

UNIVERZITET U BEOGRADU

MIRJANA M. VIJATOVIĆ PETROVIĆ

**UTICAJ DOPANATA NA STRUKTURU I SVOJSTVA
BARIJUM-TITANATNE KERAMIKE I FILMOVA
DOBIJENIH IZ ORGANOMETALNIH KOMPLEKSA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Beograd, 2010.

MENTORI:

prof. dr Ivan Juranić

Hemisjki fakultet, Univerzitet u Beogradu

prof. dr Đorđe Janačković

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

prof. dr Biljana Stojanović

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

prof. dr Vladimir Srdić

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom sadu

docent Jelena Miladinović

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Predgovor

Doktorska disertacija „Uticaj dopanata na strukturu i svojstva barijum-titanatne keramike i filmova dobijenih iz organometalnih kompleksa“ urađena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod rukovodstvom prof. dr Biljane Stojanović, redovnog profesora u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, prof. dr Ivana Juranića, redovnog profesora Hemijskog fakulteta u Beogradu i prof. dr Djordja 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 diskusijama i savetima tokom mog istraživačkog rada.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji obuhvatala su korišćenje savremene opreme za sintezu, analizu i karakterizaciju materijala koja su zbog svoje kompleksnosti realizovana u više laboratorija i uz pomoć kolega iz inostranstva. Ovom prilikom se zahvaljujem na saradnji i angažovanju tokom mog boravka u njihovim laboratorijama: dr Paul Bowen (Ecole Polytechnique Federale, Lozana, Švajcarska), prof. dr Juras Banys (Fakultet za Fiziku, Vilnius, Litvanija) i prof. dr Barbari Malič (Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija). Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Biljani Stojanović koja je ta istraživanja omogućila.

Na pomoći prilikom izrade debelih filmova zahvaljujem dipl. ing. Verici Pejović (IRITEL) i dr Miloljubu Lukoviću (VTI).

Dragim kolegama iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci koju su mi pružili tokom rada na disertaciji.

Naročitu zahvalnost dugujem porodici, suprugu Milanu i prijateljima koji me vole i nesebično podržavaju svih ovih godina.

Mirjana Vijatović Petrović

SADRŽAJ

UVOD

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Struktura barijum titanata	1
1.1.1. Perovskitna grupa jedinjenja	1
1.1.2. Strukturne fazne promene u barijum titanatu	2
1.2. Električna svojstva barijum titanata.....	4
1.2.1. Feroelektrici	4
1.2.1.1. Osnovna svojstva feroelektrika	5
1.2.1.2. Domenska struktura u barijum titanatu	8
1.2.2. Dielektrična svojstva barijum titanata.....	9
1.2.3. Poluprovodnička svojstva barijum titanata	11
1.3. Jonske supstitucije u rešetki BaTiO₃.....	12
1.4. Metode sinteze praha BaTiO₃	14
1.4.1. Metode za dobijanje barijum titanata reakcijama u čvrstom stanju	14
1.4.1.1. Konvencionalni postupak sinteze u čvrstom stanju (solid-state)	14
1.4.1.2. Mehanohemijaska sinteza	15
1.4.2. Hemijske metode za dobijanje barijum titanata	15
1.4.2.1. Sol-gel metoda.....	16
1.4.2.2. Hidrotermalna sinteza	17
1.4.2.3. Metod koprecipitacije.....	18
1.4.2.4. Metod polimernih prekursora.....	19
1.5. Savremeni pristup procesu dobijanja keramike barijum titanata.....	23
1.5.1. Oblikovanje prahova	23
1.5.2. Sinterovanje i razvoj mikrostrukture u BaTiO ₃	24
1.6. Tehnologija debelog filma	29
1.6.1. "Screen printing" / sito štampa.....	29

2. EKSPERIMENTALNI RAD I REZULTATI

2.1. Sinteza i karakterizacija praha čistog i dopiranog barijum titanata	32
2.1.1. Sinteza prahova	32

2.1.2. Karakterizacija prahova čistog i dopiranog barijum titanata	35
2.1.2.1. Karakterizacija praha čistog barijum titanata.....	37
2.1.2.2. Karakterizacija prahova barijum titanata dopiranih lantanom	39
2.1.2.3. Karakterizacija prahova barijum titanata dopiranih antimonom.....	42
2.2. Dobijanje i karakterizacija keramike barijum titanata	45
2.2.1. Presovanje i sinterovanje.....	45
2.2.2. Metode karakterizacije keramike čistog i dopiranog barijum titanata	45
2.2.2.1. Karakterizacija keramike čistog barijum titanata.....	49
2.2.2.2. Karakterizacija keramike barijum titanata dopiranog lantanom	53
2.2.2.3. Karakterizacija keramike barijum titanata dopiranog antimonom	58
2.3. Sinteza i karakterizacija debelih filmova barijum titanata	65
2.3.1. Priprema paste	65
2.3.2. Štampanje debelih filmova.....	65
2.3.3. Karakterizacija debelih filmova barijum titanata	66
3. DISKUSIJA	
3.1. Uticaj dopanata na svojstva BT prahova, keramike i filmova.....	69
3.1.1. Uticaj dopanata na veličinu čestica i aglomeraciju prahova	69
3.1.2. Uticaj dopanata na svojstva keramike barijum titanata.....	71
3.1.2.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem dopanata.....	71
3.1.2.2. Uticaj dopanata na dielektrična svojstva keramike barijum titanata.....	74
3.1.2.3. Uticaj dopanata na otpornost uzoraka keramike barijum titanata	82
3.1.3. Uticaj dopanata na svojstva debelih filmova barijum titanata	90
4. ZAKLJUČAK.....	Error! Bookmark not defined.
5. LITERATURA	Error! Bookmark not defined.

U V O D

UVOD

Cilj nauke o materijalima je proučavanje uticaja strukture na svojstva materijala na različitim nivoima, elektronskom, kristalnom, mikro i makro nivou. Određivanje funkcionalne zavisnosti između sinteze, strukture i funkcionalnih svojstava materijala kao i izbor polaznih sirovina i tehnološkog procesa je veoma bitno, a njihovim definisanjem mogu se dobiti novi materijali sa unapred zadatim svojstvima koji mogu da nađu odgovarajuću primenu u složenim proizvodnim sistemima.

Savremena nauka o materijalima uticala je i na intenzivan razvoj novih materijala u oblasti mikroelektronike. U okviru ovih materijala od posebnog interesa je elektronska keramika gde je barijum-titanatnoj keramici dato posebno mesto. Barijum titanat je feroelektrični materijal perovskitne strukture koji je već preko 60 godina od praktičnog interesa zbog svojih specifičnih električnih svojstava. Značaj ovog materijala je pre svega zasnovan na mogućnosti njegove široke primene kao kondenzatora, PTCR termistora, piezoelektričnih uređaja, optoelektronskih komponenata, u različitim vrstama senzora, mikrotalasnim filterima, itd. Veliki broj teorijskih i eksperimentalnih istraživanja je usmeren na proučavanje sinteze i karakterizacije barijum-titanatne keramike i rezultovale su dobijanjem novih materijala za najrazličitiju primenu u elektronici. Veći broj ovih primena se oslanja na mogućnost promene izolatorskih svojstava čistog barijum titanata u poluprovodnička, dodavanjem različitih vrsta dopanata.

Poznato je da ugradnja jona dopanta na mesto barijuma ili titana u rešetki barijum titanata dovodi do, kako strukturnih, tako i mikrostrukturnih promena (veličina zrna, gustina) što dalje bitno utiče na promenu električnih svojstava ovog materijala. Da bi se dobila zahtevana električna svojstva neophodno je posebnu pažnju usmeriti na praćenje međuzavisnosti parametara sinteze, odnosno tehnologije i dobijene strukture, čime se može utvrditi i njihova uska povezanost sa krajnjim svojstvima dobijenog materijala.

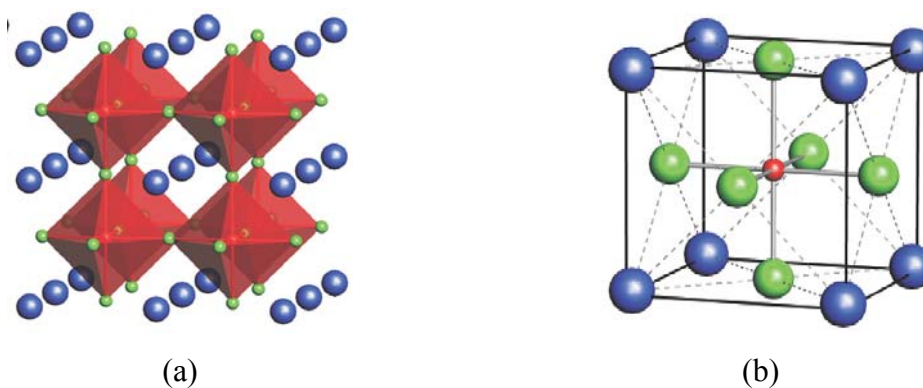
Ova doktorska teza osmišljena je i realizovana sa ciljem da se razjasni uticaj lantana i antimona kao donorskih dopanata na strukturu, mikrostrukturu i električna svojstva prahova, keramike i debelih filmova barijum titanata. Naime, barijum titanat je dopiran različitim koncentracijama lantana i antimona pri čemu su praćena svojstva dobijenih materijala. Utvrđeno je da električna svojstva barijum titanata zavise ne samo od vrste već i od koncentracije dodatog dopanta što može proširiti primenu ovog materijala u elektronici.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Struktura barijum titanata

1.1.1. Perovskitna grupa jedinjenja

Oksidna jedinjenja molekulske formule ABO_3 imaju perovskitnu strukturu. Barijum titanat pripada ovoj velikoj grupi perovskitnih jedinjenja koja je dobila naziv po mineralu *perovskitu*, $CaTiO_3$. Kristalna struktura je primitivna kubna, sa većim katjonom A- i manjim katjonom B- u središtu kocke (slika 1.1.). Anjon, uglavnom kiseonik, smešten je u centu strana kocke. A- je monovalentan, dvovalentan ili trovalentan, a B- petovalentan, četvorovalentan, ili trovalentan katjon. Način pakovanja jona u rešetci je jako bitan faktor za određivanje tipa strukture. Perovskitna struktura se može posmatrati kao trodimenzionalna struktura sastavljena od BO_6 oktaedara (slika. 1.1a), ali takođe se može posmatrati i kao kubno pakovanje A i O jona sa jonima B koji popunjavaju intersticijalna mesta (slika. 1.1b) [1,2]. Jedinična ćelija kubne perovskitne rešetke je prikazana na slici 1.1. [3]. Može se uočiti da je koordinacioni broj katjona A=12 a B=6.



Slika 1.1. Kubna perovskitna struktura ABO_3

Sa gledišta geometrije, postoji tzv. savršeni odnos između jonskih radijusa R_A , R_B i R_O , što predstavlja i osnovni kriterijum stabilnosti strukture i dat je Goldšmitovom (Goldschmith) jednačinom:

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

Za mnoga jedinjenja koja poseduju perovskitnu strukturu ovaj odnos ne važi zbog malih varijacija u veličinama A i B jona. Zbog toga je uvedena sledeća relacija:

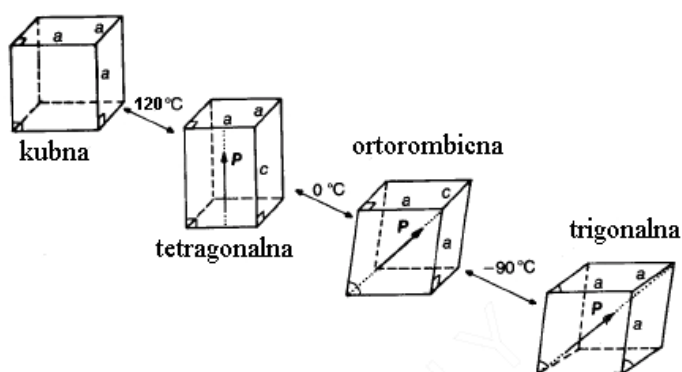
$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (1.2)$$

gde je 't' označen kao 'faktor tolerancije'. U slučaju idealne kubne perovskitne strukture, gde se joni samo dodiruju, $t = 1$. Što je t bliže jedinici, to je struktura sličnija kubnoj. Kada je $t \neq 1$ javlja se mala deformacija rešetke da bi se smanjila energija rešetke. Ovakve deformacije imaju značajan uticaj na dielektrična svojstva materijala [4]. Struktura je stabilna kada se vrednost t kreće u opsegu $0.85 < t < 1.06$ dok, je uočeno da su perovskitna jedinjenja koja imaju $t < 1$ uglavnom feroelektrici [5].

Perovskitna grupa jedinjenja ne uključuje samo jedinjenja koja imaju idealnu kubnu perovskitnu rešetku, ovoj grupi pripadaju i jedinjenja koja se mogu dobiti iz idealne, izobličavanjem rešetke, ili izostavljanjem pojedinih atoma. Na primer veliki broj duplih fluorida, kao što su KMgF_3 , KZnF_3 i drugi, takođe pripadaju perovskitnoj grupi jedinjenja [1].

1.1.2. Strukturne fazne promene u barijum titanatu

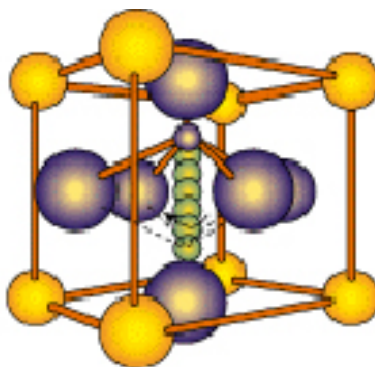
Strukturu barijum titanata karakteriše postojanje faznih prelaza na temperaturama 120°C , 5°C i na -90°C . Kubna struktura u barijum titanatu je zastupljena iznad 120°C , dok do transformacije u tetragonalnu feroelektričnu strukturu dolazi upravo na ovoj temperaturi. Na temperaturama ispod nje dominantna je tetragonalna struktura. Na 5°C dolazi do prelaza iz tetragonalne u ortorombičnu strukturu, sa polarnom osom paralelnom sa površinskom (face) dijagonalom. Na -90°C dolazi do prelaza ortorombične u trigonalnu strukturu sa polarnom osom duž zapreminske (body) dijagonale [1,6]. Slika 1.2. ilustruje kristalografske promene u BaTiO_3 [4].



Slika 1.2. Jedinična ćelija četiri faze barijum titanata

- Kubna, stabilna iznad 120°C
- Tetragonalna, stabilna između 120°C i 5°C
- Ortorombična, stabilna između 5°C i -90°C
- Trigonalna, stabilna ispod -90°C

Na Kiri temperaturi, kristalna simetrija se transformiše prema tetragonalnoj strukturi i kristal se sponatno polariše [7]. Titanovi joni se mogu pomerati unutar TiO_6 – oktaedra. Ravnotežni položaj titanovih jona ne poklapa se sa geometrijskim centrom oktaedra, koji pak odgovara maksimumu potencijalne energije. Jon titana formira kovalentnu vezu sa susednim jonom kiseonika, jer je pomeren od centra oktaedra prema jonu kiseonika. Postoji šest mogućih položaja titanovog jona koji odgovaraju minimumu potencijalne energije. Iznad Kiri tačke Ti-joni su svi u ravnotežnom položaju u centru oktaedra. Svih šest mogućih položaja minimuma potencijalne energije jednako su verovatni. Najčešći položaj jona titana je u centru oktaedra, pa je time formirana kubna rešetka. Sa snižavanjem temperature ispod tačke faznog prelaza, energija obezbeđena termalnom pobudom nedovoljna je za formiranje svih šest mogućih položaja. Ti-joni se pomeraju između energetski povoljnijih pozicija izvan centra oktaedra, tako da će u jednom trenutku biti bliži jednom od kiseonikovih jona i formiraće se dipoli. Slika 1.3. prikazuje moguće položaje Ti-jona u tetragonalnom barijum titanatu [8].



Slika 1.3. Položaji jona u tetragonalnom BaTiO_3

Ove faze prelaza su povezane sa strukturnim promenama tj. produžavanjem ili skraćivanjem veza između jona i manifestuju se u temperaturnoj zavisnosti fizičkih svojstava BaTiO_3 .

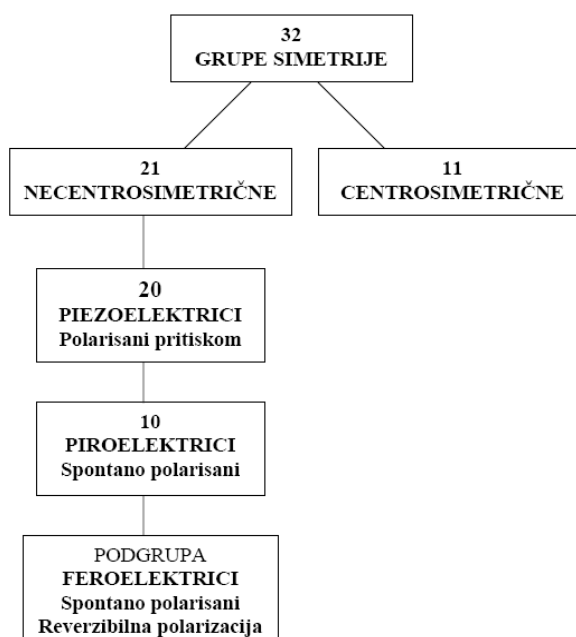
1.2. Električna svojstva barijum titanata

Barijum titanat je jedan od važnijih keramičkih materijala koji se koriste u elektronici i predmet je intenzivnog proučavanja više od 60 godina. Karakteristični fenomen koji se javlja u barijum titanatu jeste sponatna polarizacija koja rezultuje specifičnim dielektričnim i feroelektričnim svojstvima koja mu omogućavaju najrazličitiju primenu.

1.2.1. Feroelektrici

Feroelektricitet je definisan kao svojstvo materijala da poseduje spontani električni dipolni momenat u odgovarajućem temperaturnom opsegu i pokazuje nelinearni i povratni odziv polarizacije pod dejstvom električnog polja. Spontana polarizacija se javlja u materijalu u kome i u odsustvu električnog polja nema poklapanja centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja. Zbog toga se osnova za postojanje feroelektriciteta nalazi u strukturnoj simetriji.

Elementi simetrije koji se najčešće koriste da bi se definisala simetrija su (1) tačka (centar) simetrije, (2) osa rotacije, (3) ravan refleksije i (4) rotaciono-refleksiona osa. Svi kristali se prema elementima simetrije koji poseduju mogu podeliti na 32 klase ili grupe simetrije tačke. Ove 32 grupe simetrije su podeljene na sedam osnovnih kristalnih sistema i to: kubni, heksagonalni, tetragonalni, ortorombični, trigonalni, monoklinički i triklinični.



Slika 1.4. Međusobni odnos piezoelektrika i podgrupa na osnovu unutrašnje kristalne simetrije

Od 32 grupe kristalne simetrije, 21 klasa ne poseduje centar simetrije (neophodan uslov za postojanje piezoelektriciteta) od kojih su 20 klasa piezoelektrici. Jedna klasa koja takođe ne poseduje centar simetrije nije piezoelektrik zbog drugih elemenata simetrije koje poseduje. Šema data na slici 1.4. pokazuje da je od mogućih 20 kristalnih klasa piezoelektrika, 10 klasa označeno kao piroelektrično.

U piezoelektricima dolazi do pojave polarizacije primenom pritiska dok se polarizacija u piroelektricima 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. Materijali koji pripadaju ovoj grupi poseduju spontano polarisane dipole koji se mogu okrenuti pod dejstvom električnog polja [9].

Fenomen feroelektriciteta otkriven je u mono-kristalnim materijalima Rošel (Rochelle) soli (natrijum tartarat tetrahidrat, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1921. godine. Do daljeg značajnijeg razvoja feroelektričnih materijala došlo je 1940-tih godina kada je feroelektricitet uočen u jediničnim kristalima i keramici barijum titanata što je dovelo do široke upotrebe barijum titanatne keramike.

Nakon toga, različite vrste feroelektričnih materijala kao što su olovo titanat (PbTiO_3), olovo-cirkonijum titanat (PZT), olovo-lantan-cirkonijum titanat (PLZT), su uspešno sintetizovani i našli su različitu primenu.

1.2.1.1. Osnovna svojstva feroelektrika

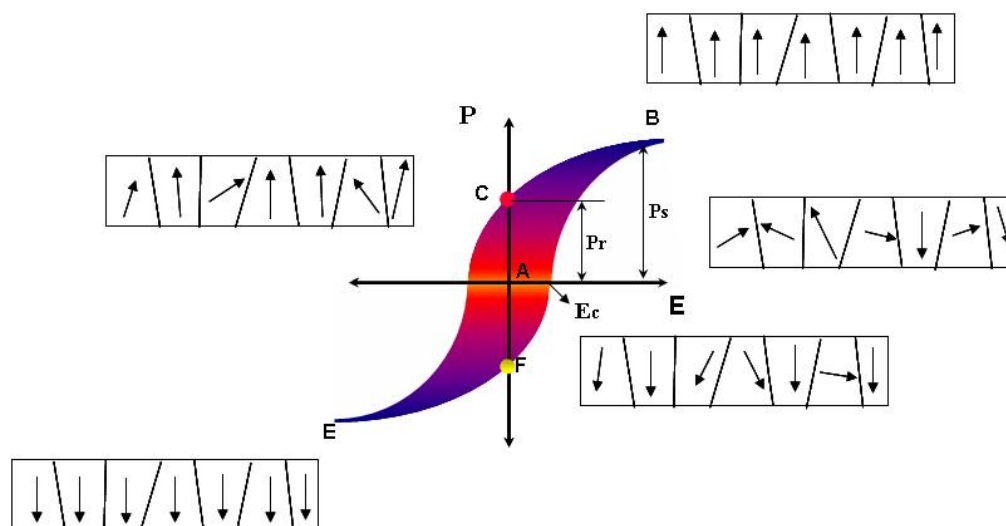
Da bi materijal klasifikovali kao feroelektrik neophodno je da budu ispunjena dva uslova (1) postojanje spontane polarizacije i (2) mogućnost reorijentisanja polarizacije [10].

Sa praktičnog gledišta feroelektrici se mogu podeliti u dve klase. U feroelektricima prve klase, spontana polarizacija se javlja isključivo duž jedne kristalne ose, a to je ujedno i jedina osa kada se materijal nalazi u paraelektričnoj fazi. Tipični predstavnici ove grupe su Rošel so (Rochelle salt), monobazni kalijum fosfat, amonijum sulfat, tiourea i dr. U feroelektricima druge klase spontana polarizacija se može javiti duž nekoliko osa koje su u paraelektričnoj fazi ekvivalentne. Jedinjenja koja pripadaju ovoj grupi su: feroelektrici na bazi barijum titanata (perovskitnog tipa), kadmijum niobat, olovo niobat i dr.

Feroelektrični kristali su sastavljeni od oblasti u kojima su električni dipolni momenti usmereni u istom pravcu i smeru i koji se nazivaju domeni. Domeni u kristalu mogu biti

razdvojeni graničnim površinama koje se nazivaju domenski zidovi. Više reči o domenskoj strukturi u barijum titanatu dato je u poglavlju 1.2.1.2.

Najizraženija karakteristika feroelektrične keramike je njihova **histerezisna petlja** (dijagram zavisnosti polarizacije od električnog polja, P-E). Slika 1.5. ilustruje tipičnu histerezisnu petlju feroelektričnog materijala [8].



Slika 1.5. Tipična histerezisna petlja feroelektika

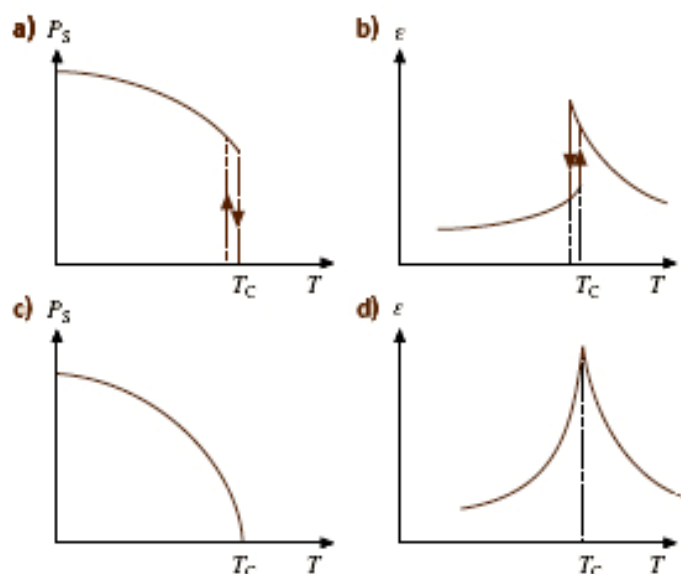
Kada se na feroelektrični materijal primeni električno polje, dipoli pokazuju tendenciju da promene svoju orijentaciju, tj. počinju da se usmeravaju u pozitivnom smeru i dolazi do brzog porasta polarizacije. Na histerezisnoj petlji to je linearna zavisnost između P i E i kristal se ponaša kao normalan dielektrik. Kada električno polje postane dovoljno jako da okrene dipole u kristalu, polarizacija se oštro menja i dostiže zasićenje. Svako dalje povećanje polarizacije uslovljeno je relativnom permitivnošću materijala (gradijent P/E krive za linearni dielektrik je jednak njegovoj permitivnosti) [5]. Ekstrapolacijom linearnog dela krive na abscisu dobija se vrednost **spontane polarizacije**, P_S . Kada se spoljašnje električno polje snizi na nulu, neki dipoli ostaju usmereni u pozitivnom smeru tako da u materijalu zaostaje polarizacija poznata kao **remanentna polarizacija**, P_R , koja uglavnom ima nižu vrednost od P_S . Preusmeravanjem električnog polja, polarizacija se redukuje na nulu i menja znak, zatim polje dostiže zasićenje na suprotnoj strani zatvarajući histerezisnu petlju. Vrednost polja u trenutku kada je polarizacija redukovana na nulu se naziva **koercitivno polje**, E_C [9,11].

Važna karakteristika feroelektrika je i feroelektrična **Kiri tačka** (temperatura), T_C . Na temperaturama $T > T_C$ u kristalu ne postoji feroelektricitet dok je za $T < T_C$ materijal feroelektrik.

Snižavanjem temperature i prolaskom kroz Kiri tačku kristal prolazi kroz faznu transformaciju iz neferoelektrične faze u feroelektričnu.

U blizini Kiri tačke svojstva materijala uključujući dielektrična, elastična, i optička postaju anomalna. Ovo se dešava usled promena koja se javljaju u kristalu prilikom strukturnih promena.

Na slici 1.6. prikazana je tipična zavisnost spontane polarizacije P_S i permitivnosti ϵ od temperature za feroelektrike u oblasti oko Kiri temperature [5]. Dijagrami a) i b) prikazuju fazni prelaz prvog reda gde se uočava da P_S opada diskontinualno do nule na temperaturi faznog prelaza. Permitivnost raste snižavanjem temperature, zatim dolazi do pojave pika na temperaturi faznog prelaza i dalje do naglog diskontinualnog pada. Fazni prelazi prvog reda ispoljavaju svojstvo pojave histereza u samom faznom prelazu. Prelaz se javlja na nižoj temperaturi kada se prelazu prilazi iz oblasti nižih temperatura nego kada se kreće iz oblasti viših ka nižim temperaturama. Zaključeno je da postoje oblasti u kojima se javljaju obe faze zajedno u istom uzorku na istoj temperaturi. U ovom slučaju Kiri temperatura je definisana kao temperatura na kojoj feroelektrična i paraelektrična faza imaju iste vrednosti Gibsove slobodne energije.

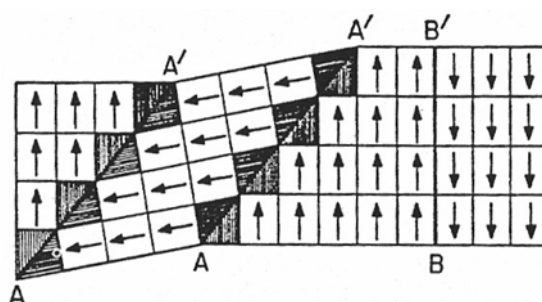


Slika 1.6. Zavisnost spontane polarizacije P_S i permitivnosti ϵ od temperature za tipične feroelektrične materijale (a) i (b) fazni prelazi prvog reda; (c) i (d) fazni prelazi drugog reda

U slučaju faznih prelaza drugog reda (Slika 1.6 c) i d)), P_S kontinualno opada do nule na T_C dok permitivnost dostiže oštar pik na temperaturi faznog prelaza. U ovom slučaju ne postoji histereza u tački faznog prelaza [5].

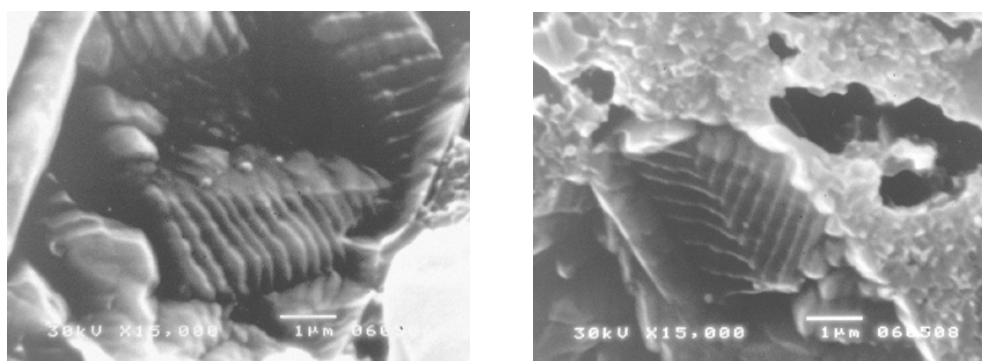
1.2.1.2. Domenska struktura u barijum titanatu

Domenska struktura u barijum titanatu se formira u toku fazne transformacije iz kubne (paraelektrične) u tetragonalnu (feroelektričnu) fazu. Kod barijum titanata u tetragonalnoj fazi javljaju se dva tipa domena. Prvi tip feroelektričnih domena su oni koji su polarizovani normalno jedan u odnosu na drugi, a to su 90° domeni, i tip domenskih zidova koji ih razdvajaju nazivaju se “ 90° zidovi“. Druga vrsta domena su oni koji su polarizovani antiparalelno jedan u odnosu na drugi, takvi domeni se nazivaju 180° domeni, i zidovi koji ih razdvajaju su “ 180° zidovi“. Slika 1.7. prikazuje domenske zidove u tetragonalnom barijum titanatu [1].



Slika 1.7. Domenski zidovi u tetragonalnom barijum titanatu
A-A' su “ 90° zidovi“, B-B' su “ 180° zidovi“

Domenska struktura barijum titanata je proučavana u mnogim radovima [12-14]. U sitnozrnim materijalima (fine-grained) sa veličinom zrna od oko $1 \mu\text{m}$ domeni su jedino vidljivi na skenirajućem elektronskom mikroskopu nakon hemijskog nagrizanja [14]. U uzorku barijum titanata koji je dobijen Pečini (Pechini) metodom, sinterovan na $T_s=1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ i hemijski nagrizan, uočena su oba tipa domenske konfiguracije. Na slici 1.8a. mogu se uočiti fine paralelne linije koje su identifikovane kao 90° zidovi, a na slici 1.8b su prikazani 180° domenski zidovi, tzv. „riblja kost“ koji razdvajaju oblasti različite polarizacije [15].

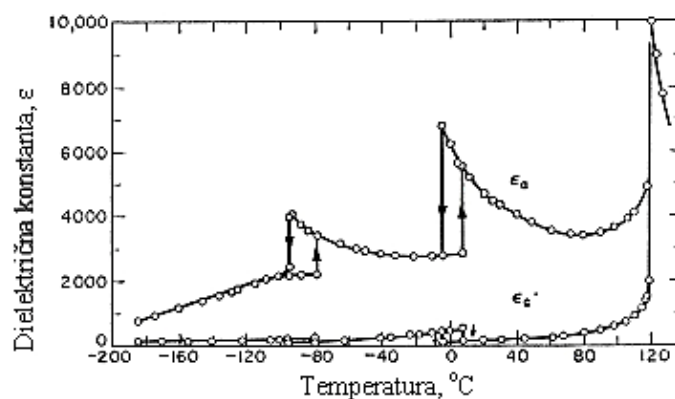


(a) (b)
Slika 1.8. Domenska struktura u uzorku barijum titanata sinterovanom na $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$

Struktura i tip domena zavisi od mnogih faktora kao što su prisustvo aditiva ili mikrostruktura koja se formira u toku procesa sinterovanja. Homogena mikrostruktura, koja poseduje sitna zrna i jediničnu domensku strukturu, omogućava stabilno i uniformno ponašanje barijum titanatne keramike. U slučaju krupnozrne mikrostrukture, pored jediničnih domena javlja se i trakasta struktura koja veoma utiče na feroelektrična svojstva [12]. Pored kristalografske modifikacije (poglavlje 1.1.2.), veliki uticaj na domensku strukturu imaju i naprezanja u zrnu, gde je veličina zrna (mikrostruktura) veoma bitan parametar koji ima uticaj na širinu domena i domensku energiju.

1.2.2. Dielektrična svojstva barijum titanata

Barijum titanat je prvi materijal korišćen za proizvodnju dielektričnih keramičkih kondenzatora, zahvaljujući visokoj vrednosti dielektrične konstante i malih dielektričnih gubitaka. Vrednost dielektrične konstante može zavistiti od faktora kao što su sinteza, što znači čistoća, gustina, veličina zrna, [16] zatim od temperature, frekvencije i dopanata. Na slici 9. prikazana je temperaturna zavisnost dielektrične konstante merene na izabranom uzorku jediničnog kristala odgovarajuće orijentacije. Sa slike 1.9. se mogu uočiti fazni prelazi iz paraelektrične kubne faze u feroelektrične, tertagonalnu, ortorombičnu i zatim romboedarsku fazu.



Slika 1.9. Relativna permitivnost (ϵ_r) u funkciji od temperature merena u a i c pravcu [4]

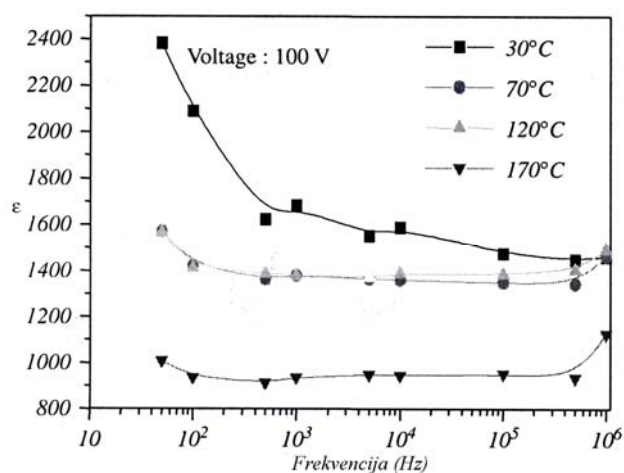
Temperaturna zavisnost dielektrične konstante je proučavana u mnogim radovima, u kojima je barijum titanat sintetizovan korišćenjem različitih metoda. U tabeli 1.1. su date vrednosti dielektrične konstante na sobnoj i Kiri temperaturi merene na uzorcima pripremljenim pod različitim uslovima [17].

Tabela 1.1. Literaturni pregled dielektričnih svojstava keramike barijum titanata

Publikacija	Tip sinteze	T _s (°C)	Dielektrična konstanta na T _{sobna}	Dielektrična konstanta na T _{Kiri}	frekvencija
Arya i koautori [18]	sol-gel	1200/1300 20 min.	500-650/ 700-900	*	1MHz
Boulos i koautori [19]	hidrotermalna	1250/2h	2000	7000	1kHz
Xu i koautori [20]	hidrotermalna	900/2h	6900	11000	*
Vinothini i koautori [21]	Pečini	1300/3h	1700	2840	1kHz
Duran i koautori [22]	Pečini	1260/1-5h	≥ 5000	10000	1kHz
Stojanovic i koautori [23]	mehanohemija	1330/2h	2500	7500	100kHz
Buscaglia i koautori [24]	precipitacija	1310/*	665	880	10kHz
Seveyrat i koautori [25]	oksalatna koprecipitacija	1350/4h	2200	8000	1;10;100 kHz

* podaci koji nisu dati u navedenim publikacijama

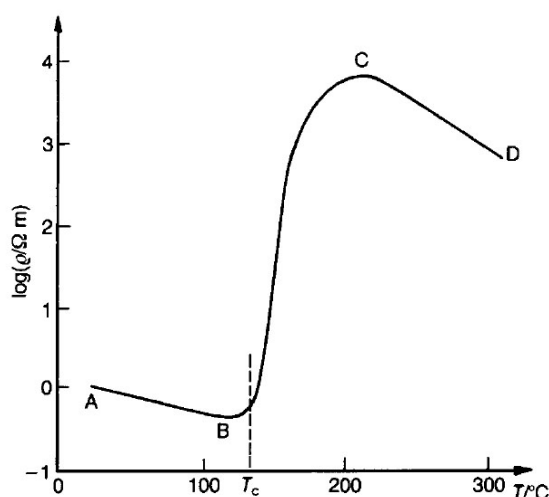
Na osnovu proučavanja uticaja veličine zrna na vrednost dielektrične konstante i došlo se do zaključka da vrednost dielektrične konstante raste sa smanjenjem veličine zrna [19,26]. Takođe je proučavana zavisnost vrednosti dielektrične konstante od frekvencije [27]. Slika 1.10. prikazuje frekventnu zavisnost dielektrične konstante merene na različitim temperaturama na primenjenom naponu od 100 V. Na sobnoj temperaturi dielektrična konstanta naglo opada na frekvencijama ispod 1 KHz dok na višim frekvencijama teži konstantnoj vrednosti. Sa dijagrama 1.10. se vidi da u ovom istraživanju sa porastom temperature dielektrična konstanta opada.

Slika 1.10. Frekventna zavisnost dielektrične konstante u čistom BaTiO₃ [25]

1.2.3. Poluprovodnička svojstva barijum titanata

Čist BaTiO_3 je na sobnoj temperaturi električni izolator. Dobro je poznato da se poluprovodnički barijum titanat može dobiti korišćenjem redukcione atmosfere (formiranjem kiseoničnih vakancija) ili dopiranjem dopantima donorskog tipa tj. trovalentnim jonima (lantani, itrijum, antimon) na mestu barijuma ili petovalentnim (niobijum, antimon, tantal) na mestu titana [28]. Takođe je utvrđeno da je koncentracija dopanata bitan faktor koji uslovljava pojavu poluprovodničkih svojstava ili gubljenja istih. Tako na pr. dodavanje malih koncentracija lantana ili niobijuma (0,2 - 0,5 at.%) kao donorskih nečistoća vodi ka stvaranju poluprovodničke keramike, dok veće koncentracije ovih donorskih nečistoća (tj. veće od kritičnih ~ 1 at.%) dovode do gubitka poluprovodničkih svojstava i materijal ponovo postaje izolator [29]. S obzirom da su koncentracije dopanata veoma male, čistoća barijum titanata mora biti na visokom nivou a to se može postići kontrolom svakog procesnog koraka. Kao što je već napomenuto, jonski radijus ima značajnu ulogu pri definisanju koji jon će biti zamenjen u rešetki.

Za poluprovodnički barijum titanat je karakteristična relativno velika promena otpornosti od napona (varistorski efekat), kao i abnormalno visoki pozitivni temperaturni koeficijent otpornosti (pozitivni PTC efekat). PTC efekat je karakterističan za polikristalnu dopiranu BaTiO_3 keramiku, a zasnovan je na pojavi da u dopiranoj BaTiO_3 keramici otpornost naglo raste u blizini Kiri tačke i uslovljen je svojstvima granice zrna koja se ponaša kao potencijalna barijera. Tipična PTC karakteristika je prikazana na slici. 1.11 [4].

