

БИБЛИОТЕКА
DISSERTATIO

Др Дарко Косановић

Диелектрична керамика
баријум-стронцијум-титаната



Задужбина Андрејевић

Библиотека DISSERTATIO



Издавач:

ЗАДУЖБИНА АНДРЕЈЕВИЋ

11120 Београд, Држићева 11

тел./факс: 011/240-1045, 407-2780

e-mail: zandrejevic@gmail.com

www.zandrejevic.rs

За издавача,

главни и одговорни уредник

Проф. др Коста Андрејевић

Редакцијски одбор

Библиотеке DISSERTATIO

Проф. др Живан Максимовић,
председник

Проф. др Мирјана Ротер
Благојевић, потпредседница

Проф. др Теодора Бељић
Живковић

Проф. др Душан Иванић

Проф. др Илија Кајтез

Проф. др Гордана Каран

Проф. др Борис Лончар

Проф. др Срђан Марковић

Проф. др Душанка

Милојковић-Опсеница

Проф. др Радмила Николић

Проф. др Весна Ракић-Водинелић

Проф. др Татјана Стародубцев

Проф. др Борислав Стојков

Аутор

Др Дарко Косановић

Диелектрична керамика

баријум-ситронцијум-ишијанаџа

Рецензенти

Проф. др Војислав В. Митић

Др Обрад Алексић,

научни саветник

Др Владимир Благојевић,

виши научни сарадник

Уредница

Татјана К. Андрејевић, проф.

Лектура (српски језик)

Ивана Миљевић-Јелен

Лектура (енглески језик)

Др Милица Матић

Графичка припрема

Хелена Пољовка, инж. граф. тех.

Насловна страна

Кристална сируктура

баријум-ситронцијум-ишијанаџа

Штампа

Instant system д.о.о., Београд

Тираж

300 примерака

ISSN 0354-7671

ISBN 978-86-525-0414-5

БИБЛИОТЕКА DISSERTATIO

Др Дарко Косановић

Диелектрична керамика баријум-стронцијум-титаната



Задужбина Андрејевић
Београд, 2021.

Мирјани и Александру Косановићу

Садржај

1.	Сажетак	7
2.	Abstract	9
3.	Увод	11
4.	Фазе у BaCO_3-SrCO_3-TiO_2 систему	13
4.1.	Фаза баријум-карбоната (BaCO_3)	13
4.2.	Фаза стронцијум-карбоната (SrCO_3)	14
4.3.	Фаза титан-диоксида (TiO_2)	15
4.4.	Систем BaCO_3 - TiO_2	16
4.5.	Систем SrCO_3 - TiO_2	19
4.6.	Систем BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2	20
5.	Структура и својства фероелектричних материјала	23
5.1.	Перовскитни материјали	23
5.2.	Фероелектрична својства материјала	24
5.3.	Диелектрична својства материјала	28
5.4.	Фероелектрична и диелектрична својства BST	30
5.5.	Значај и примена материјала на бази BST	32
6.	Механичка активација и механохемија	35
6.1.	Теоријски принципи механичке активације	35
6.2.	Етапе механичке активације млевењем	37
6.3.	Утицај термичких процеса на дефектну структуру дисперзног система	39
6.4.	Млевење материјала	41
6.5.	Механохемија	43
6.6.	Конвенционални поступак синтезе реакцијом у чврстом стању	44
7.	Пресовање	45
8.	Синтеровање	47
8.1.	Теоријски принципи синтеровања	47
8.2.	Механизми синтеровања	49

8.3.	Активирано и реакционо синтеровање	51
8.4.	Општа једначина кинетике синтеровања	53
8.5.	Повезаност синтеровања и механичке активације	55
8.6.	Врсте синтеровања	55
9.	Поступак припреме и методе добијања BST	59
9.1.	Методе карактеризације BST прахова	59
9.2.	Електрична мерења	63
10.	Карактеризација BST прахова	70
10.1.	Расподела честица и морфологија у полазним BST праховима	70
10.2.	Рендгенско-дифракциона анализа полазних BST прахова	75
10.3.	Диференцијална термијска анализа BST прахова	81
11.	Карактеризација BST керамике	84
11.1.	Синтеровање механички активираних материјала на бази BST	84
11.2.	Утицај механичке активације на згушњавање и еволуцију микроструктуре BST керамике	89
11.3.	Рендгенска дифракциона анализа BST керамике	94
11.4.	Електрична својства BST керамике	97
12.	Утицај хемијског састава на микроструктурне особине и кинетику синтеровања прахова BST	107
13.	Ефекти механичке активације на кинетику формирања и синтеровања баријум-стронцијум-титанатне керамике	113
14.	Веза између фундаменталних и примењених истраживања у науци о материјалима	124
14.1.	Синтеза и својства система $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-TiO}_2$ са гледишта тетраде „састав–структура–својства–технологија”	128
15.	Закључак	130
16.	Списак скраћеница	134
17.	Литература	136
18.	Индекс појмова	149
19.	Summary	151

1.

Сажетак

С обзиром на то да развој савремене технике није могућ без нових материјала, што је објективно последица достигнућа у области науке о материјалима, аутор се у овој монографији бави керамичким материјалима који већ дуго низ година имају значајну улогу у свим областима деловања савременог човека, посебно баријум-стронцијум-титанатом. Наводи се да су материјали на бази BST широко прихваћена тема истраживања због своје високе пермитивности, малог диелектричног губитка, високог коефицијента подешавања, велике брзине реакције, способности против квара, једноставног процеса производње итд. Као додатна предност, они не садрже олово и стога су у складу са тренутним захтевима за еколошки нешкодљиве материјале, што их чини веома атрактивним за потенцијалне примене. Имајући наведено у виду, а узимајући у обзир значај ових материјала као фероелектрика, ова монографија се бави проучавањем нових материјала на бази баријум-стронцијум-титаната односно његове синтезе под контролисаним условима механичке активације и синтеровања ради даље функционалне примене у електронској индустрији.

Аутор се у монографији бави утицајем механичке активације на процес формирања $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) керамике синтеровањем у чврстој фази, која обезбеђује добру хомогеност прахова, доводи до снижења температуре калцинације и омогућава синтезу BST керамике дефинисаног фазног састава. Баријум-стронцијум-титанат је припремљен од почетних материјала $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 кроз реакције у чврстом стању. Мешавине ових оксида механички су активирани у високоенергетском планетарном млину у различитим временским интервалима од 0 до 120 минута у атмосфери ваздуха. Карактеризација прахова је урађена путем X-ray анализе и преко DTA и TG анализе на $1100^\circ C$, а расподела величине честица заједно са скенирајућом електронском микроскопијом дале су аутору веома корисне информације о морфологији праха. Микроструктурна анализа показује да продужавање трајања механичке активације резултира мањом просечном величином кристалита, повећањем вредности микродеформација и минималне густине дислокације.

Након механичке активације почетних прахова, узорци су калцинисани и пресовани, а затим синтеровани у коморној лабораторијској пећи. Изотермско синтеровање пресованих узорака рађено је на температурама од 1100 до $1400^\circ C$ у временским интервалима од 0 до 120 минута у атмосфери ваздуха. Ова анализа показује комплексан ендотермни пик у

температурном региону 800–1000°C, који се помера ка нижим температурама и смањује интензитет са повећањем времена механичке активације. Ово указује да механичка активација не само да снижава почетну температуру процеса синтеровања, већ га такође олакшава и смањује укупну енталпију синтеровања, што указује на мању потрошњу енергије са повећањем времена механичке активације. Наводи се да су ови ефекти били израженији у узорцима са већим садржајем стронцијума.

Електрична мерења су спроведена за најгушће керамике синтероване на 1400°C два сата. Синтерованим узорцима мерена су микроталасна електрична својства, као што су фактор добротe Q , специфична електрична отпорност (ρ) и диелектрична константа (ϵ_r). Електрична својства синтерованих узорака показују доминантан утицај механичке активације у временима активације од 5 до 80 минута. Диелектрична пермитивност у механички активираним узорцима је нижа од оне у неактивираним узорку. Тренд промене диелектричне пермитивности указује да се ово може довести у корелацију са секундарном агломерацијом, јер узорци активирани 80 минута показују најнижу вредност диелектричне пермитивности.

На основу резултата произашлих из овог експеримента створени су услови за контролу структуре баријум-стронцијум-титаната путем параметара синтезе, а тиме је омогућено добијање материјала са унапред задатим својствима који могу наћи широку примену у области електронике.

Циљ ове монографије је да покаже утицај механичке активације и режима синтеровања на промену структуре и електрична својства BST керамике. На основу детаљне анализе температурске зависности, реалне диелектричне пропустљивости и тангенса угла губитака, као и утицаја механичке активације на промену фреквентних карактеристика биће дефинисани оптимални технолошки параметри задобијање $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ керамике унапређених електричних карактеристика.

Аутор се нада да ће ова монографија бити од помоћи истраживачима у овој важној, динамичној области савремених материјала у електротехници.

Кључне речи:

1. баријум-стронцијум-титанат
2. механичка активација
3. пресовање
4. синтеровање
5. скенирајућа електронска микроскопија
6. X-ray анализа
7. dta и tg анализа
8. фактор добротe
9. електрична капацитивност
10. диелектрична константа

2.

Abstract

Modern technological development is not possible without novel materials, where these materials are objectively a consequence of achievements in the field of materials science. This monograph deals with ceramic materials that have, for many years, been playing a significant role in all areas of modern civilization, in particular barium strontium titanate. BST materials have been a widely welcomed topic due to its high permittivity, low dielectric loss, high tunability coefficient, high reaction velocity, anti-breakdown ability, and simple fabrication process, etc. As an additional advantage, BST family is lead-free, and therefore compliant with current requirements for environmentally benign materials, making it very attractive for potential applications. Having this in mind, and taking into account the importance of these materials as ferroelectrics, this monograph presents a study of new materials based on barium strontium titanate, and their synthesis under controlled conditions of mechanical activation and sintering for further functional application in the electronics industry.

In the monograph, the author examined the influence of mechanical activation on the process of formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) ceramics using the solid-state sintering method. The use of the method of mechanical activation ensures a good homogeneity of powders, lowers the calcination temperature, and enables the synthesis of BST ceramics of pre-defined phase composition. Barium strontium titanate was prepared from the starting materials BaCO_3 , SrCO_3 and TiO_2 through solid state reaction. Mixtures of these oxides are mechanically activated in a high-energy planetary mill at various time intervals from 0 to 120 minutes in air. Powder characterization was done by X-ray analysis, by DTA and TG analysis at 1100°C , and by particle size distribution combined with scanning electron microscopy. These provided very detailed information about the powder morphology. Microstructural analysis shows that the increase duration of mechanical activation results in lower average crystallite size, and increased values of microstrain and minimal dislocation density.

After mechanical activation of the initial powders, samples were calcined and pressed and then sintered in a chamber laboratory furnace. Isothermal sintering of extruded samples was performed at temperatures from 1100 to 1400°C for 0 to 120 minutes in air. This shows a complex endothermic peak in 800 – 1000°C temperature region, which shifts to lower temperatures and decreases in intensity with the increase in mechanical activation time. This indicates that mechanical activation not only reduces the onset temperature of the sintering process,

but also facilitates it and reduces the overall enthalpy of sintering, indicating a reduction of energy consumption with increase in mechanical activation time.

Electrical measurements were performed for the densest ceramics sintered at 1400°C for two hours, measuring microwave electrical properties, such as goodness factor (Q), specific electrical resistance (ρ) and dielectric constant (ϵ_r). Electrical properties of sintered BST-S samples show the dominant influence of mechanical activation at activation times from 5 to 80 minutes. Dielectric permittivity in mechanically activated samples is lower than that in non-activated samples. The trend of change of dielectric permittivity suggests that this can be correlated with secondary agglomeration, because samples activated for 80 minutes exhibit the lowest value of dielectric permittivity.

Based on the results obtained from this experiment, synthesis conditions were defined to control the structure of barium strontium titanate through synthesis parameters, enabling the production of materials with predetermined properties that can find wide application in the field of electronics.

The author hopes that this monograph would be useful to researchers in this important, dynamic field of modern materials in electrotechnics.

Key words:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1. barium strontium titanate | 6. X-ray analysis |
| 2. mechanical activation | 7. dta and tg analysis |
| 3. pressing | 8. goodness factor |
| 4. sintering | 9. electrical capacitance |
| 5. scanning electron microscopy | 10. dielectric constante |

3.

Увод

Резултати истраживања у области електронске керамике у највећој мери директно зависе од познавања процеса консолидације (пресовање и синтеровање) керамичких прахова, што, посматрано са гледишта поимања природе, указује на универзалност овога процеса. Развој савремених керамичких материјала омогућен је захваљујући мултидисциплинарном проучавању и доприносу истраживања у различитим областима, као што су наука о материјалима, физика, хемија и електроника. Резултати научног и технолошког истраживања објављују се у различитим научним публикацијама, што је израз великог значаја електронске керамике у савременој техници. Према актуелним научним истраживањима која се односе на пројектовање и развој нових електронских керамичких компоненти (изолаторска, термисторска, електрооптичка, пиезоелектрична керамика, меморијски уређаји на бази фероелектричне керамике итд.), BST керамика као и једињења са структуром перовскита су од посебног интереса. Кондензаторска керамика на бази BST обухвата: високофреквентне кондензаторе (променљиви, нелинеарни кондензатори чија се електрична капацитивност веома мења са променом примењеног напона), вишеслојне кондензаторе са релативном диелектричном константом $\epsilon_r \in (1-15) \cdot 10^3$ (заступљене у технологији дебелослојних хибридних кола), чип-кондензаторе са баријерним слојем код којих је $\epsilon_r \in (20-80) \cdot 10^3$ итд. У оквиру ове групе материјала, вишеслојни керамички кондензатори (енг. MLCCs – *Multi Layer Ceramic Capacitor*) већ су дуже време једна од најважнијих и широко коришћених пасивних компоненти у електронској индустрији. Такође, BST је широко проучаван и развијан за потенцијалну примену у динамичким „random access” меморијама и у NVRAM уређајима са недеструктивним модом читавања. Танки филмови BST показују предности у низу примена како у меморијским елементима у NVRAM и DRAM уређајима (у компјутерима, мобилним телефонима, дигиталним камерама, MP3 плејерима и мноштву других портабл уређаја) тако и у електрооптичким прекидачима, оптичким таласоводима, пироелектричним детекторима, оптичким модулаторима итд.

BST је фероелектрични материјал са тетрагоналном структуром на собној температури за $x < 0,3$, који има перовскитну структуру (ABO_3). BST је чврст раствор састављен од титаната, баријум-титаната ($BaTiO_3$) и стронцијум-титаната ($SrTiO_3$). $BaTiO_3$ је фероелектрични материјал са Кирјеовом температуром ($T_c = 393K$), док је $SrTiO_3$ параелектрични материјал

са нефероелектричним фазним трансформацијама код кога је Кири температура ($T_C = 105\text{K}$). На собној температури за систем чврстог раствора у фероелектричној фази садржај Ва је у опсегу од 0,7 до 1,0, док је садржај Ба у параелектричној фази мањи од 0,7. Киријева температура BST линеарно опада са повећањем концентрације Sr. Због тога Кири температура BST, а самим тим и њене особине могу бити прилагођене широком опсегу да би се задовољили захтеви различитих примена. Ова врста флексибилности особина, а самим тим и потенцијални опсег примене није присутан код конвенционалне фероелектричне керамике. Постоји неколико различитих метода за синтезу праха $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, било сувом или мокром хемијском синтезом. Прва група метода заснованих на реакцијама у чврстом стању најчешће су и методе за добијање BST, док су у другој групи ко-преципитација, спреј пиролиза и неке сол-гел технике. Међу њима су и хидротермалне технике које представљају комерцијалан начин за добијање датог материјала. Свака од ових метода има своје предности и мане. Неке од тих предности су добијање суперфиног праха високе чистоће и низак степен агломерације, док су недостаци висока температура калцинације (од 1000 до 1200°C), затим коришћење веће количине почетног праха, велика величина зрна – због чега се не могу користити за добијање материјала са великом диелектричном константом. У скорије време у циљу снижења температуре калцинације и добијања материјала дефинисане микроструктуре све више се користи и метода механичке активације. Механичком активацијом долази до контролисаног разуређења и деструкције материјала. Како је реакциона способност материјала последица њихових структурних својстава, процес разуређења и деструкције који се одиграва током механичке активације прахова утиче касније на убрзавање процеса синтезе, синтероване материјала у којима се користи активирани прах. У овом експерименту смеша полазних прахова механички је активирана млевењем у високоенергетском планетарном млину са куглама.

4.

Фазе у BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2 систему

Баријум-стронцијум-титанат (BST) јесте континуиран чврст раствор састављен од два традиционална фероелектрика, баријум-титаната (BaTiO_3) и стронцијум-титаната (SrTiO_3).

4.1. Фаза баријум-карбоната (BaCO_3)

Баријум-карбонат је неорганско хемијско једињење хемијске формуле BaCO_3 . То је бео прах, који подсећа на креду. Нерастворан је у води, мада се у малој мери раствара у присуству вишка угљен-диоксида. Реагује са киселинама дајући растворљиве баријумове соли, док са сумпорном киселином слабо реагује:



Јавља се у природи у виду минерала витерита, али се може добити индустријским путем из барита [22].

Постоје три модификације BaCO_3 . Кристалографски подаци за различите модификације баријум-карбоната представљени су у табели 4.1-1 [183].

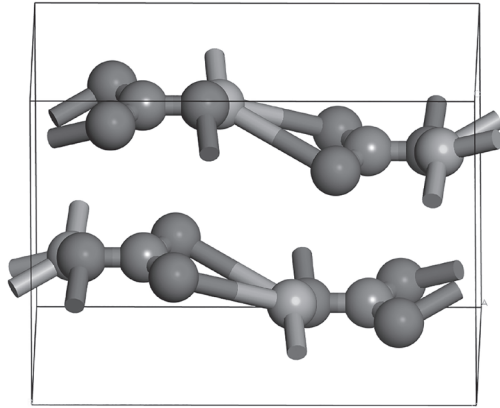
Табела 4.1-1. Кристалографски подаци за различите модификације BaCO_3 .

T (°C)	Просторна група	Симетрија	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	Тип
20	Rmcp	орторомбично	0,530	0,888	0,642	90	90	90	арагонит
830	R3m	ромбоедарско	0,520	0,520	1,055	90	90	120	калцит
960	Fm3m	кубично	0,696	0,696	0,696	90	90	90	NaCl

Модификација типа арагонита је једини стабилни облик у нормалним условима на собној температури. Друге две модификације BaCO_3 калцитног типа и типа NaCl су реверзибилно формиране изнад 830°C и 960°C, респективно. Витерит кристалише у орторомбичном кристалном систему: кристали су неизвесно повезани у групама од три, што доводи до хексагоналне форме донекле сличне бипирамидалним кристалима кварца [22, 173, 63]. Претвара се у хексагоналну фазу на 1084 К која се мења у кубичну фазу на 1254 К (слика 4.1-1).

Минерал витерит је назван према Виљему Витериту који је 1784. године утврдио да је хемијски различит од баријум-сулфата. Моларна маса BaCO_3

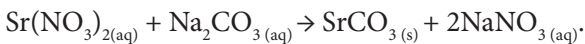
износи $197.336 \text{ g mol}^{-1}$, док је теоријска густина $4,2865 \text{ g cm}^{-3}$. Тачка топљења му је 811°C [221]. Баријум-карбонат се употребљава за прављење отрова за пацове, производњу керамике и цемента.



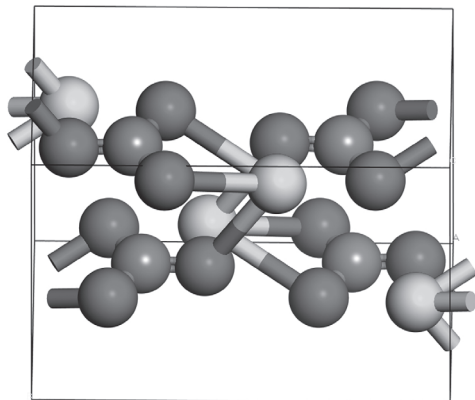
Слика 4.1-1. Кристална структура BaCO_3 .

4.2. Фаза стронцијум-карбоната (SrCO_3)

Стронцијум-карбонат (SrCO_3) јесте карбонат соли стронцијума који се налази у облику белог или сивог праха. У природи се јавља као минерал стронцијанит. Он је бели прах без укуса и мириса. С обзиром на то да је карбонат, то значи да је слаба база и реактиван је са киселинама. Нерастворљив је у води (1 део на 100000). Растворљивост му се знатно повећава ако је вода засићена са угљен-диоксидом, на 1 део у 1000. Такође је растворљив у засићеним киселинама [228, 31]. Осим што се у природи јавља као минерал, стронцијум-карбонат може се добити и синтетичким путем на два начина. Први што се из природе јавља као целестин (SrSO_4), а други помоћу растворљивих карбонатних соли (натријум или амонијум-карбоната). Нпр. ако се натријум-карбонат користи у раствору са стронцијум-нитратом:



Молекулска маса SrCO_3 је $147,63 \text{ g mol}^{-1}$, температура топљења је 1494°C , теоријска густина му је $3,74 \text{ g mol}^{-1}$ [222].

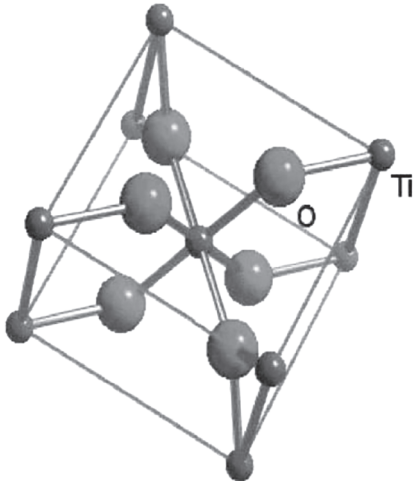


Слика 4.2-1. Кристална структура SrCO_3 .

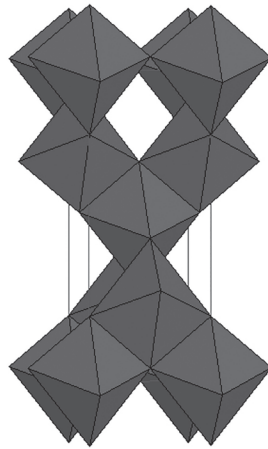
4.3. Фаза титан-диоксида (TiO_2)

Титан (IV)-оксид или титан-диоксид (TiO_2) јавља се у три кристална облика, као рутил, брукиит (шриланкит) и анатас [33]. Употребљава се као одлична бела боја због велике моћи покривања (рутил и анатас), због чега се користи у индустрији боја, у козметици, а и у керамичкој индустрији као састав неког емајла. Показује одличну отпорност на морску воду, па се употребљава за израду пропелера и других делова бродова који су изложени морској води. Титанијумска анода прекривена платином омогућава катодну заштиту од корозије у морској води. У кристалном облику употребљава се као мање вредан уметнички драгуљ. Има већи индекс преламања светлости од дијаманта и више се сјаји од њега, али, на жалост, није довољно тврд и лако се изгребе. Као и ZnO и TiO_2 има амфотеран карактер.

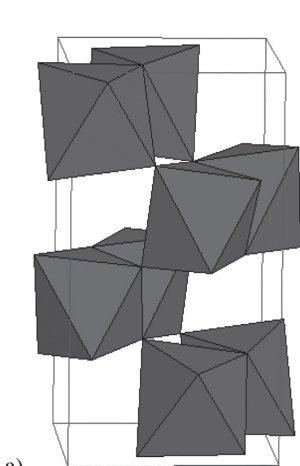
Молекулска маса TiO_2 је $79,890 \text{ g mol}^{-1}$, температура топљења је $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, параметри кристалне решетке су за рутил: $a = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$, за анатас: $a = 3,784 \text{ \AA}$, $c = 9,515 \text{ \AA}$ и за брукиит: $a = 9,184 \text{ \AA}$, $b = 5,447 \text{ \AA}$, $c = 5,145 \text{ \AA}$. Теоријска густина износи $4,274 \text{ g cm}^{-3}$, $3,895 \text{ g cm}^{-3}$ односно $4,123 \text{ g cm}^{-3}$ за рутил, анатас и брукиит, по истом редоследу [223].



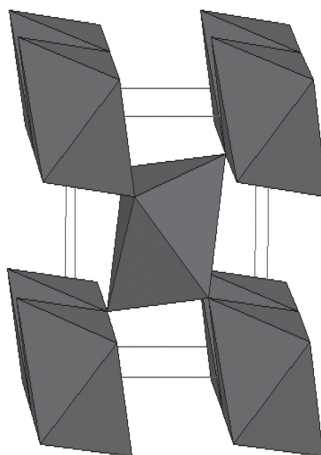
Слика 4.3-1. Шематски приказ кристалне структуре TiO_2 [223].



Слика 4.3-2. Шематски приказ кристалне структуре анатаса.



а)



б)

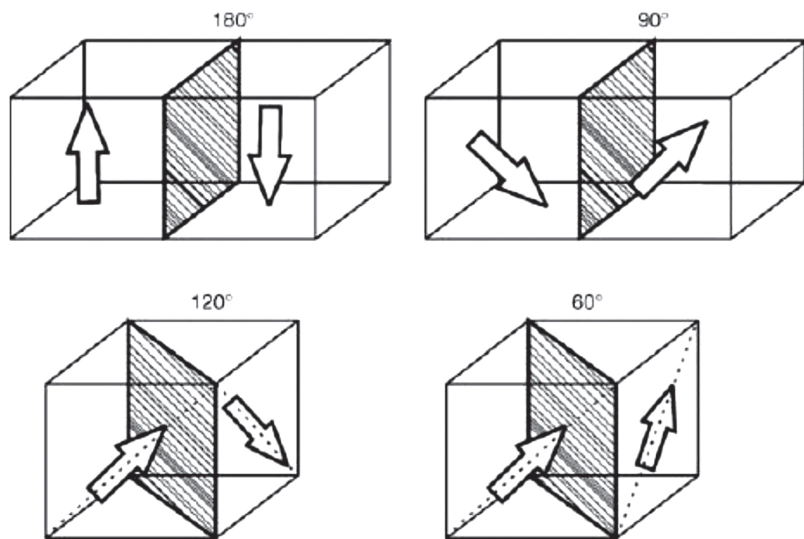
Слика 4.3-3. Шематски прикази кристалне структуре а) брукиита и б) рутила.

4.4. Систем $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$

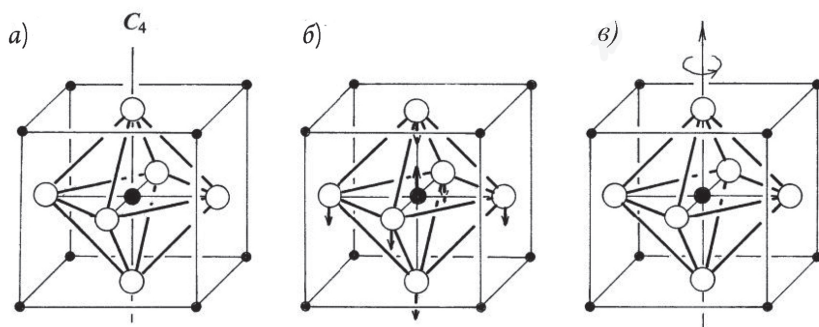
Баријум-титанат (BaTiO_3) припада класи перовскитних материјала, која се заснива на природном пиезоелектричном минералу перовскиту, CaTiO_3 , који поседује изузетне електрофизичке особине. Јединствене електричне особине баријум-титаната и њему сличних једињења повезују се управо са кристалном структуром перовскита [84]. Први детаљан опис кристалне структуре BaTiO_3 предложила је Helen D. Megaw 1945. године у Великој Британији, а убрзо након тога то су потврдили својим радом Miyake и Ueda (1946. године).

Структура баријумовог титаната (ВТО) садржи двовалентни баријум и четвровалентни титанијум, чиме је уравнотежена укупна негативна валенција кисеоника. На високим температурама (1432–132°C) ВТО има параелектричну кубичну перовскитску структуру ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), а на температури од 132°C долази до прелаза у фероелектричну тетрагоналну фазу ($\text{P}4\text{mm}$), што се види на слици 4.4-4. Та фаза остаје стабилна до 10°C када долази до фазног прелаза у фероелектричну фазу ромбичне симетрије ($\text{Amm}2$). Даљим хлађењем на - 93°C догађа се прелаз у нискотемпературну фероелектричну ромбоедарску фазу [131].

Сваки од споменутих прелаза пропраћен је малим помацима атома којим доминира помак атома титанијума у односу на кисеоников октаедар (слика 4.4-4). С тим су помаком повезани вибрациони модови. Како се температура смањује и приближава Киријевој, фреквенција одређеног мода се прогресивно смањује и постаје једнака нули управо на Киријевој температури.



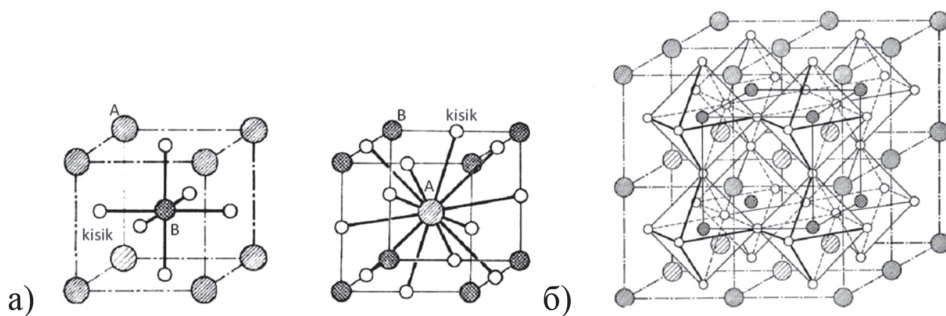
Слика 4.4-1. Типови фероелектрика према углу којег затварају спонтане поларизације суседних домена [44].



Слика 4.4-2. Јединична ћелија у перовскитској структури: а) нормална фаза, б) линеарни помак дуж C_4 осе у кристалу $BaTiO_3$, и в) ротација $TiO_2 - 6$ октаедра око C_4 осе у кристалу $SrTiO_3$ [36].

Тај се мод назива меким (енгл. *soft mode*) и његово је постојање карактеристика структурног фазног прелаза. Тај мод одговара оптичким фононима, а квадрат његове фреквенције је пропорционалан сили којом делују титанијумови јони током прелаза. Када је прелаз готов, и деформација у решетки постаје стална, та сила престаје деловати – што значи да је и фреквенција једнака нули [67].

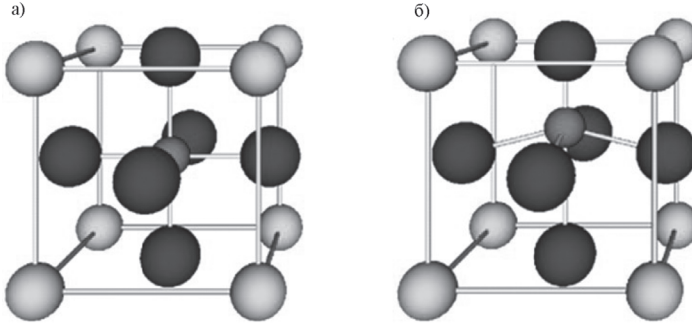
Због својих диелектричних и фероелектричних својстава ВТО се користи у електроничким уређајима као што су нпр. вишеслојни керамички кондензатори. Развој технологије захтева минимализацију димензија и повећавање капацитета таквих уређаја. Ту се показало да се фероелектричност материјала смањује како опада величина честица и зрна. Будући да су фероелектрични фазни прелази врло осетљиви на варијације у саставу материјала, дефекте решетке или површинске ефекте, врло је тешко одредити критичну величину честица за коју ће фероелектрична фаза већ на собној температури постати нестабилна [173]. Различита истраживања утицаја величине честица на кристалну структуру и фононско понашање показала су да се критичном величином честица може сматрати 30 nm [50].



Слика 4.4-3. Идеална перовскитска структура: а) два различита приказа јединичне ћелије, б) више јединичних ћелија у кристалној решетки [67].

ВТО има још једну високотемпературну фазу која је стабилна на врло високим температурама (од 1432°C до топљења на 1625°C), а то је хексагонална. Хексагонална фаза је била присутна у истраживаним узорцима наночица и на собној температури. У литератури се појављување

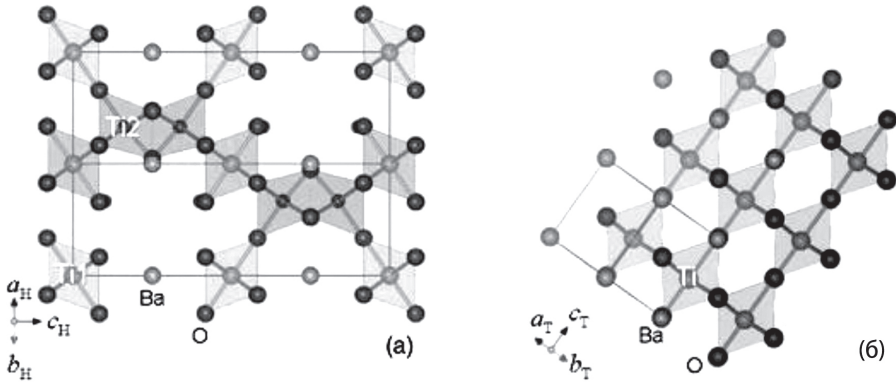
хексагоналне фазе на собној температури објашњава реконструкцијским фазним прелазом из тетрагоналне у хексагоналну фазу. Наиме, коначни помаци унутар кристала могу се манифестовати и као реконструкцијске структурне промене, тј. могуће је да у фазним прелазима активни јони или делови активне групе континуално прераспореди свој положај из нормалног положаја у решетки [36].



Слика 4.4-4. Кристална структура баријумовог титаната: а) високотемпературна, параелектрична, кубична фаза, б) фероелектрична, тетрагонална фаза на собној температури (Ba – зелени, Ti – црвени, O – плави) [224].

Као што се може видети на слици 4.4-5, конфигурација TiO_6 октаедра се битно разликује у две споменуте фазе – у тетрагоналној фази два TiO_6 октаедра деле само један врх, док у хексагоналној деле целу површину [212].

Молекулска маса $BaTiO_3$ је 233,192 g, температура топљења износи $1,625^\circ C$, док је теоријска густина $6,02 \text{ gcm}^{-3}$.



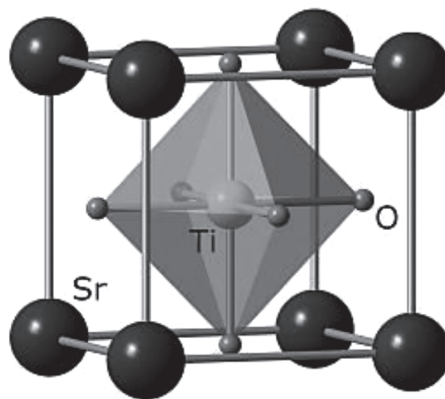
Слика 4.4-5. а) хексагонална структура, б) тетрагонална структура $BaTiO_3$ гледана дуж 110 смера. Ba – зелено, Ti – светло плаво и O – црвени атоми [212].

4.5. Систем SrCO₃-TiO₂

Стронцијум-титанат је оксид стронцијума и титанијума са формулом SrTiO₃. На собној температури он је централно симетрични параелектрични материјал са перовскитном структуром. Он постаје интересантан са аспекта технолошке примене, као и за теоријска и експериментална истраживања у науци, јер поседује интересантне особине, као што су: фeroелектричност, велика диелектрична пермитивност, фотолуминисценција и хемијска стабилност, при чему под одређеним условима постиже суперпроводљивост [3, 53, 202, 175, 108].

На ниским температурама он се приближава фeroелектричној фази прелаза са великом диелектричном константом ~104 [115]. Дуго се мислило да је он искључиво вештачки материјал, док 1982. године природни минерал таусонит [225, 226] није откривен у Сибиру. Таусонит је изузетно редак минерал у природи. Он се јавља у веома малим кристалима. Најважнија примена његовог синтетичког облика је у оптици, у варисторима и керамици.

На собној температури SrTiO₃ постоји у облику централно-симетричне кубне перовскитне структуре, са просторном групом симетрије Pm $\bar{3}$ m и величином параметра кристалне решетке $a = 0,3905 \text{ nm}$ ($a=b=c$) [160]. Теоријска вредност густине је $\rho=5,12 \text{ g/cm}^3$ [26]. У SrTiO₃ структури јони титана (Ti⁴⁺) окружени су са шест јона кисеоника (O²⁻), а сваки од јона стронцијума (Sr²⁺) окружен је са осам TiO₆ октаедра, тј. сваки јон Sr²⁺ координиран је са дванаест O²⁻ јона (слика 4.5-1). За Викофове (Wyckoff) положаје у SrTiO₃ перовскиту са Pm $\bar{3}$ m групом симетрије важи: јон Sr има положај 1a са (0,0,0) координатама, јон Ti има положај 1b са (½,½,½) координатама и јон O има положај 3c са (0,½,½) координатама [29]. У TiO₆ октаедру, хибридизација O-2p орбитале са Ti-3d орбиталом води ка ковалентном везивању, док Sr²⁺ и O²⁻ јони показују везивање јонског карактера [92]. Последица присуства две врсте хемијских веза у SrTiO₃ структури је формирање кристалне структуре која представља један од модела електронског материјала.



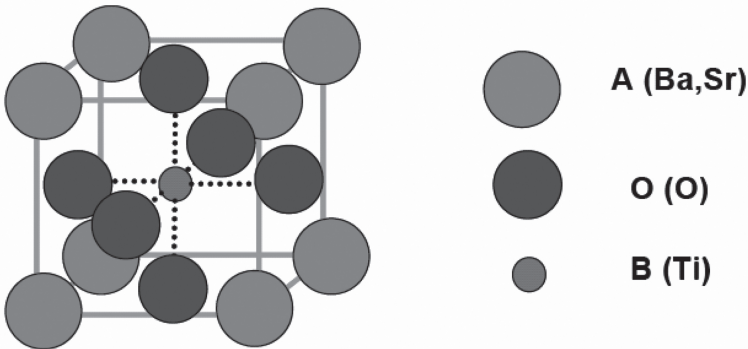
Слика 4.5-1. Кристална структура SrTiO₃ на собној температури [91].

Код перовскитне структуре SrTiO₃ дешавају се три фазна прелаза са снижавањем температуре система (тј. хлађењем). При хлађењу испод 105-110 К долази до тзв. антиферодисторзивног прелаза, тј. долази до прелаза из

кубне у тетрагоналну структуру ($a=b \neq c$; просторна група симетрије постаје $I4/mcm$), која остаје стабилна до ≈ 65 K. Овај структурни прелаз је последица ротације TiO_6 октаедра око главне осе кубне решетке. У суседним ћелијама смер ротације је супротан. Током преласка из кубне у тетрагоналну симетрију, структура показује тенденцију за формирањем домена [72, 118]. Истовремено, током структурног преласа долази до измештања и анјона кисеоника, који су мањи у односу на присутне катјоне и поседују мањи број електрона. У раду Римија [141] и коаутора показано је да долази до измештања анјона кисеоника на температури ~ 77 K. Даљим снижавањем температуре, на интервал од 55 K до 35 K, долази до преласа у орторомбичну структуру, а могућ је и прелаз у ромбоедарску структуру за температуре које су испод 10 K [65, 99]. Примећено је да хлађењем $SrTiO_3$ система он задржава своја параелектрична својства, при чему на температурама испод 37–40 K диелектрична пермитивност достиже вредност реда величине 104 која при даљем опадању T постиже сатурацију, тј. остаје константна испод ~ 4 K, што је условљено постојањем квантног параелектричног стања, због чега је $SrTiO_3$ познат и као квантни параелектрик, тј. као несвојствени фероелектрик.

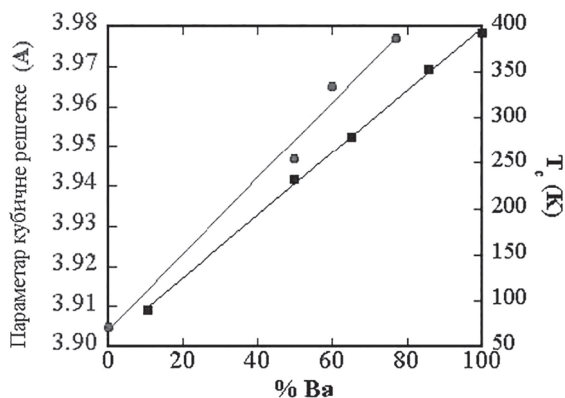
4.6. Систем $BaCO_3$ - $SrCO_3$ - TiO_2

Баријум-стронцијум-титанат $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) представља чврст раствор баријум-титаната $BaTiO_3$ и стронцијум-титаната $SrTiO_3$, и припада групи оксида перовскитне структуре опште формуле ABO_3 . Кристали BST постоје и у кубичној и у тетрагоналној симетрији у зависности од односа (Ba/Sr) и Кири температуре хемијског састава. У BST, Ba^{2+} и Sr^{2+} јони заузимају места у угловима коцке која је подељена на осам ћелија. То нам даје укупно 0,5 баријумових и 0,5 стронцијумових атома по ћелији. Шест атома кисеоника заузимају централну (површинску) позицију на шест страна и деле се између две суседне ћелије, што чини три атома кисеоника по ћелији. Ti^{4+} , који је најмањи од атома у кристалу, смештен је у центру кубичне ћелије. Слободна кретања и спонтана поларизација BST се углавном приписује кретању атома титанијума [40, 105]. Кристална структура BST у својој кристалној фази је приказана на слици 4.6-1.



