskog tipa [99].

Zavisnost naizmenečne provodnosti ( $\sigma_{AC}$ ) od temperature na različitim frekvencama prikazana je na sl. 3.19. Vrednosti naizmenečne provodnosti oba uzorka su izračunate na osnovu jednačine 1.9. i pokazuju frekventnu disperziju koja se ogleda u povećanju provodnosti sa porastom frekvencije. Takođe, sa povećanjem temperature provodnost raste jer povišena temperatura olakšava kretanje nosioca naelektrisanja kroz

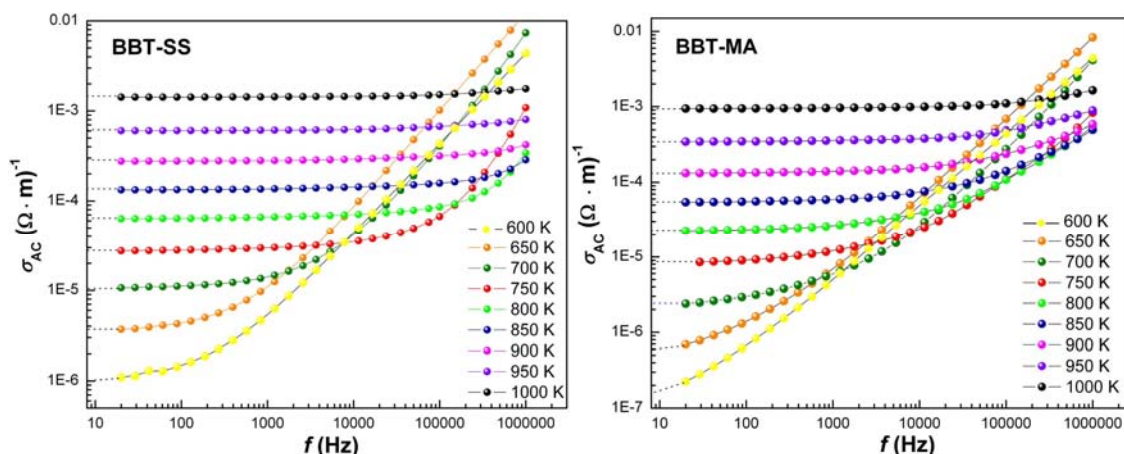
uzorak odnosno, povećava se jonska provodnost polikristalne keramike s obzirom da joni imaju veću toplotnu energiju i jače vibriraju na povišenim temperaturama. Naglo povećanje provodnosti materijala na Kiri temperaturi pri povišenim frekvencama prouzrokovana je porastom polarizabilnosti. Ova odlika, koja se javlja kod većine složenih perovskitnih jedinjenja, se pripisuje procesu relaksacije usled reorijentacije dipola, kretanju zidova domena i odlikama dipola feroelektričnih materijala [100]. Iznad Kiri temperature, provodnost opada, a zatim postaje linearno zavisna od temperature što je uobičajeno ponašanje DC provodnosti [101]. Tendencija provodnosti da na različitim frekvencama teže istoj vrednosti pripisuje se jonskoj provodnosti koja je dominantna u opsegu visokih temperatura i prevashodno potiče od kiseoničnih vakancija [102].



**Slika 3.19.** Zavisnost naizmjenične AC provodnosti od temperature na različitim frekvencijama

Na sl. 3.20 prikazani su dijagrami zavisnosti  $\sigma_{AC} - f$  u intervalu od 600 do 1000 K, odnosno 315 – 725 °C. Rezultati DC provodnosti u datom temperaturnom intervalu su dobijene ekstrapolacijom AC provodnosti na y osu sa dijagrama zavisnosti  $\sigma_{AC} - f$ . Sa dobijenim vrednostima  $\sigma_{DC}$  moguće je odrediti, na osnovu Arenijusove jednačine (jednačina 1.10), energiju aktivacije koja je potrebna da se kreiraju i pomeraju defekti u strukturi materijala, odnosno energiju aktivacije određenog mehanizma provođenja. Sa sl. 3.21 vidna je linearna zavisnost  $\ln\sigma_{DC}$  od  $1000/T$ , kojom se potvrđuje NTC karakteristika ovog materijala (smanjenje otpornosti sa povišenjem temperature) [103]. Električna provodnost raste sa temperaturom, što se može povezati sa povećanjem mobilnosti nosilaca naelektrisanja, koji se termički aktiviraju.

Energije aktivacije provođenja dobijene iz nagiba krivih za uzorak BBT-SS i BBT-MA su 0,89 eV i 1,11 eV, redom. Bilo bi za očekivati da mehanička aktivacija utiče na povećanje koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja i da pogoduje povećanju provodnosti materijala jer se usled mehaničke aktivacije povećava broj generisanih parova elektron-šupljina koji učestvuju u procesu provođenja [104]. Međutim, u ovom tipu jedinjenja, sa specifičnim oblikom zrna dešava se upravo suprotno.



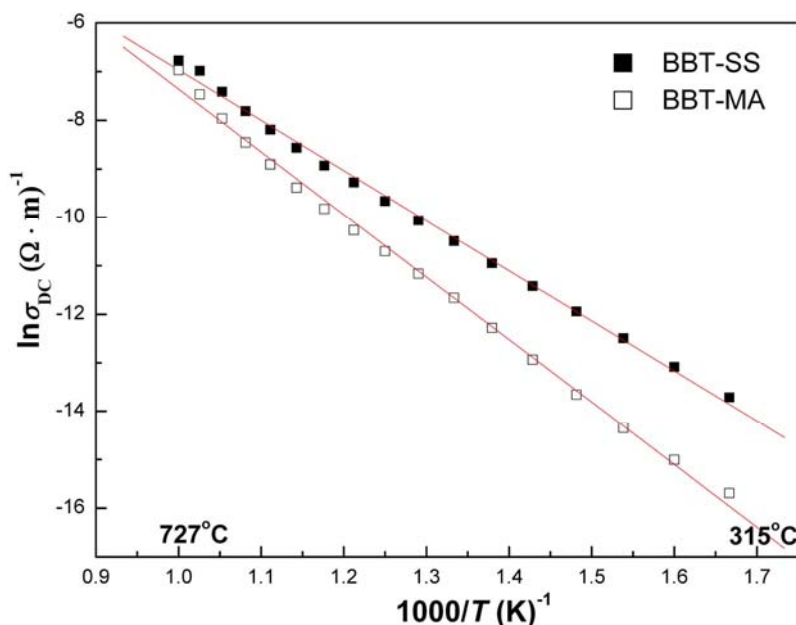
**Slika 3.20** Zavisnost naizmenične AC provodnosti od frekvencije na različitim temperaturama

Uopšteno govoreći, provodnost oba tipa uzorka zavise od:

1. unutrašnjih anizotropnih provodnih svojstava samih kristalita i
2. spoljašnjih faktora koji se ogledaju u veličini i obliku samih zrna i granica zrna.

S obzirom na veću vrednost energije aktivacije kod uzorka koji je predhodno mehanički aktiviran u odnosu na uzorak dobijen konvencionalnim postupkom sinteze, uočena je manja provodnost mehanički aktiviranog uzorka. Uzrok tome je smanjenje veličine zrna, što ukazuje na dominantniji spoljašnji efekat na provodnost ovih materijala. Povećana električna provodnost je izrazito povezana sa prisustvom zrna u obliku dugih ploča kod materijala sa slojevitom strukturom. Pojedini autori su ispitivali zavisnost električne provodnosti od odnosa dimenzija (eng. aspect ratio), tj. dužine i debljine pločastih zrna i utvrdili eksponencijalnu zavisnost [105, 106]. Zato je potrebno kontrolisati mikrostrukturu materijala, tj. veliki anizotropni rast zrna da bi se smanjila provodnost materijala što omogućava bolje polarisanje, pa tako i bolji piezoelektrični odziv [83].

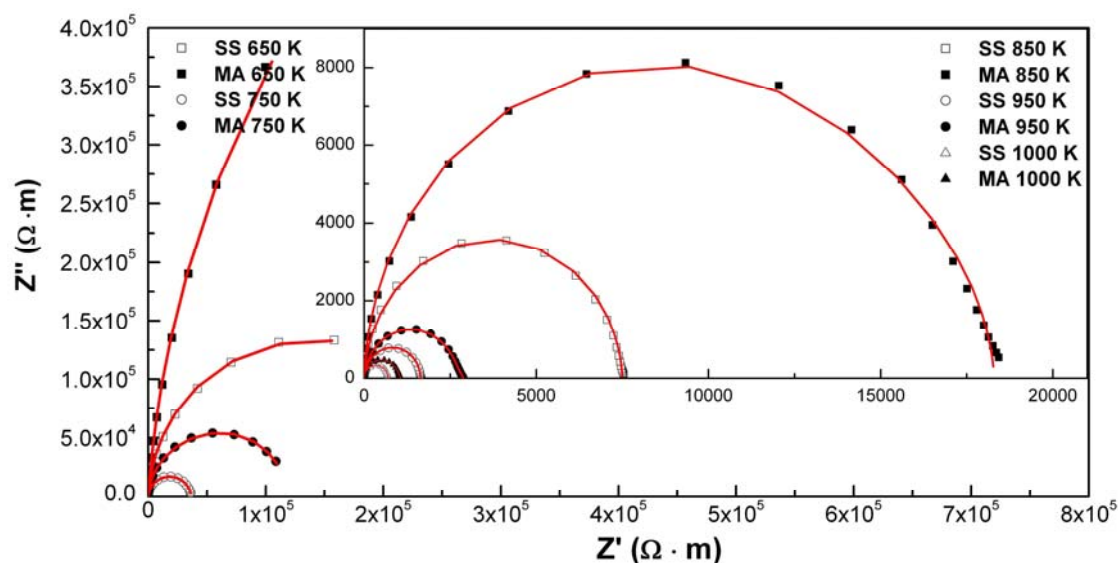
U ovom istraživanju potvrđeno je da se smanjenjem veličine zrna smanjuje provodnost materijala čime su stvoreni uslovi lakšeg polarisanja pa samim tim i postizanja optimalnih karakteristika finalnog proizvoda [86].



**Slika 3.21** Arenijusove zavisnosti DC provodnosti za uzorke BBT-SS i BBT-MA

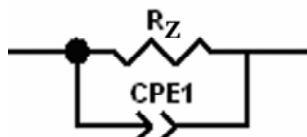
Na sl. 3.22 u kompleksnoj impedansnoj ravni su prikazane eksperimentalne vrednosti  $Z' - Z''$ , BBT-SS i BBT-MA keramike izmerene na različitim temperaturama u atmosferi vazduha. Na sobnoj temperaturi i na temperaturama ispod  $T_C$  impedans spektri su prave linije sa velikim nagibom, što ukazuje na izolatorska svojstva uzorka. Sa povećanjem temperature otpornost materijala opada odnosno provodnost raste i materijal postaje poluprovodnik.

Može se uočiti postojanje samo jednog pravilnog polukruga kod oba uzorka koji predstavlja odziv zrna, odnosno ukazuje na to da doprinos ukupnoj otpornost uzorka potiče samo od zrna i kod BBT-SS i kod BBT-MA keramike. Iako bi bilo za očekivati da se kod BBT-MA keramike uočava još jedan polukrug na Nikvistovom dijagramu koji bi predstavljao udeo granice zrna na ukupnu provodnost materijala (zbog prisustva manjih zrna tj. velikog zapreminskog udela granice zrna u ovoj vrsti keramike), taj polukrug nije uočen. Stoga, može se reći da su granice monokristalnih zrna, koje u suštini predstavljaju defekte strukture, “tanke” i da nemaju udela u ukupnoj provodnosti materijala.



**Slika 3.22.** Nikvistovi dijagrami za uzorke BBT-SS i BBT-MA na različitim temperaturama

Eksperimentalni podaci su fitovani programom ZView i predstavljeni su crvenom linijom na sl 3.22. Odabrano ekvivalentno kolo kojim se najlakše može izvršiti interpretacija i fitovanje eksperimentalno dobijenih impedans spektara prikazano je na sl. 3.23.



**Slika 3.23.** Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka dobijenih za BBT-SS i BBT-MA keramiku

Analizom impedansnih krivih potvrđeno je da otpornost zrna raste, odnosno da se provodnost smanjuje za jedan red veličine kod mehanički aktiviranog uzorka u odnosu na BBT-SS, što pokazuju i vrednosti provodnost oba uzorka u tabeli 3.7 na nekoliko različitih temperatura.

**Tabela 3.7.** Provodnost zrna BBT-MA i BBT-SS keramike

| Temp.<br>(K) | BBT-SS<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | BBT-MA<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ |
|--------------|--|--|
| 650          | $3,44 \cdot 10^{-6}$                       | $5,35 \cdot 10^{-7}$                       |
| 750          | $2,74 \cdot 10^{-5}$                       | $8,49 \cdot 10^{-6}$                       |
| 850          | $1,33 \cdot 10^{-4}$                       | $5,46 \cdot 10^{-5}$                       |
| 950          | $6,01 \cdot 10^{-4}$                       | $3,48 \cdot 10^{-4}$                       |
| 1000         | $1,43 \cdot 10^{-3}$                       | $9,36 \cdot 10^{-4}$                       |

Poslednjih godina raste interes za korišćenje visokoenergetskih procesa mlevenja u cilju snižavanja temperature prilikom procesa sinteze. Iako se ovim metodom mogu dobiti kristalni i na izgled jednofazni sistemi, produženo vreme mlevenja neminovno izaziva određeni stepen kontaminacije prahova, što ima veliki uticaj na električna svojstva materijala pripremljenih ovom metodom sinteze. Zato se, na dalje, u ovoj doktorskoj disertaciji ipak koristio konvencionalni metod reakcije u čvrstoj stanju za ispitivanje uticaja dopanata na svojstva barijum bizmut-titanat.

### **3.4. Uticaj dopanata na svojstva barijum bizmut-titanatne keramike**

Sa stanovišta svojstava materijala, jedinjenja Aurivilijusne strukture su naročito interesantna za istraživanje, s obzirom da na njihova svojstva ne utiču samo različiti nivoi strukture (makro, mikro, atomska i elektronska), već i mogućnost supstitucije jona u kristalnoj rešetki. Poslednjih godina započela su istraživanja u cilju poboljšanja dielektričnih i piezoelektričnih osobina kao i ispitivanja uticaja dopanata na strukturu i svojstva Aurivilijusovih jedinjenja koja prvenstveno privlače veliku pažnju zbog odsustva olova u strukturi i njihove netoksičnosti.

U perovskitnom delu Aurivilijusove strukture moguća je laka zamena jona  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  jonima dopanata različitih veličina. Dopiranje je veoma važno jer se na taj način mogu znatno izmeniti i poboljšati svojstva materijala koji kao takvi mogu imati različitu primenu u elektronici. Kao što je već istaknuto, nedostatak  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  za visokotemperaturnu piezoelektričnu primenu jeste njegova relativno visoka provodnost p-tipa gde su elektronske šupljine i anjonske vakancije većinski nosioci naelektrisanja. One su rezultat kompenzacije ili unutrašnjih strukturnih defekata (katjonske vakancije) ili akceptorskih nečistoća. Mnogo napora je uloženo za kontrolu ove nepoželjno visoke električne provodnosti bilo donorskim dopiranjem bilo smanjenjem veličine zrna. U dosadašnjem pregledu literature malo je radova koji ispituju uticaj dopanata sa strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatne keramike. Poznato je da dopanti mogu biti podeljeni u tri kategorije:

- donori ( $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet} + e'$ )

- akseptori ( $\text{Fe}_{\text{Ti}}' + h^{\bullet}$ ,  $\text{Sr}_{\text{Bi}}' + h^{\bullet}$ ,  $\text{Ca}_{\text{Bi}}' + h^{\bullet}$ ,  $\text{La}_{\text{Ba}}' + h^{\bullet}$ )

- izovalentni dopanti ( $La_{Bi}$ )

U dostupnoj literaturi nema puno podataka o uticaju pojedinih jona na strukturu i svojstva  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ . Kumar i koautori [107] su ispitivali uticaj supstitucije  $Ba^{2+}$  jona jonima  $La^{3+}$ , prema hemijskoj formuli  $Ba_{1-3/2x}La_xBi_4Ti_4O_{15}$ . Pokazali su da lantan kao donor dopant utiče na smanjenje veličine zrna BBT keramike kao i da utiče na smanjenje provodnosti. S druge strane, Fang i koautori [108] su izvršili izovalentnu zamenu  $Bi^{3+}$  jona jonima  $La^{3+}$  (prema formuli  $BaBi_{4-x}La_xTi_4O_{15}$ ) i utvrdili da lantan utiče na povećanje stepena relaksacije faznog prelaza dok uticaj dopanta na provodnost materijala nisu detaljnije ispitivali. Međutim, Chakrabarti i koautori [109] su utvrdili da lantan prvo povećava provodnost za  $x = 0,1$  u odnosu na čist BBT a zatim smanjuje za  $x = 0,2$  i  $0,3$ , takođe utičući na povećanje relaksacije faznog prelaza. Grupa istraživača iz Slovenije [110, 111] ispitala je granice rastvorljivosti  $Fe^{3+}$  (prema formuli  $BaBi_4Ti_{4-4x}Fe_{4x}O_{15}$ ) i  $Nb^{5+}$  jona (prema formuli  $BaBi_4Ti_{4-4x}Nb_{4x}O_{15}$ ) i one iznose za oba dopanta i  $x = 0,125$  i  $x = 0,075$ , redom. U ovoj doktorskoj disertaciji, u cilju proučavanja uticaja dopanata na strukturu i svojstva materijala, izabrani su niobijum, kao donorski dopant, i lantan kao izovalentni dopant. Detaljno je ispitan uticaj ovih dopanata na dielektrična svojstva, promene faznog prelaza, promene mehanizma provođenja i udeo pojedinih struktura na ukupnu provodnost materijala.



### 3.3.1. Uticaj lantana na strukturu i svojstva $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ keramike

#### 3.3.1.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem lantana

Da bi se utvrdila optimalna temperatura sinterovanja uzoraka dopiranih lantanom, praćen je uticaj temperature sinterovanja na gustinu uzoraka i rezultati su prikazani u tabeli 3.8. Utvrđeno je da je sa povećanjem koncentracije lantana potrebna viša temperatura sinterovanja da bi se postigle veće gustine uzoraka odnosno gustine sinterovanih uzoraka se smanjuje sa povećanjem koncentracije lanatan za sve temperature sinterovanja. Primećuje se da je najveća gustina izmerena za uzorak BBLT15 i da se sa daljim povećanjem koncentracije lantana gustina smanjuje. Stoga, izabrane temperature sinterovanja pojedinih uzoraka su 1130 °C za BBT-SS keramiku, 1140 °C za BBLT5 i 1150 °C za uzorke BBLT15 i BBLT30 (označeno zatamljenim poljima u tabeli 3.8). Cilj podešavanja temperature sinterovanja jeste postizanje slične gustine uzoraka da bi se prvenstveno pratio uticaj različite koncentracije dopanata na dielektrična i električna svojstva čistog barijum bizmut-titanata.