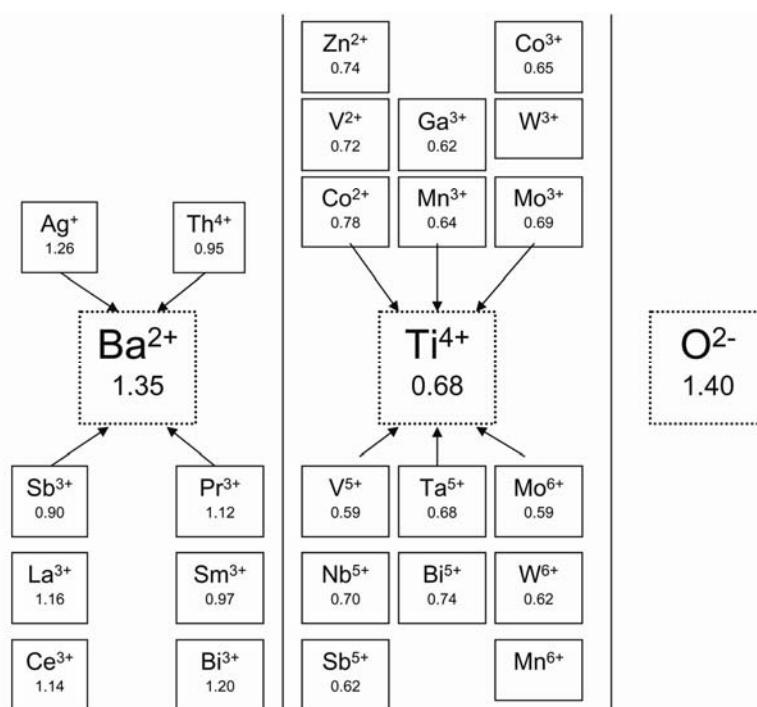


Slika 1.11. Temperaturna zavisnost specifične električne otpornosti BaTiO_3 sa pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpornosti (PTCR) [4]

1.3. Jonske supstitucije u rešetki BaTiO₃

Barijum titanat kao feroelektrik perovskitne grupe veoma je značajan sa gledišta elektronske keramike i svojstava zasnovanih na feroelektričnoj fazi prelaska. Širina temperaturnog intervala unutar koga se ovaj materijal ponaša kao feroelektrik zavisi od mnoštva faktora, na primer: tipa aditiva koji mu je dodat, uslova konsolidacije (pritisak presovanja, temperatura i vreme sinterovanja), veličine zrna, postojanja defekata.

Zamenama barijumovog ili titanovog jona različitim koncentracijama drugih jona sličnih radijusa, uočen je njihov uticaj na strukturne i mikrostrukturne promene a samim tim i na dielektrična i feroelektrična svojstva BaTiO₃. Mogućnost jonske supstitucije uslovljena je perovskitnom strukturom barijum titanata koja ima sposobnost smeštanja jona različitih veličina u njegovu rešetku, u skladu sa Goldšmitovom korelacijom (jednačina 1.2). Jonski radijus je jedan od bitnih faktora koji definiše koji jon u rešetki barijum titanata će biti zamenjen, s toga su na slici 1.12. prikazane mogućnosti zamene jona Ba²⁺ i Ti⁴⁺ jonima dopanta u zavisnosti od njihove veličine jona.



Slika 1.12. Lista jona koji mogu zameniti jone Ba i Ti u rešetki barijum titanata (vrednosti jonskih radijusa su date u Å)

Kao što je već pomenuto višejonskom zamenom jona perovskitne strukture barijum titanata dobija se keramika sa poluprovodničkim svojstvima, keramika sa PTC efektom, piezo-keramika, keramika sa izraženim dielektričnim i feroelektričnim svojstvima.

Na osnovu eksperimentalnih podataka zaključeno je sledeće o zamenama jona u rešetki barijum titanata:

1. Ba^{2+} joni mogu biti zamenjeni dopiranjem jednovalentnim, dvovalentnim i trovalentnim katjonima jonskih radijusa $10^{-10} - 1.4 \cdot 10^{-10}$ m
2. Ti^{4+} joni zamenjuju se trovalentnim, četvorovalentnim i petovalentnim katjonima kojima su jonski radijusi u opsegu $0.45 \cdot 10^{-10} - 0.75 \cdot 10^{-10}$ m.
3. O^{2-} joni se teže zamenjuju od barijumovih u titanovih jona, ali moguća je njihova delimična zamena hidroksidnim jonima, Cl^- , F^- i S^{2-} jonima.
4. Svi pokušaji dobijanja perovskitne strukture zamenom šestovalentnih i sedmovalentnih jona ostali su bez uspeha [7].

Dopiranjem barijum titanata bavili su se mnogi autori [5,9] i na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka uočeno je da dodavanje pojedinih supstituenata može uticati na:

1. veličinu kristalita, zrna
2. sadržaj kiseonika i valencu jona titana
3. pojavu sekundarnih faza ili heterogenosti jedinjenja
4. pomeranje Kiri tačke i drugih temperaturnih faznih prelaza
5. širenja pika permitivnost-temperatura
6. povećanje ili smanjenje permitivnosti materijala
7. povećanje ili smanjenje otpornosti materijala
8. smanjenje kretanja domenskih zidova

1.4. Metode sinteze praha BaTiO₃

Barijum titanat se može dobiti različitim metodama sinteze. Bitne karakteristike procesa sinteze su:

- složenost i dužina trajanja procesa sinteze,
- mogućnost korišćenja komercijalnih početnih reaktanata,
- cena procesa sinteze,
- mogućnost dobijanja materijala traženih svojstava za odgovarajuću primenu.

Kvalitet materijala ne zavisi samo od izabrane metode sinteze, on zavisi u velikoj meri i od kvaliteta polaznih komponenata (materijala). Kako zahtevi za minijaturizaciju elektronskih komponenata nastavljaju da rastu, nameće se zahtev za proizvodnju prahova veoma malih veličina čestica kontrolisane morfologije i malih vrednosti faktora aglomeracije da bi se omogućilo sinterovanje na niskim temperaturama [30]. Mnoge metode sinteze BaTiO₃ su dostupne u literaturi i svaka od njih ima svoje prednosti za dobijanje barijum titanatne keramike traženih svojstava. Neke od njih opisane su u nastavku rada.

1.4.1. Metode za dobijanje barijum titanata reakcijama u čvrstom stanju

1.4.1.1. Konvencionalni postupak sinteze u čvrstom stanju (solid-state)

Tradicionalno, barijum titanat se dobija reakcijom u čvrstom stanju, što uključuje mešanje oksida BaCO₃ ili BaO sa TiO₂ na atomskom nivou i kalcinaciju smeše na visokim temperaturama. U nekim radovima uočeno je da se temperature neophodne za kalcinaciju kreću od 800-1200 °C [19,25,31], a u nekim drugim se kreću čak i do 1300 °C [20]. Prahovi barijum titanata dobijeni ovim postupkom su veoma aglomerisani, sa veoma velikim veličinama čestica i visokim procentom nečistoća zbog visokih temperatura reakcije i reakcije heterogenih čvrstih faza. Ovo dovodi do slabih električnih svojstava sinterovane keramike [32]. Najveća količina barijum titanatnih prahova se industrijski proizvede reakcijom u čvrstom stanju.

1.4.1.2. Mehanohemijaska sinteza

Intenzivno mlevenje tj. mehanička aktivacija polaznih reaktanata u visoko energetskom mlinu omogućava stvaranje visoko disperznih sistema. Mehanička aktivacija utiče na smanjenje veličine čestica praha reaktanata što uslovljava povećanje kontaktne površine između njih, a omogućava i novoformiranim površinama da dođu u kontakt. U toku procesa mlevenja uočeno je da dolazi do formiranja različitih defekata u kristalnoj rešetki, kao i do reakcija u čvrstoj fazi. Ove reakcije u čvrstoj fazi, izazvane intenzivnim mlevenjem, omogućavaju dobijanje prahova odgovarajućih svojstava. U toku procesa mlevenja, uočeno je da dolazi do oslobađanja toplote i kao posledica toga moguće je odvijanje reakcija u čvrstoj fazi na mnogo nižim temperaturama, nego što je to inače slučaj. Mehanohemijaska sinteza s toga, predstavlja način za dobijanje novih proizvoda primenom mehaničke aktivacije [23,33,34].

Mehanohemijaska sinteza barijum titanata je bila predmet istraživanja mnogih autora [23, 33,34,35]. B. Stojanović i koautori [23] su sintetizovali BaTiO₃ polazeći od barijum oksida (BaO) koji je dobijen termičkim tretmanom iz BaCO₃, prema reakciji $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$ na vazduhu na 900 °C/4h, i titanijum oksida (TiO₂) u rutil kristalnom obliku. Sinteza praha se odvijala u planetarnom mlinu sa kuglicama na atmosferskim uslovima u trajanju od 1h u cirkonijumskoj posudi a kao medijum za mlevenje korišćene su cirkonijumske kuglice. Prah BaTiO₃ dobijen na ovaj način je sadržao aglomerate različite veličine i oblika. Mlevenje, koje se u ovim slučajevima koristi da bi se dobile smeše sa finom raspodelom veličina čestica praha mogu da vode kontaminaciji pod uticajem abrazivnih materijala kao što su posude i kuglice. Ova kontaminacija ima štetan uticaj na električna svojstva i na njihovu reproduktivnost.

Zaključeno je da mehanički tretman keramičkih prahova može redukovati veličinu čestica i omogućiti stvaranje nanostrukturnog praha [35]. Ovaj metod bi zbog svoje jednostavnosti, dužine trajanja i mogućnosti brzog dobijanja velikih količina praha mogao biti veoma koristan za industrijsku primenu. Mehanohemijaska sinteza je do sada uspešno korišćena za sintezu nano-oksidnih prahova, čvrstih rastvora i mnogih funkcionalnih materijala kao što su feroelektrici perovskitne strukture.

1.4.2. Hemijske metode za dobijanje barijum titanata

Hemijske metode sinteze su se razvijale kroz tehnike kao što su sol-gel, koprecipitacija, hidrotermalna metoda, metoda dobijanja barijum titanata iz polimernih prekursora itd. Prednost hemijskih metoda se ogleda u disperziji sastavnih komponenata u tečnom prekursoru, što

omogućava sintezu kristalnog praha submikronskih čestica sa visokim stepenom čistoće. Pomenutim metodama se može omogućiti bolja homogenost i kontrola sastava a proces se može odvijati na niskim temperaturama. Svojstva prahova mogu biti različita u zavisnosti od korišćene metode [36,37].

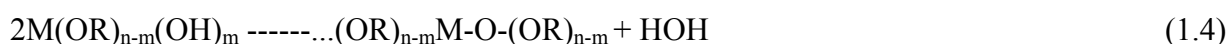
1.4.2.1. Sol-gel metoda

Sol-gel je metoda za dobijanje metal oksidnih stakala i keramike, hidrolizom hemijskih prekursora u obliku sola i nakon toga formiranjem gela koji daljim sušenjem (isparavanjem) i pirolizom daju amorfnu oksid. Nakon daljeg tretmana dolazi do kristalizacije. Osnovni stupnjevi ovog procesa su: (1) parcijalna hidroliza alkoksida metala koja dovodi do formiranja reaktivnog monomera; (2) polikondenzacija ovih monomera u oblik koloidnih oligomera (sol); (3) dodatna hidroliza, da bi se omogućila polimerizacija i poprečno povezivanje (cross-linking) koje vodi stvaranju trodimenzionalne mreže (gel). Kako polimerizacija i cross-linking napreduju, viskoznost sola raste sve do sol-gel tačke prelaza, gde viskoznost naglo raste i dolazi do stvaranja želatina.

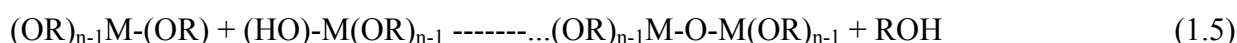
Korak 1 – Parcijalna hidroliza



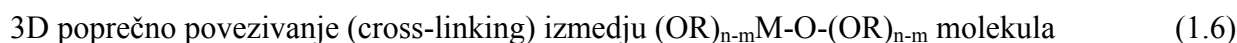
Korak 2 – Kondenzacija



ili



Korak 3



U sol-gel procesu, strukturalna i električna svojstva krajnjeg produkta su zavisne od prirode prekursorskog rastvora, uslova nanošenja i substrata [35].

L. Wang i koautori [32] su u svom radu koristili dva hemijska procesa sinteze, gel stearinske kiseline i gel acetatne kiseline. U prvom procesu, barijum acetat, tetrabutil titanat, izopropil alkohol i glacijalna acetatna kiselina su korišćeni kao početni reagensi. Mešanjem reagenasa u određenom odnosu i pod određenim uslovima a zatim podešavanjem pH vrednosti na oko 3.0-4.0 dobija se transparentni sol. Starenje sola se odigrava na 95 °C dok se ne formira gel, zatim sledi sušenje na 120 °C/12 časova i na kraju se osušeni gel kalciniše na vazduhu na

različitim temperaturama da bi se dobio BaTiO₃ nanoprah. Prosečna veličina čestica ovog praha je od 50-80 nm. Za drugi metod L. Wang je kao početne reagense koristio barijum stearat, tetrabutil titanat i stearinsku kiselinu. Odgovarajuća količina stearinske kiseline se otopi u čaši na 73 °C, zatim se u nju dodaje barijum stearat koji se rastvara i dolazi do stvaranja transparentnog žutog rastvora. Zatim, stehiometrijska količina tetrabutil titanata se dodaje u dobijeni rastvor, mešanje se obavlja do formiranja homogenog sola braon boje, prirodnom hlađenjem do sobne temperature i sušenjem 12 časova se dobija gel. Gel se kalciniše na različitim temperaturama na vazduhu do dobijanja nanokristalnog BaTiO₃ veličine čestica od 25-50 nm. B. Li i koautori [38] su koristili proces precipitacije koristeći oksalatnu kiselinu koji je sličan sol-gel acetatnoj metodi. Razlika je u tome što je acetatna kiselina zamenjena oksalatnom a molarni odnos između oksalatne kiseline i tetrabutil titanata je 2.2:1. Veličina čestica praha dobijenog ovom metodom je bila 38.2 nm.

U poslednje vreme je počela sa razvojem metoda sol-precipitacija koja je veoma slična sol-gel metodi. Prednost ove metode je taj što ne zahteva dalji termalni tretman produkta, kao što je kalcinacija ili žarenje zahvaljujući poboljšanoj homogenosti kristala i rasta kristala. Jedinični kristali BaTiO₃ mogu se direktno dobiti na niskim temperaturama od oko 80 °C u jako alkalnim uslovima umesto amorfnog gela koji se dobija standardnim sol-gel procesom. Na ovaj način se mogu dobiti nanočestice prosečnog prečnika od oko 20 nm [39].

1.4.2.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je veoma atraktivan metod za dobijanje praha BaTiO₃. Korišćenjem ove sinteze barijum titanat se može dobiti kombinovanim efektima rastvarača, temperature i pritiska u ravnotežnoj jonskoj reakciji. Na taj način se stabilizuju željeni produkti dok se formiranje nepoželjnih jedinjenja inhibira. Hidrotermalna sinteza takođe omogućava dobijanje praha BaTiO₃ u jednom jedinom procesnom koraku i ne zahteva komplikovanu aparaturu i skupe reagense [32].

E. Ciftci i koautori [40] su u svom radu sintetizovali prah BaTiO₃ hidrotermalnom metodom na temperaturi između 100-120 °C u reakciji TiO₂ sa jakim alkalnim rastvorom (pH>12) Ba(OH)₂. Kao izvor titana korišćeni su TiCl₄, titanijum alkoksid i TiO₂ gelovi na reakcionim temperaturama od 100-400 °C. Uočeno je da prah BaTiO₃ dobijen na ovaj način poseduje čestice veličine od 50-400 nm sa uskom raspodelom veličina čestica. Ovo svojstvo ih čini pogodnim za sinterovanje zbog čega su atraktivni za pravljenje tankih dielektričnih slojeva. M. Boulos i koautori [19] su sintetizovali prahove BaTiO₃ hidrotermalnom metodom koristeći

dva različita izvora titana TiCl_3 i TiO_2 dok je izvor barijuma $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sinteza je vršena na dve temperature, 150 i 250 °C. Snimci prahova barijum titanata dobijeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) pokazuju sferične kristalne čestice veličina od 40-70 nm za uzorke dobijene iz TiCl_3 na 150 °C i 80-120 nm na 250 °C. Prosečna veličina čestica praha dobijenog iz TiO_2 na 150 i 250 °C bila je od 40-70 nm.

U poslednje vreme počeo je da se primenjuje hidrotermalni metod pod dejstvom mikrotalasa. Ovaj metod je pokazao neke prednosti u odnosu na klasičnu hidrotermalnu sintezu [41]. Neki od primarnih razloga za rastući interes za korišćenje mikrotalasa u sintezi keramičkih materijala su: (1) manji troškovi, usled brzine kinetike (vreme i energija), (2) brzo unutrašnje zagrevanje i (3) mogućnost sinteze savremenih materijala [42].

S.-F. Liu i koautori [42] su pokušali da sintetišu BaTiO_3 hidrotermalnom metodom koristeći mikrotalase i uspeli da dobiju prah bolje sinterabilnosti, mikrostrukture i dielektričnih svojstava u poređenju sa prahovima dobijenim konvencionalnim hidrotermalnim procesom. Početni reagensi su bili $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 and KOH . Sve hemijske reakcije se izvode u mikrotalaslom reakcionom uređaju u kome se vrši kontrola pritiska, temperature i vremena. Konvencionalni hidrotermalni metod se odigrava u autoklavima obloženim teflonom. Čvrsta i tečna faza se dalje razdvajaju centrifugiranjem a zatim se čvrsta faza suši. Prahovi koje su ovi autori dobili na ova dva načina imali su istu veličinu čestica od oko 200 nm. Zaključeno je da se prah BaTiO_3 mikrotalaslom metodom može dobiti za 25 min., dok je za dobijanje praha konvencionalnom hidrotermalnom metodom potrebno oko 2.5h. L. Guo i koautori [16] su takođe poredili ove dve metode. Uočili su da se mikrotalaslom hidrotermalnom metodom može dobiti prah BaTiO_3 za kraće vreme i na nižim temperaturama (za 30 min na 80 °C) nego konvencionalnom hidrotermalnom sintezom (za 5h na 150 °C).

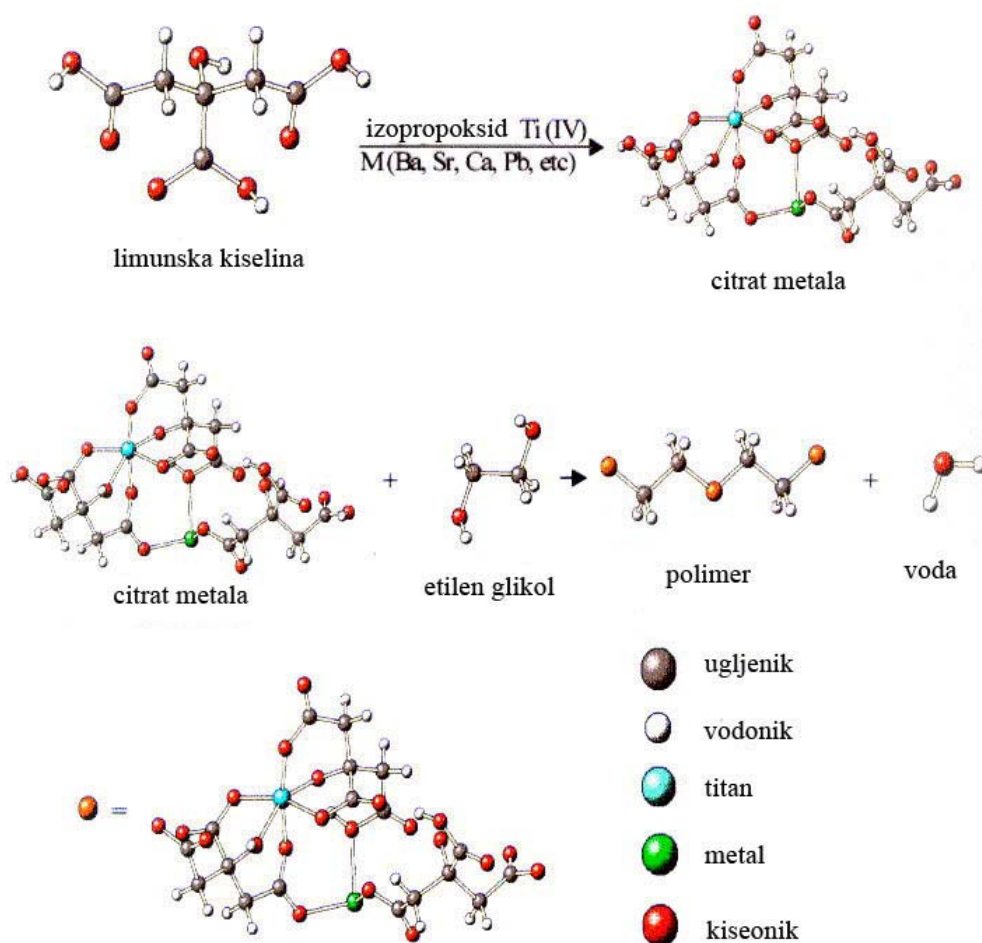
1.4.2.3. Metod koprecipitacije

Jedna od najizučavanijih tehnika je metod koprecipitacije [25,31,43]. Ovo je jednostavan i pouzdan metod za postizanje hemijske homogenosti mešanjem jona konstituenata na molekularnom nivou u kontrolisanim uslovima. U slučaju koprecipitacije korišćenjem oksalata, veoma je teško postići optimalne uslove za sintezu jer se precipitacija i Ba^{2+} i Ti^{4+} jona odvija istovremeno. Ovo se dešava zbog toga što se titan taloži kao titan-oksalat na $\text{pH} \leq 2$ u prisustvu alkohola, a za taloženje barijuma u obliku barijum oksalata (BaC_2O_4) je neophodna $\text{pH} \geq 4$. Prema tome, u opsegu pH od 2-4 titan formira rastvorljivi $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ anjon koji utiče na stehiometriju (Ba:Ti odnos) tokom istovremene precipitacije. Koprecipitacija barijuma i titana u

obliku individualnih oksalata je veoma zahtevan proces [31]. Neophodno je utvrditi optimalne uslove za koprecipitaciju pažljivim praćenjem i podešavanjem parametara kao što su pH [43], koncentracija reagenasa, odabir medijuma u kome se odvija reakcija, proučavanje umrežavanja (helating) oksalne kiseline i mogućnosti kompleksacije jonima metala kao i njihova rastvorljivost. Na taj način bi se pronašli optimalni uslovi u kojima je moguće istovremeno i stehiometrijsko taloženje Ba i Ti u obliku oksalata. U radu A. Prasadarao i koautora [43], praćen je uticaj pH vrednosti u oblasti od 2.0-10.0 na formiranje steheometrijskog BaTiO_3 iz kalijum titanil oksalata i barijum hlorida.

1.4.2.4. Metod polimernih prekursora

Metod dobijanja barijum titanata iz polimernih prekursora predstavlja proces gde se rastvor etilen glikola, limunske kiseline i metalnih jona polimerizuje do oblika poliesterne tipa smole. Slika 13. prikazuje sintezu BaTiO_3 baziranu na Pečini (Pechini) metodi [44].



Slika 1.13. Uopštena šema Pečini procesa

U toku ovog procesa sinteze mešoviti kompleks metal-citratna kiselina, sa stehiometrijskim odnosom Ba:Ti (1:1), može biti stabilizovan u poliesterskom tipu smole bez značajne promene u stehiometriji katjona. Polimerni prekursor dobijen na ovaj način prelazi u BaTiO₃ odgovarajućim termičkim tretmanom [37, 45]. Termička dekompozicija “prekursora” je dugo bila predmet proučavanja mnogih autora koji su pokušali da daju objašnjenje mehanizama formiranja BaTiO₃. Neki od njih [46] su pretpostavili da reakcija između kristalnog BaCO₃ i amornog TiO₂ vodi formiranju BaTiO₃ kao finalnog proizvoda. Drugi autori [36, 45] su zaključili da to nije slučaj, već da se BaTiO₃ dobija termalnom dekompozicijom međuproizvoda Ba₂Ti₂O₅·CO₃ na temperaturama iznad 635 °C. Postojanje mešovitog kompleksa metal-citratna kiselina u dobijenom rastvoru ovi autori su dokazali korišćenjem Raman i C-NMR spektroskopije.

Početni reagensi korišćeni u originalnom patentiranom Pečini postupku [47] bili su TiO₂, BaCO₃, citratna kiselina i etilen glikol. Prvo se priprema precipitat TiO₂ a zatim se dodaju citratna kiselina i etilen glikol. Zagrevanjem rastvora dolazi do potpunog rastvaranja posle čega se dobijeni rastvor razblažuje vodom i filtrira. U dobijeni titanatni estar ponovo se dodaju određene količine citratne kiseline i etilen glikola i nastavlja se sa zagrevanjem na 110°C čime se postiže potpuno rastvaranje TiO₂ koji se formirao ponovnim dodavanjem citratne kiseline. Ponovo se vrši razblaživanje vodom i filtriranje i u dobijeni rastvor se dodaje stehiometrijska količina barijuma u obliku BaCO₃. Dobijeni rastvor se zagreva u otvorenom sudu da bi se odstranili rastvarači a zatim dolazi do formiranja čvrste smole. Smola je kalcinisana na temperaturama iznad 650 °C, posle čega se dobija BaTiO₃.

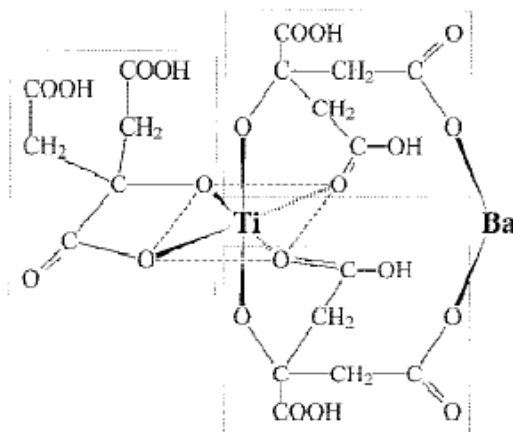
Mnogi autori [48-54] su modifikovali ovog procesa i na taj način pokušali da proces učine jednostavnijim i jeftinijim.

Neke modifikovane metode su se razlikovale od patentiranog procesa samo u izboru reagenasa dok su u nekima vršene izmene i u samom postupku. Kao izvor titana je u velikom broju studija korišćen titanijum tetra-izopropoksid dok je kao izvor barijuma služio barijum karbonat [21,45,48,49] a postoje i slučajevi gde su korišćeni titanijum tetra-butoksid i barijum nitrat [46].

Neki autori su menjali postupak sinteze tako što su odvojeno pravili rastvore titan citrata i barijum citrata koje su dalje mešali, za razliku od originalnog patentiranog procesa gde rastvor barijum citrata nije posebno pripreman [48,50,51].

Uticaj faktora kao što su pH polaznog rastvora i molskog odnosa metala, citratne kiseline i etilen glikola na Pečini sintezu BaTiO₃ i formiranje određenih međuproizvoda je takođe bila tema mnogih istraživanja.

T. Fang i koautori [51] su zaključili da moljski odnos citratne kiseline i barijuma (CA:Ba) kao i pH vrednost rastvora koji je dobijen mešanjem barijum citrata i titanijum citrata utiču na formiranje kako međuproizvoda tako i krajnjeg produkta, BaTiO_3 . Oni su uočili formiranje tri vrste precipitata u zavisnosti od moljskog odnosa CA:Ba i pH vrednosti rastvora. Prvi tip precipitata je predstavljao barijum-titanijum citrat ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - BTC) i uočen je za $\text{pH} = 1.3$ a daljim reakcijom na 1000°C od njega je dobijen čist BaTiO_3 . Ova vrsta precipitata je uočena samo kod rastvora u kojem je odnos CA:Ba = 12. Drugi tip precipitata se formirao za $\text{pH} = 4-5$ i pretpostavlja se da je precipitat poreklom od barijum citratnog rastvora $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a zagrevanjem na 1000°C dobijena je čista faza BaCO_3 . Ova vrsta precipitata je uočena u svim ispitivanim rastvorima u kojima je CA:Ba = 3, 6 i 12. Treći tip precipitata se javlja na $\text{pH} > 6$ i to samo za odnos CA:Ba = 3 i strukturno je isti kao i precipitat tipa II. Uočeno je da u rastvorima u kojima je CA:Ba=6,12 za $\text{pH} > 5$ dolazi do formiranja gela bez precipitata [52]. Autori su na osnovu eksperimentalnog istraživanja koristeći XRD, FT-IR, C-NMR metode zaključili da hemijska formula BTC koju je predložio Hennings i koautori [53] može biti tačna $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i dali su predlog strukture barijum-titanijum citrata (slika 1.14.).



Slika 1.14. Predložena struktura barijum titanijum citrata [52]

Mnogi autori su proučavali i formiranje međuproizvoda u toku citratnog postupka i postoje različita mišljenja. Neki autori smatraju da je međuproizvod koji se javlja tzv. oksikarbonat $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ jedinini, dok drugi ukazuju na postojanje BaCO_3 pored oksikarbonata na temperaturama kalcinacije od $550-600^\circ\text{C}$ [52,54]. T. Fang i koautori [51] su pretpostavili da se BaCO_3 formira od Ba iz rastvora i da to nije povezano sa nestabilnošću međuproizvoda $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ koji se dobija termičkom dekompozicijom mešovitog kompleksa barijum-titanijum citrata.

Prednost Pečini metode se ogleda u mogućnosti dobre kontrole stehiometrije, lakom dopiranju različitim dopantima kao i dobijanju hemijski homogenih prahova i dalje materijala sa malom veličinom zrna. Problemi koji se javljaju u ovoj sintezi su dužina procesa i to što dobijeni prahovi imaju male veličine čestica od oko 30 nm i kao posledica toga sklone su aglomeraciji.

Modifikovan Pečini proces je korišćen za sintezu prahova čistog i dopiranog BaTiO_3 u ovoj tezi, tako da je korišćena procedura opisana u eksperimentalnom delu rada.

1.5. Savremeni pristup procesu dobijanja keramike barijum titanata

Polikristalna keramika se dobija polazeći od veoma čistih prahova. Nakon sinteze kermičkih prahova, pristupa se njihovom oblikovanju a zatim sinterovanju. Individualne čestice polaznog praha se u procesu sinterovanja uređuju termodinamički (ili mehanički u slučaju sinterovanja pod dejstvom pritiska), preuređuju i sjedinjuju usled procesa difuzije, nakon čega nastaje čvrst keramički uzorak tj. finalni proizvod sa uređenom strukturom poliedarnih zrna.

1.5.1. Oblikovanje prahova

Oblikovanje je faza dobijanja keramičkih materijala u kojoj se masi čestica praha daje željeni oblik. Najčešći naziv za oblikovani prah je engleski naziv "green body" (zeleno telo). Prethodno sintetizovani prah može se oblikovati direktno, ili uz dodatak komponenata koje olakšavaju sam proces oblikovanja.

Presovanje keramičkih prahova je lak i brz način za dobijanje većeg broja uzoraka jednostavnog oblika. Tokom presovanja primenom pritiska dolazi do razbijanja mekših aglomerata i do preuređenja čestične strukture pri čemu dolazi do preraspodele i preuređenja u novu efikasnije pakovanu strukturu. Povećanjem pritiska polazna gustina i jačina uzorka rastu dok zapremina i veličina pora opadaju. Polazna gustina ispreska zavisi od veličine čestica, raspodele čestica praha i od stanja aglomerata. Veličina čestica, njihova morfologija i stepen aglomeracije praha imaju veliki uticaj na oblik, veličinu i raspodelu veličine pora u ispresovanom uzorku. Uticaj veličine čestica se ogleda u tome što će prahovi sa velikim polaznim česticama dati ispreske sa velikim porama, što negativno utiče na densifikaciju uzorka i biće potrebne više temperature sinterovanja da bi se postigla visoka vrednost gustine keramičkih uzoraka. Morfologija polaznih čestica utiče tako što nesferične čestice koje se orjentišu pod dejstvom sile pritiska stvaraju anizotropan uzorak, što može uticati na sinterovanje i svojstva dobijenog materijala. Postojanje tvrdih aglomerata koji ne mogu da se uklone presovanjem izazivaju stvaranje pored međučestičnih pora i međuaglomeratske pore.

Do pojave defekata u strukturi ispresovanih uzoraka dolazi usled trenja praha i kalupa u toku presovanja ili prilikom vađenja uzorka iz kalupa. Neki od načina da se eliminiše trenje je primena karbidnih kalupa, glatkih površina kalupa ili korišćenjen lubrikanata (materije koje obezbeđuju efikasno podmazivanje i smanjuju trenje) [55,56].

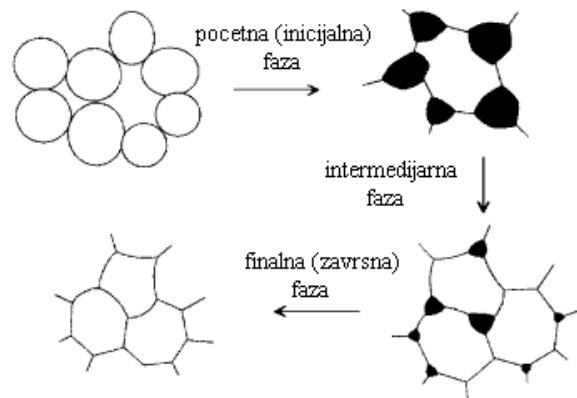
Uobičajeni procesi koji se koriste za presovanje keramičkih prahova su jednoosno presovanje i izostatsko presovanje.

Uzorci barijum titanata dobijeni u eksperimentalnom radu u ovoj tezi presovani su jednoosno. Prilikom jednoosnog presovanja u zavisnosti od vrste prese pritisak može dostići i vrednosti do nekoliko stotina MPa a delovanje pritiska može biti jednostrano i dvostrano. Problemi koji se javljaju u jednoosnom presovanju su trenje između susednih čestica praha i trenje između praha i zidova kalupa. Ovi problemi se prevazilaze dobrom pripremom kalupa, najčešće njihovim podmazivanjem ali i dodavanjem određenih komponenti u sam prah u veoma malim količinama (parafinsko ulje, polivinil alkohol i dr.). Još jedan problem ovog načina presovanja se odnosi na dobijanje uzoraka sa neuniformnom raspodelom gustine u ispresovanom uzorku. Ovu moguću nepoželjnu pojavu bi trebalo predvideti i kontrolisati na osnovu karakteristika praha i alata za presovanje [55].

1.5.2. Sinterovanje i razvoj mikrostrukture u BaTiO₃

Sinterovanje disperznih sistema predstavlja veoma bitan proces za dobijanje materijala željenih mehaničkih, električnih, magnetnih ili optičkih svojstava. Proces sinterovanja predstavlja proces koji omogućava da se prirastanjem čestica disperznog materijala i njegovim zagrevanjem do temperature koja je niža od temperature topljenja materijala, obrazuje monolitan komad. U procesu sinterovanja dolazi do fizičkih i hemijskih promena u materijalu. Fizičke i hemijske promene koje se javljaju u ovom procesu imaju veliki uticaj na gustinu i mikrostrukturu uzorka. Defektna struktura ne određuje samo elektronski već i maseni transport za vreme procesa sinterovanja. Nekada ona može značajno da smanji ili poveća koeficijent difuzije pa čak i da utiče na sam mehanizam sinterovanja [7,55,57].

Fundamentalna pitanja kinetike i mehanizama sinterovanja rešavaju se najčešće korišćenjem modela Ya.I. Frenkelja, B.Ya. Pinesa i G. Kučinskog [7,55]. Najjednostavniji model je model dve sfere u dve dimenzije, pri čemu se prati njihovo srastanje, tj. povećanje kontaktne površine i relativno smanjenje linearnih dimenzija modela. Sinterovanje keramičkih tela pokazuje densifikaciju u tri faze koje su prikazane na slici 1.15. [55,57].



Slika 1.15. Faze sinterovanja, promena oblika i veličine pora tokom sinterovanja

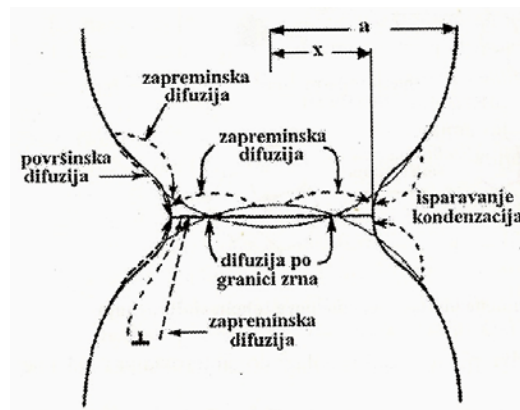
1. U prvoj ili inicijalnoj fazi sinterovanja dolazi do preuređenja strukture oblikovanog tela i početka stvaranja vratova, ali veoma malog povećanja gustine. Početna faza sinterovanja se završava kada se dostigne oko 75% teorijske gustine.
2. Drugu ili intermedijarnu fazu sinterovanja karakteriše intenzivan rast vratova između čestica, pri čemu one gube svoj početni oblik a međučestični prostor se deformiše zbog čega nastaju međupovezani kanali pora tzv. otvorena poroznost. Skupljanje otvorenih pora je u ovoj fazi je intenzivno što je i razlog najvećeg povećanja gustine oko 75-95% teorijske gustine.
3. Treća ili finalna faza se odigrava kada otvorene pore usled skupljanja postaju suviše uske da bi bile stabilne, one se transformišu u zatvorene pore. Prelaz iz otvorene u zatvorenu poroznost dešava se na gustinama oko 90-93% teorijske gustine, zavisno od dihedralnog ugla θ , definisanog izrazom:

$$\gamma_b = 2 \cdot \gamma_{sg} \cdot \cos\theta \quad (1.7)$$

gde su γ_b i γ_{sg} površinska energija i energija granice zrna. Finalnu fazu sinterovanja karakteriše eliminacija zatvorenih pora i približavanje teorijskog gustini.

Promene koje se javljaju za vreme procesa sinterovanja su povezane sa promenama u (1) obliku i veličini zrna i (2) promenama oblika i veličina pora. Pre sinterovanja, kompak se sastoji od individualnih zrna i može sadržati do 60 v/v poroznosti. Količina poroznosti može zavisiti od veličine i raspodele čestica praha kao i od metode oblikovanja. Sa obzirom da je cilj dobijanje guste keramike, neophodno je ukloniti poroznost. Ovo može da se postigne za vreme sinterovanja transferom materije sa jednog kraja strukture na drugi. Mehanizmi prenosa mase mogu biti površinska difuzija, isparavanje i kondenzacija, zapremiska difuzija, difuzija kroz

granicu zrna i plastična deformacija. Mehanizmi odgovorni za prenos materije prikazani su na slici 1.16.



Slika 1.16. Različiti mehanizmi sinterovanja

Površinska difuzija je najuniverzalniji mehanizam koji se javlja u toku sinterovanja kristalnih materijala. Transport mase se vrši usled difuzije atoma po površini čestica od konveksinih površina ka konkavnim. Površinska difuzija izaziva formiranje vratova između čestica, sa odgovarajućim smanjenjem površine ali ne utiče na povećanje gustine trodimenzionalnog kompakta. Uočeno je da je ovaj mehanizam dominantan na nižim temperaturama i za manje veličine čestica. Ovo se javlja zbog toga što koeficijenti površinske difuzije teže da imaju niske aktivacione energije i veće vrednosti od drugih difuzivnosti na nižim temperaturama.