Слика 4.6-1. Перовскитна кристална структура BST у кубној фази без спољашњег електричног поља [40].

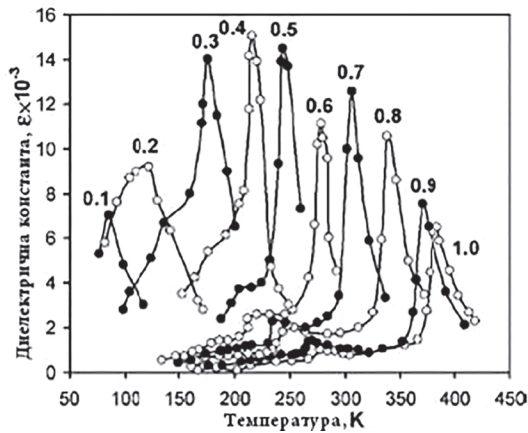
Због различитог понашања матичних фeroелектричних материјала BaTiO_3 и SrTiO_3 , понашање фазних прелаза се мења са променом састава у BST. Варијације Кири температуре и параметара решетке (дефинисане као растојање параметара решетке) BST са саставом Ba приказане су на слици 4.6-2 [185].



Слика 4.6-2. Варијација Кири температуре и параметара решетке BST са променама у процентном саставу баријума [185].

BaTiO_3 ($T_C = 393 \text{ K}$) јесте прототип фeroелектрика који пролази кроз низ кристалних структура при прелазу из фeroелектричне у параелектричну фазу [77]. SrTiO_3 је почетни фeroелектрик, тј. показује квантну фeroелектричност – што значи да, иако пролази кроз фазни прелаз при веома ниским температурама ($T_C = 105 \text{ K}$), квантни ефекат спречава завршни прелаз на параелектричној фази. Зато треба доказати постојање фeroелектричног ефекта SrTiO_3 изнад своје Кири температуре или параелектрични ефект испод Кири температуре [109, 114]. BST пролази кроз структурне промене, јер пролази кроз фазне прелазе као и BaTiO_3 код кога концентрација Ba варира од 20% до 100%. Као што је састав BST близак чистом SrTiO_3 , његово понашање се компликује конкуренцијом између прототипа фeroелектричног прелаза и квантног фeroелектричног прелаза релативне транзиције. Различите варијације релативне диелектричне пропустљивости BST са температуром за различите концентрације баријума и стронцијума приказане су на слици 4.6-3 [170]. Претпоставља се да је BST са $x = 0,5$ идеалан на собној температури за прилагођавање микроталасним апликацијама. То је због тога што је састав релативне диелектричне пермитивности висок и фазни прелаз се јавља при температурама знатно нижим од собне [17].

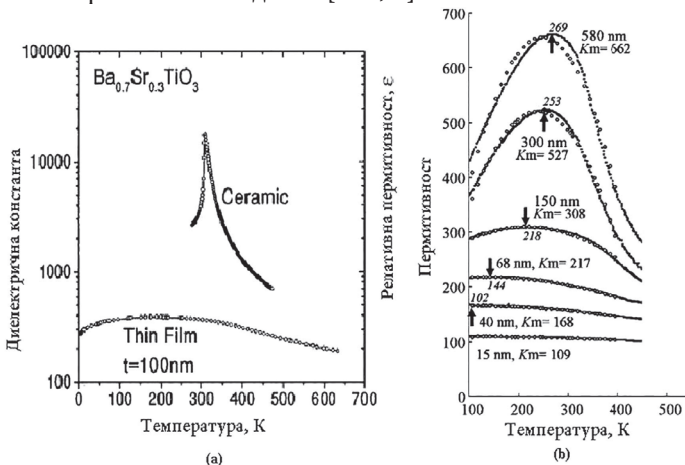
Понашање фазних прелаза BST такође варира и у зависности од величине честица. Важне појаве које су уочене у особинама фазних промена BST јесу и управо промене величине честица. Варијације релативне диелектричне пропустљивости са температуром постају све мање, и мање су изражене са смањењем величине честица. При величини честица у опсегу од 100 nm релативна диелектрична пропустљивост не показује скоро никакву промену са температуром. Дакле, пожељно је користити танке филмове за примене које захтевају стабилност у перформанси уређаја са температурским променама [77, 167]. Поређење промена релативне диелектричне пропустљивости са керамиком и танким филмовима $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ приказано је на слици 4.6-4 (а) [77].



Слика 4.6-3. Температурска зависност релативне диелектричне пропустљивости BST за различите концентрације баријума и стронцијума.

Оштар пик код релативне диелектричне пропустљивости посматран у области фазних прелаза дебелих слојева је потиснут све више што је дебелина мања. Фазни прелаз у области постаје шири на ширем опсегу температура. Дакле, карактеризација танких слојева (филмова) BST постаје сложенија као што се фероелектрично понашање може посматрати у паралелном делу и обрнуто [124]. Порекло ових промена у карактеристикама фероелектрика са смањењем дебелине још није добро сагледано. Промена пермитивности са температуром за шест различитих дебелина фазе $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ приказана је на слици 4.6-4 (b).

Констатовано је такође да Кири температура BST танких филмова израђена на различитим подлогама расте због повећавања унутрашњег напрезања филмова који произилазе из разлика термалног коефицијента експанзије (енг. TЕС – *Thermal expansion coefficients*) и/или разлике у параметру решетке филмова и подлоге [109, 6].



Слика 4.6-4. Понашање фазних прелаза $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$. (a) Поређење промена диелектричне константе са температуром између керамике и танких филмова $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, (б) Разлика у понашању фазних прелаза са смањењем дебелине филма (ϵ_{rmax} је вредност максималне диелектричне константе) [124].

5.

Структура и својства фероелектричних материјала

Фероелектрични керамички материјали, фероелектрици, јесу најчешће титанати земноалкалних метала: BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ и др. [76, 124, 143, 214]. Још 1946. године је установљено да BaTiO_3 има диелектричну пропустљивост сто пута већу од до тада коришћених изолатора. Керамички кондензатори на бази титаната врло великог капацитета а малих димензија омогућили су минијатуризацију електронских уређаја. Свој назив су добили због постојања диелектричне хистерезисне петље $\epsilon(E)$ аналогно магнетној хистерезисној петљи $B(H)$. Својства фероелектричних материјала одређена су хемијским саставом и атомском грађом тих материјала. Због тога, на температури вишој од неке критичне Киријеве температуре (T_c) фероелектрични материјали губе фероелектрична својства и прелазе у тзв. параелектрично стање у коме нема спонтане поларизације сталних електричних диполних момената тзв. домена. Фероелектрични материјали су доста проучавани и имају широку примену у различитим областима науке и технике, као магнетни материјали, фероелектричне меморије, полупроводници, кондензатори, сензори, катализатори итд. Најбоља својства међу њима има BaTiO_3 и SrTiO_3 због великог ϵ_r и одговарајућег $\text{tg}\delta$. Недостатак им је велика и изразито нелинеарна промена капацитивности са променом температуре ($[\Delta C/C]/\Delta t$) у опсегу радних температура ($\sim 55\text{--}125^\circ\text{C}$), где имају фероелектрична својства [77].

5.1. Перовскитни материјали

Највише истраживана група познатих фероелектричних оксида су перовскитски кристали. Идеална перовскитска структура је структура високе симетрије (просторна група $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и за већину кристала одговара високотемпературној параелектричној фази. Њена општа формула је ABO_3 , где је А моно- или бивалентан, В тетра- или петовалентан метал. А – атоми су смештени у угловима „кубичне” решетке, В – атоми су запремински, а атоми кисеоника разгранато центрирани (слика 4.6-1; **Поглавље 4.6**). Кисеоников октаедар, тј. O_6 група, јесте чврсти део који врло мало одступа од потпуно правилног октаедра чак кад су присутне друге деформације кристалне решетке.

Померање В-катиона из центра независан је процес који доводи до појављивања дипола односно фероелектричног или антифероелектричног понашања [96].

Перовскитска структура је потпуно одређена величином кисеоникових октаедара који садрже В – атом, док А – атоми морају попунити рупе између октаедара. Ти услови дају везу између идеалних јонских радијуса:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (5.1-1)$$

где су r_A , r_B , r_O јонски радијуси А, В, и О јона респективно.

У перовскитној структури то неће бити задовољено, а одступање се мери фактором толеранције (фактор стабилности) који је увео Голдшмит [42], и који је дефинисан следећом једначином:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5.1-2)$$

Ако је $t > 1$, А – О удаљеност је премала за кисеоников октаедар, па ће таква структура преферирати мале поларне дисторзије, као нпр. у случају титана баријума. У супротном, ако је $t < 1$, значи да је А-атом мали у односу на простор између кисеониковог октаедра, па се зато не може ефективно везати са свих 12 суседних атома кисеоника. У том су случају префериране ротације кисеониковог октаедра, што је случај у кристалима стронцијум-титаната или калцијум-титаната. Физичка својства перовскитских кристала су врло различита и зависе управо о катионском саставу и распореду.

Материјали перовскитне структуре припадају групи материјала јонске кристалне структуре. Специфичност ове структуре јесте присуство различитих катјона, због чега ови материјали поседују изванредна својства, као што су: фероелектричне, пироелектричне, пиезоелектричне, диелектричне, магнетне и др. Перовскитна група једињења не укључује само једињења која имају идеалну кубну перовскитну решетку, већ и једињења која се могу добити из идеалне решетке деформацијом решетке или изостављањем појединих атома. Познати материјали перовскитне структуре су BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 и др., а најчешћи примери модификованих система су: $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 .

5.2. Фероелектрична својства материјала

Појава да кристални материјали поседују сталну спонтану поларизацију, која је у наизменичном електричном пољу реверзибилна, или да поларизација може да мења оријентацију назива се **фероелектрицитет**, а материјали **фероелектрици**. Назив фероелектрици проистекао је из формалне аналогije са феромагнетницима, с обзиром на то да се код фероелектрика, слично феромагнетницима, јавља доменско уређење и хистерезисна зависност између поларизације, односно диелектричног помераја и електричног поља.

Поред термина фероелектрици, често се употребљава и термин **сењетоелектрици**, по сењетовој соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{X4H}_2\text{O}$), код које су први пут запажена фероелектрична својства.

Фероелектрични материјали имају константан макроскопски електрични диполни момент у одсуству електричног поља. На високим

температурама, индивидуални електрични диполи јона у кристалу насумично су оријентисани, што одговара параелектричној фази састава. Снижавањем температуре ти се диполи оријентишу у заједничком смеру и на тај начин подлежу прелазу из параелектричне у фероелектричну фазу. Тај се прелаз догађа у критичној тачки која се назива **Киријевом температуром, T_c** . Киријева температура је специфична за сваки фероелектрични материјал. Фазни прелаз из параелектричне у фероелектричну фазу, термодинамички гледано, може бити и прве и друге врсте. Примена спољашњег електричног поља може променити врсту прелаза тако да ће прелаз у присутности поља увек бити прве врсте [77]. Прелаз прве врсте је дисконтинуиран, тј. спонтана поларизација постиже вредност различиту од нуле одмах испод T_c , док је прелаз друге врсте континуалан, што значи да износ спонтане поларизације снижењем температуре испод T_c континуално расте од вредности нула [5, 80].

Код ове врсте материјала диелектрична пропустљивост расте са порастом температуре, а своју максималну вредност има управо на T_c , док изнад ње нагло пада, што се види из релације (5.2-1):

$$\varepsilon = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.2-1)$$

где су ε – диелектрична константа, C – Киријева температура, T – укупна температура у K и θ – Кири-Вајсова (Curie-Weiss) температура.

Због таквог понашања диелектричне константе, њено мерење у зависности од температуре један је од начина одређивања Киријевог температуре T_c . Да би материјал имао фероелектрична својства, потребно је да центри позитивног и негативног наелектрисања нису на истом месту – што значи да кристал нема центар симетрије.

Да би се објаснила појава пиезоелектрицитета, а самим тим и фероелектрицитета, неопходно је разумевање кристалне структуре (унутрашње симетрије) датог материјала. Кристали се, зависно о њиховој геометрији, могу класификовати у седам основних кристалографских система: триклинични, моноклинични, орторомбични, тетрагонални, ромбоедарски, хексагонални и кубни, који се у складу са одговарајућим елементима симетрије даље могу класификовати у 32 кристалографске класе (тачкасте групе симетрије). Од 32 групе, 21 група нема центар симетрије, што представља услов за појаву пиезоелектрицитета. Пиезоелектрицитет је појава поларизације у кристалу услед промене притиска и последица је померања атома из њихових равнотежних положаја. Запажено је да од 21 групе симетрије без центра симетрије, 20 њих показује пиезоелектрична својства, док једна група услед комбинација других елемената симетрије [47] није пиезоелектрик. Од ових 20 пиезоелектричних група, 10 група спадају у подгрупу пироелектрика. За разлику од пиезоелектрика код којих долази до поларизације услед промене притиска, пироелектрици су спонтано поларисани и поларизација се мења са променом температуре. Фероелектрици слично као и пироелектрици су спонтано поларисани, али за разлику од њих код фероелектрика поларизација је реверзибилна под дејством електричног поља. Да би се материјал класификовао као фероелектрик, неопходно је да буду испуњена два услова: постојање спонтане поларизације и могућност промене поларизације под утицајем спољашњег електричног поља. Подела кристала на основу унутрашње кристалне симетрије и поларизације коју

поседују, као и типови фероелектричних материјала шематски су приказани на слици 5.2-1 [27, 44, 47].



Слика 5.2-1. Подела кристала на основу унутрашње кристалне симетрије.

Доменска структура узрокује компензацију поларизације због супротних смерова поларизације у доменима. Такво се стање назива полидоменско и оно одговара стању минималне енергије кристала. Деловањем електричног поља на кристал, смер спонтане поларизације антипаралелних домена се мења и успоставља се монодоменско стање. Променом смера спољашњег поља мења се и смер укупне поларизације кристала, а престанак његовог деловања за неке фероелектрике значи повратак у полидоменско стање с различитим временима релаксације за различите кристале, док за остале значи задржавање монодоменског стања.

Прелази код фероелектрика могу се грубо поделити у два типа [69]:

- тип ред/неред,
- тип помераја (фероелектрици са претежно јонским карактером хемијских веза, као што су многа једињења са структуром перовскита: BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 итд.) [129].

У ред/неред фероелектрике убрајају се кристали са водониковим везама у којима је кретање протона повезано са фероелектричним својствима, као нпр. калијум-дихидроген-фосфат (KH_2PO_4) [36].

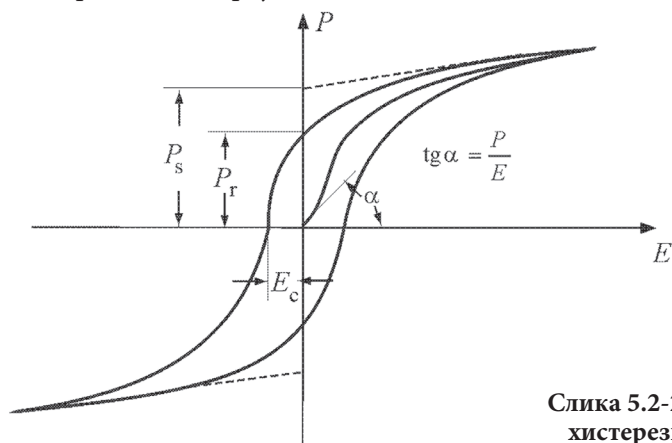
Код фероелектрика са структурним фазним прелазом типа помераја, при структурном фазном прелазу из параелектричне у фероелектричну

фазу долази до извесног померања одређене врсте атома унутар једне ћелије (нпр. померање подрешетке катјона у односу на подрешетку анјона), тако да јединична ћелија бива подвргнута дисторзији и настаје промена симетрије кристала, тј. прелаз у фазу ниже симетрије. Поменуто мало померање атома је праћено формирањем електричног дипола унутар јединичне ћелије. Сходно наведеном, прелази типа помераја су окарактерисани варирањем потенцијалне енергије система са променом температуре, при чему је она квазихармонијска на високим температурама (у високосиметричној параелектричној фази), док испод Кири тачке (T_C) постоје вишеструки потенцијални минимума за положај централног катјона у јединичној ћелији и испољава се својство система да остане у једном од минимума. Са порастом температуре у фероелектричној фази, размак између минимума се смањује до T_C , када потенцијална баријера између минимума нестаје. Фероелектрици са фазним прелазом типа помераја су углавном јонски кристали или кристали у којима поред доминантно јонске везе веома значајну улогу има и ковалентна веза [36].

Појава **спонтане поларизације** (P_s) последица је структурних промена фероелектричног кристала при прелазу из стања више симетрије (**пироелектрична фаза**) у стање ниже симетрије (**фероелектрична фаза**), на рачун изузетно малог померања јона кристалне решетке. Киријева температура се за различите типове фероелектричних кристала

разликује, и креће се од неколико келвина до неколико стотина келвина. Најчешће, фероелектрична фаза је нискотемпературна, мада постоје кристали код којих се фероелектрицитет јавља у уском температурном опсегу, а такође и они код којих се поларизовано стање одржава све до температуре разлагања или топљења [120].

Дејством електричног поља на фероелектрични кристал, домени који су били хаотично оријентисани усмеравају се у правцу поља, и то тако да долази до увећања домена који су већ оријентисани у правцу поља. Домени усмерени у правцу поља служе као нуклеуси, који расту све док цео кристал не постане један домен. Када се смер поља промени, поларизација се мења на исти начин, па се самим тим мења и смер домена. Овакав однос између спонтане поларизације и наизменичног електричног поља доводи до образовања хистерезисне петље, што је карактеристично својство фероелектричних материјала, слика 5.2-2.



Слика 5.2-2. Фероелектрична хистерезисна петља [120].

Симетричност хистерезисне петље зависи како од дефеката структуре самог кристала тако и од фреквенције електричног поља. Карактеристични параметри хистерезисне петље су **спонтана поларизација, P_s , заостала поларизација, P_R , и коерцитивно поље, E_C** . Вредност спонтане или сатурационе поларизације одговара пресеку тангенте хистерезисне петље у области засићења са ординатом (за $E = 0 \text{ V/m}$). Вредност заостале поларизације добија се за $E = 0 \text{ V/m}$, а коерцитивно поље одговара вредности спољашњег електричног поља када је поларизација једнака нули, слика 5.2-2. Са повећањем температуре вредност коерцитивног поља се смањује све до Киријеве температуре, на којој хистерезисна петља ишчезава.

5.3. Диелектрична својства материјала

Својства фероелектричних материјала се најбоље огледају у понашању диелектричне пропустљивости (ϵ) у зависности од фреквенције примењеног електричног поља, температуре и напрезања у материјалу. Фероелектрични материјали се одликују великим вредностима диелектричне пермитивности, 100–10.000, за разлику од неполарних диелектричних материјала код којих диелектрична пермитивност има вредности од 1 до 10. Познато је да се у области фазног прелаза код фероелектричних материјала запажа нагли скок пермитивности. Изнад температуре фазног прелаза, тј. Кири тачке диелектрична пермитивност нагло опада са температуром у складу са Кири-Вајсовим (*Curie-Weiss*) законом:

$$\epsilon = C/(T-T_c) \quad (5.3-1)$$

где је C Киријева константа, док је T_c Киријева температура, које су карактеристичне за дати материјал.

Диелектрична пропустљивост је комплексна величина, с обзиром на то да зависи од примењеног напона и фреквенције примењеног електричног поља, и стога се може раставити на реални и имагинарни део:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (5.3-2)$$

где су ϵ' и ϵ'' реални и имагинарни делови диелектричне пермитивности. Реални део се односи на складиштење електричне енергије у материјалу, док имагинарни део представља део енергије који се у јединици времена претвори у друге облике енергије, претежно у топлоту.

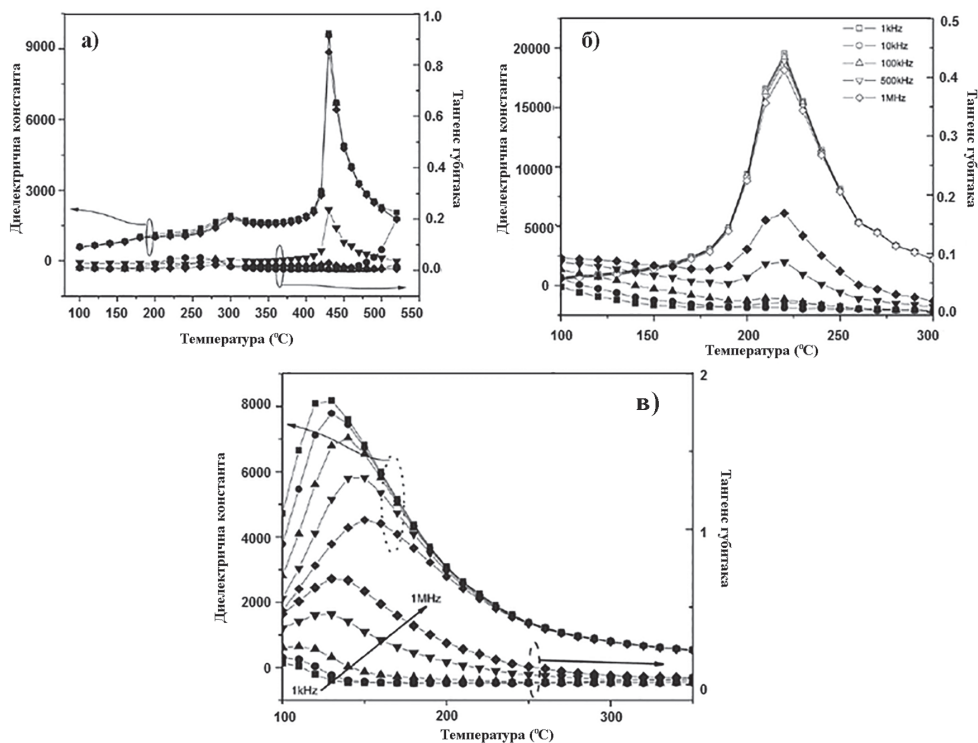
Диелектрични губици, изражени као тангенс губитака ($\tan\delta$) у материјалу се могу описати коришћењем следеће једначине:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (5.3-3).$$

Тангенс губитака је бездимензиона величина и представља проценат укупне електричне енергије који се претвори у топлоту. Материјали са добрим диелектричним својствима погодни за одређену примену имају високе вредности диелектричне пропустљивости и мале вредности диелектричних губитака.

Према типу зависности диелектричне пермитивности од температуре, фероелектрични материјали се могу класификовати у три групе: нормални (прави) фероелектрици, фероелектрици са дифузним фазним прелазом и релаксори.

Нормални фероелектрици – код нормалних фероелектрика пермитивност расте са снижењем температуре, затим долази до појаве оштрог пика на температури фазног прелаза и даље до наглог пада пермитивности (слика 5.3-1а) [154]. На температурама изнад Кири тачке пермитивност се покорва Кири-Вајсовом закону и долази до губитка спонтане поларизације. Нормалне фероелектрике карактерише и постојање хистерезисне петље у којој се при нултом пољу задржава велика реманентна поларизација.



Слика 5.3-1. Зависност $\epsilon' = f(T)$ за различите фреквенције услед:
 а) релаксорског фазног прелаза у BaTiO_3 , б) дифузног фазног прелаза у $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,7}\text{Sn}_{0,2})\text{O}_3$, в) релаксорског фазног прелаза у $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,7}\text{Sn}_{0,3})\text{O}_3$ [154].

Фероелектрици са дифузним фазним прелазом. Код дифузног фазног прелаза облик пика $\epsilon(T)$ широк је и заобљен, што указује да се прелаз дешава у неком опсегу температуре услед флукуације састава (слика 5.3-1б). Ширење пика на графику је последица формирања нанорегиона услед локалне промене фазног састава.

Релаксори. Фазни прелаз има заобљен облик пика на графику $\epsilon(T)$, али за разлику од дифузног фазног прелаза присутно је померање температуре фазног прелаза са повећањем фреквенције ка вишим вредностима [11], док диелектрична пропустљивост показује одступање од Кири-Вајсовог закона на температурама вишим од температура диелектричног максимума T_M (слика 5.3-1в).

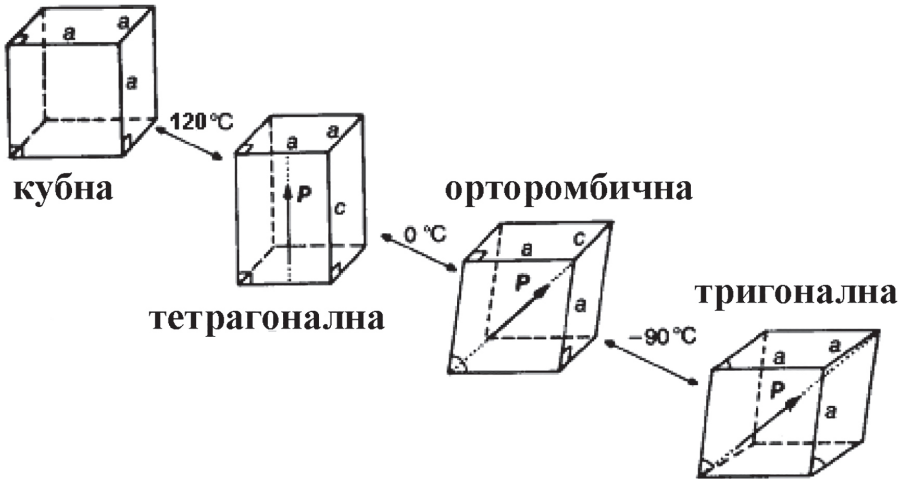
Диелектрична пермитивност код релаксора и фероелектрика са дифузним фазним прелазом се покорва модификованом Кири-Вајсовом закону:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T-T_m)\gamma/C' \quad (5.3-4)$$

где је T_m температура диелектричног максимума, ε_m максимална диелектрична пермитивност, C' модификована Кири-Вајсова константа, и γ константа која одређује ширину или развученост фазног прелаза. Константа γ може варирати од 1 за нормалне фероелектрике до 2 за потпуно релаксорске фероелектрике, док вредности између 1 и 2 указују на дифузни фазни прелаз. Вредности параметара C' и γ се могу експериментално одредити из линеарне зависности $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) = f(\ln(T-T_m))$, на температурама вишим од T_m [111].

5.4. Фероелектрична и диелектрична својства BST

Чист BaTiO_3 ($T_C = 120^\circ\text{C}$) постоји у неколико кристалних модификација, зависно од температуре. Високотемпературна фаза ($120\text{--}1460^\circ\text{C}$) има кубну структуру и особине паралељника, док је испод 120°C структура тетрагонална и BaTiO_3 постаје фероелектрик (слика 5.4-1).

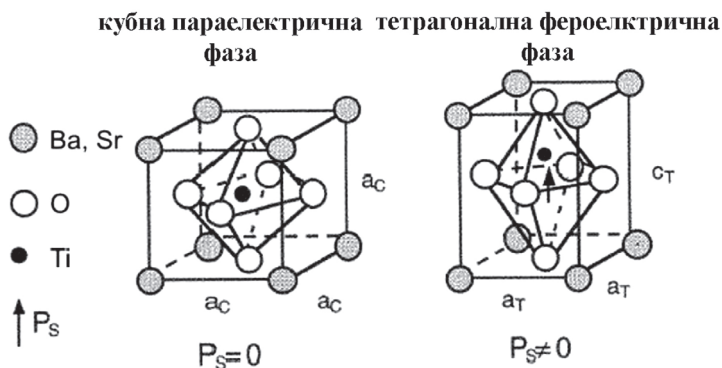


Слика 5.4-1. Промене симетрије кристалне решетке при хлађењу од кубне до ромбоедарске фазе.

Показано је да код баријум-титаната постоји низ фероелектричних фазних прелаза: од тетрагоналне до орторомбичне на 0°C и од орторомбичне до ромбоедарске на -90°C . Изнад 1460°C BaTiO_3 има хексагоналну структуру која не припада класи перовскита [90, 139]. Фероелектрицитет баријум-титаната потиче од мобилности Ti^{4+} катјона у $[\text{TiO}_6]^{8-}$ октаедрима, што доводи до померања позитивних и негативних центара наелектрисања, а услед чега октаедри постају електрични диполи (слика 5.4-2).

У случају баријум-титаната велика поларизабилност доводи до појаве спонтане поларизације, односно јони титана померају се из свог центростриктричног положаја чак и у одсуству спољашњег електричног поља. SrTiO_3 је квантни параелектрик са температуром фазног прелаза од -163°C . У сврху подешавања фероелектричних својстава и диелектричне пропустљивости,

SrTiO_3 се уводи у решетку BaTiO_3 при чему долази до парцијалне супституције јона Ba^{2+} и јона Sr^{2+} и линеарног смањења вредности температуре фазне трансформације.



Слика 5.4-2. Фазна трансформација $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [25].

Фероелектрична својства BST која су важна за његову практичну примену строго зависе од односа Ba и Sr јона у систему [75]. Истраживањима фероелектричних карактеристика чврстих раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ показано је да уколико је $x \geq 0,8$, материјал се понаша као прави фероелектрик, док у случају $x < 0,8$ материјал има релаксорска својства [75, 93, 217].

Велики број радова је посвећен утицају односа Ba и Sr јона на вредност диелектричне константе на Киријевој температури као и на вредности реманентне поларизације и коерцитивног поља када се материјал налази у промењивом електричном пољу. Ота [121] и сарадници су показали да максимум диелектричне константе опада са смањењем вредности x , док је Ванг [203] показао да диелектрична константа има максимум када је $x = 0,8$, што је потврђено каснијим истраживањима [89, 112]. Ли [95] и сарадници су синтетисали $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) прахове и испитивали утицај садржаја Sr на диелектрична својства синтероване керамике. Потврђено је да температура фазног прелаза T_C опада са порастом удела Sr у систему и да вредност диелектричне константе има максимум уколико је $x = 0,2$. Ким [71] и сарадници су синтетисали $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0-1$) прахове и мерили промену поларизације у узорцима. У оквиру истраживања дошли су до закључка да за вредности $x < 0,3$ систем показује фероелектрична својства, док је за вредности $x > 0,3$ систем параелектричан. Вредности реманентне поларизације P_r опадају са порастом удела Sr и крећу се од ~ 3 у случају када је $x = 0$, до вредности 0,1 када је $x = 1$. Структурне карактеристике, тј. присуство тетрагоналне или кубне фазе такође значајно утичу на синтерабилност синтетисаних BST прахова као и на диелектрична својства и примену керамике. Показано је да баријум-титанатни прахови са тетрагоналном симетријом имају бољу синтерабилност, а синтеровани материјали већу густину и диелектричну константу (98,3% ρ_r , ϵ_r 6900 на T_{25}) у односу на керамику припремљену од прахова кубне симетрије (86% ρ_r , ϵ_r 1900 на T_{25}) [30, 209].

Јун [213] и сарадници синтетисали су $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ прахове реакцијом у чврстом стању из смеше оксида и реакционим синтеровањем смеше BaTiO_3 и SrTiO_3 . Аутори су дошли до закључка да су прахови синтетисани

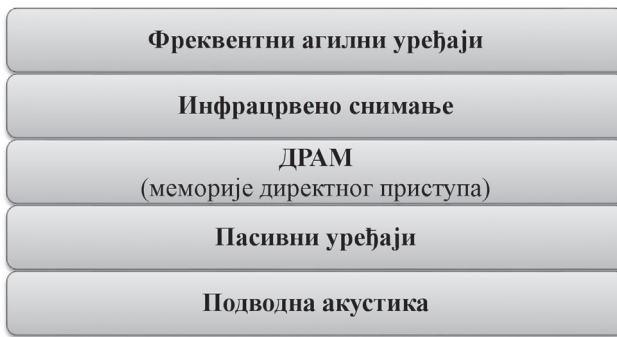
реакцијом у чврстом стању хомогеније микроструктуре, веће густине, и самим тим имају знатно боља фероелектрична и диелектрична својства ($\epsilon = 17557$, $P_r = 5.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) у односу на прахове добијене реакционим синтерованњем ($\epsilon = 12945$, $P_r = 4.91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) који имају мање густине и код којих је присутан абнормални раст зрна.

Више радова је посвећено испитивању утицаја величине зрна на диелектрична и фероелектрична својства BST керамике. Занг [218] и сарадници су испитивали зависност температуре синтеровања и величине зрна на диелектрична својства $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ керамике. Аутори су уочили да фероелектрични фазни прелаз постаје развучен – дифузан, а да се температура фазног прелаза смањује са смањењем величине зрна, и да диелектрична константа има максимум кад је величина зрна око $1 \mu\text{m}$. Критична величина зрна испод које систем губи фероелектрична својства износи око 210 nm . Велики број аутора је испитивао зависност диелектричне константе од величине зрна и показали су да вредност диелектричне константе има максимум када је величина зрна око $1 \mu\text{m}$ [4, 98, 217]. Занг [218] и сарадници су у наредном истраживању испитивали утицај величине зрна на фероелектрични фазни прелаз $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ керамике припремљене сол-гел поступком. Аутори су дошли до закључка да у случају састава $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, диелектрична константа има максимум када је величина зрна око $1 \mu\text{m}$. Такође су запазили да T_C опада са смањењем величине зрна, и да је критична величина зрна испод које систем губи фероелектрична својства око 176 nm . Тура [196] и сарадници су показали да T_C расте од 121 до 126°C са повећањем зрна од $0,5$ до $20 \mu\text{m}$, као и да реманентна и сатурациона поларизација расту са порастом величине зрна керамике баријум-титаната добијене хидротермалном методом.

5.5. Значај и примена материјала на бази BST

Баријум-титанат је откривен током Другог светског рата, као керамички материјал са великом диелектричном константом. Први подаци о синтези односе се на радове Турнаурера и Дедрика [191] који су допирали TiO_2 са BaO и пријавили патент. После Другог светског рата истраживања у области баријум-титанатних материјала су интензивно настављена, а међу њима је посебну пажњу привукао чврсти раствор BaTiO_3 - SrTiO_3 [57, 171].

Баријум-стронцијум-титанат $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) представља чврст раствор састављен од два традиционална фероелектрика, баријум-титаната (BaTiO_3) и стронцијум-титаната (SrTiO_3) [80]. Познато је да BaTiO_3 и SrTiO_3 формирају чврсте растворе у читавом опсегу концентрација захваљујући сличној кристалној структури и величини јонских радијуса Ba [$R(\text{Ba}_{2+}) = 135 \text{ pm}$] и Sr [$R(\text{Sr}_{2+}) = 118 \text{ pm}$] [227]. Киријева температура BST линеарно опада са повећањем концентрације Sr при брзини од $3,4^\circ\text{C}$ по молском уделу Sr . Због тога Кири температура BST, а самим тим и њене особине могу бити прилагођене широком опсегу да би се задовољили захтеви различитих примена. Ова врста флексибилности особина, а самим тим и потенцијални опсег примене није присутан код конвенционалне фероелектричне керамике. Различите области примене за које се BST може тренутно истраживати приказане су на слици 5.5-1.



Слика 5.5-1. Потенцијалне области примене BST.

У оквиру тзв. електронске керамике (изолаторска, термисторска, електрооптичка, пиезоелектрична керамика, меморијски уређаји на бази фероелектричне керамике итд.), керамика на бази BST и других једињења са структуром перовскита је од посебног интереса, с обзиром на могућност пројектовања и развоја нових електронских компоненти [119, 177-179, 199, 186, 135]. Кондензаторска керамика на бази BST обухвата: радиотехничке кондензаторе, променљиве нелинеарне кондензаторе чија се електрична капацитивност веома мења са променом примењеног напона, вишеслојне кондензаторе са $\epsilon_r \in (1-15) \cdot 10^3$ (заступљене у технологији дебелослојних хибридних кола), чип-кондензаторе са баријерним слојем код којих је $\epsilon_r \in (20-80) \cdot 10^3$ итд. [114, 126]. У оквиру ове групе материјала, вишеслојни керамички кондензатори (енг. MLCC – *Multi Layer Ceramic Capacitor*) већ су дуже време један од најважнијих и широко коришћених пасивних компоненти у електричној индустрији [46].

Фероелектрични материјали перовскитне структуре чине важну групу мултифункционалних једињења који налазе широку примену у савременој електротехници и електроници, као нпр. вишеслојни керамички кондензатори велике капацитивности, електрооптички уређаји, фероелектричне меморије и пироелектрични сензори, па су стога предмет бројних истраживања. Минијатуризација електронских елемената захтева синтезу нанометарских фероелектричних структура чиме су њихова својства битно промењена. Те структуре су занимљиве и због пиезоелектричних својстава, тј. минијатуризације пиезоелектричних сензора који се користе нпр. у медицини у ултразвучним уређајима, затим у изради подесивих компонената за радио и микроталасне фреквенције итд. Баријум-стронцијум-титанат (BST) јесте фероелектрични материјал који пружа велике могућности при изради подесивих компонената за радио-фреквенције (RF) и микроталасне фреквенције (нпр. подесиви филтери, померачи фазе и сл.).

Пермитивност BST диелектрика се може мењати променом електричног поља у којем се диелектрик налази. Код плочастих кондензатора промене веће од 50% се могу остварити при малим вредностима напона, 2 до 5 V. Променом дебљине филма можемо добити широк опсег радних напона. Велика диелектрична константа BST диелектрика (око 300 на собној температури) омогућава израду кондензатора са великом капацитивношћу. Пиезо-керамика, добијена из чврстих раствора на бази BST, примењује се у електромеханичким појачивачима, претварачима, керамичким

филтерима, ултразвучним генераторима, пријемницима и др. [176]. Поред осталог, интензивно се разматрају и примене фероелектричних танких филмова у механичким појачивачима („actuators”) и у микроелектромеханичким системима (енг. MEMS – *Microelectromechanical systems*) [126, 55]. Већ око 20 година се фероелектрици сматрају водећим кандидатима у новој генерацији NVRAM меморија. Пораст вредности диелектричне пропустљивости на собној температури, при смањењу величине честица, указала је да антенске решетке високих густина од фероелектричних нанокондензатора могу бити изводљиве као база за меморијске уређаје са екстремно високом капацитивношћу [138]. Разматрање фероелектричних „random access” меморија (енг. FRAM – *Ferroelectric random access memory*), као врло погодних меморијских уређаја, заснива се на њиховим својствима дуготрајног очувања, тј. меморисања ускладиштених података и након престанка напајања (енг. NVM – *Non-volatile memory*), као и на ниском радном напону, великој могућности складиштења информација и великој брзини читања/писања. У оквиру тога, конвенционални фероелектрични материјали као што су $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, тј. PTZ, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, тј. SBT, SrTiO_3 и $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, тј. BST широко су проучавани и развијени за потенцијалне примене у динамичким „random access” меморијама „DRAM” и у „NVRAM” уређајима са недеструктивним модом ишчитавања [21, 78]. При томе, фероелектрични танки филмови показују предности у низу примена како у меморијским елементима у „NVRAM” и „DRAM” уређајима (у компјутерима, мобилним телефонима, дигиталним камерама, MP3 плејерима и мноштву других портабл уређаја) тако и у електрооптичким прекидачима, оптичким таласоводима, пироелектричним детекторима, оптичким модулаторима итд. [193, 103].

Висококвалитетни фероелектрични филмови се могу користити за уређаје који процесирају микроталасне сигнале. Танки филмови $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ поседују таква својства да испуњавају највећи део захтева за поменуте уређаје [193, 207]. За добијање баријум-стронцијум-титанатних прахова се данас користи више различитих метода, било сувом или мокром хемијском синтезом. Прве, засноване на реакцијама у чврстом стању, најчешће су коришћене методе за добијање BST док у ове друге спадају ко-преципитација, спреј пиролиза и неке сол-гел технике које су користили Вешслер, Ноа, Бао и Рејес [7, 116, 142, 207]. Међу њима су и хидротермалне технике које представљају комерцијалан начин за добијање датог материјала, а које су користили Мао и Зоу [110]. Свака од ових метода има своје предности и мане. Неке од тих предности су висока чистоћа, добијање суперфиног праха, добра флуидност, ниска агломерација и ниже температуре синтеровања. Недостаци код поменутих техника су висока температура калцинације (1000–1200°C), затим коришћење веће количине почетног праха, велика величина зрна због чега се не могу користити за добијање материјала са великом диелектричном константом. Овим методама се добијају прахови различитих карактеристика.

6.

Механичка активација и механохемија

Основна подела метода активације је на хемијске и физичке, а према карактеру промена физичких и хемијских својстава после завршеног процеса активације на статичке и динамичке методе. Међу физичким методама активације издваја се *механичка активација* односно механичка обрада као врло значајна и често коришћена група метода, базирана на комбинацији различитих дејстава механичких сила на чврсто тело (истезање, сабијање, трење, удари, млевење).

Механичка активација (МА) млевењем је један од поступака за добијање високодисперзних наноструктурних прахова, базиран на дезинтеграцији крупно-зрнастих прахова до нанокристалног или аморфног стања под дејством механичких сила. Током механичке активације долази до промене реактивности прашкастог материјала, а реакције изазване уношењем механичке енергије зову се механохемијске реакције.