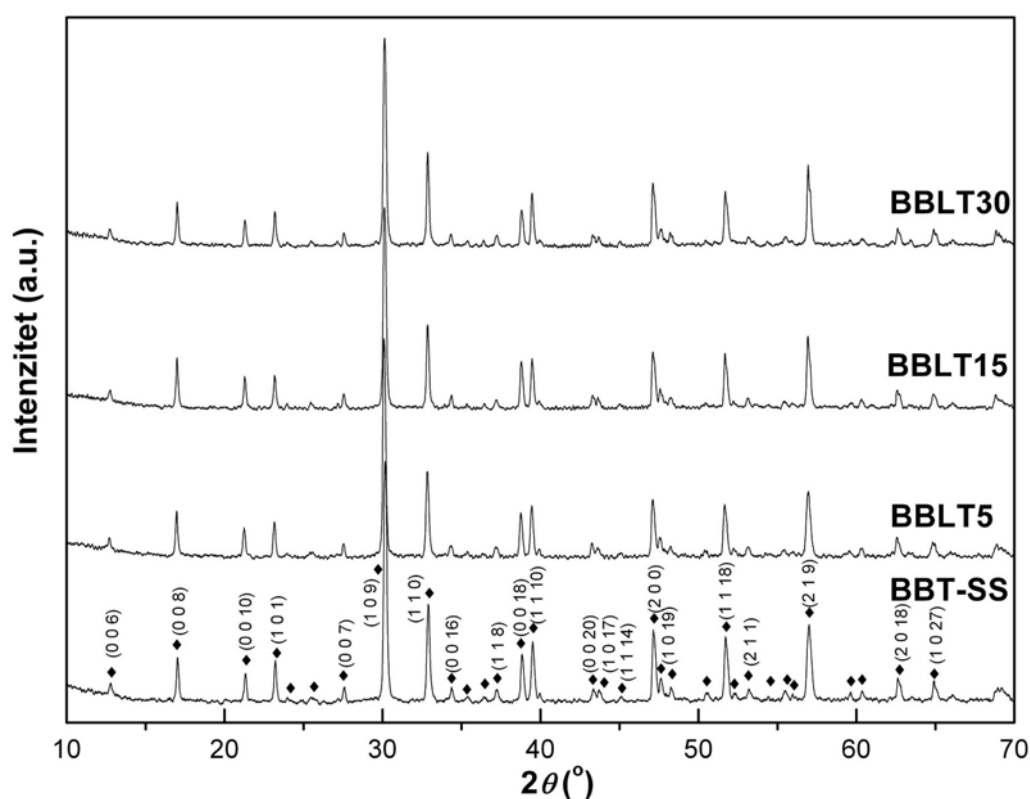
S obzirom na relativno visoku temperaturu kalcinacije (950 °C), BBLT prahovi dobijeni konvencionalnim postupkom sinteze poseduju pločastu morfologiju koja otežava dobijanje guste keramike (> 98 %). Takav oblik čestica praha kompaktnan pomoću normalne hladne jednoosne prese koja je korišćena za dobijanje ispresaka, onemogućava visok stepen pakovanja zrna. Bez obzira na to, dobijena keramika ima zadovoljavajuće gustine za ispitivanje uticaja dopanta na dielektrična i električna svojstva BBT keramike.

**Tabela 3.8.** Gustine BBT-SS, BBLT keramike dobijene na različitim temperaturama sinterovanja

| uzorak        | $\rho$ (na 1120 °C, %) | $\rho$ (na 1130 °C, %) | $\rho$ (na 1140 °C, %) | $\rho$ (na 1150 °C, %) |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>BBT-SS</b> | 79,3                   | 88,9                   | /                      | /                      |
| <b>BBLT5</b>  | 80,8                   | 85,6                   | 90,8                   | /                      |
| <b>BBLT15</b> | 74,9                   | 78,7                   | 83,3                   | 94,3                   |
| <b>BBLT30</b> | 73,3                   | 75,6                   | 80,1                   | 90,1                   |

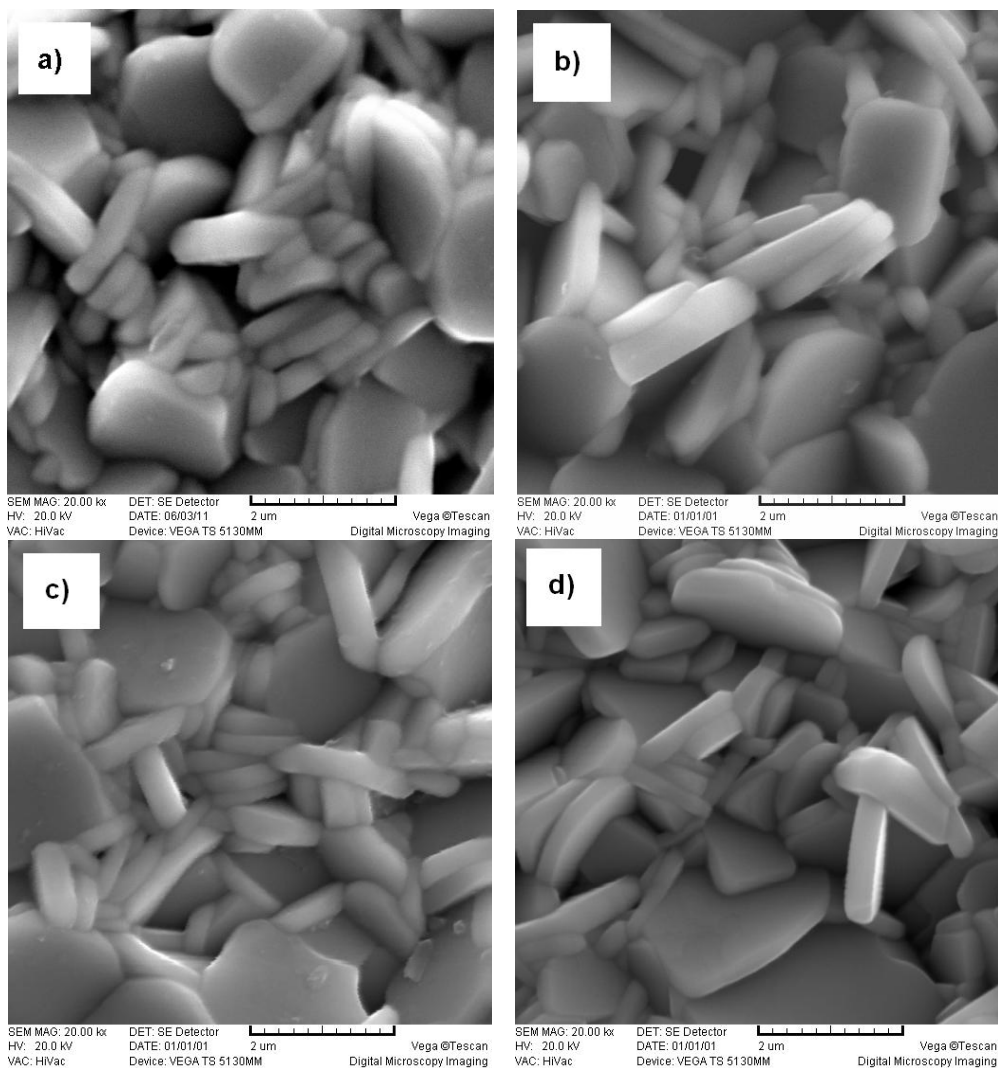
Na sl. 3.24 prikazani su difraktogrami  $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  uzoraka dopiranih sa  $x = 0; 0,05; 0,15$  i  $0,30$ . Eksperimentalni podaci dobijeni iz difraktograma upoređivani

su sa standardima JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 35-0757 i na taj način je potvrđena ortorombična struktura čistog i dopiranih barijum bizmut-titanata. XRD analizom nije uočeno postojanje sekundarne faze, što potvrđuje da je došlo do potpune ugradnje  $\text{La}^{3+}$  na mesto  $\text{Bi}^{3+}$  jona u rešetku barijum bizmut-titanata, što je bilo očekivano s obzirom na vrlo sličnu veličinu jonskih radijusa  $\text{Bi}^{3+}$  (1,17 Å) i  $\text{La}^{3+}$  (1,16 Å). Iako lantan, u određenij meri, dovodi do distorzije kristalne rešetke, mnoga istraživanja su pokazala da je moguća potpuna zamena jona  $\text{Bi}^{3+}$  jonima  $\text{La}^{3+}$  u Aurivilijusovim jedinjenjima ( $x = 1,0$ ) bez pojave sekundarnih faza, upravo zbog sličnog jonskog radijusa i istog naelektrisanja ovih jona [109, 112-113]



**Slika 3.24.** XRD uzoraka čistog i dopiranog barijum bizmut-titanata različitim koncentracijama lantana

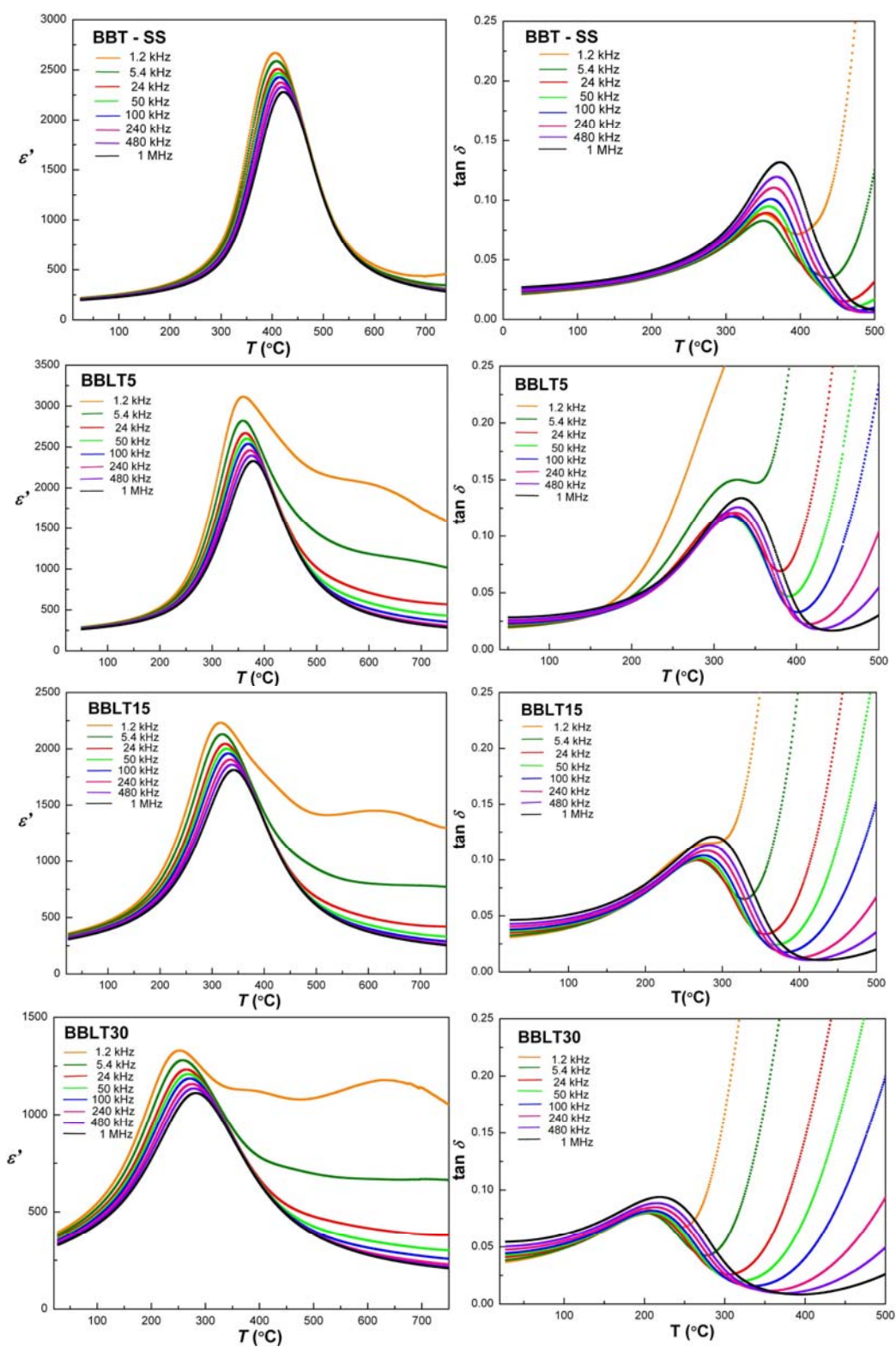
Mikrografije slobodne površine uzoraka BBT-SS sinterovan na 1130 °C, BBLT5 sinterovan na 1140 °C, BBLT15 sinterovan na 1150 °C i BBLT30 sinterovan na 1150 °C prikazane su na sl. 3.25. Analizom SEM mikrografija može se uočiti karakterističan pločasti oblik zrna svih uzoraka. Zrna su približno iste veličine kao kod nedopirane keramike (~ 3 μm dužine i oko 0,5 μm dužine) što ukazuje da lantan nema bitnog uticaja na promenu mikrostrukture i veličine zrna.



**Slika 3.25.** Mikrografije uzoraka: a) BBT-SS, b) BBLT5, c) BBLT15 i d) BBLT30

### 3.3.1.2. Uticaj lantana na dielektrična svojstva $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike

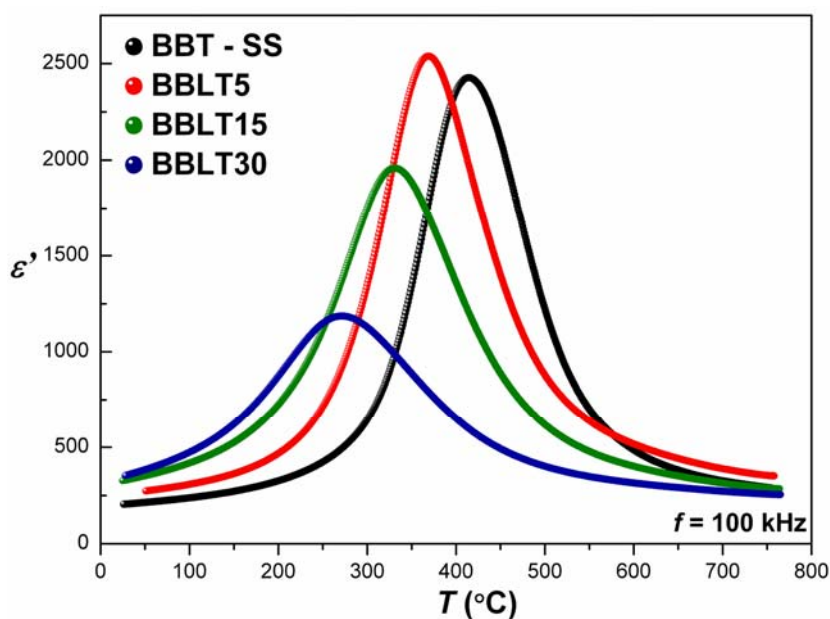
Sl. 3.26 prikazuje zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka od temperature na različitim frekvencama za uzorke BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30. Na svim dijagramima jasno je uočljiv jedan fazni prelaz koji se širi i pomera ka nižim temperaturama sa povećanjem koncentracije lantana. Takođe se kod svih uzoraka, sa povećanjem frekvencije, uočava pomeranje Kiri temperature ka višim vrednostima, što ukazuje na relaksorski tip materijala.



Slika 3.26. Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka uzoraka BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30

Vrednosti dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi ( $\epsilon_{RT}$ ), dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi ( $\epsilon_m$ ), Kiri temperatura  $T_m$ , stepen relaksacije  $\Delta T_{relax}$  i stepen difuzivnosti  $\gamma$  za sve uzorke date su u tabeli 3.9. Lantan utiče na povećanje dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi  $\epsilon_{RT}$ , a takodje utiče na snižavanje temperature fazne transformacije. Kao što se može videti sa dijagrama na sl. 3.27, početna koncentracija lantana ( $x = 0,05$ ) utiče na povećanje maksimalne permitivnosti  $\epsilon_m$ , a potom, sa daljim povećanjem koncentracije dopanta, permitivnost opada. Upoređivanjem vrednosti stepena relaksacije  $\Delta T_{relax}$ , izračunate prema jednačini 1.7., može se utvrditi povećanje stepena relaksacije sa povećanjem koncentracije lantana u odnosu na nedopirani uzorak. Razlog tome je strukturna neuređenost sistema kojoj je uzrok tendencija ka smeštanju više katjona ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{La}^{3+}$ ) na isti položaj A u kristalnoj rešetki ovog jedinjenja  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} \cdot (\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-}$ , kao i tendencija smeštanja ovih jona na mesto bizmuta u  $(\text{BiLaO}_2)^{2+}$  sloju, o čemu će kasnije biti reči. Stepen relaksacije barijum biumut-titanata dopiranog lantanom je uporediv sa stepenom relaksacije tipičnih perovskitnih relaksorskih materijala čije su vrednosti  $\sim 20$  K za PMN i  $\sim 25$  K za PLZT(8/65/35) keramike [114].

Dielektrični gubici se na sobnoj temperaturi povećavaju sa porastom koncentracije lantana, dok se vrednost dielektričnih gubitaka na temperaturi faznog prelaza smanjuje sa povećanjem koncentracije dopanta.



**Slika 3.27.** Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature uzoraka BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 na 100 kHz

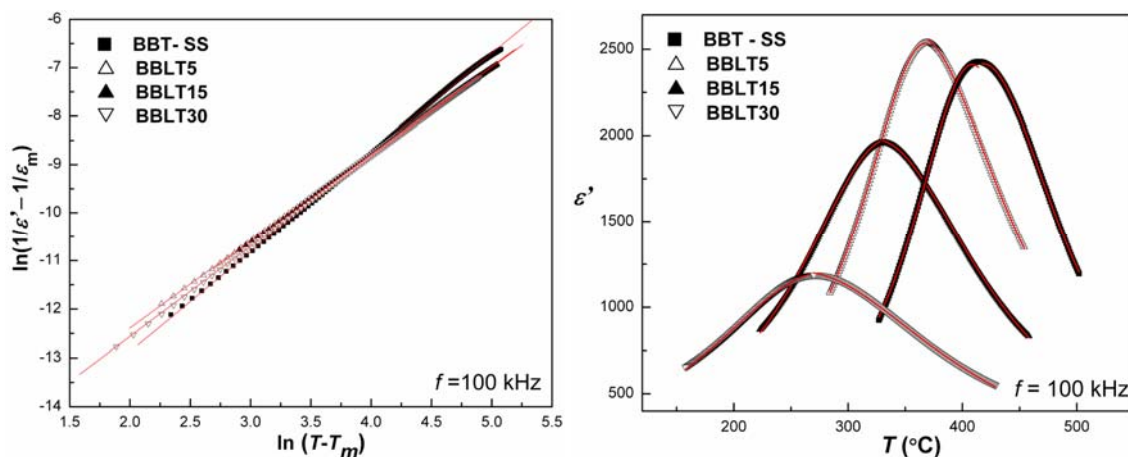
**Tabela 3.9.** Neki relaksacioni parametri za BBT-SS i BBLT keramiku na 100 kHz

| uzorak        | $\epsilon_{RT}$ | $\epsilon_m$ | $T_m$ (°C) | $\tan \delta_{RT}$ | $\Delta T_{relax}$ | $\gamma$ |
|---------------|-----------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|----------|
| <b>BBT-SS</b> | 204             | 2429         | 415        | 0,024              | 16                 | 2,05     |
| <b>BBLT5</b>  | 273             | 2540         | 369        | 0,032              | 20                 | 1,80     |
| <b>BBLT15</b> | 327             | 1959         | 331        | 0,040              | 26                 | 1,81     |
| <b>BBLT30</b> | 353             | 1187         | 271        | 0,045              | 30                 | 1,85     |

**Tabela 3.10.** Parametri  $\delta$ ,  $\epsilon_A$ ,  $T_A$  dobijenim fitovanjem grafika zavisnosti  $\epsilon' - T$  prema Lorencovoj jednačini za BBT-SS i BBLT keramiku na 100 kHz

| uzorak        | $T < T_m$ |              |            | $T > T_m$ |              |            |
|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|--------------|------------|
|               | $\delta$  | $\epsilon_A$ | $T_A$ (°C) | $\delta$  | $\epsilon_A$ | $T_A$ (°C) |
| <b>BBT-SS</b> | 46,2      | 2412         | 409        | 59,3      | 2417         | 418        |
| <b>BBLT5</b>  | 51,3      | 2535         | 368        | 68,4      | 2576         | 361        |
| <b>BBLT15</b> | 69,6      | 1981         | 336        | 80,0      | 1978         | 324        |
| <b>BBLT30</b> | 91,7      | 1200         | 279        | 108,3     | 1204         | 259        |