Mehanizam transporta mase kroz gasnu fazu je proces uobičajen za sinterovanje na visokim temperaturama. Transport je uslovljen razlikom ravnotežnih pritisaka iznad konkavnih i konveksnih delova površine čestica i tada dolazi do isparavanja materijala sa konveksnih i kondenzacije na konkavnim delovima. Kao i mehanizam površinske difuzije i ovaj mehanizam dovodi do smanjenja površine ali ne i do povećanja gustine.

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

Difuzija po granicama zrna je mehanizam u kom se transport mase vrši sa granične oblasti između čestica ka udubljenom delu površine vrata, difuzijom duž same granice. Ovaj mehanizam ima veliki udeo prilikom sinterovanja submikronskih keramičkih čestica [55,58,59].

Kinetika ovih procesa opisana je jednačinom:

$$x^n = A(T) \cdot t, \quad (1.8)$$

gde su: x – poluprečnik kružne površine kontakta dve kugle, tzv. vrat čestice, $A(T)$ – funkcija koja zavisi od temperature, geometrije i karakterističnih parametara transporta mase, n – konstanta koja zavisi od mehanizma transporta mase.

Ukoliko se pretpostavi kvazistacionarno stanje transporta materijala u sistemu, mogu se izvesti jednačine brzine za svaki transportni mehanizam koji je značajan za odvijanje procesa sinterovanja. U opštem slučaju, jednačine brzine transportnih mehanizama sinterovanja su oblika:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = g_i(x, T, \vec{A}) \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (1.9)$$

gde su: x – poluprečnik vrata čestice, T – temperatura sinterovanja i \vec{A} – vektor fizičkih parametara sistema uveden u (prvu jednačinu)

$$\vec{A} = \left(a, \vec{D}, \vec{Q}, d_t, N, \gamma_p, \mu, T_t, \Omega, \delta_p, \delta_{sz} \right), \quad (1.10)$$

gde su: a – poluprečnik čestice praha, \vec{D} – vektor koeficijenta difuzije, \vec{Q} – vektor aktivacionih energija transportnih mehanizama, d_t – teorijska gustina, N – gustina dislokacija, γ_p – površinska energija, μ – modul smicanja, T_t – temperatura topljenja, Ω – atomska zapremina, i δ_p, δ_{sz} – efektivne debljine površine i granice zrna.

Sa obzirom na to da čak i u čistom jednodimenzionalnom sistemu najmanje šest različitih mehanizama transporta mogu da doprinesu rastu formiranih vratova između čestica i densifikaciji, ukupna brzina procesa može se prikazati na sledeći način:

$$\frac{dx}{dt} = g_1(x, T, \vec{A}) + \dots + g_6(x, T, \vec{A}). \quad (1.11)$$

Za svaki od mehanizama, izvedene su analitičke zavisnosti $g_i(x, T, \vec{A}) (i = 1, 2, \dots, 6)$ [60]. Primenom datog metoda može se simulirati rast vrata i odrediti kinetika procesa sinterovanja.

Na sinterovanje mogu uticati različiti parametri kao što su istorija praha (veličina čestica, raspodela veličine čestica, oblik čestica i stepen aglomeracije), svojstva ispreska, koncentracija dopanta kao i atmosfera, temperatura, vreme i brzina sinterovanja [55-60].

Da bi se dobila fina sitnozrna mikrostruktura neophodno je da početni prah ima male veličine čestica sa uskom raspodelom veličina, da bude neaglomerisan i visoke čistoće. Takođe je poželjno da ispresci nemaju defekte. Ukoliko se materijal dopira, neophodan je dobar odabir dopanta koji će uticati na povećanje koncentracije defekata u obliku jonskih vrsta radi povećanja gustine ili da bi se omogućilo formiranje sekundarne faze koja bi uticala na inhibiciju rasta zrna. Odabir atmosfere takođe može biti od velikog značaja zbog mogućih reakcija između atmosfere, dopanata i čestica praha u cilju smanjenja zaostale poroznosti. Kontrolisana brzina sinterovanja utiče na zgušnjavanje, koncentraciju defekata i kinetiku rasta zrna [58].

1.6. Tehnologija debelog filma

Tanak sloj materijala na podlozi naziva se filmom. Tanki filmovi su slojevi debljine do 1 μm dok se pod debelim filmom podrazumevaju slojevi debljine iznad 1 μm . Razlika između tankih i debelih filmova nije samo u debljini već i u načinu nanošenja na nosač a samim tim i u mikrostrukтури i svojstvima. Tanki filmovi se uglavnom dobijaju procesima nanošenja iz tečne, gasovite faze, isparavanjem itd. Debeli filmovi se na nosač nanose sito štampom, ink-jet tehnikom ili elektrohemijskim putem. Prednosti u proizvodnji debelih filmova jesu jednostavnost, laka automatizacija, brza proizvodnja, niska cena, raznovrstnost, oblaganje kompleksnih nosača [5, 61].

Tehnologija debelog filma je primer jedne od najranijih tehnologija korišćenih u mikroelektronici i datira još iz 1950-tih godina. U to vreme je na taj način bio omogućen alternativni pristup tehnologiji dobijanja hibridnih kola i mogućnosti dobijanja malih, integrisanih, otporničkih kola. Mikroelektronika se kontinualno razvijala kroz integraciju različitih vrsta elektronskih komponenti u višeslojne keramičke sisteme.

Trenutna prodaja hibridnih kola i komponenata napravljenih od debelih filmova širom sveta iznosi oko 14 milijardi dolara. Najveći deo ovih kola se koristi za elektronsku primenu u kompjuterima [56].

Zahvaljujući svojim dobrim dielektričnim svojstvima kao što su visoka vrednost dielektrične konstante i mali dielektrični gubici, barijum titanat je našao primenu u elektronskoj industriji kao dielektrik u kondenzatorima i višeslojnim kondenzatorima. S obzirom na mogućnosti dopiranja različitim vrstama jona on takođe nalazi primenu kao poluprovodnik, PTC termistor itd.

1.6.1. "Screen printing" / sito štampa

Tehnika sito-štampe je jedna od najstarijih tehnika za dobijanje debelih filmova i predstavlja nanošenje paste na odgovarajući nosač koristeći fino istkano sito odabrane geometrije. Ovaj proces je korišćen za štampanje slika ili teksta na majice, šolje, tekstil i veoma je sličan procesu koji se koristi za dobijanje debelih filmova za mikroelektroniku. Danas se debeli filmovi ne koriste samo u složenim kolima kao otpornici, provodnici ili dielektrici, oni se takođe mogu koristiti u savremenim senzorima i aktuatorima. Prednost procesa sito štampe je što zadovoljava zahteve minijaturizacije, složenosti kola i višeslojnog sklopa.

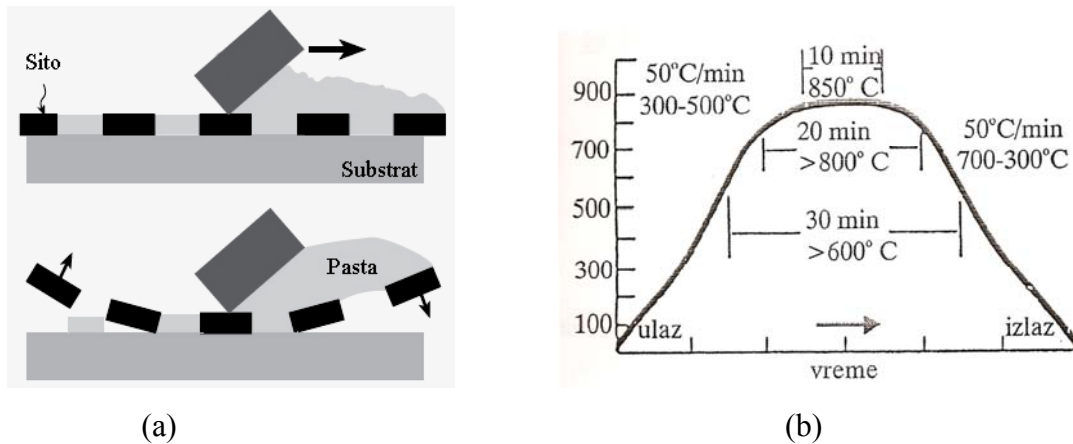
Osnovni procesi u tehnici dobijanja debelih filmova za primenu u hibridnim kolima u mikroelektronici su: izrada hibridne paste, štampanje, sušenje i sinterovanje paste na nosaču. Kvalitet, pre svega sastav i struktura paste, je izuzetno značajan za razvoj električnih i mehaničkih svojstava debelog filma.

Pasta koja se koristi za sito štampu debelih filmova se sastoji od tri komponente:

- *Funkcionalna neorganska komponenta* koja je u obliku finog praha i koja je nosilac električnih, dielektričnih ili magnetnih svojstava paste.
- *Nisko temperaturno topivo staklo* koje omogućava dobro međusobno povezivanje čestica funkcionalne komponente i dobro povezivanje paste za nosač.
- *Organski rastvarač* koji se koristi za postizanje odgovarajuće viskoznosti potrebne za sito štampanje.

Tehnikom sito štampe prethodno pripremljena pasta se nanosi na supstrat, najčešće je to nosač od Al_2O_3 ali se često koriste i BeO ili AlN. Šematski prikaz ovog procesa prikazan je na slici 1.17a [56]. Pasta prolazi kroz otvore sita pod dejstvom pokretnog gumenog noža. Sita mogu biti dizajnirana prema željenom obliku otiska i mogu imati različit broj otvora po jedinici dužine, različitu debljinu i vrstu vlakana. Funkcija sita je da definiše uzorak debelog filma i da kontroliše količinu paste koja se nanosi na nosač. Viskoznost paste je određena tipom i količinom dodatog organskog rastvarača i veoma je bitna karakteristika za ovaj proces. Idealna pasta bi trebalo da ima nisku viskoznost i visoku brzinu smicanja koja se stvara prilikom prelaska noža duž sita tako da se materijal lako prenosi na nosač. Nakon prelaska noža, pasta se usled adhezije lepi za površinu supstrata, a elastično sito se, usled povratne sile, odvaja od paste zaostale na podlozi. Viskoznost paste nakon nanošenja na supstrat brzo raste i na taj način se sprečava razlivanje nanešenog filma i omogućava dobijanje filma željenog oblika. Parametri koji mogu uticati na kvalitet sloja pri štampanju su: rastojanje sita od podloge, ugao noža u odnosu na podlogu, brzina štampanja, pritisak i viskoznost. Određeni uticaj imaju i gustina sita, tvrdoća noža, zategnutost sita, ograničenje kretanja noža itd. Da bi se dobio sloj željene debljine i kvaliteta svi procesni parametri moraju biti dobro podešeni i sam proces optimizovan [5,61,62].

Nakon nanošenja materijala, nosači se suše u peći na oko $150\text{ }^\circ\text{C}$ gde se uklanjaju isparljivi organski rastvarači. Tada u materijalu još uvek postoje veziva koja daju jačinu nanetom filmu. Izbor veziva je takođe bitan kao i izbor rastvarača. Vezivo ima uticaj na reološka svojstva paste i ono mora biti potpuno uklonjeno u toku sinterovanja. Veoma je bitno da nakon sinterovanja u filmu ne zaostane organski ugljenik.



Slika 1.17. (a) proces sito-štampe i (b) profil peći za sinterovanje debelih filmova

Sinterovanje treba da obezbedi dodatno smanjenje debljine i povećanje gustine debelog sloja kao i njegovo čvrsto vezivanje za podlogu. Peć koja se koristi za sinterovanje treba da bude peć dobro definisanog temperaturnog profila. U početnoj fazi, do 200 °C isparavaju preostali delovi smole, u oblasti temperatura 200-450 °C sagoreva organska komponenta iz paste. Na 450 °C staklo u pasti počinje da se topi dok na 850 °C počinje sinterovanje aktivne komponente. Vreme koje film provede u piku temperature je 10 minuta i to je vreme za koje se neogranske komponente zajedno sinteruju i vezuju za nosač. Električna svojstva filma se formiraju u ovoj fazi. Tipičan temperaturni profil peći prikazan je na slici 1.17b [61]. Uređaji koji se koriste za pripremu debelih filmova moraju omogućiti preciznost i kontrolu debljine filmova [61,63].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru eksperimentalnih istraživanja izvedena je sinteza i karakterizacija praha, keramike i debelih filmova čistog i dopiranog barijum titanata. Praćen je uticaj vrste i koncentracije dopanata na strukturu i svojstva materijala čime je uslovljena odgovarajuća primena dobijenih funkcionalnih materijala.

Eksperimentalni rad je obuhvatao nekoliko faza:

1. prva faza

- sinteza praha čistog barijum titanata metodom iz polimernih prekursora
- sinteza praha barijum titanata dopiranog sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% lantana
- sinteza praha barijum titanata dopiranog sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% antimona
- karakterizacija dobijenih prahova

2. druga faza

- hladno oblikovanje prahova jednoosnim presovanjem u obliku tableta
- sinterovanje dobijenih uzoraka čistog i dopiranog barijum titanata (dobijanje keramike barijum titanata)
- karakterizacija keramike barijum titanata

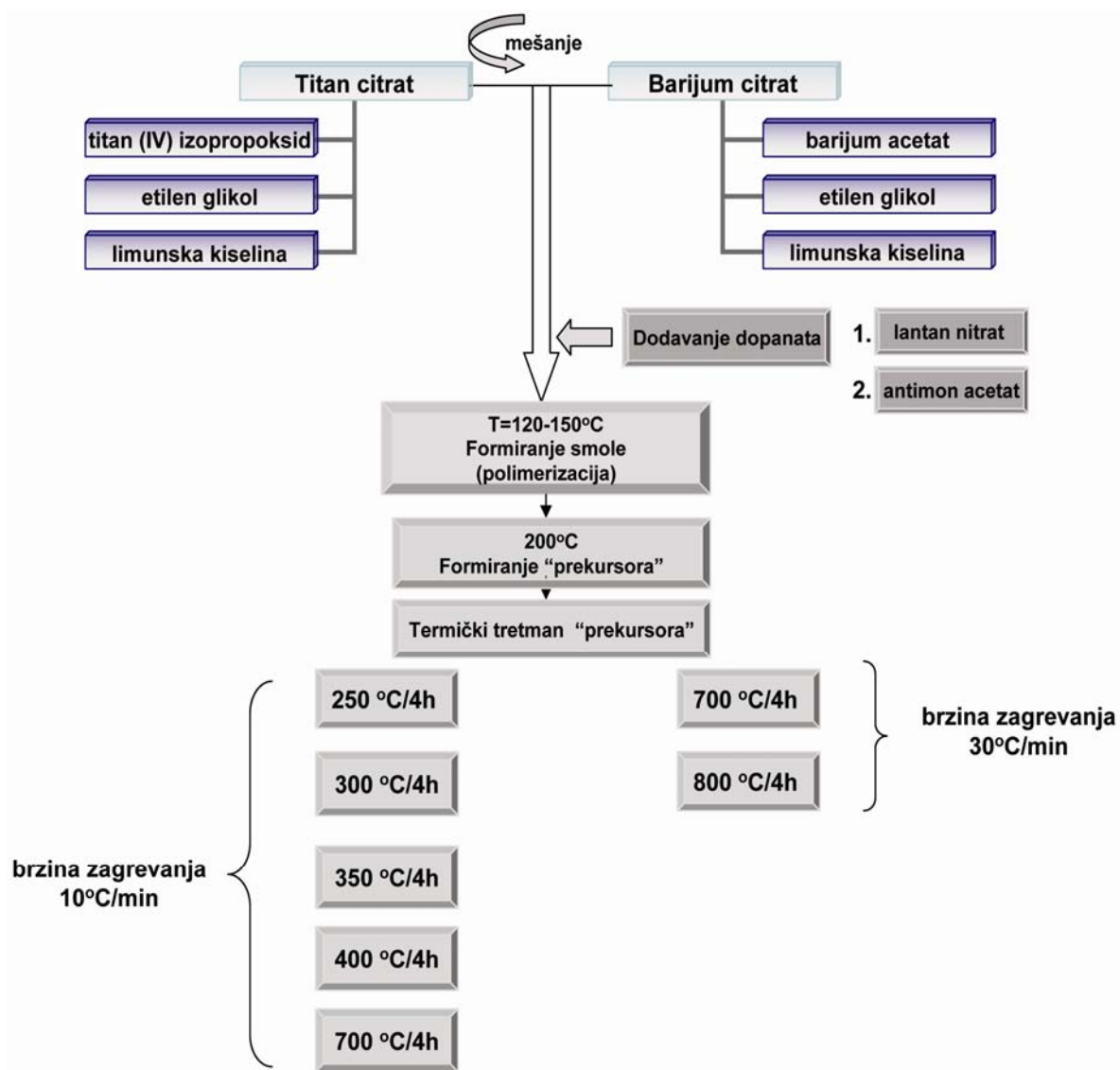
3. treća faza

- sinteza paste
- dobijanje debelih filmova čistog i dopiranog barijum titanata metodom sito štampe
- karakterizacija debelih filmova barijum titanata

2.1. Sinteza i karakterizacija praha čistog i dopiranog barijum titanata

2.1.1. Sinteza prahova

Prahovi čistog i dopiranog barijum titanata (BaTiO_3 -BT) u ovoj tezi sintetizovani su metodom iz polimernih organometalnih prekursora (Pečini metod-PPM). Osnovu ove metode predstavljaju polimerni prekursori, odnosno organometalni derivati polaznih soli. Blok šema ovog postupka prikazana je na slici 2.1. Reagensi korišćeni za sintezu prahova čistog i dopiranog barijum titanata dati su tabeli 2.1.



Slika 2.1. Šema sinteze čistog i dopiranog barijum titanata Pečini procesom

Tabela 2.1. Reagensi korišćeni za sintezu barijum titanata

Reagenti	Formula	Čistoća (%)	Proizvođač
titanijum izopropoksid	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	99,995	Alfa Aesar
barijum acetat	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	99,0-102,0	Alfa Aesar
lantan nitrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99	Alfa Aesar
antimon acetat	$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	99,99	Aldrich
limunska kiselina	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,8	Carlo Erba
etilen glikol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5	Carlo Erba

Prvi stupanj sinteze prahova na bazi barijum titanata Pečini metodom je priprema rastvora titan citrata i barijum citrata.

Rastvor titan citrata se dobija postepenim dodavanjem rastvora titan izopropoksida u prethodno zagrejan, na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, rastvor etilen glikola. Nakon mešanja od 15 minuta na magnetnoj mešalici i $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dodaje se limunska kiselina u čvrstom stanju. Neophodno je energično mešanje staklenim štapićem dok ne dođe do potpunog rastvaranja kiseline. Temperatura se zatim podiže na $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, nastavlja se sa mešanjem i grejanjem dok se ne dobije žuti transparentni rastvor titan citrata.

Rastvor barijum citrata se dobija tako što se prvo rastvara limunska kiselina u vodi a zatim se u dobijeni rastvor dodaje barijum acetat u čvrstom stanju u malim porcijama. Proces se odigrava na magnetnoj mešalici i $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$. U dobijeni transparentni rastvor postepeno se dodaje etilen glikol i temperatura se spušta na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Molarni odnos između metala (Ba i Ti), citratne kiseline i etilen glikola je bio 1:4:16.

U pripremljeni rastvor barijum citrata postepeno se dodaje rastvor titan citrata. Reakcija se odvija pri konstantnom mešanju na magnetnoj mešalici i $T=80-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomoću rastvora amonijaka neophodno je podesiti pH vrednost na 5-6 da ne bi došlo do formiranja precipitata. Daljim mešanjem dobija se transparentni žuti rastvor. Neophodno je voditi računa o temperaturi jer je reakcija egzotermna i temperatura može trenutno da se povisi. U slučaju kada se želi dobiti dopirani barijum titanat, u ovom stupnju se dodaje određena koncentracija dopanata. Lantan je dodat u obliku lantan nitrata u koncentracijama 0,1; 0,3 i 0,5 mol% La a antimon u obliku antimon acetata u istim koncentracijama.

Dobijeni rastvor se dalje meša i zagreva na $T=120-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ radi ubrzanja polimerizacije i uklanjanja rastvarača. Vremenom rastvor postaje viskoziji i njegova boja se menja iz svetlo žute u braon bez vidljive pojave precipitata i na kraju očvršćava u tamno braon smolu. Dobijena smola se zagreva na $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok ne dođe do stvaranja čvrste crne mase, koja se spraiši u pulverizatoru (Fritsch Pulverisette, Type 02.102) do praha. Prah predstavlja "prekursor" koji dalje ide na višestepeni termički tretman u komornoj peći "ELEKTRON". U lađici od aluminijum oksida (Al_2O_3) prah podleže termičkom tretmanu na temperaturama $250\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. i zatim $700\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ i $800\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ sa brzinom zagrevanja od $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nakon svakog stupnja prah je spraišen u ahatnom avanu. Nakon termičkog tretmana "prekursora" dobijen je prah barijum titanata. Prah se na kraju prosejava kroz sito od 200 meša (mesh).

Kao što se može uočiti postupci sinteze za dobijanje čistog i dopiranog barijum titanata se razlikuju samo u stupnju prilikom kog se dodaju jedinjenja koja sadrže jone dopanta.

2.1.2. Karakterizacija prahova čistog i dopiranog barijum titanata

Karakterizacija dobijenih prahova barijum titanata podrazumevala je sledeće analize:

- ✓ **Rendgensko-difrakcionu analizu (XRD)**
- ✓ **Određivanje specifične površine praha (BET)**
- ✓ **Merenje raspodele veličina čestica (PSD)**
- ✓ **Analizu mikrostrukture i morfologije praha (SEM)**
- ✓ **Određivanje gustine piknometrom**

Rendgensko difrakciona analiza dobijenih prahova vršena je korišćenjem difraktometra tipa Philips PW-1710 sa $\text{CuK}_{\alpha/2}$ zračenjem i grafitnim monohromatorom. Merenja su rađena u opsegu uglova 2θ od 20° do 60° sa korakom od $0,5^\circ/\text{min}$. Srednja veličina kristalita izračunata je korišćenjem Šererove formule (Scherrer):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1.)$$

gde su K - Šererova konstanta/faktor oblika ($1,0 > K > 0,89$), λ - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja ($\lambda = 1,54$), β - širina difrakcione linije nastala usled strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja), θ - Bragov ugao.

Na osnovu dobijenog difraktograma i korišćenjem "Lsucri" programa za numeričku obradu dobijenih difraktograma izračunati su parametri i zapremina rešetke.

Specifična površina (SSA) dobijenih prahova barijum titanata određivana je BET metodom sa azotom kao adsorbatom na uređaju Gemini 2375, Micromeritics.

Uzorci praha su pre merenja sušeni 1h u atmosferi argona VacPlep 061, Micromeritics. Osušeni uzorak je unet u uređaj za merenje nakon čega se dobija vrednost specifične površine u m^2/g . Srednje veličine čestica (D_{BET}) su izračunate iz dobijene vrednosti za specifičnu površinu koristeći jednačinu:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{teorijska}} \cdot \text{SSA}} \quad (2.2.)$$

gde je $\rho_{\text{teorijska}}$, teorijska vrednost gustine barijum titanata ($6,017 \text{ g/cm}^3$), 6 predstavlja faktor oblika za sferu, SSA je specifična površina praha dobijena merenjem.

Raspodela veličina čestica merena je na laserskom uređaju tipa Malvern Mastersizer S. Merenje je izvršeno tako što je oko 0,1g praha ultrazvučno deaglomerisano 5 minuta u rastvoru

poliakrilne kiseline ((C₃H₄O₂)_n), a zatim je suspenzija uneta pipetom u kapima u komoru za merenje.

Na osnovu dobijenih rezultata izračunat je faktor aglomeracije korišćenjem sledeće formule:

$$F_{\text{agg}} = \frac{D_{V50}}{D_{\text{BET}}} \quad (2.3.)$$

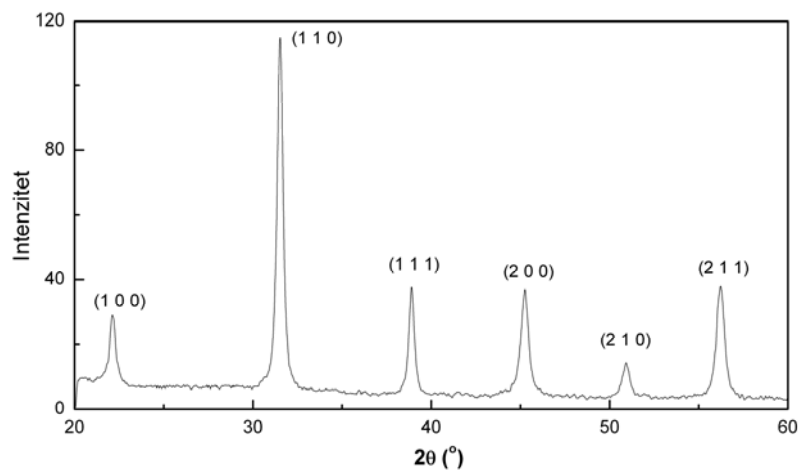
gde su F_{agg} – faktor aglomeracije, D_{V50} -srednja veličina čestica (ova vrednost pokazuje da 50% čestica ima veličinu manju od vrednosti dobijene za D_{V50}), D_{BET} – veličina čestice dobijena proračunom iz specifične površine praha. Uvođenje ove veličine jako je bitno jer F_{agg} ukazuje na stepen aglomeracije dobijenog praha. Aglomeracija predstavlja veliki problem u kasnijim fazama procesa dobijanja barijum titanate kermike.

Mikrostruktura i morfologija dobijenih prahova praćena je skenirajućim elektronskim mikroskopom tipa JEOL JSM-6610LV. Uzorci za SEM ispitivanje pripremani su pravljenjem suspenzije praha u etanolu i ultrazvučnim tretmanom u trajanju od 5 min., a zatim je tanak sloj suspenzije nanet na nosač. Da bi se omogućila dobra provodnost uzoraka izvršeno je njihovo naparavanje zlatom u vakuumu.

Gustine praha merene su korišćenjem piknometara sa helijumom Misromeritics AccuPyc 1330. Odmerena masa od 2g praha pre merenja je sušena 24h u sušnici na 200 °C. Prah je sipan u kivetu od nerđajućeg čelika koja se smešta u uređaj za merenje nakon čega se dobijaju vrednosti gustine uzoraka praha izražena u g/cm³. Teorijska gustina praha barijum titanata iznosi 6,017 g/cm³.

2.1.2.1. Karakterizacija praha čistog barijum titanata

Difraktogram dobijenog praha čistog barijum titanata dobijen je merenjem pod prethodno navedenim uslovima. Kao što se može uočiti, dijagram praha se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Dobijeni eksperimentalni podaci upoređeni su sa literaturnim podacima iz JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 31-0174 koja potvrđuje formiranje **kubne kristalne strukture** barijum titanata.



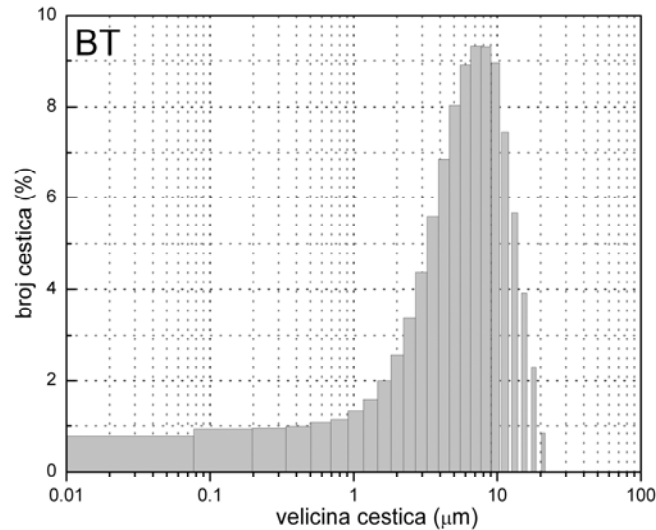
Slika 2.2. Difraktogram praha čistog BaTiO₃

Korišćenjem programa za numeričku obradu difraktograma čistog barijum titanata potvrđena je kubna struktura prema dobijenim parametrima rešetke koji su dati u tabeli 2.2.

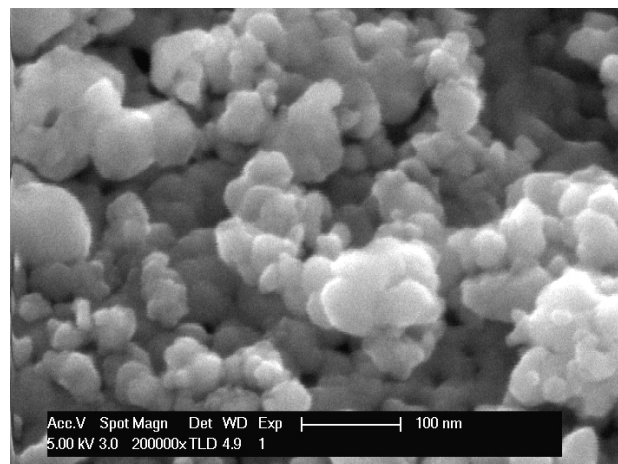
Tabela 2.2. Parametri rešetke i zapremina rešetke praha čistog barijum titanata

Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BT	4,01377	4,01377	4,01377	1	64,6634

Histogram raspodele veličine čestica praha čistog barijum titanata prikazan je na slici 2.3. Prah barijum titanata karakteriše normalna raspodela čestica sa prosečnom veličinom čestica od oko 6 μm i sa mestimičnom pojavom krupnijih čestica od 14 μm. Ovako dobijene vrednosti ukazuju na aglomerate formirane od manjih čestica čije je postojanje je potvrđeno rezultatima elektronske mikroskopije a i vrednostima dobijenim za D_{BET} i F_{agg} .

Slika 2.3. Raspodela veličina čestica praha BaTiO₃

Morfologija čestica praha čistog barijum titanata određena je na osnovu analize mikrofotografija dobijenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Na slici 2.4. prikazana je mikrofotografija praha čistog barijum titanata i gde se može uočiti da se prah sastoji od individualnih čestica sferičnog oblika i aglomerata. Pretpostavlja se da do aglomeracije prahova dolazi zbog malih veličina čestica praha od oko 40 nm. Rezultati dobijeni opisanim metodama dati su u tabeli 2.3.



Slika 2.4. SEM fotografija praha čistog barijum titanata

Tabela 2.3. Rezultati dobijeni karakterizacijom praha čistog barijum titanata metodama analize datim u poglavlju 2.1.2.1.

Uzorak	D _{XRD} (nm)	SSA (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{V10} (nm)	D _{V50} (nm)	D _{V90} (nm)	F _{agg}	D _{SEM} (nm)	ρ (g/cm ³)
BT	20-23	13,47	74,0	1920	6530	13690	88,16	40	5,7186

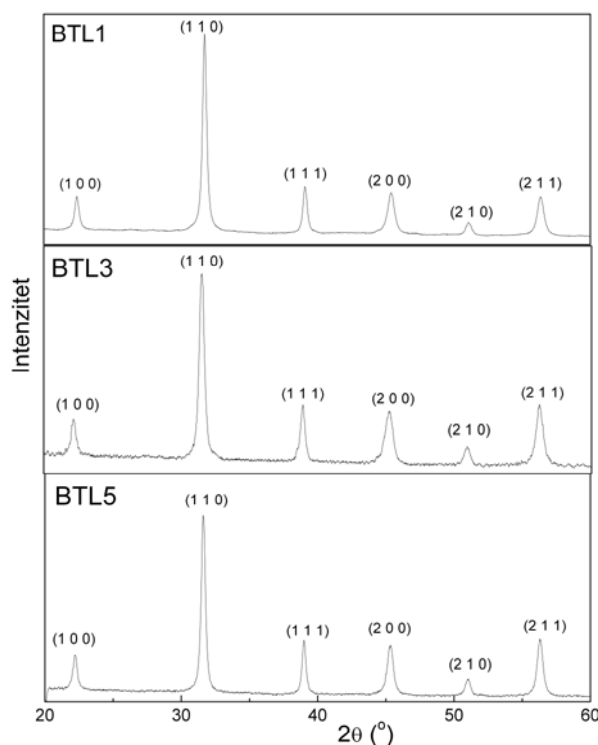
2.1.2.2. Karakterizacija prahova barijum titanata dopiranih lantanom

Prahovi dobijeni dopiranjem barijum titanata sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% lantana su sintetizovani Pečini metodom prema šemi 2.1. Radi jednostavnosti, u nastavku rada koristiće se skraćene oznake date u tabeli 2.4:

Tabela 2.4. Oznake uzoraka barijum titanata dopiranih lantanom

Uzorak	Oznaka
0,1 mol% La	BTL1
0,3 mol% La	BTL3
0,5 mol% La	BTL5

Difraktogrami prahova barijum titanata dopiranog sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% lantana dati su na slici 2.5. Položaji i intenziteti refleksija u potpunosti se poklapaju sa refleksijama kartice 31-0174, JCPDS datoteke. Na osnovu ovog poklapanja se može potvrditi formiranje **kubne kristalne strukture** barijum titanata u svim ispitivanim prahovima. Srednja veličina kristalita izračunata je pomoću formule 2.1. i njihove vrednosti su prikazane u tabeli 2.5. Na osnovu dobijenih difraktograma izračunate su vrednosti parametara i zapremine rešetke i na taj način je potvrđeno formiranje kubne kristalne strukture barijum titanata.

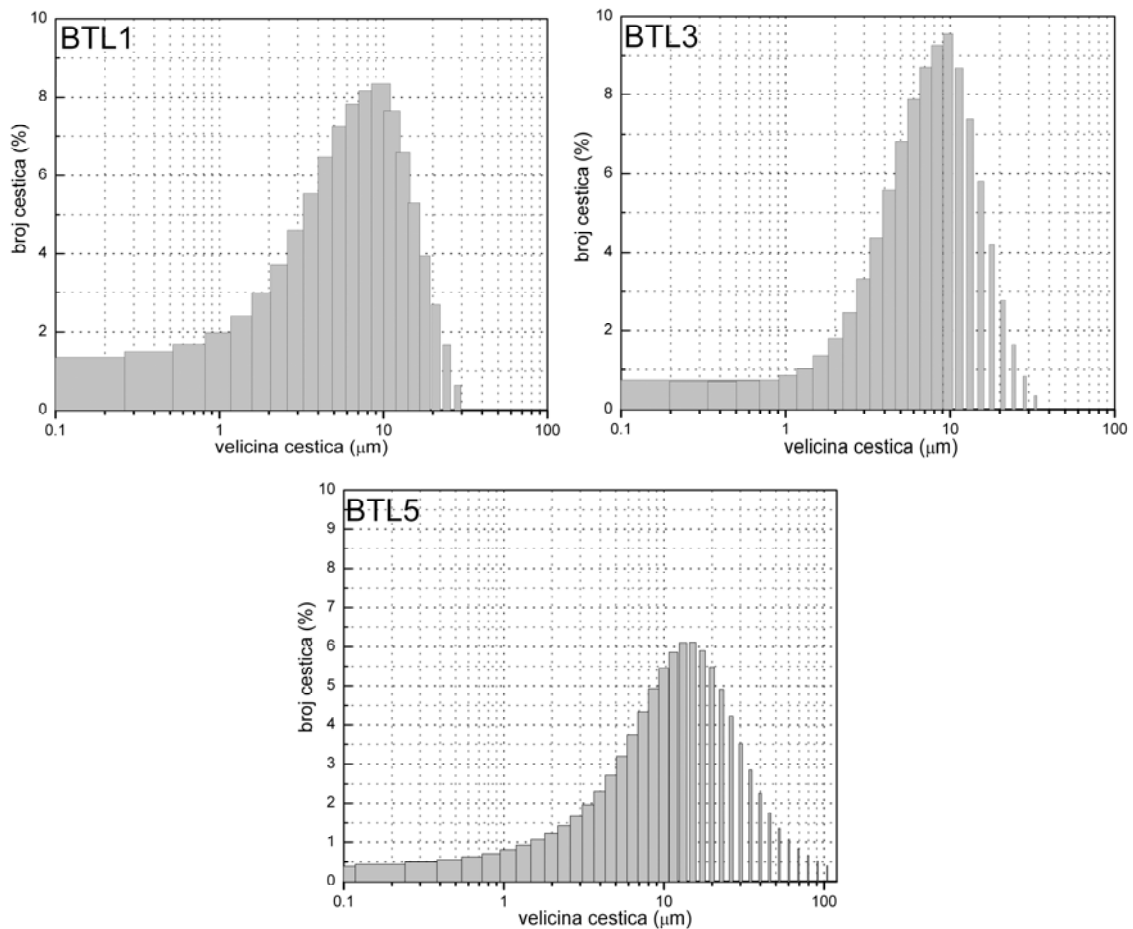


Slika 2.5. Difraktogrami praha dopiranog barijum titanata BTL1, BTL3 i BTL5

Tabela 2.5. Vrednosti parametara i zapremina rešetke prahova barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama lantana

Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BTL1	3,9999	3,9999	3,9696	0,9924	63,5137
BTL3	4,0114	4,0114	4,0114	1,0	64,5510
BTL5	4,0070	4,0070	4,0070	1,0	64,3388

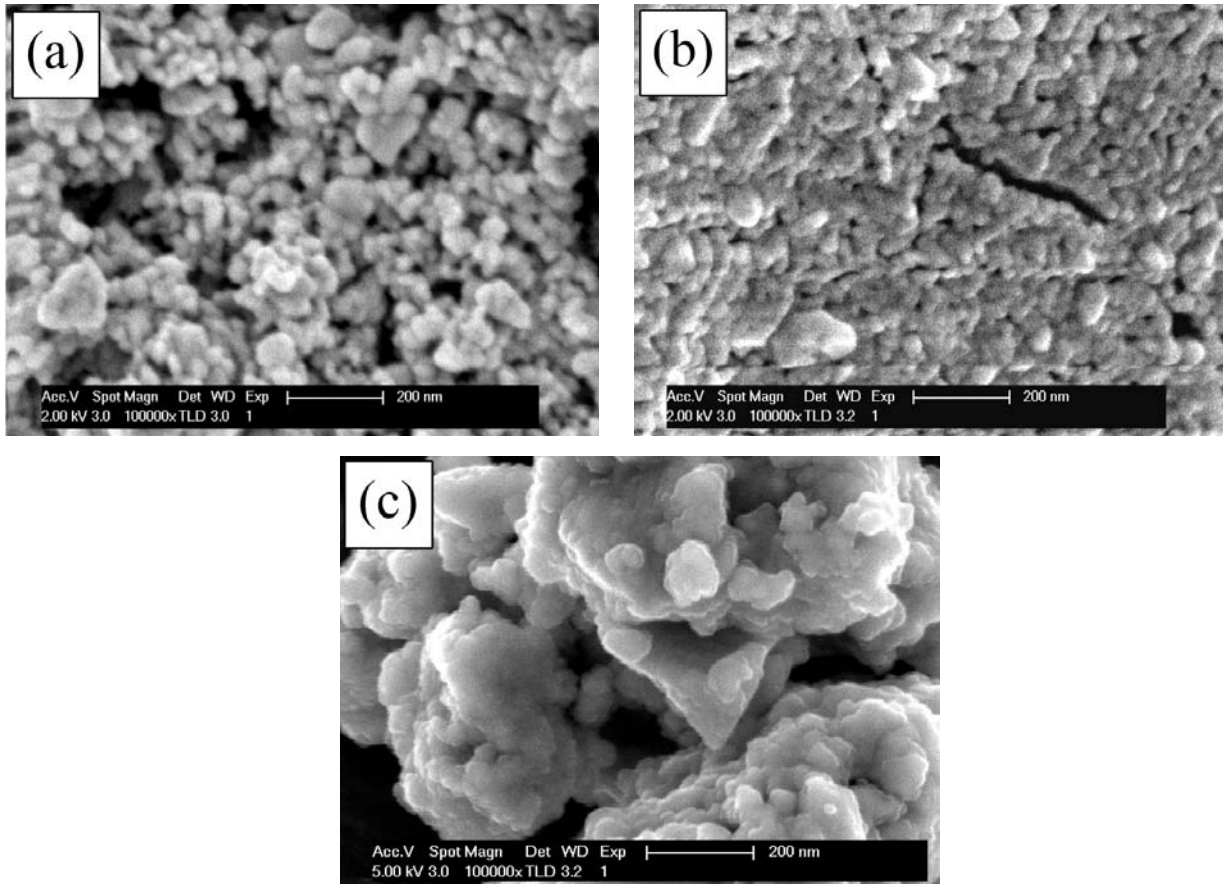
Histogrami raspodele veličine čestica prahova BTL1, BTL3 i BTL5 su prikazani na slici 2.6. i ukazuju na normalnu raspodelu veličina čestica praha i poređenjem dobijenih rezultata može se videti uticaj koncentracije lantana na veličinu čestica dobijenih prahova. Na osnovu izračunatih vrednosti faktora aglomeracije (jednačina br. 2.3.) može se uočiti visoka aglomerisanost dobijenih prahova a takođe se uočava njegov porast sa porastom koncentracije lantana.