6.1. Теоријски принципи механичке активације

Иако је механичка обрада материјала у употреби од самих почетака људске цивилизације, тек крајем XIX века је по први пут урађена систематска анализа утицаја механичких сила у току процеса млевења на промену својстава испитиваног материјала [48, 165, 189]. У оквиру ове анализе по први пут се помиње да је механичка енергија унета процесом млевења одговорна за иницирање хемијских реакција, а не само локална температура загревања, чиме се постављају темељи нове методе тзв. механохемије. У радовима и приручницима објављеним током 1891. и 1919. године, Освалд [122, 123] уводи у употребу назив „механохемија” и сврстава је у физичко-хемијске методе. Током наредних година доста пажње је посвећено испитивањима везаним за промену дужине хемијских веза у једињењима подвргнутим дејству механичких сила у току процеса млевења. Већ 1962. године Питерс (Peters), користећи основе термодинамике, покушао је да објасни утицај механичке енергије на одигравање одређених хемијских реакција и повеже их са променом боје. Трансформације, које се одигравају у току хемијске реакције, настале услед механичког напрезања материјала Питерс [132] сврстао је у механохемијске. Са развојем механохемије, и њеном све широм применом, појавио се велики број дефиниција ове методе. Хајнике [48] целокупну дефиницију механохемије која је и данас у употреби дао је

1984. године; по њој је механохемија област хемије која се бави хемијским и физичко-хемијским трансформацијама једињења у свим агрегатним стањима насталим под дејством механичких сила. Упоредо са развојем механохемије долази до развоја и њене подобласти – тзв. механичке активације. Још 1954. године Смекал [172] дефинише механичку активацију као процес у коме расте реакциона способност материјала, али без његове хемијске промене. Само у случају када механичка активација истовремено иницира хемијску реакцију, која води ка настајању новог једињења и промени структуре, може се говорити о механохемијској реакцији. Механичка активација материјала има за циљ промену структуре, напетости и реактивности материјала уз обавезну редукцију величине честица/кристалита. И као таква, ова метода се користи у технологијама добијања прахова и керамичких материјала, легура, цемента, композита, нанокристалних и аморфних супстанци, интерметалних једињења и напредних материјала нове генерације.

Проучавање механохемијских процеса предмет је обимних савремених истраживања [51]. Управо ови процеси омогућавају како синтезу неорганских и органских материјала тако и добијање легура метала. Механохемијске синтезе одигравају се у млину на релативно ниским температурама, на којима је практично немогуће формирање кристалне структуре. Синтеза нових материјала на овај начин остварује се у ултрадисперзном и аморфном облику. Током механохемијских процеса због механичког деловања на чврсто тело долази до трансформације механичке енергије у енергију деформације, што је повезано са одговарајућим променама електронске и кристалне структуре, реакционе способности и механизма реакције.

У почетном стадијуму услед механичке обраде долази до смањења величине честица, њиховог мешања и раста контакта између њих. При том у површинској зони може доћи до реакције између полазних компонената и издвајања топлоте. Док су честице велике, њихове структурне промене су мале, а пораст температуре незнатан. После повећања површине контакта до неколико квадратних метара по граму брзина реакције се толико повећава да није могуће одвести сву топлоту, па реакција прелази у режим самоубрзавања [16].

Током механичке активације дисперзних материјала може доћи до разарања кристала, ударног сабијања и пресовања смицањем [215]. Сви ови процеси одигравају се у реакционој зони. Модел реакционе зоне укључује следеће ступеве:

1. запремински модел на макро-, мезо- и микронивоу:
 - а) скупину честица,
 - б) контакт честица у ансамблу и
 - в) индивидуалне честице;
2. мезомодел за смешу супстанци и
3. развој процеса.

Режим кретања куглица и праха у млину, посебно планетарном, веома је сложен. Он зависи од различитих параметара (конструкције уређаја, масе која се меље, времена непрекидне обраде). Материјал је током млевења једновремено подвргнут ударима кугли различите брзине, релаксацији на зидовима млина, трењу при кретању кугли.

Сви механохемијски процеси почињу на контактима честица, који се остварују током ударног напрезања. Релативно мала механичка енергија концентрише се у малој запремини контактне области и изазива локалне промене физичких параметара – температуре, пластичности итд.

6.2. Етапе механичке активације млевењем

Познато је да се приликом механичког дејства на чврсто тело у процесу млевења телу предаје извесна количина механичке енергије на рачун које долази до читавог низа промена [1, 13, 14, 113, 144, 159, 163]:

- морфолошких промена, у смислу настајања фино дисперзних честица које се одликују повишеном енергијом, повећања слободних површина и површинске реактивности материјала,
- пластичне деформације и нарушавања уређености кристалне структуре (дисторзије решетке), формирања различитих дефеката решетке (тачкастих, линијских, електронских), што је праћено повећањем напрезања решетке и смањивањем величине кристалита, а понекад и прелазом кристалног стања у аморфно,
- фазних трансформација у полиморфним материјалима,
- стимулације осциловања решетке и локалног загревања на контактним местима,
- хемијских реакција, декомпозиције, измене јона, оксидо-редукције, формирања комплекса, и то захваљујући физичким променама које се одигравају у току процеса.

Од посебног значаја су и секундарни ефекти који подразумевају интеракцију механички активираниог материјала и средине у којој се процес одиграва. Енергија акумулирана у активираниом материјалу услед његове деформације представља основни фактор, одговоран за структурне промене и промене својства кристалног материјала [145]. Тако се са становишта промене слободне енергије система процес МА може представити у неколико етапа, чије границе нису оштро издиференциране.

Прва етапа претходи разарању материјала. У овој фази долази до формирању зона заосталог напона услед померања атома из равнотежних положаја под дејством спољашњих сила, што има за последицу нарушавање правилности кристалне решетке услед промене међуатомских растојања и углова. Промена слободне енергије настале услед промене величине честица једнака је раду спољашњих сила и може се израчунати применом Томсонове (Thomson) формуле:

$$\Delta G = 2 \delta \cdot V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (6.2-1)$$

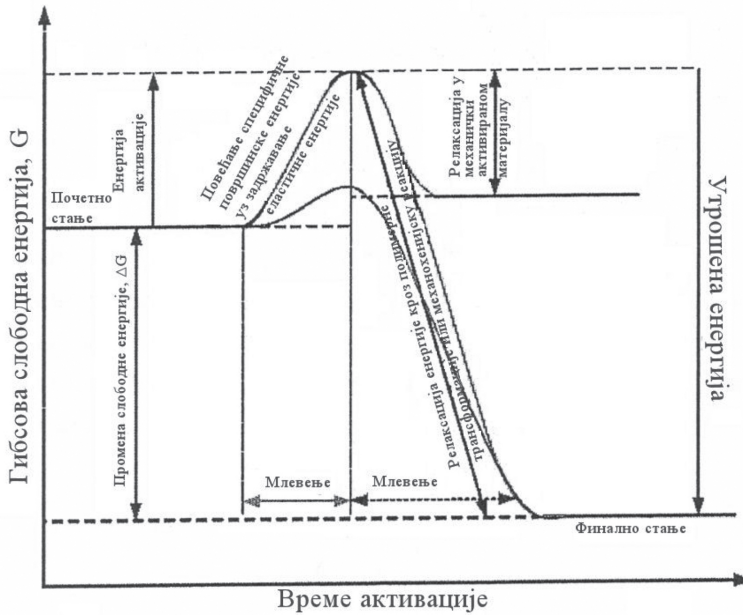
где је ΔG – промена слободне енергије, r_1 и r_2 – радијуси ситне и крупне честице, V – запремина, δ – површинска енергија.

Друга етапа води ка образовању нових површина услед ситњења, стварања пукотина и разарања материјала, а праћена је трансформацијом механичке енергије у површинску енергију материјала.

Трећа етапа повезана је са финим млевењем и води ка значајном повећању новообразованих површина и концентрације енергије у површинском

слоју. У овој етапи може доћи и до одигравања фазних трансформација и хемијских реакција, што проузрокује смањење слободне енергије система.

Четврта етапа активације је суперfino млевење, а карактерише је формирање материјала битно измењене структуре и својства у односу на полазни. Новоформиран материјал састављен је од ултрадисперзних честица, а у екстремним случајевима може доћи и до потпуне аморфизације материјала. Процес МА праћен је и структурном релаксацијом, која је веома битна за саму реактивност материјала.



Слика 6.2-1. Промена Гибсове слободне енергије у зависности од механичке активације и релаксације материјала [106]. Након релаксације у материјалу заостаје вишак слободне енергије која дефинише активност материјала у процесу синтеровања.

На слици 6.2-1. приказана је Гибсова (Gibbs) слободна енергија током механичке активације материјала. Разликују се два типа дефеката одговорних за неуређеност и нестабилност активираниог материјала. Први тип дефеката одговаран је за постизања највишег нивоа у процесу МА. Ови дефекти се одликују врло кратким временом релаксације (10^{-7} – 10^{-3} s) [106], па самим тим утичу и на реактивност активираниог материјала. Другом типу припадају дефекти који имају знатно дуже време живота (10^{-3} – 10^6), а јављају се услед велике несавршености кристалне решетке изазване процесом МА. Реч је о врло „врљим” и нестабилним дефектима, чијом релаксацијом долази до снижавања слободне енергије система. Међутим, релаксацијом ових дефеката не може се постићи почетно стање, односно стање материјала пре МА за које је карактеристично одсуство дефеката (приказано на слици 6.2-1).

6.3. Утицај термичких процеса на дефектну структуру дисперзног система

У почетном стадијуму механичке активације, док је степен деформације релативно низак, готово сва акумулирана енергија троши се на разарање кристалне решетке и генерацију читавог низа тачкастих дефеката и дислокација. Са порастом степена деформације у даљем току процеса мљевања долази до анихилације дела дефеката услед пораста локалне температуре и појачане интеракције између дислокација. Области у којима може доћи до ослобађања топлоте у процесу мљевања најчешће су зоне новоформираних површина, зоне формирања дислокација, зоне интерчестичних интеракција (тј. области у којима долази до формирања тачкастих дефеката), као и зоне интензивних удара између радних елемената млина [66].

Сматра се да су процеси трења и удара одговорни за пораст температуре током механичке активације дисперзних система. Заправо, када су честице дисперзног система у покрету, механички рад употребљен против сила трења прелази у топлоту. Локална температура у зони контакта радних тела и праха формирана услед трења може се одредити на основу формуле [1, 15, 215]:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{\mu P v}{4aI} (k_1 + k_2)^{-1} \quad (6.3-1)$$

где је μ – коефицијент трења, P – притисак на контактної површини, v – брзина смицања, a – радијус контактне површине, I – коефицијент сразмеран топлоти, k_1 и k_2 – коефицијенти термичке проводљивости радних тела при трењу. На основу Боуденових [10] прорачуна установљено је да у току процеса мљевања, у зони контакта радних тела и праха под дејством сила трења долази до формирања тзв. „врућих области” површине 10^{-7} – 10^{-9} m² у врло кратком временском интервалу (10^{-4} s). Температура у овим области расте и до 1300 K.

Настојање зоне деструкције – разарања материјала, тј. зоне активног формирања дефекта, такође је праћено појавом „врућих области” у којима је висока концентрација дислокација одговорна за нагли пораст температуре:

$$\Delta T = T - T_0 \approx \ln\left(\frac{n\Lambda}{\lambda}\right) \frac{b\sigma v n}{2\nu\pi K}, \text{ ако је } \lambda \ll (\Lambda = \frac{2\chi}{\nu}), \quad (6.3-2)$$

где је b – Бургеров вектор, σ – механичко напрезање, K – топлотна проводљивост, n – број покретних дислокација, χ – температурна проводљивост, λ – средња вредност растојања између дислокација. Експериментална испитивања показала су да током деформације кристалне решетке материјала температура расте и до 1000 K.

Формирање микропукотина доводи до наглог и краткотрајног загревања материјала, при чему се температура може прерачунати на основу следеће формуле [146, 208]:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{Q}{c\rho \times 2\delta} \quad (6.3-3)$$

где је Q – топлота која се ослобођа услед иреверзибилне пластичне деформације, c – специфична топлота, ρ – густина, а 2δ – ширина зоне разарања. На основу прорачуна, максимална температура која се достиже на месту

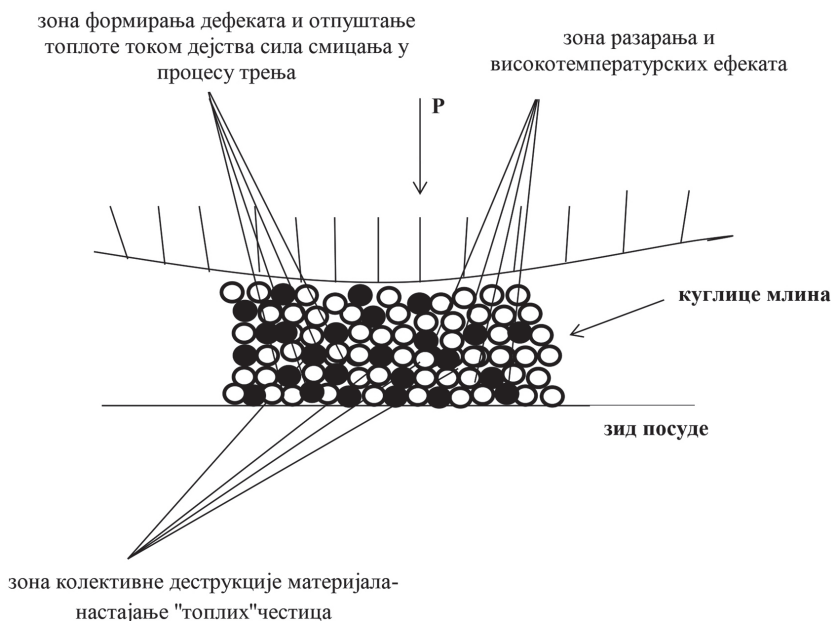
формирања микропукотине битно прелази вредност од 1000 К, с тим што ова високотемпературна екситација траје релативно кратко $\sim 10^{-9}$ s.

Шема формирања споменутих дефеката, као и температурни ефекти који се јављају у праху услед дејства куглице млина на прах приказана је на слици 6.3-1.

У зони разарања материјала, на месту удара куглице млина на прах, долази до формирања великог броја микропукотина, тако да се може посматрати очекивано дејство ових дефеката чије време високотемпературне екситације траје дуже него време екситације појединачних микропукотина. Температура која се развија у овој зони може се одредити по следећој једначини:

$$\Delta T = T - T_0 = \sum_i \frac{Q_i}{cm_p} \quad (6.3-4)$$

где се Q_i односи на топлоту ослобођену у различитим термалним процесима који се јављају у тренутку разарања честица праха, а m_p на масу честице праха.



Слика 6.3-1. Шема формирања дефеката и температурни ефекти који се јављају услед дејства млина на прах у току МА.

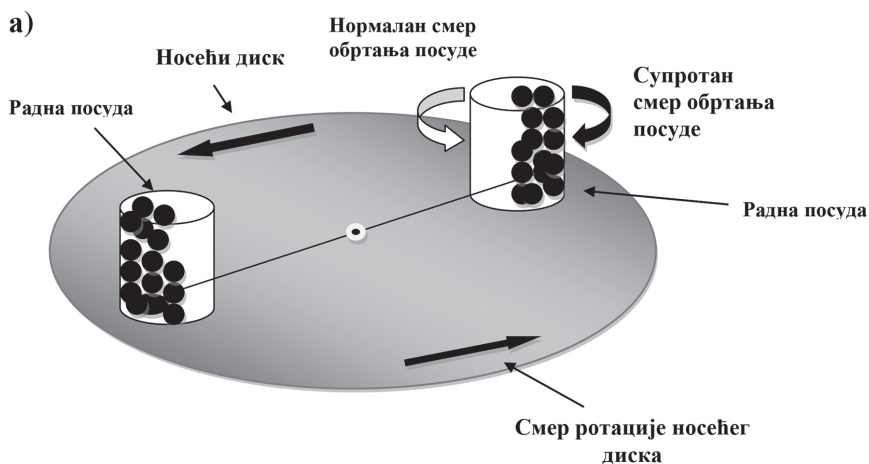
Термални ефекти који се јављају у зони разарања честица праха и формирања дефеката (слика 6.3-1), а имају кратко време трајања, обезбеђују брзо локално загревање узорка. Вредност температуре која се у том тренутку развија у праху зависи од брзине формирања дефеката, количине материјала у зони дејства, али и од параметара млевења (односа масе куглица и праха, времена млевења и брзине).

Механичка активација као високоенергијски процес утиче на формирање велике количине различитих дефеката, али и на повећање средње температуре праха. Услед повећања средње вредности температуре праха у току МА истовремено долази до анихилације дела нискоенергијских

дефеката (дефеката са ниском енергијом активације) и акумулације високоенергијских дефеката. Степен анихилације дефеката директно зависи од средње температуре праха. Како је вредност средње температуре праха у функцији параметера млевења, а посебно времена млевења, то се може очекивати да код других млевења, услед доста високе средње температуре праха анихилација дефеката буде битније испољена у односу на повећање концентрације дефеката.

6.4. Млевење материјала

Млевење материјала остварује се постепеним дробљењем честица материјала у механохемијским реакторима. Према величини добијених честица после млевења разликују се **грубо** (0,1–1,0 mm), **средње** (0,01–0,1 mm) и **фино** (<0,01 mm) млевење. Процес дисперговања води ка настајању финих – ултрадисперзних прахова, а остварује се у високоенергетским млиновима, као што су нпр. куглични планетарни млинови, вибро-млинови, шејкери итд. За даље представљање резултата ове дисертације од посебног интереса је принцип рада планетарног кугличног млина, па ће у наставку бити изложен.



Слика 6.4-1. Принцип рада планетарног кугличног млина:
а) у простору и б) попречни пресек.

Приликом рада планетарног млина радне посуде млина окрећу се истовремено одређеном брзином око осе носећег диска и сопствене осе (слика 6.4-1а). Центрифугална сила настала услед ротације посуде око сопствене осе и осе носећег диска делује на садржај посуде, тј. на кугле и прах који се меље. Пошто радне посуде и носећи диск ротирају у супротном смеру, центрифугална сила делује тако да куглице млина падају на унутрашњи зид посуде и настављају да се крећу преко унутрашњег зида посуде, при чему се испољава ефекат трења. Након тога, куглице се одвајају од зида и заједно са материјалом усмеравају ка унутрашњости посуде и на крају заједно ударају у супротну страну зида посуде, тако да материјал који се меље, а позициониран је између кугле и зида посуде, трпи и ефекте удара (слика 6.4-1б).

активације су вишеструке, а посебно се одражавају на морфолошке промене, које су праћене повећањем специфичне површине и променом величине и облика честица млевеног праха.

За описивање промена величине честица у зависности од времена млевења предложена је једначина 6.4.1 у којој први члан са десне стране описује процес разарања материјала, а други члан процес рекристализације материјала [147]:

$$\frac{dr}{dt} = -k_0(r - r_0)\exp\left(-\frac{U_b}{U_m}\right) + k_r\exp\left(-\frac{U_a}{f\frac{\delta}{r} + \frac{E}{2}\left(\frac{A}{B+r^n}\right) + V_M}\right), \quad (6.4-1)$$

где су r – величина честица, r_0 – минимална величина честица, k_0 – константа брзине образовања дефеката решетке, k_r – константа брзине рекристализације, U_b – средња специфична енергија разарања, U_m – специфично механичко оптерећење, U_a – енергија активације рекристализације, E – модул еластичности, A , B , f и n – константе.

Минимална величина честица која се може постићи током механичке активације износи:

$$d = V \frac{\sum_{i=1}^6 \delta_i}{\int_T c_p dT}, \quad (6.4-2)$$

где је V – моларна запремина, δ_i – специфична површинска енергија i -те стране кристала (честице), c_p – топлотни капацитет, T_i – температура топљења.

6.5. Механохемија

Механохемија је наука која проучава хемијске и физичко-хемијске промене односно трансформације једињења у свим агрегатним стањима, које настају као резултат појаве енергијски побуђених стања за време или после престанка дејства механичких сила [117].

Трибохемија је део механохемије који се односи на чврста тела – проучава хемијске реакције или промене реакционих способности чврстих тела које су повезане са дејством механичких сила. Веома често се у литератури појмови механохемије и трибохемије, и из њих изведени појмови, користе као синоними. То није погрешно уколико се ради о коришћењу појма механохемије као општијег, само је мање прецизно.

Механохемијски третман је поступак млевења прахова у различитим типовима млинова (тзв. „механохемијским реакторима”) при чему долази до низа физичко-хемијских промена материјала. Сматра се да је механохемијски третман моћна техника за синтезу разних класа материјала. У такве материјале спадају и они које је иначе тешко добити другим методама, као што су једињења међусобно нерастворених елемената као и једињења високе тачке топљења.

Механохемијска синтеза BST је била предмет истраживања многих аутора. Може се доћи до закључка да се механохемијским третманом полазних реактаната добија прах велике специфичне површине и униформне

расподеле величине честица, што је неопходно за добијање керамичких материјала великих густина. Један од недостатака механохемијске методе је могућност контаминације праха материјалом од којег су направљене кугле и посуде за млевење. Збога тога се бирају одговарајући материјали од којих су направљене кугле и посуде да би се спречиле нечистоће.

Као што смо рекли, *механохемијска синтѐза* је комплексан процес и зато укључује оптимизацију одређеног броја параметара да би се добио жељени продукт хемијске реакције, одређена фаза или микроструктура. Неки важни параметри који утичу на финална својства праха и који су међусобно зависни су [8, 146, 180, 181]:

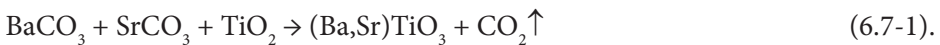
- брзина млевења,
- однос масе кугле–прах,
- температура млевења,
- време млевења,
- попуњеност посуде за млевење,
- тип, величина и расподела величина медијума којим се меље,
- агенс који контролише процес (лубрикант или сурфактант),
- атмосфера у којој се меље.

Све наведене променљиве нису у потпуности независне једна у односу на другу. На пример, оптимално време млевења зависи од типа млина, полазне величине честица, медијума у ком се врши процесирање, температуре млевења, односа маса праха и куглица итд.

6.6. Конвенционални поступак синтезе реакцијом у чврстом стању

Комерцијална метода реакцијом у чврстом стању (енг. SSR – *Solid state reaction*) из смеше оксида и/или карбоната је најстарија метода синтезе BST прахова. Полазни прахови BaCO_3 или BaO , SrCO_3 , и TiO_2 се калцинишу на температури у интервалу од 600–800°C у трајању од неколико сати, а затим се хомогенизују у млиновима. Калцинација полазних прахова се врши ради ослобађања CO_2 . Након тога, врши се деагломеризација добијеног праха у одговарајућем медијуму, најчешће води или алкохолу у циљу добијања уске расподеле величине честица [97, 166, 184].

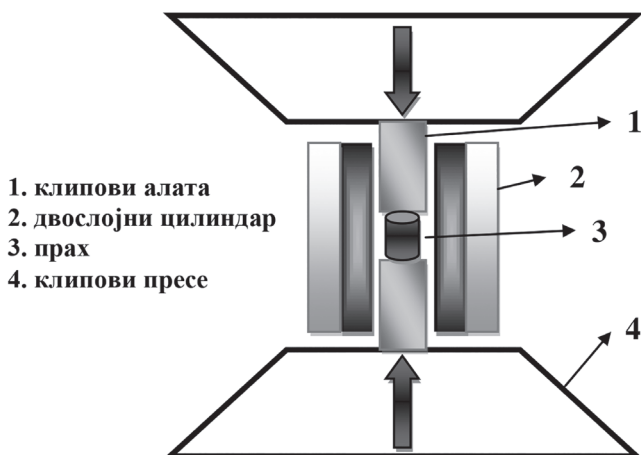
Реакција која се одвија при загревањ у еквимоларне смеше полазних компоненти BaCO_3 , SrCO_3 , и TiO_2 може се приказати једначином:



Прахови синтетисани реакцијом у чврстом стању имају низ недостатака као што су нерегуларна морфологија, широка расподела величине честица, велика просечна величина честица (1–5 μm), нехомоген састав, као и висок садржај нечистоћа (последица млевења). Оно што је најбитније, а што директно утиче на диелектрична својства финалних керамичких производа, јесте немогућност потпуне елиминације карбонатне фазе. Та појава се јавља и након калцинације почетних прахова на високим температурама [177, 197]. Прахови синтетисани на овај начин најчешће садрже честице реда величине неколико микрона и имају широку расподелу величине честица.

7. Пресовање

Применом спољашњег пристиска на прашкасти узорак долази до прегруписавања деформације честица праха. На тај начин, узорак прелази из форме праха у форму компактног облика веће густине коју зовемо испресак. Пресовањем се добија одређени облик за дату количину праха (слика 7-1).



Слика 7-1. Шема уређаја за двострано пресовање.

Згушњавање као резултат пресовања зависи од фактора који условљавају сам ток процеса како расподеле величине честица тако и међучестичног трења, хемије површине честица и агломерације. Сваки од ових фактора има одређени утицај на својства испресака. Познавањем ових феномена могуће је подесити својства праха тако да се добије испресак високе густине, односно остваре друга жељена својства испресака [79, 107, 117, 140].

Основни фактори који су од посебне важности за процес пресовања су:

- чврстоћа честица,
- специфична површина честица,
- координација честица при паковању, повезаност честица и
- густина паковања честица.

Најчешће изучавана карактеристика при процесу пресовања је густина. *Густина паковања* честица може се посматрати преко функције порозности. Од густине паковања зависе вредности параметара који

карактеришу скупљање при синтеровању, капацитет за смештање флуида, гасну пропустљивост, деформацију при пресовању и чврстоћу испреска. *Чврстоћа* или стабилност смеше прахова условљена је међучестичном фрикцијом која зависи од величине честица, њиховог облика, хемијских процеса са површине честица и текстуре површине честица. У исто време, међучестично трење утиче на хомогенизацију, сегрегацију по величинама и агломерацију. *Специфична површина* праха је функција расподеле величине и облика честица. Геометријска уједначеност, густина паковања, нерегуларна zasiћеност контактима и скупљање при синтеровању зависни су од броја контаката по једној честици, која се одређује вредношћу *координационог броја*. Карактеристика праха, као што је пермеабилност, одређена је порожношћу и специфичном површином. *Пермеабилност* је мера могућности протока кроз празнине између честица. Пермеабилност контролише понашање при филтрирању непомичног дела састављеног од честица и лакоћу којом се флуид одстрањује сушењем. Величина пора одређује задржавање флуида у порам, као и непроходност флуида у и из пора. На крају, *структурна повезаност* при паковању честица је врло важна, посебно у случају смеше фаза. Она се разликује од координационог броја по томе што увек учествују две или више фаза. Пример је постојање мреже коју формира метална фаза да би се постигла електрична проводљивост у смеси метала и изолатора. Проучавање пресовања прахова углавном се односи на испитивање зависности густине од примењеног притиска. Одговор узорка на притисак као функције стања назива се компресибилношћу и обично се дефинише као густина испреска добијена при датом притиску.

8.

Синтеровање

Процес синтеровања представља најзначајнији корак у припремању керамике. Приликом синтеровања испресци се трансформишу у керамичке материјале са жељеним својствима. Покретачка снага им је вишак слободне енергије прашкастих материјала, тј. њено смањивање. Процесом синтеровања није могуће припремити висококвалитетан материјал од некавалитетног (нечистог и нехомогеног) полазног праха.

8.1. Теоријски принципи синтеровања

Педесетих година 20 века започињу интензивна фундаментална проучавања физике синтеровања (Френкел, Пинес и Кучински). Велика сложеност процеса који се одигравају током синтеровања реалних дисперзних материјала и немогућности непосредног посматрања комплексног деловања свих механизма одговорних за овај процес условили су проучавање деловања појединих механизма на моделима (35, 133, 85).

Велики број аутора који су изучавали процес синтеровања давали су своје дефиниције овог процеса. Ипак, најпотпунија дефиниција процеса синтеровања је следећа: *Синтеровање је скуп сложених и међусобно повезаних транспортних процеса масе који се одигравају између честица и у честицама дисперзног система током његове консолидације* [148]. Да би се процес синтеровања одигравао, потребно је материјалу довести енергију: топлотну (загревање материјала), механичку (синтеровање под високим притисцима), или неки други вид енергије (синтеровање у микроталасним пећима). Покретачку силу синтеровања представља слободна енергија система који се налази у неравнотежном стању, а која је последица развијености слободне површине честице праха, присуство равнотежних (тачкастих) и неравнотежних дефеката (дислокација). Синтеровањем се од прашкастих дисперзних материјала добијају више или мање порозни чврсти компакти у поликристалном облику. Процес синтеровања се, у оквиру атомске теорије, на основу промене геометрије и микроструктурних параметера унутар система, условно може поделити на три карактеристична стадијума [37, 54, 101, 151]. Температурски интервал у оквиру којег се одваја *почетни стадијум синтеровања*, за дату брзину загревања и/или време изотермског синтеровања, зависи од микроструктурних карактеристика полазног испреска. Овај стадијум обухвата извесно међусобно

проклизавање и реаранжирање честица, омогућено настајањем слоја квазирастопа на површини полазних честица изнад одређене температуре, као и почетак раста међучестичног контактнoг „врата”. Честице у овом стадијуму задржавају своју структурну индивидуалност. Поре су углавном отворене и неправилног облика. Преовлађује лом између зрна.

У току *средњеј сџадијума синџеровања* укупна порозност се смањује, поре добијају правилнији облик и почиње њихово затварање. Почиње и раст зрна, који укључије раст врата између две честице и миграцију границе [62]. Сређу се обе врсте лома: између зрна и кроз зрно. Микроструктура је и даље нехомогена. У *завршном сџадијуму* синтеровања – згушњавање се завршава. Поре су затворене и одвија се њихово интензивно „зарастање” дифузионим „растварањем” у матрици или дифузијом по границама зрна. У последњем случају је поред смањења укупне запремине пора присутна и појава „коалесценције пора”, која представља смањивање укупне површине свих пора у узорку при константној вредности њихове укупне запремине, а остварује се повећањем запремине већих пора ($R > R_k$) на рачун „растварања” довољно малих ($R < R_k$) [101]. Ово је условљено већим вредностима флукса ваканција из мањих пора, јер је покретачка сила за транспорт материје пропорционална са $2\gamma_{sv}/r_p$, где је r_p – радијус поре. Критични пречник поре (R_k) зависи од низа фактора, као што су: координациони број за дату пору, површински напон, концентрација ваканција и ваканциона запремина, температура, притисак итд. У завршном стадијуму синтеровања је, такође, интензивнији раст зрна, чиме је условљена и појава интергрануларних пора. Доминира лом кроз зрно. Микроструктура је приближно хомогена, осим у случају аномалног раста зрна.

Велики број и сложеност процеса који се одигравају током синтеровања реалних дисперзних материјала онемогућавају истовремено праћење и једнозначно одређивање доприноса појединих процеса. Према томе се на основу теоријских претпоставки приступа симулацији процеса синтеровања и проучавању деловања појединих механизма на моделима који се касније прилагођавају реалним условима.

Најчешће се као модел за проучавање механизма синтеровања користе две сфере. Посматра се њихово прирастање, тј. повећање контактне површине (врата) (слике 8.2-1 и 8.2-2). Раст површине контакта између сфера може да буде последица више транспортних механизма, као што су: *вискозни ѓок, ѓрансѓорт масе кроз ѓасну фазу, ѓовршинска дифузија, заѓреминска дифузија, дифузија ѓо ѓраници зрна и дифузно-дислокационо ѓечење*. Разматрање процеса синтеровања као последица деловања само једног од наведених механизма у највећем броју случајева се показало нетачним, јер је синтеровање реалних система последица истовременог одигравања више механизма. У почетном стадијуму синтеровања успостављање бољег контакта (врата) између честица и раст врата су последица истовременог деловања свих механизма (вискозног тока, транспорта масе кроз гасну фазу, површинске дифузије, запреминске дифузије, дифузије по граници зрна и дифузно-дислокационог течења), док у другом и трећем стадијуму синтеровања запреминска дифузија и дифузија по граници зрна су доминантне у толикој мери да се дејство осталих механизма може занемарити.

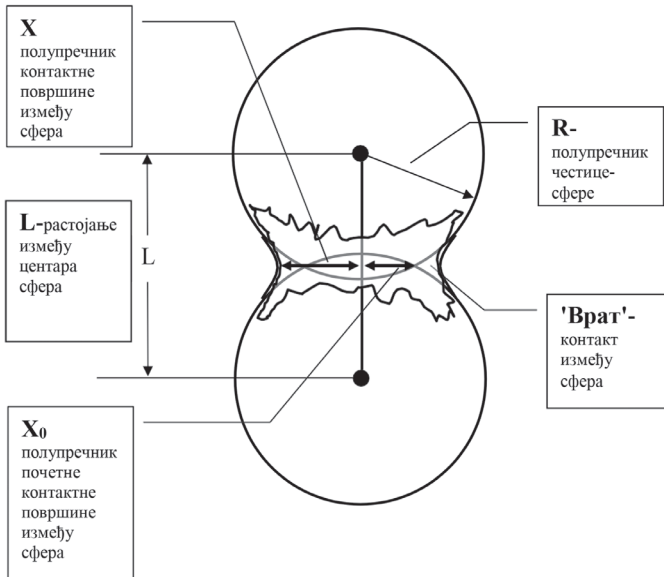
8.2. Механизми синтеровања

Модел синтеровања међу првима је проучавао Ј. И. Френкељ.

Поставио је теорију која је заснована на моделу транспорта материје вискозним током и утврдио је да за синтеровање две кугле (слика 8.2-1) механизмом управо тог вискозног тока важи следећа зависност [35, 152]:

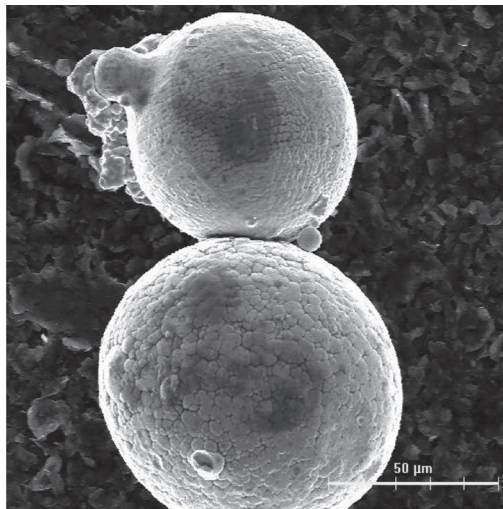
$$x^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \cdot R \cdot t \quad (8.2-1)$$

где је: x – полупречник површине додира између две кугле, γ – површински напон, η – коефицијент вискозитета, t – време.



Слика 8.2-1. Модел прирастања две честице [86].

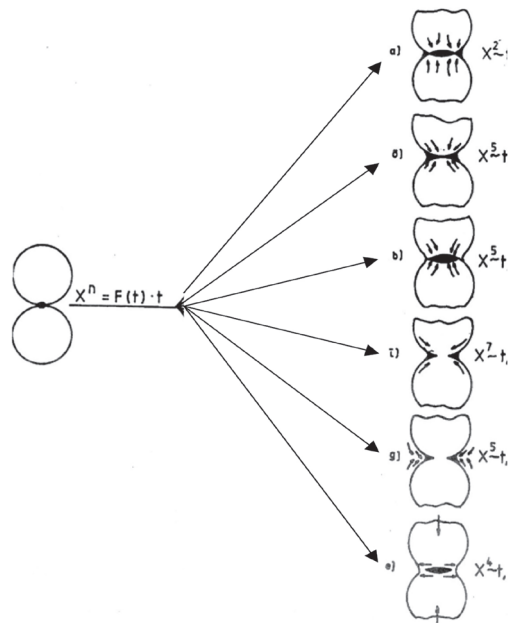
Модел прирастања две честице у реалном систему је захваљујући савременим скенирајућим електромикроскопима приказан на слици 8.1-2.



Слика 8.2-2. Модел прирастања две реалне честице [130].

Исправност ове законитости потврђена је у многим научним радовима. Прве експерименталне радове, који се односе на синтеровање металних честица, извршио је Г. Ц. Кучински [85]. За интерпретацију добијених резултата он је користио неке теоријске поставке о дифузионом течењу, које је раније предложио Б. Ј. Пинес [133]. Обично се као модел за проучавање процеса синтеровања користе две кугле, при чему се посматра њихово прирастање, тј. повећање површине њиховог додира (врат), односно релативно смањење линеарних димензија модела. У области виших температура, када су дифузиона покретљивост атома и напон пара материјала довољно велики, раст површине контакта може да буде последица пет механизма (слика 8.2-3):

1. **вискозни ток** – површина контакта се повећава и центри сфера се приближавају услед усмереног транспорта атома из запремине сфера у контактни врат (слика 8.2-3 а);
2. **запреминска дифузија** – повор вишка ваканција усмерен је на границу између сфера; контактна површина се повећава при приближавању центара сфера (слика 8.2-3 б);
3. **запреминска дифузија** – повор ваканција налази се у близини издубљене површине врата; при расту површине врата не долази до приближавања центара сфера (слика 8.2-3 в);
4. **површинска дифузија** – дифузија атома по површини са испупчених делова сфера у контактни врат; раст површине контакта није праћен приближавањем центара сфера (слика 8.2-3 г);
5. **испаривање – кондензација** – транспорт масе одиграва се кроз гасну фазу; при расту контактне површине не долази до приближавања центара сфера (слика 8.2-3 д).



Слика 8.2-3. Шема синтеровања две сферне честице различитим механизмима: а) вискозни ток, б) запреминска дифузија, в) запреминска дифузија, г) површинска дифузија, д) испаривање – кондензација и е) синтеровање под притиском [152].

Кинетику синтеровања две кугле наведеним механизмима описује општа једначина:

$$x^n(t) = A(T) \cdot t \quad (8.2-2)$$

где је: $x(t)$ – полупречник кружне површине контакта две кугле; $A(T)$ – функција која зависи од температуре, геометрије и карактеристичних параметара транспорта масе; n – константа која зависи од механизма транспорта масе; t – време. У једначини (8.2-2) експонент n има различите вредности у зависности од механизма транспорта масе и те вредности су: 2 за вискозни ток, 5 за запреминску дифузију, 7 за површинску дифузију и 5 за механизам транспорта масе кроз гасну фазу.

Теоријским путем може се показати да се прирастањем две кугле као коначни продукт добија једна сфера чија је запремина једнака збиру две почетне, што је и експеримент потврдио. Синтеровање које се одиграва на константној температури назива се изотермско, а неизотермско синтеровање подразумева термички третман материјала у одређеном температурском опсегу при равномерном и константном повишењу температуре.

8.3. Активирано и реакционо синтеровање

Синтеровање активираних прахова, тј. прахова са високом дисперзношћу и изразито неуређеном кристалном структуром, често се назива и активирано синтеровање. Оваква структура омогућава снижење температуре синтеровања, краће време синтеровања и боља својства [155].

Међутим, током процеса синтеровања активирање прахова може бити реализовано на разне начине. На пример, теорија предвиђа, а пракса углавном потврђује, повећање згушњавања са смањењем величине честица [24, 39, 68, 168], али је исто тако уочено да се неки прахови, са изразито малом средњом величином честица, слабо синтерују, што се објашњава ефектима везаним за агломерацију (синтеровање унутар агломерата) која може бити веома изражена код ултрадисперзних прахова [38, 88, 162].

Такође, при врло спором загревању структура честица прахова може да се релаксира на релативно ниским температурама услед анихилације дефеката, па је у таквим условима скупљање узорка мало, иако је коришћен прах високе активности. У многим истраживањима испитиван је утицај активирања прахова на синтеровање. С обзиром на велики број параметара који су релевантни током синтеровања, генерализација је корисна само као путоказ за конкретни материјал и конкретне услове активирања и синтеровања.

Коришћењем механички активираних прахова, с обзиром на њихове карактеристике (повећана специфична површина, односно дисперзност с чиме је директно повезана промена температуре топљења, повећана дефектност структуре), могу се значајно интензивирати процеси током синтеровања [157].

Активност неког система термодинамички се може одредити преко промене унутрашње енергије:

$$\Delta U = U_a - U \quad (8.3-1)$$

где су: U_a и U унутрашње енергије активiranог и стабилног стања материјала.

Процес термичког третмана материјала током којег се хемијска реакција између полазних компоненти (реактаната) и згушњавање компакта одигравају једновремено током процеса загревања назива се **реакционо синтеровање** [211]. Дакле, одигравање реакција у чврстом стању истовремено са процесом синтеровања у дисперзном систему преваходно карактерише реакционо синтеровање.

Оно зависи, пре свега, од реакционе способности чврстих материјала, која је директна последица њихове структуре и енергетског стања конституената кристалне решетке, као и од активне површине реактаната и везано је за настајање нове фазе, новог хемијског једињења које се јавља као крајњи продукт реакционог синтеровања.

Узајамно хемијско дејство смеше кристалних материјала одиграва се на граничној површини између фаза. Уочено је да су нарочито реактивна она места кристалне решетке која су на било који начин дефектна и да повишену реактивност имају атоми површинског слоја кристала у односу на атоме, који су смештени у запремини кристала.

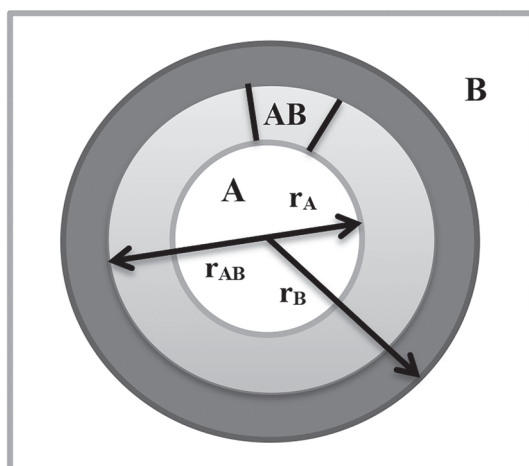
Реакционо синтеровање је процес који се примењује за добијање многих материјала (добијање титаната као диелектричних материјала, ферита за елементе електронских кола, цинкоксидних варистора итд.).