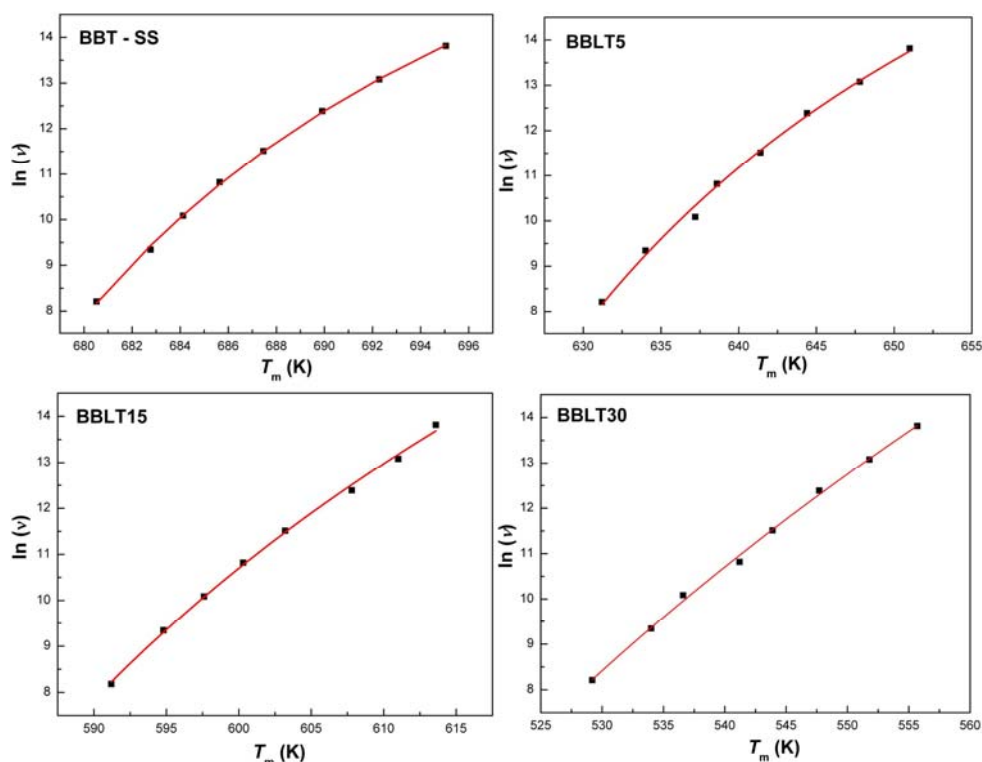
U cilju prikazivanja uticaja lantana na fazni prelaz korišćen je modifikovan Kiri-Vajs zakon (jednačina 1.5). Vrednosti parametra  $\gamma$  za čist i dopiran  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  prikazane su u tabeli 3.9 a dobijeni linearnim fitovanjem zavisnosti  $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon_m)$  od  $\ln(T - T_m)$  (sl. 3.28) i ukazuju na difuzni fazni prelaz jer su vrednosti bliske 2. Međutim, kao i u slučaju keramike dobijene konvencionalnim postupkom sinteze i keramike prethodno mehanički aktivirane, parametar  $\gamma$  se nije pokazao kao odgovarajući za opisivanje stepena difuzivnosti jer se i u ovom slučaju vrednost  $\gamma$  smanjuje kod uzoraka dopiranih lantanom, iako je očigledan porast difuzivnosti kod dopiranih uzoraka. Stoga je korišćen parametar  $\delta$  (jednačina 3.2) koji, kao i u slučaju BBT-SS i BBT-MA keramike, na najbolji način opisuje difuzivnost dielektričnog pika. Sa povećanjem koncentracije lantana povećava se vrednost parametra  $\delta$  u oblasti  $T > T_m$  od 59,6 za BBT-SS do 100,3 za BBL30. Takođe, isti trend porasta stepena difuzivnosti se uočava i u oblasti  $T < T_m$ . Porast parametra  $\delta$  sugerise na povećanje broja polarnih nanodomena uvođenjem lantana u strukturu, što utiče na pojavu malih klastera koji poseduju različite Kiri temperature. Rezultat dopiranja, odnosno narušavanja uređenosti rešetke, jeste pojava difuznog faznog prelaza. Parametri ( $\delta$ ,  $\epsilon_A$ ,  $T_A$ ) dobijeni fitovanjem Lorencove zavisnosti  $\epsilon' - T$  u obe temperaturne oblasti prikazani su u tabeli 3.10. Vrednosti  $\epsilon_A$ ,  $T_A$  su bliske vrednostima  $\epsilon_m$ ,  $T_m$  i u oblasti visokih i oblasti niskih temperatura, što potvrđuje da se eksperimentalni rezultati dobro pokoravaju Lorencovom zakonu.



**Slika 3.28** Grafik linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  od  $\ln(T - T_m)$  (slika levo) i zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature (slika desno). Crvene linije predstavljaju fitovane krive.

Pojava pomeranja temperature faznog prelaza ka višim vrednostima sa povećanjem frekvencije (tj. relaksacija u oblasti faznog prelaza) može se opisati Vogel-Fučerovom relacijom (jednačina 1.6). Parametri  $E_{a,VF}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$  su izračunati iz eksponencijalne zavisnosti  $\ln \nu$  u funkciji od  $T$  (sl. 3.29) za uzorke čistog i dopiranog BBT i prikazani su u tabeli 3.9. Crvena linija pokazuje da se eksperimentalne vrednosti dobro pokoravaju Vogel-Fučerovom zakonu. Energije aktivacije koje su potrebne da se premosti energetska barijera između dva ekvivalentna polarizaciona stanja  $E_{a,VF}$ , odnosno energija potrebna za relaksaciju dipola, raste sa povećanjem koncentracije lantana. Prema tome, uvođenje dopanata u strukturu dovodi do pojave nepravilnosti u kristalnoj rešetki, samim tim narušava se simetrija u kristalu i stvara se veći broj polarnih nano-regiona čija se interakcija povećava sa povećanjem koncentracije dopanata. Porast  $E_{a,VF}$  sa povećanjem koncentracije lantana potvrđuje da dolazi do porasta snage relaksacije. Maksimalne vrednosti Debajevе frekvencije za jone u čvrstom rastvoru su reda veličine  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz [115]. Relaksorski materijali koji pripadaju familiji Aurivilijusovih oksida su dvodimenzionalni relaksori (2D) sa  $\nu_0 \sim 10^8$  Hz koji sugerišu na mnogo nižu potencijalnu barijeru u odnosu na trodimenzionalne relaksore (3D) poput PMN kod kojih je  $\nu_0 \sim 10^{12}$  Hz. Kao što se može uočiti iz rezultata prikazanih u tabeli 3.11, povećanjem koncentracije lantana u BBT keramici raste Debajeva frekvencija, odnosno amplituda oscilacije jona u rešetki, što ukazuje na porast snage relaksacije. Iako vrednost  $\nu_0$  ( $10^{21}$  Hz) za BBLT30 nije realna za jone u čvrstom

rastvoru, jasno se vidi trend porasta stepena relaksacije difuznog faznog prelaza sa porastom koncentracije dopanta.



Slika 3.29. Zavisnost  $\ln v$  od  $T_m$  za BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 keramiku za frekventni opseg od 1,21 Hz do 1 MHz

Tabela 3.11. Vogel-Fučerovi parametri  $E_{a,VF}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$  BBT-SS i BBLT uzoraka

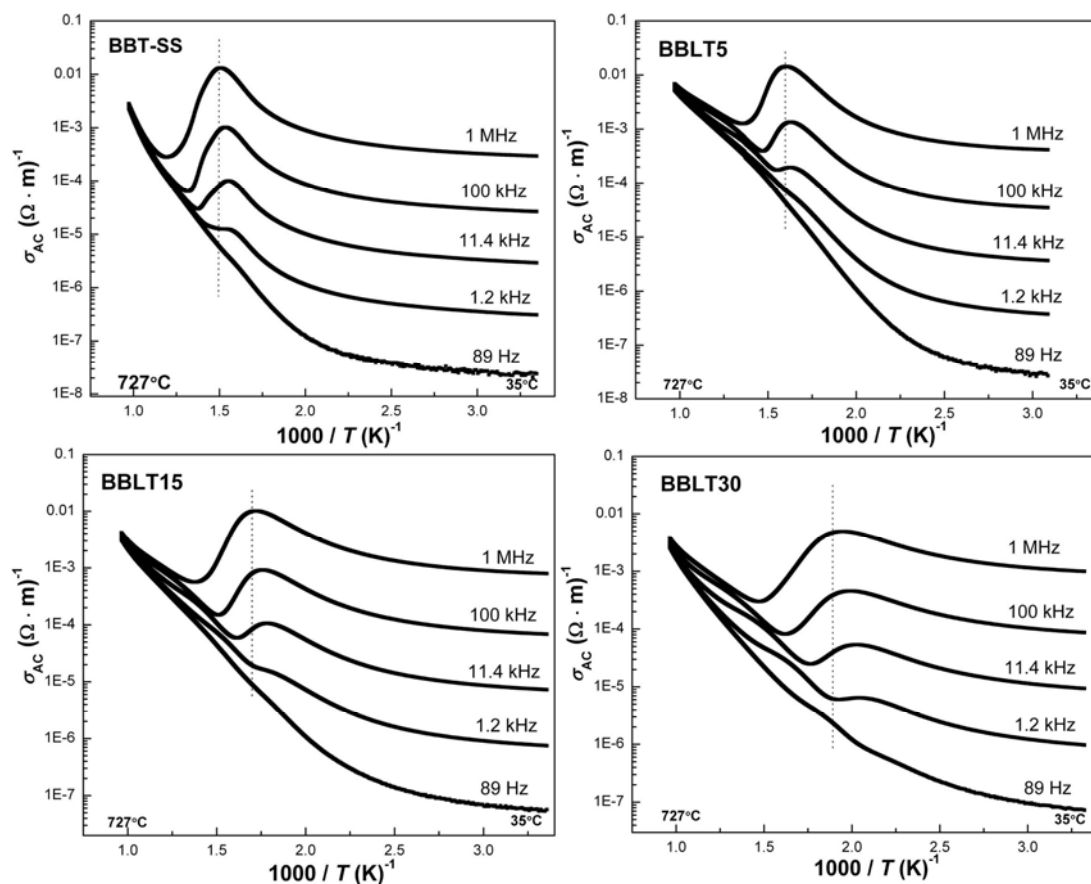
| uzorak | $E_{a,VF}$ (eV) | $\nu_0$ (Hz)         | $T_f$ (K) / (°C) |
|--------|-----------------|----------------------|------------------|
| BBT-SS | 0,034           | $1,85 \cdot 10^{10}$ | 654 / 381        |
| BBLT5  | 0,064           | $1,42 \cdot 10^{11}$ | 589 / 316        |
| BBLT15 | 0,174           | $2,94 \cdot 10^{14}$ | 511 / 238        |
| BBLT30 | 0,595           | $2,65 \cdot 10^{21}$ | 361 / 88         |

### 3.3.1.3. Uticaj lantana na provodnost $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike

Zavisnost naizmenične provodnosti od temperature na različitim frekvencama prikazana je na sl. 3.30. Vrednosti naizmenične provodnosti oba uzorka su izračunate na osnovu jednačine 1.7. i pokazuju frekventnu disperziju koja se ogleda u porastu provodnosti sa porastom frekvencije. Generalo važi da sa porastom temperature raste i provodnost materijala. Međutim, skok provodnosti materijala oko Kiri tačke na visokim frekvencama može biti prouzrokovan porastom polarizabilnosti. Iznad Kiri temperature,



kada se naruši orijentacija dipola, provodnost naglo opada i postaje linearno zavisna od temperature, što je uobičajeno ponašanje DC provodnosti. Sa dodatkom dopanta skok u provodnosti se smanjuje na svim frekvencama i istovremeno pomera ka nižim temperaturama.

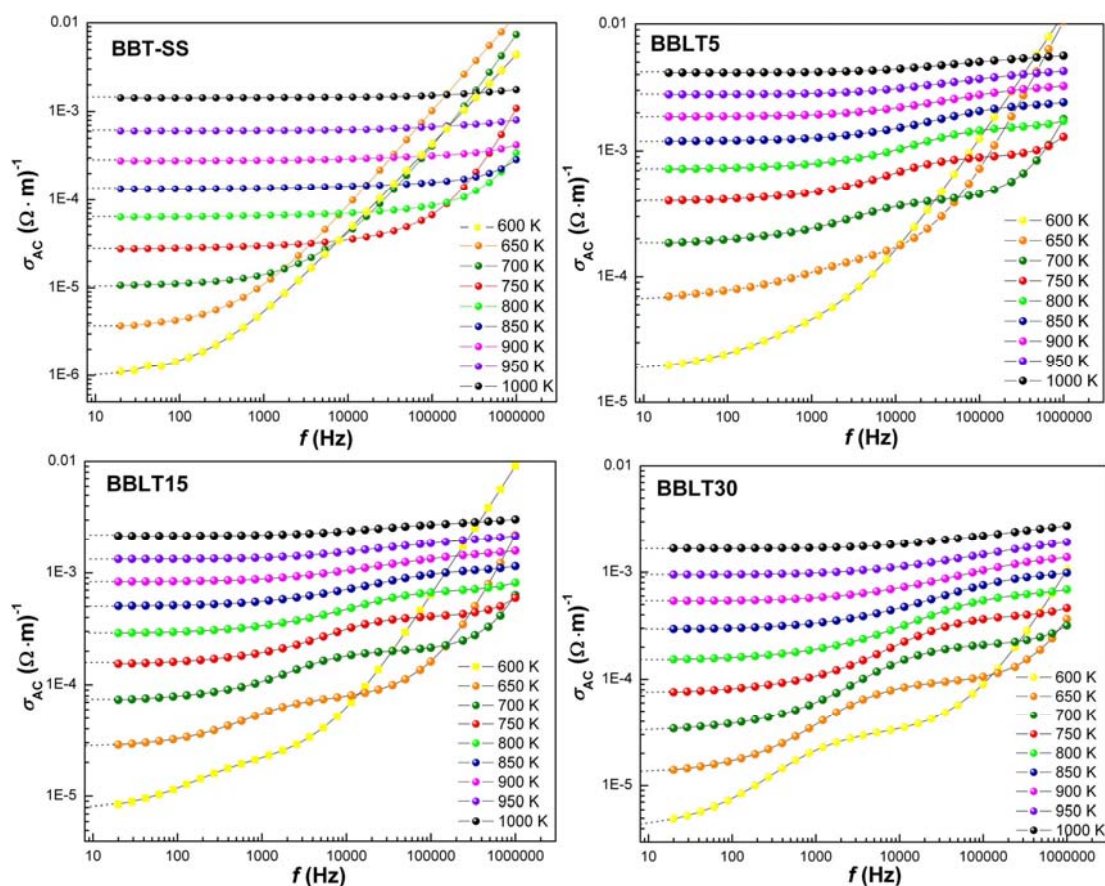


**Slika 3.30.** Zavisnost AC provodnosti BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 keramike od temperature na različitim frekvencijama

Zavisnosti  $\sigma_{AC} - f$  prikazani su na sl. 3.31 u temperaturnom intervalu od 600 do 1000 K (315 – 725 °C) za BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 keramiku. Pomoću vrednosti DC provodnosti, dobijene ekstrapolacijom na y osu, određene su energije aktivacije iz dijagrama zavisnosti  $\ln\sigma_{AC} - 1000/T$  koji je prikazan na sl. 3.32. Energije aktivacije za uzorke BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 su 0,89; 0,67; 0,69 i 0,76 eV, redom. Izračunate vrednosti su karakteristične za procese provođenja kiseoničnih vakancija kao glavnih nosilaca naelektrisanja.

Energija aktivacije BBLT5 keramike je niža od energije aktivacije čistog barijum bizmut-titanata, što ukazuje na povećanje koncentracije kiseoničnih vakancija u

BBLT5 keramici, odnosno na povećanje provodnosti. Zatim, sa daljim povećanjem koncentracije lantana (BBLT15 i BBLT30), energija aktivacije počinje da raste, odnosno provodnost počinje da opada jer se formira manji broj kiseoničnih vakansija u odnosu na BBT-SS i BBLT5 keramiku. Mogući razlozi i mehanizmi koji se odvijaju u materijalu sa dopiranjem izovalentnim jonom biće objašnjeni u nastavku.

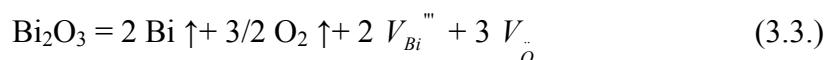


**Slika 3.31.** Zavisnost AC provodnosti od frekvencije na različitim temperaturama za BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 keramiku

Faktori od kojih provodnost materijala najviše zavisi su mobilnost i koncentracija nosioca naelektrisanja, pri čemu koncentracija nosioca naelektrisanja zavisi od tipa defekata (vakancija, intersticijskih atoma, atoma nečistoća itd.)

Kao i kod svih perovskitnih, tako i kod Aurivilijusovih jedinjenja, tokom sinterovanja na visokim temperaturama, dolazi do gubitka kiseonika i formiranja kiseoničnih vakancija koje predstavljaju glavne nosioce naelektrisanja u barijum bizmut-titanatu. Pretpostavlja se da je nastajanje kiseoničnih vakancija povezano sa uspostavljanjem neutralnosti usled isparavanja bizmuta i kiseonika na visokim

temperaturama sinterovanja. Ovaj proces moguće je prikazati sledećom jednačinom [116, 117]:



gde su  $V_{\text{O}}^{\text{''}}$  kiseonične, a  $V_{\text{Bi}}^{\text{'''}}$  vakancije na mestu bizmuta. Količine izgubljenog kiseonika i bizmuta nije bilo moguće kontrolisati i izmeriti. Istraživanja nekih autora su pokazala da se kiseonične vakacije smeštaju u blizini jona bizmuta i da su najverovatnije ograničene  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  slojem [118]. Kod perovskitnih jedinjenja ( $\text{BaTiO}_3$  ili  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ) primećeno je da dolazi i do promena u valentnosti  $\text{Ti}^{4+}$  (redukcija) u niže oksidaciono stanje  $\text{Ti}^{3+}$ , što kod Aurivilijusovih jedinjenja nije slučaj. To je verovatno posledica slojevite strukture jedinjenja na bazi bizmuta i preferencijalnog obrazovanja vakancija kiseonika u  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloju. Dalje, nakon sinterovanja, uzorak se hladi na sobnu temperaturu i kiseonik iz vazduha ponovo ulazi u rešetku na mesto njihovih vakancija, pri čemu nastaju elektronske šupljine [119]. Cela reakcija može se prikazati Kroger-Vinkovom (Kröger-Vink) jednačinom [120]:



gde  $h$  predstavlja elektronsku šupljinu. Šupljine deluju kao mobilni polaroni p-tipa. Dakle, ipak nije moguće kompenzovati gubitak kiseonika u celosti već samo na površini uzorka, dok u unutrašnjosti i dalje postoji deficit kiseonika, odnosno postoje kiseonične, pa samim tim i vakancije na mestu bizmuta kao i elektronske šupljine što rezultira p-tipom provodnosti u  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Merenja provodnosti polikristalnih uzoraka Aurivilijusove strukture u funkciji parcijalnog pritiska  $\text{O}_2$  ukazuju na prisustvo mešovite provodnosti (delimično jonske a delimično elektronske provodnosti p-tipa). Ispitivanja na različitim temperaturama potvrđuju da je na visokim temperaturama dominantna jonska provodnost kiseoničnih vakancija i to u  $ab$ -ravni, dok je pri niskim temperaturama dominantna provodnost elektronskih šupljina i to u pravcu  $c$  ose [13, 99].

Oprečna su mišljenja po pitanju supstitucije jona bizmuta jonima lantana u Aurivilijusovim jedinjenjima. Pojedini autori [121-123] smatraju da tokom supstitucije  $\text{Bi}^{3+}$  jona jonima  $\text{La}^{3+}$  u  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dolazi samo do zamena onih jona bizmuta koji

se nalaze u perovskitnom bloku. Drugi pak smatraju [124, 125] da se za veće koncentracije dopanta ( $x \geq 0,75$ ), pored supstitucije bizmuta u perovskitnom bloku, dešava i zamena bizmuta i u  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloju, što su Osada i koautori potvrdili Raman spektroskopijom.

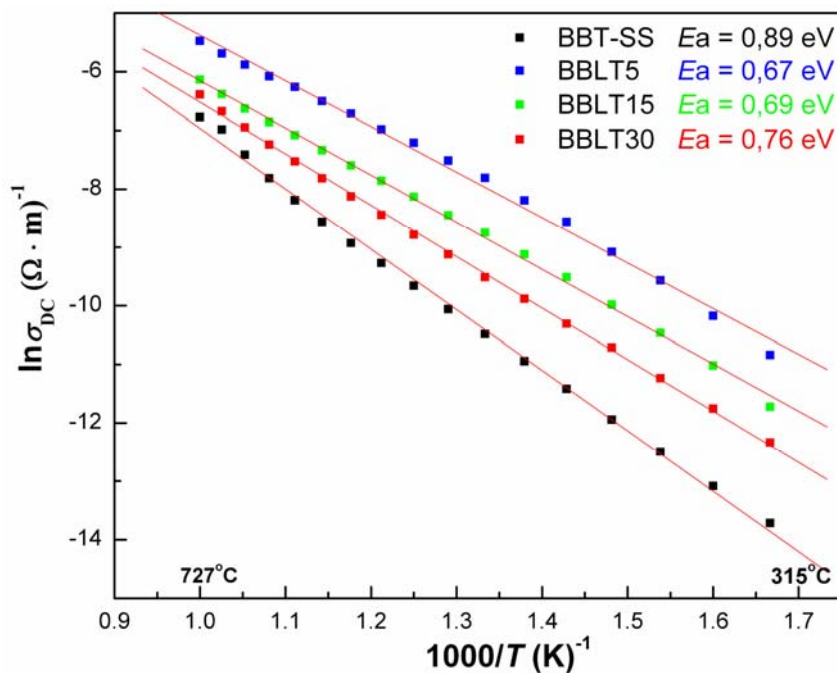
U ovom radu, uvođenje  $x < 0,05$  lantana u strukturnu rešetku  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  pospešuje porast koncentracije kiseoničnih vakancija, dok za veće koncentracije dopanta broj tih nosioca naelektrisanja počinje da opada ali je i dalje veći u odnosu na čistu keramiku (sl. 3.33). To potvrđuju vrednosti energije aktivacije, koja prvo opada kod BBLT5 u odnosu na nedopirani uzorak, a zatim počinje da raste kod BBLT15 i BBLT30 keramike.