Slika 2.6. Raspodela veličina čestica prahova BTL1, BTL3 i BTL5

Mikrografije prahova BTL1, BTL3 i BTL5 date su na slici 2.7. Analiza mikrografija potvrđuje da su prahovi jako aglomerisani i da se sastoje kako od veoma sitnih individualnih

čestica sfernog oblika tako i od njihovih aglomerata. Merenjem veličina čestica praha može se reći da lantan utiče na smanjenje njihove veličine a samim tim i na povećanje faktora aglomeracije prahova. Rezultati dobijeni korišćenjem opisanih metoda analize prikazani su u tabeli 2.6.



Slika 2.7. Mikrografije prahova barijum titanata dopiranog
(a) BTL1, (b) BTL3 i (c) BTL5

Tabela 2.6. Rezultati dobijeni karakterizacijom prahova barijum titanata dopiranih različitim koncentracijama lantana metodama analize datim u poglavlju 2.1.2.2.

Uzorak	D_{XRD} (nm)	SSA (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{V10} (nm)	D_{V50} (nm)	D_{V90} (nm)	F_{agg}	D_{SEM} (nm)	ρ (g/cm^3)
BTL1	22-24	10,98	90,9	2110	7080	14610	77,93	40	5,7388
BTL3	20-24	13,48	74,0	2580	7820	16570	105,68	30	5,7172
BTL5	20-23	10,86	91,85	2925	12570	49767	136,85	25	5,7215

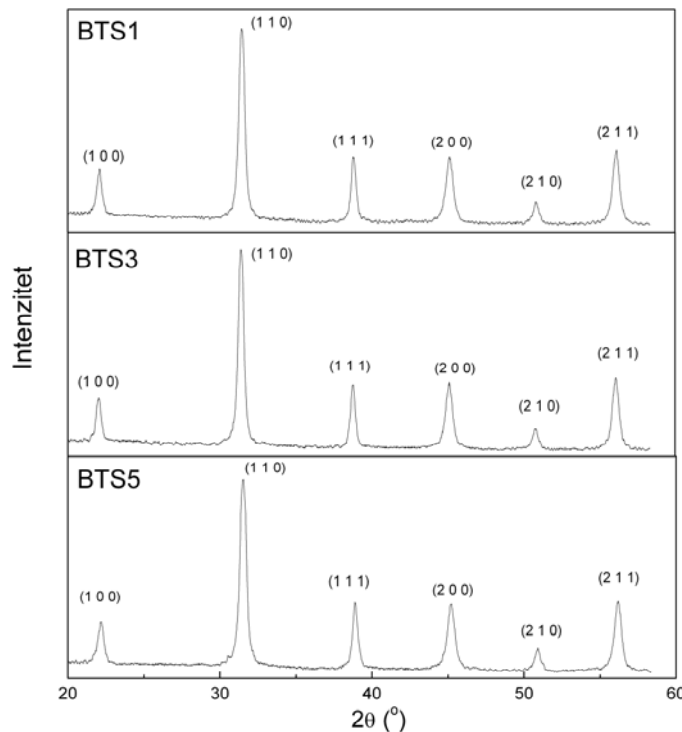
2.1.2.3. Karakterizacija prahova barijum titanata dopiranih antimonom

Prahovi dobijeni dopiranjem barijum titanata sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% antimona su sintetizovani Pečini metodom datom šemom 2.1. U cilju što preglednijeg izlaganja rezultata korišćene su skraćene oznake uzoraka date u tabeli 2.7.:

Tabela 2.7. Oznake uzoraka barijum titanata dopiranih lantanom

Uzorak	Oznaka
0,1 mol% Sb	BTS1
0,3 mol% Sb	BTS3
0,5 mol% Sb	BTS5

Difraktogrami prahova barijum titanata BTS1, BTS3 i BTS5 prikazani su na slici 2.8. Dobijeni eksperimentalni podaci su upoređeni sa literaturnim podacima iz JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 31-0174 koja potvrđuje formiranje **kubne kristalne strukture** barijum titanata u svim uzorcima dopiranim antimonom.



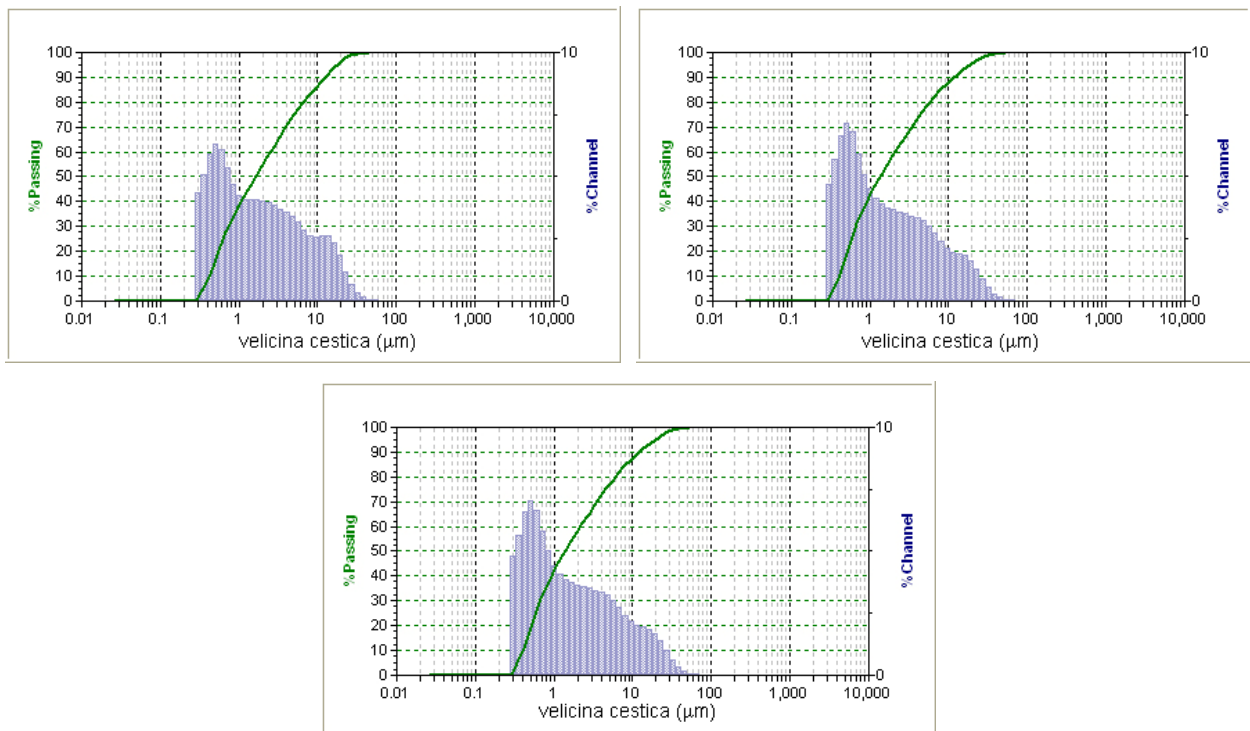
Slika 2.8. Difraktogram praha barijum titanata BTS1, BTS3 i BTS5

Obradom dobijenih difraktograma praha i proračunom vrednosti parametara i zapremine rešetke uočeno je da antimon ima uticaj na promenu parametara rešetke ali da odnos c/a ostaje nepromenjen (tabela 2.8.).

Tabela 2.8. Vrednosti parametara i zapremina rešetke prahova barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama antimona

Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BTS1	4,0188	4,0188	4,0188	1,0	64,9076
BTS3	4,0201	4,0201	4,0201	1,0	64,9711
BTS5	4,0110	4,0110	4,0110	1,0	64,5320

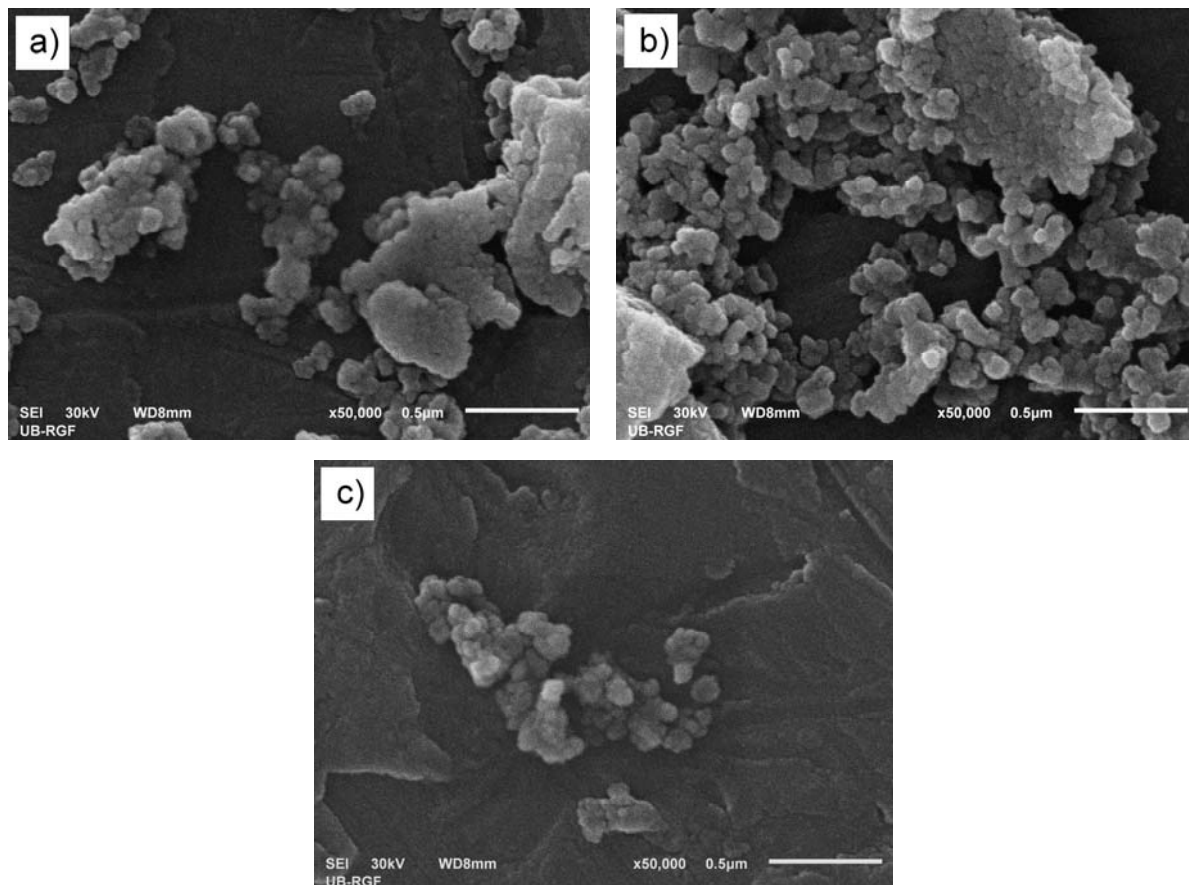
Histogrami raspodele veličine čestica dobijenih prahova su prikazani na slici 2.9. Prahove barijum titanata dopirane antimonom takođe karakteriše normalna raspodela veličine čestica sa prosečnom veličinom čestica od oko 8 μm . I u ovom slučaju kao i prilikom dopiranja lantanom vrednosti faktora aglomeracije ukazuju na jako visoku aglomerisanost prahova.



Slika 2.9. Raspodela veličina čestica praha barijum titanata dopiranog antimonom

Mikrografije prahova barijum titanata dopiranog antimonom date su na slici 2.10. Može se uočiti da su prahovi sastavljeni od sfernih čestica malih dimenzija i njihovih aglomerata što je

još jedan dokaz visokog stepena aglomerisanosti dobijenih nanoprahova. Dimenzije pojedinačnih čestica prahova nije bilo moguće preciznije odrediti zbog relativno male rezolucije mikroskopa pa se njihova veličina procenjuje na ~ 35 nm.



Slika 2.10. SEM fotografije prahova uzoraka (a) BTS1, (b) BTS3 i (c) BTS5

Svi rezultati dobijeni opisanim metodama analize uzoraka prahova barijum titanata dopiranih antimonom dati su u tabeli 2.9.

Tabela 2.9. Rezultati dobijeni na osnovu primenjenih metoda analize

Uzorak	D_{XRD} (nm)	SSA (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{V10} (nm)	D_{V50} (nm)	D_{V90} (nm)	F_{agg}	D_{SEM} (nm)	ρ (g/cm^3)
BTS1	16,54	16,994	58,68	2265	9321	1101928	158,84	~ 35	5,7415
BTS3	17,41	16,938	58,87	2091	8790	960186	149,31	~ 35	5,7323
BTS5	16,49	17,482	57,04	2061	8320	1033195	145,86	~ 35	5,7488

2.2. Dobijanje i karakterizacija keramike barijum titanata

2.2.1. Presovanje i sinterovanje

Dobijeni prahovi čistog i dopiranog barijum titanata su kompaktirani pomoću specijalno konstruisanog alata u linearnoj presi. Prah je presovan pod pritiskom od 196 MPa dok su uzorci prečnika 10 mm i visine oko 2,5 mm. Vrednost pritiska izabrana je na osnovu nekoliko preduslova: (1) potrebe da se postigne što veća početna gustina uzoraka (što bi omogućilo dobijanje keramike sa boljim električnim svojstvima), i (2) potrebe da raspodela gustine u uzorku bude što homogenija (da ne bi došlo do raslojavanja tableta, pojave pukotina i sl.). Utvrđeno je da na pritisku od 98 MPa nije bilo moguće postići dovoljne gustine ispresovanih uzoraka dok je presovanje na višim pritiscima od 294 MPa dovodilo do raslojavanja tableta, s toga je odabrani protisak bio 196 MPa.

Presovani uzorci su dalje sinterovani izotermiski u cevnoj peći "Lenton Thermal Designes Typ 1600". Brzina zagrevanja bila je konstantna i iznosila je 10 °C/min a temperatura na kojoj se odigravalo sinterovanje bila je 1300 °C dok je dužina procesa sinterovanja bila 2, 4 i 8 časova. Gustine sinterovanih uzoraka su određivane računskim putem korišćenjem izmerenih vrednosti mase i dimenzija uzoraka. U toku procesa sinterovanja dolazi do zgušnjavanja uzoraka a na stepen densifikacije bitno utiče koncentracija i vrsta dopanata koji su dodati barijum titanatu.

Dobijeni sinterovani uzorci čistog barijum titanata bili su svetlo žute boje dok su uzorci dopiranog barijum titanata menjali boju u zavisnosti od koncentracije dopanta. Sa povećanjem koncentracije dopanta uzorci su bili svetlo žute boje (BT, BTL1, BTS1), svetlo plave (BTL3, BTS3) i teget boje (BTL5, BTS5).

2.2.2. Metode karakterizacije keramike čistog i dopiranog barijum titanata

Karakterizacija dobijenih keramičkih uzoraka vršena je korišćenjem sledećih metoda:

- ✓ **Određivanje gustine uzoraka**
- ✓ **Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**
- ✓ **Rendgensko-difrakciona analiza (XRD)**
- ✓ **Određivanje električnih svojstava**

Gustine uzoraka izračunate su korišćenjem relacije, $\rho = 4m/d^2h\pi$ (gde su m - masa uzorka, d -srednji prečnik i h -visina uzorka) dok su vrednosti mase, prečnika i visine uzorka dobijene merenjem na analitičkoj vagi odnosno komparatoru.

Mikrostrukturalna analiza tj. ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika sinterovanih uzoraka čistog i dopiranog barijum titanata rađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan VEGA TS 5130MM. Pre merenja uzorci su polirani i očišćeni tretmanom u rastvoru etil alkohola u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 5 min. Uzorci su posmatrani na slobodnoj ili na prelomnoj površini dok su neki termički ili hemijski nagrizani. Termičko nagrizanje se sastojalo u tome da su polirani uzorci unošeni u već zagrejanu komornu peć (ELEKTRON) na temperaturu od 1200 °C i zadržani 45 min. Hemijsko nagrizanje predstavlja izlaganje uzorka u toku 60 s, u ekvimolarnom rastvoru kiselina 10% HCl i 5% HF. Uzorci su nakon pričvršćivanja za nosače naparavani zlatom u vakuumu.

Na osnovu dobijenih rezultata za gustinu sinterovanih uzoraka i analizom mikrostrukture uzoraka sinterovanih različito vreme, uočeno je da vreme sinterovanja veoma utiče na zgušnjavanje (densifikaciju) uzoraka, tj., da su za vreme sinterovanja od 8 h dobijene najviše vrednosti gustina. Sa ovim zaključkom u vezi i zbog ograničene mogućnosti korišćenja aparature za kompletnija merenja, uzorci sinterovani na 1300 °C /8h su dalje ispitivani metodom rendgenske difrakcije i ispitivana su njihova električna svojstva (dielektrična svojstva i merenje imedpedanse uzoraka).

Rendgensko-difrakciona analiza svih izotermiski sinterovanih uzoraka na 1300 °C/ 8h rađena je na difraktometru Philips PW-1710, sa bakarnom anodom i sa grafitnim monohromatorom. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova 2θ od 20-60° sa korakom od 0.5 °/minuti. Na osnovu dobijenog difraktograma i korišćenjem "Lsucri" programa za numeričku obradu dobijenih difraktograma izračunati su parametri i zapremina rešetke.

Ispitivanje električnih svojstava keramike barijum titanata je veoma važno jer svojstva BaTiO₃-sistema, kao što su dielektrična permitivnost, tangens ugla gubitaka, otpornost, su osnova moguće primene ovih materijala u obliku različitih elektronskih komponenti. Zbog toga je neophodno proučiti vezu "struktura-svojstvo" kako bi se omogućila optimizacija izlaznih električnih svojstava.

Merenje električnih svojstava uzoraka čistog i dopiranog barijum titanata sinterovanih 8 h na 1300 °C vršeno je na LCR metru tipa 4284 A, Hewlett-Packard. Uzorci su za ovo merenje pripremani poliranjem i nanošenjem srebrnih elektroda. Merenje je vršeno u opsegu temperatura od -160 do 180 °C i oblasti frekvencija od 50 KHz do 1 MHz. Sva merenja su vršena u

atmosfera vazduha. Podaci dobijeni ovim merenjima su realni i imaginarni deo dielektrične permitivnosti. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrednosti realnog i imaginarnog dela dielektrične permitivnosti računskim putem su izračunati tangensi gubitaka i to korišćenjem sledeće jednačine:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4.)$$

gde su $\tan \delta$ -tangens gubitaka, ε' - realni deo dielektrične permitivnosti, ε'' - imaginarni deo dielektrične permitivnosti [64]. Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka praćena je frekventna i temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka. Na ovaj način je praćen uticaj dopanata na vrednost dielektrične permitivnosti i gubitaka, pomeranje Kiri tačke, širenje pikova temperaturnih strukturnih prelaza itd., što će biti detaljno analizirano u diskusiji.

Mikrostruktura je od fundamentalnog značaja za keramiku ali veza između mikrostrukture i električnih svojstava materijala nije uvek očigledna i jasna. Na primer, mikroskopskom analizom strukture keramike uglavnom nije moguće reći da li su električna svojstva granice zrna slična ili potpuno različita od svojstava individualnih zrna. Ovo može da zavisi od toga da li su električna svojstva unutrašnje ili spoljašnje svojstvo materijala. Ako su unutrašnje svojstvo tada su jako osetljiva na male promene u strukturi ili sastavu dok ako su spoljašnje svojstvo materijala može se očekivati dramatična promena električnih svojstava ukoliko su prisutne nečistoće. U prvom slučaju razlika u električnim svojstvima između zrna i granice zrna može biti neznatna dok u drugom slučaju se njihova svojstva mogu veoma razlikovati i to posebno kada dolazi do segregacije nečistoća na granicama zrna. Snaga impedans spektroskopije leži u tome da je analizom dobijenih rezultata najčešće moguće okarakterisati različite električno-aktivne oblasti u materijalu i to kvalitativno, dokazujući njihovo postojanje i kvantitativno mereći njihova pojedinačna električna svojstva.

Vrednosti električne impedanse uzoraka barijum titanata dobijene su proračunom iz sledećih jednačina za realni:

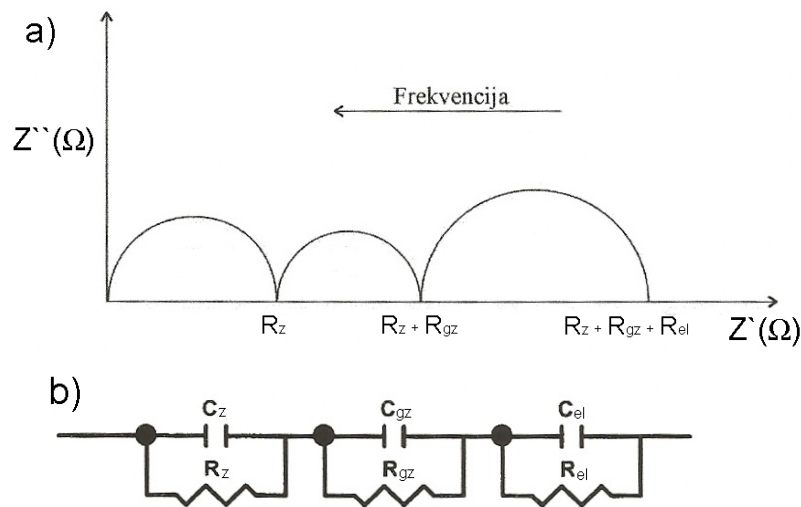
$$Z' = \frac{\varepsilon''}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)} \quad (2.5.)$$

i imaginarni deo impedanse:

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

U idealnom slučaju, merenja impedans spektroskopijom u širokom frekventnom opsegu se mogu predstaviti preko polukrugova u kompleksnoj ravni $Z'-Z''$ tzv. Nyquist-ovim dijagramom. Svaki

polukrug predstavlja doprinos pojedinih delova mikrostrukture ukupnoj impedansi, a to su zrno, granica zrna i elektrodni sloj. Tipičan Nyquist-ov dijagram prikazan je na slici 2.11a [64].



Slika 2.11. (a) Tipičan impedansni odziv i njegovo predstavljanje u impedans ravni (R_z i C_z je otpornost i kapacitivnost zrna, R_{gz} i C_{gz} granice zrna i R_{el} i C_{el} elektrode)

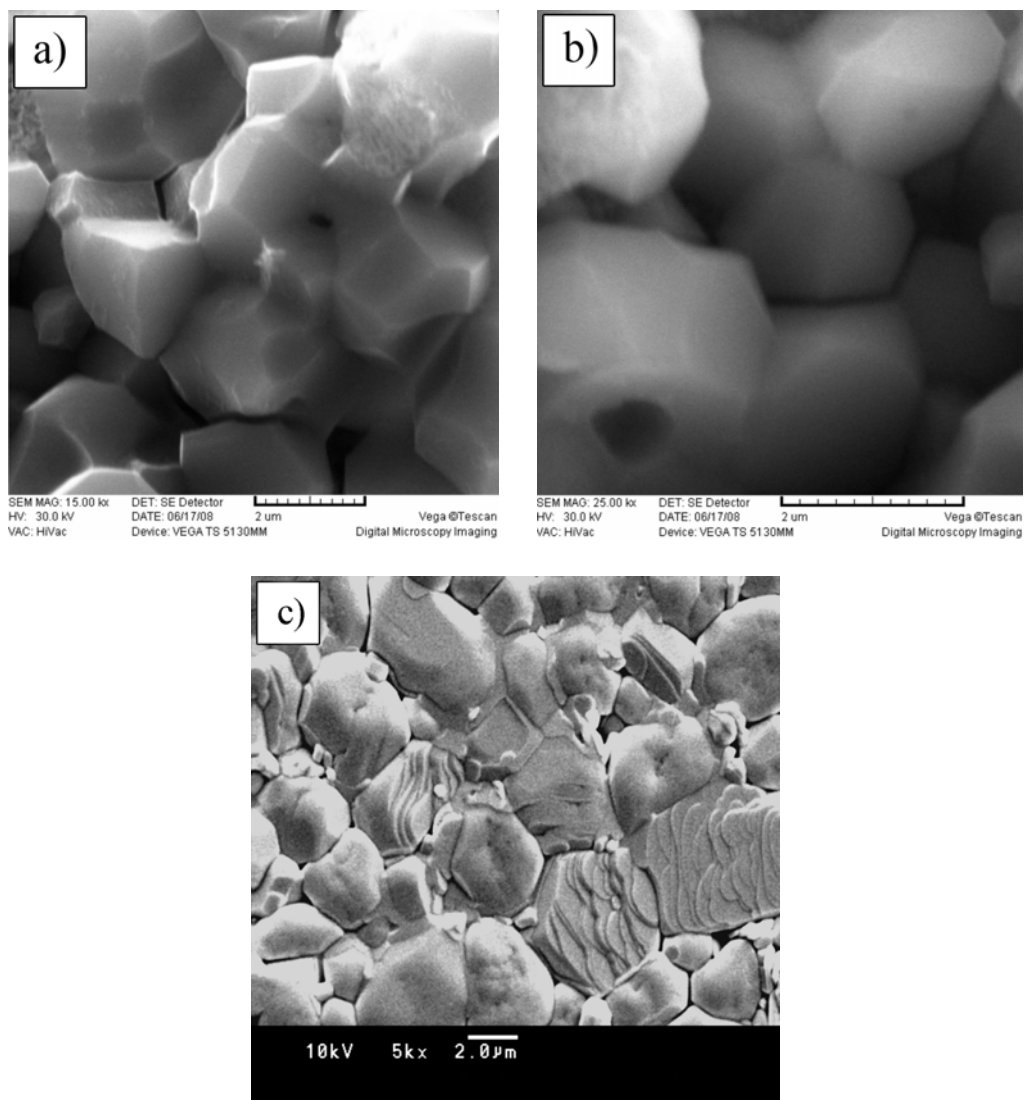
Za modelovanje impedans spektara neophodno je odabrati ekvivalentno kolo čiji parametri predstavljaju različite delove mikrostrukture keramičkog uzorka, najčešće oblasti zrna i granice zrna. Cilj je pronaći što jednostavnije ekvivalentno kolo koje najbolje fituje dobijene eksperimentalne podatke u celom opsegu frekvencija. Ekvivalentno kolo koje bi odgovaralo tipičnom dijagramu prikazano je na slici 2.11b. Mnogi autori su zaključili da se realan odziv može bolje opisati uključivanjem u ekvivalentno kolo CPE elementa umesto kondenzatora, te je tako modifikovano ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje u ovoj tezi [64,65].

Nyquist-ovi dijagrami (zavisnost $Z'-Z''$) svih uzoraka barijum titanata dobijeni su merenjima na različitim temperaturama i u celom frekventnom opsegu. U cilju određivanja i poređenja električnih svojstava dobijenih uzoraka, fitovanje i analiza eksperimentalno dobijenih spektara kao i odabir, ekvivalentnog kola urađeni su korišćenjem softverskog paketa Zview (Scribner Associates Inc, Southern Pines, NC). Na osnovu dobijenih podataka analiziran je uticaj koncentracije dopanata na otpornost barijum titanata.

2.2.2.1. Karakterizacija keramike čistog barijum titanata

Za mikrostrukturu keramičkih materijala može se uopšteno reći da se sastoji od dve faze: faze materijala i faze pora. Tokom procesa sinterovanja dolazi do promene veličine i oblika zrna i pora kao i do densifikacije materijala. Odabirom odgovarajuće temperature i vremena sinterovanja u materijalu se odigravaju procesi rasta zrna i smanjivanja veličine pora.

Mikrografije dobijenih uzoraka keramike čistog barijum titanata dobijene sinterovanjem 2, 4 i 8 sati na 1300 °C date su na slici 2.12.



Slika 2.12. Mikrografije uzoraka čistog barijum titanata sinterovanih 1300 °C a) 2, b) 4 i c) 8h

Analizom SEM mikrografija čistog barijum titanata može se uočiti da su formirana velika poligonalna zrna u uzorcima sinterovanim različito vreme. Vrednosti gustina dobijene merenjem

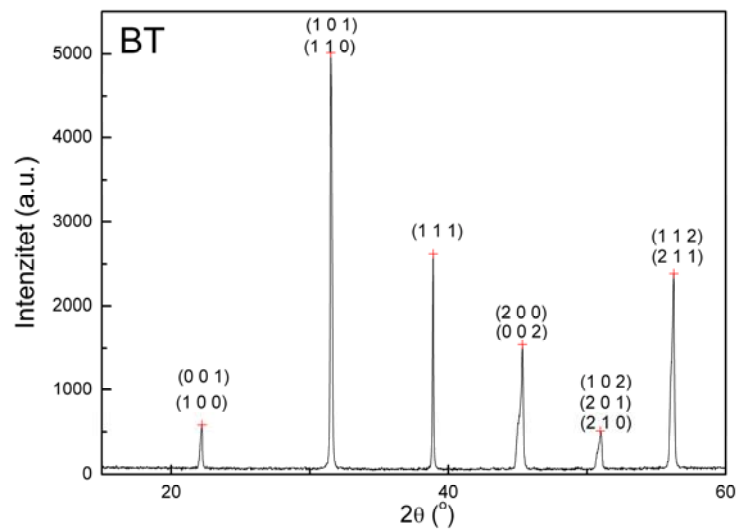
dimenzija uzoraka i veličine zrna uzoraka sinterovanih 2, 4 i 8 sati na 1300 °C date su u tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Veličine zrna dobijene SEM merenjem i izračunate vrednosti gustina uzoraka čistog barijum titanata sinterovanog na 1300 °C

Uzorak	Vreme sinterovanja (h)	D_{SEM} (μm)	Gustina (%)
BT	2	2,0-3,0	85,2
	4	1,5-2,0	87,3
	8	2,0-3,5	90,1

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da vreme sinterovanja utiče na rast zrna i zgušnjavanje uzoraka. Može se uočiti da su za 8h sinterovanja uzorci dostigli najviše vrednosti gustina. S obzirom na to da su najveće vrednosti gustina dobijene za uzorke sinterovane na 1300 °C/8h ti uzorci su dalje analizirani metodom rendgenske difrakcije a vršeno je i ispitivanje električnih svojstava.

Difraktogram uzoraka čistog barijum titanata sinterovanog na 1300 °C /8h prikazan je na slici 2.13.



Slika 2.13. XRD uzorka čistog barijum titanata sinterovanog na 1300 °C/8h

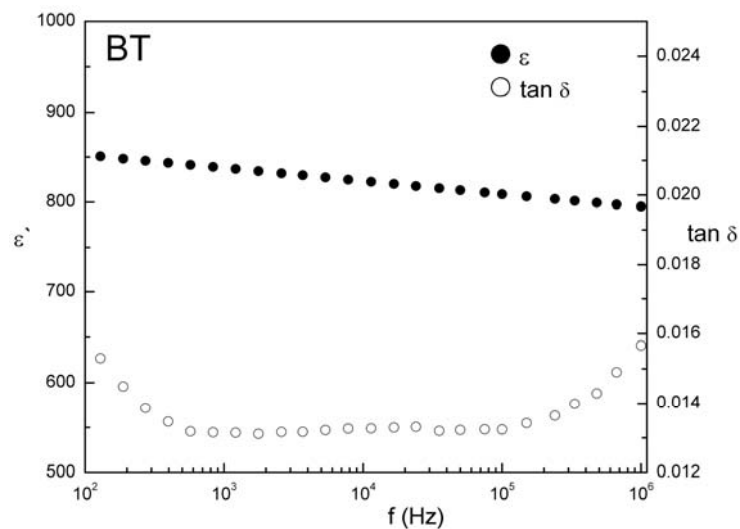
Dobijeni difraktogram keramike čistog barijum titanata ukazuje na formiranje tetragonalne kristalne strukture što je dokazano poređenjem dobijenih difrakcionih pikova sa standardom datim karticom JCPDS 005-0626. Na osnovu dobijenih difraktograma izračunate su vrednosti

parametara i zapremine rešetke čime je potvrđeno formiranje tetragonalne kristalne strukture (tabeli 2.11.).

Tabela 2.11. Parametri rešetke i zapremina rešetke keramike čistog barijum titanata

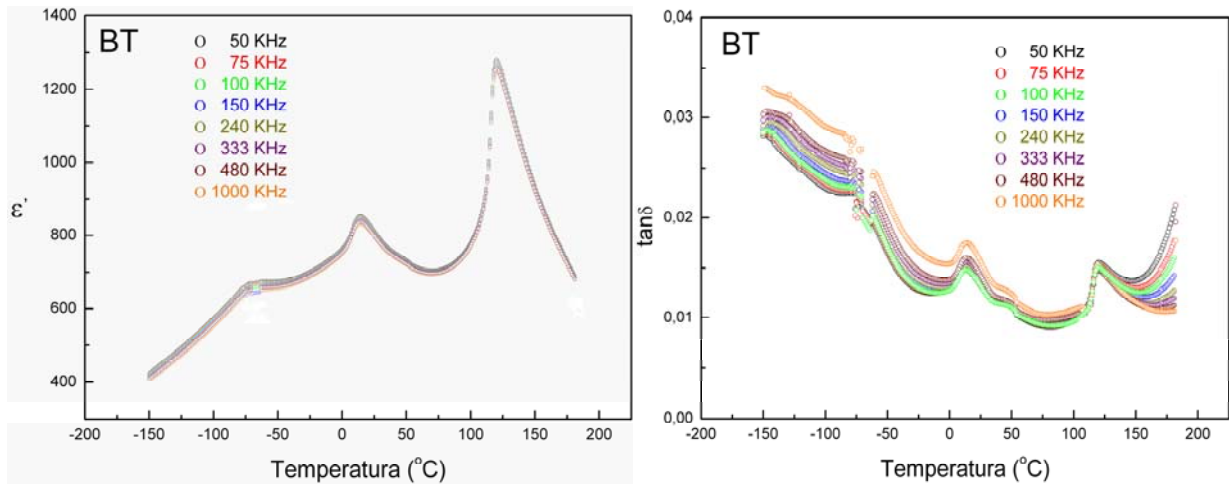
Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BT	3,999	3,999	4,025	1,0064	64,3993

Na slici 2.14. prikazan je dijagram frekventne zavisnosti dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka keramičkog uzorka čistog barijum titanata sinterovanog 8 sati na 1300 °C. Sa grafika se može uočiti blagi pad dielektrične konstante sa porastom frekvence dok dielektrični gubici pokazuju drugačije ponašanje. U oblasti frekvenci 1-100 KHz može se uočiti plato gde dielektrični gubici ne zavise od frekvence i imaju najnižu vrednost od oko 0,013 dok je na višim i nižim frekvencijama od pomenutog opsega uočen porast dielektričnih gubitaka.



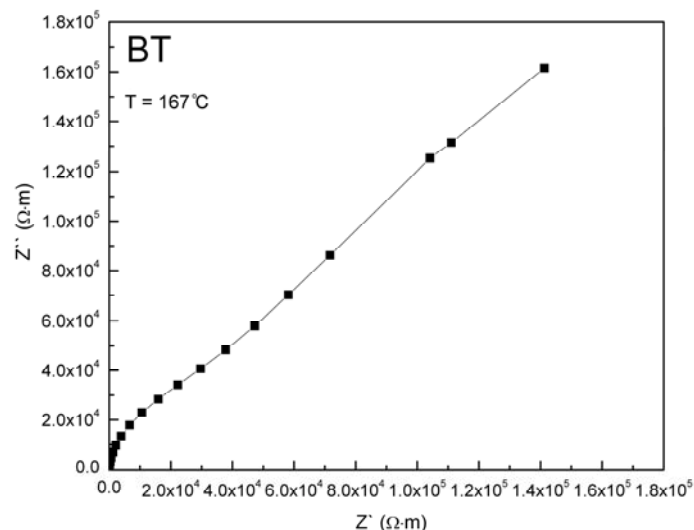
Slika 2.14. Frekventna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka uzorka čistog barijum titanata

Slika 2.15. prikazuje zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od temperature na različitim frekvencijama. Mogu se uočiti sva tri temperaturna strukturna prelaza iz kubne u tetragonalnu zatim ortorombičnu i romboedarsku kristalnu strukturu koji su karakteristični za keramiku čistog barijum titanata. Dielektrični gubici imaju vrednosti ispod 0,03 u celom opsegu merenja dok se najniža vrednost dielektričnih gubitaka može uočiti u temperaturnom opsegu od 50-110 °C. Sa ovih dijagrama se takođe može videti mali uticaj frekvencije na vrednost dielektrične konstante.



Slika 2.15. Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka merene na različitim frekvencijama, uzorka čistog barijum titanata

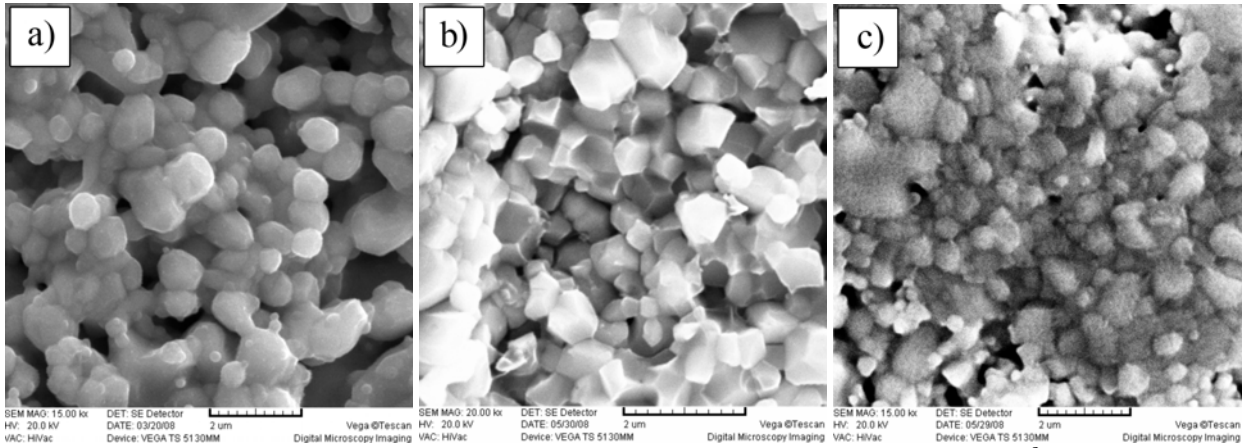
Analiza uzoraka čistog barijum titanata impedans spektroskopijom bila je otežana zbog velikih vrednosti otpornosti uzorka tako da je i fitovanje podataka bilo onemogućeno. Na slici 2.16. u kompleksnoj impedansnoj ravni su prikazane eksperimentalne vrednosti Z' - Z'' keramike čistog barijum titanata izmerene na 167 °C na vazduhu. Dva polukruga, manji za koji se pretpostavlja da predstavlja odziv zrna i veći koji označava odziv granice zrna, su delimično naznačena. Fitovanjem podataka uz pretpostavku dva polukruga dobijene su vrednosti otpornosti zrna $R_z = 3,95 \cdot 10^4 \Omega m$ i granice zrna $R_{gz} = 1,68 \cdot 10^{13} \Omega m$.