Процес синтеровања поликристалних материјала зависи од многих параметара који могу да утичу на кинетику реакције и морфологију продукта, а најбитнији су: величина зрна, расподела величине зрна, порозност, контактне површине реактаната, напони пара реактаната итд. Да би реакциони продукт имао жељена физичка својства, треба добити одређену структуру (кристалну, атомску, микроструктуру) која зависи од наведених параметара и методе добијања. Зато се може очекивати да је кинетичка једначина сложена функција великог броја променљивих, које је углавном тешко контролисати током реакционог синтеровања [74, 161]. Полазећи од прашкастог система, уз корекцију која се односи на промену реакционе међуповршине у функцији напредовања реакције, В. Јандер [56] дао је кинетичку једначину која карактерише реакције у чврстој фази. Он је претпоставио да су сфере реактанта А смештене у квазиконтинуални медијум реактанта В (слика 8.3-1), и да дебљина реакционог продукта расте по параболном закону:

$$[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2 = 2 \cdot k \cdot t \cdot r_A^{-2} \quad (8.3-1)$$

где је: r_A – пречник сфере А, x – релативна количина реактанта А који је прореаговао и k – константа брзине реакција. У наведеној једначини могу се уочити две нелогичности:

- 1) сферна симетрија не одговара параболном расту дебљине реакционог продукта,
- 2) моларне запремине реактаната и продукта нису исте.



Слика 8.3-1. Шематски приказ реаговања сферних честица.

Смештање реактанта А у медијум В се може остварити само ако је $r_A \gg r_B$. Р. Е. Картер [19] преформулисао је Јандерову формулу и уз коректне претпоставке добио:

$$[1 - (z - 1) \cdot x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}} - z = (1 - z) \left(\frac{2 \cdot k \cdot t}{r_A^2} \right) \quad (8.3-2)$$

где је: z – запремина продукта формирана из јединичне запремине А.

На ниским температурама је веома значајно разматрање контактних површина, величине зрна, расподеле величине зрна, порозности итд. као што је дато у неким моделима [55, 138]. Међутим, сви модели задовољавају само неке специјалне случајеве, а и даље је најчешће коришћен и цитиран Јандеров модел. Синтеровање вишеккомпонентних система има велики значај у производњи савремених материјала, али се данас још увек не може говорити о постојању теорије која би могла да на свеобухватан начин да квантитативна предвиђања о свим релевантним параметрима једног тако сложеног процеса [21].

8.4. Општа једначина кинетике синтеровања

Ристић и Јовановић кинетику синтеровања анализирају са гледишта примене опште кинетичке једначине [153]:

$$\Delta V/V_o = k_s t^n \quad (8.4-1)$$

при чему је:

$\Delta V/V_o$ – релативно запреминско скупљање;

k_s – константа брзине синтеровања;

n – константа која зависи од механизма процеса.

Током изотермског скупљања за одигравања процеса не може искључиво бити одговоран један механизам синтеровања. Међутим, како су експерименти показали, а и теоријска проучавања, константа n за полидисперзне прахове не може да има константну вредност. За реалне дисперзне

системе параметри из претходне једначине су функције и температуре и времена:

$$\Delta V/V_0 = K^*(st)^n \quad (8.4-2).$$

То значи да је:

K^* – функција температуре и времена;

s – параметар нормирања;

n – функција температуре и времена као карактеристика механизма процеса.

Параметар K^* карактерише изотерму синтеровања и функција је времена s обзиром на то да су различити механизми одговорни за ток процеса:

$$K^* = K\varphi(st) \quad (8.4-3)$$

при чему је $\varphi(st)$ мера степена синтеровања која се може приказати односом ефективних површина на крају и у току процеса.

$$\varphi(st) = S_F/S \quad (8.4-4)$$

Може се узети и да је брзина њене промене пропорционална релативној разлици ефективних површина у самом току и на крају процеса:

$$\frac{d\varphi}{dt} \approx \frac{S - S_F}{S} = 1 - \varphi(st) \quad (8.4-5).$$

Решењем ове диференцијалне једначине добија се:

$$\varphi(st) = 1 - Be^{st} \quad (8.4-6)$$

при чему је B параметар процеса који карактерише ефективну разлику површина на почетку и на крају процеса.

Константа брзине процеса може се дефинисати као:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8.4-7)$$

где је:

K_0 – константа; E – енергија активације; R – гасна константа и T – температура.

Функција n , као карактеристика механизма синтеровања на основу опште теоријске анализе, може бити представљена у следећем облику:

$$n = \exp\left[-\frac{1}{2(p^2 t^2 - 1)}\right] \quad (8.4-8)$$

при чему је $p = 1/t_0$, где је t_0 време почетка преовлађивања процеса синтеровања. Ако се у почетној једначини замене сви дефинисани параметри, **ојшћа феноменолошка једначина кинетике синтеровања** има следећи облик:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - be^{-st})(st)^{\exp[-1/2(p^2 t^2 - 1)]} \quad (8.4-9).$$

8.5. Повезаност синтеровања и механичке активације

У индустријском процесу производње керамичких материјала за керамичке кондензаторе и пиезоелементе, као и друге компоненте, најбитнији део процеса је синтеровање. При изради ових компоненти обично се захтева да процес синтеровања пре свега буде економичан као и да компоненте имају унапред одређена својства [136, 148].

Битан утицај на одигравање процеса синтеровања имају фактори, као што су: величина и облик честица полазних прахова, чистоћа полазних прахова, густина испресака, а самим тим и притисак пресовања, температура синтеровања, дужина процеса синтеровања, хемијска природа гасне средине у којој се изводи синтеровање, увођење примеса и тако даље.

Када је реч о величини честица полазних прахова, односно реактаната, емпиријски је утврђено да у општем случају смањење величине зрна за десет пута у смеси оксида утиче да се константа брзине изотермског процеса повећава два пута уз непромењену енергију активације процеса [155, 158]. Што су честице мање, већа је специфична површина, тако да је при компактирању честица потребан већи притисак пресовања. Исувише ситне честице у вишку нису пожељне јер се испресци раслојавају услед нехомогеног паковања и задржавања (траповања) гаса, и током синтеровања долази до појаве пукотина. У случају вишка крупних честица манифестује се прекомерни раст зрна при синтеровању. У зависности од жељених својстава синтерованих керамичких материјала, полазни прах се припрема одређеним гранулометријским саставом.

Под активирањем процеса синтеровања у првом реду се подразумева довођење материјала у активно стање које се карактерише вишком слободне енергије и може бити последица услова добијања прахова (велика површина, дефектност кристалне решетке – постојање макро/ микродефеката) или активирајућих механизма.

8.6. Врсте синтеровања

Постоје две врсте процеса синтеровања: **синтеровање у чврстом стању** (енг. *solid-state sintering*) и **синтеровање у течној фази** (енг. *liqui-phase sintering*). Реакција у чврстом стању је најраспрострањенија метода за припрему поликристалних чврстих материја из мешавине чврстих полазних материјала. Чврсти материјали не реагују заједно на собној температури током нормалних временских размера и потребно их је загрејати на много више температуре, често на 1000 до 1500°C, да би се реакција одвијала значајном брзином. Фактори од којих зависи изводљивост и брзина реакције у чврстом стању укључују услове реакције, структурна својства реактаната, површину чврстих тела, њихову реактивност и промену термодинамичке слободне енергије повезане са реакцијом [45, 206]. До синтеровања у течној фази долази када је течна фаза присутна у компактном праху током синтеровања [64]. Поред те две врсте синтеровања (*solid-state* и *liquid-phase sintering*) постоје и друге врсте синтеровања као, на пример, пролазно (енг. *transient liquid-phase sintering*), а може се користити синтеровање у

течној фази и синтеровање са вискозним током (енг. *viscous-flow sintering*). До синтеровања вискозног тока долази када је запремински удео течности довољно висок, тако да се пуно згушњавање компакта може постићи вискозним током мешавине зрна–течности без промене облика зрна током згушњавања. Пролазно синтеровање у течној фази је комбинација синтеровања у течној фази и синтеровања у чврстом стању. У овој техници синтеровања, течна фаза се формира у компакту у раној фази синтеровања, али течност нестаје како се синтеровање наставља и згушњавање се завршава у чврстом стању. Генерално, у поређењу са синтеровањем у чврстом стању, синтеровање у течној фази омогућава лаку контролу микроструктуре и смањење трошкова прераде, али деградира нека важна својства, на пример, механичка својства. Насупрот томе, многи специфични производи користе својства граничне фазе зрна, па их је потребно синтеровати у присуству течне фазе (ZnO , $SrTiO_3$ итд.). У овим случајевима, састав и количина течне фазе су од примарног значаја за контролу микроструктуре и својстава синтеровања.

Развијене су разне технике за добијање густоће керамика жељене микроструктуре и фазног састава. Уопштено, ове методе укључују комбинацију режима загревања и примењеног притиска. Режији грејања могу бити једноставни, као код изотермног синтеровања, или имати сложен однос температура и времена, као код синтеровања са контролом брзине, док се притисак може применити или једно-осно, са или без матрице, или помоћу спољног гаса [28]. Контрола атмосфере за синтеровање је такође важна, а прецизна контрола парцијалних притисака кисеоника или азота у зависности од температуре може у неким случајевима бити корисна или битна. Нерастворљиви гас заробљен у затвореним порама може ометати завршну фазу згушњавања, стога је потребна промена атмосфере за синтеровање или вакумско синтеровање.

Најчешћи режим грејања је **изотермско синтеровање** (енг. *isothermal sintering*) [81, 82]. Код изотермског синтеровања, температура се константно повећава на температуру задржавања синтеровања, а затим се снижава на собну температуру. Време задржавања је дуго у поређењу са временом загревања. Време загревања ограничено је величином узорка и топлотним карактеристикама саме пећи. Током фазе загревања изотермског синтеровања могу се догодити значајно згушњавање честица као и микроструктурне промене. Стога, процесе згушњавања треба извести знатно изнад предвиђене радне температуре.

Код **синтеровања са константном брзином загревања** (енг. *constant-heating-rate sintering*) [49], узорак се загрева до задате температуре при контролисаном брзини загревања, а затим се одмах охлади. Експерименти са константном брзином загревања могу бити једноставнији за теоријску анализу од изотермних, јер строго изотермичко синтеровање није могуће. Употреба константних брзина загревања ограничена је величином узорка.

Високе константне брзине грејања су најкорисније у лабораторијским испитивањима. Манипулација брзином загревања може бити корисна у случају када се реакција одвија током згушњавања, односно у случају реакционог синтеровања. Генерално, веће брзине загревања доводе до ситније величине зрна.

Метода која се користи за оптимизацију микроструктуре и смањење просечне величине зрна је метода примене ултрависоких притисака ($\sim GPa$).

Метода се користи за консолидацију материјала где услед интензивне пластичне деформације и процеса смицања долази до повећања густине [187].

Процес синтеровања се може поспешити употребом спољашњих поља помоћу техника као што су **топло пресовање** (енг. HP – *Hot pressing*), **топло изостатско пресовање** (енг. HIP – *Hot isostatic pressing*), **синтеровање у електричном луку** (енг. SPS – *Spark plasma sintering*) или **микроталасно синтеровање** (енг. MS – *Microwave sintering*). Употребом ових техника синтеровања проблеми раста зрна и контроле микроструктуре суштински се „заобилазе” јер се тежи повећању потенцијала синтеровања путем алтернативних механизма.

Код метода са употребом додатног притиска (HP и HIP) потенцијал синтеровања се значајно повећава путем механизма истезања, смицања и компресије граничних, међучестичних и интергрануларних региона, док код симултане употребе електричног поља и додатног притиска (SPS) постоји додатно интензивно загревање, па се време синтеровања значајно скраћује. Међутим, широка индустријска примена ових метода које захтевају софистицирану опрему још увек није економски исплатива, чак може бити ризична, јер нпр. код SPS методе свако одступање од строго задате геометрије експерименталне поставке се може завршити инцидентом услед високих електричних поља и притисака који се примењују. С друге стране, MS се изводи у специјално дизајнираним пећима, где се узорак поставља на одређен положај у коме постоји уједначена температура, али је ова техника подложна формирању градијента густине у синтерованом материјалу.

Поред поменутих стратегија у контроли раста зрна, постоје технике које почивају на разумевању компетитивних кинетичких процеса као што су згушњавање и раст зрна у наночестичном систему [134]. Такве методе су **неизотермско синтеровање великом брзином** [137], затим **синтеровање контролисаном брзином** (енг. RCS – *Rate controlled sintering*) [169] и **двостепено синтеровање** (енг. TSS – *Two-Step Sintering*) [20, 61, 102, 190].

Код технике неизотермског синтеровања великом брзином се брзо прелази температурски опсег на коме се путем површинске дифузије дешава огрубљавање или коалесценција честица, док су механизми згушњавања неактивни, тако да се директно долази у област у којој се очекује активно згушњавање. Међутим, применом велике брзине загревања често се добијају материјали са нижом финалном густином и значајно слабијим згушњавањем у поређењу са мањим брзинама загревања [137].

RCS омогућава контролу еволуције микроструктуре у току синтеровања користећи спрегу између згушњавања и брзине загревања. У првој фази RCS технике се примењује неизотермско синтеровање великим брзинама јер је познато да отворена порозност ефикасно успорава миграцију граница зрна. Током крајње фазе синтеровања, кад је густина око 90%, мрежа отворених пора губи стабилност и формирају се сферне или елипсоидне поре, лоциране на тројним спојевима, што је повезано са убрзаним растом зрна. Флексибилна контрола згушњавања током RCS поступка одржава структуру отворених пора до релативних густина (92–96%), дакле дуже него код конвенционалног синтеровања, што даје бољу и униформнију микроструктуру. Време синтеровања се код ове методе продужава, али раст зрна у крајњој фази синтеровања је ипак делом мање изражен него

у случају конвенционалног синтеровања, првенствено због тога што се дешава при релативним густинама већим од 97%, што је обично довољно за одређене примене материјала [169]. Агломерација честица, неадекватно компактирање праха или штетне интеракције у самом материјалу, посебно оне које се дешавају на високим температурама, могу ограничити практичну примену ове методе [125].

TSS метода се заснива на искоришћавању разлике покретачких сила процеса згушњавања и раста зрна током крање фазе синтеровања. Детаљи ове методе ће бити изложени у следећем поглављу, али би на крају овог дела требало напоменути да би по мишљењу неких аутора оптимизовани протокол синтеровања наноматеријала требало да користи све предности поменутих метода, кроз адекватну комбинацију [134].

Пре него што изаберемо одговарајућу предсинтеровану обраду и прилагодимо његове параметре, важно је имати на уму да је резултујућа структура добијеног једињења директна последица структурних промена на свим хијерархијским нивоима, узрокованих примењеном обрадом. Могуће је утицати на развој микроструктуре и постићи оптимална и жељена својства финалног материјала правилним избором предсинтероване обраде и врсте процеса синтеровања.

9.

Поступак припреме и методе добијања BST

У оквиру истраживања, за синтезу прахова $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ (BST) као полазни прахови експеримента коришћени су баријум-карбонат $BaCO_3$ (99,8% р.а. Aldrich), стронцијум-карбонат $SrCO_3$ (99,8% р.а. Aldrich) и титан-диоксид TiO_2 (99,99% р.а. Aldrich). Такође, почетни прахови су механички активирани и у неколико различитих односа Ba и Sr (80/20, 20/80 и 50/50) (одељак 12) [78, 81].

9.1. Методе карактеризације BST прахова

У циљу остваривања што равномерније расподеле честица прахова $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 , као и што већег броја контаката међу њима, извршена је хомогенизација смеше током два часа, у високоенергетском планетарном млину. Након хомогенизације, смеша је подвргнута механичкој активацији млевењем у високоенергетском планетарном млину (Retsch, PM 400 и FritschPulverisette 5) у трајању од 0 до 120 (0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120) минута у атмосфери ваздуха. Смеше полазних прахова, масе 25,00 g, млене су у ZrO_2 посуди запремине 500 cm^3 . Као радни елементи коришћени су ZrO_2 кугле пречника 10 mm, при чему је однос масе кугли и масе узорка у посудама био 20:1. Ради концизности приликом даљег навођења у тексту изабране су ознаке ових смеша и представљене су од табеле 9.1-1 до табеле 9.1-4.

Табела 9.1-1. Скраћене ознаке прахова и синтерованих узорака које указују на време активације почетне смеше $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) са $x = 0,23$.

време активирања [мин.]	ознаке праха	ознаке синтерованих узорака
0	BST-0	BST-S-0
5	BST-5	BST-S-5
10	BST-10	BST-S-10
20	BST-20	BST-S-20
40	BST-40	BST-S-40
80	BST-80	BST-S-80
120	BST-120	BST-S-120

Табела 9.1-2. Скраћене ознаке прахова и синтерованих узорака које указују на време активације почетне смеше $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) са $x = 0,20$.

време активирања [мин.]	ознаке праха	ознаке синтерованих узорака
0	BST82-0	BST82-S-0
20	BST82-20	BST82-S-20
40	BST82-40	BST82-S-40
80	BST82-80	BST82-S-80
120	BST82-120	BST82-S-120

(одељак 12 и 13)

Табела 9.1-3. Скраћене ознаке прахова и синтерованих узорака које указују на време активације почетне смеше $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) са $x = 0,50$.

време активирања [мин.]	ознаке праха	ознаке синтерованих узорака
0	BST55-0	BST55-S-0
20	BST55-20	BST55-S-20
40	BST55-40	BST55-S-40
80	BST55-80	BST55-S-80
120	BST55-120	BST55-S-120

(одељак 12 и 13)

Табела 9.1-4. Скраћене ознаке прахова и синтерованих узорака које указују на време активације почетне смеше $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) са $x = 0,80$.

време активирања [мин.]	ознаке праха	Ознаке синтерованих узорака
0	BST28-0	BST28-S-0
20	BST28-20	BST28-S-20
40	BST28-40	BST28-S-40
80	BST28-80	BST28-S-80
120	BST28-120	BST28-S-120

(одељак 12 и 13)

Карактеризација добијених BST прахова подразумевала је следеће анализе.

Анализа морфологије праха скенирајућом електронском микроскопијом

Метода скенирајуће електронске микроскопије је примењена у циљу додатних микроструктурних испитивања, односно поред утицаја активације на порозности и на средњу величину зрна и пора проучаван је и утицај активације на морфологију микроструктурних конституената. Праћен је утицај механичке активације на ерозију површине честица и уситњавање честица полазног праха, као и на аморфизацију, појаву агломерата и њихово ојачавање. Испитивања морфологије и микроструктурних карактеристика почетних прахова и механички активираних смеша прахова система

BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ рађена су на скенирајућем електронском микроскопу (енг. *Scanning Electron Microscope SEM*, JSM-6390 LV JEOL, 25kV).

С обзиром на малу проводљивост компактираних узорака, на испитиване површине је процесом депозиције наносен танак слој злата дебљине 15 nm на уређају типа Sputter Coater BALTEC SCD 00, у циљу избегавања нагомилавања негативног наелектрисања на датој површини узорка, које би скретањем упадног електронског снопа као и електрона емитованих са површинског слоја могло негативно утицати на формирање слике.

Одређивање средње величине честица и расподела величине честица

Средња величина честица и њихова расподела (изражена по броју честица) као и природа агломерата у механички активираним BST праховима одређене су помоћу ласерског анализатора величина честица Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. Овај инструмент покрива интервал величина честица од 20 nm до 2 mm. Током мерења, честице су биле дисперговане у изопропанолу. За средњу величину честица (енг. PSA – *Particle size analysis*) мерења прахови су мешани са дестилованом водом, у ултразвучном купатилу.

Такође, у оквиру овог рада праћена је промена средње величине честица и расподела величине честица механички активираних BST на 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута као и њихов утицај на електрична својства BST (детаљно описано у одељку 10.1).

Рендгенско-дифракциона анализа

Рендгенско-дифракциона анализа (енг. XRD – *X-ray diffraction analysis*) прахова BST вршена је прикупљањем података на дифрактометру типа Philips PW 1050 и типа aRigaku UltimaIV X-ray diffraction (одељак 12 и 13), који ради у парафокалној Bragg-Brentano геометрији, коришћењем I_{CuKa} (λ = 1,54178 Å) зрачења (коришћена је Cu-анода и пасивни филтер који пропушта само Ка зрачења). Анализа је вршена на собној температури у опсегу углава 2θ од 10° до 80° (у опсегу углава 10° до 70°; одељак 12 и 13), у *step scan* моду са кораком од 0,05°/min и задржавањем детектора по кораку од 1s (по кораку од 2s; одељак 12 и 13). Положаји експериментално добијених дифракционих максимума упоређени су са подацима из JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) базе. Средња величина кристалина (*d*_{hkl}) израчуната је коришћењем Шерерове (*Scherrer*) формуле:

$$d_{hkl} = K\lambda/\beta_{1/2} \cos\theta \quad (9.1-1)$$

где су *K* – Шерерова константа (фактор облика = 0,89), λ – таласна дужина употребљеног x-зрачења, β_{1/2} – ширина на полувисини дифракционог максимума (енг. FWHM – *Full Width Half Maximum*), а θ – угао дифракције.

Праћење термичкој разлагања прахова методом диференцијалне термичке анализе

У циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању у испитиваном систему, смеше BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120 [80] испитиване су термичком анализом. Диференцијална термичка анализа (енг. DTA – *Differential thermal analysis*) система BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ рађена је на уређају типа

SHIMADZU DTA 50, у температурском интервалу од собне температуре до 1100°C, при брзини загревања од 10°C/min. Референтни узорак је била алумина, Al₂O₃. Узимано је по 10 mg праха за анализу. Анализе су рађене у атмосфери азота, N₂, при протоку од 20 ml/min.

Термогравиметријска (TG – *Thermogravimetric*) и диференцијална термичка анализа (TG-DTA) BST узорака (табеле од 9.1-2 до 9.1-4) одређена је помоћу уређаја (Setsys, SETARAM Instrumentation, Caluire, France) у температурном опсегу између 25 и 1300°C под протоком ваздуха од 20 mlmin⁻¹, у посуди од алумине. Профил загревања је подешен на следећи начин: материјал је стабилизован на 25°C током 5 минута, а затим је загреван на 1300°C са брзином загревања од 10°Cmin⁻¹ (**одељак 14**) [78].

Пресовање (хладно обликовање) њрахова је незаобилазна технолошка операција приликом добијања различитих компоненти синтерованем и као врло битна предмет је многобројних студија [9, 107, 140]. Пресовање BST праха вршили смо на притиску од 392 МПа (4 t/cm²). Одмерена је количина од 0,30 g која је компактирана двосираним њресовањем у алату пречника 8 mm (Hydraulic press RING 14, VEB THURINGER).

Густине узорака одређиване су рачунски, на основу мерења масе и димензија узорака. Теоријска густина (ТГ) праха BST је 5,838 g/cm³. Вредност за теоријску густину је узета са JCPDS картице.

Релативну густину смо рачунали на основу формуле:

$$r_{rel.} = r_0/r_{teor} (\%) \quad (9.1-2)$$

где је $r_{rel.}$ – релативна густина, r_0 – густина почетног праха и r_{teor} – теоријска густина система. Резултати мерења масе (m), висине (h) и пречника узорка (D) у зависности од времена механичке активације дати су у табелама од 9.1-5 до 9.1-8. На основу ових мерења одређене су и густине узорака ($\rho = m/V = 4 m/h\pi D^2$).

Табела 9.1-5. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1100°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	$\rho_{rel.}$ (%)	П
BST-0	0,305	1,75	8,07	3,406	0,583	0,417
BST-5	0,304	1,65	8,07	3,575	0,612	0,388
BST-10	0,300	1,63	8,07	3,592	0,615	0,385
BST-20	0,304	1,64	8,07	3,611	0,618	0,382
BST-40	0,303	1,53	8,07	3,856	0,660	0,340
BST-80	0,295	1,43	8,07	4,035	0,691	0,309
BST-120	0,307	1,45	8,07	4,137	0,708	0,292

m – маса исјреска, h – висина исјреска, D – њречник исјреска, ρ – њустина исјреска, $\rho_{rel.}$ – релативна њустина и П – њорозност узорка ($1-\rho_{rel.}$)

Табела 9.1-6. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1200°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-0	0,306	1,77	8,07	3,394	0,581	0,419
BST-5	0,303	1,65	8,07	3,606	0,617	0,383
BST-10	0,302	1,64	8,07	3,609	0,618	0,382
BST-20	0,302	1,63	8,07	3,667	0,628	0,373
BST-40	0,302	1,53	8,07	3,902	0,668	0,332
BST-80	0,296	1,45	8,07	4,061	0,695	0,305
BST-120	0,303	1,42	8,07	4,210	0,721	0,279

Табела 9.1-7. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1300°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-0	0,304	1,74	8,07	3,429	0,587	0,413
BST-5	0,306	1,69	8,07	3,558	0,609	0,391
BST-10	0,298	1,61	8,07	3,655	0,626	0,374
BST-20	0,301	1,62	8,07	3,661	0,627	0,373
BST-40	0,305	1,58	8,07	3,826	0,655	0,345
BST-80	0,300	1,47	8,07	4,009	0,686	0,314
BST-120	0,309	1,45	8,07	4,185	0,717	0,283

Табела 9.1-8. Густине испресака у функцији времена активације пре синтеровања на 1400°C.

Време МА	m (g)	h (mm)	D (mm)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	П
BST-0	0,307	1,77	8,07	3,389	0,580	0,420
BST-5	0,305	1,65	8,07	3,633	0,622	0,378
BST-10	0,298	1,60	8,07	3,668	0,628	0,372
BST-20	0,306	1,63	8,07	3,704	0,634	0,366
BST-40	0,301	1,49	8,07	3,971	0,680	0,320
BST-80	0,307	1,47	8,07	4,137	0,709	0,291
BST-120	0,304	1,40	8,07	4,285	0,734	0,266

9.2. Електрична мерења

Мерење диелектричних својстава електрокерамичког материјала унутар кондензатора заснива се на једначини:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega) = \frac{1}{j\omega Z(\omega)C_0} = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (9.2-1)$$

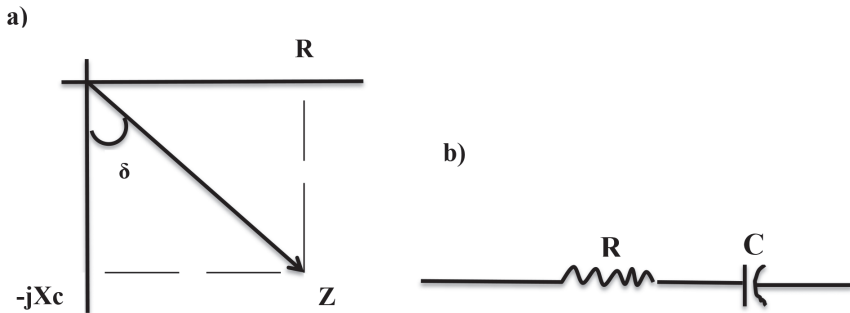
где су ϵ' и ϵ'' реални и имагинарни део релативне диелектричне пропустљивости, Z комплексна импеданса кондензатора испуњеног испитиваним диелектриком, C комплексна капацитивност кондензатора и C_0 капацитивност истоветног кондензатора без присуства диелектрика.

Тангенс угла диелектричних губитака представља реципрочну вредност фактора добротe Q, сагласно са једначином 9.2-1 [128]:

$$\tan\delta = DF = \frac{1}{Q} \quad (9.2-2).$$

DF (енг. *dissipation factor*) фактор дисипације и тангенс губитака су у великој мери еквивалентни термини који описују диелектричне губитке унутар кондензатора. Дисипациони фактор изражава својство материјала да апсорбује део енергије у режиму наизменичне побуде, и користи се углавном за описивање губитака на ниским фреквенцијама, и то од 120 Hz до 1 kHz, док се тангенс угла губитака користи на фреквенцијама већим од 1 kHz.

Тангенс угла губитака представља одступање реалног угла између фазора напона и струје кондензатора у односу на фазни угао од 90° између ових фазора код идеалног кондензатора. Узрок овог фазног одступања су напред наведени губици унутар диелектрика кондензатора (слика 9.2-1а).



Слика 9.2-1. а) Дефиниција тангенс угла губитака и б) реални кондензатор представљен модулом серијске везе електричног отпора R и идеалног кондензатора C .

Реални кондензатор се најчешће представља серијском везом електричног отпора R и идеалног кондензатора C (слика 9.2-1б). Импеданса оваквог кондензатора је:

$$\underline{Z} = R - j(1/\omega C) = R - jX_C \quad (9.2-3)$$

чији је модул $|\underline{Z}| = \sqrt{R^2 + X_C^2}$.

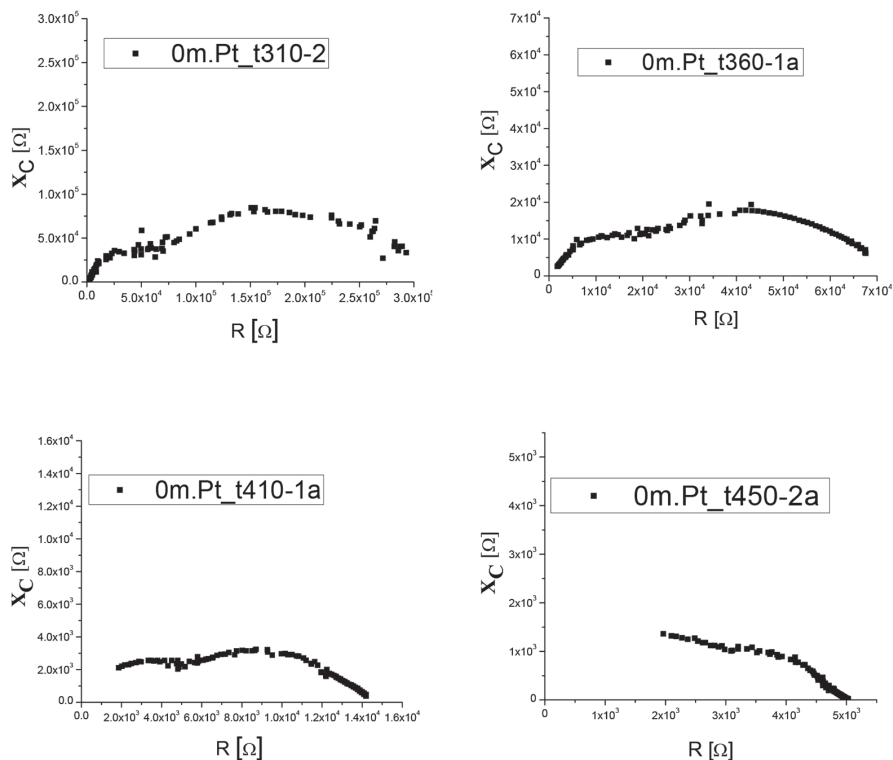
За узорке добијене реакционим синтеровањем урађена је карактеризација у смислу одређивања температурских зависности електричне капацитивности – $C(T)$ и одређивања фреквентних карактеристика („BODE” – дијаграм зависности логаритма модула и фазног угла комплексне вредности импедансе од логаритма примењене учестаности). На основу измерених зависности $C=f(T)$ (слика 9.2-1) одређене су температурске зависности релативне диелектричне пропустљивости ($\epsilon_r' = C/C_0$), а одатле и вредности Кири-температуре. Сагледан је утицај параметара синтезе и структуре на резултате наведених мерења.

Припрема узорака је подразумевала наношење платинасте пасте са обе стране синтерованог узорка у облику таблете. Узорци су затим 30 минута загревани на 150°C са циљем сушења пасте и побољшања њене проводљивости. Извршено је снимање електричних карактеристика неактивираниог и механички активираниог BST, синтерованих на 1400°C у току два сата (BST-S-0, BST-S-5, BST-S-10, BST-S-20, BST-S-80 и BST-S-120). Мерења зависности $C(T)$ обављена су на уређају HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER,

при радној фреквенци од 1 kHz и од 10 kHz. Резултати ових мерења као и мерења температурске зависности диелектричних губитака мерених при истим условима приказани су у одељку 11.4.

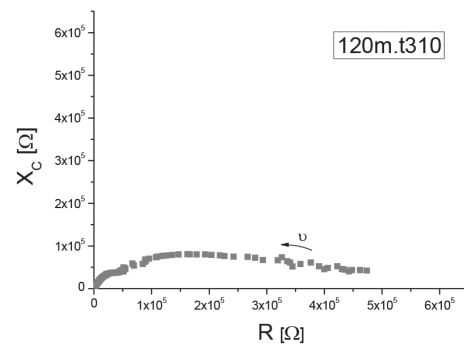
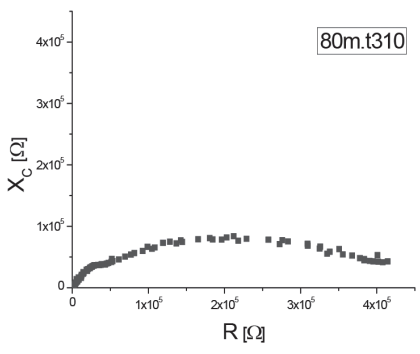
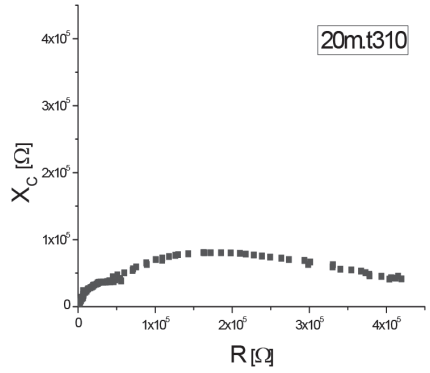
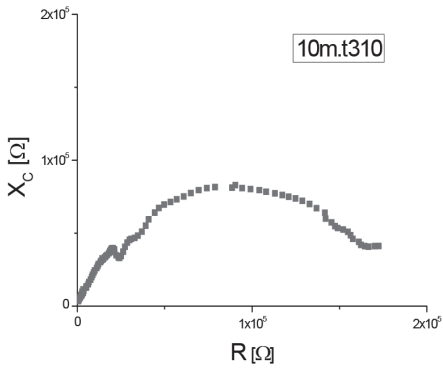
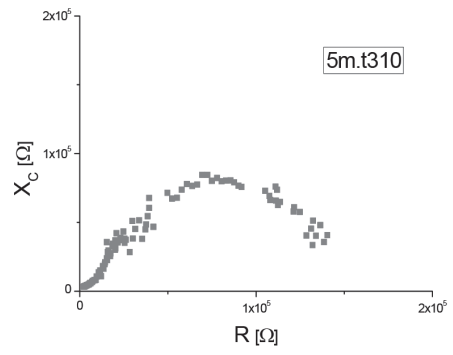
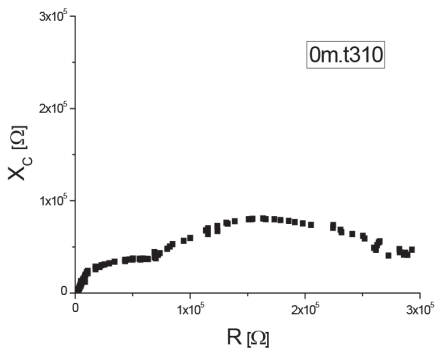
Дијаграми у комплексној равни импедансе (Z^* равни)

На слици 9.2-2 приказани су Никвистови дијаграми за узорак неактивираниог праха загрејаног на различитим температурама. Анализом резултата приказаних на слици 9.2-2 може се уочити да са порастом температуре ових узорака опада и активна и реактивна компонента електричне отпорности. Истовремено са порастом температуре мења се реактивни однос отпорности зрна и границе зрна на страну границе зрна.



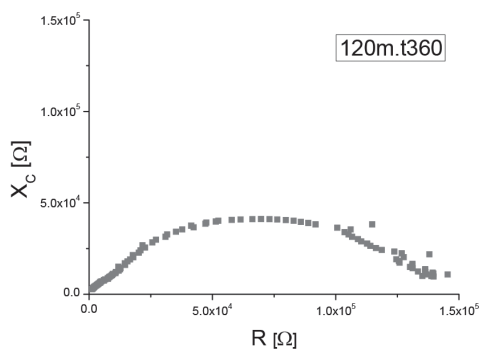
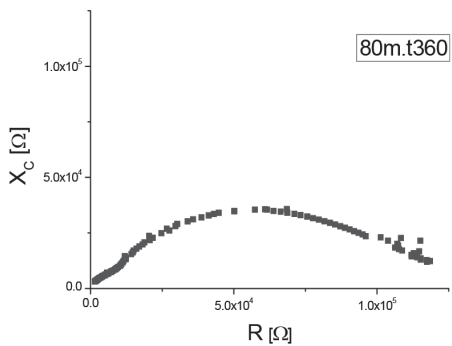
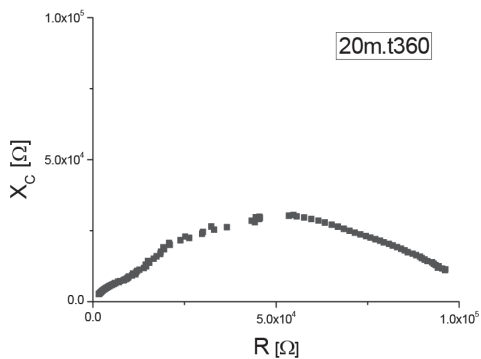
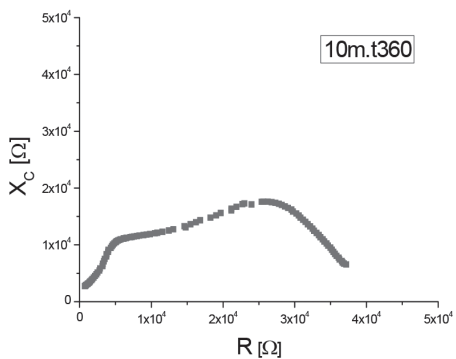
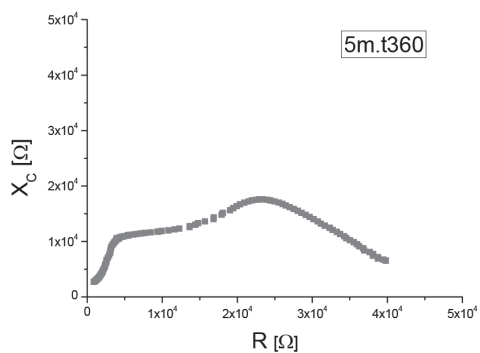
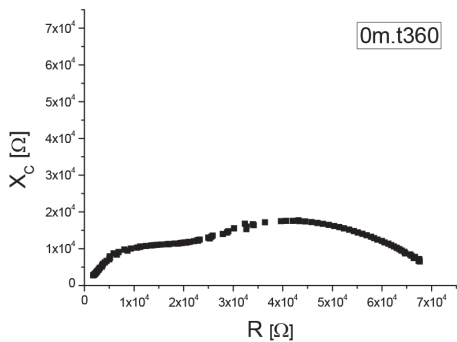
Слика 9.2-2. Никвистови дијаграми за узорак неактивираниог праха који је загрејан на различитим температурама од 310 до 450°C.

На сликама од 9.2-3 до 9.2-6 приказани су Никвистови дијаграми за узорке активираних прахова, загрејане на различитим температурама.

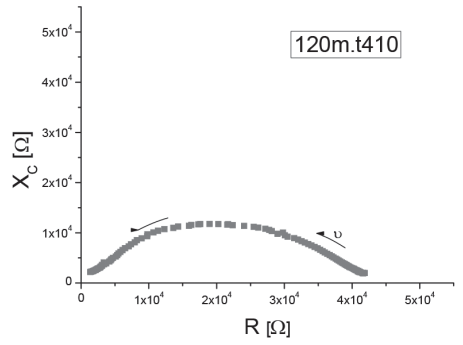
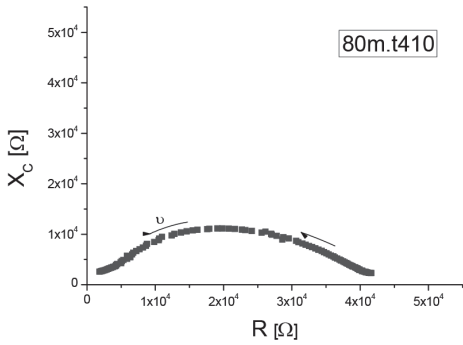
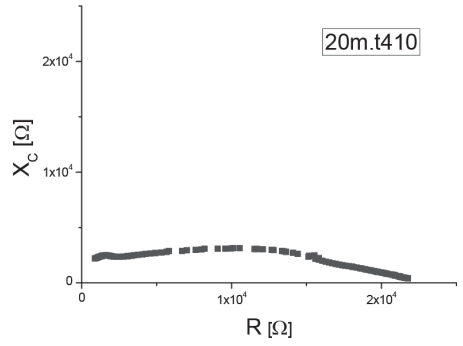
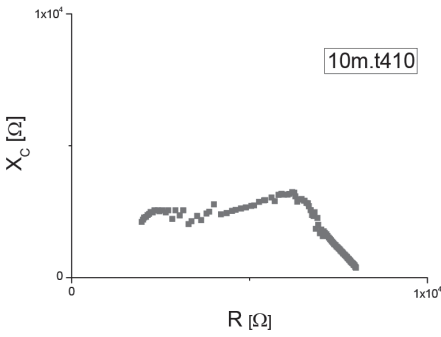
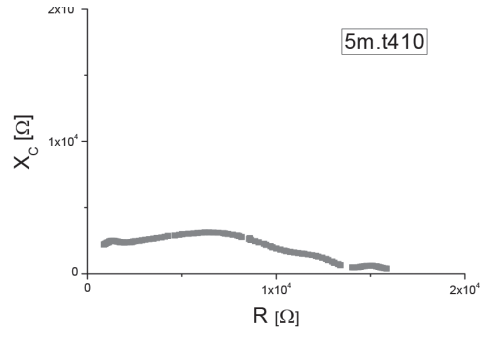
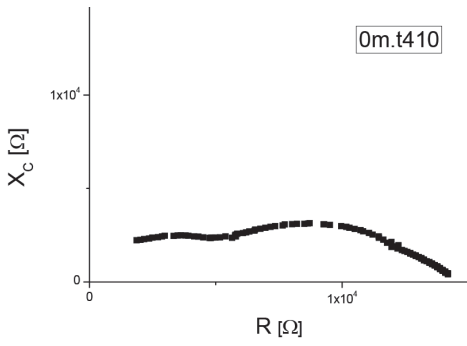


Слика 9.2-3 Никвистови дијаграми за узорке активираних прахова загрејане на 310°C.