Sa dodatkom male količine lantana, verovatno prvo dolazi do zamene bizmuta u perovskitnom  $(\text{BaBiLa})\text{Ti}_4\text{O}_{13}^{2-}$  bloku zbog toga što su rastojanja  $\text{Bi}(1)\text{-O}$  veze veća nego u  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sloju, pa je te veze lakše raskinuti. Pri tome dolazi do povećanja broja kiseoničnih vakancija. Kod BBLT15 i BBLT30 provodnost počinje da opada jer veće koncentracije lantana počinju da stabilizuju bizmut u strukturi i sprečavaju dalje napuštanje bizmuta i kiseonika iz kristalne rešetke zbog niže isparljivosti La-oksida, što su potvrdila i istraživanja drugih autora [122, 123]. Na taj način se smanjuje i koncentracija kiseoničnih vakancija u sistemu jer se stabilizuje perovskitni blok zbog jačih veza  $\text{La-O}$  u odnosu na  $\text{Bi-O}$  veze [126]. Iako zamenom Bi lantanom provodnost nije smanjena u odnosu na nedopirani uzorak, pretpostavlja se da bi do smanjenja došlo sa dodatkom veće količine La, i to preko  $x = 0.30$  La.

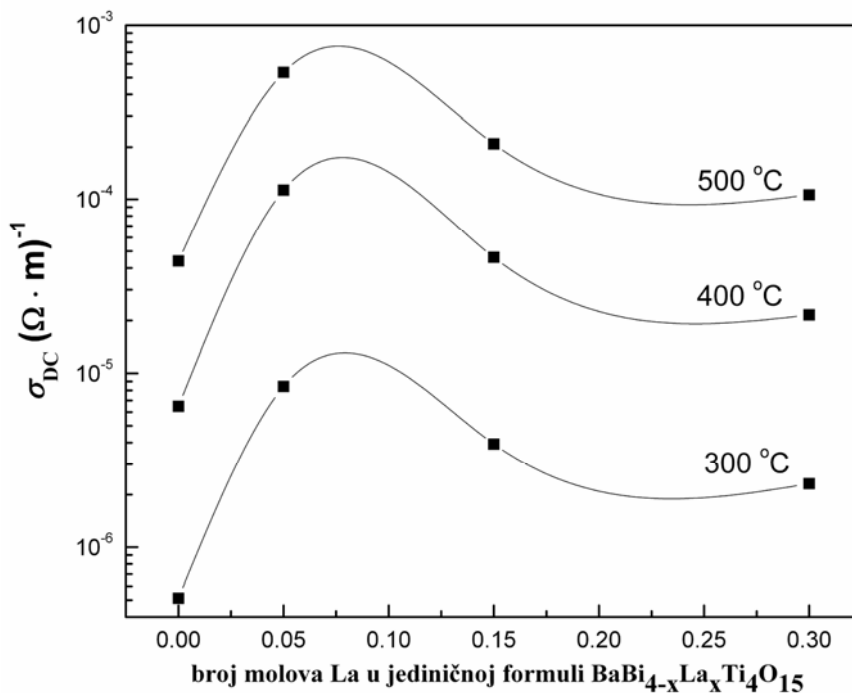
Eksperimentalni impedans podaci na različitim temperaturama za BBT-SS, BBLT5, BBLT15 i BBLT30 prikazani su na sl. 3.34 i 3.35. Kao što je već rečeno u poglavlju 3.3.3, provodnost BBT-SS keramike potiče od provodnosti zrna jer se na grafiku zavisnosti  $Z' \text{-} Z''$  uočava jedan jasan i pravilan polukrug. Sa dodatkom lantana može se uočiti jedan spljoštenu polukrug koji ukazuje da je došlo do preklapanje dva polukruga na Nikvistovim dijagramima. To ukazuje da na ukupnu provodnost uzorka pored zrna, udela ima i granica zrna, čiji se polukrug jasno uočava na niskim frekvencama (posebno na povišenim temperaturama jer su nosioci naelektrisanja tada termički aktivirani). S obzirom da se broj kiseoničnih vakancija povećava uvođenjem dopanata u strukturu, one se na visokim temperaturama, po mehanizmu preskoka jona,

sakupljaju na granicu zrna, gde se nagomilavaju i tako utiču na pojavu provodnosti granice zrna [46, 96].

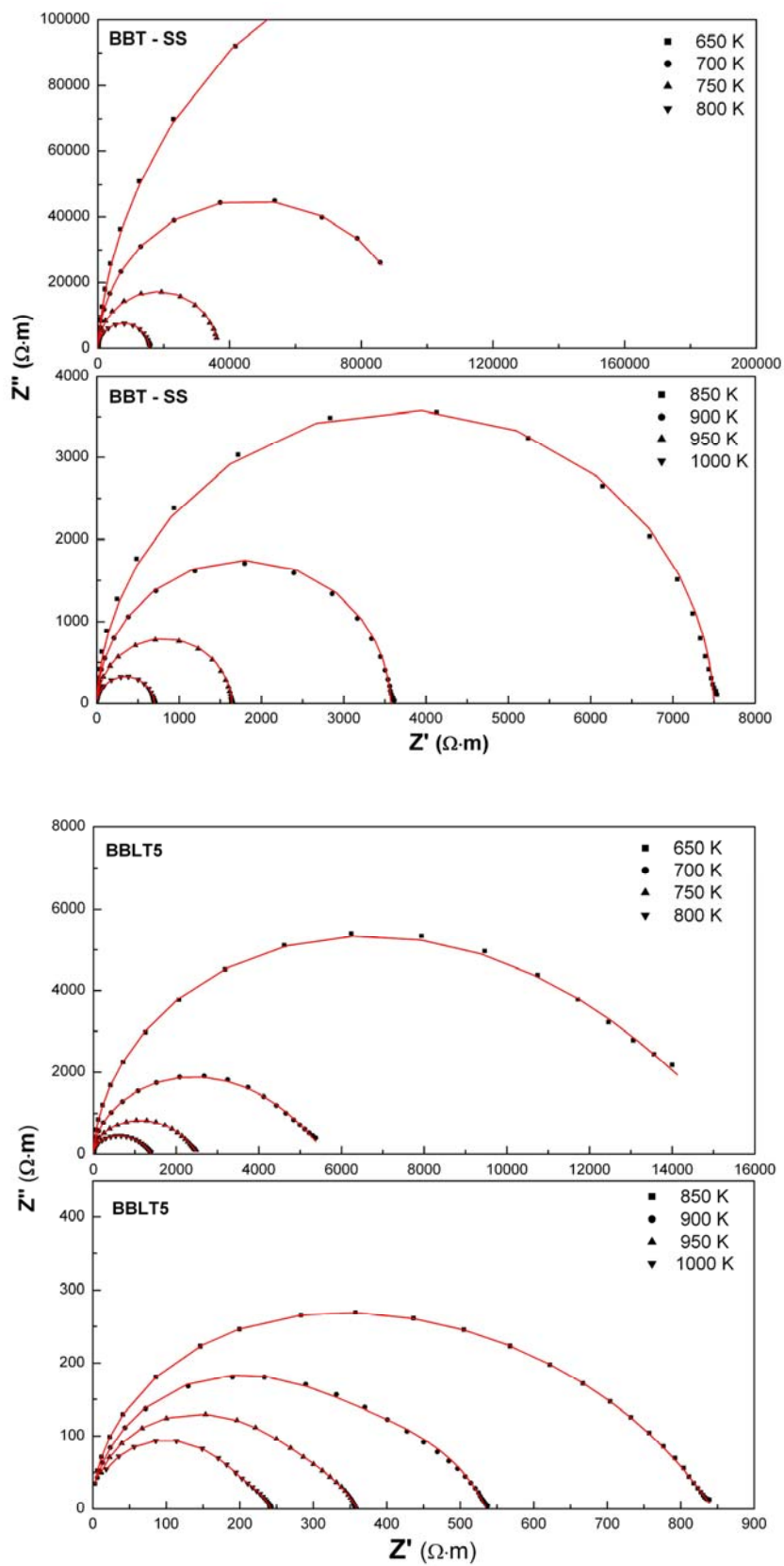
Za očekivati je da bi još veća koncentracija lantana ( $x > 0,3$ ) uticala na stabilizaciju Bi u strukturi i samim tim i na smanjenje provodnosti BBLT keramike, pa tako i udela granice zrna u ukupnoj provodnosti.



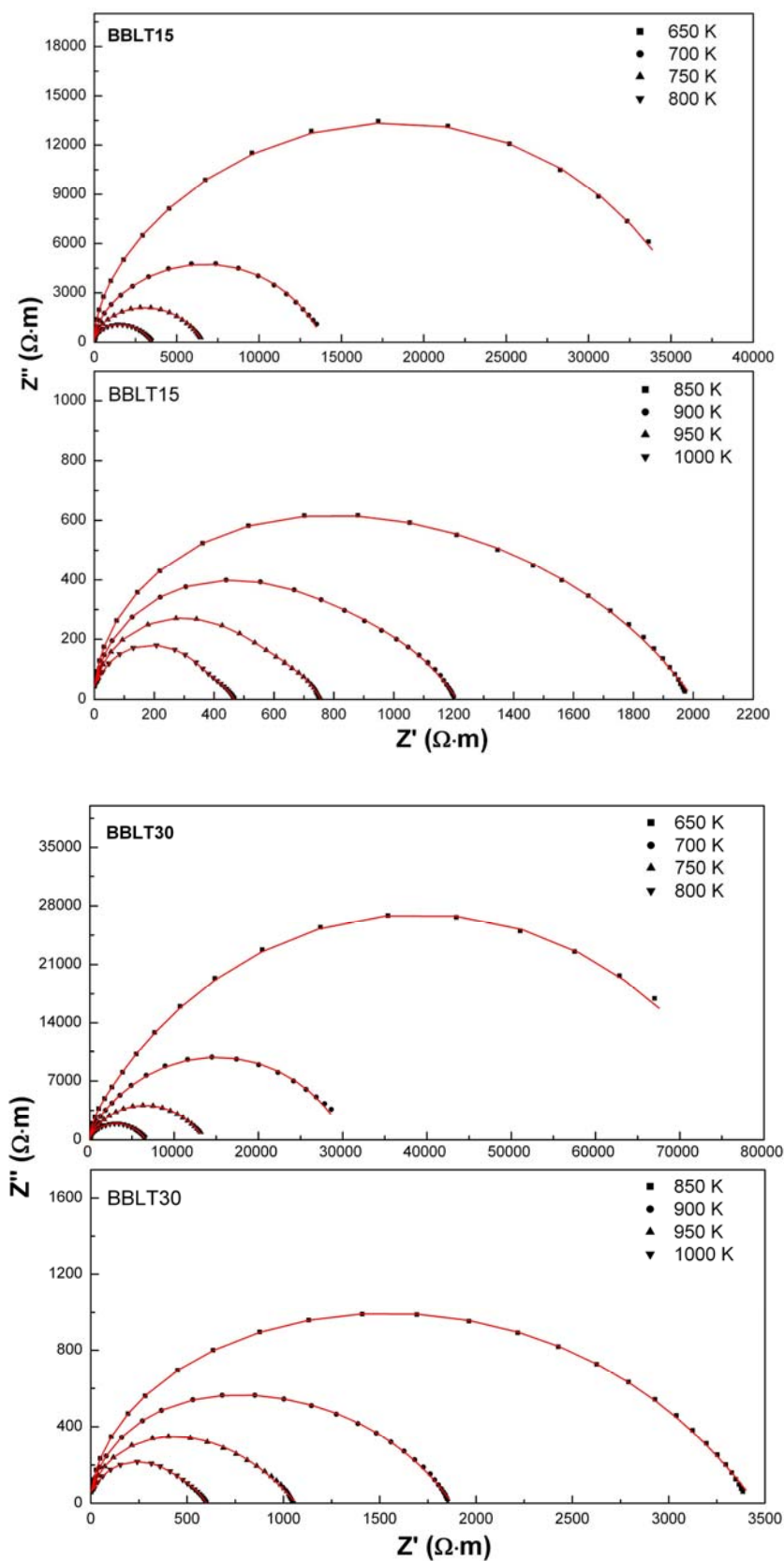
Slika 3.32. Arenijusove zavisnosti DC provodnosti za uzorke BBT-SS, BBLT keramiku



Slika 3.33 Uticaj količine lantana na provodnost materijala na različitim temperatura



Slika 3.34 Nyquistovi dijagrami za uzorke BBT-SS i BBLT5 na različitim temperaturama



Slika 3.35 Nyquistovi dijagrami za uzorke BBLT15 i BBLT30 na različitim temperaturama



**Slika 3.36** Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka dobijenih za BBLT keramiku

Fitovanjem impedans odziva korišćenjem odabranog ekvivalentnog kola prikazanog na sl. 3.36 dobijene su vrednosti specifične provodnosti uzoraka na različitim temperaturama. Na osnovu vrednosti provodnosti zrna  $\sigma_z$  i granice zrna  $\sigma_{gz}$  uzoraka dopiranih lantanom, prikazanih u tab 3.12, uočava se da je na nižim temperaturama ( $< 850$  K) ukupna provodnost kontrolisana provodnošću granice zrna (element sa većom otpornošću kontroliše i ograničava ukupnu provodnost), dok je na temperaturama  $> 850$  K provodnost kontrolisana provodnošću zrna. Sličan efekat su uočili i Duran-Martin i koautori [127]. Na povišenim temperaturama povećava se aktivnost i pokretljivost kiseoničnih vakansija na granici zrna, te stoga udeo u provođenju na visokim temperaturama preuzima granica zrna.

**Tabela 3.12.** Provodnost zrna BBT-SS i provodnost zrna i granice zrna BBLT keramiku

| Temp. BBT-SS<br>(K) | BBLT5                            |                                  |                                     | BBLT15                           |                                     | BBLT30                           |                                     |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
|                     | $\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_{gz} (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_{gz} (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | $\sigma_{gz} (\Omega \cdot m)^{-1}$ |
| <b>650</b>          | $3,44 \cdot 10^{-6}$             | $1,53 \cdot 10^{-4}$             | $1,04 \cdot 10^{-4}$                | $8,35 \cdot 10^{-5}$             | $3,99 \cdot 10^{-5}$                | $1,05 \cdot 10^{-4}$             | $1,45 \cdot 10^{-5}$                |
| <b>750</b>          | $2,74 \cdot 10^{-5}$             | $1,17 \cdot 10^{-3}$             | $6,01 \cdot 10^{-4}$                | $5,11 \cdot 10^{-4}$             | $2,15 \cdot 10^{-4}$                | $5,10 \cdot 10^{-4}$             | $8,56 \cdot 10^{-5}$                |
| <b>850</b>          | $1,33 \cdot 10^{-4}$             | $2,70 \cdot 10^{-3}$             | $2,10 \cdot 10^{-3}$                | $1,13 \cdot 10^{-3}$             | $8,90 \cdot 10^{-4}$                | $1,06 \cdot 10^{-3}$             | $3,98 \cdot 10^{-4}$                |
| <b>950</b>          | $6,01 \cdot 10^{-4}$             | $3,99 \cdot 10^{-3}$             | $9,09 \cdot 10^{-3}$                | $1,91 \cdot 10^{-3}$             | $4,26 \cdot 10^{-3}$                | $1,78 \cdot 10^{-3}$             | $2,00 \cdot 10^{-3}$                |
| <b>1000</b>         | $1,43 \cdot 10^{-3}$             | $5,81 \cdot 10^{-3}$             | $1,30 \cdot 10^{-2}$                | $2,79 \cdot 10^{-3}$             | $9,16 \cdot 10^{-3}$                | $2,62 \cdot 10^{-3}$             | $4,48 \cdot 10^{-3}$                |



### 3.4.2. Uticaj niobijuma na strukturu i svojstva $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike

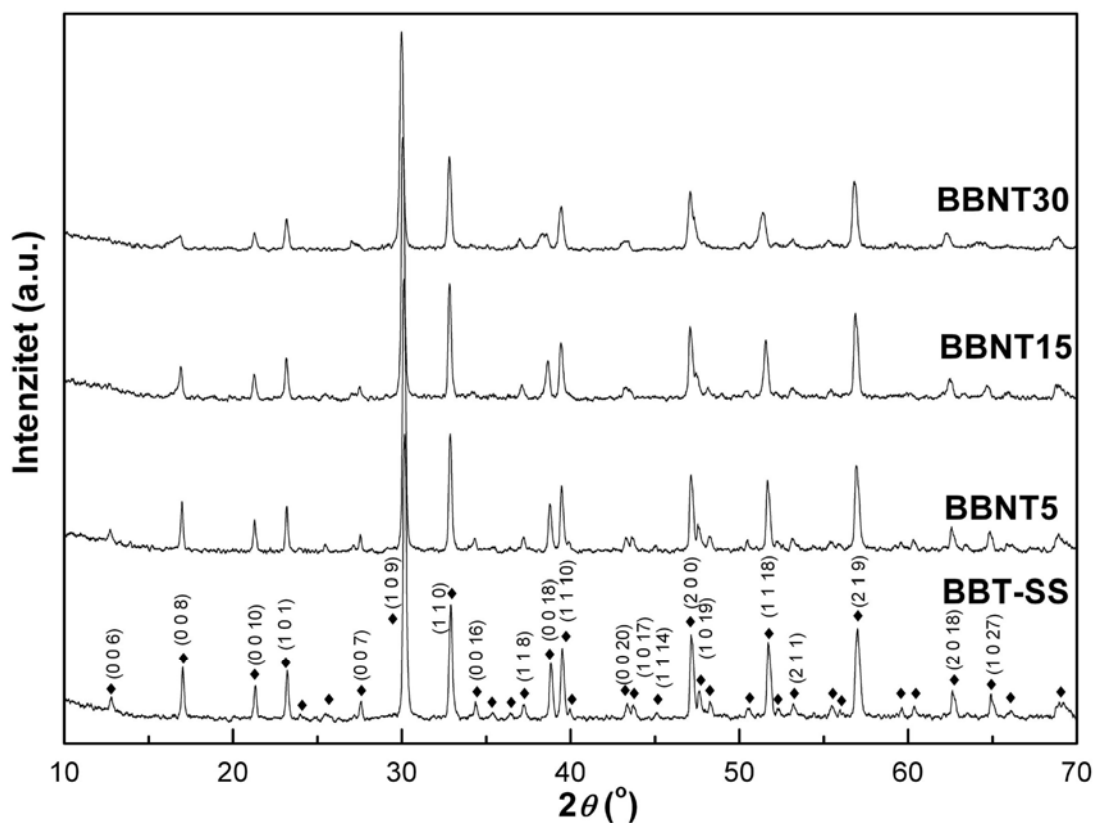
#### 3.4.2.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem niobijuma

Da bi se odredila optimalna temperatura sinterovanja uzoraka dopiranih niobijumom, sinterovanje je izvedeno na 1110 °C, 1120 °C i 1130 °C. Gustine BBNT5, BBNT15 i BBNT30 keramike dobijene na navedenim temperaturama sinterovanja date su u tabeli 3.11, zajedno sa gustinama BBT-SS na 1120 °C i 1130 °C. Uočava se da se gustina povećava sa povećanjem sadržaja niobijuma. BBNT30 se tokom sinterovanja na 1130 °C istopio, zbog čega nije data gustina ovog uzorka u tabeli 3.11. Na osnovu ovih rezultata, optimalna temperatura sinterovanja BBT-SS, BBNT5, BBNT15 je 1130 °C a uzorka BBNT30 1120 °C (označeno zatamljenim poljima u tabeli 3.13).