Slika 2.16. Nyquistov dijagram za uzorak čistog barijum titanata meren na 167 °C

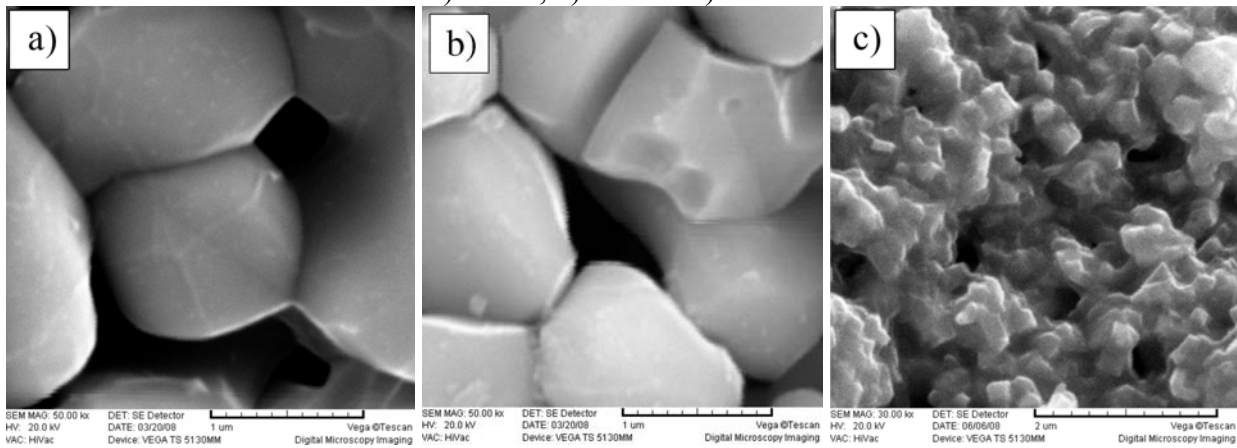
2.2.2.2. Karakterizacija keramike barijum titanata dopiranog lantanom

Mikrografije uzoraka barijum titanata dopiranog sa 0,1; 0,3 i 0,5 mol% lantana i sinterovanih 2, 4 i 8 h prikazane su na slikama 2.17., 2.18. i 2.19., redom.



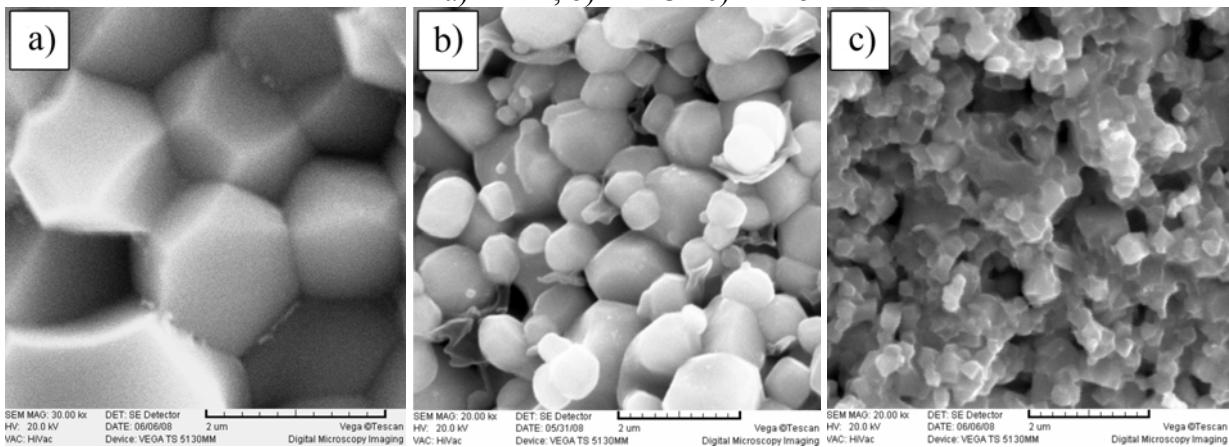
Slika 2.17. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C/2h

a) BTL1, b) BTL3 i c) BTL5



Slika 2.18. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C/4h

a) BTL1, b) BTL3 i c) BTL5



Slika 2.19. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C/8h

a) BTL1, b) BTL3 i c) BTL5

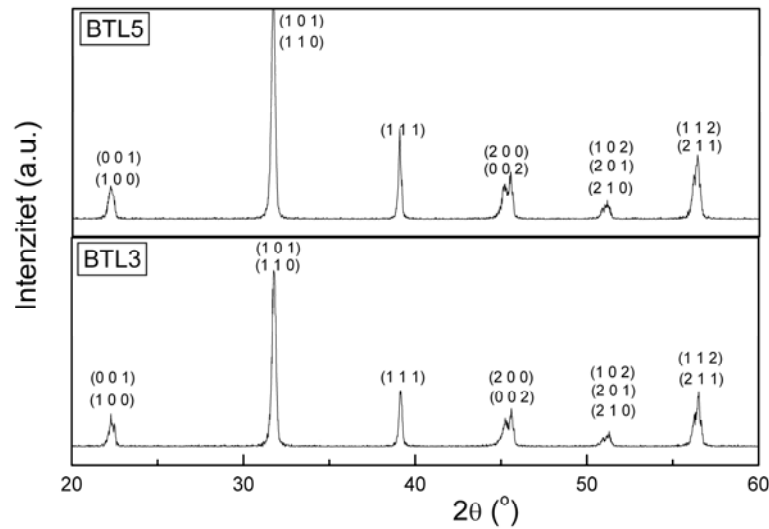
Praćenjem dobijene mikrostrukture i merenjem gustina uzoraka dopiranog barijum titanata lantanom može se uočiti uticaj vremena sinterovanja i koncentracije lantana na veličinu zrna i gustine uzoraka (tabela 2.12.). Mikrostruktura formirana u toku sinterovanja sastoji se od poligonalnih zrna različite veličine i pora. Lantan utiče na usporavanje rasta zrna tj. što je koncentracija lantana veća zrna su manja. Svi sinterovani uzorci pokazuju veliku poroznost.

Tabela 2.12. Veličine zrna dobijene SEM merenjem i izračunate vrednosti gustina uzoraka čistog barijum titanata sinterovanog na 1300 °C

Uzorak	Vreme sinterovanja (h)	D _{SEM} (μm)	Gustina (%)
BTL1	2	0,7-0,8	69,5
	4	1,2-1,5	70,2
	8	1,5-1,8	74,6
BTL3	2	0,6-0,8	75,1
	4	0,8-1,0	78,3
	8	0,75-1,0	85,1
BTL5	2	0,3-0,6	81,3
	4	0,3-0,65	83,6
	8	0,2-0,4	87,0

Prilikom poliranja uzoraka barijum titanata dopiranih sa 0,1 mol% lantana uočene su veoma slabe mehaničke osobine tj. došlo je do njihovog razaranja. Pretpostavka je da je do ove pojave došlo usled velike poroznosti uzoraka koji ujedno imaju i najmanju gustinu (tabela 2.12.). S toga su dalja ispitivanja vršena na uzorcima barijum titanata dopiranim sa 0,3 i 0,5 mol% lantana.

Difraktogrami uzoraka BTL3 i BTL5 sinterovanih na 1300 °C /8h prikazani su na slici 2.20. Eksperimentalni podaci dobijeni iz difraktograma upoređeni su sa literaturnim podacima iz JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 005-0626 i na taj način je potvrđena tetragonalna struktura barijum titanata. Na osnovu dobijenih difraktograma izračunate su vrednosti parametara rešetke kao i njena zapremina gde se uočava smanjenje tetragonalnosti sa povećanjem koncentracije lantana.

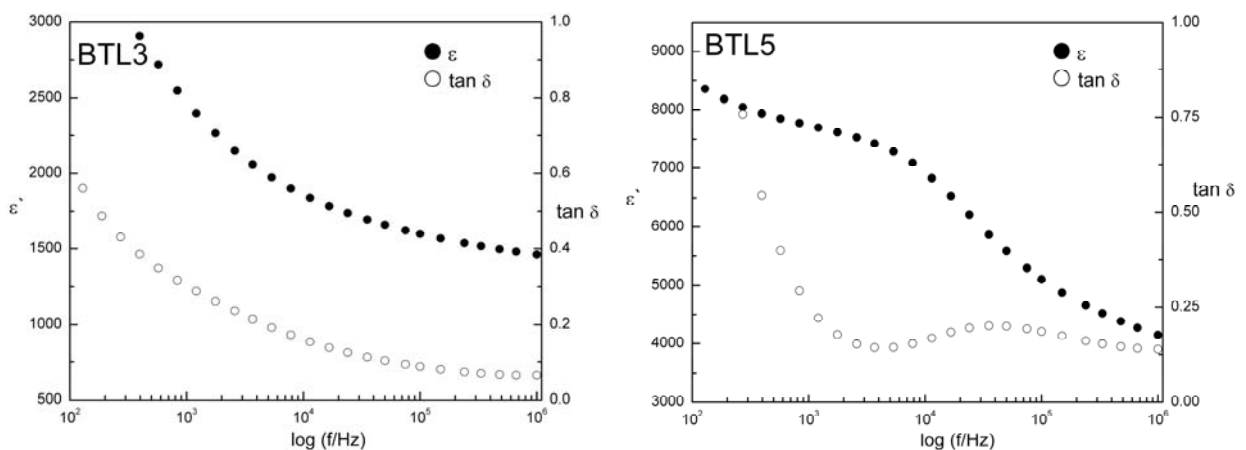


Slika 2.20. XRD uzoraka sinterovanog barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama La

Tabela 2.13. Vrednosti parametara i zapremina rešetke keramike barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama lantana

Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BTL3	3,9502	3,9502	4,0301	1,02022	62,8872
BTL5	3,9894	3,9894	4,0201	1,00769	63,9883

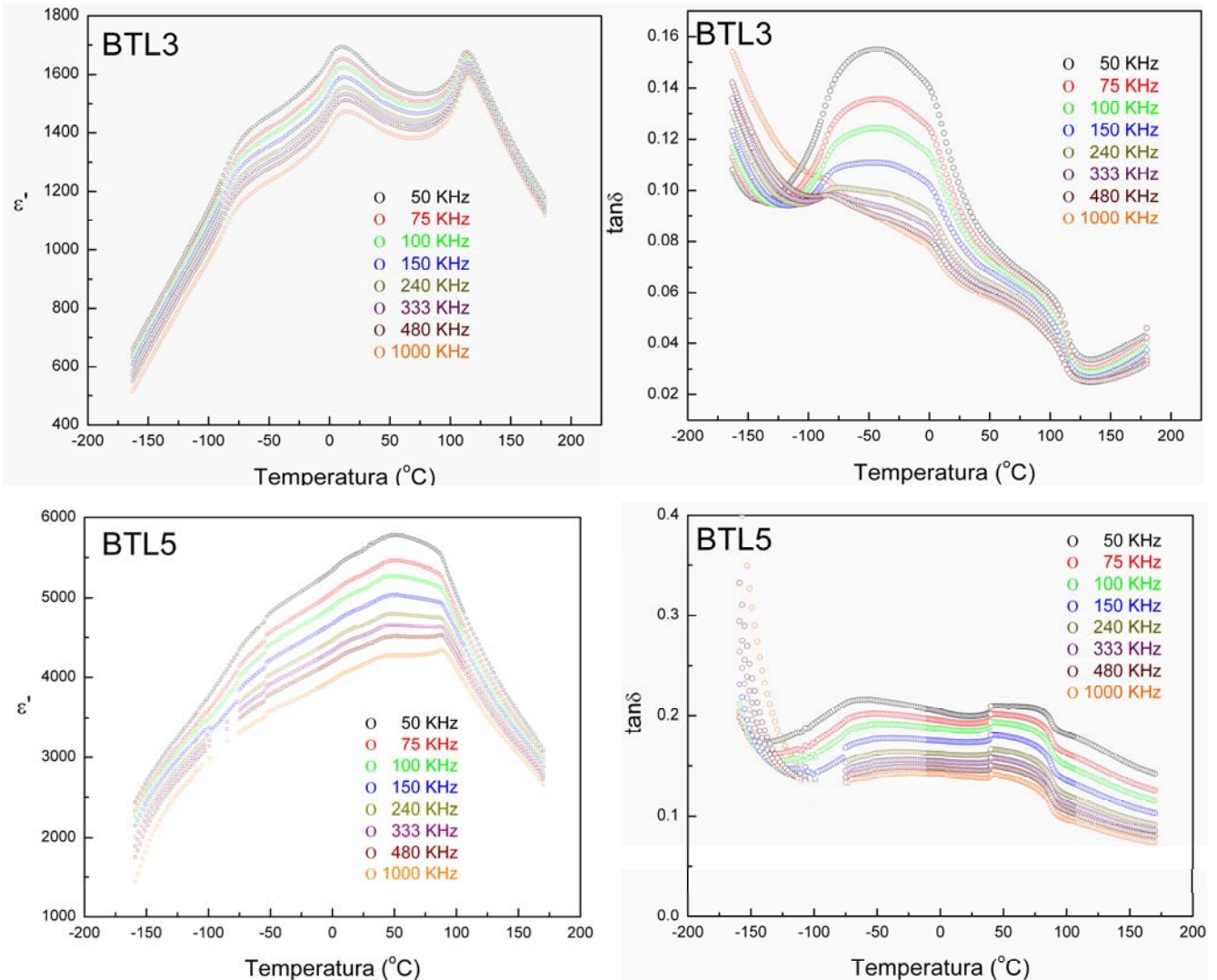
Dijagrami frekventne zavisnosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka su prikazani na slici 2.21. i ukazuju na značajan uticaj frekvencije na njihove vrednosti. Može se videti da sa povećanjem koncentracije lantana dolazi do sve evidentnijeg uticaja na dielektrična svojstva.



Slika 2.21. Frekventna zavisnost dielektrične konstante i gubitaka uzoraka BTL3 i BTL5

Dijagrami zavisnosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od temperature na različitim frekvencama za uzorke BTL3 i BTL5 prikazani su na slici 2.22. Na dijagramima

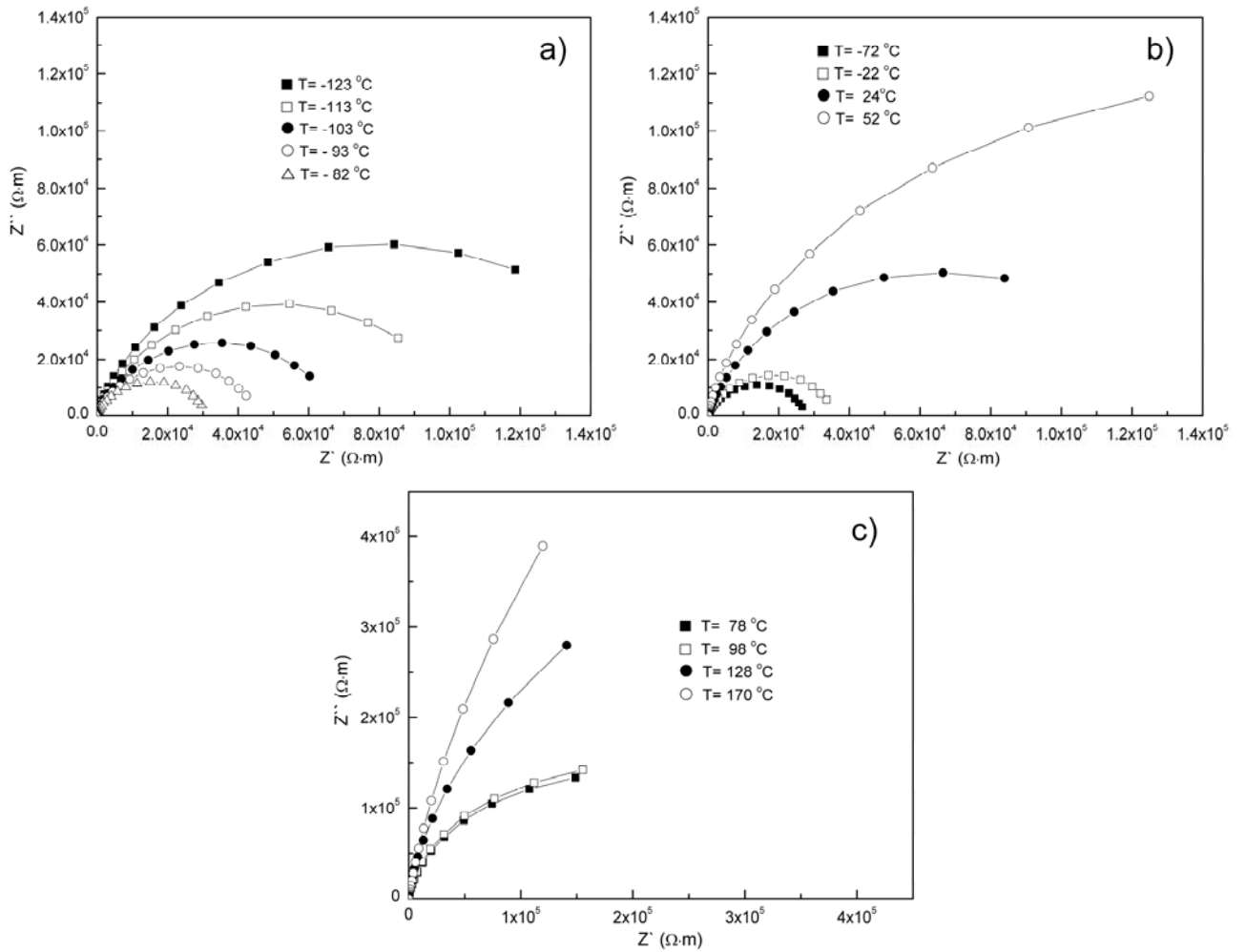
uzorka BTL3 mogu se uočiti svi temperaturni strukturni prelazi karakteristični za barijum titanat dok se na uzorku BTL5 temperaturni prelazi koji se javljaju na nižim temperaturama ne mogu utvrditi sa velikom preciznošću.



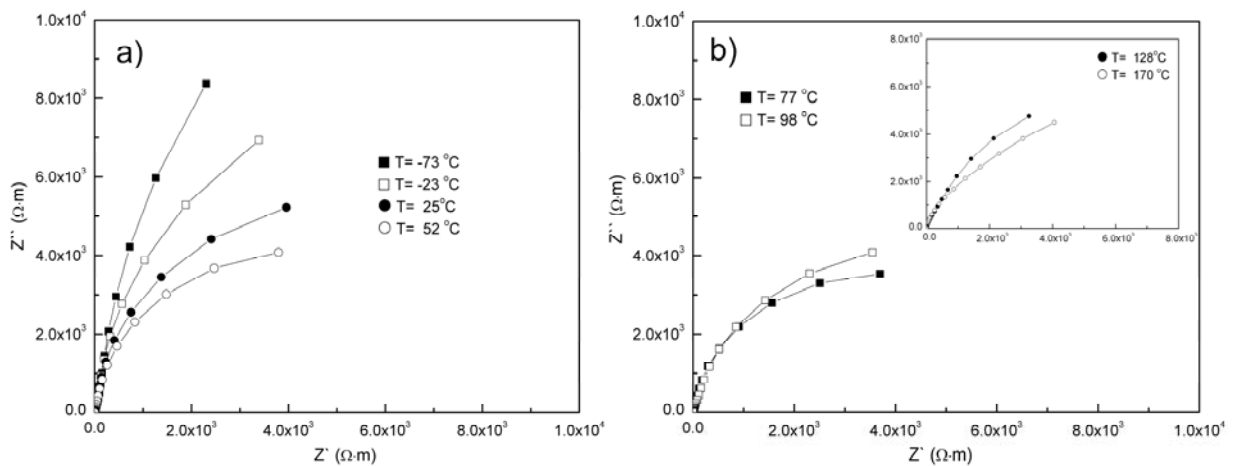
Slika 2.22. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka uzoraka BTL3 i BTL5

Oblik dijagrama dopiranih uzoraka se razlikuje od onih dobijenih za čist barijum titanat. Fazni prelazi su širi i pomereni ka nižim temperaturama. Ova pojava je najuočljivija kod uzorka BTL5.

U kompleksnoj impedansnoj ravni prikazane su eksperimentalne vrednosti Z' i Z'' izmerene na različitim temperaturama u atmosferi vazduha za uzorke BTL3 i BTL5 (slike 2.23. i 2.24.). Sa dobijenih dijagrama se može uočiti pojava jednog polukruga ili dela polukruga. S obzirom na literaturne podatke pretpostavlja se da taj polukrug predstavlja odziv granice zrna.



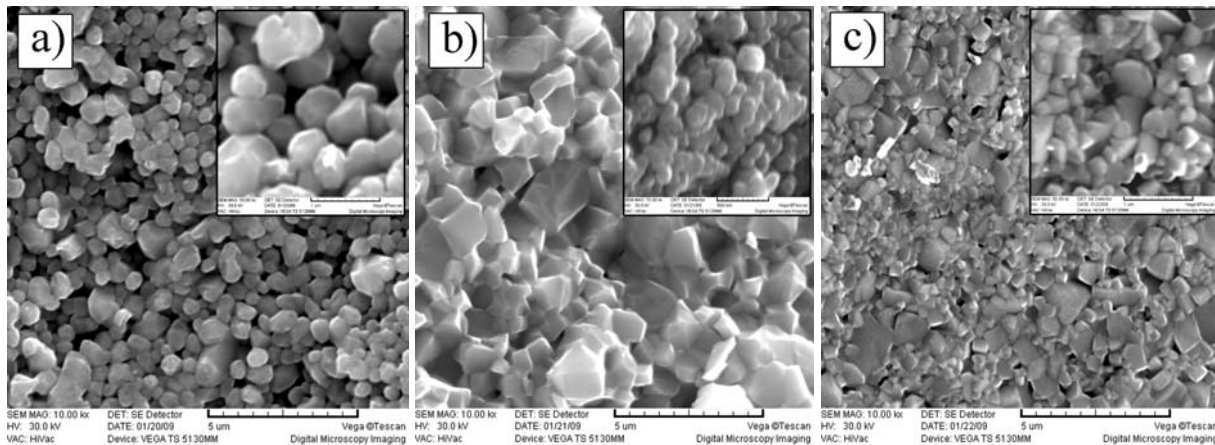
Slika 2.23. Nyquistovi dijagrami za uzorak BTL3 mereni na različitim temperaturama u atmosferi vazduha



Slika 2.24. Nyquistovi dijagrami za uzorak BTL5 mereni na različitim temperaturama u atmosferi vazduha

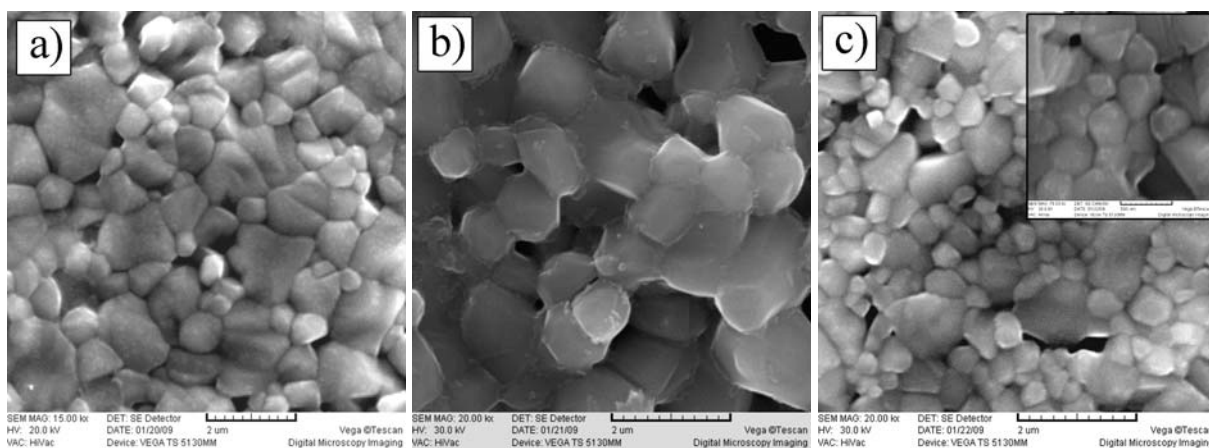
2.2.2.3. Karakterizacija keramike barijum titanata dopiranog antimonom

SEM fotografije uzoraka barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama antimona i sinterovanih na 1300 °C u trajanju od 2, 4 i 8 sati prikazane su na slikama 2.25., 2.26. i 2.27..



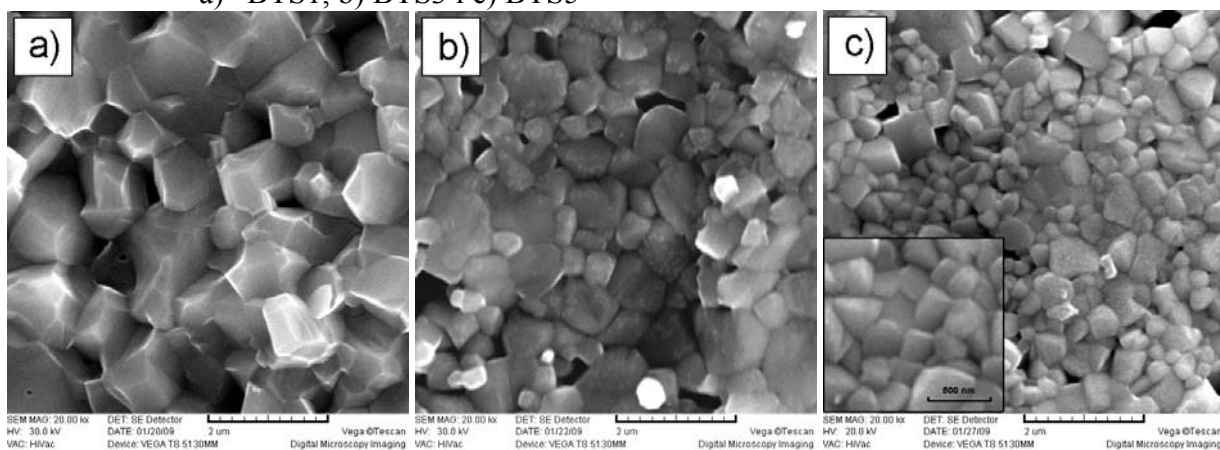
Slika 2.25. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C/2h

a) BTS1, b) BTS3 i c) BTS5



Slika 2.26. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C /4h

a) BTS1, b) BTS3 i c) BTS5



Slika 2.27. Mikrografije uzoraka barijum titanata sinterovanih 1300 °C /8h

a) BTS1, b) BTS3 i c) BTS5

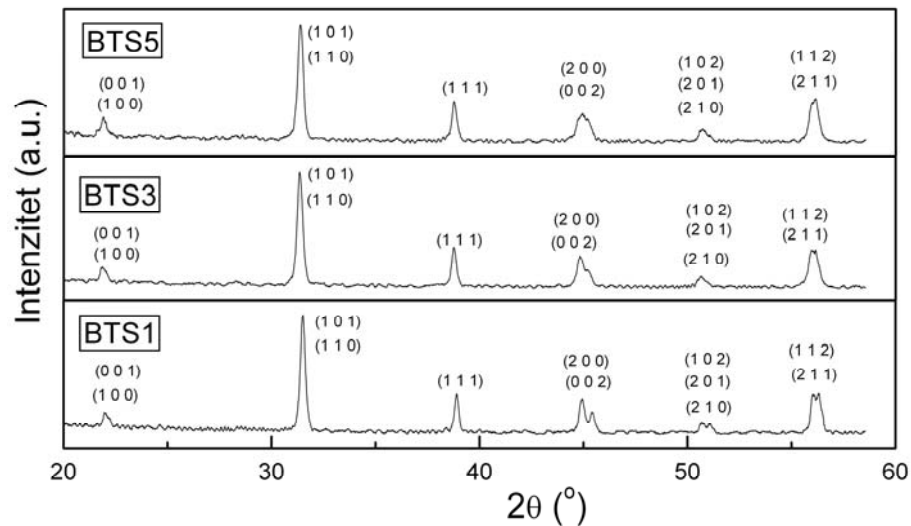
Analiza mikrografija ukazuje na pojavu trenda porasta veličine zrna i gustine uzoraka sa dužinom sinterovanja. Dobijena mikrostruktura prikazuje postojanje zrna poligonalnog oblika. Koncentracija antimona ima inhibitorno dejstvo na rast zrna dok sa druge strane ima uticaj na porast gustine uzoraka. Za vreme sinterovanja od 2 h mikrostruktura nije dovoljno razvijena, poroznost je velika i gustine uzoraka male. Vreme sinterovanja od 4 i 8 sati omogućava smanjenje poroznosti uzoraka i povećanje njihove gustine. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2.14. Dalja analiza je vršena na uzorcima sinterovanim 8 sati. Sa mikrografija se može uočiti da je najhomogenija struktura dobijena za uzorak BTS1 dok se kod uzoraka sa većom koncentracijom antimona pored sitnih zrna mogu videti i veća zrna.

Tabela 2.14. Veličine zrna dobijene SEM merenjem i izračunate vrednosti gustina uzoraka barijum titanata dopiranog antimonom sinterovanog na 1300 °C

Uzorak	Vreme sinterovanja (h)	D _{SEM} (μm)	Gustina (%)
BTS1	2	0,5-0,7	81,3
	4	0,8 (2,0)*	85,1
	8	0,8 -1,0	88,5
BTS3	2	0,8	85,2
	4	0,8-1,0	87,8
	8	0,5	94,4
BTS5	2	0,3 (1,0)*	88,6
	4	0,5 (1,3)*	90,3
	8	0,45	96,7

* vrednosti u zagradama su veličine manjeg broja mnogo većih zrna

Difraktogrami sinterovanih uzoraka barijum titanata dopiranih različitim koncentracijama antimona prikazani su na slici 2.28.



Slika 2.28. XRD uzoraka sinterovanog barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama antimona

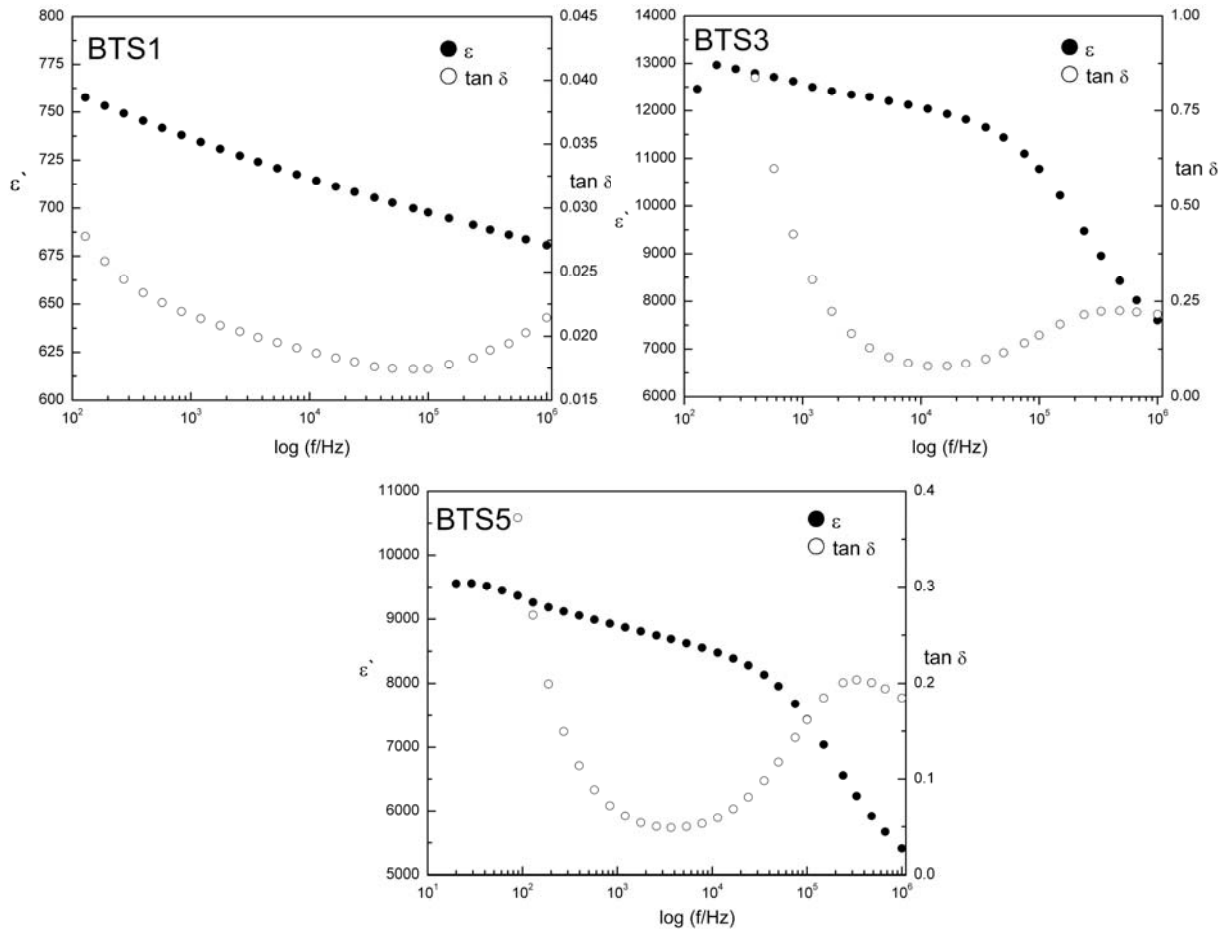
Eksperimentalni podaci dobijeni iz difraktograma upoređeni su sa standardima JCPDS datoteke i utvrđeno je poklapanje refleksija sa karticom 005-0626 i na taj način je potvrđena tetragonalna struktura barijum titanata dopiranog antimonom. Koristeći dobijene difraktograme izračunate su vrednosti parametara rešetke kao i njena zapremina i dobijeni podaci su dati u tabeli 2.15.

Tabela 2.15. Vrednosti parametara i zapremina rešetke keramike barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama antimona

Uzorak	a (Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
BTS1	3,9515	3,9515	4,0418	1,0228	63,1110
BTS3	3,9759	3,9759	4,0453	1,0175	63,9484
BTS5	4,0093	4,0093	4,0338	1,0061	64,8407

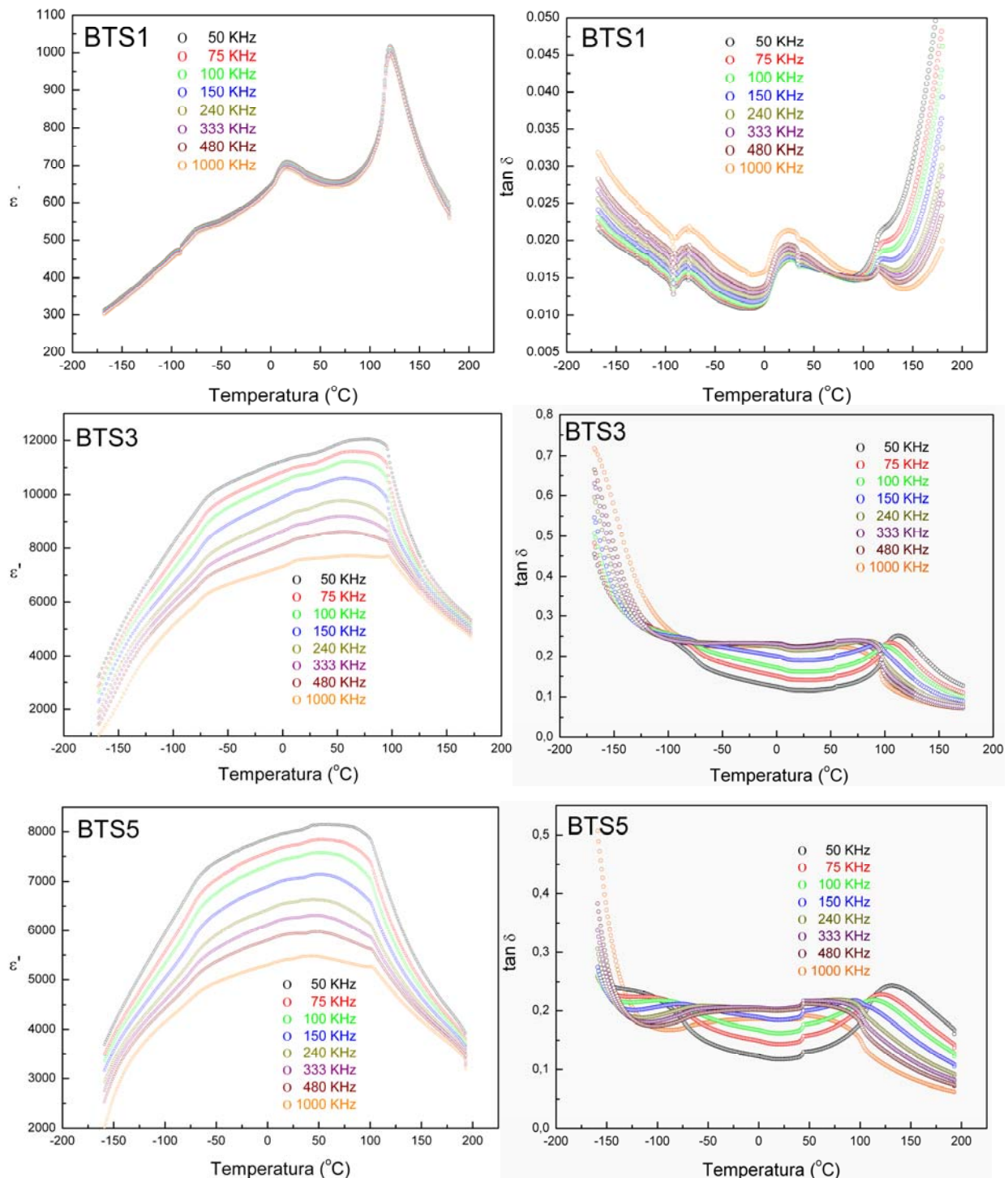
Na osnovu dobijenih podataka može se uočiti uticaj koncentracije antimona na smanjenje tetragonalnosti tj. prelaska strukture iz tetragonalne u pseudo kubnu pri čemu dolazi i do povećanja zapremine kristalne rešetke.

Frekventna zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka uzoraka BTS1, BTS3 i BTS5 prikazane su na slikama 2.29. i ukazuju na uticaj frekvence na njihove vrednosti. Uočava se sve veći uticaj frekvence sa porastom koncentracije antimona.



Slika 2.29. Frekventna zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka uzoraka BTS1, BTS3 i BTS5

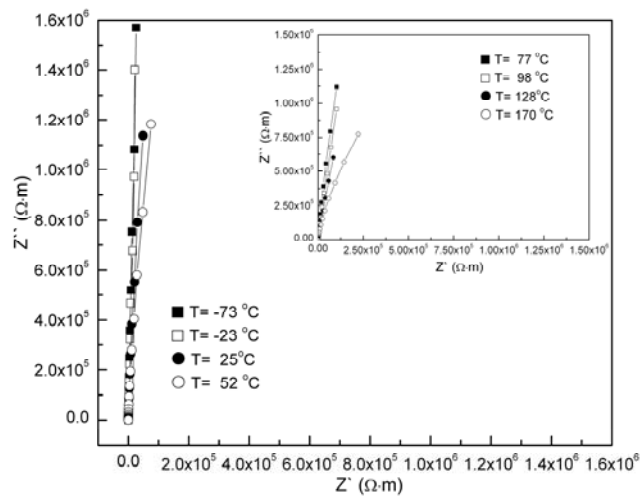
Temperaturne zavisnosti dielektrične konstante i gubitaka uzoraka BTS1, BTS3 i BTS5 prikazane su na slici 2.30. Tri temperaturna strukturalna prelaza karakteristična za barijum titanat jasno se mogu uočiti na uzorku BTS1 dok su za uzorke BTS3 i BTS5 fazni prelazi koji se javljaju na nižim temperaturama teže uočljivi. Dijagrami također ukazuju na frekventnu zavisnost dielektrične konstante i gubitaka. Uticaj koncentracije antimona na vrednosti dielektrične konstante, oblik krive i pomeranje karakteristične Kiri temperature je također moguće uočiti sa dobijenih dijagrama.