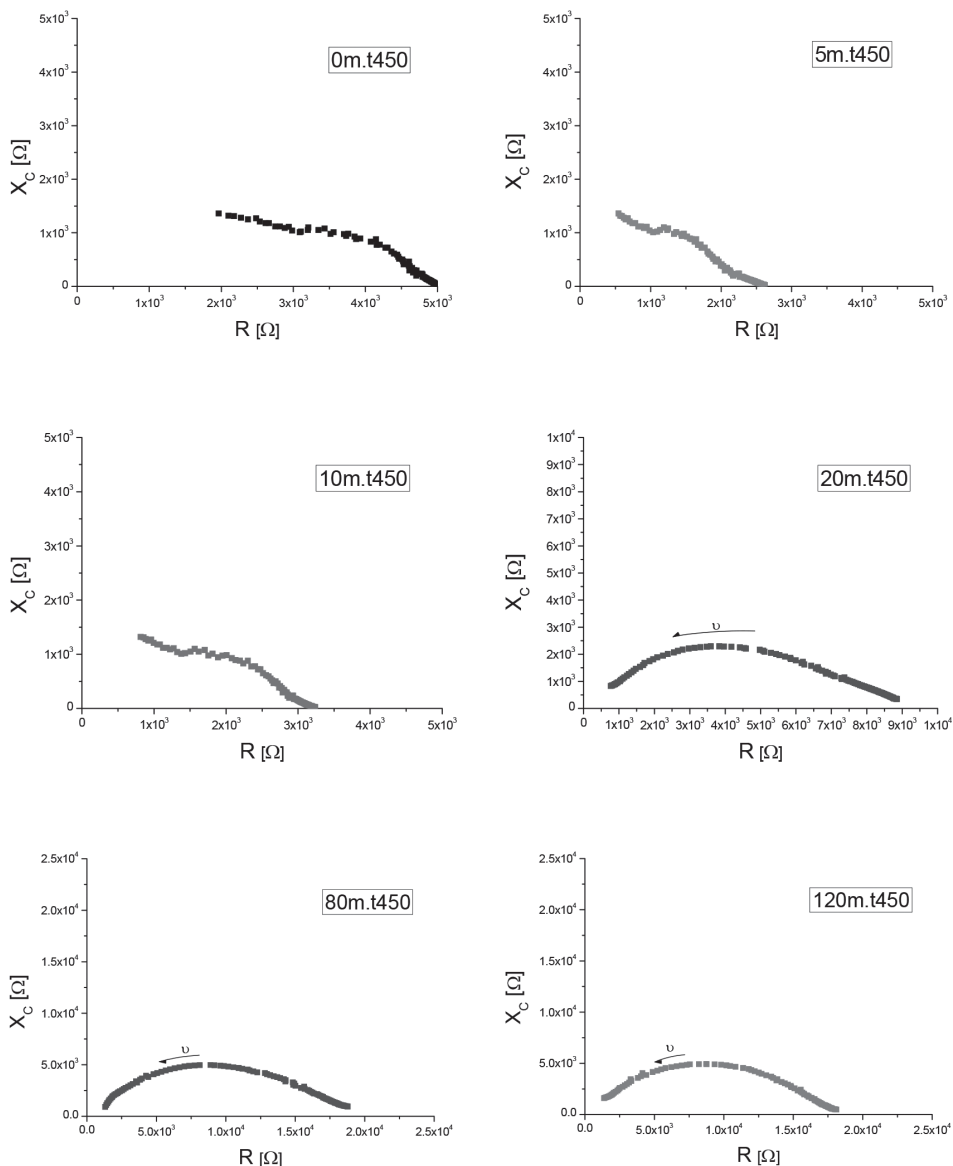
Са порастом времена активације расте активна компонента електричне отпорности. Истовремено реактивна компонента приближно остаје иста.



Слика 9.2-4. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 360°C.



Слика 9.2-5. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 410°C.



Слика 9.2-6. Никвистови дијаграми за узорке загрејане на 450°C.

Анализом резултата приказаних на дијаграмима (слике 9.2-3, 9.2-4, 9.2-5 и 9.2-6) може се закључити да се код узорака добијених од синтерованог праха повећава реални део R комплексне импедансе \underline{Z} кондензатора. Утицаје зрна и границе зрна за ове узорке није могуће раздвојити.

Такође је рађена и анализа утицаја времена активације на фреквентну зависност реактансе $X_C = f(\log v)$ на различитим температурама од 310, 360 и 410°C и добијени резултати су приказани у одељку 11.4.

10.

Карактеризација BST прахова

Истраживање и анализа диелектричне керамике врши се се већ дуг низ година. Проблем нових истраживања се своди на анализу финих интеракција у тријади синтеза–структура–својства. Како је у овом истраживању битно утицано на полазне компоненте (механичка активација смеше праха значајно утиче на промену структуре компонената које међусобно реагују у процесу синтеровања), од изузетног значаја је било да се уради утицај синтезе и структуре електронске керамике на функционална својства електронских компоненти.

10.1. Расподела честица и морфологија у полазним BST праховима

При механичкој активацији, енергија ослобођена током јаких високоенергетских судара кугли као и удара кугли о зидове активатора, уз истовремене интеракције са честицама праха, делимично се складишти унутар запремине честице праха у виду еластичних поља напрезања, а делимично се трансформише у нееластичним процесима [200]. Иако природа ових нееластичних процеса није у потпуности разјашњена, познато је да се део ових процеса своди на пластичне деформације и високоеластични ток, као и да се део њихове енергије акумулира у околини пукотина, дислокацијама и другим врстама дефеката [60]. У овим процесима долази и до кретања дислокација, њихове међусобне интеракције и реаранжирања у зонама заосталих напона. Ови процеси су праћени и смањењем величине честица праха, аморфизацијом и агломерацијом и у значајној мери утичу на својства активираниог материјала.

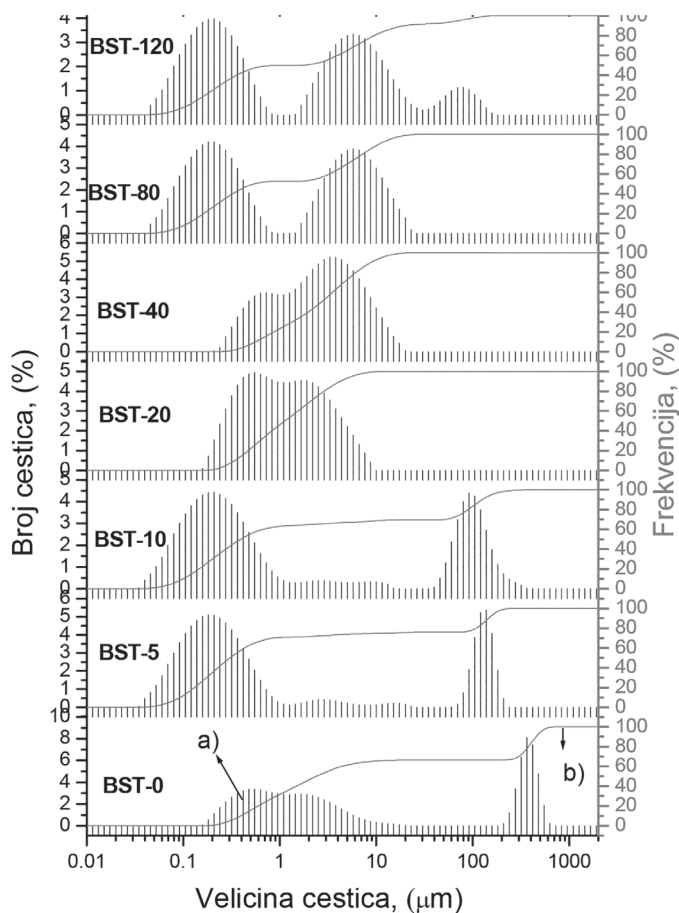
Имајући у виду да су основне карактеристике прахова средња величина примарних честица, расподела величина честица (униформност), као и средња величина (могућих) агломерата и њихова природа (чврсти и меки), у овом раду одређена је расподела величина честица по њиховој запремини. Просечна величина честица BST прахова и расподела величина одређене су помоћу ласерског анализатора величине честица. На основу ових мерења закључено је да честице имају тенденцију да се међусобно слепљују и да формирају различите врсте агломерата, који имају значајан утицај на синтерабилност прахова и електрична својства синтерованих материјала. Утврђено је чак и у случају нанокристалних прахова да постоји тенденција формирања агломерата [32, 43].

На слици 10.1-1 приказана је расподела величине честица за BST прахове, при чему је дистрибуција заснована на запремини честица. Вредности величине честица на 10, 50 и 90% од кумулативне вредности (d_{10} , d_{50} и d_{90}) као и средња величина агломерата приказани су у табели 10.1-1. Може се уочити да је просечна величина честица d_{50} највећа код баријум-стронцијум-титаната механички активираниог 40 минута и износи $2,68 \mu\text{m}$, док је код осталих BST прахова $0,300 \mu\text{m} < d_{50} < 2,4 \mu\text{m}$.

Табела 10.1-1. Расподела величина честица по запремини у BST праховима и средња величина агломерата.

прах	$d_{10} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$d_{90} (\mu\text{m})$	$d_a^* (\mu\text{m})$
BST-0	0,394	2,403	450,00	10,00
BST-5	0,092	0,304	144,88	7,50
BST-10	0,100	0,392	144,85	6,50
BST-20	0,344	1,130	4,22	5,15
BST-40	0,561	2,682	8,70	3,92
BST-80	0,111	0,537	10,55	3,56
BST-120	0,115	1,803	19,32	3,55

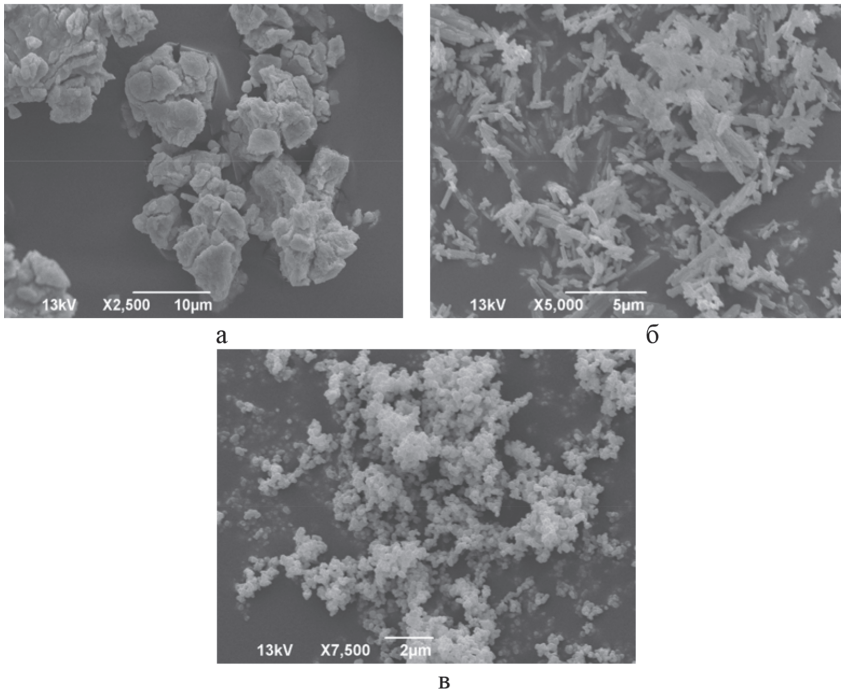
*средња величина агломерата на основу SEM слике (слике од 10.1-3 до10.1-5)



Слика 10.1-1. а) Расподела величина честица у BST праховима и б) крива кумулативне расподеле (100%).

На слици 10.1-1а приказана је расподела величина честица и б) крива кумулативне расподеле (100%) за све BST узорке. Може се закључити да се за BST-0 расподела величине честица састоји од две фракције (бимоделна расподела), и то једне фракције са два превоја са величинама честица $0,5 \mu\text{m}$ (која одговара SrCO_3) и $2 \mu\text{m}$ (која одговара TiO_2) и друге фракције која одговара BaCO_3 величине честица око $400 \mu\text{m}$. Механичка активација од 5 и 10 минута и даље показује две групације честица, тј. две фракције на око $0,2 \mu\text{m}$ и око $100 \mu\text{m}$, што говори да је дошло до смањења величине честица. После 20 и 40 минута механичке активације (слика 10.1-1, BST-20 и BST-40) долази до поновног формирања једне фракције као и на BST-40 долази до појаве нове фазе BaTiO_3 – честице су већих димензија. Даљим млевењем BST праха, после 80 минута, дошло је до додатног смањења величине честица и јављају се две фракције на $0,19 \mu\text{m}$ и на око $5,86 \mu\text{m}$. Прва потиче од нове фазе BaSrTiO_3 – док друга потиче од заосталог баријум-титаната (BaTiO_3). После 120 минута млевења констатовано је само присуство $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ – али без знатне промене величине честица.

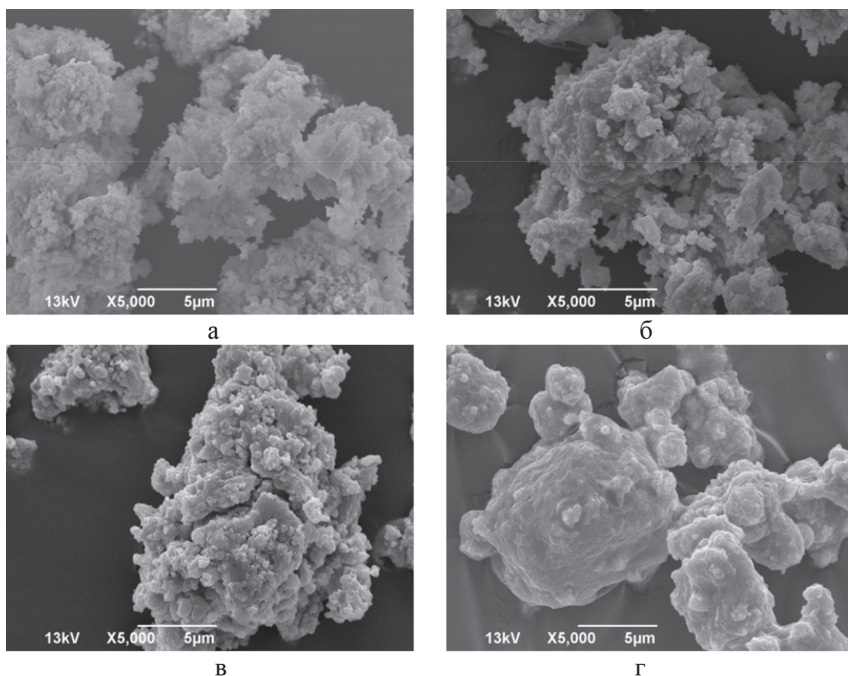
Додатне информације о утицају механичке активације на морфолошке промене BST праха добијене су применом скенирајуће електронске микроскопије.



Слика 10.1-2. SEM микроструктуре почетних прахова:
а) BaCO_3 , б) SrCO_3 и в) TiO_2 .

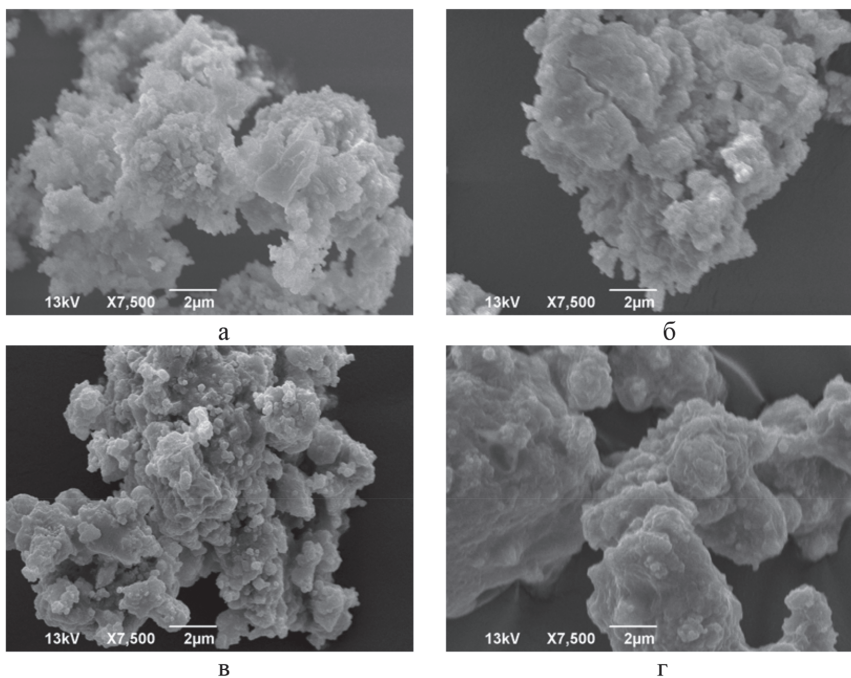
На основу ових истраживања утврђена је значајна разлика у микроструктури између почетних прахова. Анализа микрографија праха BaCO_3 указује на то да су честице неуједначених величина и неправилног облика. Такође, присутна је и велика количина пукотина. Просечна величина честица BaCO_3 износи око $5 \mu\text{m}$ (слика 10.1-2а).

Анализа микроструктуре праха SrCO_3 указује на карактеристичан „игличаст” облик овог почетног праха дужине око $2 \mu\text{m}$ и ширине око 500 nm (слика 10.1-26), док се на микроструктурама почетног праха TiO_2 уочавају ситне честице сферног облика и просечна величина је између $150\text{--}250 \text{ nm}$ (слика 10.1-2в).

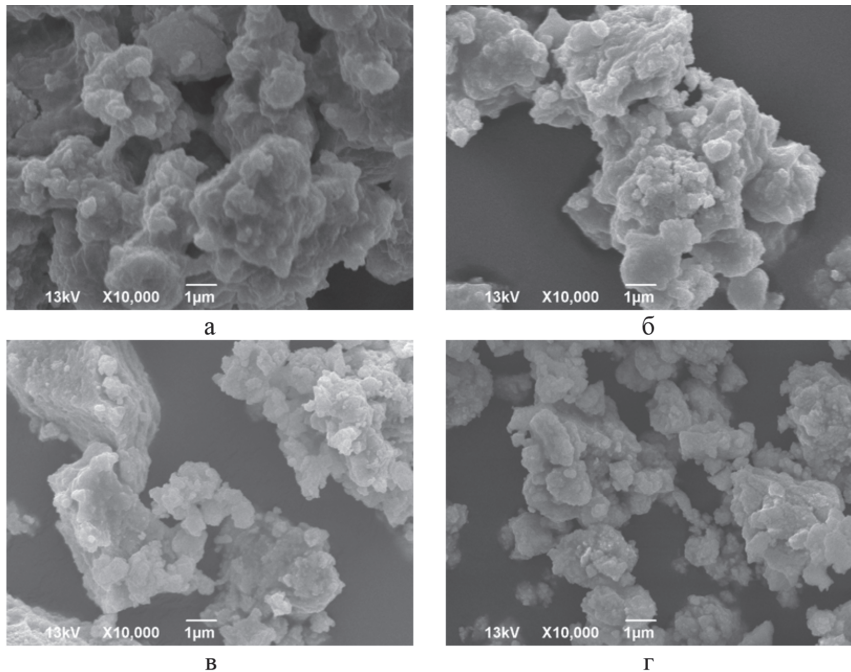


Слика 10.1-3. Утицај механичке активације на промену микроструктуре а) неактивираних узорака и узорака активираних током 5, 10 и 20 минута при увећању од 5.000 (слике б, в, г).

Анализом SEM микроструктура почетног праха утврђена је смеша прахова који формирају меке агломерате чија је величина око $10\mu\text{m}$, такође види се да су се ситније честице обавиле око крупнијих. После 5 минута механичке активације (слика 10.1-3б, као и слика 10.1-4б) може се закључити да долази до уситњавања крупнијих честица као и агломерата, повећана је површинска активност мањих честица, што доводи до њиховог груписања око већих, па су самим тим и агломерати мањи и мекши. Такође је утврђено и присуство значајне ерозије површине честица. Величина честица после пет минута активације износи између 7 и $8 \mu\text{m}$. На основу SEM анализе, може се закључити да је механичка активација у трајању до 10 минута доминантно изазвала разбијање већих агломерата констатованих у полазном неактивираном праху, јаку ерозију површине неагломерисаних честица и уситњавање ових честица. Такође је констатовано да са продужетком времена активације (слика 10.1-3в и г, као и слика 10.1-4в и г), како се процес фрагментације честица наставља, механичка активација генерално иницира јача напрезања и доводи до даље ерозије и ојачавања агломерата. Јављају нам се две врсте агломерата величине $4\text{--}5 \mu\text{m}$ и $8 \mu\text{m}$.



Слика 10.1-4. Утицај механичке активације на промену микроструктуре а) неактивираних узорака и узорака активираних током 5, 10 и 20 минута при увећању од 10.000 (слике б, в и г).



Слика 10.1-5. Утицај механичке активације на промену микроструктуре узорака активираних током 20, 40, 80 и 120 минута при увећању од 10.000 (слике а, б, в и г).

Поред уситњавања као и ојачавања агломерата који су неправилног полигоналног облика, као последица механичке активације долази и до процеса транспорта масе између контактних површина, што узрокује реанжирање постојаће фазе. Величина честица креће се око 5,15 μm .

Сличан процес је и код прахова који су механички активирани 20, 40, 80 и 120 минута (слика 10.1-5а, б, в и г). Процес је праћен агломерисањем ситнијих честица у крупније, као и појавом ерозије површине нове фазе која је чвршћа од осталих компоненти. Величина честица код праха механички активираних 40, 80 и 120 минута износе око 3,92, 3,56 и 3,55 μm . Значајно су уочљиве нове фазе као и драстично смањење величина почетних честица. Као последица механичке активације такође долази до процеса транспорта масе између контактних површина, што узрокује реаранжирање постојеће и формирање нове фазе на површини честица (слика 10.1-5в и г).

10.2. Рендгенско-дифракциона анализа полазних BST прахова

Свако млевење и активација узрокује увећање слободне енергије млевоног материјала. Услед повећања површинске енергије и енергије деформације током механичке активације долази до промене у дефектима кристалне решетке и величине њеног микронапрезања [113]. Рендгенском дифракцијом механички активираних BST прахова утврђено је да током механичког дејства долази до смањења просечне величине кристалита и повећања густина дислокација и микронапрезања.

Рендгенском дифракцијом узорака добијене су карактеристичне рефлексције Брагових углова дифракције (2θ), интензитети њима припадајућих пикова (I), као и ширине дифракционих линија на полувисини (β) и међураванско растојање (d). На основу ових података израчунате су следеће величине: величине домена кохерентног расејања (просечне димензија кристалита, D_{hkl}), минимална густина дислокација (ρ_D) и микронапрезања (e_{hkl}). Да би из експерименталне ширине дифракционе линије издвојили ширину која настаје услед структурних фактора од ширине која настаје услед инструменталних фактора користили смо методу апроксимације. Просечна димензија кристалита (D_{hkl}) у правцу нормалном на низ равни са којих се дифракутују рендгенски зраци дата је познатом Шереровом формулом:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \frac{180}{\pi} \quad (10.2-1)$$

где је λ – таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења (за $\text{CuK}\alpha$ је 0,1542 nm), β – ширина дифракционе линије настала само услед структурних фактора (величине кристалита и микронапрезања), θ – Брагов угао, k – фактор облика (константа која зависи од типа кристалне решетке и износи 0,9). Густину дислокација (ρ_D) рачунали смо преко величине кристалита коришћењем зависности [79]:

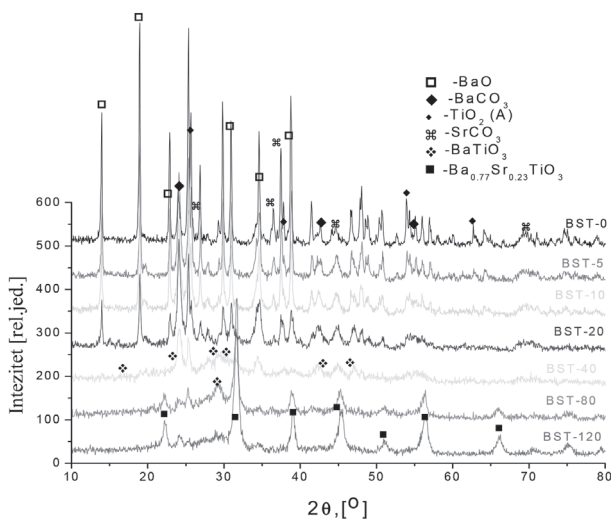
$$\rho_D = \frac{3n}{D_{hkl}^2} \quad (10.2-2)$$

где је n – број дислокација по једној равни кристала. За материјале код којих су дислокације хаотично распоређене, $n=1$.

За израчунавање величине микронапрезања користили смо једначину:

$$e_{hkl} = \frac{\beta}{4tg\theta} \quad (10.2-3)$$

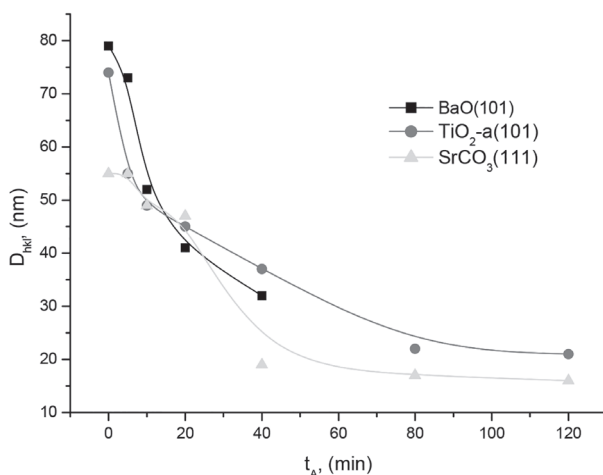
где је: β – ширина дифракционе линије настала само услед структурних фактора (величине кристалита и микронапрезања) и θ – Брагов угао. У разматрање су узете најјаче рефлексије са дифрактограма. Израчунате су вредности за средњу величину кристалита D_{hkl} , густину дислокација r_D и величину микронапрезања e_{hkl} за $\text{BaO}(101)$, $\text{TiO}_2(101)$ и $\text{SrCO}_3(111)$.



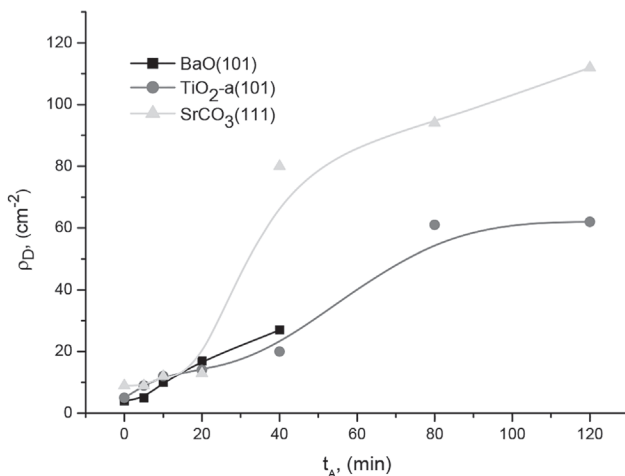
Слика 10.2-1. Дифрактограми неактивираниог и механички активираних BST прахова, за сва времена млевења (0–120 минута) [75].

Дифрактограми неактивираниог и механички активираних прахова (BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120) приказани су на слици 10.2-1. Приказани резултати представљају дифрактограме механички активираних прахова BaCO_3 , TiO_2 -а (анатас) и SrCO_3 а идентификација свих добијених рефлексија извршена је помоћу JCPDS картица (47-1488 за BaO , 73-1764 за TiO_2 -а, 41-0373 за BaCO_3 , 74-11491 за SrCO_3 , 77-1566 за $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, 44-0093 за $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$). Дифрактограм почетног праха BST-0 указује на уске и оштре пикове великог интензитета, што говори о њиховој високој кристаличности. Након 5 и 10 минута механичке активације долази до смањивања интензитета и ширења дифракционих линија, при чему није утврђена промена фазног састава. После 20 минута механичке активације уочено је да и даље нема промене фазног састава као и појаве нових фаза, али је уочена и аморфизација праха која се огледа у даљем, додатном смањењу интензитета и ширењу рефлексија. Такође је примећен и различит однос између интензитета пикова. Тек после 40 минута механичке активације долази до појаве нове фазе баријум-титаната (BaTiO_3). Након 80 минута механичке активације долази до настанка још једне нове фазе $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$. Поред њега у смеси је присутан BaTiO_3 и TiO_2 -а у малој количини. После 120 минута механичке активације добија се скоро чиста фаза тетрагоналног $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$.

На слици 10.2-2 [75] приказана је зависност просечне димензије кристалита D_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111). Са графика се уочава да се значајније ситњење дешава прво код праха BaO и TiO₂, који су мекши у односу на SrCO₃ и до 40 минута активације они реагују међусобно. После тог времена баријум-оксид нестаје, а наставља се ситњење стронцијум-карбоната и даље ситњење титан-диоксида. Код свих прахова величина кристалита (D_{hkl}) опада са продужавањем времена механичке активације.

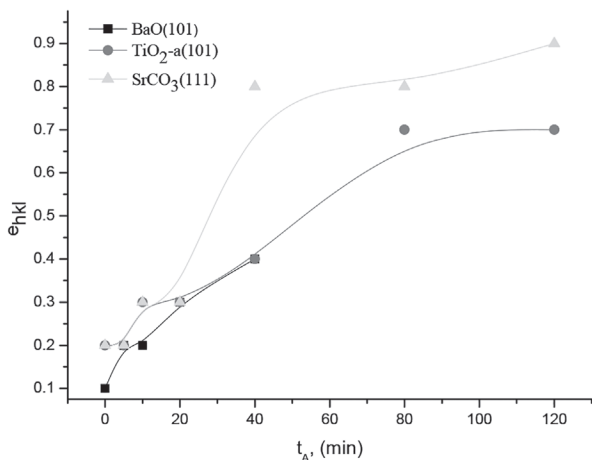


Слика 10.2-2. Зависност просечне димензије кристалита D_{hkl} од времена активације за BaO(101), TiO₂(101) и SrCO₃(111) [75].



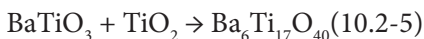
Слика 10.2-3. Зависност густине дислокација r_D од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) [75].

На слици 10.2-3 приказана је зависност густине дислокација r_D од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111). Са графика се уочава да код BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) густина дислокација r_D расте са продужавањем времена механичке активације.

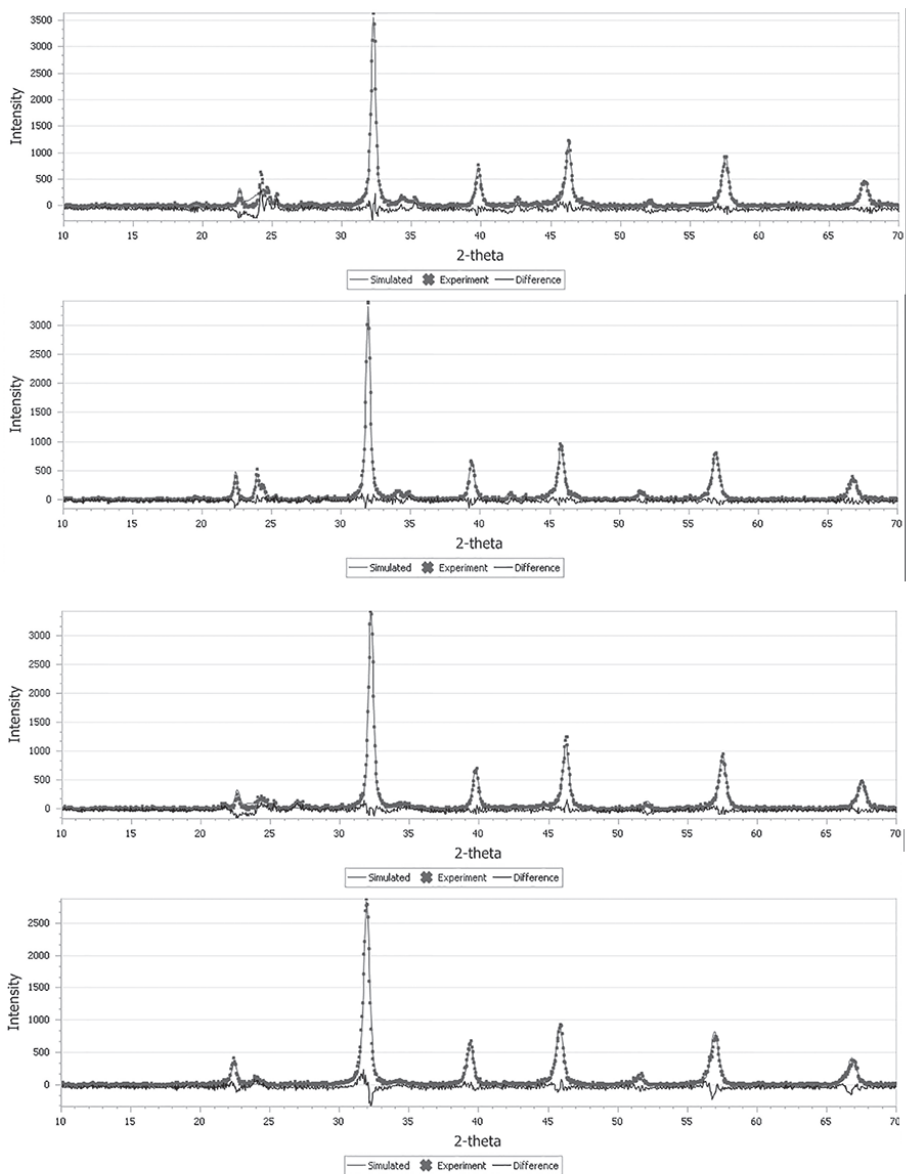


Слика 10.2-4. Зависност микронапрезања e_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) [75].

На слици 10.2-4 приказана је зависност микронапрезања e_{hkl} од времена активације за BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111). Са дијаграма се уочава да код BaO (101), TiO₂ (101) и SrCO₃ (111) величина микронапрезања расте са продужавањем времена механичке активације. На основу приказаних дифрактограма и израчунатих структурних параметара, и прегледом литературе [127], предложен је механизам настанка баријум-стронцијум-титаната. Реакцијом баријум-карбоната и титан-диоксида настаје BaTiO₃ уз издвајање угљен-диоксида. С обзиром на вишак титан-диоксида (који још није изреаговао са стронцијум-карбонатом), добијени BaTiO₃ реагује са титан-диоксидом где настаје интемедијарно једињење Ba₆Ti₁₇O₄₀ [94]. Затим то једињење реагује са стронцијум-карбонатом правећи Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO₃ уз издвајање угљен-диоксида. Предложен механизам реакције у три ступња је следећи [75]:



Да би се испитао утицај механичке активације на стање узорака који садрже различит однос Ba и Sr пре њиховог синтеровања, узорци су активирани 0, 20 и 120 минута и потом испитани дифрактометријом X-зрака. Дифрактограми различитих узорака су потом подвргнути Ритвелдовој (*Rietveld*) анализи како би се одредио њихов фазни састав и микроструктурни параметри. Ова анализа је показала да је састав коначног производа хемијске реакције BaCO₃, SrCO₃ и TiO₂ зависан од састава смеше ових једињења и одговара општој формули Ba_xSr_{1-x}TiO₃, где однос састава Ba и Sr одговара односу Ba и Sr у почетној смеси.



Слика 10.2-5. Дифрактограми са одговарајућим квантитативним Ритвелдовим анализама механички активираних узорка пре синтеровања: у горњем реду су узорци активирани 20 минута, а у доњем они активирани 120 минута. Лево су узорци са односом Ва:Sr од 50:50, а десно они са односом Ва:Sr од 20:80.

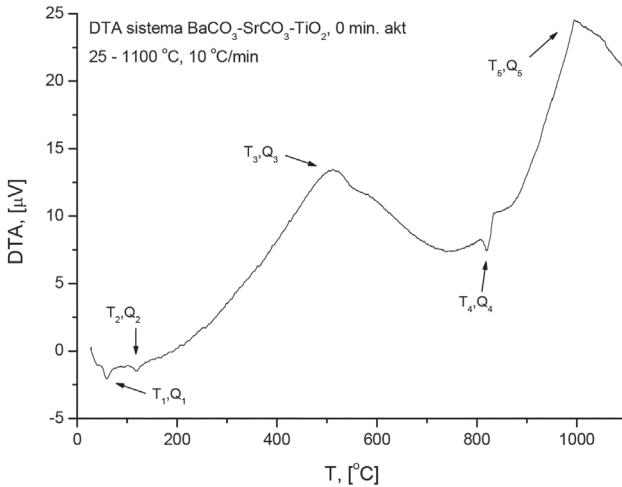
Табела 10.2-1. Микроструктурни параметри кристалних фаза $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

Узорак	Кристална фаза	a (Å)	Просечна величина кристалита (nm)	Микронапрезање	Удео $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (mas.%)
Ba50-Sr50 0 мин	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	$3,9556 \pm 0,0001$	120 ± 10	$0,27 \pm 0,03$	62,6
Ba50-Sr50 20 мин	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	$3,9565 \pm 0,0001$	64 ± 9	$0,36 \pm 0,04$	87,3
Ba50-Sr50 120 мин	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	$3,9525 \pm 0,0001$	70 ± 6	$0,32 \pm 0,06$	92,4
Ba20-Sr80 0 мин	$Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3$	$3,9066 \pm 0,0001$	110 ± 10	$0,30 \pm 0,04$	37,5
Ba20-Sr80 20 мин	$Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3$	$3,9196 \pm 0,0001$	34 ± 7	$0,17 \pm 0,06$	84,7
Ba20-Sr80 120 мин	$Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3$	$3,9178 \pm 0,0001$	35 ± 3	$0,21 \pm 0,03$	89,9

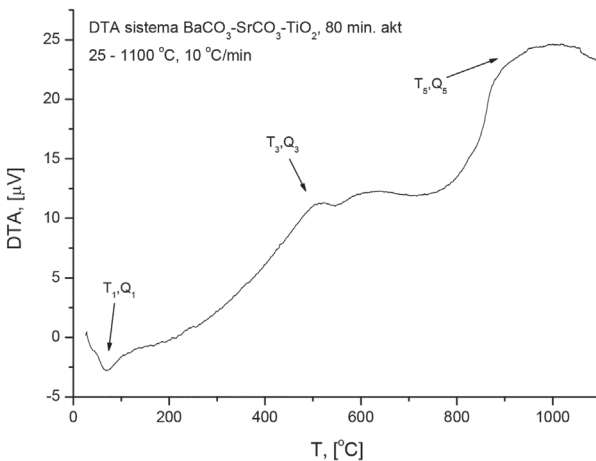
Ритвелдова анализа узорака пре синтеровања (табела 10.2-1) показује да се хемијска реакција $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 која води до формирања $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалних фаза одвија одмах по мешању прахова $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 . Она се потом одвија даље под утуцајем механичке активације, што доводи до пораста масеног удела производа, $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалних фаза, у узорцима који су механички активирани – они садрже од 85 теж.% највише ових фаза. Пошто $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалне фазе представљају овако велики удео узорака који су механички активирани, микроструктурни параметри су одређени само за њих. Чињеница да су $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалне фазе доминантне у механички активираним узорцима пре синтеровања указује да се њихово формирање одвија релативно лако и без термичке обраде, што значи да је њихово формирање вероватно увелико завршено у тренутку почетка синтеровања на високим температурама. Табела 10.2-1 показује да постоји разлика у одвијању реакције формирања $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалних фаза и морфологије коначног производа у зависности од почетног састава смеше. Узорци са односом Ba:Sr од 50:50 показују значајно већи масени удео $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалне фазе пре почетка механичке активације и код њих процес механичке активације доводи до релативно малих промена у параметру кристалне решетке и мањег повећања микронапрезања. Просечна величина кристалита се смањује са око 120 на 65–70 nm. Са друге стране, узорци са односом Ba:Sr од 20:80 показују веће промене параметра решетке са механичком активацијом – промена запремине решетке је око 1%, као и значајније смањење просечне величине кристалита са 110 на 35 nm и микронапрезања са око 0,3 на око 0,2. Ово се може повезати са чињеницом да се у узорку са односом Ba:Sr од 20:80 значајно већи проценат $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалне фазе формира током механичке активације, што доводи до формирања мањих честица производа, који је због тога стабилнији и механички отпорнији, те не долази до даљег ситњења.

10.3. Диференцијална термијска анализа BST прахова

Диференцијална термијска анализа (енг. DTA – *Differential thermal analysis*) рађена је у циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању. У овој монографији су представљени резултати анализе BST-0 и BST-80. На слици 10.3-1 а) приказан је термограм неактивираниог BST са неколико ендотермних и егзотермних пикова. У температурском интервалу од 58,97 до 118,88°C, уочљива су два ендотермна пика који су последица издвајања воде и нечистоћа које је узорак апсорбовао из атмосфере током припреме. Егзотермни пик детектован на 513°C праћен грбом (коленом) у интервалу до 600°C је последица два процеса: преласка анатаса у рутил и настанка баријум-титаната [181]. Ендотермни пик на температури од 819,35°C резултат је разлагања карбоната из BaCO_3 [181]. Овај процес праћен је падом масе од око 16% [75]. Два повезана егзотермна пика преко 1019,27°C нам говоре о настанку $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ преко интермедијарног једињења $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [94].