**Tabela 3.13.** Gustine BBT-SS, BBNT keramike dobijene na različitim temperaturama sinterovanja

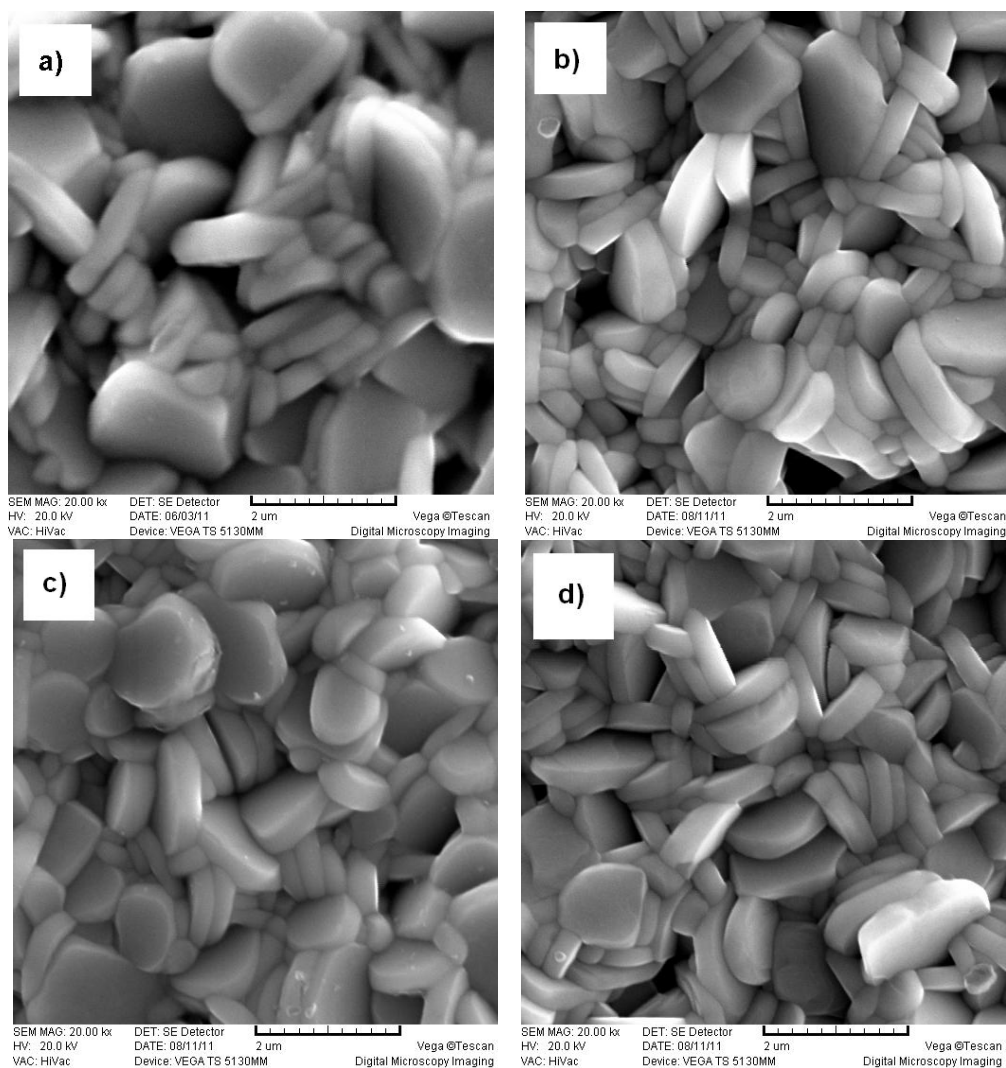
| uzorak        | $\rho$ (na 1110 °C, %) | $\rho$ (na 1120 °C, %) | $\rho$ (na 1130 °C, %) |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>BBT-SS</b> | -                      | 79,3                   | 88,9                   |
| <b>BBNT5</b>  | 69,8                   | 80,0                   | 91,7                   |
| <b>BBNT15</b> | 72,3                   | 84,4                   | 94,9                   |
| <b>BBNT30</b> | 81,5                   | 95,4                   | /                      |

Difraktogrami uzoraka BBT-SS i BBNT keramike prikazani su na sl. 3.37. Može se uočiti da svi pikovi odgovaraju refleksijama koje se poklapaju sa JCPDS karticom 35-0757, što potvrđuje ortorombičnu strukturu svih uzoraka i da nije došlo do formiranja sekundarnih faza. Osim toga, sa povećanjem koncentracije niobijuma uočava se blago širenje pikova i smanjenje njihovih intenziteta što ukazuje na smanjenje kristaliniteta usled ugradnje niobijuma na mesto titana u kristalnu strukturu jedinjenja. S obzirom na slične veličine jona  $Ti^{4+}$  (0,61 Å) i  $Nb^{5+}$  (0,64 Å) omogućena je ugradnju dopanta na mesto titana bez narušavanja kristalne strukture jedinjenja. Makovec i koautori [110] su utvrdili da je granica rastvorljivosti  $Nb$   $x = 0,30$ , što je u saglasnosti sa tvrdnjama u ovom radu da nije prekoračena granica rastvorljivosti niobijuma u  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ .



**Slika 3.37.** XRD keramike čistog i barijum bizmut-titanata dopiranog različitim koncentracijama niobijuma

Mikrografije čistog (BBT-SS) i uzoraka dopiranih niobijumom (BBNT) su prikazani na sl. 3.38. Karakteristična mikrostruktura Aurivilijusovih jedinjenja uočena je kod svih uzoraka. U čistom barijum bizmut-titanatu prisutna su velika pločasta zrna veličine do 1,5  $\mu\text{m}$  dužine i oko 0,5  $\mu\text{m}$  debljine. Analizom veličine zrna uzoraka dopiranih niobijumom uočeno je smanjenje veličine zrna i to na oko 1  $\mu\text{m}$  dužine i 0,3  $\mu\text{m}$  debljine. Zrna BBNT keramike postaju uniformnija usled smanjenja odnosa dimenzija tj. dužine i debljine pločastih zrna pa se samim tim postiže bolje 'pakovanje' zrna u uzorku što doprinosi značajnom povećanju gustina dopirane keramike.



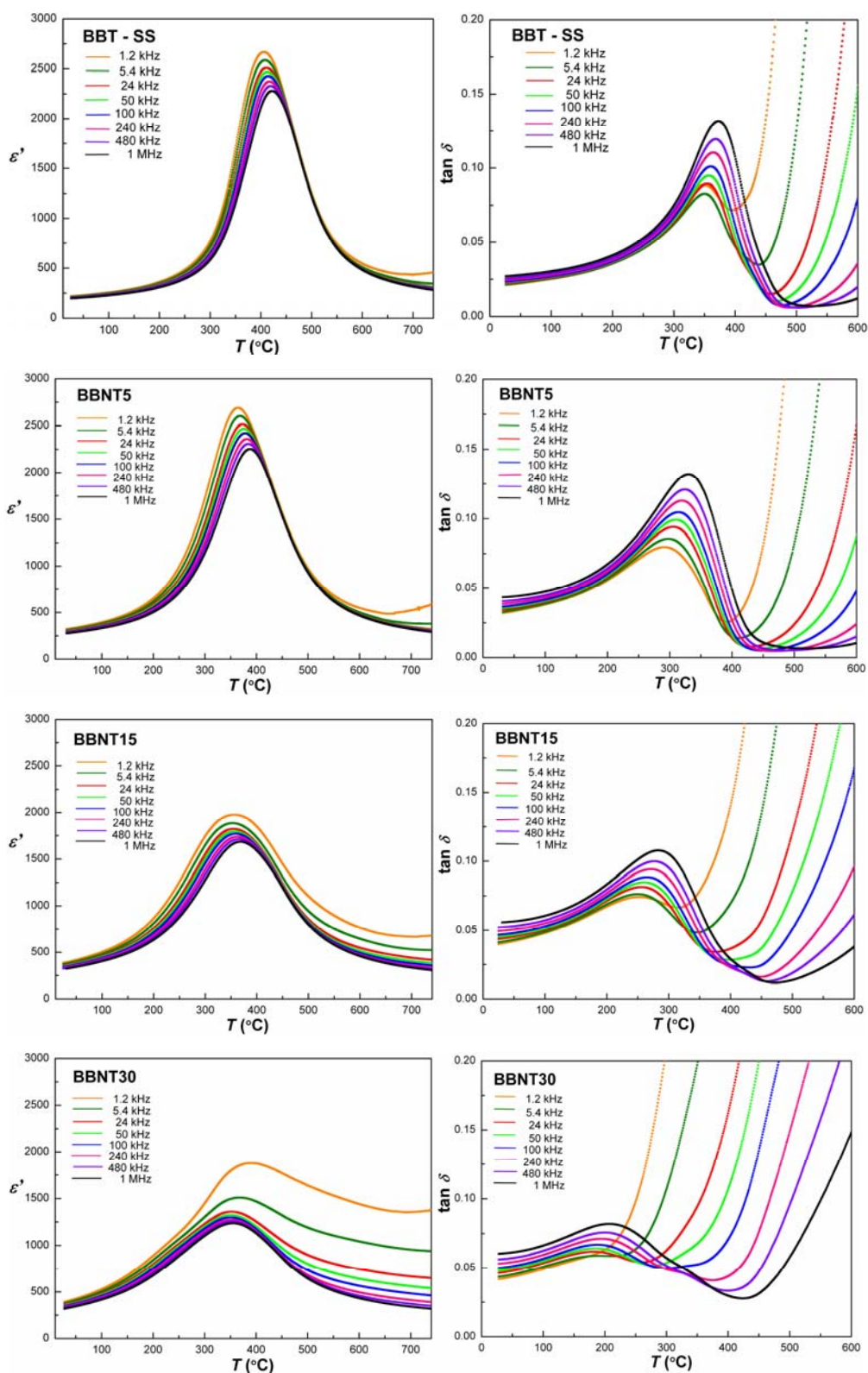
**Slika 3.38.** Mikrografije uzoraka a) BBT-SS, b) BBNT5, c) BBNT15 i d) BBNT30

#### 3.4.2.2. Uticaj niobijuma na dielektrična svojstva $BaBi_4Ti_4O_{15}$

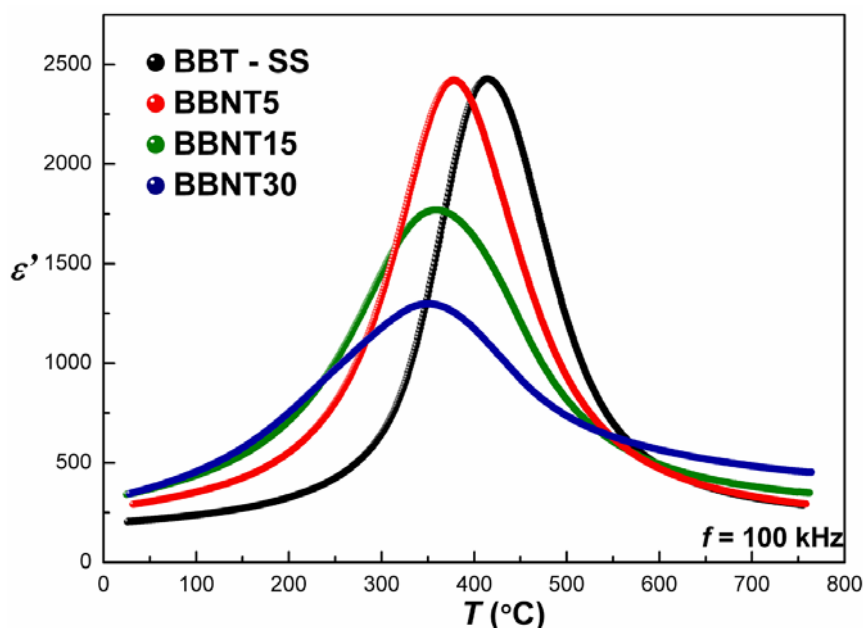
Na sl. 3.39 su prikazane temperaturne zavisnosti dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30 keramike. Na svim dijagramima jasno je uočljiv jedan fazni prelaz koji se širi i pomera ka nižim temperaturama sa povećanjem koncentracije niobijuma, što potvrđuje da se niobijum ugradio na mesto titana u kristalnoj rešetki. Frekventna disperzija dielektrične permitivnosti na temperaturama faznog prelaza uočava se kod svih uzoraka, što ukazuje na relaksorski fazni prelaz.

Neki dielektrični i relaksacioni parametri čistog i dopiranog barijum bizmut-titanata dati su u tabeli 3.12. Dielektrična permitivnost nedopiranog uzorka na sobnoj temperaturi iznosi  $\sim 204$ , dok kod uzoraka dopiranih niobijumom vrednost permitivnosti na sobnoj temperaturi raste i do 350 za BBNT30, dok na Kiri temperaturi opada, što se može videti na sl. 3.40 koja pokazuje zavisnost  $\epsilon'-T$  na 100 kHz. Isti trend je prisutan i kod dielektričnih gubitaka, a slične vrednosti dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka uočen je i od strane Pribošič i koautora [68]. U ovim istraživanjima dielektrični gubici na sobnoj temperaturi su vrlo niski ( $\tan \delta$  na 100 kHz iznose 0,023; 0,037; 0,047 i 0,050 za BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30, redom), dok iznad Kirijeve temperature naglo rastu, jer dominira visoka provodnost na povišenim temperaturama, pa tako i rasejavanje i transformacija električne energije.

Stepen relaksacije ( $\Delta T_{\text{relax}}$ ) kod BBT-SS i BBNT5 uzorka iznosi 16 i 23, što znači da se stepen relaksacije povećava sa dodatkom niobijuma. Uzrok relaksaciji faznog prelaza je strukturna neuređenost i tendencija različitih elemenata za ugradnjom na istu B poziciju perovskitnog bloka u kristalnoj rešetki, pri čemu se formiraju polarni nanodomeni. Za uzorke BBNT15 i BBNT30 nije bilo moguće odrediti stepen relaksacije zbog izražene disperzije dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi pri niskim frekvencama. Ovo rasipanje izazvano je, verovatno, polarizacionim mehanizmom usled visoke provodnosti i interakcije velikog broja elektrona unetih u sistem donorskim dopiranjem, a koji, kako će kasnije biti pokazano, postaju glavni nosioci naelektrisanja u BBNT15 i BBNT30 keramici [128].



Slika 3.39 Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30 keramike



Slika 3.40 Zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature na 100 kHz

Tabela 3.14. Neki relaksacioni parametri za čistu i BBNT keramiku na 100 kHz

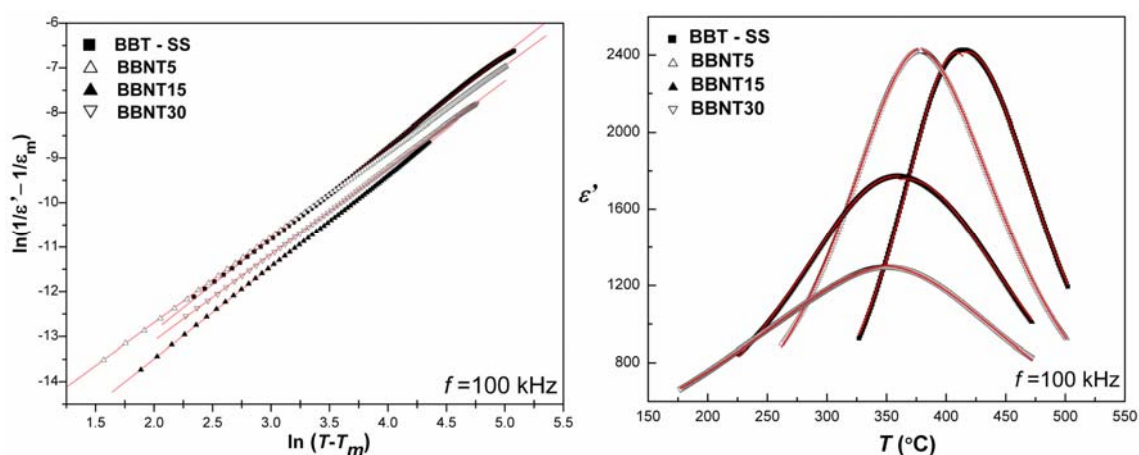
| uzorak        | $\epsilon_{RT}$ | $\tan \delta_{RT}$ | $\epsilon_m$ | $T_m$ (°C) | $\Delta T_{relax}$ | $\gamma$ |
|---------------|-----------------|--------------------|--------------|------------|--------------------|----------|
| <b>BBT-SS</b> | 204             | 0,024              | 2429         | 415        | 16                 | 2,05     |
| <b>BBNT5</b>  | 292             | 0,037              | 2424         | 378        | 23                 | 1,91     |
| <b>BBNT15</b> | 348             | 0,047              | 1770         | 363        | /                  | 2,05     |
| <b>BBNT30</b> | 350             | 0,052              | 1300         | 348        | /                  | 1,93     |

Tabela 3.15. Parametri  $\delta$ ,  $\epsilon_A$ ,  $T_A$  dobijenim fitovanjem grafika zavisnosti  $\epsilon'-T$  prema Lorencovoj jednačini za BBT-SS i BBNT keramiku na 100 kHz

| uzorak        | $T < T_m$ |              |            | $T > T_m$ |              |            |
|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|--------------|------------|
|               | $\delta$  | $\epsilon_A$ | $T_A$ (°C) | $\delta$  | $\epsilon_A$ | $T_A$ (°C) |
| <b>BBT-SS</b> | 46,2      | 2412         | 409        | 59,3      | 2417         | 418        |
| <b>BBNT5</b>  | 62,6      | 2433         | 380        | 69,7      | 2433         | 375        |
| <b>BBNT15</b> | 87,4      | 1758         | 367        | 88,0      | 1758         | 366        |
| <b>BBNT30</b> | 134,0     | 1310         | 363        | 116,0     | 1304         | 345        |

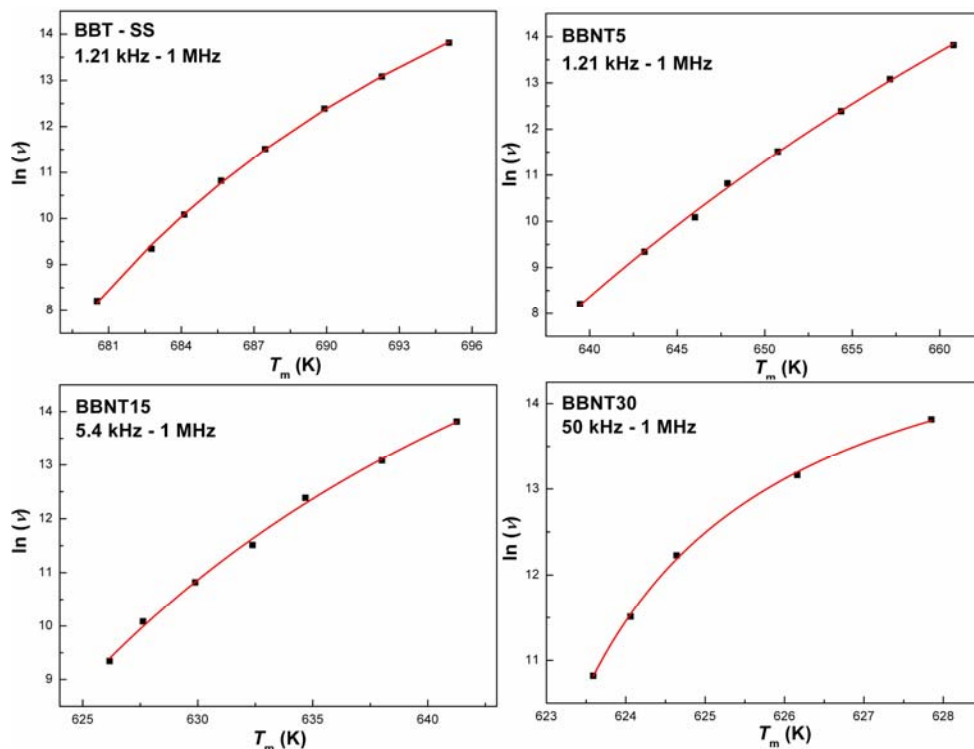
Sa ciljem ispitivanja uticaja niobijuma na difuzivnost faznog prelaza korišćenjem modifikovanog Kiri-Vajs zakona, izračunate su vrednosti stepena difuzivnosti  $\gamma$  (sl. 3.41a), a vrednosti su prikazane u tab 3.14. Kao i u slučaju dopiranja lantanom, utvrđeno je da ovaj parametar nije adekvatan za prikazivanje uticaja niobijuma na difuzivnost faznog prelaza zbog velike frekventne zavisnosti s obzirom da ne pokazuje trend povećanja difuzivnosti. Međutim, to potvrđuje parametar  $\delta$  dobijen iz Lorencove jednačine (jednačina 3.2) fitovanjem krive zavisnosti  $\epsilon'-T$  prikazane na sl.