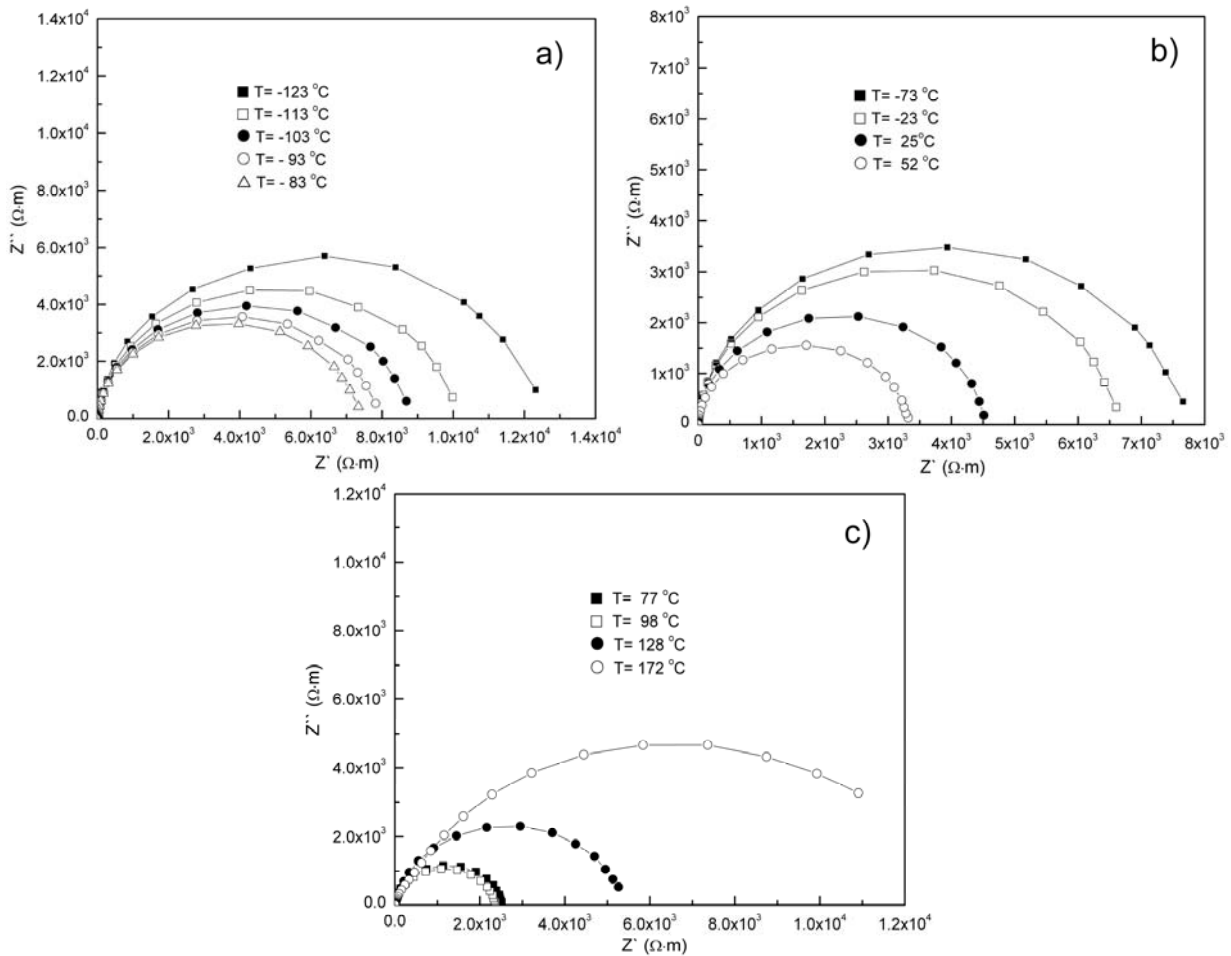
Slika 2.30. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka uzoraka BTS1, BTS3 i BTS5.

Analiza impedans spektara kao i fitovanje dobijenih eksperimentalnih podataka svih uzoraka barijum titanata dopiranih antimonom je vršena na isti način i koristeći isto ekvivalentno kolo kao i na uzorcima dopiranim lantanom. Nyquistovi dijagrami uzoraka BTS1, BTS3 i BTS5 su prikazani sa slikama 2.31., 2.32. i 2.33., redom. Uzorak BTS1 prema dobijenim rezultatima poseduje veliku otpornost, tako da se mogu uočiti delovi polukruga koji predstavljaju odziv

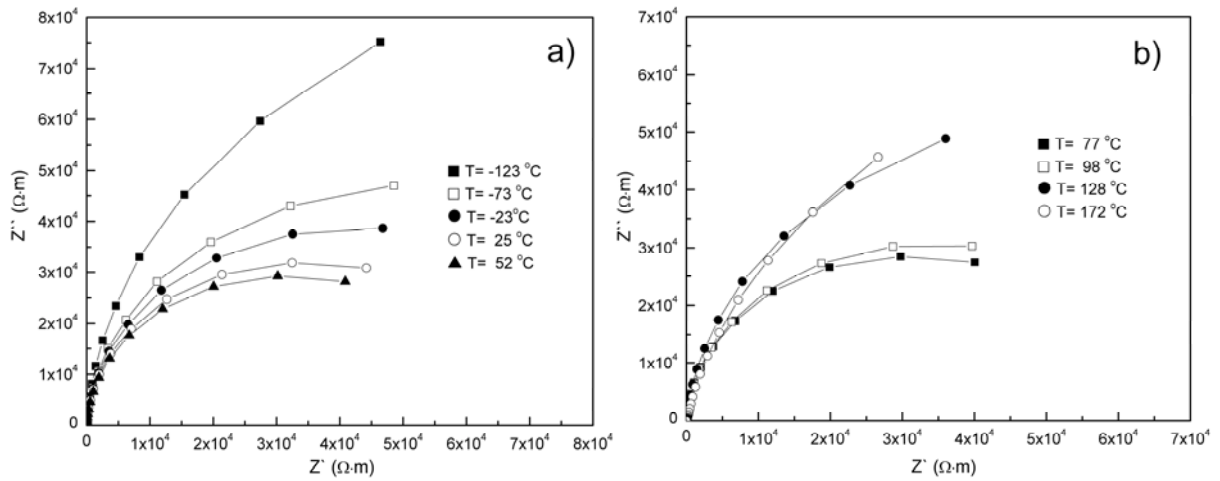
granice zrna. Za detaljniju impedans analizu ovog uzorka (što je bio slučaj i za čist barijum titanat) bilo bi potrebno merenje na višim temperaturama [64].



Slika 2.31. Nyquistov dijagram za uzorak BTS1 na različitim temperaturama u atmosferi vazduha



Slika 2.32. Nyquistov dijagram za uzorak BTS3 meren na različitim temperaturama u atmosferi vazduha



Slika 2.33. Nyquistov dijagram za uzorak BTS5 meren na različitim temperaturama u atmosferi vazduha

Nyquistovi dijagrami uzoraka BTS3 i BTS5 ukazuju na pojavu jednog polukruga ili njegovog većeg dela koji predstavlja odziv granice zrna.

2.3. Sinteza i karakterizacija debelih filmova barijum titanata

Osnovni procesi u tehnici dobijanja debelih filmova za primenu u hibridnim kolima u mikroelektronici su: izrada hibridne paste, štampanje, sušenje i sinterovanje paste na nosaču. Kvalitet, pre svega sastav i struktura paste je izuzetno značajan za razvoj električnih i mehaničkih svojstava debelog filma.

2.3.1. Priprema paste

Kao što je već navedeno u teorijskom delu, pasta za izradu debelih slojeva sastoji od tri glavne komponente (1) funkcionalne komponente tj. praha barijum titanata, (2) lako topivog stakla takođe u obliku praha i (3) organske tečne komponente. Uloga lako topivog stakla je da omogući bolje međusobno povezivanje čestica aktivne komponente i da obezbedi adheziju formiranog filma i podloge u ovom slučaju Al_2O_3 . Organsku tečnu komponentu čini smeša rastvarača i smole sa dodacima aditiva. Ovako odabrani rastvarači čine kompoziciju isparljivu na 120-350 °C dok se smole sagorevanjem razgrađuju do CO_2 , kako se ugljenik ne bi zadržavao nakon sinterovanja u formiranom filmu. Rastvarač koji je korišćen je terpineol, korišćena smola je bila etil celuloza dok su aditivi površinske materije koje obezbeđuju reologiju suspenzije.

Pripremane su tri različite vrste pasta u zavisnosti od aktivne komponente koja je korišćena. (1) čist barijum titanat (BT), (2) barijum titanat dopiran 0,3 mol% lantana (BTL) i (3) barijum titanat dopiran 0,3 mol% antimona (BTS). Sastav paste bio je 70% aktivne komponente, 25 % organske komponente i 5 % lako topivog stakla. Da bi se komponente dobro homogenizovale i da bi se razbili stvoreni aglomereti suspenzija se propušta kroz trovaljak i tako se dobija suspenzija sa ravnomernom raspodelom čestica praha. Ovako dobijene paste se koriste za štampanje debelih slojeva.

2.3.2. Štampanje debelih filmova

Štampanje paste vrši se postupkom sitoštampe (detaljan opis je dat u teorijskom delu rada), koja služi za selektivno nanošenje paste na podlogu. Kao supstrat na koji se nanosi pasta korišćena je podloga od Al_2O_3 dok je kao elektroodni materijal korišćena prethodno napravljena smeša Ag/Pd (70/30). Sita koja su korišćena bila su određenog profila čijim korišćenjem je dobijen otisak u obliku kvadrata površine $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

Prvo se metodom sito štampe na supstrat nanosi donja provodna elektroda koja se zatim suši i sinteruje u protočnoj peći na 850 °C. Na formiranu elektrodu istim postupkom se nanosi prethodno pripremljena pasta. Uzorci se suše i nanosi se drugi sloj paste što se radi do postizanja odgovarajuće debljine sloja. U našem slučaju bila su naneta 3 sloja paste. Zatim se uzorci suše i sinteruju na 850 °C u trajanju od 1 sata u protočnoj peći sa zadržavanjem od 10 minuta u piku. Na formirane debele slojeve istim postupkom se nanosi gornja AgPd elektroda koja se dalje suši i sinteruje na 850 °C.

2.3.3. Karakterizacija debelih filmova barijum titanata

Karakterizacija dobijenih debelih filmova čistog i dopiranog barijum titanata vršena je korišćenjem sledećih metoda:

- ✓ **Merenjem debljine i hrapavosti uzoraka**
- ✓ **Rendgensko-difrakcionom analizom (XRD)**
- ✓ **Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)**
- ✓ **Merenjem električnih svojstava**

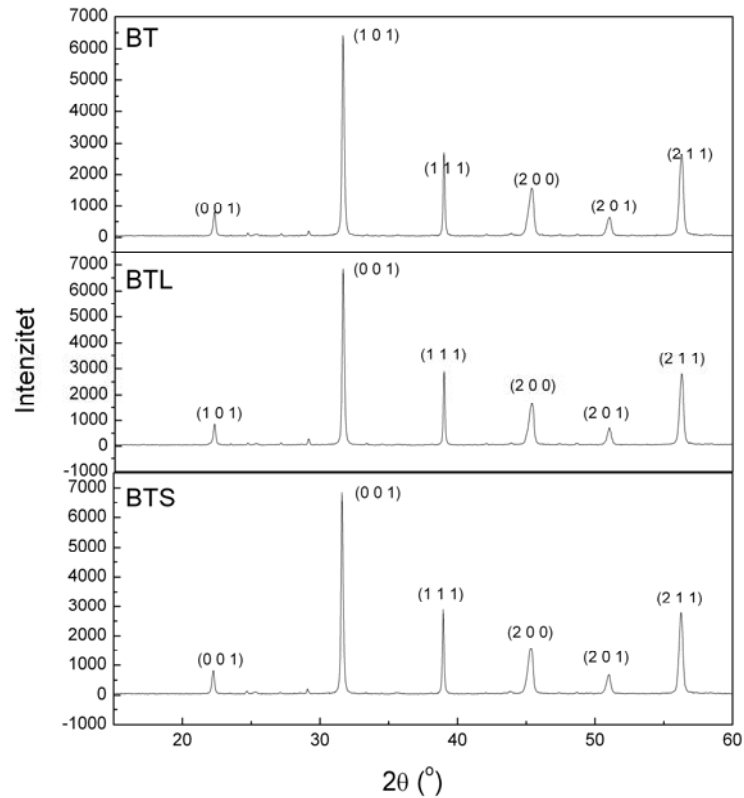
Debljina i hrapavost dobijenih filmova merena je profilometrom Solarius Vocanyon Technology DS-15224. Merenje hrapavosti filmova praćeno je skeniranjem jedne linije ili dela površine filma i na taj način su dobijeni parametri hrapavosti R_a (aritmetička sredina hrapavosti 2D profila) i S_a (aritmetička sredina hrapavosti 3D profila). Dobijeni rezultati su dati u tabeli 2.16.

Tabela 2.16. Debljina (d) i hrapavost izražena preko R_a i S_a parametara filmova čistog i dopiranog barijum titanata

Uzorak	d(μm)	R_a (μm)	S_a (μm)
BT	48,70	2,10	5,35
BTL	50,63	1,60	4,56
BTS	46,20	2,20	4,82

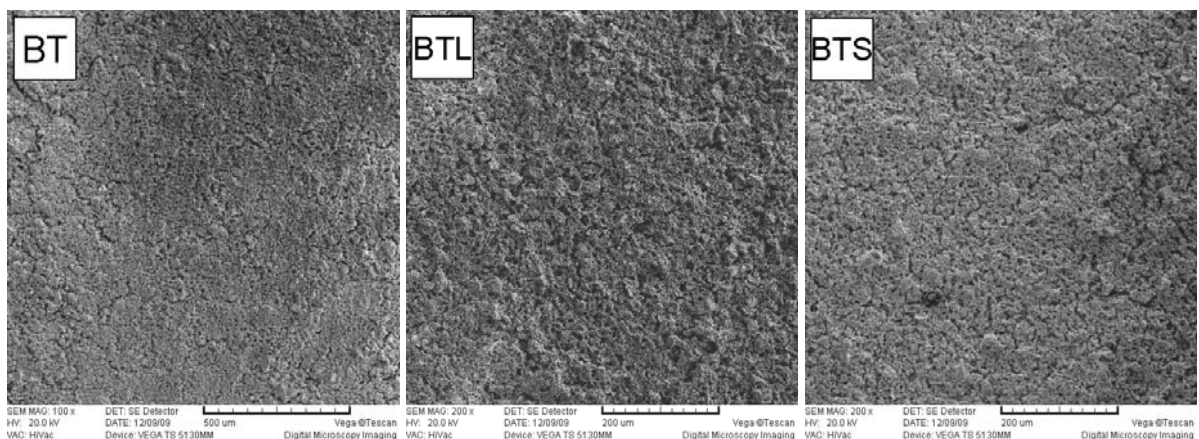
Rendgensko-difrakciona analiza filmova čistog i dopiranog barijum titanata vršena je na difraktometru PANalytical X'Pert PRO diffractometer, kod koga je cev sa bakarnom anodom i sa grafitnim monohromatorom. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova 15-60° sa korakom od 0,5°. Slika 2.34. prikazuje difraktograme svih uzoraka debelih filmova barijum

titanata. Uočeno je formiranje tetragonalne faze barijum titanata u svim uzorcima što je potvrđeno poklapanjem najjačih refleksija sa standardima JCPDS datim karticom 005-0626. Zapažena je mala količina sekundarne faze za koju se pretpostavlja da je ostatak organskog materijala iz paste.



Slika 2.34. XRD difraktogrami uzoraka BT, BTL i BTS

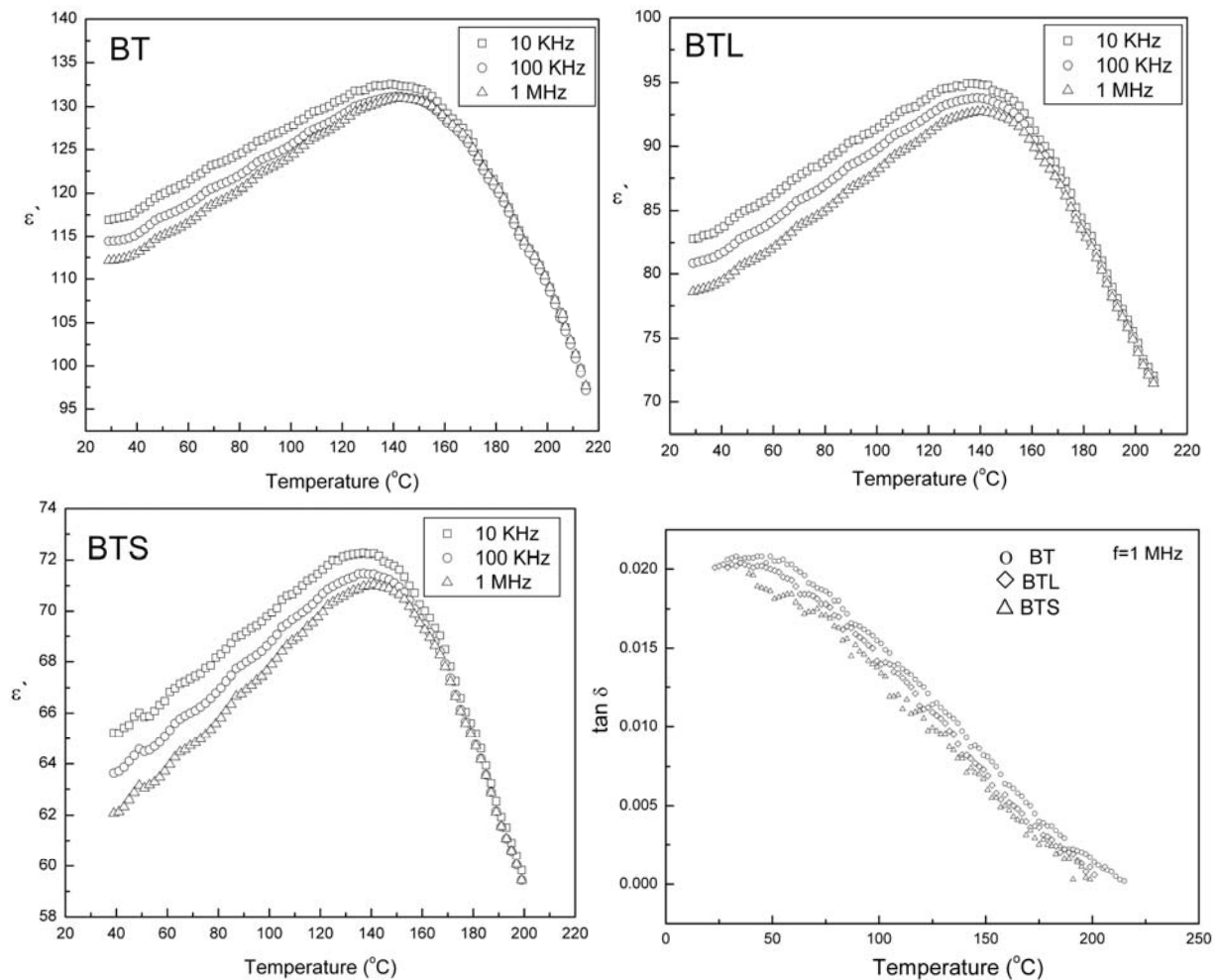
Mikrostrukturalna analiza tj. ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika dobijenih debelih filmova čistog i dopiranog barijum titanata rađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan VEGA TS 5130MM. SEM fotografije debelih filmova prikazane su na slici 2.35..



Slika 2.35. Mikrografije debelih filmova barijum titanata BT, BTL i BTS

Na osnovu SEM analize može se uočiti velika poroznost filmova i nehomogena površina svih filmova.

Ispitivanje električnih svojstava debelih filmova barijum titanata vršeno je na uređaju Impedance Analyzer tipa Hewlett-Packard 4192A. Merenje je vršeno u opsegu temperatura od 25 do 200 °C i na frekvencijama 10 KHz, 100 KHz i 1 MHz. Sva merenja su vršena u atmosferi vazduha. Na osnovu dobijenih rezultata praćena je zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od temperature slika 2.36..



Slika 2.36. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante uzoraka BT, BTL i BTS i njihovi dielektrični gubici mereni na 1 MHz

Sa dijagrama temperaturne zavisnosti dielektrične konstante može se videti jedan širok pik koji ukazuje na fazni prelaz iz kubne u tetragonalnu kristalnu strukturu i takođe se može uočiti i mala promena vrednosti dielektrične permitivnosti sa frekvencijom. Dielektrični gubici svih uzoraka prate trend opadanja sa temperaturom.

3. DISKUSIJA

3.1. Uticaj dopanata na svojstva BT prahova, keramike i filmova

Kao što je već istaknuto u teorijskom delu rada, u perovskitnoj strukturi barijum titanata moguća je laka zamena jona Ba i Ti jonima dopanata različitih veličina. Dopiranje barijum titanata je veoma važno jer se na taj način mogu dobiti materijali traženih svojstava koji mogu imati različitu primenu u elektronici. S obzirom da je dodata koncentracija dopanata jako niska neophodno je da barijum titanat bude visoke čistoće. Pečini metod korišćen za dobijanje barijum titanata predstavlja inovativni metod koji omogućava dobru kontrolu stehiometrije, lako dopiranje i dobijanje homogenih nanoprahova.

Lantan i antimon kao donor dopanti su korišćeni za dopiranje barijum titanata u ovoj tezi. Oba dopanta se ugrađuju u rešetku barijum titanata zamenjujući jon barijuma čiji je radijus $d(\text{Ba}^{2+}) = 1,36 \text{ \AA}$. Joni lantana i antimona su manjeg radijusa $d(\text{La}^{3+}) = 1,16 \text{ \AA}$ i $d(\text{Sb}^{3+}) = 0,90 \text{ \AA}$ od jona barijuma tako da oni nesmetano mogu da se ugrađuju u rešetku barijum titanata na njegovom mestu. S obzirom da je radijus jona titana $d(\text{Ti}^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$ tj. mnogo manji od jona dopanata, njegova zamena ovim jonima je nemoguća. Sa gledišta kristalne simetrije, da bi se očuvala elektroneutralnost, supstitucija jona barijuma bilo kojim trovalentnim jonom rezultuje u stvaranju Ti^{3+} na oktaedarskoj Ti-poziciji. Opšta formula jedinjenja je $\text{Ba}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{Ti}^{3+}_x\text{O}_3$, gde je x stepen supstitucije trovalentnog jona M^{3+} tj. La^{3+} i Sb^{3+} .

Ugradnjom jona dopanta dolazi do skraćivanja veza u rešetki, promene koncentracija slobodnih elektrona, pojave defekata itd., što može uticati na promene u strukturi, mikrostrukturi i može imati značajan uticaj na električna svojstva barijum titanata.

3.1.1. Uticaj dopanata na veličinu čestica i aglomeraciju prahova

Svi prahovi čistog i dopiranog barijum titanata sintetizovani modifikovanim Pečini postupkom, analizom metodom rendgenske difrakcije pokazali su formiranje kubne kristalne strukture. Sa rendgenograma nije bilo moguće detektovati tako male koncentracije dopanata koju su korišćene za dopiranje barijum titanata u ovom slučaju. Poređenjem izračunate veličine kristalita prahova dopiranih lantanom i čistog barijum titanata nije uočena razlika jer su prahovi sadržali kristalite veličine od 20-24 nm u oba slučaja dok je veličina kristalita prahova dopiranih

antimonom bila oko 17 nm. Ova razlika u veličini kristalita može se pripisati tome da jon antimona ima manji radijus od jona lantana što dovodi do skraćivanja veza u rešetki.

Analiza parametara rešetke potvrđuje formiranje kubne kristalne strukture u svim uzorcima čistog i dopiranog barijum titanata. Uticaj dopanata na kristalnu strukturu BaTiO₃ nije mnogo proučavan ali na osnovu postojećih istraživanja zaključeno je da je rastvorljivost donorskih elemenata u rešetki BaTiO₃ uopšteno visoka i da može dostići i do 10 at% [29]. Autori koji su proučavali ugradnju dopanata u kristalnu rešetku barijum titanata su došli do zajedničkog zaključka, da dodavanje jona dopanata vodi promeni parametara rešetke usled ukupnog širenja ili skupljanja jedinične ćelije BaTiO₃ (BT). Vrednosti parametara (Tabela 2.2.) rešetke čistog barijum titanata dobijenog Pečini metodom pokazuju niže vrednosti od teorijskih ($a=b=c=4,0310 \text{ \AA}$, $V = 65,5 \text{ \AA}^3$). U slučaju uzoraka dopiranih lantanom i antimonom (Tabele 2.5. i 2.8.), dolazi do snižavanja vrednosti parametara a i c u poređenju sa teorijskim vrednostima za čist BT, dok je odnos c/a samo u slučaju BTL1 nešto niži od 1,0. Odnos $c/a = 1,0$ u svim ostalim uzorcima, čime se potvrđuje formiranje kubne kristalne strukture. Promena parametara a i c kod uzoraka praha dopiranih različitim koncentracijama dopanata je uočljiva ali ne postoji linearna zavisnost između vrednosti parametara rešetke i dodate koncentracije dopanta.

Analizom rezultata dobijenih merenjem specifične površine (SSA) i raspodele veličina čestica uočeno je da su prahovi jako aglomerisani. Posledica aglomeracije prahova je postojanje veoma malih čestica koje teže međusobnom spajanju. Ovo je takođe potvrđeno izračunatim faktorom aglomeracije koji raste sa dodatkom dopanata. Lantan i antimon kao donor dopanti utiču na smanjenje veličine čestica praha koje imaju tendenciju ka međusobnom pripajanju i stvaranju čvrstih i mekih aglomerata. Meki aglomerati se mogu ukloniti mlevenjem u pulverizatorima ili tretmanom u ultrazvučnom kupatilu [66,67], dok je čvrste aglomerate moguće ukloniti specijalno dizajniranim atricionim mlinovima u odgovarajućem tečnom medijumu [68]. Specifična površina prahova BT dopiranih lantanom nije se mnogo razlikovala od vrednosti dobijenih za čist BT dok su prahovi dopirani antimonom imali znatno višu SSA, tako da su proračunom dobijene čestice D_{BET} ovih prahova bile manjih dimenzija (Tabele 2.3., 2.6 i 2.9.).

Mikrostrukturnom i morfološkom analizom takođe je potvrđen visok stepen aglomeracije prahova čistog i dopiranog barijum titanata i uočen je uticaj dopanata na smanjenje veličine čestica. Čestice BT i BTL1 prahova imaju sferni oblik i veličinu od 40 nm dok su čestice veličina 30 nm i 25 nm uočene u prahovima BTL3 i BTL5, redom. Može se pretpostaviti da najniža koncentracija lantana nema uticaj na smanjenje čestica u poređenju sa čistim BT. S druge strane, smanjenje veličine čestica sa porastom koncentracije dopanta takođe je uočeno od strane drugih autora koji su barijum titanat dobili korišćenjem sol-gel metode [69]. Prahovi barijum

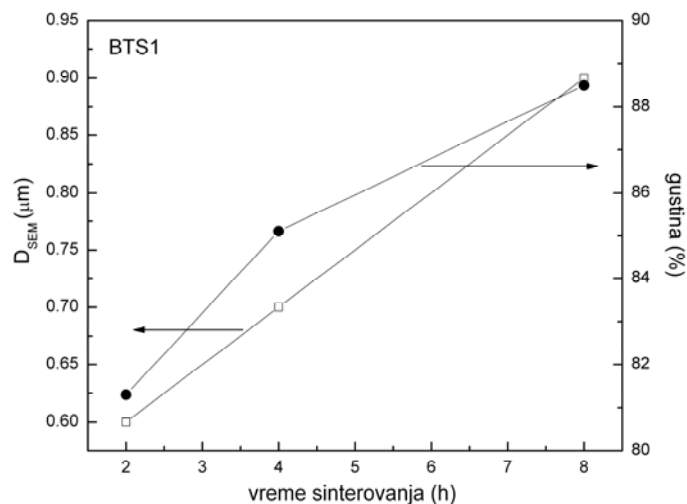
titanata dopirani antimonom su takođe sastavljeni od čestica sfernog oblika od 30-40 nm i velikog broja aglomerata. Bitnija razlika između prahova dopiranih lantanom i antimonom na osnovu SEM analize nije uočena.

3.1.2. Uticaj dopanata na svojstva keramike barijum titanata

3.1.2.1. Strukturne i mikrostrukturne promene nastale pod uticajem dopanata

Nanostrukturnu keramiku velike gustine je od uvek bilo veoma teško dobiti pre svega zbog postojanja mnogih faktora koji mogu uticati na sam proces nastanka keramike. Pre svega, najveći uticaj ima izabrani metod sinteze prahova, stepen aglomeracije prahova i režim sinterovanja (temperatura sinterovanja, vreme i atmosfera). Dopanti takođe imaju veliki uticaj na zgušnjavanje i mikrostrukturu barijum titanata [70-71].

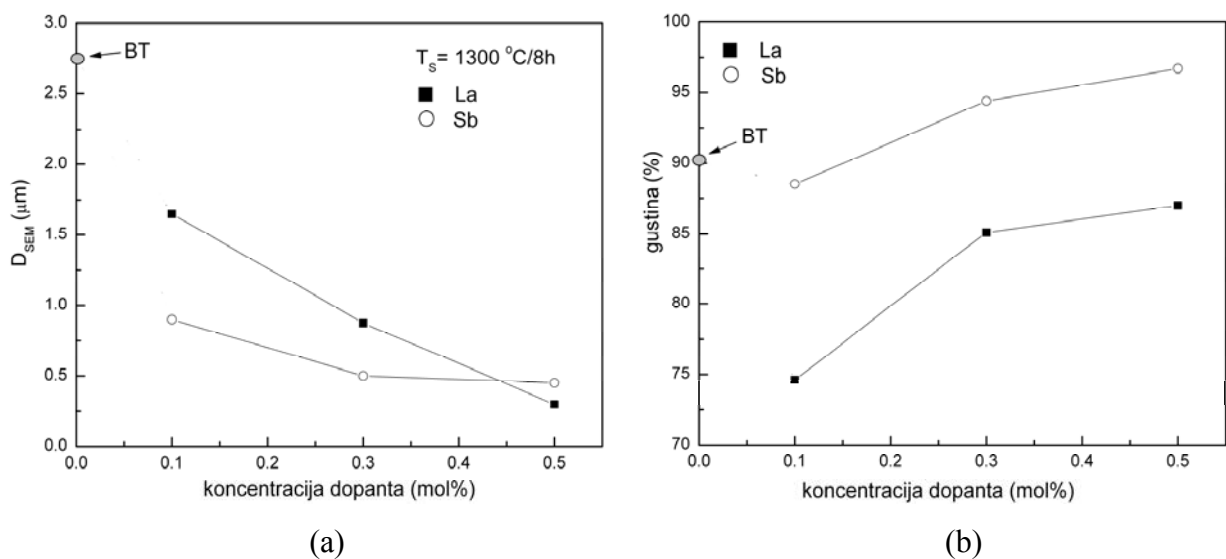
Mikrostrukturna analiza uzoraka čistog i dopiranog barijum titanata sinterovanih 2, 4 i 8h na 1300 °C su pokazale da između njih postoje razlike u veličini i obliku zrna, homogenosti, poroznosti, itd. Slika 3.1. prikazuje uticaj vremena sinterovanja na veličinu zrna i na gustinu uzorka BTS1. Isti trend porasta gustine i veličine čestica sa porastom vremena sinterovanja je uočen i u ostalim uzorcima dopiranog barijum titanata. Kao što se može uočiti sa dijagrama, sinterovanjem na datoj temperaturi 8 sati bio je omogućen razvoj mikrostrukture i zgušnjavanje materijala.



Slika 3.1. Uticaj vremena sinterovanja na veličinu zrna i gustinu uzorka BTS1

Svi uzorci su se sastojali od zrna poligonalnog oblika različitih veličina i pora. Poroznost je znatno veća kod uzoraka dopiranih lantanom nego antimonom a veličina zrna je takođe bila uslovljena vrstom i koncentracijom dopanata. Veličina zrna dopiranih uzoraka je bila manja od

onih dobijenih za čist BT što ukazuje na uticaj lantana i antimona kao dopanata na usporavanje rasta zrna. Sa dijagrama prikazanog na slici 3.2a. može se zaključiti da antimon ima jače inhibitorno dejstvo u odnosu na lantan. Uzorci dobijeni dopiranjem antimonom imaju manja zrna i veću gustinu od onih dobijenih dopiranjem lantanom za iste koncentracije dopanta. Sa SEM mikrografije se može uočiti da se u uzorcima dopiranim antimonom javljaju zrna većih dimenzija koja su okružena sitnijim zrnima. Ova pojava diskontinualnog rasta zrna pripisuje se mogućem prisustvu tečne faze u procesu sinterovanja. Promenom količine dopanta se teško može uticati na diskontinualni rast zrna sve dok se ne pređe određena koncentracija dopanta posle koje je blokiran dalji rast zrna [59].



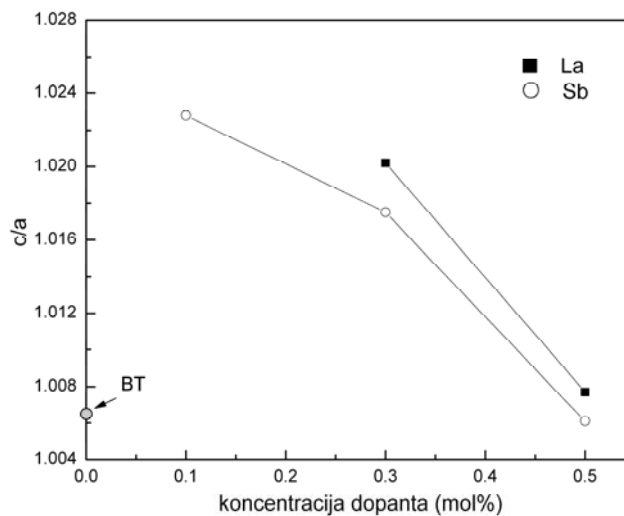
Slika 3.2. Uticaj dopanata na veličinu zrna i gustinu uzoraka sinterovanih 1300 °C/8h

Na slici 3.2.b može se uočiti i različit uticaj vrste dopanata na gustinu dobijenih keramičkih uzoraka. Gustine uzoraka dopiranih lantanom su bile znatno niže u poređenju sa čistim BT dok su u slučaju dopiranja antimonom gustine uzoraka rasle sa porastom koncentracije antimona i bile više od onih dobijenih za čist BT.

Uočeno je takođe da su uzorci BT, BTL1 i BTS1 bili žućkaste boje dok su uzorci BTL3 i BTS3 bili svetlo plave a BTL5 i BTS5 tamno plave boje. Promena boje uzoraka ukazuje na prelazak materijala u n-tip poluprovodnika. Ovu pojavu su uočili i drugi autori koji su dobili lantanom dopiran barijum titanat koristeći oksalatnu metodu [72] dok su Castro i koautori [73] zapazili istu pojavu u materijalima dopiranim antimonom.

Zbog jako malih gustina i slabih mehaničkih svojstava uzorci BTL1 su se prilikom poliranja razorili tako da je bilo onemogućeno njihovo dalje ispitivanje.

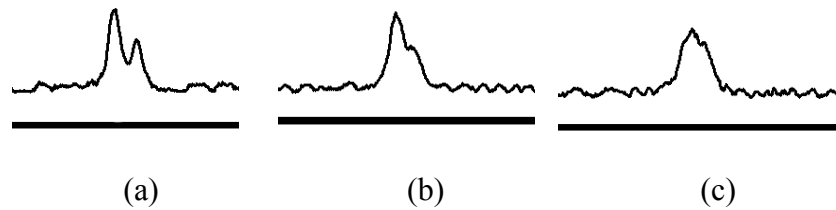
Difraktogrami sinterovanih uzoraka BT, BTL3, BTL5, BTS1, BTS3 i BTS5 pokazuju da je dobijena tetragonalna kristalna struktura barijum titanata koja je jasno određena prisustvom svih njegovih najintenzivnijih difrakcionih linija. Izračunate vrednosti parametara rešetke potvrdili su formiranje tetragonalne kristalne strukture. Za uzorak čistog barijum titanata odnos c/a bio je 1,0064 što je u saglasnosti sa vrednošću od 1,006 koju su dobili drugi autori merenjem uzoraka barijum titanata sa prosečnom veličinom čestica od $0,5 \mu\text{m}$ [29,74]. Teorijski odnos c/a za čist barijum titanat je 1,0228 što ukazuje na smanjenu tetragonalnost u čistom barijum titanatu dobijenom Pečini metodom.



Slika 3.3. Zavisnost odnosa c/a od koncentracije dopanata

U slučaju dopiranih uzoraka lantanom i antimonom odnos c/a je znatno veći u poređenju sa onim dobijenim za čist BT dok se u poređenju sa njegovom teorijskom vrednošću uočava niža tetragonalnost dopiranih uzoraka. Može se uočiti da sa porastom koncentracije dopanata tetragonalnost opada (slika 3.3.). Kao što se može videti sa difraktogramima na slikama 2.22. i 2.30. u eksperimentalnom delu rada, došlo je do razdvajanja difrakcionog pika na $2\theta = 45^\circ$ na dva pika. Razdvajanje nekih refleksija i pojava novih refleksija na difraktogramima ukazuje na promenu simetrije a nepravilnosti u pakovanju jona u rešetki mogu prouzrokovati prelazak u nižu simetriju [29]. Prema tome, uvođenje dopanata u strukturu može dovesti do pojave ovih nepravilnosti u rešetki a samim tim imati i uticaj na promenu simetrije. U homogenim i sitnozrnim materijalima, pojava određenog mehaničkog stresa u zrnima vodi stabilizaciji pseudokubne strukture [75]. Ova pojava je uočena i u uzorcima dopiranim lantanom i antimonom. Slika 3.4. prikazuje deo difraktograma uzoraka dopiranih antimonom sa slike 2.30. (poglavlje 2.2.4.3.) gde se veoma lako može uočiti pojava da se simetrija difrakcionih pikova

200 i 002 smanjuje sa porastom koncentracije antimona. Buscaglia i koautori [29] su pretpostavili da je smanjenje simetrije XRD pikova povezano sa postojanjem dva strukturno različita regiona, kubnog i tetragonalnog, unutar zrna dopiranog barijum titanata. S toga se pretpostavlja da je to veza između ugradnje dopanata u kristalnu rešetku BT i prelaska materijala iz feroelektrične u paraelektričnu fazu u dopiranom BT.



Slika 3.4. XRD pikovi (2 0 0) i (0 0 2) uzoraka (a) BTS1, (b) BTS3 i (c) BTS5 sinterovanih 1300 °C/8h

L. Wu i koautori [77] povezuju sniženje simetrije sa smanjenjem veličine zrna. Ovi autori su ispitivali uzorke čistog barijum titanata sa različitim veličinama zrna i došli do zaključka da su uzorci sa najvećim zrnima imali najvišu vrednost c/a i da se taj odnos smanjivao sa povećanjem koncentracije sitnijih zrna u uzorku. S toga, dodatkom dopanata u našem slučaju uticali smo na smanjenje veličine zrna a kao posledica toga došlo je do snižavanja simetrije i prelaska materijala iz tetragonalne u pseudokubnu kristalnu strukturu.