Слика 10.3-1. а) DTA термограм механички неактивираниог BST праха [80].

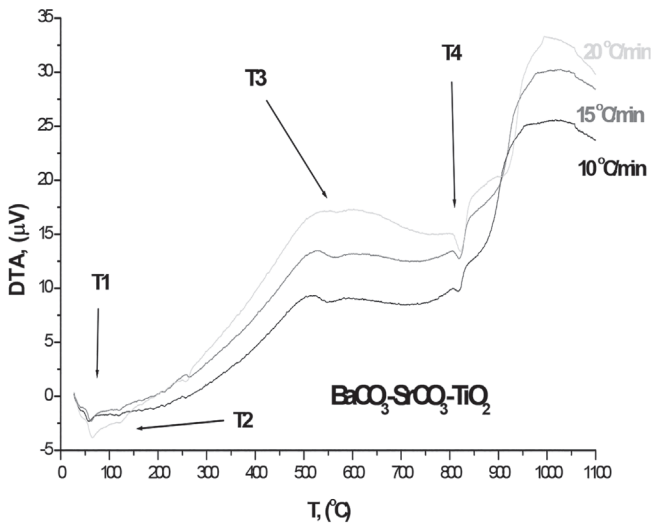


Слика 10.3-1. б) DTA термограм BST праха механички активираниог 80 минута [80].

На слици 10.3-1 б) приказан је термограм праха механички активираног 80 минута при брзини загревања од 10°C/min. На овом термограму су такође уочени ендотермни и егзотермни пикови, само веће ширине. Ендотермни пик на 800°C је мање изражен јер се током механичке активације највећи део карбоната разложио, и праћен је мањом променом масе од 9% [75]. Наравно, услед утицаја механичке активације долази до ширења неких пикова и померања ка вишим температурама (услед ситњења праха) за мање активирание прашове, а онда ка нижим температурама (за прашове који су дуже време активирани и где је већ дошло до формирања како нових фаза тако и агломерата).

Табела 10.3-1. Температуре минимума, максимума и количине топлоте за прах активирани 10 минута, добијен ДТА анализом са различитим брзинама загревања [75].

β (°C/min)	T_1 (°C)	Q_1 (J/g)	T_2 (°C)	Q_2 (J/g)	T_3 (°C)	Q_3 (J/g)	T_4 (°C)	Q_4 (J/g)	T_5 (°C)	Q_5 (J/g)
10	58,30	-1,49	119,06	-0,30	522,68	430	817,37	-23,52	1018,27	1520
15	62,78	-1,09	119,48	-0,29	527,32	85,75	818,81	-29,75	1027,18	900
20	65,81	-1,15	121,14	-0,60	553,82	62,16	821,53	-35,90	995,36	690



Слика 10.3-2. ДТА термограми BST праха механички активираног 10 минута, добијени при брзинама загревања од 10, 15 и 20°C/min [80].

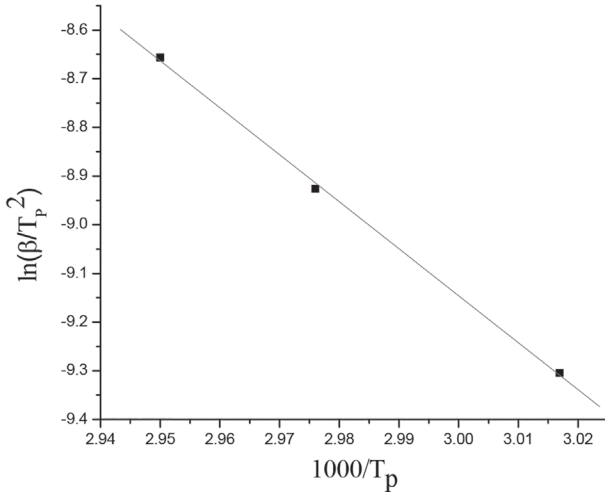
На слици 10.3-2 приказани су термограми праха активираног 10 минута при трима различитим брзинама загревања. За израчунавање енергије активације процеса који се дешавају у систему током загревања коришћена је Кисинџерова једначина [70] облика:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (10.3-1)$$

где је β – брзина загревања у °C/min, T_p – температура максимума или минимума пика, изражена у К, R је идеална гасна константа чија вредност износи 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹, E_a – енергија активације изражена у Jmol⁻¹ и C је

константа. На дијаграму (слика 10.3-3) приказана је зависност $\ln(b/T_p^2)$ од $1000/T_p$ за T_1 . Из нагиба $\Delta(\ln\beta/T_p^2)/\Delta(1000/T_p)$ одређене су енергије активације из релације:

$$E_a = R \frac{\Delta(\ln\beta/T_p^2)}{\Delta\left(\frac{1000}{T_p}\right)} \quad (10.3-2).$$



Слика 10.3-3. Зависност $\ln(b/T_p^2)$ од $1000/T_p$ за T_1 [80].

Енергије активације за процесе дехидратације (T_1) и (T_2) износе $80,550 \text{ KJmol}^{-1}$ и $408,055 \text{ KJmol}^{-1}$. За симултани прелаз анатаса у рутил и процес настанка BaTiO_3 (T_3) енергија активације износи $87,291 \text{ KJmol}^{-1}$ – а за процес разлагања карбоната (T_4) енергија активације износи $1.601,276 \text{ KJmol}^{-1}$.

11.

Карактеризација BST керамике

Током механичке активације микроструктура полазних прахова се мења, постаје дисперзнија и дефектнија са продужетком времена активације. И у случају механички активираниог BST могу се очекивати разни феномени везани за активирано синтеровање.

11.1. Синтеровање механички активираних материјала на бази BST

У овом делу приказани су резултати истраживања изотермског и неизотермског синтеровања BST.

Изотермско синтеровање

Испресци нису директно подвргавани једнократном синтеровању, већ су претходно жарени (калцинисани) на $T = 800^{\circ}\text{C}$, 4 сата, унутар коморне пећи (даље у тексту обележени као BST-K). Температура калцинације је изабрана на основу: а) резултата дифернцијално-термијске анализе, извршене на почетним праховима, б) резултата неизотермског синтеровања (дилатометрије) и в) литературних података о могућим правцима реакције у чврстом стању током синтезе BST [198].

Узорци активираних а затим и калцинисаних BST прахова пресовани су на 4 t/cm^2 (392 МПа) и синетровани у атмосфери ваздуха у коморној лабораторијској пећи (Електрон) чија је максимална температура 1600°C . Испресци су стављени у лађицу од алумине (синтеровани Al_2O_3), и то по четири узорка за сваку температуру и време. Затим су узорци уношени у пећ и синтеровани на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C . Брзина загревања је била 10°C/min , и кад је пећ достигла температуре од 1100, 1200, 1300 и 1400°C , испресци су синтеровани изотермално 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута у атмосфери ваздуха. Густине синтерованих узорака (изражене у g/cm^3) одређене су рачунски на основу мерења масе и димензија узорака. Теоријска густина (ТГ) праха BST је $5,838 \text{ g/cm}^3$. Вредност за теоријску густину је узета са JCPDS картице.

Релативну густину смо рачунали на основу формуле:

$$r_{\text{rel}} = r_s / r_{\text{teor}} (\%) \quad (11.1-1)$$

где је r_{rel} – релативна густина, r_s – густина синтерованих узорака и r_{teor} – теоријска густина система. Промена густине са временом механичке активације на различитим температурама дата је у табели 11.1-1а, б, в и г. У табелама су такође дати и резултати мерења масе (m_s), висине (h_s) и пречника узорка (D_s).

Табела 11.1-1а. Релативне густине синтерованих узорака на 1100°C 2 h.

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	Π^*
BST-S-0	0,291	1,74	7,95	3,367	0,578	0,422
BST-S-5	0,294	1,63	7,97	3,643	0,624	0,376
BST-S-10	0,290	1,61	7,92	3,671	0,628	0,372
BST-S-20	0,293	1,62	7,92	3,680	0,630	0,370
BST-S-40	0,289	1,51	7,95	3,934	0,674	0,326
BST-S-80	0,285	1,43	7,92	4,118	0,705	0,295
BST-S-120	0,296	1,43	7,90	4,204	0,720	0,280

Π – порозност узорка ($1 - \rho_{rel}$)

Табела 11.1-1б. Релативне густине синтерованих узорака на 1200°C 2 h.

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	Π
BST-S-0	0,290	1,68	7,60	3,750	0,642	0,358
BST-S-5	0,294	1,58	7,75	3,939	0,674	0,326
BST-S-10	0,293	1,57	7,72	3,982	0,672	0,328
BST-S-20	0,290	1,55	7,75	3,972	0,680	0,320
BST-S-40	0,293	1,47	7,82	4,098	0,702	0,298
BST-S-80	0,277	1,46	7,84	4,199	0,719	0,281
BST-S-120	0,293	1,39	7,84	4,352	0,745	0,255

Табела 11.1-1в. Релативне густине синтерованих узорака на 1300°C 2 h.

Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	Π
BST-S-0	0,294	1,65	7,20	4,338	0,743	0,257
BST-S-5	0,296	1,55	7,44	4,393	0,752	0,248
BST-S-10	0,281	1,46	7,45	4,409	0,755	0,245
BST-S-20	0,287	1,50	7,43	4,421	0,757	0,243
BST-S-40	0,298	1,45	7,68	4,444	0,761	0,239
BST-S-80	0,289	1,36	7,74	4,526	0,775	0,225
BST-S-120	0,297	1,37	7,72	4,633	0,794	0,206

Табела 11.1-1г. Релативне густине синтерованих узорака на 1400°C 2 h.

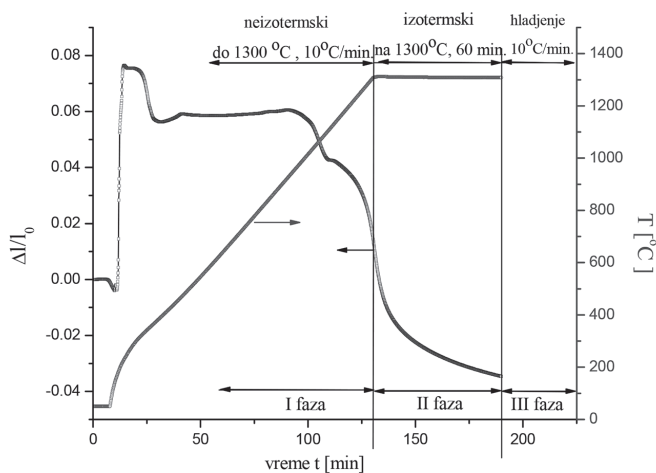
Време МА	m_s (g)	h_s (mm)	D_s (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	Π
BST-S-0	0,283	1,56	7,15	4,518	0,773	0,227
BST-S-5	0,281	1,52	7,17	4,606	0,789	0,211
BST-S-10	0,278	1,51	7,10	4,654	0,797	0,203
BST-S-20	0,286	1,50	7,20	4,688	0,803	0,197
BST-S-40	0,284	1,36	7,46	4,815	0,825	0,175
BST-S-80	0,294	1,35	7,47	4,941	0,846	0,154
BST-S-120	0,289	1,30	7,50	5,030	0,862	0,138

Дилатометрија неизотермској синтеровања испресака механички активираној BST

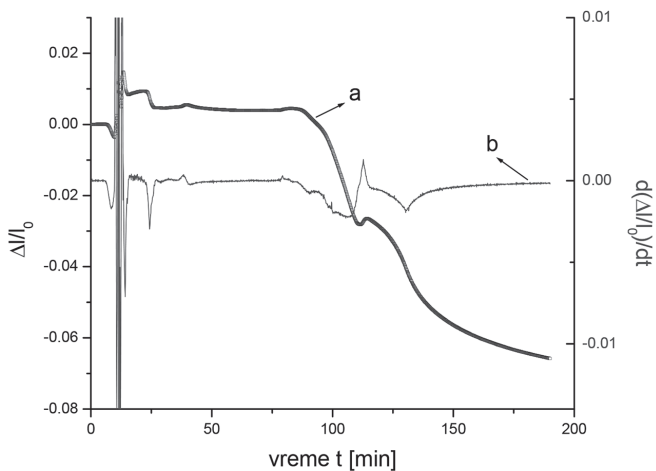
Дилатометар је уређај за мерење промена димензија чврстог тела при промени температуре. Дилатометром се одређује термални коефицијент ширења чврстог узорка. Сам уређај у основи представља високотемпературну пећ унутар које шипка од алумине налаже на узорак, и са своје друге стране је повезана са диференцијалним претварачем линеарног помераја (енг. LVDT – *Linear variable differential transformer*). Када се узорак загрева константном брзином, претварач врло прецизно одређује померање шипке и истовремено бележи померај који одговара вредности промене димензије узорка [86].

Дилатометријска истраживања вршена су помоћу дилатометра (Bähr Gerätebau GmbH Туре 802), у различитим изотермским и неизотермским режимима. Уређај истовремено бележи промену димензије узорка, температуру и време. Резолуција у односу на температуру $\pm 10 \text{ nm}/0,05^\circ\text{C}$. Време је одређивано са тачношћу од $\pm 10^{-6}$ минута. Анализирани узорци су цилиндричног облика пречника 8 mm, пресовани су под истим притиском од 2 t/cm² (196 MPa). Тачност одређивања димензија је $\pm 10 \text{ nm}$. Температура је одређивана термопаром PtRh30-PtRh6 (EL18B), али како пећ има сопствену регулацију температуре, задата температура може и да одступа од софтверски задатих вредности. Такође, на одабраном притиску контакт између честица омогућава праћење промена димензија узорка насталих услед промене типа Бравеове елементарне ћелије. Анализирани су узорци који су механички активирани на 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута (BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120) у атмосфери ваздуха у температурском интервалу од 50 до 1300°C неизотермским загревањем при брзини загревања пећи од 10°C/min и изотермском задржавању од једног сата на температури од 1300°C, након чега је узорак хлађен заједно са пећи, што није бележено као промена димензија.

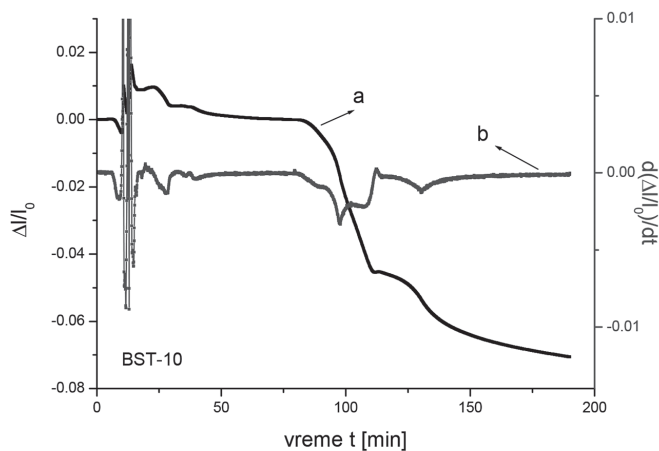
Промене релативног скупљања узорака млевених различито време и обележених као што је назначено раније у тексту, у функцији времена, као и температуре у функцији времена дате су на слици 11.1-1 а), б), в), г), д), ђ) и е) [80].



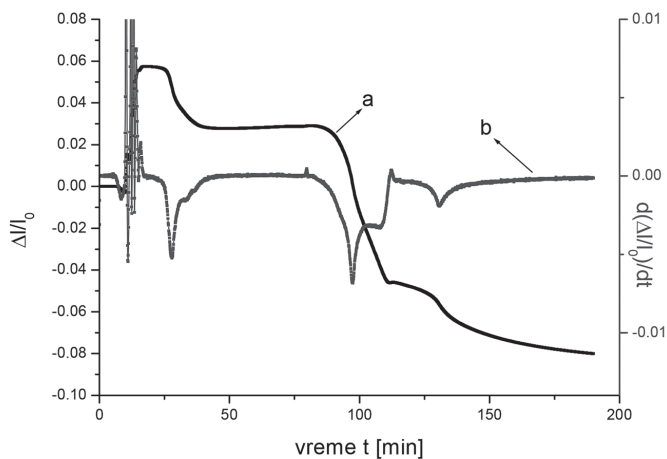
Слика 11.1-1а. Зависност релативне дилатације испресака праха BST-0 од температуре и времена, неизотермски до 1300°C и изотермски на 1300°C у току 2 h.



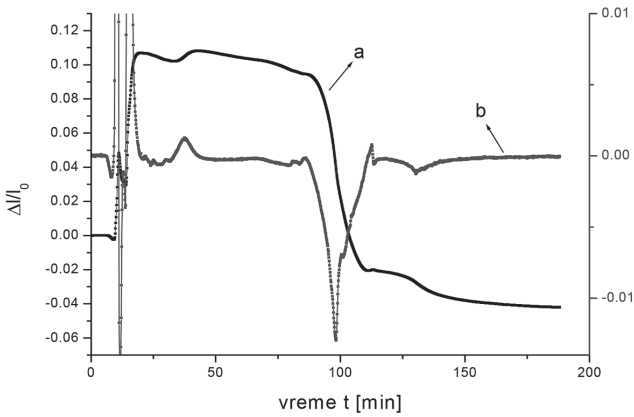
Слика 11.1-1б. а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-5 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



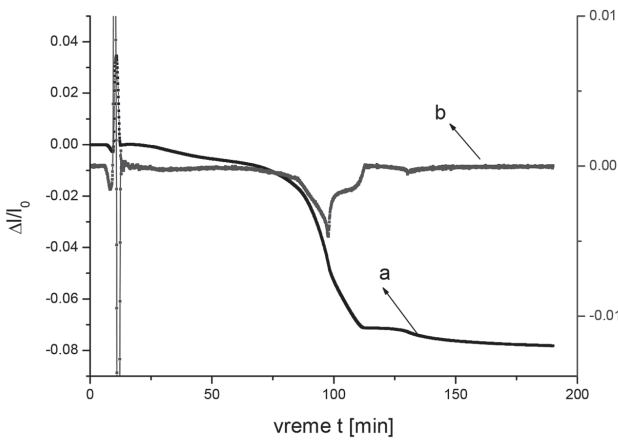
Слика 11.1-1в. а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-10 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



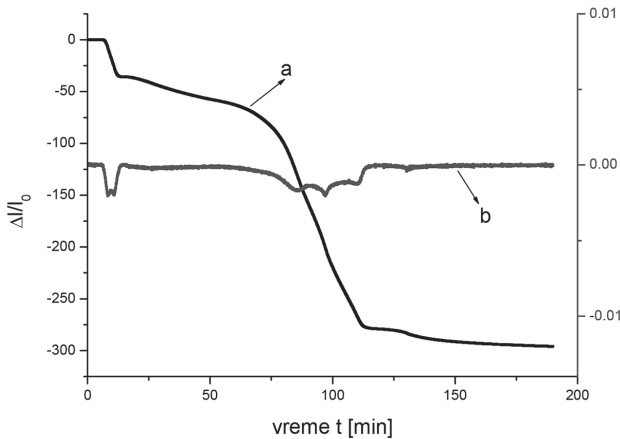
Слика 11.1-1 г. а- Изотермска зависност релативне дилатације испресака праха BST-20 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Слика 11.1-1д. а- Изо-термска зависност релативне дилатације испресака праха BST-40 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Слика 11.1-1ђ. а- Изо-термска зависност релативне дилатације испресака праха BST-80 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.



Слика 11.1-1е. а- Изо-термска зависност релативне дилатације испресака праха BST-120 и б- брзине синтеровања од времена при синтеровању на 1300°C.

Дилатограми на слици 11.1-1а, б, в, г, д, ђ и е представљају релативну промену димензија испресака под утицајем топлотног дејства при процесу изотермског синтеровања праха баријум-стронцијум-титаната као трокомпонентног различито третираног система. Релативна промена

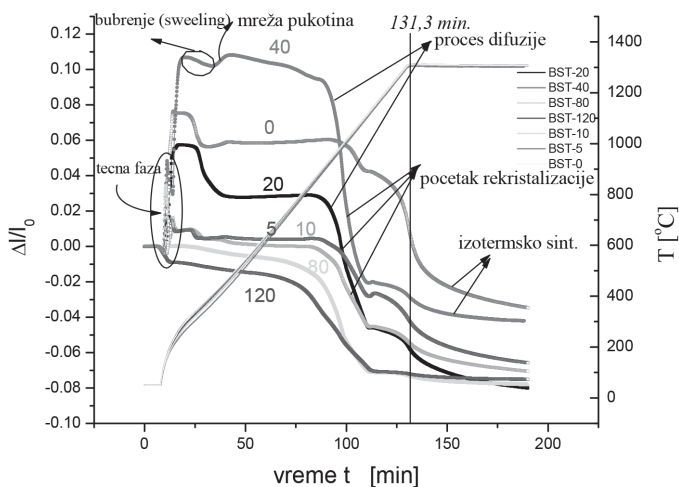
димензија услед загревања испресака пресованог на притиску од 2 t/cm^2 (196 MPa) праћена је при процесу синтеровања за све узорке у оквиру три фазе, периода, промене температуре као функције времена. На слици 11.1-1а приказани су температурски програми за све три фазе:

- I фаза – неизотермско загревање при брзини од 10°C/min до 1300°C ,
- II фаза – изотермско грејање на 1300°C током 60 минута,
- III фаза – није забележена као функција дилатације и температуре.

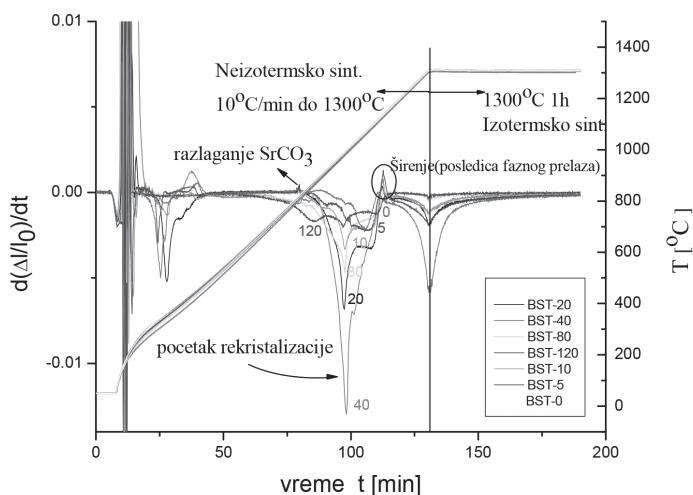
11.2. Утицај механичке активације на згушњавање и еволуцију микроструктуре BST керамике

Промене у величини и структури честица у току механичке активације доводе до морфолошких и структурних нестабилности почетних прахова, што се огледа у промењеној синтерабилности одговарајућих компактних узорака при датом режиму синтеровања, а самим тим и у промени њихове коначне структуре. Током механичке активације микроструктура полазних прахова се мења, постаје дисперзнија и дефектнија са продужетком времена активације. Иу случају механички активираниог BST могу се очекивати разни феномени везани за активирано синтеровање.

На слици 11.2-1 приказано је релативно скупљање активираних смеша и неактивираних смеша у функцији времена током загревања до 1300°C и изотермски у току од једног сата на температури од 1300°C . Брзина загревања износила је 10°C/min . Зависност приказана на слици 11.2-2 дефинише брзину промене димензија узорка у функцији времена при неизотермском повећању температуре брзином од 10°C/min и изотермском на температури од 1300°C од једног сата за узорке BST-0, BST-5, BST-10, BST-20, BST-40, BST-80 и BST-120.

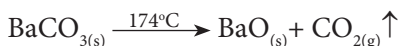


Слика 11.2-1. Релативно скупљање активираних смеша и неактивираних смеша у функцији времена током загревања до 1300°C и изотермски у току од 1 h на температури од 1300°C . Брзина загревања износила је 10°C/min .



Слика 11.2-2. Брзина промене димензија узорка у функцији времена при неизотермском повећању температуре брзином од 10°C/min и изотермском на температури од 1300°C у току 1 h за узорке од BST-0 до BST-120.

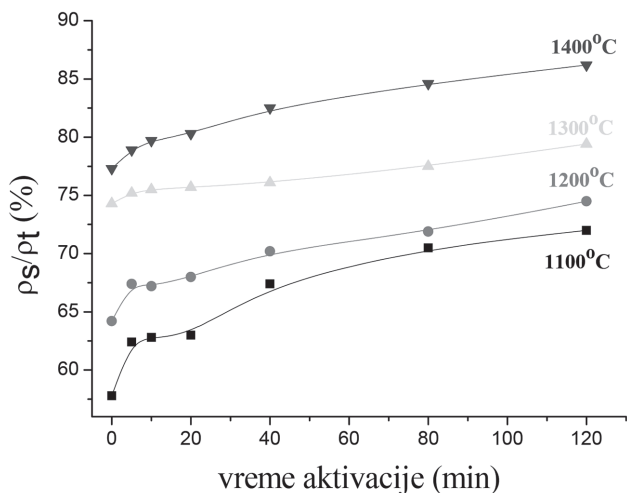
На сликама 11.2-1 и 11.2-2 [80] такође је приказана и промена температуре у функцији времена, која представља графички приказ температурног програма и грејања узорка у неизотермском режиму до 1300°C брзином 10°C/min, као и период изотермског задржавања у току једног сата на температури 1300°C на десној, ординатној оси. После 10 минута активирања на температури од око 180°C примећује се облик криве који одговара појави течне фазе. Течна фаза настаје као последица настајања баријум-оксида (BaO) загревањем баријум-карбоната (BaCO₃) и издвајања угљен-диоксида (CO₂) [33]:



Овом методом добија се баријум-оксид у облику порозне масе која је врло реактивна, док након испаравања угљен-диоксида долази до промене, тј. смањења масе узорка за око 16% [75].

Код неактивираних и механички активираних прахова 5, 10, 20 и 40 минута долази до појаве пуцања кртих честица, а у пукотине које настају као резултат механичке активације улази поменута течна фаза и изазива појаву бубрења (енг. *swelling*) [37] испресака (обележено на слици 11.2-1 и јавља се као први локални минимум). Након бубрења (ширења) испресака долази до релативног скупљања истих. Као резултат поменутих процеса, после синтеровања узорци су изобличени, набубрели и долази до њиховог пуцања. Егзотермни пик на слици 11.2-2 последица је разлагања остатка SrCO₃ и праћен је мањом променом масе од око 9%, што је у складу и са резултатима добијених диференцијално термијском анализом. Почетак наглог пада криве (слика 11.2-1) представља процес дифузије. Услед утицаја механичке активације долази до ширења неких егзотермних пикова и померања ка нижим температурама (услед ситњења праха) за мање активираних прахова, а онда ка вишим температурама (за прахе који су дуге времена активирани) и представљају почетак рекристализације.

Егзотермни пик на око 1000°C представља ширење пика и настаје као последица фазног прелаза, а говори о настанку $Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO_3$ преко интермедијарног једињења $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (јед. 10.2-4 до 10.2-6 у одељку 10.2).



Слика 11.2-3. Зависност релативне густине узорка од BST-S-0 до BST-S-120 од времена активације изотермски синтерованих на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C у току 2 h.

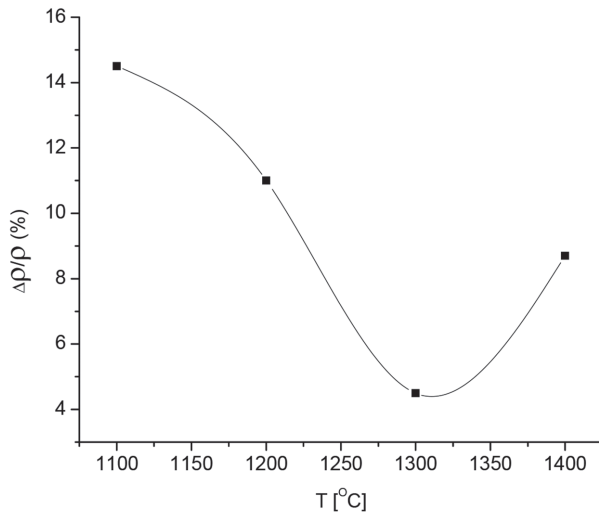
На дијаграму (слика 11.2-3) представљене су експериментално добијене зависности релативне густине BST-S изотермски синтерованог узорка на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C након два сата синтеровања.

Највећи утицај активације на промену густине узорка активираних на 1100 и 1200°C уочава се код узорка активираних пет минута, док је ефекат продужења млевења на 10 и 20 минута занемарљив на овим температурама синтеровања. Сатурација криве јасно указује да је процес синтеровања ушао у завршну фазу за узорке синтероване на вишим температурама. Анализом резултата изотермског синтеровања приказаних на слици 11.2-3 утврђено је да се највећи ефекат активације постиже код узорка направљених од праха активираниог 120 минута зависно од температуре синтеровања.

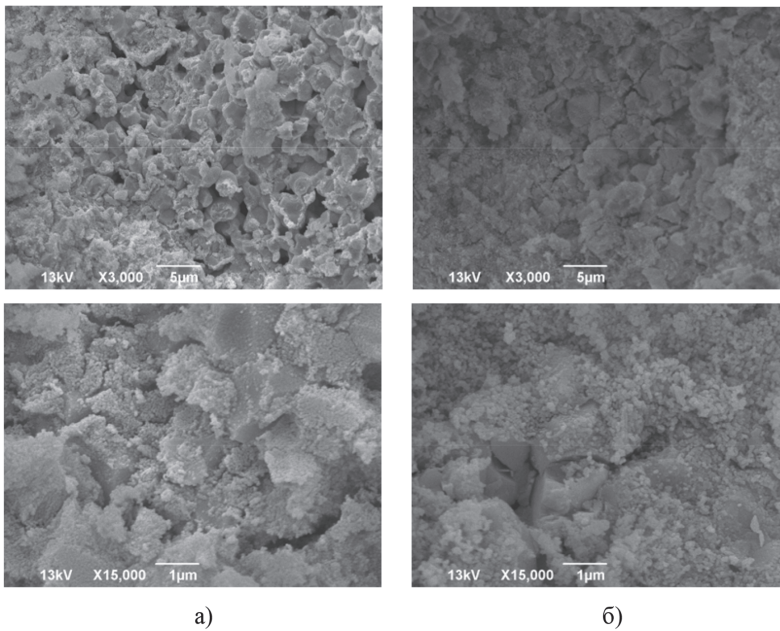
Повећање релативне густине узроковано механичком активацијом праха у трајању од 120 минута синтерованих узорка добијених од тог праха у односу на густине синтерованих узорка добијених од полазног праха зависи од температуре синтеровања, што је приказано на слици 11.2-4.

Анализом дијаграма на слици 11.2-4 утврђено је да је минималан ефекат млевења у односу на густину код узорка синтерованих на 1300°C, а максималан код узорка синтерованих на 1100°C. Дакле, механичком активацијом могу се постићи уштеде енергије у процесу синтеровања јер се могу добити узорци добрих техничких карактеристика и при нижим температурама синтеровања.

Анализа еволуције микроструктурних конституената током синтеровања применом скенирајуће електронске микроскопије додатно потврђује предходно изнете закључке. На основу ове анализе утврђено је да се са порастом температуре и продужавањем времена синтеровања одигравају одговарајући процеси раста зрна, односно смањивање величине пора.



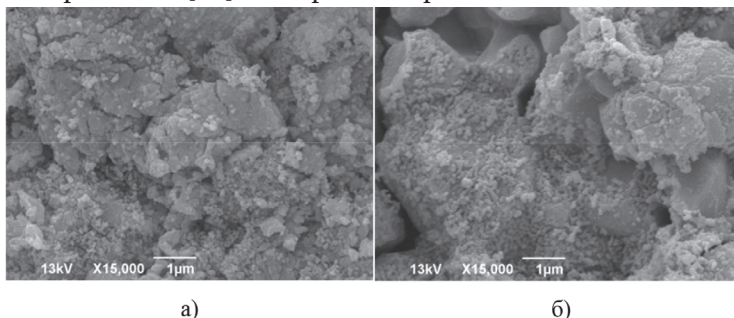
Слика 11.2-4. Зависност разлике густина синтеровања узорка добијених од праха активираниог 120 минута и узорка добијених од полазног праха, од температуре изотермског синтеровања у трајању од 2 h.



Слика 11.2-5. SEM микроструктуре узорка а) BST-S-0 и б) BST-S-5 синтерованих изотермски на 1400°C 2 h.

Анализом SEM микрографија узорка BST-S-0 и BST-S-5 (слика 11.2-5) уочава се да структуру оба узорка карактерише велика отворена (BST-S-0) и затворена (BST-S-5) порозност са зрнима различитих величина. То је последица „предисторије” прахова или њихове структуре, пре примене било које технолошке операције, одн. представља својеврсни одзив почетне микроструктуре на дејство спољашњих фактора, као што су

утицаји механичке енергије, притиска пресовања, температуре и атмосфере. Микрографије синтерованих узорака BST-S-0 и BST-S-5 указују на присуство већих, добро формираних зрна баријум-стронцијум-титаната (као једне фазе) и мањих зрна заосталих по ободима већих (као друге фазе). Такође, код неактивираних узорака и узорака механички активираних пет минута утврђено је да се формира нехомогена порозна микроструктура, у којој је преовладао полигонални облик зрна и присуство тзв. текстурне отворене порозности [48], са порама неправилног облика.

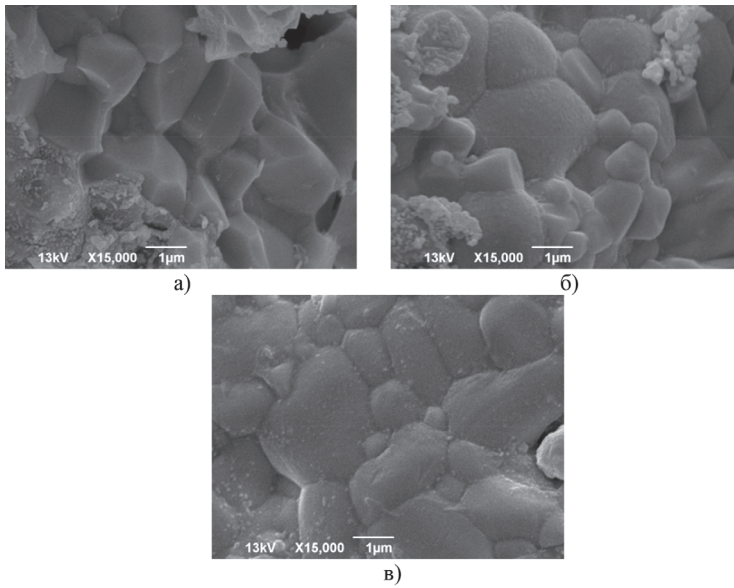


Слика 11.2-6. SEM микроструктуре узорака а) BST-S-10 и б) BST-S-20 синтерованих изотермски на 1400°C 2 h.

SEM анализом узорака добијених синтеровањем на 1400°C током два сата констатовано је да код узорака механички активираних 10 и 20 минута долази до згушњавања и неравномерног раста зрна (баријум-стронцијум-титаната) (слика 11.2-6). На микрографијама се види и присуство честица друге фазе (мање честице), али су нешто равномерније распоређене. Познато је да се приликом синтеровања број дислокација које су присутне унутар зрна може смањити било њиховим поништавањем (када се сусретну дислокације супротног знака) било њиховим нагомилавањем на граници зрна (када долази до преуређења области у околини границе зрна, или до повећаног транспорта масе кроз ову област). У случају узорака који су били механички активирани 10 и 20 минута констатовано је да повећан транспорт масе, узрокован већом површинском активношћу границе зрна, доводи и до њиховог структурног ојачавања, што је резултирало појавом лома у узорцима.

На слици 11.2-7 приказане су скенирајуће електронске микрографије узорака BST-S-40, BST-S-80 и BST-S-120 синтерованих изотермски на 1400°C два сата при увећању од 15.000 пута. Са микрографија се може видети да је са повећањем времена активације раст нове фазе равномернији, док се величина друге фазе смањује, а границе између зрна су додатно ојачане. Долази до стварања најкомпактније структуре полигоналног облика која је средње величине уз незнатно присуство непроореогване друге фазе. Такође, доминантно је присуство затворене порозности код које је констатована појава сфероидизације пора и ова појава показује да је овај систем ушао у завршну фазу синтеровања.

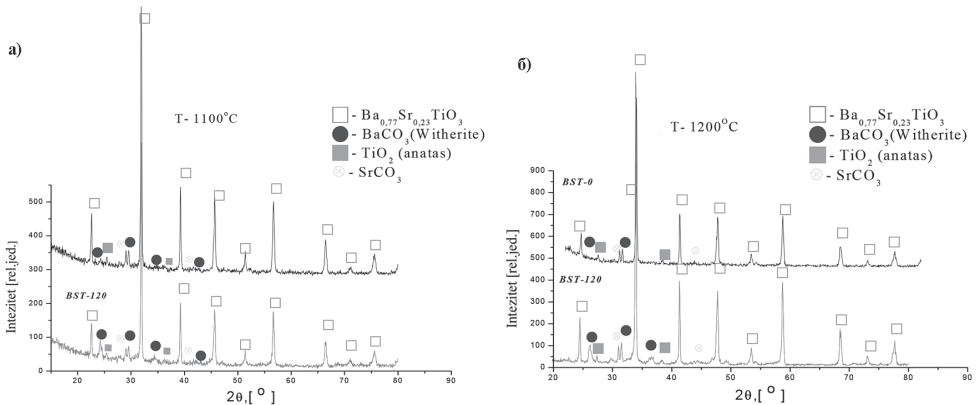
Генерално се може рећи да је са повећањем времена активације дошло до промена у величини и облику честица, као и типу порозности. Расподела величине пора је све униформнија (за $t_A \leq 80$ минута), а примећено је и присуство затворене порозности (слика 11.2-7б и слика 11.2-7в).



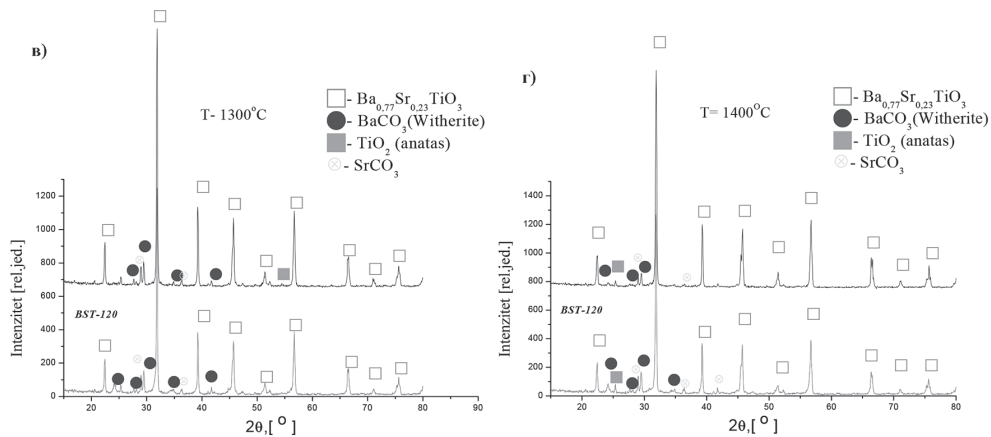
Слика 11.2-7. SEM микроструктуре узорка: а) BST-S-40, б) BST-S-80 и в) BST-S-120 синтерованих изотермски на 1400°C 2 h.

11.3. Рендгенска дифракциона анализа BST керамике

Утицај синтеровања на промену фазног састава узорка је праћен рендгеноструктурном анализом. На слици 11.3-1а, б, в и г приказани су дифрактограми синтерованих узорка неактивираниог BST и механички активираниог 120 минута на 1100, 1200, 1300 и 1400°C.



Слика 11.3-1. Дифрактограми синтерованих узорка BST-S-0 и BST-S-120 на а) 1100 и б) 1200°C.

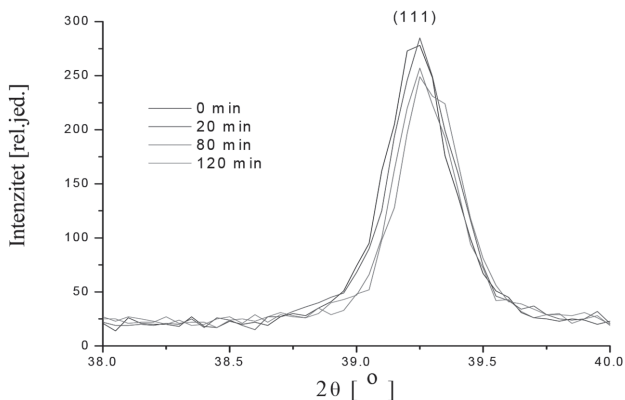


Слика 11.3-1. наставак: Дифрактограми синтерованих узорака BST-S-0 и BST-S-120 на в) 1300 и г) 1400°C.