3.41 (desno) u oblasti niske ( $T < T_m$ ) i visoke ( $T > T_m$ ) temperature dielektričnog faznog prelaza. Crvene linije predstavljaju fitovane krive u obe temperaturne oblasti, a parametri  $\varepsilon_A$  i  $T_A$ , dobijeni fitovanjem su prikazani u tabeli 3.15. Parametri  $\varepsilon_A$  i  $T_A$  su približni eksperimentalnim vrednostima  $\varepsilon_m$  i  $T_m$ , što potvrđuje dobro slaganje sa Lorencovim zakonom i u oblasti više i u oblasti niže temperature. Parametar  $\delta$  raste sa 59,3 za nedopiran na 116,0 za BBNT30 na  $T > T_m$  i ukazuje na širenje faznog prelaza, odnosno na porast difuzivnosti faznog prelaza kod dopiranih uzoraka. Razlog je strukturna neuređenost i težnja različitih jona ( $Ti^{4+}$  i  $Nb^{5+}$ ) ka ugradnji na istu B poziciju u provskitnom bloku jedinjenja.



**Slika 3.41** Grafik linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  u funkciji  $\ln(T - T_m)$  (slika levo), zavisnost dielektrične permitivnosti od temperature (slika desno). Crvene linije predstavljaju fitovane krive

Kao što nije bilo moguće odrediti stepen relaksacije ( $\Delta T_{\text{relax}}$ ) za BBNT15 i BBNT30 uzorke iz relacije  $\Delta T_{\text{relaxor}} = T_m(1,21 \text{ Hz}) - T_m(1 \text{ MHz})$ , tako je i pokušaj određivanja parametara koji opisuju relaksaciju faznog prelaza preko Vogel-Fulčerove jednačine ( $E_{a, \text{VF}}$ ,  $\nu_0$  i  $T_f$ ) bio neuspešan. Kao što se može videti sa grafika zavisnosti  $\ln(\nu) - T_m$  (sl. 3.42), frekventni opseg za koje može da se odredi temperatura faznog prelaza se smanjuje sa povećanjem koncentracije niobijuma upravo zbog disperzije dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi. Iz tog razloga je teško govoriti o uticaju niobijuma na relaksaciju faznog prelaza, posebno za uzorke BBNT15 i BBNT30, jer kod ovih uzoraka nije moguće uzeti u obzir ceo frekventni opseg da bi se mogli porediti Vogel-Fučerovi parametri.

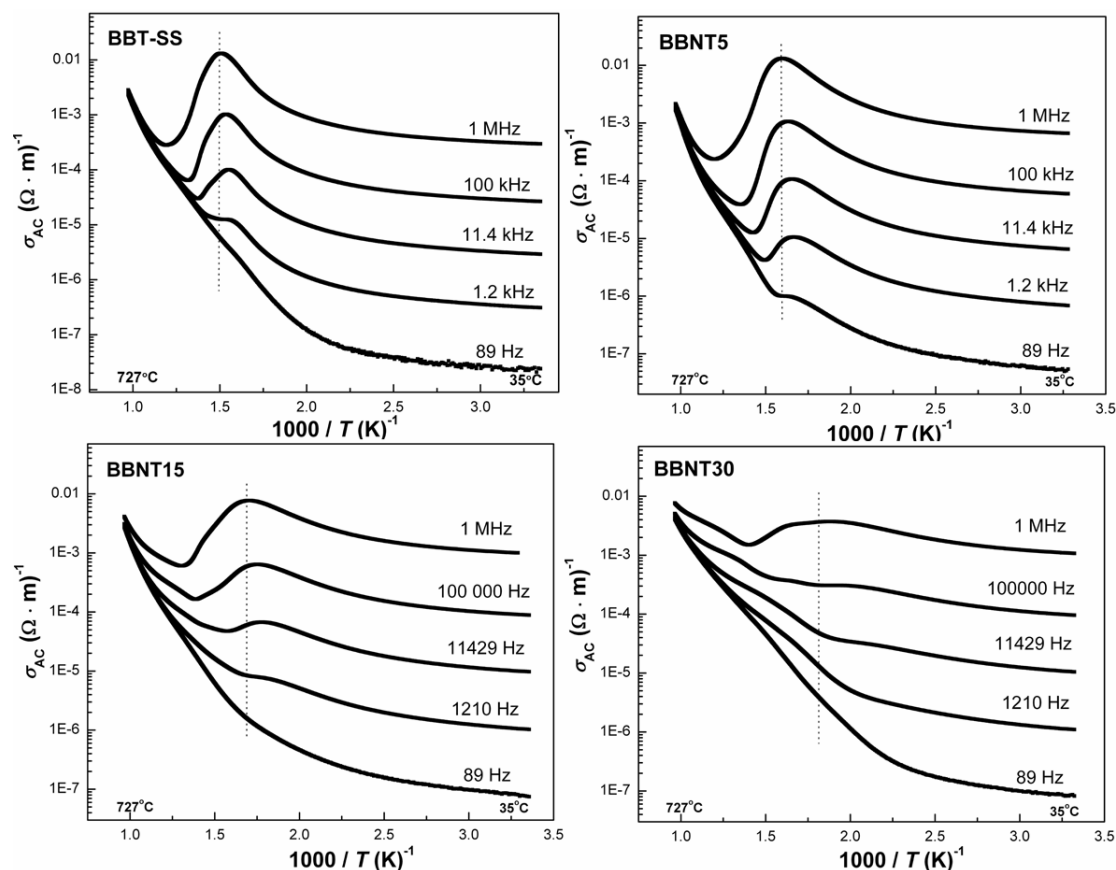


Slika 3.42. Dijagram zavisnosti  $\ln v$ - $T_m$  za BBT-SS i BBNT keramiku

### 3.4.2.3. Uticaj niobijuma na provodnost $BaBi_4Ti_4O_{15}$ keramike

Zavisnost naizmjenične provodnosti od temperature na različitim frekvencijama prikazana je na sl. 3.43. Vrednosti naizmjenične provodnosti oba uzorka su izračunate na osnovu jednačine 1.9. i pokazuju frekventnu disperziju koja se ogleda u porastu provodnosti sa porastom frekvencije. Isto kao i kod uzoraka dopiranih lantanom, naglo povećanje provodnosti materijala oko Kiri tačke na visokim frekvencama može biti prouzrokovano porastom polarizabilnosti. Iznad Kiri temperature, provodnost naglo opada jer se orijentacija dipola narušava i provodnost postaje linearno zavisna od temperature što je uobičajeno ponašanje DC provodnosti. Sa dodatkom dopanta "skok" u provodnosti se smanjuje na svim frekvencijama i istovremeno pomera ka nižim temperaturama. Posebno je uočljiv mali "skok" provodnosti oko Kiri temperature za BBNT30, jer se menja mehanizam provođenja, o čemu će biti reči u daljem tekstu.

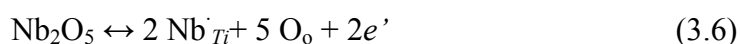




Slika 3.43. Zavisnost AC provodnosti BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30 keramike od temperature na različitim frekvencijama

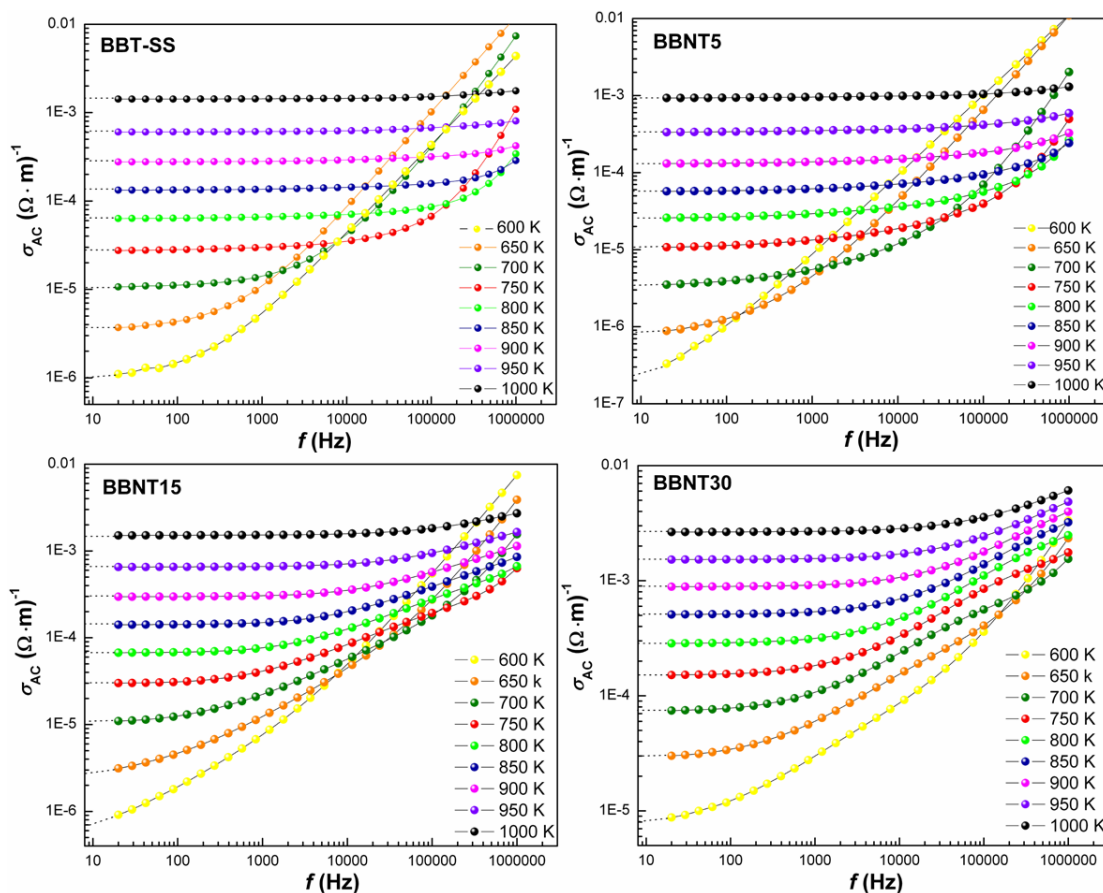
U poglavlju 3.3.1.3 je objašnjena pojava najstajanja glavnih nosioca naelektrisanja (kiseoničnih i vakancija bizmuta i elektronskih šupljina) kod čistog  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  tokom sinterovanja nastalih kao posledica oslobađanja kiseonika i bizmuta iz kristalne strukture na visokim temperaturama [110, 129] prema jednačini (3.3).

Uvođenjem  $\text{Nb}^{5+}$  na mesto  $\text{Ti}^{4+}$  kao donorskog dopanta može se redukovati broj nosioca naelektrisanja u strukturi materijala, jer se ovim dopiranjem u strukturu uvodi višak negativnog naelektrisanja, odnosno elektrona i to prema jednačini:



Na taj način elektroni neutrališu uticaj elektronskih šupljina  $h' + e' \leftrightarrow \text{nula}$ , dok kiseonične vakacije "hvataju" u klopku slobodne elektrone i na taj način smanjuju provodnost uzorka. Promena provodnosti u ovom istraživanju praćena je proračunom energije aktivacije sa povećanjem koncentracije niobijuma. Iz dijagrama zavisnosti  $\sigma_{AC} - f$  (sl. 3.44) u temperaturnom intervalu od 600 do 1000 K (315 – 725 °C) za

BBT-SS i BBNT keramiku određene su vrednosti DC provodnosti ekstrapolacijom na y osu. Dalje su, na osnovu dobijenih vrednosti, a iz dijagrama zavisnosti  $\ln\sigma - 1000/T$  izračunate energije aktivacije provođenja iz nagiba dobijenih krivi (sl. 3.45).



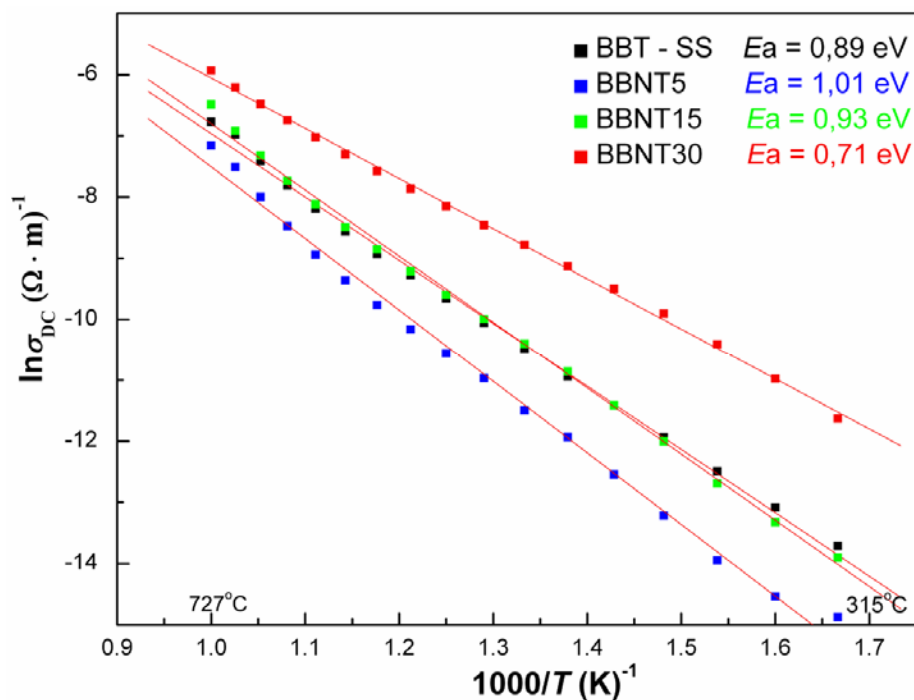
Slika 3.44 Zavisnost AC provodnosti od frekvencije na različitim temperaturama za BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30 keramiku

Električna provodnost raste sa temperaturom, što se može povezati sa povećanjem mobilnosti nosilaca naelektrisanja, koji se termički aktiviraju. Energije aktivacije provođenja za uzorke BBT-SS, BBNT5, BBNT15 i BBNT30 su 0,89; 1,01; 0,93 i 0,71 eV, redom. Karakteristične energije aktivacije za poluprovodnike, koje se mogu naći u literaturi su u opsegu 0,1-1,0 eV [130], pa su vrednosti  $E_a$  dobijene u ovim istraživanjima uobičajene za poluprovodne materijale.

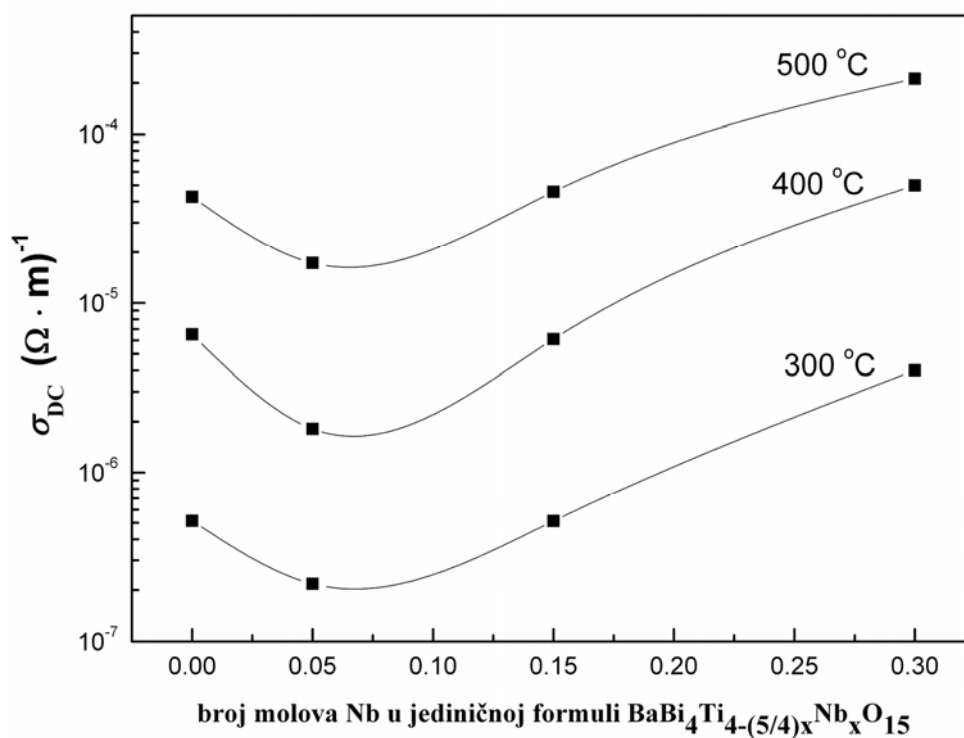
Kod BBNT5 uzorka u odnosu na nedopiran BBT-SS uzorak dolazi do povećanja energije aktivacije provođenja, odnosno do povećanja energetskog procepa čime se smanjenja provodnosti BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> keramike. Kao što je već napomenuto, višak elektrona koji se unosi tokom donorskog dopiranja smanjuje koncentraciju pozitivnih

nosioca naelektrisanja, jer elektroni bivaju uhvaćeni u elektronske šupljine i kiseonične vakacije i tako ih neutrališu. Sa daljim povećanjem koncentracije niobijuma ( $x = 0,15$  i  $0,30$ ) dolazi do opadanja  $E_a$ , što znači da se povećava provodnost odnosno, povećava koncentracija nosioca naelektrisanja, u ovom slučaju negativnih [131]. Tada dolazi do promene mehanizma provođenja iz  $p$  u  $n$  tip, jer glavni nosioci naelektrisanje postaju elektroni, što je u skladu sa istraživanjima drugih autora [68, 117, 132, 133]. To ukazuje na činjenicu da se kod BBNT5 uzorka izjednačava koncentracija elektronskih šupljina sa koncentracijom elektrona ( $p = n$ ), a zatim sa dodatkom veće koncentracije dopanta višak elektrona postaje glavni nosioc naelektrisanja.

Trend opadanja pa zatim porasta provodnosti sa dodatkom različitih koncentracija niobijuma na različitim temperaturama prikazani su na sl. 3.46.