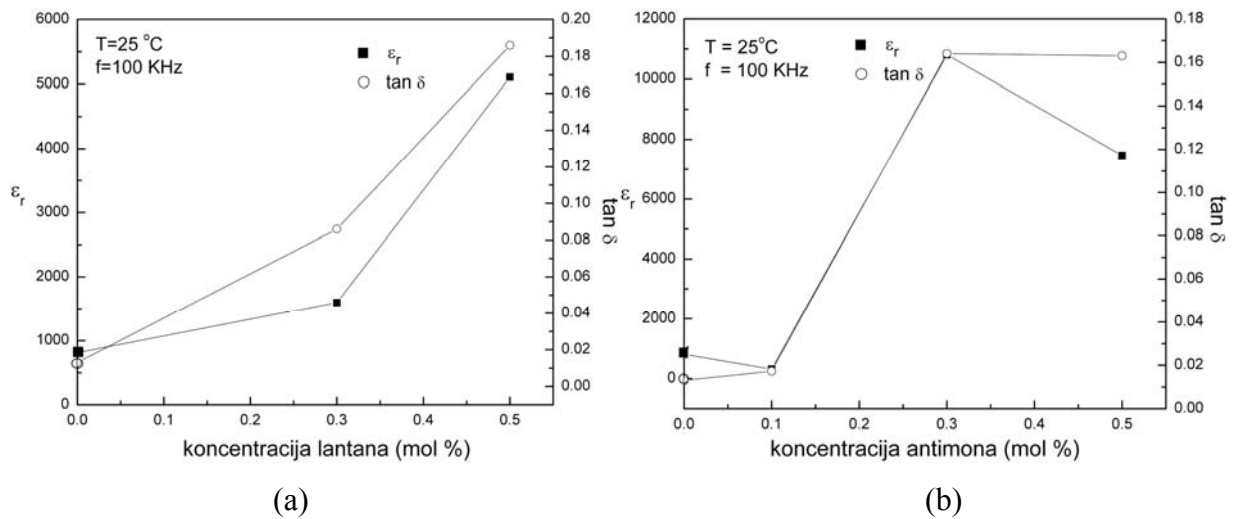
3.1.2.2. Uticaj dopanata na dielektrična svojstva keramike barijum titanata

Još od kada je otkriveno da jedinjenja na bazi feroelektričnog barijum titanata poseduju visoke vrednosti dielektrične konstante, male vrednosti dielektričnih gubitaka i da su dobre termičke stabilnosti, ovi materijali su počeli da se koriste za proizvodnju keramičkih kondenzatora, višeslojnih kondenzatora, aktuatora, termistora itd..

Ispitivanje uticaja veličine zrna na električna svojstva barijum titanata je veoma važan zadatak kako sa naučnog tako i sa tehnološkog gledišta. Mnogi naučnici su uočili veliki uticaj veličine zrna na dielektrična svojstva barijum titanata. Kod krupnozrnih materijala koji poseduju zrna do 10 μm uočene su vrednosti $\epsilon_r = 1500-2000$ na sobnoj temperaturi, vrednost ϵ_r se povećavala sa smanjenjem veličine zrna i dostizala vrednosti od 3500-4000 za materijale sa zrnima od oko 1 μm [14]. Mnogi autori su uočili da dalje smanjenje veličine zrna izaziva

snižavanje dielektrične konstante i zaključili da je ova pojava povezana sa strukturnim promenama i unutrašnjim naprezanjima koja su nastala smanjenjem veličine zrna [14,78].

S obzirom da je pokazano da dodavanje dopanata kao što su lantan i antimon utiče na smanjenje veličine zrna, proučavan je uticaj koncentracije ovih dopanata na dielektrična svojstva dobijenih materijala na bazi barijum titanata. Na slici 3.5. prikazan je uticaj koncentracije dopanata na vrednost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka na sobnoj temperaturi i frekvenciji od 100 KHz.



Slika 3.5. Uticaj koncentracije lantana i antimona na vrednost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka na sobnoj temperaturi i 100 KHz

Sa dobijenih dijagrama može se uočiti da sa porastom koncentracije lantana vrednost dielektrične konstante kao i dielektričnih gubitaka raste i dostiže najviše vrednosti za uzorke BTL5 koji sadrže najveću koncentraciju lantana. Sa druge strane, kod uzoraka dopiranih antimonom uočeno je da vrednost dielektrične konstante raste sa porastom koncentracije dodatog antimona, a zatim, za uzorak BTS5 njena vrednost opada.

Porast dielektrične konstante u dopiranim uzorcima se može objasniti time da je veća vrednost dielektrične konstante ovih uzoraka postignuta malom veličinom zrna i malom koncentracijom dopanta koji je raspoređen samo u zrnu koje ima dielektrična svojstva. U tom slučaju granica zrna je mala i njen uticaj je neznatan. Na osnovu literaturnih podataka pokazano je da se potpuna inkorporacija lantana u rešetku barijum titanata dostiže dodavanjem 0,6 mol% lantana [73] i 0,3 mol% antimona [76] dok je za veće koncentracije dopant raspoređen i u zrnu i na granici zrna i na taj način on utiče na pad dielektričnih svojstava. Kao što se može uočiti, izražen je uticaj koncentracije dopanata, ali znatno više je izražen uticaj vrste dopanata. S toga, upoređivanjem dobijenih podataka, može se uočiti različito ponašanje dopiranog materijala, čak i

kada se radi o istoj koncentraciji donorskog dopanta. Polazeći od pretpostavke o vrednostima graničnih koncentracija dopanata koje se potpuno ugrađuju u rešetku BT može se objasniti činjenica da dielektrična konstanta uzoraka dopiranih sa 0,5 mol% lantana ima najvišu vrednost jer je lantan potpuno ugrađen u rešetku barijum titanata, dok se u slučaju antimona kod uzorka BTS5 ona snižava zbog segregacije antimona na granici zrna, što će biti detaljnije opisano u nastavku.

Za uzorke dopirane antimonom dobijene su znatno više vrednosti dielektrične konstante što je uslovljeno mnogo većim gustinama ovih uzoraka u poređenju sa uzorcima dopiranim lantanom. Dielektrični gubici svih uzoraka pokazali su trend porasta sa povećanjem koncentracije dopanta što je u skladu sa rezultatima drugih autora [24,78].

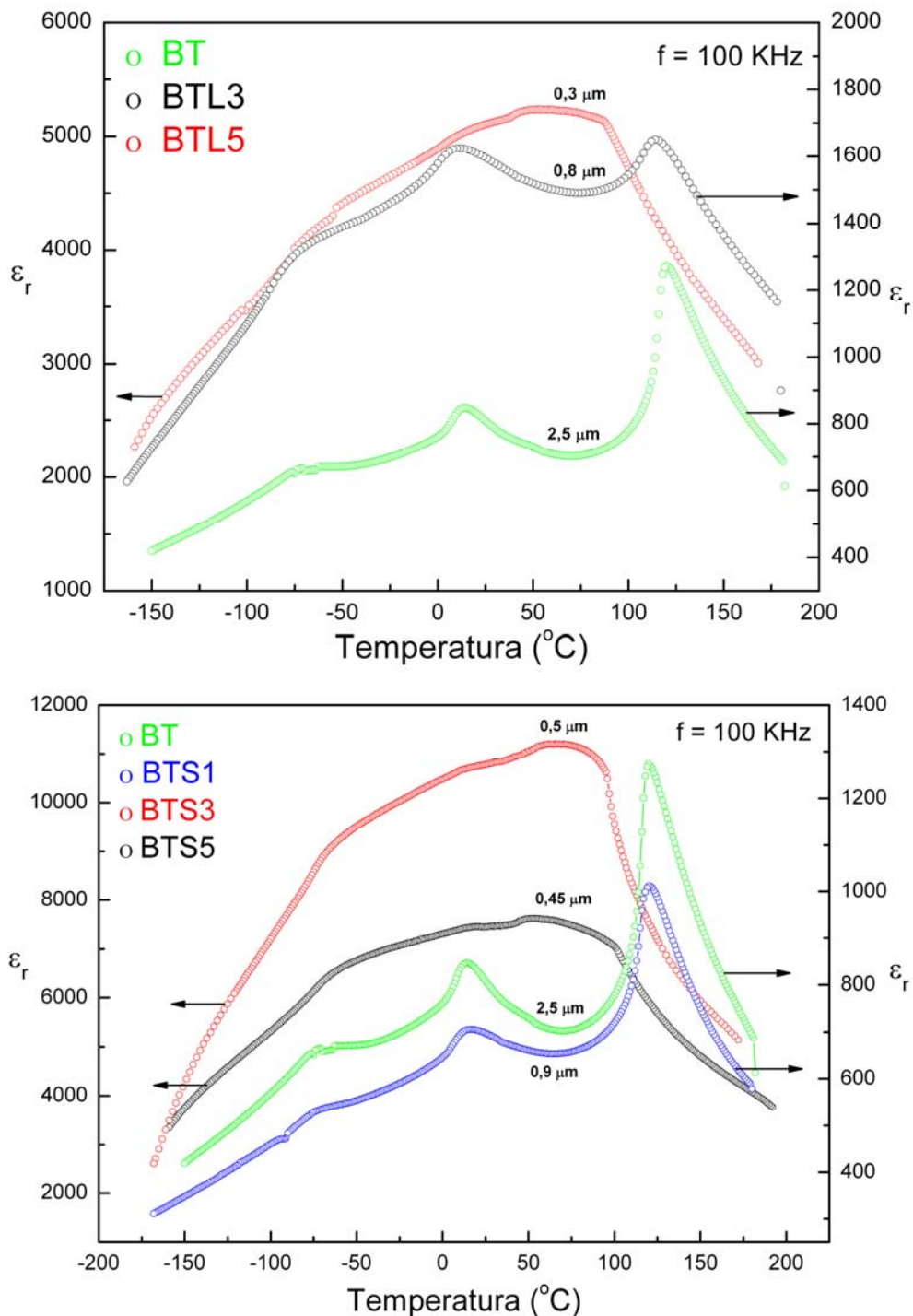
Slika 3.6. prikazuje zavisnost dielektrične konstante od temperature svih uzoraka. Ovi dijagrami jasno ukazuju na uticaj dopanata na porast vrednosti dielektrične konstante. Mogu se uočiti veoma visoke vrednosti dielektrične konstante dopiranih uzorka na sobnoj i Kiri temperaturi. Vrednosti dielektrične konstante i gubitaka date su u tabeli 3.1.

Za čist barijum titanat kao što je već pomenuto u teorijskom delu rada na dijagramima zavisnosti $\epsilon_r - T$ uočavaju se tri karakteristične dielektrične anomalije koje odgovaraju strukturnim prelazima iz kubne strukture u tetragonalnu T_{C-T} , tetragonalne u ortorombičnu T_{T-O} i ortorombične u romboedarsku T_{O-R} strukturu. Na dijagramima datim na slici 3.6. mogu se uočiti promene oblika krivih dopiranih uzoraka, pomeranje temperaturnih faznih prelaza u odnosu na krive čistog barijum titanata.

Za barijum titanat dopiran dopantima kao što su kalcijum, olovo, cirkonijum, stroncijum je karakteristično to da su pozicije pikova strukturnih prelaza pomereni ka nižim temperaturama [80-81]. Kuwabara i koautori [82] su uočili ovo pomeranje faznih prelaza u barijum titanatu dopiranom lantanom dok su Tangjuanak i koautori [83] istu pojavu uočili kod uzoraka dopiranih antimonom. Bobade i koautori [81] su dali kratak osvrt na to kako različiti joni koji zamenjuju jone u rešetki barijum titanata mogu uticati na pomeranje temperatura faznih prelaza barijum titanata.

Dopiranje barijum titanata stroncijumom utiče na pomeranje temperatura faznih prelaza T_{C-T} i T_{T-O} ka nižim temperaturama dok nema efekat na promenu T_{O-R} . Dopiranjem olovom T_{C-T} raste a T_{T-O} i T_{O-R} temperature opadaju, dok u slučaju dopiranja kalcijumom T_{C-T} se ne menja do 10 mol% dodatog dopanta, dok druga dva temperaturna fazna prelaza T_{T-O} i T_{O-R} značajno opadaju. Ovi autori su proučavali i uticaj lantana na pomeranje temperaturnih faznih prelaza i došli su do zaključka da u ovom sistemu dolazi do tzv. „pinčing“ (pinching) efekta gde se temperaturni fazni prelazi T_{C-T} i T_{T-O} pomeraju jedan ka drugom. T_{C-T} se pomera ka nižim

temperaturama dok se T_{T-O} pomera ka višim. U jednom trenutku, za određenu dodatnu koncentraciju dopanta dolazi do njihovog preklapanja što se ispoljava u obliku jednog širokog faznog prelaza.



Slika 3.6. Zavisnost dielektrične konstante od temperature uzoraka čistog barijum titanata i uzoraka dopiranih lantanom i antimonom

U tabeli 3.1. date su temperature faznih prelaza uzoraka čistog i dopiranog barijum titanata na osnovu kojih možemo dati sledeće zaključke.

Možemo uočiti da sa povećanjem koncentracije lantana Kiri temperatura (T_{C-T}) opada u poređenju sa čistim barijum titanatom a takođe se i fazni prelaz T_{T-O} kreće ka nižim temperaturama dok treći temperaturni fazni prelaz ostaje nepromenjen. Sa dijagrama 3.6. se može jasno videti širenje faznih prelaza sa porastom koncentracije lantana tako da se nisko temperaturni fazni prelazi sve slabije uočavaju. Kod uzoraka dopiranih antimonom situacija je slična, temperaturni prelazi T_{C-T} i T_{T-O} se javljaju na nižim temperaturama dok dodata koncentracija antimona nema uticaja na pomeranje T_{O-R} faznog prelaza.

Tabela 3.1. Temperature faznih prelaza, vrednosti dielektrične konstante na sobnoj i Kiri temperaturi, dielektričnih gubitaka i stepena difuzivnosti uzoraka na bazi barijum titanata

UZORAK	ϵ_r na 25°C	ϵ_r na T_C	$\tan \delta$	T_{C-T} (°C)	T_{T-O} (°C)	T_{O-R} (°C)	γ
BT	805	1280	0,013	120	14	-74	1,18
BTL3	1595	1655	0,086	114	9	-74	1,24
BTL5	5128	5253	0,186	88	9	-74	1,78
BTS1	699	1010	0,0173	120	14	-74	1,18
BTS3	10796	11227	0,164	96	10	-74	1,45
BTS5	7457	7507	0,163	99	4	-74	1,75

Fazni prelaz koji se javlja prilikom prelaza tetragonalne u ortorombičnu strukturu kod uzoraka BTL5, BTS3 i BTS5 se jako teško uočava i izraženiji je na višim frekvencijama (slika 2.32. u eksperimentalnom delu). Sa dijagrama 3.6. se takođe može videti i da se maksimalna vrednost dielektrične konstante ovih uzoraka ne nalazi na Kiri temperaturi već postoji T_{max} . Ovo se može povezati sa tvrdnjom drugih autora [81] da pomeranje T_{C-T} i T_{T-O} faznih prelaza uslovljava pojavu jednog širokog faznog prelaza.

Kiri temperatura (T_{C-T}) na kojoj dolazi do prelaza iz kubne paraelektrične u tetragonalnu feroelektričnu fazu je bitna karakteristika feroelektrika i najviše pažnje je posvećeno njenom izučavanju. U literaturi postoje podaci o mogućim faktorima koji mogu imati uticaj na njenu promenu a to uključuje veličinu zrna, hemijski sastav, hidrostatski pritisak, kristalne nesavršenosti i td. [14,81-84].

Uticaj veličine zrna na vrednost dielektrične konstante i pomeranje Kiri temperature je evidentan u ovom radu što je potvrđeno studijama datim od strane drugih autora. Neki autori [14,70] su proučavali uticaj veličine zrna na dielektrični odziv čistog barijum titanata. Zaključili su da veličina zrna predstavlja bitan faktor u promeni dielektričnih svojstava čistog barijum titanata. Uočili su pomeranje Kiri temperature sa smanjenjem veličine zrna, pojavu difuznog

faznog prelaza i povećanje vrednosti dielektrične konstante sa smanjenjem veličine zrna do 0,7-1 μm , dok je dalje smanjenje veličine zrna vodilo snižavanju dielektrične konstante. Povećanje koncentracije dopanata kao što su lantan i antimon u ovom radu vodilo je značajnom smanjenju veličine zrna a uočene su i promene dielektričnog odziva, kao što su pomeranje Kiri temperature, širenje temperaturnih prelaza i porast dielektrične konstante što je u skladu sa teorijama drugih autora.

Moguće objašnjenje ovih promena se može naći i proučavanjem defektne hemije dobijenih materijala. U zavisnosti od prihvaćenog mehanizma zamene jona u kristalnoj rešetki barijum titanata defekti mogu biti vakancije V_{Ti} , V_{Ba} ili V_{O} . Mnogi autori [82,85] smatraju da je pomeranje Kiri temperature u čistom barijum titanatu uslovljeno promenom koncentracije kiseonikovih vakancija koje predstavljaju glavne strukturne defekte u barijum titanatu dok je za ovu pojavu u dopiranim uzorcima odgovorno formiranje barijumovih ili titanovih vakancija. Pretpostavljeno je da za male koncentracije lantana (do 0,6 mol %) tj. za ceo opseg naših koncentracija je zastupljen elektronski kompenzacioni mehanizam ali je moguće formiranje kiseonikovih vakancija usled gubitka kiseonika u toku procesa sinterovanja. U uzorcima dopiranim malim koncentracijama antimona (do 0,3 mol%) takođe je zastupljen elektronski kompenzacioni mehanizam ali je moguće i stvaranje vakancija barijuma dok je za veće koncentracije najverovatnije formiranje kiseonikovih i titanovih vakancija [76]. Morrison i koautori [86] su pomeranje Kiri temperature ka nižim temperaturama povezali prvo sa činjenicom da prilikom zamene jona barijuma jonima lantana ili antimona dolazi do smanjenja stabilnosti tetragonalne strukture zbog razlike u jonskim radijusima barijuma i jona dodatih dopanata, a zatim i sa formiranjem titanovih vakancija koje raskidaju veze Ti-O-Ti koje su odgovorne za postojanje feroelektriciteta u materijalu. S obzirom da se u uzorcima dopiranim malim koncentracijama dopanata javlja elektronski kompenzacioni mehanizam, koncentracija elektrona raste sa porastom sadržaja dopanata sve do dostizanja kritične koncentracije koja dalje dovodi do prelaska sa elektronskog na jonski vakancioni kompenzacijski režim. Ova pojava može postojati u svakom zrnju i može voditi postepenoj promeni hemijskih, strukturnih i električnih svojstava materijala.

Širenje zavisnosti $\epsilon_r - T$ je povezano 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" [87]. Ova variranja sastava u homogenim sistemima vode pojavi difuznog faznog prelaza. Širok tj. difuzni fero-para temperaturni prelaz koji se javlja kod

uzoraka dopiranih većim koncentracijama lantana i antimona (BTL5, BTS3 i BTS5) može ukazati na sličnost sa faznim prelazima koji su karakteristični za relaksorske materijale.

Dobro je poznato da dielektrična permitivnost normalnih feroelektrika iznad Kiri temperature prati Kiri Vajsov zakon (Curie –Weiss) koji je dat jednačinom:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_c)}{C}, \quad (T > T_c) \quad (3.1.)$$

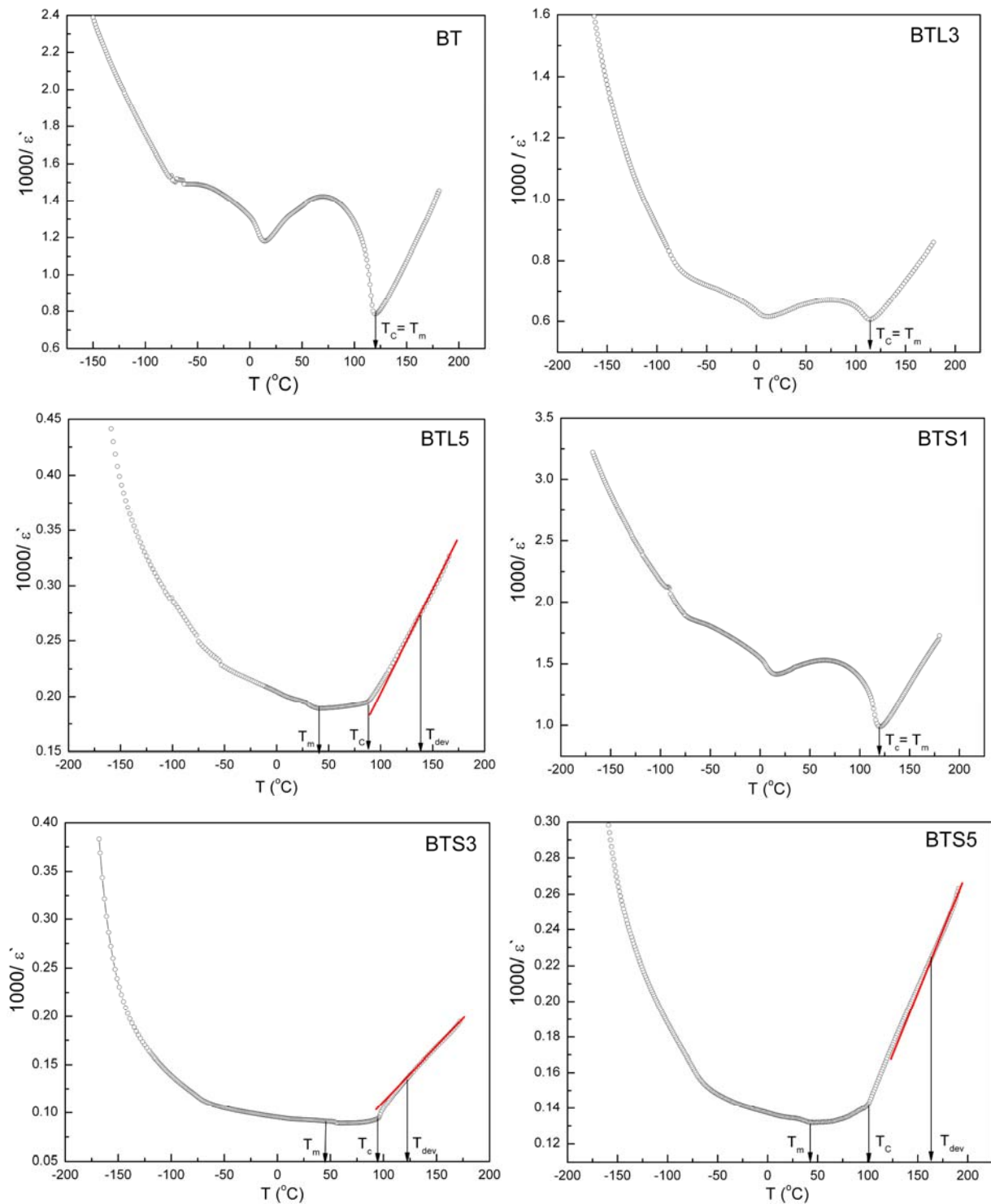
gde je T_c - Kiri temperature i C - Kiri Vajsova konstanta [87].

Dijagrami prikazani na slici 3.7. prikazuju zavisnost inverzne vrednosti dielektrične konstante od temperature. Sa datih dijagrama se može uočiti da kod uzoraka BT, BTL3 i BTS1 važi Kiri-Vajs (Curie –Weiss) zakon daleko iznad Kiri temperature i maksimalna temperatura je upravo temperatura faznog prelaza iz feroelektrične u paraelektričnu fazu ($T_C = T_{max}$). Kod uzoraka BTL5, BTS3 i BTS5 uočava se odstupanje od ovog zakona koje započinje na temperaturi označenoj kao temperatura devijacije T_{dev} . Temperaturna razlika T_{dev} i T_{max} ukazuje na postojanje difuzivnosti prelaza i što je njihova razlika veća to je i difuzivnost veća [87]. Na osnovu dijagrama 3.6. i 3.7. se može uočiti određeni stepen difuzivnosti faznog prelaza dopiranih uzoraka i da bi se on odredio korišćen je modifikovan Kiri Vajs zakon koji je predložen od strane K. Uchino i koautora [88]. Definicija ovog zakona data je jednačinom:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C} \quad (3.2.)$$

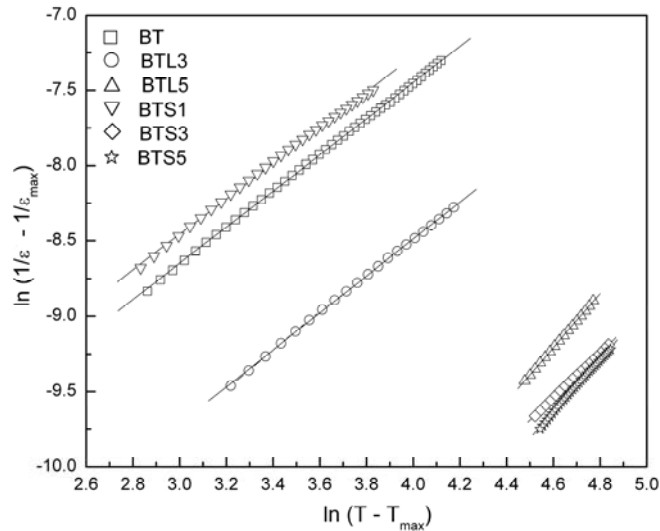
gde su γ i C modifikovane konstante.

Konstanta γ predstavlja difuzivnost ili neuređenost prelaza iz feroelektrične u paraelektričnu fazu i njena vrednost leži između 1 i 2. Kada je $\gamma = 1$, materijal spada u grupu normalnih feroelektrika, dok kada je $\gamma = 2$ materijal ima potpuni difuzni fazni prelaz i odgovara relaksorskim feroelektričnim materijalima [89,90].



Slika. 3.7. Zavisnost inverzne vrednosti dielektrične konstante od temperature svih uzoraka barijuma titanata

Dijagram prikazan na slici 3.8. prikazuje fitovanje prema modifikovanom Kiri-Vajsovom zakonu na osnovu koga su dobijene vrednosti koeficijenta difuzivnosti koje su date u tabeli 3.1.



Slika 3.8. Zavisnost $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ -vs- $\ln(T - T_{\max})$ svih uzoraka barijum titanata

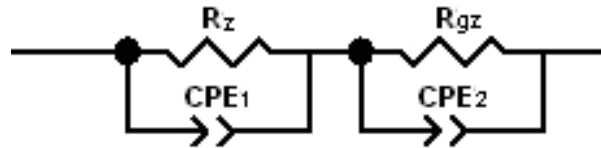
Na ovaj način se može potvrditi uticaj dopanata na povećanje difuzivnosti faznog prelaza barijum titanata [91]. Sa povećanjem koncentracije dopanata bilo lantana ili antimona γ raste, što sugeriše postojanje polarnih nanodomena duž širokog opsega temperatura koji su odgovorni za narušavanje urednosti rešetke i vode pojavi difuznog faznog prelaza. Veoma važna karakteristika na osnovu koje se može napraviti razlika između relaksorskih materijala i materijala sa difuznim faznim prelazom je ta, da se Kiri temperatura relaksora menja sa frekvencom [89] (dijagram 2.32. u eksperimentalnom delu) dok kod materijala dobijenih u ovoj tezi to nije slučaj. U celom opsegu frekvenci Kiri temperatura ima istu vrednost. S toga, dobijene materijale ne možemo klasifikovati kao relaksorske materijale iako je stepen difuzivnosti veoma visok, već su to feroelektrični materijali sa izraženim difuznim faznim prelazom [92].

3.1.2.3. Uticaj dopanata na otpornost uzoraka keramike barijum titanata

Podaci prikazani Nikvistovim (Niquist) dijagramima u eksperimentalnom delu rada fitovani su korišćenjem ekvivalentnih električnih kola kojim je bilo najlakše izvršiti interpretaciju rezultata i pokazati uticaj pojedinih delova mikrostrukture na ukupni impedansni odziv materijala.

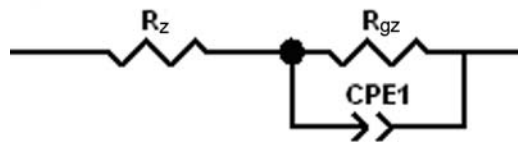
Prema dobijenim rezultatima u ovoj tezi, ali i prema literaturnim podacima [93], karakterizacija čistog barijum titanata impedans spektroskopijom predstavlja veliki problem i to zbog toga što je njegova otpornost toliko velika da se ne može meriti većinom uređaja koja se koriste za merenje impedanse. Takođe je utvrđeno da se jedino merenjima na temperaturama daleko iznad Kiri temperature mogu dobiti podaci za dublju analizu impedansnih spektara čistog

barijum titanata što je prevazilazilo okvire naših merenja [94]. Jedino je impedansni spektar dobijen na temperaturi 167 °C mogao biti fitovan i odabrano ekvivalentno kolo je prikazano na slici 3.9.



Slika 3.9. Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka dobijenih za čist barijum titanat [94]

Dopirani barijum titanat je poluprovodnik i veoma lako može biti karakterisan impedans spektroskopijom. PTCR efekat u polikristalnom barijum titanatu povezan je sa karakterističnim porastom električne otpornosti u oblasti prelaska materijala iz tetragonalne u kubnu strukturu u okolini Kiri tačke (T_c) i prema Hejvangu (Heywang) predstavlja efekat granice zrna. Literaturni podaci ukazuju na to da se u ispitivanom frekventnom opsegu može očekivati samo impedansni odziv granice zrna tako da je model (slika 3.10.) koji je predložio Heywang korišćen za fitovanje impedans spektara dopiranog barijum titanata [95].



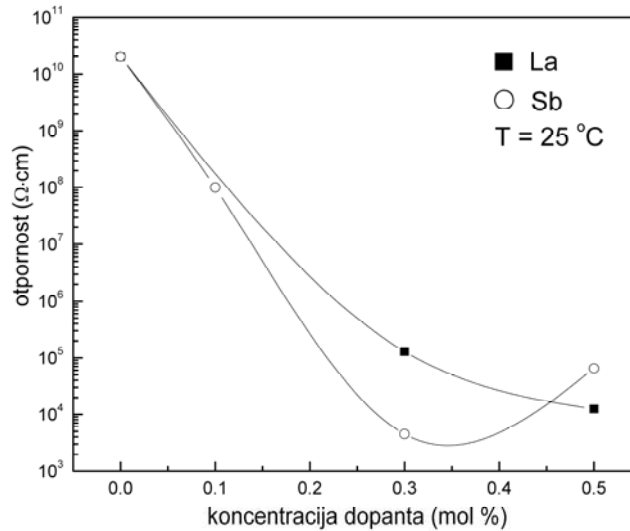
Slika 3.10. Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka dobijenih za dopiran barijum titanat

Odabirom ekvivalentnog kola i fitovanjem eksperimentalno dobijenih impedans spektara mogu se dobiti vrednosti otpornosti zrna R_z i otpornosti granice zrna R_{gz} . Na osnovu dobijenih Niquistovih dijagrama, zbog pojave samo jednog karakterističnog polukruga ili njegovog dela, pretpostavljeno je da granica zrna ima mnogo veći udeo u ukupnoj impedansi uzorka od zrna pa je njoj i pripisan taj odziv.

Korišćenjem podataka dobijenih fitovanjem Niquistovih dijagrama (slike 2.18., 2.25, 2.26., 2.33., 2.34., 2.35.) dobijene su vrednosti specifične otpornosti uzoraka na sobnoj temperaturi i može se uočiti da otpornost zavisi od koncentracije dodatog dopanta (slika 3.11.).

Uzorci čistog BT i BTS1 imaju jako visoke vrednosti otpornosti na sobnoj temperaturi $> 10^8$ što ukazuje na to da ovi materijali poseduju svojstva izolatora. Sa druge strane,

povećanjem koncentracije dopanta u slučaju uzoraka dopiranih lantanom otpornost opada za ceo opseg ispitivanih koncentracija. U slučaju antimona, otpornost opada i dostiže minimum na oko 0,35 mol% Sb a zatim raste (dijagram 3.11.).



Slika 3.11. Zavisnost otpornosti sinterovanih uzoraka barijum titanata od koncentracije dopanata na sobnoj temperaturi

Pretpostavlja se da kada se barijum titanatu doda mala koncentracija donorskih dopanta koji zamenjuju barijum u rešetki, glavni mehanizam kompenzacije je elektronska kompenzacija i tada provodnost materijala najviše zavisi od koncentracije slobodnih elektrona i njihove pokretljivosti. Tako, povećanjem koncentracije dopanta, provodnost raste ali samo do određene granice kada može doći do promene kompenzacionog mehanizma sa elektronskog na jonski gde dolazi do formiranja katjonskih vakancija barijuma ili titana. Pretpostavlja se da tada koncentracija slobodnih elektrona opada i to utiče na porast otpornosti uzoraka. Na osnovu dijagrama 3.11. ne može se utvrditi koncentracija lantana na kojoj dolazi do porasta otpornosti dok drugi autori smatraju da se povećanjem koncentracije lantana iznad 0,5 mol% utiče na dalje povećanje otpornosti uzoraka [96]. U slučaju antimona može se uočiti da je minimum otpornosti postignut na oko 0,35 mol% dodatog antimona, što verovatno predstavlja koncentraciju na kojoj dolazi do promene kompenzacionog mehanizma. Kompenzacioni mehanizmi koji se mogu javiti prilikom zamene jona barijuma jonima lantana i antimona dati su u tabeli 3.2.

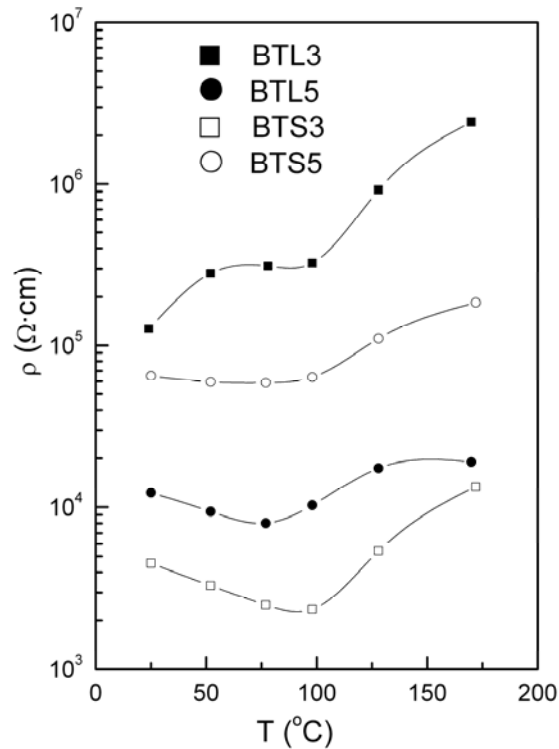
Fitovanjem impedans odziva korišćenjem odabranog ekvivalentnog kola (slika 3.10.) dobijene su vrednosti specifičnih otpornosti uzoraka na različitim temperaturama u celom opsegu frekvencija. Na slici 3.12. date su temperaturne zavisnosti specifične otpornosti uzoraka

dopiranih većim koncentracijama dopanata i može se uočiti pojava PTCR efekta kod svih uzoraka barijum titanata.

Tabela 3.2. Kompenzacioni mehanizmi zamene jona barijuma jonima dopanata

DONOR	MEHANIZAM	JEDNAČINA
LANTAN [97-99]	elektronska kompenzacija	$Ba^{2+} \Rightarrow La^{3+} + e^{-}$ (3.3.)
		$O^{2-} \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^{-}$ (3.4.)
	jonska kompenzacija	$Ba^{2+} + \frac{1}{4} Ti^{4+} \Rightarrow La^{3+} + \frac{1}{4} V(Ti)$ (3.5.)
ANTIMON [75-76]	elektronska kompenzacija	$Ba^{2+} \Rightarrow Sb^{3+} + e^{-}$ (3.6.)
		$Ti^{4+} \Rightarrow Sb^{5+} + e^{-}$ (3.7.)
	jonska kompenzacija	$3Ba^{2+} \Rightarrow 2Sb^{3+}_{(Ba)} + V(Ba)$ (3.8.)
		$2Ti^{4+} + Ba^{2+} \Rightarrow 2Sb^{5+}_{(Ti)} + V(Ba)$ (3.9.)
		$\frac{1}{4} Ti^{4+} + Ba^{2+} \Rightarrow Sb^{3+}_{(Ba)} + \frac{1}{4} V(Ti)$ (3.10.)
$5Ti^{4+} \Rightarrow 4Sb^{5+}_{(Ti)} + V(Ti)$ (3.11.)		

PTCR efekat koji se javlja u poluprovodnoj keramici barijum titanata je svojstvo materijala koji predstavlja fenomen granice zrna koja se ponaša kao potencijalna barijera. Otpornost datog materijala uslovljena je transportnim procesima koji se dešavaju u zrnju i na granici zrna. Na kretanje naelektrisanja u keramičkim poluprovodnicima mogu uticati svojstva mikrostrukture kao što su: veličine zrna i njihova raspodela u uzorku keramike, taloženje sekundarne faze, priroda i mesto izdvojenih nečistoća, neuređenost kristalne rešetke, defekti, vazdušni procepi, pojava sopstvenih nosioca naelektrisanja nastalih usled termički generisanih defekata, itd. [65,95,97-100]. Dodavanje različite koncentracije lantana i antimona kao što je već uočeno, utiče na promenu mikrostrukture barijum titanata a samim tim i na električne karakteristike materijala.



Slika 3.12. Temperaturna zavisnost specifične otpornosti dopiranih uzoraka barijum titanata

Postoji nekoliko modela u literaturi koji objašnjavaju zavisnost otpornosti od temperature u barijum titanatu dopiranom dopantima donorskog tipa [95]. Prema Hejvangovom modelu [101] formiranje potencijalne barijere je predstavljeno kao spajanje dva identična provodna zrna sa međuslojem od materijala koji predstavlja granicu zrna i sačinjena je od istog poluprovodnog materijala ali sadrži i dopante, nečistoće ili defekte. Prema ovom modelu postojanje granica zrna dovodi do bitne promene u periodičnosti strukturne rešetke, usled čega dolazi do formiranja površinskih elektronskih stanja akceptorskog ili donorskog tipa. Prema Hejvangovom modelu formiranje ovih stanja nije detaljno objašnjeno dok prema Danijelsu to je posledica različite raspodele defekata po uzorku [100]. Postojanje površinskih elektronskih stanja akceptorskog ili donorskog tipa na granicama zrna dovodi do obogaćivanja ili osiromašenja tih površina slobodnim nosiocima naelektrisanja. Tako se dopiranjem barijum titanata može uticati na oksidacione procese u graničnim oblastima zrna. Tokom ovih procesa, kiseonik adsorbovan na granici zrna preuzima elektrone iz oblasti blizu granice zrna čime se stvara tzv. “klopka za elektrone”. Formiranje klopke za elektrone dovodi do smanjenja koncentracije elektrona unutar efektivne širine b , koja se nalazi na energetsom nivou E_s ispod provodne zone. To ima za posledicu stvaranje duple Šotkijeve barijere visine Φ_0 . Potencijalna barijera na granici zrna se formira u obliku oštrog klina (slika 3.13.), pri čemu visina barijere Φ_0 zavisi od dielektrične

propustljivosti ϵ_r , koncentracije provodnih elektrona i efektivne širine barijere b . Izraz kojim se prikazuje visina potencijalne barijere je:

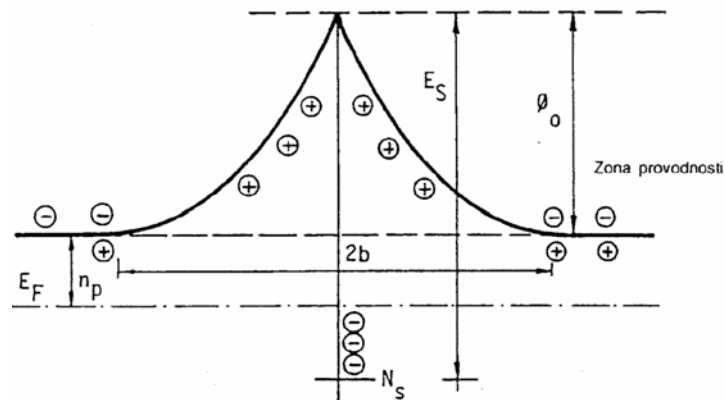
$$\Phi_0 = \frac{e^2 \cdot n \cdot b^2}{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (3.12.)$$

Visina barijere opada sa porastom provodnosti zrna, što znači da ako je provodnost zrna visoka može doći do nestanka barijere.