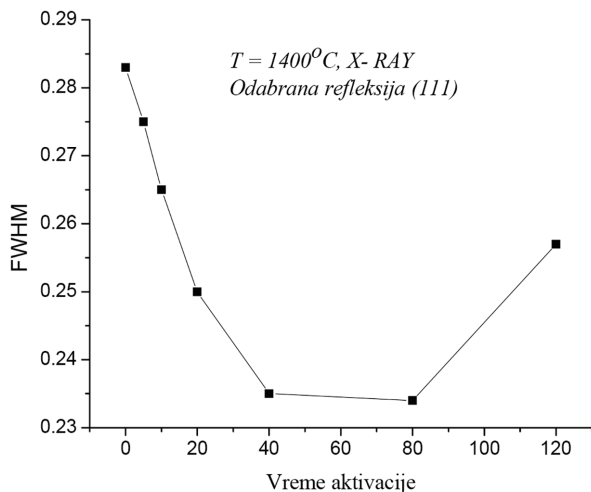
Дифрактограми јасно наглашавају фазни састав синтерованих узорка који је заправо сачињен из четири фаза. Добро искристалисана фаза $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ детектована је у свим синтерованим узорцима јасним присуством најјачих дифракционих линија, и других фаза, које се јављају у мањим концентрацијама, као што су: витерит (BaCO_3), стронцијум-карбонат (SrCO_3), анатас (TiO_2). Идентификација рефлексија је извршена помоћу JCPDS картица. Анализом добијених дифрактограма уочен је пар врло занимљивих и можда неочекиваних појава. Наиме, дифрактограми указују на оштре и интензивне рефлексије баријум-стронцијум-титаната услед рекристализације која се одиграва током синтеровања и наводе на закључак да се ради заправо о реакционом синтеровању, јер се током синтеровања дешава и реакција у чврстој фази – значи добијена је финална фаза производа.

Исто тако, пикови синтерованих узорка са временом мљења се смањују, што значи да долази до сужавања, тј. побољшања кристаличности узорка материјала. Знајући да повећање температуре синтеровања стабилно кристалну структуру управо услед процеса рекристализације, све наведене чињенице недвосмислено воде до закључка да је у овом систему заправо дошло до формирања чврстог раствора, састава ($\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$). Дифракциони спектар узорка BST-K-0 синтерованог на 1400°C фитован је на вредност дифракционог пика (111). Механичка активација је довела до опадања интензитета и ширине дифракционих пикова. Ради бољег визуелног сагледавања поменутих промена, на слици 11.3-2 дат је издвојен квалитативни приказ за утицај активације на одабрани пик (111).

Из дијаграма синтерованог узорка одабрана је рефлексија (111) због тога што не подлеже преклапању ни са једном другом рефлексијом. Та рефлексија је фитована профилним утанавањем (*Fullprof*) у циљу одређивања пуне ширине на полувисини (енг. FWHM – *Full Width at Half-Maximum*) и резултати су приказани на слици 11.3-3.



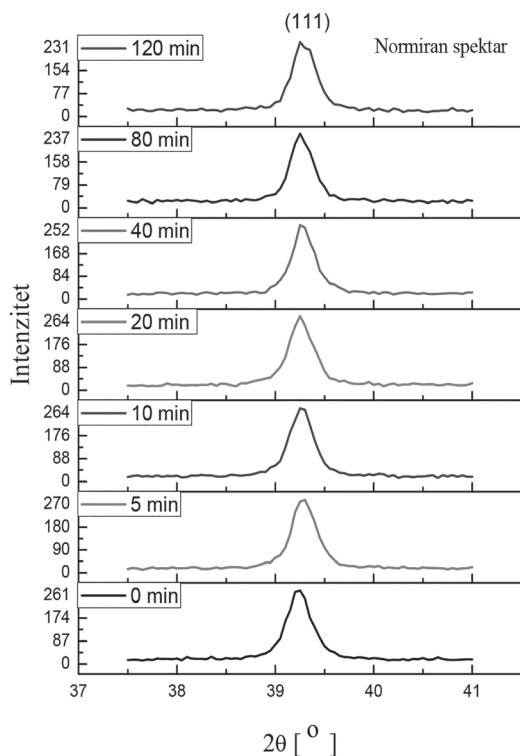
Слика 11.3-2. Утицај времена активације праха на ширину на полувисини дифракционе линије (111) на дифрактограму изотермски синтерованог BST-K на температури од 1400°C у току 2 h.



Слика 11.3-3. Утицај времена механичке активације праха на промену ширине на половини висине дифракционе линије (111) изотермски синтерованих узорака BST-K на температури 1400°C у току 2 h (прорачун извршен фитовањем линије (111)).

На слици 11.3-3 приказан је утицај времена механичке активације праха на промену ширине на половини висине дифракционе линије (111) изотермски синтерованих узорака BST-K на температури 1400°C у току два сата (прорачун извршен фитовањем линије (111)). Анализом резултата приказаних на слици 11.3-3 може се закључити да повећање времена активације до 80 минута узрокује сужавање FWHM дифракционих линија, тј. побољшања кристаличности одговарајућих BST-K узорака. Смањење вредности FWHM дифракционих линија потиче од смањења микронапрезања унутар решетке и/или повећања величине кристалита. Код узорка BST-K реализованих од праха механички активираних 120 минута долази до ширења рефлексије, које је узроковано рушењем структуре приликом

млевења праха, што се уочава наглим повећањем FWHM. Ширење пикова је доказ повећања микронапрезања и/или смањења средње величине кристалита.

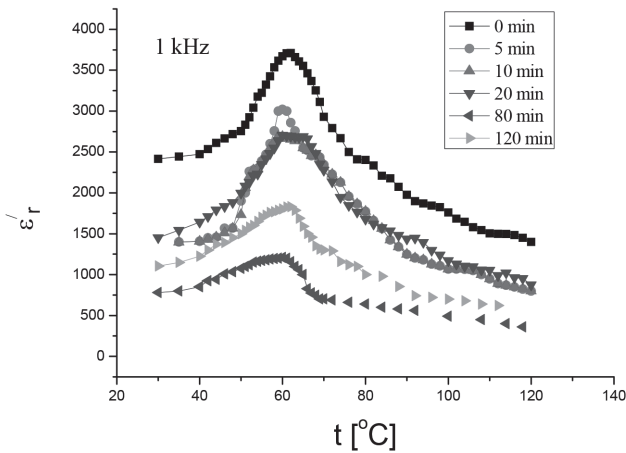


Слика 11.3-4. Утицај времена активације праха на профил дифракционог пика (111) код изотермски синтерованих BST-K узорака на температури 1400°C у току 2 h.

Дифракциони спектар синтерованих узорака је нормиран на вредност дифракционог пика (111). Стога се на основу слике 11.3-4 не може говорити о промени интензитета пика (111), већ само о промени облика овог пика. Уочава се да са променом времена механичке активације долази до смањења ширине пика и сужавања рефлексије (111) до 80 минута, док на 120 минута механичке активације долази до поновног ширења пика, што нам говори да је дошло до рушења структуре приликом млевења и доказује да је процес синтеровања завршен након два сата синтеровања.

11.4. Електрична својства BST керамике

Утицај активације на температурску зависност релативне диелектричне пропустљивости синтерованих узорака $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_2$ (BST) на 1400°C у току два сата разматран је при фреквенцији од 1 kHz и представљен је на слици 11.4-1.



Слика 11.4-1. Утицај времена активације на температурску зависност реалне компоненте релативне диелектричне пропустљивости код BST-S узорка при фреквенцији од 1 kHz.

Анализом експерименталних резултата приказаних на слици 11.4-1 може се закључити да максимум диелектричне пропустљивости $\epsilon'_{r\max}$ опада у фероелектричној фази за узорке BST-S добијене од полазног праха и праха активираних 5, 10, 20 и 80 минута. Узорак добијен од праха активираних 120 минута показује тренд пораста $\epsilon'_{r\max}$ у фероелектричној фази. Поред тога активација полазних прахова узрокује опадања Кири-температуре (T_C) у синтерованим узорцима и ширење пика температурске зависности $\epsilon'_r = f(t)$, у односу на неактивираних узорке (слика 11.4-1 и табела 11.4-1). На основу литературних података о утицају величине кристалита у фероелектричној керамици на вредност ϵ'_r Кири-температуру и ширину (оштрину) пика на дијаграму зависности $\epsilon'_r = f(t)$ [18, 188], може се закључити да се реакција синтезе тетрагоналног $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BST) одиграла до краја, или до стадијума у којем је присуство заостале интермедијалне фазе занемарљиво. Опадање вредности T_C највероватније је узроковано променама у величине кристалита у тим узорцима и порастом унутрашњих микронапрезања, при порасту времена активације (слике од 10.1-2 до 10.1-4). Иако се у активираним праховима са порастом времена активације (t_A) смањује величина неагломерисаних честица, појава секундарне агломерације у праховима активираним током $t_A \geq 10$ минута утиче на коначну структуру и својства синтерованих узорка. Имајући у виду да литературни подаци указују да агломерација баријум-стронцијум-титанатних наночестица фаворизује тетрагоналну фазу у праху, претпоставља се да у нашим истраживањима секундарна агломерација у активираним праховима са $t_A \geq 10$ минута утиче на то да се не запажа даље опадање вредности T_C у синтерованим узорцима добијеним из тих прахова у односу на узорке са активацијом од пет минута (табела 11.4-1).

Табела 11.4-1. Утицај времена механичке активације на промену: зависности $\epsilon'_{r \max}$ од температуре, зависности $\text{tg}\delta = f(t)$, вредности температуре за коју ϵ'_r и $\text{tg}\delta$ достижу максимум (T_C). Приказана мерења су извршена при фреквенцији од 1 kHz.

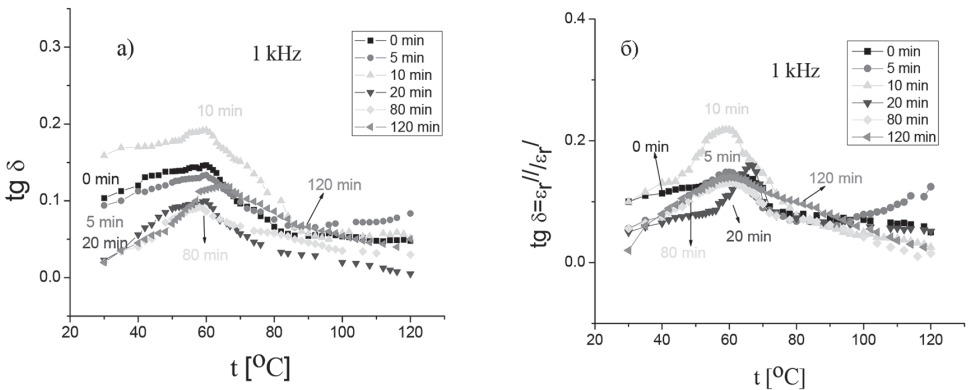
Фреквенција	1 kHz		1 kHz	
Активација (минута)	T_C [°C]*	$\epsilon'_{r \max}$	T_C [°C]*	$\text{Tg}\delta$
0	62	3.710	60	0,1463
5	60	3.021	60	0,1336
10	60	2.708	60	0,1919
20	60	2.705	60	0,1000
80	60	1.209	58	0,0920
120	62	1.380	64	0,1195

$$\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}; \Delta \epsilon'_{r \max} = \pm 10$$

Даљом анализом резултата приказаних на слици 11.4-1 констатована је извесна аналогија дијаграма $\epsilon'_r = f(t)$ за узорак добијен од неактивираниог праха и узорак добијен од активираниог праха 120 минута. Код овог узорка долази до повећања вредности $\epsilon'_{r \max}$, благог пораста T_C и сужења пика у односу на остала времена активације. На основу приказаних резултата се може закључити да су се специфичне структурне карактеристике полазног праха активираниог дуже од 80 минута, које су произашле из процеса динамичке рекристализације током механичке активације, јасно одразиле и на електрична својства синтерованих узорака.

Анализа утицаја механичке активације на температурску зависност диелектричних губитака при фреквенцији од 1 kHz извршена је на основу дијаграма $\text{tg}\delta = f(t)$ и $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'_r = f(t)$ (слика 11.4-2). Обе функције показују пик у области Кири-температуре. Вредности ϵ'_r и ϵ''_r су прорачунате на основу измерених вредности Z (модул импедансе) и X_C (имагинарни део комплексне импедансе), док је R прорачунавано као:

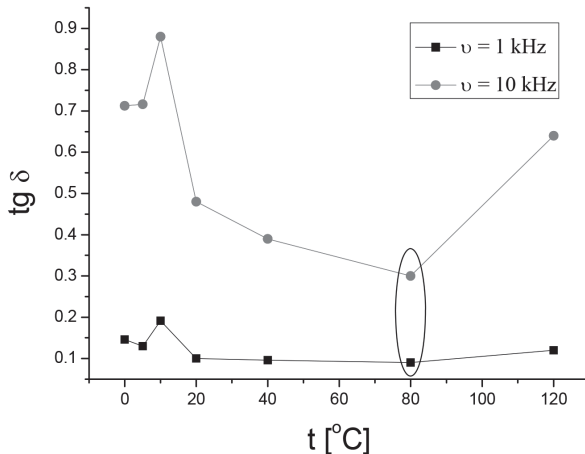
$$R = \sqrt{Z^2 + X_C^2}. \quad (11.4-1)$$



Слика 11.4-2. Утицај времена активације на температурску зависност диелектричних губитака код синтерованих BST-S узорака: а) приказ преко тангенса угла диелектричних губитака, б) приказ преко тангенса угла диелектричних губитака, рачунате из односа ϵ'_r и ϵ''_r , при $\nu = 1$ kHz.

На основу експерименталних резултата приказаних на слици 11.4-2, може се закључити да $\text{tg}\delta(T_c)$ расте са порастом температуре синтеровања, тј. да су пикови израженији.

Запажено је да се, код свих синтерованих узорака, при порасту времена активације прво јавља опадање у вредности Кири-температуре, па тек онда евентуално опадање у вредности $\text{tg}\delta$.



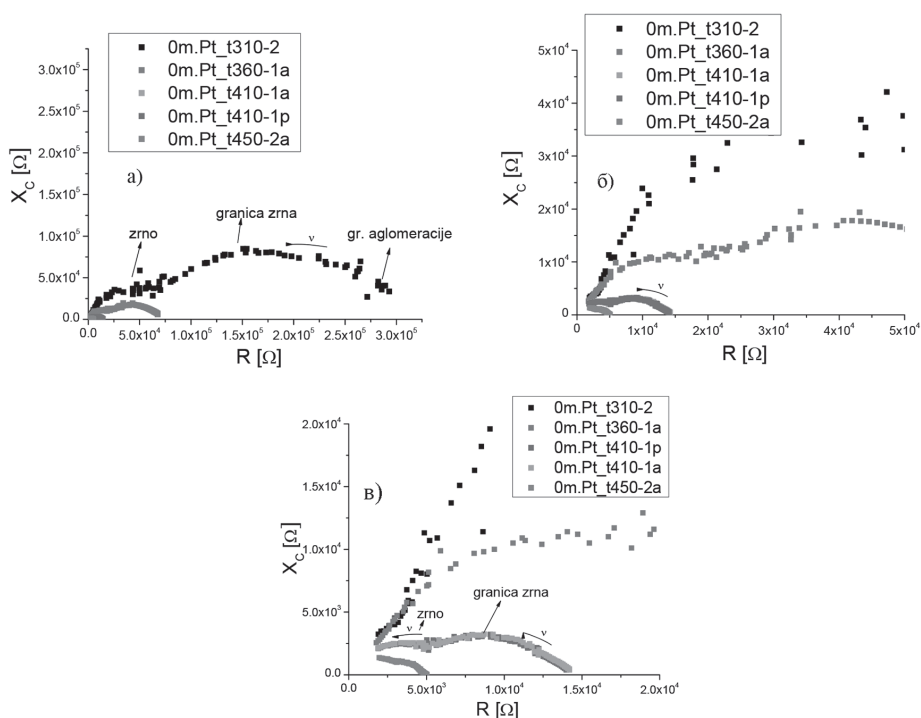
Слика 11.4-3. Утицај времена активације на температурску зависност диелектричних губитака код синтерованих BST-S узорака при фреквенцијама од 1 kHz и 10 kHz.

Анализом резултата приказаних на слици 11.4-3 може се закључити да оптимално време трајања механичке активације почетног праха износи 80 минута. Узорци овог праха синтеровани на 1400°C у току два сата имају за око 36% мање диелектричне губитке при фреквенцији од 1 kHz, а за око 57% при фреквенцији од 10 kHz од узорака добијених од полазног неактиваног праха при истим условима синтеровања.

Анализа електричних својстава импеданс-спектроскопијом

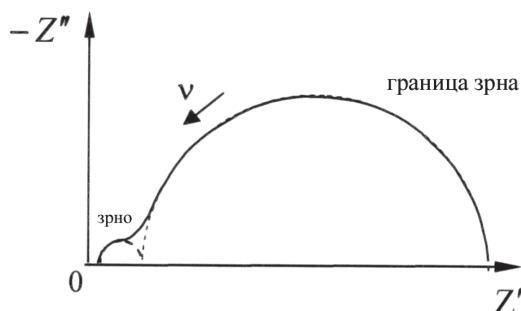
Импеданс-спектроскопијом су добијени подаци за реалну (R) и имагинарну (X_c) компоненту комплексне електричне импедансе свих синтерованих узорака, на основу чега су конструисани Никвистови (енг. *Nyquist*) дијаграми у комплексној Z^* равни (слике 9.2-2 до 9.2-6, одељак 9.2).

Анализа графика у комплексним равнима је извршена за температуре од 310 до 450°C , и приказана је на сликама 11.4-4 до 11.4-8 [80].



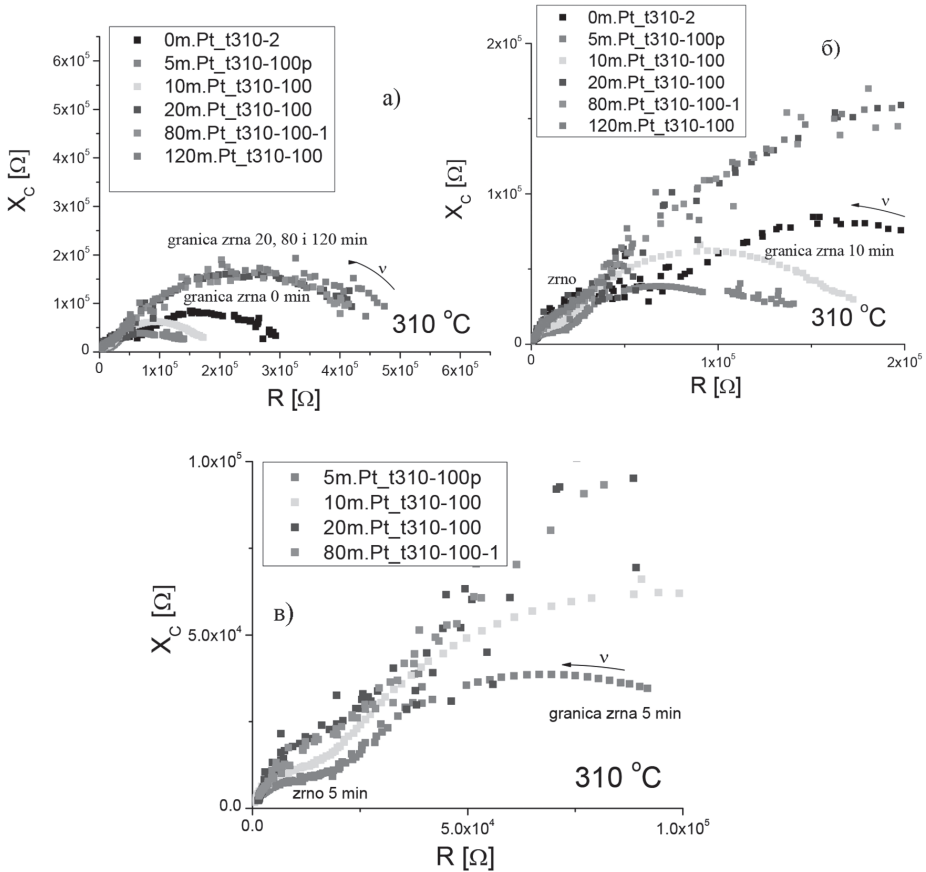
Слика 11.4-4. Температурска зависност у равни комплексне електричне импедансе за неактивирани синтеровани BST-S-0: графици а), б) и в) односе се на различите опсеге вредности реалне компоненте импедансе.

На слици 11.4-4 приказана је температурска зависност X_c од R у равни комплексне електричне импедансе, за неактивирани узорак синтерован на температурама од 310, 360, 410 и 450°C. Констатовано је да дијаграми имају облик два спуштена полукруга, имајући у виду поликристалне материјале чија се електрична својства могу свести на комбинацију импедансе зрна и импедансе граничних области између зрна (у идеалном случају представљено на слици 11.4-4а). То даље указује да механичка активација BST система значајно утиче на промене електричних карактеристика зрна и границе зрна.



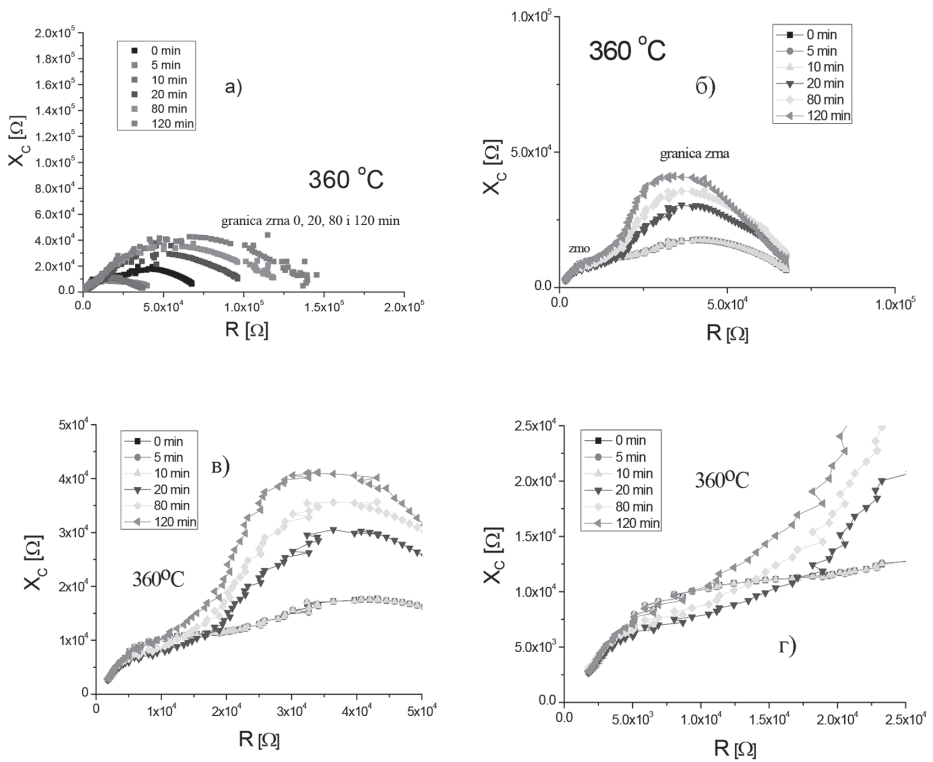
Слика 11.4-4а). Облик дијаграма у комплексној Z' равни, добијен у мерењима извршеним на неактивираним узорцима [80].

У овде коришћеном фреквентном мерном опсегу се за температуре мање од 450°C у Z^* равни могао снимити мали полукруг и само део великог полукруга. На температури од 450°C снимљен је само део великог полукруга. Примећено је да се са порастом температуре полукругови у Z^* равни смањују. Са повећањем температуре, на графику се нису могле снимити тачке са левог краја малог полукруга, али смо тада могли снимити тачке које оцртавају десни део великог полукруга, односно могли смо да сагледамо већи део великог полукруга.



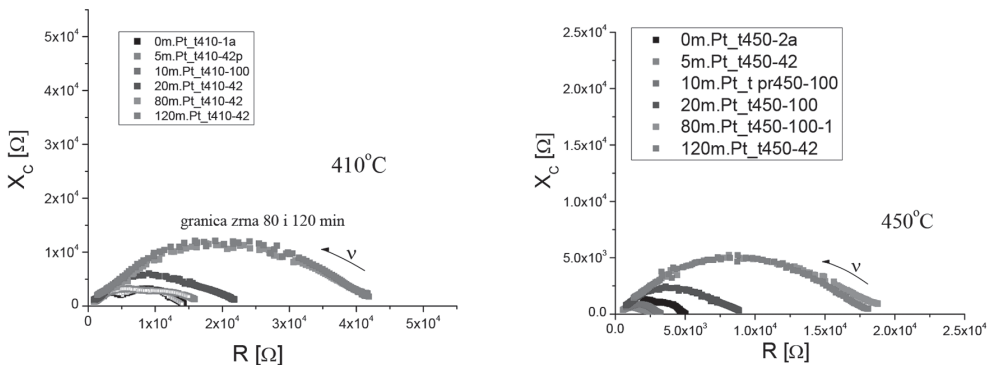
Слика 11.4-5. Утицај времена активације у комплексној Z^* равни на 310°C : а), б) и в) – приказ за различите опсеге вредности X_C и R [80].

На сликама 11.4-5 и 11.4-6 приказан је утицај времена у комплексној Z^* равни на 310 и 360°C при различитим опсезима вредности X_C и R . При активацији од 0 до 5 минута, пречник полукруга придруженог зрну на графику у Z^* равни опада, али у знатно већој мери опада и пречник полукруга придруженог граници зрна. Затим, при активацији од 10 минута пречник полукруга придруженог зрну на графику у Z^* равни знатно расте до 120 минута као и пречник полукруга придруженог граници зрна. Тиме се повећава односно смањује разлика између R_z и R_{gz} (слика 11.4-5а). Нпр. већ при активацији од пет минута се R_{gz} смањује од $1,75 \cdot 10^5 \Omega$ до $4 \cdot 10^4 \Omega$, а затим се R_{gz} смањује од $5 \cdot 10^5 \Omega$ до $1,5 \cdot 10^5 \Omega$ при активацији од 120 минута.



Слика 11.4-6. Утицај времена активације у комплексној Z' равни на 360°C : а), б), в) и г) – приказ за различите опсеге вредности X_c и R [80].

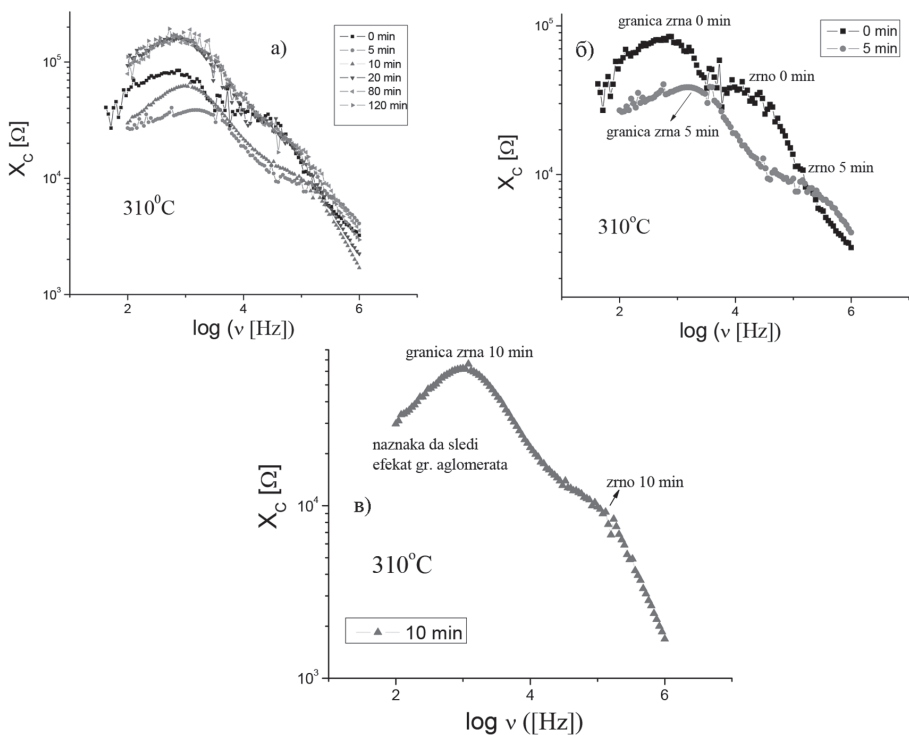
Услед међусобног приближавања вредности R_z и R_{gz} на графицима за $t \geq 310^\circ\text{C}$ се код узорка BST-S-0, BST-S-5 и BST-S-10 на први поглед уочава само један полукруг који показује асиметрију са леве стране у односу на вертикалну осу кроз центар. Детаљнијим анализирањем се примећује да са леве стране постоји мали полукруг, који одговара зрну, али је у знатној мери „стопљен” са већим полукругом (од границе зрна) и тиме проузрокује поменути асиметрију на графику. При порасту времена активације прахова од 10 до 120 минута наставља се тренд опадања вредности отпорности зрна као и отпорности границе зрна у синтерованим узорцима.



Слика 11.4-7. Утицај времена активације у комплексној Z' равни на 410 и 450°C [80].

Због бржег опадања отпора границе зрна, полукругови који у комплексној Z^* равни одговарају зрну и граници зрна све више се међусобно приближавају по величини. Зато се на Никвистовим дијаграмима узорака са активацијом од 20 до 120 минута, уместо одвојених полукругова за зрно и границу зрна, уочава један доста спуштени полукруг који представља суперпозицију ефеката који потичу управо од зрна и границе зрна (слика 11.4-7). Приликом процене да је у питању суперпозиција, имали смо у виду и генерална запажања у оквиру импеданс-анализе других аутора да полукруг који одговара некој од структурних компоненти унутар материјала може бити дефинисан услед релаксације неке друге компоненте, уколико се њихове временске константе не разликују у довољној мери, нпр. ако је однос средњих вредности временске константе за та два елемента: $\tau_{p2}/\tau_{p1} \leq 10^2 [100]$.

Основни квалитативни закључци добијени анализом резултата приказаних у комплексној Z^* равни проверени су и допуњени испитивањем експериментално добијених зависности $X_C = f(\log v)$ при различитим температурама. Графици зависности $X_C = f(\log v)$ неактивираних узорака и механички активираних 5, 10, 20, 80 и 120 минута приказани су на сликама 11.4-8, 11.4-9 и 11.4-10.

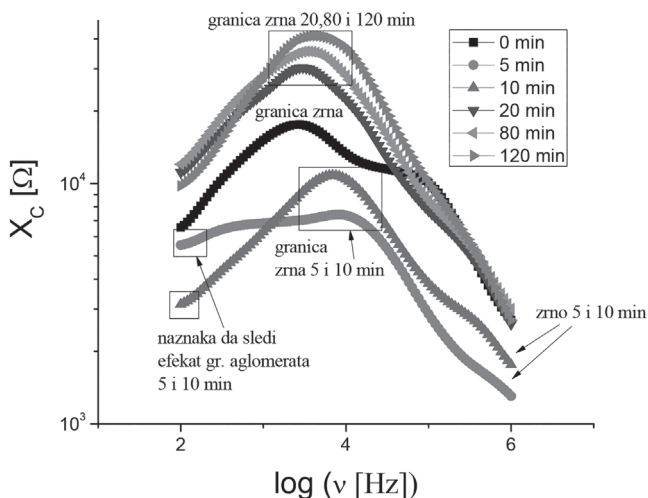


Слика 11.4-8. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log v)$ при температури од 310°C [80].

На експериментално добијеним графицима зависности $X_C = f(\log v)$ за неактивираних и механички активираних 5, 10, 20, 80 и 120 минута у парелектричној области појављују се један или два пика, у зависности од

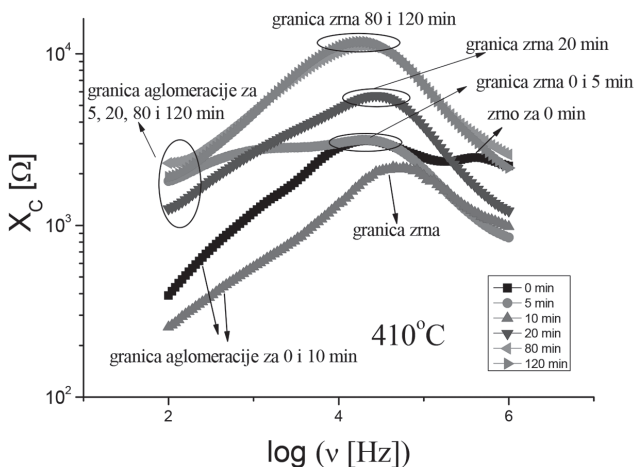
посматране температуре и активације прахова. За температуре 310 и 360°C уочавају се два пика. Први је интензивнији, који се налази у области нижих фреквенција и одговара граници зрна, односно чија фреквенција одговара фреквенцији у врху великог полукруга у Z' равни. Други је слабије израженији пик при вишим фреквенцијама, који одговара зрну (слике 11.4-8, 11.4-9 и 11.4-10).

Код активираних узорака загрејаних на 310°C долази до смањења интензитета оба пика на графику зависности $X_C = f(\log \nu)$ и до промене положаја њихових максимума, при чему се мењају интензитет и положај пика који репрезентује својства границе зрна (слика 11.4-8). Код узорака који су добијени из прахова активираних пет минута, пик који одговара граници зрна нагло опада, шири се и помера ка вишим фреквенцијама (слика 11.4-8а). Ка вишим фреквенцијама се помера и пик који одговара зрну, али знатно мање, тако да се пикови за зрно и границу зрна међусобно приближавају само по интензитету, али не и по положају (узорци активирани 20, 80 и 120 минута), тако да не долази до њихове суперпозиције.



Слика 11.4-9. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 360°C [80].

На слици 11.4-9 приказан је утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 360°C. Код узорака активираних пет минута долази до смањења интензитета оба пика као и до промене положаја њихових максимума у односу на неактивирани узорак. Код узорака који су активирани више од прт минута (10, 20, 80 и 120 минута) уочава се знатно повећање интензитета пикова као и њихов положај у односу на неактивирани узорак. Промена положаја пикова који репрезентују својства зрна и границе зрна се испољава у томе да се они померају ка нижим фреквенцијама. Промене у интензитету пика са активацијом доводе до њиховог делимичног преклапања код узорака са активацијом од 20, 80 и 120 минута. За узорке са активацијом до 10 минута се уочава и пик који потиче од утицаја граница агломерата.



Слика 11.4-10. Утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 410°C [80].

На слици 11.4-10 приказан је утицај времена активације на зависност: $X_C = f(\log \nu)$ при температури од 410°C. Код активираних узорака до 10 минута долази до смањења интензитета пика и до промене положаја максимума, при чему се са активацијом у највећој мери мења интензитет и положај пика који представља својства границе зрна. Већ код узорака који су добијени из прахова активираних 10 минута пик који одговара граници зрна нагло опада, шири се и помера ка вишим фреквенцијама (слика 11.4-10). При активацији од 10 минута долази до налог раста и обрнутог смера у померању пикова, који репрезентују границу зрна. Ово је у складу са променама у микроструктури тих узорака, о којима ће бити речи у поглављу 11.2.

12.

Утицај хемијског састава на микроструктурне особине и кинетику синтеровања прахова BST

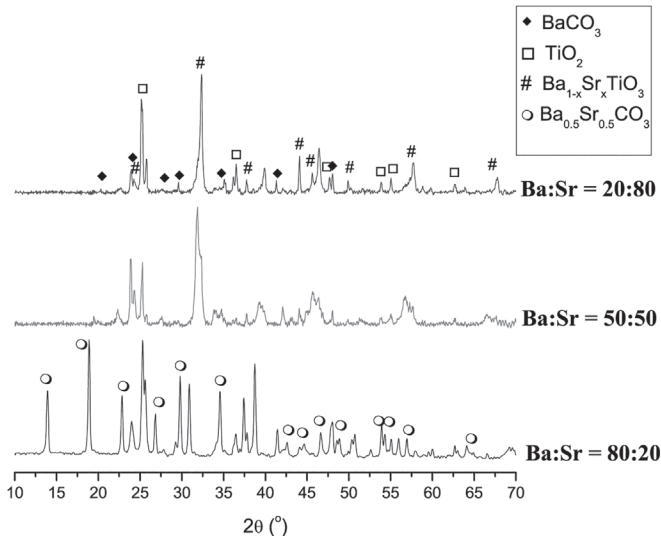
У овом одељку испитивали смо прахове баријум-стронцијум-титаната са различитим односима Ва:Sr и утврдили утицај почетног састава прашкасте смеше на микроструктурна својства и кинетику синтеровања. Утврђено је да BaCO_3 и SrCO_3 различито реагују до мешања, што доводи до $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$ у узорку са 80% Ва и различитим садржајем $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ у узорцима са 50% и 20% Ва. Осим тога, морфологија је такође различита, већа количина Sr доводи до веће величине честица и мање агломерације. Различити хемијски садржај почетне мешавине праха такође има значајан утицај на процес синтеровања: почетак синтеровања се помера ка вишој температури са већим садржајем Sr, док је просечна привидна енергија активације синтеровања највећа за узорак са 80% Ва, а најнижа за смешу са 50% Ва. Осим тога, хексагонална до кубична фазна трансформација је уочена паралелно са процесом синтеровања, где се положај фазног прелаза помера на ниже температуре са повећањем садржаја Sr. Ово је доследно са понашањем нискотемпературних фазних прелаза BST-а. Фазни прелаз није био уочен у синтерованим узорцима, што указује на то да фаза зависи од величине прелаза температура.

Такође, проучаван је утицај хемијског састава на микроструктурне особине и кинетику синтеровања $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ прахова. Метода механичке активације обезбеђује добру хомогеност прахова, доводи до снижења температуре калцинације и омогућава синтезу BST керамика дефинисаног фазног састава. У оквиру истраживања, за синтезу прахова $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ система коришћени су прахови BaCO_3 (99,8% р.а. Aldrich), SrCO_3 (99,8% р.а. Aldrich) и TiO_2 (99,99% р.а. Aldrich), а у циљу остваривања што равномерније расподеле честица прахова BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 , као и што већег броја контакта међу њима, мешали смо и хомогенизовали у три различита односа Ва и Sr (80/20, 20/80 и 50/50). Затим смо те хомогенизоване прахове сушили и калцинисали на температури од 800°C, три сата унутар коморне пећи.

Након хомогенизације почетних прахова, узорци су пресовани (хладно обликовани) на притиску од 4 t/cm² (392МПа) на хидрауличној преси RING, P-14 (VEBTHURINGER). Узорци су такође третирани неизотермално у дилатометру (Bähr Gerätebau GmbH Type 802s) брзином грејања од 10, 15 и 20°C/min до 1300°C, који су праћени изотермичним држањем на 1300°C током 30 минута и испитивана је и кинетика синтеровања поменутих прахова.

Кристална структура прахова BST одређена је помоћу уређаја aRigaku UltimaIV. Интензитети дифракционих зрака су снимани у опсегу угла од 2θ ($10-70^\circ$), у „stepscan” моду са кораком од $0,5^\circ$ и задржавањем детектора по кораку од 2 s. На добијеним дифрактограмима је извршено индексирање дифракционих линија на основу података из JCPDS картица. Ритвелдова анализа је извршена у потпуности са детаљним коришћењем софтверског пакета GSASII [195]. Добијена вредности за R_{wp} (енг. *weighted residual factor*) варирала је од 11,0% до 18,3%, а индикатор грешке фитовања (енг. *GoF – Goodness of Fit*) био је $GoF \sim 1$. Микроструктурну карактеризацију BST прахова извршили смо на скенирајућем електронском микроскопу (SEM, JSM-6390 LVJEOL, 20 kV) заједно са EDS (Oxford Instruments X-MaxN). Пре микроструктурне карактеризације узорке смо премазали златном пастом.

Да би се истражио утицај хемијског састава на предсинтеровано стање, узорци са различитим односима Ва и Sr су испитани помоћу XRD анализе. Обрасци од различитих узорака су коришћени за Ритвелдову анализу да би се одредио њихов фазни састав (табела 12-1) и микроструктурни параметри одабраних фаза (табела 12-2). У узорцима са 50% и 80% Sr формирање $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе, као продукта хемијске реакције између $BaCO_3$, уочени су $SrCO_3$ и TiO_2 , док у узорку са 20% Sr примећено је да нема хемијске реакције, иако се примећује стварање мешовитог баријум-стронцијум-карбоната $Ba_{0,5}Sr_{0,5}CO_3$, поред постојања чистог $BaCO_3$. Пошто $BaCO_3$ и $SrCO_3$ деле исти арагонит кристалне структуре, познато је да формирају мешовите карбонате [23]. Одсуство линија $SrCO_3$ у XRD графицима сугерише да је механичка хомогенизација почетног праха произвела $Ba_{0,5}Sr_{0,5}CO_3$ док се Sr не исцрпи, остављајући вишак $BaCO_3$ у систему. Даља анализа је показала да састав $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фаза зависи од састава почетне смеше и однос Ва према Sr у производу $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ генерално одговара њиховом односу у почетној смеси.



Слика 12-1. XRD обрасци несинтерованих узорака са различитим односима Ва према Sr.

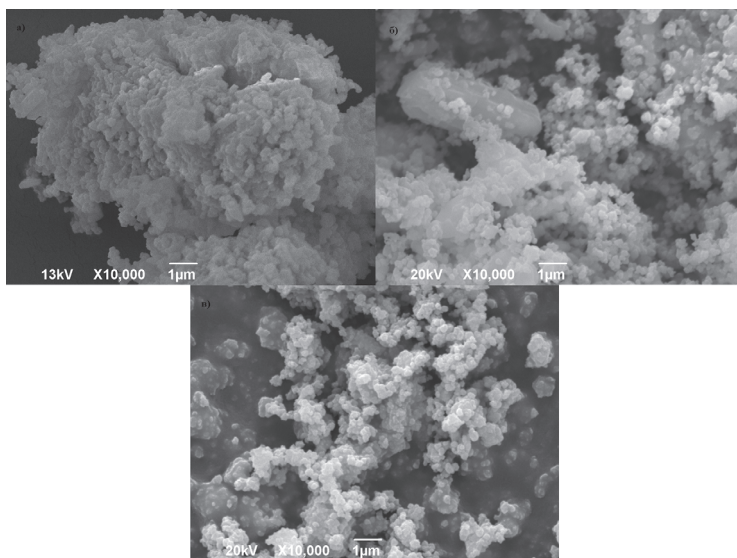
Табела 12-1. Фазни састав несинтерованих узорака.