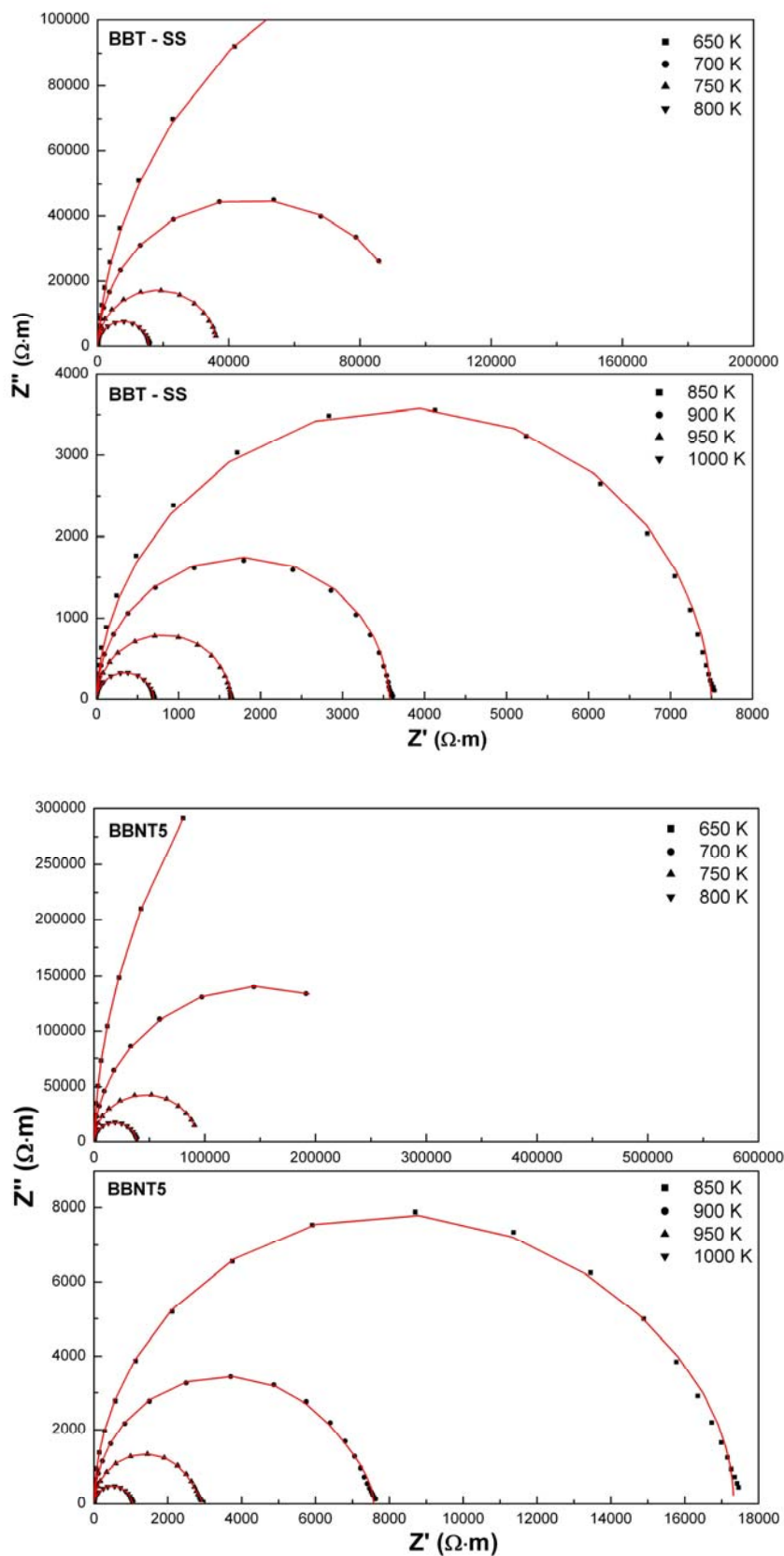
Slika 3.45. Areniusove zavisnosti DC provodnosti za uzorke BBT-SS i BBNT keramike



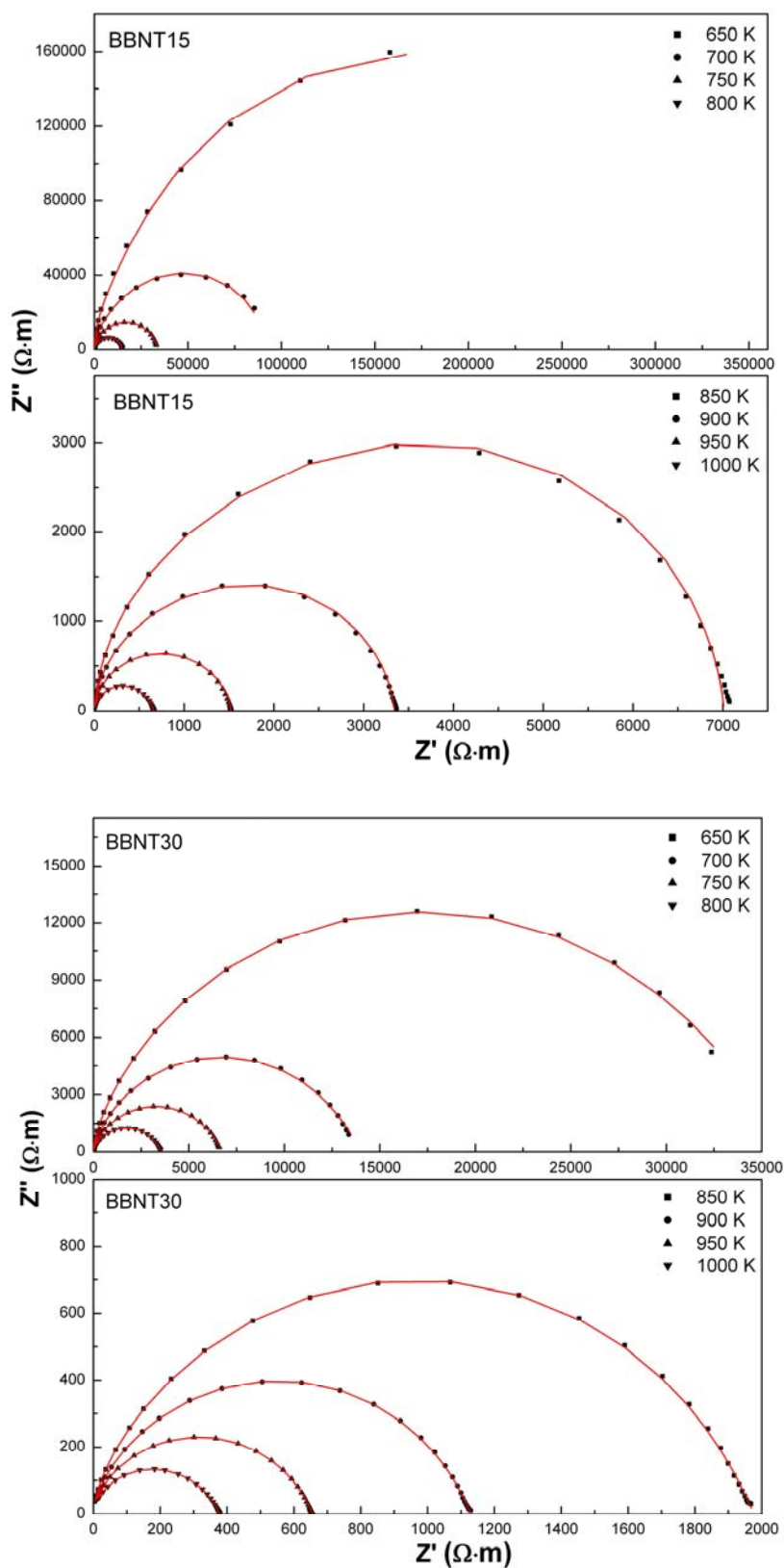
**Slika 3.46** Uticaj količine niobijuma na provodnost materijala na različitim temperaturama

Na sl. 3.47 su prikazani impedansni dijagrami BBT-SS, BBNT5 keramike, a na sl. 3.48 BBNT15 i BBNT30 keramike u temperaturnom intervalu od 650 K do 1000 K.

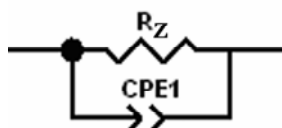
Kao i kod uzoraka dopiranih lantanom, na temperaturama  $< T_C$  impedans spektri su prave linije sa velikim nagibom, dok sa povećanjem temperature otpornost materijala opada odnosno provodnost raste i materijal postaje poluprovodnik. U svim slučajevima, kako kod čistog tako i kod uzoraka dopiranih niobijumom, može se uočiti postojanje samo jednog polukruga na grafiku zavisnosti  $Z'-Z''$ . Odabrano ekvivalentno kolo za fitovanje eksperimentalno dobijenih impedans spektara pomoću programa ZView prikazano je na sl. 3.49. Zbog pojave samo jednog karakterističnog polukruga ili njegovog dela, pretpostavljeno je da jedino zrna imaju udela u ukupnoj impedansi uzorka, pa je njemu i pripisan taj odziv.



Slika 3.47. Nikvistovi dijagrami za uzorke BBT-SS i BBNT5 na različitim temperaturama



Slika 3.48. Nyquistovi dijagrami za uzorak BBNT15 i BBNT30 na različitim temperaturama



**Slika 3.49** Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka dobijenih za BBNT keramiku

Sa povećanjem koncentracije niobijuma uočava se određeni stepen depresije (blago širenje i spljoštavanje) impedansnog polukruga. To ukazuje da procese u zrnu karakteriše ne-Debajeva relaksacija, tj. da postoji raspodela relaksacija sa različitim vremenskim konstantama (vidi poglavlje 2.2.2). Ovo neidealno ponašanje se može povezati sa nekoliko mikroskopskih i makroskopskih faktora, među kojima su raspodela veličine zrna i orijentacija zrna, raspodela i veličina pora, kao i razni vidovi nehomogenosti, odnosno raspodela mikronapreznja, naelektrisanja i atomskih defekata [134]. U uzorcima dopiranim niobijumom glavni uzrok neidealnog ponašanja je nasumični raspored katjona u stukturi, odnosno različita koncentracija i prostorni raspored defekata u perovskitnom bloku usled zamene jona  $Ti^{4+}$  jonima  $Nb^{5+}$ , što dovodi do narušavanja periodičnosti kristalne rešetke a samim tim i do makroskopske neuređenosti jedinjenja [29, 119]. U tabeli 3.16 date su provodnosti svih uzoraka na različitim temperaturama.

**Tabela 3.16.** Provodnost zrna BBT-SS i BBNT keramike

| Temp.<br>(K) | BBT-SS<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | BBNT5<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | BBNT15<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ | BBNT30<br>$\sigma_z (\Omega \cdot m)^{-1}$ |
|--------------|--|---|--|--|
| 650          | $3,44 \cdot 10^{-6}$                       | $7,78 \cdot 10^{-7}$                      | $2,92 \cdot 10^{-6}$                       | $6,41 \cdot 10^{-5}$                       |
| 750          | $2,74 \cdot 10^{-5}$                       | $1,07 \cdot 10^{-5}$                      | $3,03 \cdot 10^{-5}$                       | $1,54 \cdot 10^{-4}$                       |
| 850          | $1,33 \cdot 10^{-4}$                       | $5,77 \cdot 10^{-5}$                      | $1,42 \cdot 10^{-4}$                       | $5,09 \cdot 10^{-4}$                       |
| 950          | $6,10 \cdot 10^{-4}$                       | $3,42 \cdot 10^{-4}$                      | $6,55 \cdot 10^{-4}$                       | $1,52 \cdot 10^{-3}$                       |
| 1000         | $1,43 \cdot 10^{-3}$                       | $9,48 \cdot 10^{-4}$                      | $1,82 \cdot 10^{-4}$                       | $2,63 \cdot 10^{-3}$                       |

## 4. ZAKLJUČAK

Zbog značaja i aktuelenosti relaksorskih feroelektrika, u okviru ove disertacije, predstavljeni su rezultati istraživanja feroelektrične polikristalne keramike  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  je sintetisan *konvencionalnom metodom reakcije u čvrstom stanju*. Nakon homogenizacije smeše oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{BaO}$  u izopropanolu vršena je kalcinacija u temperaturnom intervalu od 650-950 °C u cilju praćenja promene faznog sastava metodom difrakcije rendgenskog zračenja. Rezultati pokazuju da se na 850 °C potpuno formira slojevita faza Aurivilijusa uz prisustvo male količine "nečistoća"  $\text{BaTiO}_3$  kao sekundarne faze, na osnovu čega je zaključeno da je glavni mehanizam formiranja  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  reakcija:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  i  $\text{BaTiO}_3$ . Jednofazan sistem  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  metodom reakcije u čvrstom stanju se formira na 950 °C.

- U cilju ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije na strukturalna, mikrostrukturalna i dielektrična svojstva  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  keramike, prah  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  je sintetisan i *nekonvencionalnim postupkom sinteze prethodno potpomognut mehaničkom aktivacijom*. Smeša oksida je mlevana u planetarnom mlinu u trajanju od 0,5; 1; 3 i 6 h u atmosferi vazduha. Uočeno je da već nakon 0,5 h mlevenja dolazi do narušavanja kristalne strukture polaznih oksida i visokog stepena amorfizacije. Nakon 3 i 6 h mlevenja dolazi do transformacije početnih oksida i do formiranja novih oblika strukture i to slojevite Aurivilijusove strukture. Kristalna struktura  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sintetisana je od 6 h mehanički aktivirane smeše nakon termičkog tretmana na 850 °C tokom 4 h.
- Činjenica da se mehaničkom aktivacijom snižava temperatura termičke obrade smeše oksida u postupku dobijanja čistog barijum bizmut-titanata za 100 °C daje prednost korišćenju ove metode sa aspekta uštede energije u procesu proizvodnje.
- Morfologija i raspodela veličine čestica neaktivirane i mehanički aktivirane smeše prahova su analizirane skenirajućom elektronskom mikroskopijom i laserskom difrakcijom. Skenirajuće elektronske mikrografije ukazuju na znatnu razliku u



morfologiji i veličini čestica između neaktivirane i mehanički aktivirane smeše. BBT-SS prahovi imaju pločasti oblik čestica veličine oko 450 nm, dok su kod BBT-MA prahova uočene čestice sfernog oblika veličine oko 200 nm.

- Mala razlika u veličini čestica ovih prahova dobijenih BET metodom je prvenstveno zbog prisustva čestica nepravilnog oblika u uzorcima BBT-SS praha (kod kojih je korišćen faktor oblika 9.38 za izračunavanje  $d_{\text{BET}}$ ) dok su čestice BBT-MA praha, prema analizi mikrografije, približno sfernog oblika pa je u proračunu korišćen faktor oblika 6. Stvarnu srednju veličinu čestica teško je odrediti ali rezultati analize ova dva praha ipak ukazuju na manju veličinu čestica BBT-MA praha i veći stepen aglomeracije.

Hladnim presovanjem prahova, a zatim sinterovanjem BBT-SS i BBT-MA prahova (na temperaturama 1130 °C i 1120 °C, redom) dobijeni su keramički materijali gustine 88,9% i 92,6 % teorijske gustine. Ispitivana su dielektrična svojstva dobijenih materijala, tj. praćena je zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka od frekvencije i temperature:

- Uočeno je da su vrednosti dielektrične permitivnosti uzoraka na sobnoj temperaturi približno iste, dok su vrednosti maksimalne permitivnosti  $\epsilon_m$  za BBT-SS i BBT-MA keramiku 2429 i 1723, redom, što je uslovljeno smanjenjem veličine zrna BBT-MA keramike i pojavom strukturnih promena i unutrašnjih naprezanja u uzorku.
- Utvrđeno je, na osnovu Lorencove jednačine, da mehanička aktivacija tj. ugradnja cirkonijuma u kristalnu strukturu barijum bizmut-titanata ima uticaja na povećanje stepena difuzivnosti i smanjenje stepena relaksacije faznog prelaza, što je potvrđeno korišćenjem Vogel-Fučerovog zakona.
- Na osnovu rezultata istraživanja provodnosti keramike dobijene od mehanički aktiviranih i neaktiviranih prahova potvrđeno je da se smanjenjem veličine zrna smanjuje provodnost materijala čime su stvoreni uslovi lakšeg polarisanja pa samim tim i postizanja optimalnih karakteristika finalnog proizvoda. Impedans odzivi fitovani ekvivalentnim kolima pomoću Zview softverskog paketa su pokazali da ukupna provodnost obe vrste keramike potiče od provodnosti zrna.

Drugi deo istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji usmerena su na detaljno proučavanje uticaja lantana kao izovalentnog dopanata ( $\text{La}^{3+}$ ) i niobijuma ( $\text{Nb}^{5+}$ ) kao

donorskog dopanta na strukturu i svojstva prahova i keramike  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Reakcijom u čvrstom stanju na temperaturi od  $950\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 4 h sintetisani su  $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  i  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-(5/4)x}\text{Nb}_x\text{O}_{15}$  prahovi sa sadržajem lantana, odnosno niobijuma:  $x = 0; 0,05; 0,15$  i  $0,30$ .

- XRD analizom kalciniranih prahova, a potom i dobijene keramike dopirane lantanom i niobijumom nije uočeno postojanje sekundarnih faza.
- Analizom mikrostrukture skenirajućom elektronskom mikroskopijom uočeno je da lantan ne utiče na promenu veličine zrna, dok se sa povećanjem koncentracije niobijuma veličina zrna smanjuje, pri čemu oba dopanta utiču na povećanje gustine BBT keramike. Mikrografije svih uzoraka pokazuju karakterističan pločasti oblik zrna.
- Praćen je uticaj vrste i koncentracije dopanata na pomeranje faznih prelaza i pojavu širenja pikova, tj. stvaranja difuznog faznog prelaza. Korišćenjem Lorencove jednačine izračunat je stepen difuzivnosti u svim uzorcima i uočeno je da on raste sa povećanjem koncentracije oba dopanta. Razlog povećanja difuzivnosti i stepena relaksacije faznog prelaza usled dopiranja lantanom je strukturna neuređenost sistema kojoj je uzrok tendencija ka smeštanju više katjona ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{La}^{3+}$ ) na isti položaj A u kristalnoj rešetki ovog jedinjenja  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} \cdot ((\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-})$ , kao i tendencija smeštanja ovih jona na mesto bizmuta u  $(\text{BiLaO}_2)^{2+}$  sloju. Zato stepen relaksacije raste sa 16 za BBT-SS do 30 za BBLT30. Kod keramike dopirane niobijumom uočava se isti trend, s tim što zbog promene u mehanizmu provođenja ove promene se teško uočavaju kod BBNT15 i BBNT30 uzoraka zbog izražene disperzije dielektrične permitivnosti na Kiri temperaturi pri niskim frekvencijama. Ovo rasipanje izazvano je, verovatno, polarizacionim mehanizmom usled visoke provodnosti i interakcije velikog broja elektrona unetih u sistem donorskim dopiranjem.
- Zavisnost provodnosti od temperature ukazuje na NTC karakteristike i čiste i dopirane keramike, što potvrđuje linearna Arenijusova zavisnost provodnosti od temperature u intervalu od  $315\text{ }^\circ\text{C}$  do  $727\text{ }^\circ\text{C}$ . Na osnovu zavisnosti provodnosti od koncentracije dopanata date su pretpostavke o uticaju vrste i koncentracije dopanata na provodnost materijala, a utvrđene su i kritične koncentracije pri kojima dolazi do promene provodnosti.
- Koristeći odgovarajuće jednačine dobijeni su impedans odzivi materijala koji su fitovani odabranim ekvivalentnim kolima. Sa dodatkom lantana uočeno je preklapanje

dva polukruga na Nikvistovim dijagramima, što ukazuje da na ukupnu provodnost uzorka, pored zrna udeo ima i granica zrna, čiji se polukrug jasno uočava na niskim frekvencama (posebno na povišenim temperaturama jer su nosioci naelektrisanja tada termički aktivirani). S obzirom da se broj kiseoničnih vakancija povećava sa uvođenjem lantana u strukturu, one migriraju na granicu zrna gde se nagomilavaju i tako utiču na pojavu provodnosti granice zrna.

- U slučaju dopiranja niobijumom, zbog pojave samo jednog karakterističnog polukruga pretpostavljeno je da jedino zrna imaju udela u ukupnoj impedansi uzorka, pa je zrnima i pripisan taj odziv. Sa povećanjem koncentracije dopanta impedansni polukrug počinje da se širi. Ovo je pripisano nasumičnom rasporedu katjona u strukturi, što je još jedna potvrda mikroskopske neuređenosti jedinjenja.

- ❖ Najvažniji zaključak koji se iz ovih istraživanja može izvesti je da se smanjenjem veličine zrna mehaničkom aktivacijom može smanjiti provodnost ove vrste keramike, kao i da različiti dopanti mogu bitno uticati kako na provodnost tako i na dielektrična svojstva Aurivilijusove vrste jedinjenja. Više puta naglašena visoka provodnosti materijala na povišenim temperaturama može se smanjiti donorskim dopiranjem (tj. dodatkom niobijuma), kao i mehaničkom aktivacijom koja smanjuje veličinu zrna. Takođe, moguće je smanjiti provodnost i izovalentnim dopiranjem lantanom, ali pri dovoljno visokim koncentracijama Na taj način, zahvaljujući olakšanom polarisanju, dobijena polikristalna keramika se može koristiti kao piezoelektrik i to na visokim temperaturama.