Specifična otpornost poluprovodnog barijum titanata zavisi od specifične otpornosti kristala, temperature i visine potencijalne barijere. Izraz kojim se opisuje specifična otpornost materijala dat je jednačinom:

$$\rho = \rho_v \cdot e^{\frac{\Phi_0}{kT}} \quad (3.13.)$$

gde su ρ_v - specifična otpornost kristala, Φ_0 - visina barijere, T - temperatura, k - Bolcmanova konstanta [59,100,102,103].



Slika 3.13. Potencijalna barijera na granici zrna poluprovodnog barijum titanata [100]

Treba napomenuti da raspodela defekata u zrnju i u blizini granice zrna nije mogla biti tačno definisana tako da je moguće postojanje gradijenta koncentracije dopanata i defekata u zrnima, ali i u blizini granice zrna, što može da ukazuje na postojanje oblasti sa različitim električnim svojstvima [100-103].

U slučaju barijum titanata dopiranog lantanom dolazi do zamene jona barijuma jonom lantana. Ako se pretpostavi da je kompenzacioni mehanizam elektronska kompenzacija (jednačina 3.3.) lantan se tada ponaša kao donor elektrona i tako se povećava koncentracija slobodnih elektrona koji se kreću iz unutrašnjosti provodnih zrna ka granici zrna. Sa dijagrama 3.12. se može videti da uzorak BTL3 ima veću otpornost od uzorka BTL5. Na osnovu rezultata dielektričnih merenja uzorak BTL3 ima znatno manju vrednost dielektrične permitivnosti od

uzoka BTL5 što na osnovu jednačine 3.12. ukazuje da je visina potencijalne barijere uzorka BTL3 viša i utiče na povećanje otpornosti uzorka prema jednačini 3.13. Cho i koautori [102] su pružavali uticaj veličine zrna na visinu potencijalne barijere i zaključili da visina barijere raste sa povećanjem veličine zrna. Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima dobijenim za uzorke dopirane lantanom gde uzorci BTL5 imaju mnogo manju veličinu zrna a takođe i manju otpornost, tj. nižu potencijalnu barijeru. Takođe se pretpostavlja da će se daljim dodatkom lantana uticati na porast otpornosti uzorka jer je prema rezultatima drugih autora za koncentracije lantana iznad 0,6 mol% uočeno formiranje titanovih vakancija prema jednačini 3.5. što bi uticalo na smanjenje broja slobodnih elektrona a samim tim i na smanjenje provodnosti uzorka [104-105]. Prema literaturnim podacima, u uzorcima dopiranim lantanom detektovano je postojanje i kiseonikovih vakancija za koje se smatra da nastaju oslobađanjem kiseonika u toku procesa sinterovanja (jednačina 3.4.) [97-99]. Kiseonikove vakancije nastale na ovaj način mogu „uhvatiti u klopku“ slobodne elektrone smeštene na granici zrna i na taj način uticati na povećanje potencijalne barijere i samim tim na povećanje otpornosti uzorka. Količina izgubljenog kiseonika je jako mala i nije moguće kontrolisati je. Uočeno je da ona ima značajan uticaj na boju i električna svojstva barijum titanata dopiranog lantanom. Elektronski defekti koji se javljaju, bilo zbog gubitka kiseonika, ili donorskim dopiranjem, vode parcijalnoj redukciji Ti^{4+} u Ti^{3+} , što može izazvati promenu svojstava iz izolatorskih u poluprovodnička. Proučavanjem velikog broja literaturnih podataka [86,97-99] vezanih za mehanizme dopiranja lantanom zaključeno je da je postojanje elektronskog mehanizma manje verovatno u slučaju dopiranja većim koncentracijama, i da je mehanizam titanovih vakancija taj koji se javlja u većem broju slučajeva.

Kod uzorka barijum titanata dopiranih antimonom takođe dolazi do zamene jona barijuma jonima antimona [75,76,83,106]. Dodatkom male koncentracije antimona kompenzacioni mehanizam je elektronska kompenzacija (jednačina 3.6.). Stabilizacija Sb^{5+} ($d=0,62\text{\AA}$) je takođe moguća prema jednačini 3.7., i ona može da učestvuje u porastu provodnosti materijala. Sb^{3+} i/ili Sb^{5+} se prilikom zamene jonima Ba^{2+} ponašaju kao donor dopanti. Na osnovu jednačine 3.12. i vrednosti za dielektričnu permitivnost visina potencijalne barijere uzorka BTS3 je manja od BTS5 što uslovljava i manju otpornost uzorka BTS3. Sa dijagrama 3.9. se uočava da koncentracija 0,35 mol% antimona predstavlja koncentraciju ovog dopanta do koje otpornost uzorka opada, tj. na kojoj je provodnost najveća. Dalji porast otpornosti uzorka sa povećanjem koncentracije antimona može biti povezan sa promenom kompenzacionog mehanizma u jonski, tj. sa formiranjem barijumovih ili titanovih vakancija prema jednačinama 3.8-3.11. Na ovaj način se smanjuje broj slobodnih elektrona a formirane vakancije mogu napraviti klopku za elektrone u

oblasti granice zrna i tako povećati otpornost uzorka. Prema literaturnim podacima [76], utvrđeno je da se do 0,3 mol% antimon potpuno ugrađuje u rešetku barijum titanata tako da veća otpornost uzorka BTS5 može biti povezana i sa mogućim nagomilavanjem antimona na granici zrna što izaziva porast potencijalne barijere a samim tim i otpornosti uzorka. Prema našim rezultatima ta koncentracija je približno 0,35 mol% antimona.

Postoje različita mišljenja o kompenzacionim mehanizmima koji se javljaju u barijum titanatu dopiranom antimonom. Neki autori smatraju da je mehanizam prilikom koga se formiraju titanove vakacije najverovatniji prilikom dopiranja svim koncentracijama antimona dok drugi misle da se on javlja samo pri dopiranju većim koncentracijama antimona [75,76,106].

Brzozowski i koautori [75] su na osnovu eksperimentalnog istraživanja uočili da EPR signal koji odgovara titanovim vakancijama raste sa porastom koncentracije antimona. Manje uočljivo povećanje koncentracije barijumovih vakancija je uočeno nakon dopiranja sa Sb_2O_3 pre svega zbog dvojnog ponašanja jona Sb^{3+} gde kiseonikove vakacije kompenzuju akceptorsko ponašanje jona Sb^{3+} .

Sa dijagrama 3.12. može se uočiti jako slab PTCR skok reda < 1 . Na osnovu literaturnih podataka [107-108] ovako slab PTCR skok je uočen u materijalima sa jakim vezom između atoma u rešetki i dobroj povezanosti između domena duž velikog broja granica zrna ($>70\%$) kao i kod veoma gustih uzoraka ($>97\%$). Hamamoto i koautori [109] su proučavali uticaj primenjenog napona na PTCR skok i uočili da se na nižim naponima javlja veći skok otpornosti u okolini Kiri temperature. Opseg napona koji su oni pratili bio je od 0,05-1,5 V i za 0,05 V dobili su PTCR skok 3 reda veličine. S obzirom da su uzorci barijum titanata u ovoj tezi mereni na naponu od 4 V a prema ovim literaturnim podacima ovakvo PTCR ponašanje je moglo biti i očekivano. Kuwabara i koautori [108] su uočili veoma izražen PTCR skok u uzorcima sa jako malim vrednostima gustina (75-80 %) i uočili opadanje skoka sa porastom gustine uzoraka. Oni su zaključili da se kontakti zrno-zrno povećavaju sa porastom gustine što uzrokuje dobro provođenje, odnosno slab PTCR efekat. Uzorak BTL3 ima najmanju gustinu a može se primetiti i najveći PTCR skok, što je u skladu sa istraživanjima ovih autora.

3.1.3. Uticaj dopanata sa svojstva debelih filmova barijum titanata

Poznato je da električna svojstva kao što su dielektrična konstanta i dielektrični gubici određuju potencijalnu primenu debelih filmova. S toga, je veoma bitno kontrolisati sve procesne korake u toku pripreme debelih filmova zbog toga što postoji veliki broj faktora koji mogu uticati na krajnja električna svojstva dobijenih filmova. Neki od bitnih faktora su: izbor supstrata i elektrodnog materijala, svojstva jedinjenja koja ulaze u sastav paste, viskoznost paste, proces nanošenja filma i uslovi u toku sinterovanja, što predstavlja odnos vreme-temperatura-atmosfera.

U ovoj disertaciji debeli filmovi su nanošeni na substrate od alumine koji se i najčešće koriste kao substrati zbog hemijske stabilnosti, mehaničke čvrstoće, dobre otpornosti na termalni šok a takođe i hemijske kompatibilnosti sa filmom.

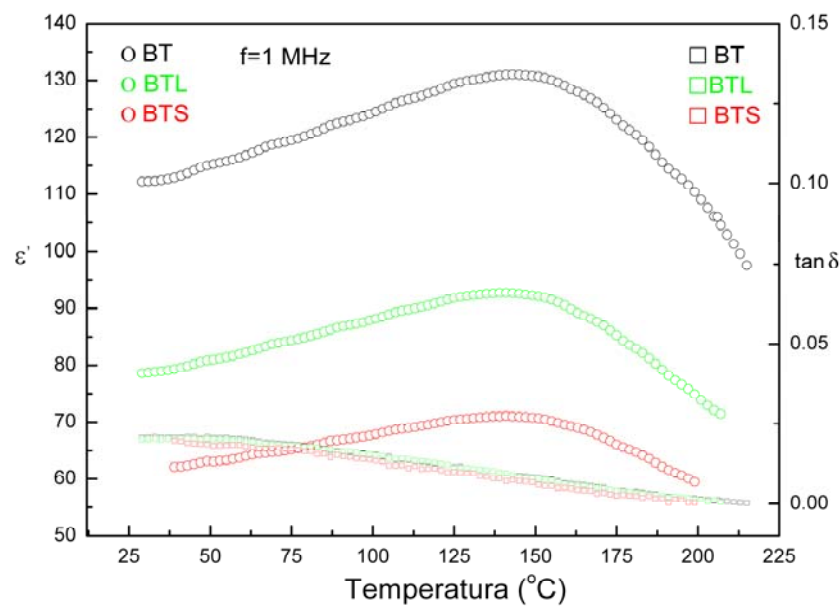
Srebrne elektrode se veoma često koriste kao elektrodni materijal prilikom pripreme debelih filmova. S obzirom da srebro ima tendenciju da migrira u prisustvu vlage i električnog polja, dodato je 30 % paladijuma (Pd) da bi se redukovala migracija elektrodnog materijala u film. Platina se takođe može legirati srebrom i koristiti kao elektrodni materijal i na taj način rešiti problem migracije ali izbor Ag/Pd a ne Ag/Pt elektroda napravljen je zbog ekonomičnosti [62].

Na osnovu analize rendgenskom difrakcijom utvrđeno je formiranje tetragonalne faze u svim uzorcima čistog i dopiranog barijum titanata, ali utvrđena je i mala količina sekundarne faze za koju se pretpostavlja da potiče od organske komponente paste. SEM analizom je uočena visoka poroznost i nehomogenost filmova.

Generalno, paste poseduju pseudoplastična svojstva i viskoznost zavisi od primenjenog napona smicanja. Ovo je osnovno svojstvo paste zbog toga što ona mora da poseduje minimum viskoznosti da se omogući prolazak kroz sito ali sa druge strane mora da postane viskoznija nakon nanošenja na supstrat da bi omogućila dobar oblik filma i da ne bi došlo do curenja sa supstrata. Sa ciljem, da se dobije što ravnija površina filma, viskoznost paste mora biti optimizovana, ali u ovom slučaju bitan faktor predstavlja i širina otvora na situ, jer se na taj način definiše i količina paste koja se nanosi na supstrat [5].

Dielektrična svojstva debelih filmova čistog i dopiranog barijum titanata prikazana su na slici 3.14. Može se uočiti karakterističan pik strukturne transformacije iz kubne paraelektrične u tetragonalnu feroelektričnu fazu koja se javlja na Kiri temperaturi. Kao što je već pokazano, fazni prelaz na Kiri temperaturi polikristalnog nedopiranog barijum titanata predstavlja oštar pik a sa dodatkom dopanata on se širi. Fazni prelazi uzoraka debelih filmova su veoma široki i za

čist i za dopiran barijum titanat, a takav oblik krivih zavisnosti dielektrične konstante od temperature uočen je takođe od strane drugih autora [5,110-112]. Može se pretpostaviti da veoma male veličine zrna debelog filma utiču na širenje pikova, kao što je to bio slučaj kod polikristalnih uzoraka. Kiri temperatura na 136 °C je uočena kod svih uzoraka debelog filma barijum titanata i ne vidi se uticaj dopanata na pomeranje Kiri temperature kao što je to bio slučaj kod polikristalnih uzoraka. Vrednosti dielektričnih konstanti debelih filmova su mnogo niže od onih koje su dobijene za keramiku sa istim koncentracijama dopanata. Sa dijagrama 3.14. se vidi da dopanti utiču na snižavanje dielektrične konstante filmova što je u suprotnosti sa dobijenim rezultatima za keramiku istih materijala [111-112].



Slika 3.14. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i gubitaka uzoraka debelih filmova barijum titanata

Mogući razlozi niske vrednosti dielektrične konstante mogu biti difuzija elektrodnog materijala kroz pore i stvaranje provodnog filma kao i mala veličina zrna. Slično ponašanje je uočeno od strane drugih autora kod tankih filmova i keramike barijum titanata [112,114-115]. Pretpostavka je da se ovaj problem može rešiti ukoliko se nanošenje elektrodnog materijala na celu površinu filma zameni sa više manjih kružnih elektroda [114]. Povišavanjem temperature sinterovanja za 50-100 °C može se uticati na rast zrna a samim tim i na smanjenje poroznosti i povećanje dielektrične konstante. Dielektrični gubici pokazuju niske vrednosti, od 0,02 na sobnoj do 0,009 na Kiri temperaturi na 1 MHz. Različiti autori su zaključili da dielektrični gubici zavise i od broja slojeva, što je sloj tanji to su gubici veći. U tim istraživanjima [111,114]

dielektrični gubici konstantno opadaju u celom opsegu temperature što je u saglasnosti sa našim rezultatima.

Razlog ovako slabih dielektričnih svojstava filmova barijum titanata u ovoj tezi kao i u literaturnim podacima može biti i taj što filmovi nisu sinterovani do velike gustine i što je poroznost veoma visoka. Može se pretpostaviti da smanjenje veličina zrna i koncentracija defekata ima mnogo veći uticaj na dielektrična svojstva nego difuzija elektrodnog materijala u dielektrični sloj [115-116].

4. ZAKLJUČAK

Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom tezom usmerena su na detaljno proučavanje uticaja lantana (La^{3+}) i antimona (Sb^{3+}) kao donorskih dopanata na strukturu i svojstva prahova, keramike i debelih filmova barijum titanata, BaTiO_3 .

Koristeći hemijsku metodu sinteze zasnovanu na Pečini postupku dobijeni su prahovi čistog i barijum titanata dopiranog različitim koncentracijama lantana i antimona. Struktura i fazni sastav prahova praćen je korišćenjem metode rendgenske difrakcije i programa za obradu podataka dobijenih na ovaj način. Zaključeno je da je u svim prahovima formirana kubna kristalna struktura a izračunati parametri rešetke dopiranih uzoraka ukazuju na njihovu nelinearnu promenu sa povećanjem koncentracije dopanta. Takođe je uočen uticaj koncentracije dopanata na smanjenje kristalita. Merenjem raspodela veličina čestica laserskim difraktometrom i specifičnih površina prahova BET metodom analiziran je uticaj dopanata na smanjenje veličine čestica i povećanje aglomeracije prahova. Morfologija i mikrostruktura prahova praćena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom dok su gustine prahova merene piknometrom. Svi prahovi su se sastojali od sfernih čestica i velikog broja aglomerata dok su gustine svih prahova imale približne vrednosti. Proučavan je uticaj vrste i koncentracije dopanata na strukturu i svojstva dobijenih prahova.

Hladnim oblikovanjem dobijenih prahova jednoosnim presovanjem i daljim sinterovanjem na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2, 4 i 8 h dobijeni su keramički materijali na bazi barijum titanata. Određivanjem gustine i praćenjem mikrostrukture skenirajućom elektronskom mikroskopijom uočen je uticaj dužine sinterovanja na gustinu i razvoj mikrostrukture keramičkih uzoraka, i u skladu sa dobijenim rezultatima za dalju analizu su korišćeni uzorci sinterovani 8h. Praćen je uticaj vrste i koncentracije dopanata na gustinu i raspodelu veličine zrna u keramičkim uzorcima. Došlo se do zaključka da oba dopanta utiču na smanjenje veličine zrna ali da lantan smanjuje, a antimon povećava gustinu uzoraka barijum titanata.

Uočena je promena boje uzoraka sa povećanjem koncentracije dopanata od žute, preko svetlo plave, do tamno plave boje. Ova pojava je pripisana pojavi n-tipa poluprovodnosti u uzorcima dopiranim većim koncentracijama dopanta. Korišćenjem metode rendgenske difrakcije uočeno je formiranje tetragonalne kristalne strukture a uočen je i uticaj koncentracije dopanata na snižavanje simetrije i prelaska strukture iz tetragonalne u pseudokubnu.

Ispitivana su dielektrična svojstva dobijenih materijala, tj., praćena je zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od frekvencije i temperature. Uočeno je da

frekvencija ima sve veći uticaj na dielektrična svojstva što je koncentracija dopanta veća. Praćen je uticaj koncentracije i vrste dopanata na vrednost dielektrične konstante i uočeno je da uzorci dopirani antimonom imaju znatno veće vrednosti dielektrične konstante od onih dopiranih lantanom. Pretpostavljajući kritične koncentracije dopanata koje se potpuno ugrađuju u rešetku barijum titanata objašnjene su promene vrednosti dielektričnih konstanti uzoraka dopiranih lantanom i antimonom, a proučavan je i uticaj veličine zrna na dielektrična svojstva dobijenih materijala.

Praćen je uticaj vrste i koncentracije dopanata na pomeranje faznih prelaza i pojavu širenja pikova tj. stvaranja difuznog faznog prelaza. Korišćenjem modifikovanog Kiri Vajs zakona izračunat je stepen difuzivnosti u svim uzorcima i uočeno je da on raste sa povećanjem koncentracije dopanta.

Koristeći odgovarajuće jednačine dobijeni su impedans odzivi materijala koji su fitovani odabranim ekvivalentnim kolima. Analiza eksperimentalno dobijenih spektara impendanse urađena su pomoću softverskog paketa Zview, i dobijene su otpornosti granice zrna uzoraka na bazi barijum titanata. Praćen je uticaj vrste i koncentracije dopanata na otpornost uzoraka na sobnoj temperaturi, na osnovu čega su pretpostavljene kritične koncentracije dopanata na kojima dolazi do promene kompenzacionog mehanizma iz elektronskog u jonski. Zavisnost otpornosti od temperature ukazuje na slab PTCR efekat kod uzoraka dopiranih koncentracijama dopanata jednakim i većim od 0,3 mol%. Korišćenjem Hejvangovog modela o formiranju potencijalne barijere u barijum titanatu i na osnovu mogućih kompenzacionih mehanizama zamene jona barijuma jonima dopanata kao i dobijenih vrednosti dielektričnih konstanti materijala date su pretpostavke o uticaju vrste i koncentracije dodatog dopanta na otpornost uzoraka i njenu temperaturnu zavisnost.

Debeli filmovi pripremani su tehnikom sito-štampe korišćenjem prethodno dobijenih prahova. Strukturna karakterizacija debelih filmova izvedena je rendgenskom difrakcijom dok je mikrostruktura proučavana skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Uočena je nehomogena i porozna struktura u svim uzorcima debelih filmova. Proučavana su dielektrična svojstva dobijenih filmova i uočena je pojava širokog pika na Kiri temperaturi i jako niske vrednosti dielektričnih konstanti u poređenju sa keramikom istog sastava. Takođe je uočen uticaj dopanata na snižavanje vrednosti dielektrične konstante. Dielektrični gubici svih uzoraka debelih filmova imali su jako niske vrednosti. Na kraju je dato nekoliko predloga za promenu procesnih parametara koji bi mogli da utiču na poboljšanje dielektričnih svojstva debelih filmova. Pretpostavlja se da bi nanošenje elektrodnog materijala u obliku manjih kružnih elektroda sprečilo visok stepen difuzije elektrodnog materijala u film dok bi povišenje temperature

sinterovanja filmova za 50-100 °C omogućilo bolji razvoj mikrostrukture, smanjilo poroznost i samim tim uticalo na unapređenje dielektričnih svojstava filmova.

Najvažniji zaključak koji se iz ovih istraživanja može izvesti je da se dopiranjem barijum titanata određenom količinom dopanata kao što su lantan i antimon može kontrolisati razvoj mikrostrukture što može imati veliki uticaj na promenu električnih svojstava polikristalne keramike i filmova. Barijum titanat se najčešće koristi kao kondenzator. Dodatkom lantana i antimona njegova primena se može proširiti, pa se ovi materijali mogu koristiti i kao poluprovodnici, pretvarači, a zahvaljujući PTCR efektu i kao prekidači, kontrolori, senzori temperature itd. Materijal na bazi barijum titanata dopiran lantanom zbog svoje velike poroznosti bi mogao naći primenu kao senzor vlage ili gasni senzor. Zbog sve učestalije potrebe za minijaturizacijom, debeli filmovi mogu biti dobar izbor za integrisanje ovih materijala u uređaje za različitu namenu.

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

1. F. Jonaand G. Shirane, Ferroelectric crystals, Dover Publications, INC., New York, 1993
2. http://www.wikipedia.org/wiki/Perovskite_structure
3. <http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=1618>
4. A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics, John Wiley & Sons Ltd, 2003
5. S. Kasap, P. Capper, Ferroelectric Materials, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer 2006
6. A. Koelzynski, K. Tkacz-Smiech, From the Molecular Picture to the Band Structure of Cubic and Tetragonal Barium Titanate, *Ferroelectrics*, **314** (2005) 123-134
7. I.Z. Mitrović, Međuzavisnost strukture i električnih svojstava BaTiO₃ – keramike sa gledišta trijade “sinteza-struktura-svojstva”, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, 2002.
8. Francisco Moura Filho, Ferroeletricidade em Cerâmicas Policristalinas (perovskitas) ABO₃, Seminario, Araraquara, 2006, privatna prepiska
9. R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois
10. G.H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4) (1999) 797-818
11. Z. Lazarevic, B.D. Stojanovic, J.A. Varela, An Approach to Analyzing Synthesis, Structure and Properties of Bismuth Titanate Ceramics, *Sci. Sinter.*, **37** (2005) 199-216
12. Lj.M. Živkovic, B.D. Stojanovic, V.B. Pavlovic, Z.S. Nikolic, B.A. Marinkovic, T.V. Sreckovic, SEM Investigation of Domain Structure in (Ba, Ca, Pb)TiO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1085-1087
13. S.-B. Kim, Stabilization and Memory of the Domain Structure in Barium Titanate Ceramics: Microstructural Observation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] (2000) 495-498
14. G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics, *J. Appl. Phys.*, **58** [4] (1985) 1619-1625
15. M.M. Vijatović, M.R. Vasić, J.D. Bobić, Lj.M. Živković, B.D. Stojanović, Effect of powder synthesis method on BaTiO₃ ceramics, *Proc. App. Ceram.*, **2** [1] (2008) 27-31
16. L. Guo, H. Luo, J. Gao, L. Guo, J. Yang, Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 3011-3014
17. M.M. Vijatović, J.D. Bobić, B.D. Stojanović, History and Challenges of Barium Titanate: Part II, *Sci. Sinter.*, **40** (2008) 235-244

18. P.R. Arya , P. Jha, G.N. Subbanna, A.K. Ganguli, Polymeric Citrate Precursor Route to the Synthesis of Nano-sized Barium Lead Titanates, *Mater. Res. Bull.*, **38** (2003) 617-628
19. M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, F. Mathieu, B. Durand, T. Lebey, V. Bley, Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 1301-1309
20. H. Xu, L. Gao, Tetragonal Nanocrystalline Barium Titanate Powder: Preparation, Characterization, and Dielectric Properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [1] (2003) 203-205
21. V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian, Synthesis of Barium Titanate Nanopowder using Polymeric Precursor Method, *Ceram. Int.*, **32** (2006) 99-103
22. P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, Densification behavior, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO₃ prepared by thermal decomposition of (Ba,Ti)-citrate polyester resins, *Ceram. Int.*, **28** (2002) 283-292
23. B.D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, A.Z. Simoes, J.A. Varela, Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate, *Ferroelectrics*, **319** (2005) 65-73
24. V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, P. Nanni, L. Mitoseriu, A. Testino, E. Stytsenko, M. Daglish, Z. Zhao, M. Nygren, Nanostructured Barium Titanate Ceramics, *Powder. Technol.*, **148** (2004) 24-27
25. L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, D. Guyomar, Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications, *Ceram. Int.*, **33** (2007) 35-40
26. H.T. Kim, Y.H. Han, Sintering of nanocrystalline BaTiO₃, *Ceram. Int.*, **30** (2004) 1719-1723
27. M.T. Benlahrache, S.E. Barama, N. Benhamla, A. Achour, Influence of Polarization Electric Field on the Dielectric Properties of BaTiO₃-based Ceramics, *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, **9** (2006) 1115-1118
28. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, Atomistic Simulation of Dopant Incorporation in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] (2001) 376-384
29. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 1997-2007
30. B.I. Lee, M. Wang, D. Yoon, M. Hu, Aqueous processing of barium titanate powders, *J. Ceram. Process. Res.*, **4** [1] (2003) 17-24
31. H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO₃ powders, *Mater. Chem. Phys.*, **58** (1999) 121-127
32. L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloy. Compd.*, **440** (2007) 78-83

33. B.D. Stojanovic, A.Z. Simoes, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V.V. Mitic, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (2005) 1985-1989
34. M.M. Ristic, Sinisa Dj. Milosevic, Mehanička aktivacija neorganskih materijala, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, 1998.
35. Z. Lazarevic, B.D. Stojanovic, J.A. Varela, An Approach to Analyzing Synthesis, Structure and Properties of Bismuth Titanate Ceramics, *Sci. Sinter.*, **37** (2005) 199-216
36. Woo-Seok Cho, Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor, *J. Phys. Chem. Solids.*, **59** [5] (1998) 659-666
37. W. Seok Cho, E. Hamada, Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property, *J. Alloy. Compd.*, **266** (1998) 118-122
38. B. Li, X. Wang, L. Li, Synthesis and sintering behavior of BaTiO₃ prepared by different chemical methods, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2003) 292-298
39. F. Guangneng, H. Lixia, H. Xueguang, Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles *via* a one-step sol-precipitation route, *J. Cryst. Growth.*, **279** (2005) 489-493
40. E. Ciftci, M.N. Rahaman, M. Shumsky, Hydrothermal precipitation and characterization of nanocrystalline BaTiO₃ particles, *J. Mater. Sci.*, **36** (2001) 4875-4882
41. W. Sun, J. Li, Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 1599-1602
42. S.-Fang Liu, I. Robin Abothu, S. Komarneni, Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders, *Mater. Lett.*, **38** (1999) 344-350
43. A.V. Prasadarao, M. Suresh, Sridhar Komarneni, pH dependent coprecipitated oxalate precursors – a thermal study of barium titanate, *Mater. Lett.*, **39** (1999) 359-363
44. B.D. Stojanovic, Report CNPQ, Araraquara, 2000, privatna prepiska
45. M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] (1996) 2847-2856
46. P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 529-539
47. M.P. Pechini, N. Adams, United States Patent No 3, 330, 697, 1967
48. M. Kakihana, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, Spectroscopic characterization of precursors used in the Pechini-type polymerizable complex Processing of barium titanate, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 438-450

49. Y.F. Deng, Z.H. Zhou, H.L. Wan, pH-dependent isolations and spectroscopic, structural and thermal studies of titanium citrate complexes, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 6266-6273
50. L. Ramajo, R. Parra, M. Roboredo, M. Zaghete, M. castro, Heating rate and temperature effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of (BaTi) organic precursors during the Pechini process, *Mat. Chem. Phys.*, **107** (2008) 110-114
51. T.T. Fang, J.D. Tsay, Effect of pH on the Chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) [11] 2475-78
52. J.D. Tsay, T.T. Fang, Effect of molar ration of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of barium titanium citrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] (1999) 1409-1415
53. D. Hennings, W. Mayr, Thermal decomposition of (Ba, Ti) citrates into barium titanate, *J. Solid State Chem.*, **26** (1978) 329-338
54. S. Kumar, G.L. Messing, Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271** (1992) 95-100
55. V.V. Srdić, Procesiranje novih keramičkih materijala, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 2004
56. C. Barry, M. Grant Norton, *Ceramics Materials, Science and Engineering*, Springer, New York, 2007
57. M.M. Ristić, *Osnovi nauke o materijalima*, Naučna knjiga, Beograd, 1977
58. Z. Qinghong, Sintering behavior and properties study of stoichiometric blending BaTiO₃, doktorska teza, University of Cincinnati, 1993
59. V.V. Pavlović, Uticaj tribofizičke aktivacije na strukturu i svojstva sinterovanog BaTiO₃, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, 2003
60. F.M. Aschby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metall.*, **22** (1974) 275-289
61. D. Vasiljević-Radović, Istraživanja sinteze i karakterizacija polikristalnog i debeloslojnog nikel-ferita, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, 1995
62. R.W. Vest, Material Science of Thick Film Technology, *Ceram. Bull.*, **65** [4] (1986) 631-635
63. M. Luković, Planarne debeloslojne integrisane LCV ćelije, doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000
64. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment and application*, A. John Wiley & Sons, Inc., Publication 2005
65. Zorica V. Marinković Stanojević, Uticaj mehaničke aktivacije polaznih oksida na strukturu i svojstva spinela ZnCr₂O₄, doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, 2007

66. S. Marković, M. Miljković, Č. Jovalekić, S. Mentus, D. Uskoković, Densification, microstructure, and electrical properties of BaTiO₃ ceramics prepared from ultrasonically deagglomerated BT powders, *Mater. Manufact. Proc.*, **24** (2009) 1114-1123
67. S. Marković, M. Mitrić, G. Starčević, D. Uskoković, Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder, *Ultrasonic Sonochem.*, **15** (2008) 16-20
68. V.V. Dabhade, T.R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan, Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling, *Powder Tech.*, **171** (2007) 177-183
69. Z. Xinle, M. Zhimei, X. Zoujiang, C. Guang, Preparation and characterization on nano-sized barium titanate powder doped with lanthanum by sol-gel process, *J. Rare Earths*, **24** (2006) 82-85
70. W. Luan, L. Gao, J. Guo, Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ ceramics, *Ceram. Int.*, **25** (1999) 727-729
71. B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, C.R. Foschini, F.O.S. Vieira, J.A. Varela, Structure and properties of donor doped barium titanate prepared by citrate process, *Ferroelectrics*, **270** (2002) 15-20
72. M.E.V. Costa, P.Q. Mantas, Dielectric properties of porous Ba_{0.997}La_{0.003}Ti_{1.0045}O₃ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 1077-1080
73. M.S. Castro, W. Salgueiro, A. Somoza, Electron paramagnetic resonance and positron annihilation study of the compensation mechanisms in donor-doped BaTiO₃ ceramics, *J. Phys. Chem. Solid.*, **68** (2007) 1315-1323
74. T.C. Huang, M.T. Wang, H.S. Sheu, W.F. Hsieh, Size-dependant lattice dynamics of barium titanate nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter.*, **19** (2007) 476212 (12 pp)
75. E. Brzozowski, M.S. Castro, Influence of Nb⁵⁺ and Sb³⁺ dopants on the defect profile, PTCR effect and GBBL characteristics of BaTiO₃ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 2499-2507
76. E. Brzozowski, A.C. Caballero, M. Villegas, M.S. Castro, J.F. Fernandez, Effect of doping method on microstructural and defect profile of Sb-BaTiO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 2327-2336
77. 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
78. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Nanotechnology*, **15** (2004) 1113-1117

79. O. Parkash, D. Kumar, R.K. Dwivedi, K.K. Srivastava, P. Singh, S. Singh, Effect of simultaneous substitution of La and Mn on dielectric behavior of barium titanate ceramics, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 5490-5496
80. S. Chatterjee, B.D. Stojanovic, H.S. Maiti, Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate, *Mat. Chem. Phys.*, **78** (2003) 702-710
81. S.M. Bobade, D.D. Gulwade, A.R. Kulkarni, P. Gopalan, Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO₃ (I): La- and Al-doped solid solution, *J. App. Phys.*, **97** (2005) 074105
82. M. Kuwabara, H. Matsuda, N. Kurata, E. Matsuyama, Shift of the curie point of barium titanate ceramics with sintering temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2590-96
83. S. Tangjuanak, T. Tunkasiri, Characterization and properties of Sb-doped BaTiO₃ powders, *App. Phys. Lett.*, **90** (2007) 072908
84. P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Effect of lanthanum substitution on the Raman spectra of barium titanate thin films, *J. Raman. Spec.*, **38** (2007) 142-146
85. S. Devi, A.K. Jha, Structural, dielectric and ferroelectric properties of tungsten substituted barium titanate ceramics, *Asian J. Chem.*, **21** [10] (2009) S117-124
86. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics, *J. App. Phys.*, **86** (1999) 6355-6366
87. S. Anwar, P.R. Sagdeo, N.P. Lalla, Ferroelectric relaxor behavior in hafnium doped barium titanate ceramics, *Solid State Comm.*, **138** (2006) [7] 331-336
88. K. Uchino, S. Namura, Critical Exponents of the dielectric constants in diffues-phase transitions crystals, *Ferroelectric Lett.*, **44** (1982) 55-61
89. I. Rivera, A. Kumar, N. Ortega, R.S. Katiyar, S. Lushnikov, Devide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, *Solid State Comm.*, **149** (2009) 172-146
90. V.V. Mitic, Z.S. Nikolic, V.B. Pavlovic, V. Paunovic, M. Miljkovic, B. Jordovic, Lj. Zivkovic, Influence of rare – earth dopants on barium titanate ceramics microstructure and corresponding electrical properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [1] (2010) 132-137
91. D. Gulwade, P. Gopalan, Diffuse phase transition in La and Ga doped barium titanate, *Solid State Comm.*, **146** (2008) 340-344
92. J. Ravez, A. Simon, Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxor ferroelectrics, *J. Solid State Chem.*, **162** (2001) 260-265
93. A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, Characterization of electrical Materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy, *J Electroceram.*, 1:1 (1997) 65-71
94. N. Hirose, A.R. West, Impedance spectroscopy of undoped BaTiO₃ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6] (1996) 1633-41

95. B. Huybrechth, K. Ishizaki, M. Takata, The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate – Review, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 2463-2474
96. S. Urek, M. Drogenik, D. Makovec, Sintering and properties of highly donor doped barium titanate ceramics, *J. Mat. Sci.*, **35** (2000) 895-901
97. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [3] (2001) 531-538
98. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-doped BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] (2001) 474-476
99. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 1205-1210
100. V. Pavlović, Međuzavisnost strukturnih nivoa i električnih svojstava polikristalnog BaTiO₃, privatna prepiska
101. W. Heywang, Semiconducting Barium Titanate, *J. Mat. Sci.*, **6** (1971) 1214-1226
102. K.H. Cho, H.Y. Lee, Electrical resistivity of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Korean Phys. Soc.*, **27** (1994) 59-64
103. S.M. Gheno, H.L. Hasegawa, P.I. Paulin Filho, Direct observation of potential barrier behavior in yttrium-barium titanate observed by electrostatic force microscopy, *Scripta Mat.*, **56** (2007) 545-548
104. D. Markovec, N. Ule, M. Drogenik, Positive Temperature coefficient of resistivity effect in highly donor-doped barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] (2001) 1273-80
105. P. Yongping, Y. Wenhui, C. Shoutian, Influence of Rare Earths on Electric Properties and Microstructure of Barium Titanate Ceramics, *J. Rare. Earths.*, **25** (2007) 154-157
106. Y. Sasaki, I. Fujii, T. Matsui, K. Morii, Influence of antimony doping on electrical properties of barium titanate (BaTiO₃) thin films, *Mat. Lett.*, **26** (1996) 265-271
107. R.D. Roseman, N. Mukherjee, PTCR effect in BaTiO₃: Structural aspects and grain boundary potentials, *J. Electroceram.*, **10** (2003) 117-135
108. N. Mukherjee, R.D. Roseman, Q. Zhang, Sintering behavior and PTCR properties of stoichiometric blend BaTiO₃, *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 631-638
109. K. Hamamoto, M. Kuwabara, Effect of electric-field-induced polarization on positive temperature coefficient of resistivity characteristics of semiconducting barium titanate ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1163-1165
110. A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England 2003

-
111. L. Zhang, J.Zhai, X. Yao, Dielectric properties of electrophoretically deposited and isothermally pressed BaTiO₃ thick films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [6] (2008) 2075-2077
 112. H.B. Sarma, A. Mansingh, Sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films, *J. Mat. Sci.* **33** (1998) 4455-4459
 113. M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Hurnagea, D. Piazza, C. Galassi, High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 064114
 114. B.D. Stojanović, C.R. Fochini, V.Z. Pejović, V.B. Pavlović, J.A. Varela, Electrical properties of screen printed BaTiO₃ thick films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1467-1471
 115. B.D. Stojanović, C.R. Fochini, V.B. Pavlović, V.M. Pavlović, V. Pejović, J.A. Varela, Barium titanate screen printed thick films, *Ceram. Int.*, **28** (2002) 293-298
 116. E.J.H. Lee, F.M. Photes, E.R. Leite, E. Longo, Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films produced by the polymeric precursors method, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** (2000) 1457-1459

BIOGRAFIJA

MIRJANA VIJATOVIĆ PETROVIĆ rođena je 15.07.1981. godine u Zemunu. Završila je IX beogradsku gimnaziju u Beogradu 2000. godine. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu 2006. godine na odseku za Neorgansku-hemijsku tehnologiju sa prosečnom ocenom 9.00. Iste godine upisala je doktorske studije na Odseku za nauku o materijalima na Univerzitetu u Beogradu i počela da radi u Centru za multidisciplinarnu studije, sadašnjem Institutu za multidisciplinarna istraživanja, kao istraživač-stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Krajem 2006. godine počinje da radi kao istraživač-pripravnik u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, gde 2008. godine dobija zvanje istraživač-saradnik.

U toku dosadašnjeg rada na projektima Ministarstva i međunarodnom projektu COST 539 u svojstvu autora i koautora objavila je 14 radova, od kojih su 5 objavljeni u vrhunskim a 3 u istaknutim međunarodnim časopisima. Svi radovi su bili prezentovani na međunarodnim konferencijama.