## 5. L I T E R A T U R A

- [1] E.C. Subbarao, A family of ferroelectric bismuth compounds, *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 665-676
- [2] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystal*, Dover Publications, INC., New York, 1993
- [3] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, John Wiley & Sons Ltd, 2003
- [4] S. Kasap, P. Capper, *Ferroelectric Materials*, Springer Handbook of electronic and Photonic Materials, Springer, 2006
- [5] B. Aurivillius, Mixed bismuth oxides with layer lattices, II Structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , *Ark. Kemi* 1, (1949) 499-512
- [6] A. Fouskova, L.E. Cross, Dielectric properties of bismuth titanate, *J. Appl. Phys.*, 41, 7 (1970) 2834-2838
- [7] P. Durán, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A.C. Caballero, J.F. Fernández, Low-temperature synthesis of bismuth titanate niobate ( $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ) nanoparticles from a metal-organic polymeric precursor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1029-1032
- [8] T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas, Aurivillius ceramics,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116 (2008) 511-518
- [9] I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishli, P.G. Rustamov, *Sov. Phys. Cryst.*, 12, (1967) 400-404
- [10] E.C. Subbarao, Systematics of bismuth layer compounds, *Ferroelectrics*, 12 (1996) 33-41
- [11] B. Aurivillius, Mixed bismuth oxides with layer lattices, III Structure of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ , *Ark. Kemi* 1, (1950) 519-527
- [12] Ismunandar, Kamiyama, T., Hoshikawa, A., Zhou, Q., Kennedy, B.J., Kubota, Y., Kato, K., Structural studies of five layer Aurivillius oxides:  $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (A=Ca, Sr, Ba, and Pb) *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 4188-4196
- [13] E.C. Subbarao, Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 166-169
- [14] R.E. Newnham, R.W. Wolf, J.E. Dorrian, Ferroelectric bismuth titanates, *Mat. Res. Bull.*, 6 [5] (1971) 1029-1033

- [15] T. Watanabe, H. Funakubo, Controlled crystal growth of layered-perovskite thin films as an approach to study their basic properties, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 051602
- [16] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige, Raman study of ferroelectric bismuth layer-oxides  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , *J. Mol. Struct.*, 348 (1995) 37-40
- [17] G. Nalini, T.N. Guru Row, Structure determination at room temperature and phase transition studies above  $T_c$  in  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (A=Ba, Sr or Pb), *Bull. Mater. Sci.*, 25 (2002) 275-281
- [18] H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo, Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals, *J. Appl. Phys.*, 90 (8) (2001) 4089-4094
- [19] Tellier, J., Boullay, Ph., Manier, M., Mercurio, D., A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , *J. Solid State Chem*, 177, (2004) 1829-1837.
- [20] J. Tellier, Ph. Boullay, D.B. Jennet, D. Mercurio, Structural versus relaxor properties in Aurivillius type of compounds, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3687-3690
- [21] P. Lightfoot, A. Snedden, S.M. Blake, K. Knight, Contrasting structural behavior in the aurivillius phase ferroelectrics  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ , *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 755 (2003) 89-96
- [22] B.J. Kennedy, Y. Kubota, B.A. Hunter, Ismunandar, K. Kato, Structural phase transition in the layered bismuth oxide  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , *Solid State Commun.*, 126, (2003) 653-658.
- [23] B.J. Kennedy, Q. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota, K. Kato, Cation disorder and phase transition in the four-layer ferroelectric Aurivillius phase  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (A=Ca, Sr, Ba, Pb), *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 1377-1386
- [24] G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] (1999) 797-818
- [25] Lj. Karanovic, D. Poleti, *Rendgenska strukturna analiza, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003*
- [26] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc. (1976)*
- [27] I. Mayergoyz, G. Bertotti, *The science of hysteresis, vol 3, Elsevier, 2005*
- [28] B. Pavlovic, *Fizika predavanje-II deo, Tehnološko-Metalurški fakultet, (1994) Beograd.*
- [29] V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, Lead-Free relaxor ferroelectrics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [1] (2012) 1-26

- [30] D. Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Akademska misao, Beograd, 2000.
- [31] H.S. Shulman, Piezoelectric bismuth titanate ceramics for high temperature applications, LC-DMX-Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, N° 1646, PhD Thesys, (1997)
- [32] I. Rivera, A. Kumar, N. Ortega, R.S. Katizar, S. Lushnikov, Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, Solid State Commun., 149 (2009) 172-176
- [33] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, J. Mater. Sci., 41 (2006) 31-52
- [34] A. Kumar, I. Rivera, R.S. Katiyar, Investigation of local structure of lead-free relaxor  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})\text{O}_3$  by Raman spectroscopy, J. Raman Spectrosc., 40 (2009) 459-462
- [35] C.J. Stringer, Structure–Property–Performance relationships of the new high temperature relaxors for capacitor applications, Thesis, 2006
- [36] S.Y. Cho, J.S. Kim, M.S. Jang, Dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of  $0.8\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ - $0.2\text{PbTiO}_3$  ceramics, J. Electroceram., (2006) 16:369–372
- [37] C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, and I.M. Reaney, Classification of transition temperature behavior in ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ – $\text{Bi}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_3$  solid solutions, J. Appl. Phys., 99 (2006)
- [38] J.S. Kim, S.Y. Cho, M.S. Jang, Ferroelectric and relaxor behavior of Fe-doped  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$  ceramics with a Tungsten-Bronze Structure, J. Korean Phys. Soc., 51 [2], (2007) 692-696
- [39] K. Li, X.L. Zhu, X.Q. Liu, and X.M. Chen, Relaxor ferroelectric characteristics of  $\text{Ba}_5\text{LaTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$  tungsten bronze ceramics, Appl. Phys. Lett. 100 [1] (2012)
- [40] G.A. Samara, E.L. Venturini, Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites, Phase Transit., 79, 1–2, (2006) 21–40
- [41] K. Uchino, S. Namura, Critical exponents of the dielectric constant in diffuse-phase transition crystals, Ferroelectric Lett, 44 (1982) 55-61
- [42] R. Pric, R. Blinc, Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics, Phys. Rev. B, 76, 020101(R) (2007)
- [43] M. Napijalo, Fizika materijala, Univerzitet u Beogradu, 1996

- [44] S. Ristic, Elektronska fizika čvrstog tela, Elektronski fakultet, Niš, 2009
- [45] R.C. Buchanan, Ceramic materials for electronics, Marcel Dekker, inc., 1986
- [46] S. Kumar, K.B.R. Varma, Dielectric relaxation in bismuth layer-structured  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ferroelectric ceramics, *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) 203-210
- [47] D.B. Jannet, M.E. Maaoui, J.P. Mercurio, Ferroelectric versus Relaxor Behaviour in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  -  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Solid Solutions, *J. Electroceramics*, 11, (2003) 101-106.
- [48] R.Z. Hou, X.M. Chen, Y.W. Zeng, Diffuse ferroelectric phase transition and relaxor behavior in Ba-based bismuth layer-structured compounds and La-substituted  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [9] (2006) 2839-2844
- [49] J.S. Benjamin, Mechanical alloying, *Sci. Am.*, 234, 40-48 (1976)
- [50] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 2004
- [51] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique, *Prog. Mater. Sci.*, 53 (2008) 207-322
- [52] D.L. Zhang, Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Prog. Mater. Sci.*, 49, 537-560 (2004)
- [53] M.M. Ristic, S.Đ. Milošević, Mechanical activation of inorganic materials, SASA, Belgrade, 1998
- [54] M.V. Zdujčić, Mehanohemijski tretman neorganskih materijala, *Hem. ind.* 55 [5], (2001) 191-206
- [55] A.V. Murugan, S.C. Navale, V. Ravi, Preparation of nanocrystalline ferroelectric  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  by Pechini method, *Mater. Lett.*, 60, 1023-1025 (2006)
- [56] D. Xie, W. Pan, Study on  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  nanoscaled powders prepared by sol-gel method, *Mater. Lett.*, 57, 2970-2974 (2003).
- [57] S.K. Rout, E. Sinha, A. Hussian, J.S. Lee, S.W. Ahn, I.W. Kim, S.I. Woo, Phase transition in  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (A=Ca, Sr, Ba) Aurivillius oxides prepared through a soft chemical route, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 024105
- [58] A. Chakrabarti, J. Bera, T.P. Sinha, Dielectric properties of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics produced by cost-effective chemical method, *Physica B*, 404 (2009) 1498-1502
- [59] M. Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1990

- [60] V.V. Srđić, Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, (2004) Novi Sad
- [61] R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [62] M.N. Rahaman, Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker, Inc. New York
- [63] S. Tanaka, Y. Tomita, R. Furushima, H. Shimizu, Y. Doshida, K. Uematsu, Fabrication of crystal-oriented barium-bismuth titanate ceramics in high magnetic field and subsequent reaction sintering, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 014602 (5pp)
- [64] T. Kimura, Processing of textured piezoelectric and dielectric perovskite-structured ceramics by the reactive-templated grain growth method, Edited by Zuo-Guang Ye, CRC Press LLC, USA, 2008
- [65] T. Kimura, Y. Yoshida, Microstructure development in textured  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  made by templated grain growth method, *J. Electroceram.*, DOI 10.1007/s10832-007-9092-8
- [66] S. Swartz, W. Schulze y J. Biggers. "Fabrication and Electrical Properties of Grain Oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ". *Bull. Bismuth Institute*, Second Quarter 40 (1983)1-4.
- [67] S.K. Kim, M. Miyayama, H. Yanagida, Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystal, *Mater. Res. Bull.*, 31 [1] (1996) 121-131
- [68] I. Pribošić, D. Makovec, M. Drogenik, Electrical properties of donor- and acceptor-doped  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , *J. Eur. Ceram Soc.*, 21 (2001) 1327-1331
- [69] H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo, Enhanced ferroelectric properties of V-doped  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  single crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 239-243
- [70] H. Kohlstedt, Y. Mustafa, A. Gerber, A. Petraru, M. Fitsilis, R. Meyer, U. Böttger, R. Waser, Current status and challenges of ferroelectric memory devices, *Microelectron. Eng.* 80 (2005) 296–304
- [71] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo, Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories, *Nature*, 401 (1999) 682-684
- [72] K. Kim, D.J. Jung, *Ferroelectrics-Application*, InTech, Croatia, 2011
- [73] <http://www.youtube.com/watch?v=HkE-F35xOB4>
- [74] J.D. Bobić, M.M. Vijatović, T. Rojac, B.D. Stojanovića, Characterization and properties of barium bismuth titanate, *Processing and Application of Ceramics* 3 [1-2] (2009) 9–12



- [75] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications, A John Wiley & Sons, Inc., Publication (2005)
- [76] A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy, *J Electroceram.*, 1:1 (1997) 65-71
- [77] J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, C.O. Paiva-Santos, L.J. Zivkovic, M.M. Vijatovic, M. Cilense, "Structure and properties of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis", *Ferroelectrics*, 368: 1-9, 2008.
- [78] J.D. Bobic, M.M. Vijatovic, S. Greicius, J. Banys, B.D. Stojanovic, Dielectric and relaxor behavior of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 499, (2010) 221-226
- [79] B.D. Stojanovic, Mechanochemical synthesis of ceramics powders with perovskite structure, *J Mat. Process. Tech.*, 143-144 (2003) 78-81
- [80] B.D. Stojanovic, A.Z. Simoes, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V.V. Mitić, J.A. Varela, Mechanochemical synthesis of barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 1985-1989
- [81] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process, *J. Alloy. Compd.*, 236 (2002) 242-246
- [82] M. Zdujic, D. Poleti, Č. Jovalekić, Lj. Karanović, The evolution of structure induced by intensive milling in the system  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ , *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 3058-3068
- [83] B.D. Stojanovic, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, A.Z. Simoes, F.M. Filho, Z. Lazarević, J.A. Varela, Mechanically activating formation of layered structured bismuth titanate, *Mat. Chem. Phys.*, 96 (2006) 471-476
- [84] E.C. Subbarao, Grain size effect in advanced ceramics, *Colloid Surface A*, 133 (1998) 3-11
- [85] O.P. Thakur, A. Feteira, B. Kundys, D.C. Sinclair, Influence of attrition milling on the electrical properties of undoped- $\text{BaTiO}_3$ , *J. Euro. Ceram. Soc.*, 27 (7), 2577-2589
- [86] J.D. Bobić, M.M. Vijatović Petrović, S. Greičius, J. Banys, B.D. Stojanović, Influence of processing methods on dielectric properties of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying-INCOME 2011, p 81.
- [87] A. Chakrabarti, J. Bera, Structure and relaxor behavior of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{15}$ , *Curr. Appl. Phys.*, 10 (2010) 574-579
- [88] S.R. Das, P.S. Dobal, B. Sundarakannan, R.R. Das, R.S. Katiyar, Micro-Raman study of Zr-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics, *J. Raman. Spectrosc.*, 38 (2007) 1077-1081

- [89] S. T. Zhanga, Y. F. Chen, J. Wang, G. X. Cheng, Z. G. Liu, N. B. Ming, Ferroelectric properties of La and Zr substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 84, (2004) 18, 3660
- [90] J. Zhai, X. Yao, J. Shen, L. Zang, H. Chen, Structural, dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films prepared by sol-gel process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 748-752
- [91] C.E. Ciomaga, R. Calderone, M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni, Relaxor properties of  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics, *J. Optoelectron. Adv. M.*, 8 [3] (2006) 944-948
- [92] W. Luan, L. Gao, J. Guo, Size effect on dielectric properties of fine-grained  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Ceram. Int.*, 25 (1999) 727-729
- [93] L. Wu, M.C. Chure, K.K. Wu, W.C. Chang, M.J. Yang, W.K. Liu, M.J. Wu, Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 957-960
- [94] P. Ferrer, M. Alguero, A. Castro, Influence of the mechanochemical conditions on the processing of  $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$  ceramics from submicronic powdered precursors, *J. Alloy. Compd.*, 464 (2008) 252-258
- [95] Z. Xu, R. Chu, J. Hao, Y. Yhang, G. Li, Q. Yin, Effect of grain size on the dielectric behavior of layered perovskite  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ferroelectric ceramics, *Phys. B*, 404 (2009) 2045-2046
- [96] A. Chakrabarti, Effect of some isovalent and aliovalent substitutions on structure and ferroelectric properties of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , PhD thesis, 2011
- [97] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, *Solid State Commun.*, 116 (2000) 105–108
- [98] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 112906
- [99] N.M. Tallan, *Electrical conductivity in ceramics and glass*, Marcel Dekker Inc. New York, (1974)
- [100] J. Portelles, N.S. Almodovar, J. Fuentes, O. Raymond, J. Heiras, J.M. Siqueiros, ac conductivity in Gd doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  ceramics, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 073511
- [101] R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, R.N.P. Choudhary, Effect of Sm on structural, dielectric and conductivity properties of PZT ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 473-477

- [102] M. Alguero, P. Ferrer, E. Vila, J.E. Iglesias, A. Castro, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics from powders prepared by alternative routes: wet no-coprecipitation chemistry and mechanochemical activation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [11] (2006) 3340-3347
- [103] A. Basu, A.W. Brinkman, T. Hashemi, NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 1219-1221
- [104] Z.S. Macedo, C.R. Ferrari, A.C. Hernandes, Impedance spectroscopy of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2567-2574
- [105] H.S. Shulman, M. Testorf, D. Damijanovic, N. Setter, Microstructure, electrical conductivity and piezoelectric properties of bismuth titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12] (1996) 3124-3128;
- [106] M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure, P. Duran, J.F. Fernandez, Factor affecting the electrical conductivity of donor-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> piezoelectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [9] (1999) 2411-2416
- [107] S. Kumar, K.B.R. Varma, Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 075405 (9pp).
- [108] P. Fang, H. Fan, J. Li, L. Chen, F. Liang, The microstructure and dielectric relaxor behavior of BaBi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric ceramics, *J. Alloy. Comp.*, 497 (2010) 416-419.
- [109] A. Chakrabarti, J. Bera, Effect of La-substitution on the structure and dielectric properties of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 505 (2010) 668-674
- [110] D. Makovec, I. Pribošič, Z. Samardžija, M. Drofenik, Incorporation of aliovalent dopants into the bismuth-layered perovskite-like structure of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2702-2704
- [111] Z. Samardžija, D. Makovec, M. Čeh, Quantitative WDXS microanalysis of bismuth-based BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> perovskites doped with Nb and Fe, *Mikrochim. Acta.*, 139, (2002) 159-163
- [112] N. Pavlović, V. Koval, J. Dusza, V.V. Srdić, Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 487-492
- [113] Y.Y. Yao, C.H. Song, P. Bao, D. Su, X.M. Lu, J.S. Zhu, Y.N. Wang, Doping effect on the dielectric property in bismuth titanate, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 3126-3130
- [114] A.L. Kholkin, M. Avdeev, M.E.V. Costa, J.L. Baptista, Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 662-664

- [115] H. Fan, J. Chan, Dielectric behavior and phase transition of perovskite PMN-PT films, *Phys. Scr. T139* (2010) 014039 5pp
- [116] L.N. Zhang, G.R. Li, S.C. Zhao, A.L. Ding, Q.R. Yin, Electrical properties of layer structured  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectrics with  $\text{W}^{6+}$  doping, *Integr. Ferroelectr*, 79 (2006) 253-263
- [117] A. Moure, A. Castro, L. Pardo, Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantage and trends, *Prog. Solid State Ch.*, 37 (2009) 15-39
- [118] Č. Jovalekić, M. Pavlović, P. Osmokrovic, Lj. Atanasoska, X-ray photoelectron spectroscopy study of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 72 [9], (1998) 1051-1053
- [119] N. V. Prasad, S.N. Babu, A. Siddeshwar, G. Prasad, G.S. Kumar, Electric studies on A- and B-site-modified  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramic, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 1057-1062
- [120] F.A. Kroger, H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 5 [3] (1958), 208–223
- [121] M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama, Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperature, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 325-329
- [122] S. Rachna, S. Bhattacharyya, S.M. Gupta, Correlating structure, dielectric and impedance studies with lanthanum-ion substitution in bismuth titanate, *Mat. Sci. Eng B-adv.*, 175 (2010) 207-212
- [123] A.Z. Simoes, C. Quinelato, A. Ries, B.D. Stojanovic, E. Longo, J.A. Varela, Preparation of lanthanum doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics by the polymeric precursors method, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 481-485
- [124] M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, Cation distribution and structural instability in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, (2001) 5572–5
- [125] X.B. Chen, R. Hui, J. Zhu, W.P. Lu, X.Y. Mao, Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics, *J. App. Phys*, 96 [10] (2004) 5697-5700
- [126] Y. Noguchi, M. Soga, M. Miyayama, Crystal structure and polarization properties of ferroelectric  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , *J. Korean. Phys. Soc*, 55 (2009) 862-868
- [127] P. Duran-Martin, C. Voisard, D. Damjanović, N. Setter, Study and control of the conductivity of Nb-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  for high temperature piezoelectric applications, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 36 [6] (1999) 582-586
- [128] Z. Yu, C. Ang, Maxwell-Wagner polarization in ceramic composites  $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ , *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 794-797

- [129] J.S. Kim, I.W. Kim, Role of the doped Nb ion in ferroelectric bismuth titanate and bismuth lanthanum titanate ceramics: different dielectric behaviors, *J. Korean Phys. Soc.*, 46 (2005) 143-146
- [130] A. P. Barranco, J.D.S. Guerra, R.L. Noda, E.B. Araujo, Ionized oxygen vacancy-related electrical conductivity in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})_{1-x/4}\text{O}_3$  ceramics, *J. Phys. D: App.Phys.*, 41 (2008) 215503 (5pp)
- [131] J.D. Bobić, M.M. Vijatović Petrović, J. Banys, B.D. Stojanović, Electrical properties of niobium doped barium bismuth-titanate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 1874–1880
- [132] L. Zhang, R. Chu, S. Zhao, G. Li, Q. Yin, Microstructure and electrical properties of niobium doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  layer-structured piezoelectric ceramics, *Mat. Sci. Eng. B*, 116 (2005) 99-103
- [133] H.S. Shulman, D. Damjanović, N. Setter, Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [3] (2000) 528-532
- [134] B. Mamatha, M.B. Suresh, A.R. James, M. Vithal, P. Sarah, Synthesis and electrical properties of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  piezoelectric ceramics, *Phys. Scr.*, (2011) 055704 (6pp)

## **BIOGRAFIJA AUTORA**

JELENA BOBIĆ je rođena 04. septembra 1981. godine u Virovitici, Hrvatska. Završila je I Zemunsku gimnaziju 2000. godine u Beogradu. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu 2006. godine na odseku za Neorgansku hemijsku tehnologiju sa prosečnom ocenom 8,50. Doktorske akademske studije započinje školske 2006/2007. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Hemija i inženjerstvo materijala, odsek Keramički materijali. Iste godine zaposlila se kao istraživač pripravnik u Centru za multidisciplinarnu studije Univerziteta u Beogradu, sadašnjem Institutu za multidisciplinarna istraživanja, gde 2008. godine dobija zvanje istraživač-saradnik. Reizabrana je u isto zvanje 2012. godine. Član je Društva za keramičke materijale Srbije.

Oblast istraživanja kandidata su nauka o materijalima i fizika čvrstog stanja, a uža oblast je sinteza i karakterizacija elektronskih materijala. U toku dosadašnjeg rada na projektima Ministarstva i međunarodnim projektima COST 539 i COST MP0904 u svojstvu autora i koautora objavila je 9 radova u časopisima od međunarodnog značaja i imala veći broj saopštenja na međunarodnim konferencijama.

Prilog 1.

## Izjava o autorstvu

Potpisani-a Jelena D. Bobić

broj indeksa DS – 14/06

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva  
barijum bizmut-titanatne keramike

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 18. 10. 2012

Jelena Bobić

Prilog 2.

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Jelena D. Bobić

Broj indeksa DS – 14/06

Studijski program Inženjerstvo materijala

Naslov rada Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i  
svojstva barijum bizmut-titanatne keramike

Mentor Prof. dr Đorđe Janačković

Potpisani/a Jelena D. Bobić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 18. 10. 2012.

Jelena Bobić



Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

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

Uticao parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva

---

barijum bizmut-titanatne keramike

---

koja je moje autorsko delo.

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

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 18. 10. 2012.

Jelena Božić

1. **Autorstvo** - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo - deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.