Узорак (0 минута)	TiO ₂ (wt%)	BaCO ₃ (wt%)	SrCO ₃ (wt%)	Нова фаза (wt%)	
Ba80-Sr20	53,5	29,9	0,0	16,6	Ba _{0,5} Sr _{0,5} CO ₃
Ba50-Sr50	0,0	17,9	19,5	62,6	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃
Ba20-Sr80	18,8	4,0	39,7	37,5	Ba _{0,25} Sr _{0,75} TiO ₃

Ритвелдова анализа несинтерованих узорака (табела 12-1) показује да хемијска реакција до формирања Ba_xSr_{1-x}TiO₃ може доћи одмах након мешања прахова, у узорцима савешним садржајем Sr, и најистакнутији је у узорку са 50% Sr, где је око 63 теж.%. Уочена је фаза Ba_xSr_{1-x}TiO₃ у узорку са 20% Sr доминантна фаза је анатас TiO₂ са око 53 теж.%. Појава Ba_xSr_{1-x}TiO₃ фазе у узорцима указује да се формирање Ba_xSr_{1-x}TiO₃ фазе одвија релативно лако и знатно испод температуре синтеравања, па се највероватније завршава пре почетка процеса синтеравања. Формирање Ba_{0,5}Sr_{0,5}CO₃ истиче лакоћу са којом су Ba и Sr заменљиви у решетки, омогућавајући тако лако стварање мешаних једињења.

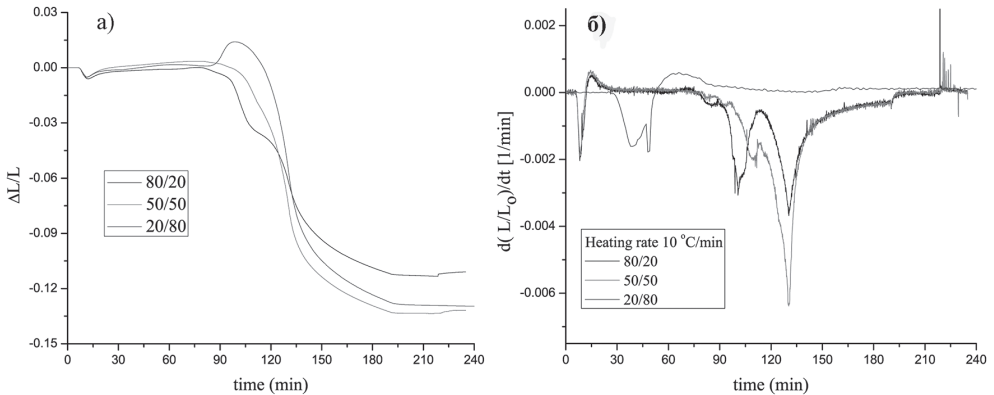
Табела 12-2. Микроструктурни параметри за новонастале фазе у несинтерованим узорцима.

Узорак (0 мин)	Фаза	Димензије кристалне решетке (Å)	Просечна величина кристалита (nm)	Микро- напрезање	wt%
Ba80-Sr20	Ba _{0,5} Sr _{0,5} CO ₃	5,3002 ± 0,0001 6,4245 ± 0,0001 8,9064 ± 0,0001	60 ± 10	0,36 ± 0,03	16,6
Ba50-Sr50	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	3,9556 ± 0,0001	120 ± 10	0,27 ± 0,03	62,6
Ba20-Sr80	Ba _{0,25} Sr _{0,75} TiO ₃	3,9066 ± 0,0001	110 ± 10	0,30 ± 0,04	37,5



Слика 12-2. SEM слике за различите односе Ba и Sr: а) 80:20, б) 50:50 и в) 20:80.

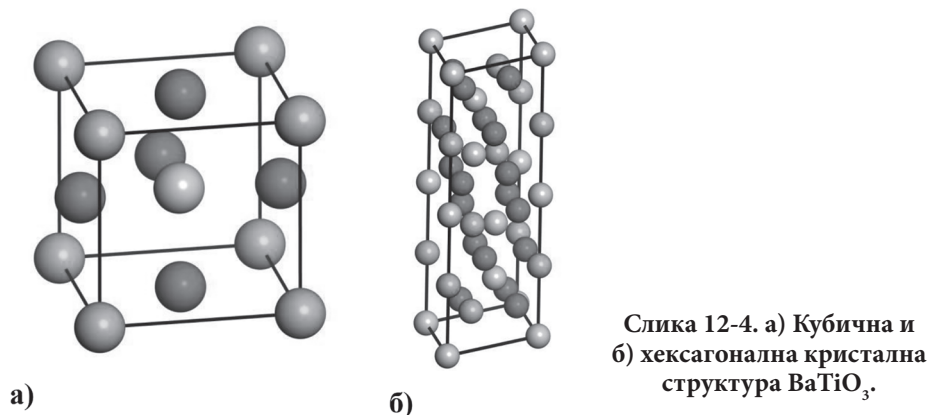
На слици 12-2 приказане су SEM слике $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (при различитим односима Ba и Sr) којепоказују утицај микроструктуре на састав поменутог праха. Узорак са 20% Sr показује знатно већи степен агломерације него узорци са другим фазним саставима и, генерално, већи садржај Sr доводи до веће величине честица и мање агломерираних узорака, што је у складу са Ритвелдовом анализом XRD података. Ово се може приписати реакцији између $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 где новонастале титанатне фазе највероватније имају ужу дистрибуцију величине од почетног комерцијалног праха.



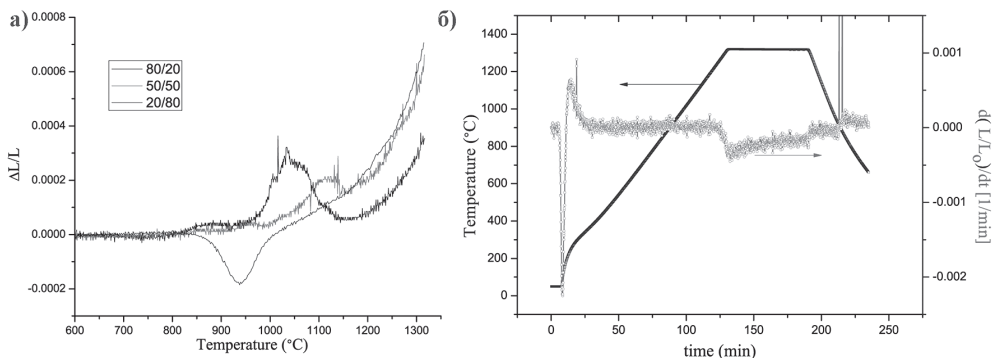
Слика 12-3. Дилатометријска мерења узорака са различитим односима Ba и Sr при брзини загревања од 10°C/min.

Дилатометријска мерења узорака са различитим односима Ba и Sr показују да постоји значајно различит ефекат на тачку почетка синтеровања код узорака са различитим хемијским саставом (слика 12-3а). За узорке са односом 20:80 (Ba:Sr) почетак синтеровања преклапа се са процесом који узрокује ширење узорка, узрокујући померај почетка скупљања према вишим температурама. С обзиром на то, формирање $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фаза требало би да буде завршена много пре почетка синтеровања и према чињеници да су претходно синтеровани узорци загрејани (жарени) на 800°C ради уклањања карбоната, сигурно је да је формирање $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ кристалне фазе завршено пре почетка процеса синтеровања. Узорак у односу 50:50 показује већу температуру почетка синтеровања у поређењу са узорком у односу 80:20 и без очигледно видљивог фазног прелаза, док узорак са односом 80:20 (Ba:Sr) показује најниже температуре почетка синтеровања и јасно видљив фазни прелаз који одговара рамену уоченом око 120 минута на слици 12-3. Диференцијалне криве показују сложеност процеса синтеровања, а фазни прелаз се може јасније уочити на слици 12-3б). Јасно је да се фазни прелаз јавља у сва три узорка са различитим односом Ba:Sr, међутим, чини се да је распрострањенији у узорку са односом 50:50, оштрији и добро дефинисан у узорцима са 80% Ba или Sr. Такође је јасно да температура фазног прелаза опада са повећањем садржаја Sr. $BaTiO_3$ са високотемпературним фазним прелазом из кубичне у хексагоналну фазу на око 1450°C (слика 12-4), може бити снижен на око 1100°C додавањем адитива попут $MnCO_3$ [41]. У овом случају јесте могуће да присуство Sr смањује температуру фазног прелаза која доводи до уоченог ширења узорка. Посматрана температура фазног прелаза је око 1150°C у узорку са 80% Ba, који је снижен на око 900°C за

узорак са 80% Sr (слика 12-5а). Ово је у складу са нижом температурном вредношћу за кубну до тетрагоналну фазу прелаза у SrTiO_3 као и $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, у поређењу са температуром у BaTiO_3 [34]. Осим тога, такође је вероватно да ће се температура фазног прелаза релативно смањити – мала величина кристала почетног праха због претходно синтерованог узорка са 80:20. Однос Ba:Sr не показује видљив фазни прелаз до 1300°C . Пошто су синтеровани узорци типично микровеличине, а не нановеличине [87], то би сугерисало да постоји у великој мери утицај на температуру фазног прелаза хексагонално-кубичне фазе $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Ово би било у складу са понашањем BaTiO_3 , где је фаза кубне до тетрагоналне транзиције која показује зависност од величине у наночестицама мањим од 100 nm [173].



Кинетичка анализа два сегмента дилатометријске криве који одговарају скупљању у узорку са обе стране посматраног фазног прелаза приказана је у табели 12-3. То показује да укупна просечна вредност енергије активирања и просечне вредности активације енергија у два сегмента прати исти тренд у односу на састав узорка: они су најмањи за узорак са односом Ba:Sr од 50:50 и већи у друга два узорка са односом Ba:Sr од 80:20, који показују највеће вредности енергије активације. Ово може бити у корелацији са чињеницом да се формирање $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ фазе десило најраније у узорку са односом 50:50, где би било релативно лако постићи хомогеност дистрибуција и Ва и Sr, стварајући повољне услове за хемијску реакцију и синтеровање.



Слика 12-5. Брзина скупљања у зависности од температуре узорка са различитим односима Ba:Sr (лево); дилатометријско мерење несинтерованог узорка са односом Ba:Sr од 80:20 (десно).

Табела 12-3. Вредности енергије активације синтеровања одређене Ванг-Рај [204, 205] методом за узорке који нису механички активирани.

Темп. сегмент (К)	Ba20 – Sr80 (KJ/mol)	Ba50 – Sr50 (KJ/mol)	Ba80 – Sr20 (KJ/mol)
Укупна просечна вредност	298	251	301
1300-1500	186	137	209
1500-1600	312	292	351

Кинетичка анализа два сегмента дилатометријске криве који одговарају процесима скупљања узорка, те се могу приписати процесу синтеровања, приказана је у табели 12-3. Она показује да зависност просечне вредности енергије активације од хемијског састава узорка прати исти тренд за оба сегмента – најмања вредност одговара узорку са односом Ba:Sr од 50:50, док узорак са односом 80:20 испољава највећу просечну вредност енергије активације. Два сегмента, пре и после претпостављене фазне трансформације из кубичне у хексагоналну фазу, имају значајно различите вредности енергије активације, које се разликују за 130–150 kJ/mol, што је још један показатељ да је процес ширења који раздваја ова два сегмента заиста фазна трансформација.

13.

Ефекти механичке активације на кинетику формирања и синтеровања баријум-стронцијум-титанатне керамике

Методе суве синтезе заснивају се на реакцијама у чврстом стању и представљају најчешће коришћене методе за добијање BST [52, 210, 202]. Ово укључује реакционо синтеровање, при чему се корак калцинације може заобићи и мешавина сировина се синтерује директно [97]. Међутим, како би се олакшало синтеровање, потребно је користити механички активирани прахови прекурсора. У нашем истраживању фокусирали смо се на утицај механичке активације на стварање и синтеровање једнофазног BST-а, под различитим саставима мешавине праха прекурсора. Синтеровање мешавина праха широко се користи за добијање нових материјала и композита [195], док је познато да механичка активација олакшава синтеровање различитих функционалних материјала [104], пружајући бољу хомогеност почетних прахова, а релативно је једноставно и економичан у исто време. Такође има предности снижавања температуре калцинације ($T_{\text{cal}} = 800^{\circ}\text{C}$) и температуре синтеровања.

За синтезу баријум-стронцијум-титаната (BaSrTiO_3 , BST) коришћени су прахови BaCO_3 (99,8% р.а. Aldrich), SrCO_3 (99,8% р.а. Aldrich) и TiO_2 (99,99% р.а. Aldrich) који су механички активирани у три различита односа Ba и Sr (80/20, 20/80 и 50/50). У циљу остваривања што равномерније расподеле честица прахова BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 , као и што већег броја контаката међу њима, извршена је хомогенизација смеше током два часа, у високоенергетском планетарном млину. Након хомогенизације, смеша је подвргнута механичкој активацији млевењем у високоенергетском кугличном млину (Fritsch Pulverisette 5) у трајању од 0 до 120 (0, 20, 40, 80 и 120) минута у атмосфери ваздуха. Смеше полазних прахова, масе 25,00 g, млене су у ZrO_2 посуди запремине 500 cm^3 . Као радни елементи коришћени су ZrO_2 кугле пречника 10 mm, при чему је однос масе кугли и масе узорка у посудама био 20:1. Испресци су затим жарени (калцинисани) на 800°C три сата, унутар коморне пећи.

Након хомогенизације почетних прахова, узорци су пресовани (хладно обликовани) на притиску од 4 t/cm^2 (392 MPa) на хидрауличној преси RING, P-14 (VEB THURINGER). Узорци су такође третирани неизотермално у дилатометру (Bähr Gerätebau GmbH Type 802s) брзином грејања од 10, 15 и 20°C/min до 1300°C , који су праћени изотермичним држањем на 1300°C током 30 минута и испитивана је и кинетика синтеровања поменутих прахова.

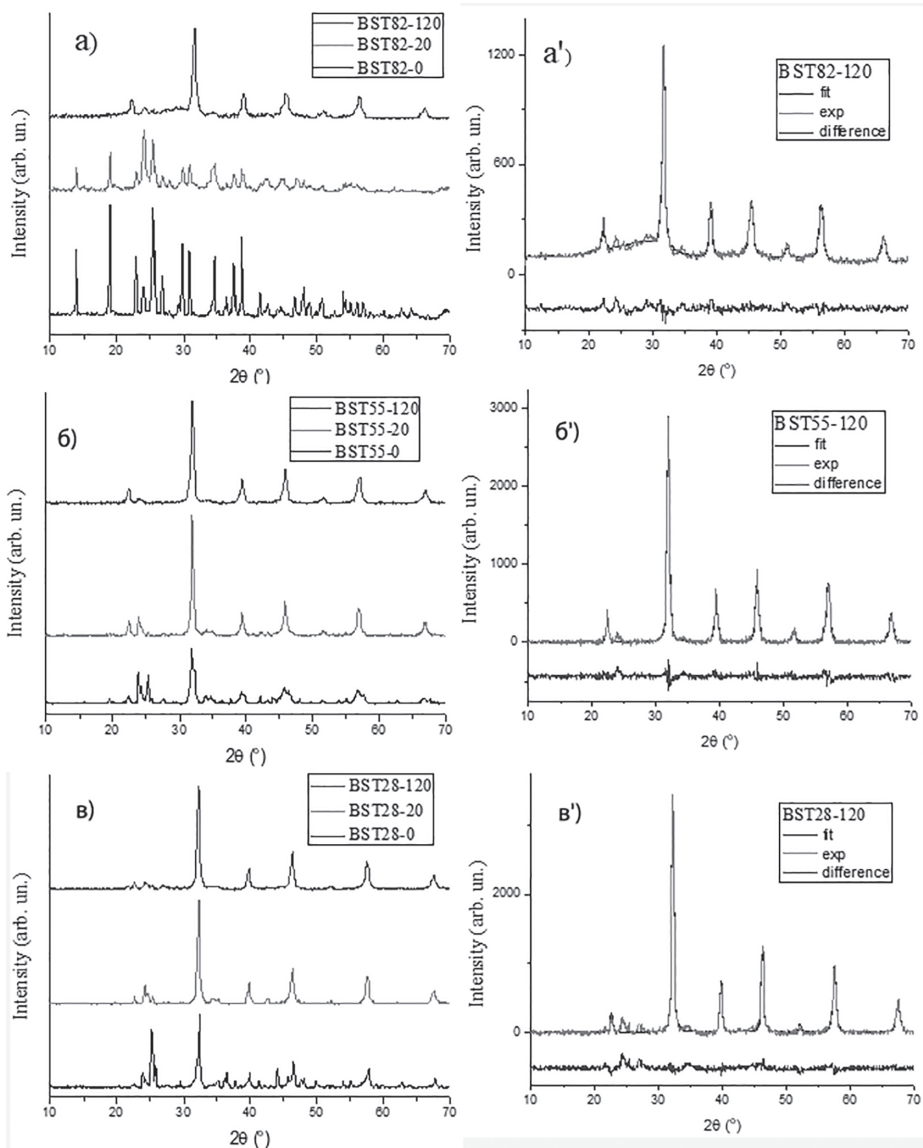
Кристална структура прахова BST одређена је помоћу уређаја aRigakuUltimaIV. Интензитети дифракционих зрака су снимани у опсегу углова од 2θ ($10\text{--}70^\circ$), у *step scan* моду са кораком од $0,5^\circ$ и задржавањем детектора по кораку од 2 s. На добијеним дифрактограмима је извршено индексирање дифракционих линија, на основу података из JCPDS картица. Ритвелдова анализа је извршена у потпуности са детаљним коришћењем софтверског пакета GSASII. Добијена вредности за R_{wp} (енг. *weighted residual factor*) варирала је од 11,0% до 18,3%, а индикатор грешке фитовања (енг. *GoF – Goodnes sof Fit*) био је $GoF \sim 1$. Микроструктурну карактеризацију BST прахова извршили смо на скенирајућем електронском микроскопу (SEM, JSM-6390 LV JEOL, 20 kV) заједно са EDS (Oxford Instruments X-MaxN). Пре микроструктурне карактеризације узорке смо премазали златном пастом.

Термогравиметријска и диференцијална термичка анализа (TG-DTA) BST узорака је одређена истовременим TG-DTA (Setsys, SETARAM Instrumentation, Caluire, France) у температурном опсегу између 25 и 1300°C под протоком ваздуха од 20 mlmin^{-1} , у посудама од алумине. Профил загревања је подешен на следећи начин: материјал је стабилизован на 25°C пет минута, затим загревано на 1300°C са брзином загревања од 10°Cmin^{-1} .

На слици 13-1 приказани су дифрактограми узорака неактивираниог BST различитог састава, као и механички активираниог у различитим временским периодима. Ритвелдова анализа ових узорака (табела 13-1) указује да у процесу мешања и хомогенизације неактивираних BaCO_3 , TiO_2 и SrCO_3 прахова производе хемијску реакцију у чврстом стању која резултира $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ фазама за узорке са 50 и 80 теж.% стронцијума и пре примене топлоте.

Табела 13-1. Ритвелдова анализа механички активираних узорака после мешања и хомогенизације.

Узорак	Доминантна фаза	a (Å)	Величина	Напрезање	Wt.% $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$
BST82-0	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3/\text{TiO}_2$	/	$79/55 \pm 20$	$0,10/0,20 \pm 0,05$	/
BST82-20	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3/\text{TiO}_2$	/	$45/48 \pm 14$	$0,3/0,3 \pm 0,1$	/
BST82-120	$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$	$4,0058 \pm 0,0005$	42 ± 17	$0,6 \pm 0,1$	84 ± 1
BST55-0	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	$3,9482 \pm 0,0007$	60 ± 18	$0,9 \pm 0,2$	63 ± 2
BST55-20	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	$3,9565 \pm 0,0004$	64 ± 15	$0,36 \pm 0,04$	87 ± 1
BST55-120	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	$3,9525 \pm 0,0004$	71 ± 6	$0,32 \pm 0,06$	92 ± 1
BST28-0	$\text{Ba}_{0,256}\text{Sr}_{0,744}\text{TiO}_3$	$3,9066 \pm 0,0008$	86 ± 16	$0,13 \pm 0,03$	38 ± 3
BST28-20	$\text{Ba}_{0,256}\text{Sr}_{0,744}\text{TiO}_3$	$3,9196 \pm 0,0004$	34 ± 7	$0,17 \pm 0,06$	85 ± 1
BST28-120	$\text{Ba}_{0,256}\text{Sr}_{0,744}\text{TiO}_3$	$3,9178 \pm 0,0004$	35 ± 3	$0,21 \pm 0,03$	90 ± 1

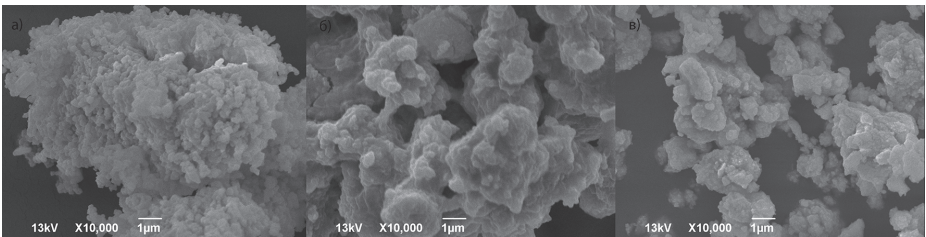


Слика 13-1. XRD спектри узорака а) BST82 б) BST55 и в) BST28 за времена активације 0, 20 и 120 минута, са Ритвелдовом анализом за узорке активиране 120 минута (а', б', в').

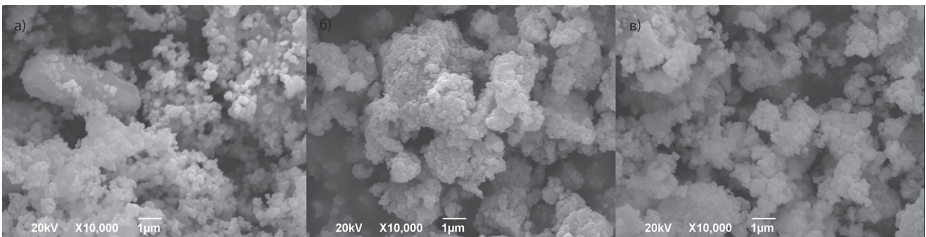
У узорку са 80 теж. % Ва, доминантне фазе при мешању биле су $Ba_{0,5}Sr_{0,5}CO_3$ и TiO_2 . Механичка активација додатно је повећала фазни садржај $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе, и при 120 минута активације резултирало је 84–92 теж. % одговарајућег $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ за сва три узорка са различитим односима Ва:Sr. Ово указује да је формирање $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе могуће механо-хемијском синтезом $BaCO_3$, TiO_2 и $SrCO_3$ нанопрахова, са мешавином праха у односу 1:1 Ва:Sr који даје веће приносе од узорака са 80% Sr и Ва, редом.

$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ фаза је тетрагонална фаза (P4mm) где се атом Ti налази мало изван-центар у кубичној Ва/Sr-O структури, слично $BaTiO_3$ [104].

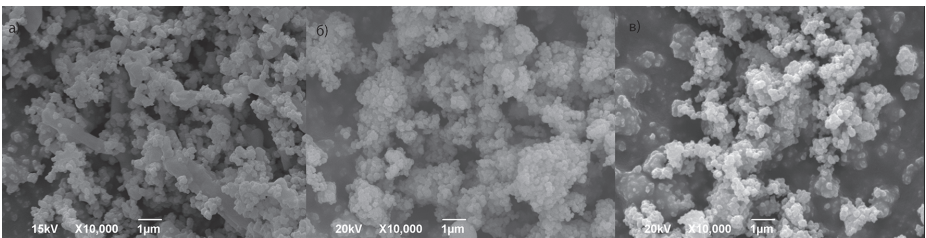
Оба, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ и $Ba_{0.256}Sr_{0.744}TiO_3$ су кубни (Pm3m) са атомом Ti у центру кубичне структуре Ba/Sr-O [59]. Генерално, ове три фазе се могу сматрати повезаним, где је се параметар решетке смањује са повећањем садржаја Sr, са око 4,00 Å на око 3,91 Å. Механичка активација доводи до смањења величине кристалита у узорцима са високим садржајем Ba и Sr док остаје релативно константан у узорку са односом 1:1 Ba и Sr. У узорцима са највећим садржајем $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе, микронапрезање расте са повећањем садржаја Ba. Додатне информације о морфологији праха прекурсора добијене су скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). SEM слике приказују морфологију праха прекурсора пре и после механичке активације (слике 13-2 до 13-4), где механички активирани прахови, генерално, показују значајну вредност степена агломерације. Почетни прахови (слике 13-2а до 13-4а) показују формирање меких агломерата, где су се ситније честице нагомилале око већих.



Слика 13-2. SEM слике узорака BST82 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.



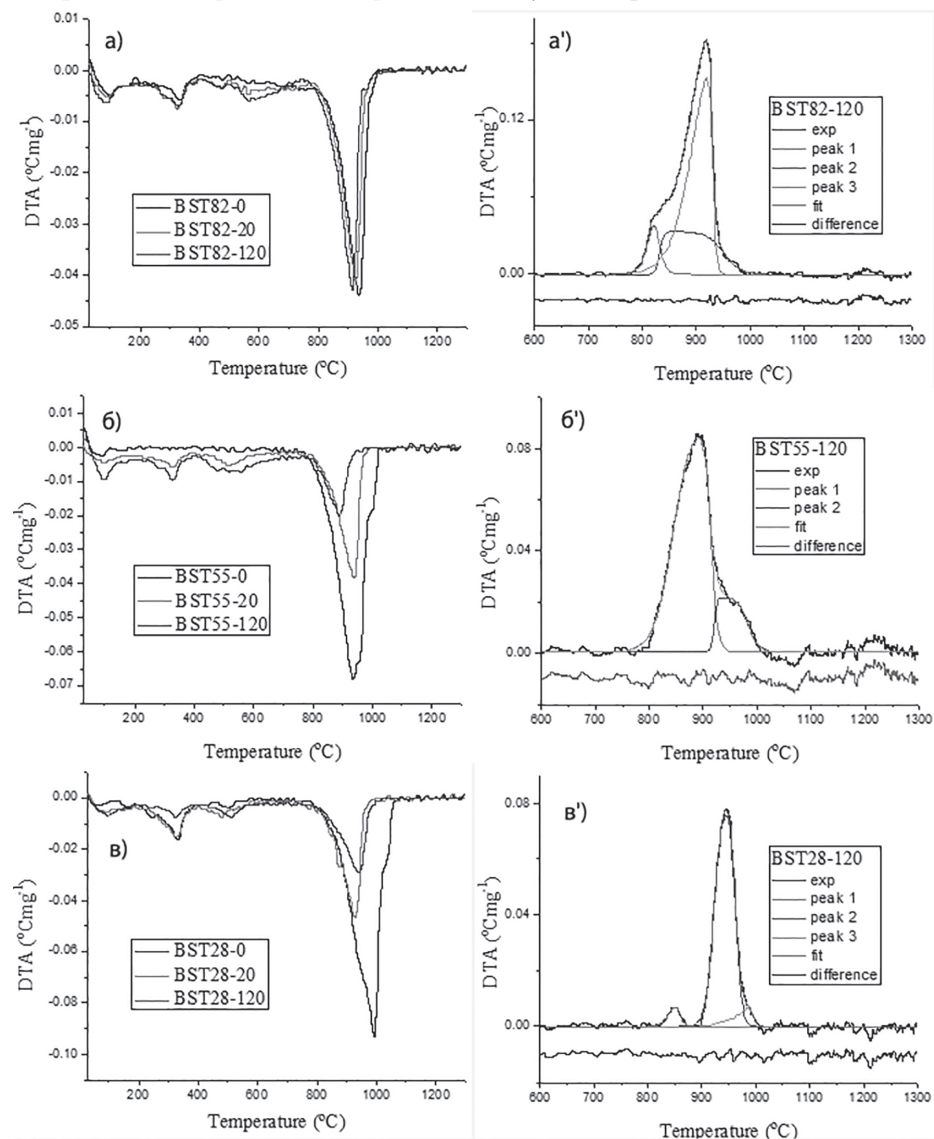
Слика 13-3. SEM слике узорака BST55 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.



Слика 13-4. SEM слике узорака BST28 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.

Након 20 минута механичке активације (слике 13-2б до 13-4б) долази до фрагментација већих честица и агломерата. Повећање броја малих честица и стварање свеже површине услед лома почетних честица праха доводи до груписања мањих честица око већих, чинећи саме агломерате мањим и

мекшим. Као резултат механичке активације, долази до процеса транспорта масе између контаката површине, узрокујући преуређивање постојећих и формирање нове фазе на површини честица. Процес је праћен агломерацијом мањих честица у веће, као и настанак нове фазе која је тврђа од компоненти из којих је формирана. Као резултат тога, може се приметити да прахови који су активирани 120 минута (слике 13-2в до 13-4в) изгледају хомогеније по величини, са мањом величином честица и ужом дистрибуцијом величина. Ово се може повезати са највећим садржајем нове фазе $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ у овим узорцима, где садрже преко 84–92 теж.% одговарајућих узорака, где се чини да су узорци прошли процес формирања, ломљења и стварања агломерата током кристализације нове фазе.



Слика 13-5. DTA криве узорака.

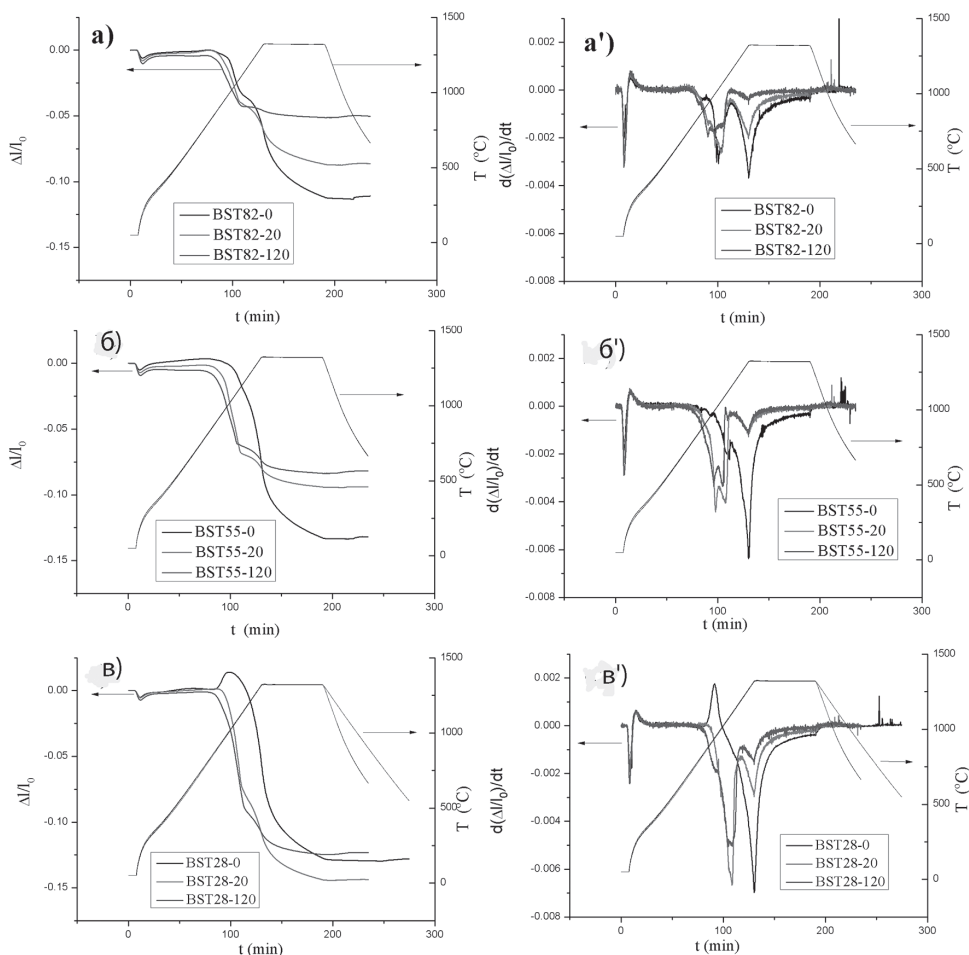
Термичка анализа узорака праха открива утицај механичке активације на формирање $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фазе. Слика 13-5. приказује DTA криве неактивираних и узорака активираних 20 и 120 минута. У температурном опсегу постоји сложен ендотермни врх од око 800–1000°C, што одговара формирању $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фазе. У узорку са 80% Ва, постоји систематско померање максимума ендотермног врха ка нижим температурама са повећањем механичке активације од 935°C у неактивираним узорцима на 925 и 913°C у узорцима активираним 20, односно 120 минута. У узорцима са 50 и 20% Ва, разлика је израженија на врховима (пиковима) механички активираних узорака, који прелазе на ниже температуре и значајно смањују интензитет, што се може приписати повећању садржаја $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фазе кроз механо-хемијске реакције у овим узорцима. Осим тога, запажена реакција се мно-го раније завршавау механички активираним узорцима.

Табела 13-2. Резиме термалне анализе.

Узорак	Пик	T (°C)	N'	E_a (kJ/mol)	lnk
BST82-0	1	817	0,9	562	53
	2	941	0,7	444	40
	3	966	2,5	2693	295
BST82-20	1	817	0,6	399	37
	2	852	0,6	121	8
	3	929	1,8	1400	152
BST82-120	1	821	0,6	454	43
	2	859	0,9	163	13
	3	919	1,6	1154	125
BST55-0	1	810	3,1	2269	250
	2	945	0,9	292	25
	3	1009	0,8	1472	136
BST55-20	1	824	1,6	1169	126
	2	944	0,5	337	30
BST55-120	1	891	1,0	397	38
	2	936	1,2	457	42
BST28-0	1	812	1,0	3730	372
	2	942	1,1	530	49
	3	1036	0,6	455	40
BST28-20	1	818	1,8	1428	155
	2	933	1,2	782	75
BST28-120	1	850	1,3	1125	118
	2	944	1,3	953	92
	3	985	0,7	669	61

N'- Аренијусов коефицијент

Табела 13-2 приказује кинетичке податке из деконцентрованог ендотермног пика на 800–1000°C температурног подручја. Реакциони редослед, E_a и $\ln k$ су израчунати применом Шишкинове методе [164]. Ови резултати указују на то да механичка активација генерално има значајан утицај на енергију активације формирања $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе. Уочено је да је један пик од веће енергије активације (изнад 1000 kJmol⁻¹) присутан у свим узорцима, што може бити у корелацији са разлагањем $BaCO_3$ и $SrCO_3$ и последичном дифузијом CO_2 кроз узорак, што резултира релативно високим вредностима енергије активације. Као последица мање величине честица након механичке активације, енергија активације овог пика се смањује са повећањем времена механичке активације. Остали пикови се могу повезати за формирањем и кристализацијом одговарајућих $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фаза док је ефекат механичког активирања на овим процесима генерално смањење енергије активације.



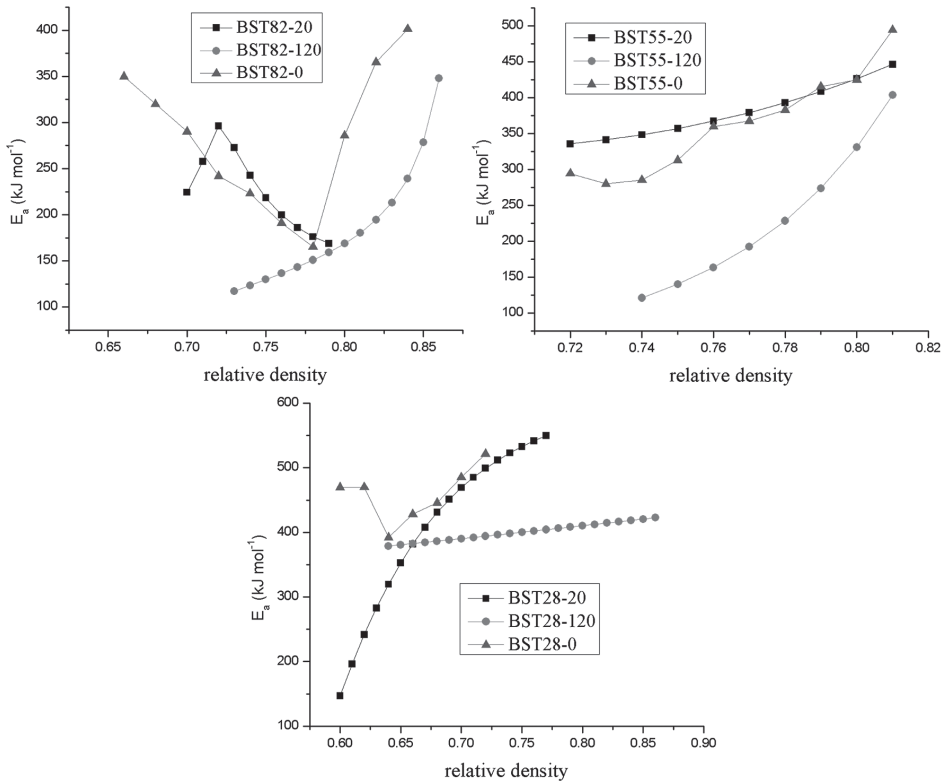
Слика 13-6. Дилатометријске криве.

Ово се може повезати са стањем узорка пре загревања: процес формирања фаза $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ и њена кристализација се лакше одвија у узорцима у којима се налазе мање честице и њихова површина садржи више дефеката

као потенцијалних места нуклеације за формирање нове фазе. Међутим, вредности неких процеса након 20 и 120 минута активација сугеришу да агрегација компликује кинетику формирања $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе: требало би да олакша реакцију унутар агрегата и омета реакцију између њих, што резултира релативно блиским вредностима енергије активације за ове процесе након 20 и 120 минута механичке активације, редом. Иако је процес механичке активације покренуо механо-хемијску реакцију формирања $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фазе, као што је приказано горе, резултујући прахови имају ниске величине кристалита и као такви не би били погодни за практичну примену. У циљу побољшања њихових функционалних својстава, потребно их је синтеровати. Пошто је познато да механичка активација смањује температуру синтеровања и побољшава ефикасност процеса синтеровања [73], урађено је дилатометријско испитивање синтеровања механички активираних прахова ради утврђивања у којој мери је то случај са овим $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ системима. Пре синтеровања, узорци су калцинирани на $800^\circ C$, како би се уклонили преостали карбонати и довршило формирање $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ фаза.

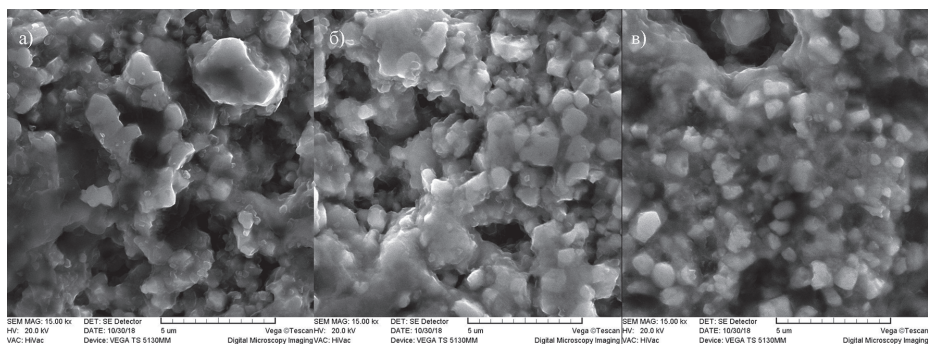
Слика 13-6 приказује дилатометријске криве при брзини загревања од $10^\circ C$ за све узорке. Можемо приметити да механичка активација помера почетак процеса синтеровања на ниже температуре за све узорке, међутим, помак је најмањи за узорке богате Ва. Процес синтеровања се углавном састоји од дела којим доминирају дифузија и транспорт масе и дела којим доминира рекристализација. Део у којем доминира дифузија јавља се у неизотермском делу криве синтеровања, док прелаз са неизотермског на изотермско загревање изазива прекристализацију. То је евидентно из смањења скупљања брзина преласка са неизотермског на изотермско синтеровање.

Почетна фаза синтеровања, у којој доминира транспорт масе, јесте сложена и генерално може се приписати формирању одговарајуће кристалне фазе $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Такође се чини да постоји додатни преклопни процес који узрокује ширење узорка на око $1100^\circ C$, што је оштрије и израженије у узорцима са најнижим садржајем Ва, који се може приписати реверзибилној хексагонално-кубичној фазној трансформацији. Постојање реверзибилне фазне трансформације је потврђено поновљеним загревањем синтерованог узорка где узорак показује видљиву промену топлотног ширења, која се манифестује као промена у нагибу експерименталне криве. Ова фазна трансформација дели скупљање узорка на два дела, а слика 13-6 приказује како се брзине скупљања механички активираних узорака повећавају у првом одељку, док се смањују у другом одељку. Ово нам показује да већа компактност и хомогеност механички активираних прахова за узорке доводи до бржег синтеровања у првој фази, где највећу максималну брзину синтеровања показују узорци активирани 20 минута. Ниже стопе скупљања узорака који су дуже механички активирани се могу приписати дужим путевима дифузије у узорцима који имају већу густину од узорака са краћим временима активације. Померање почетка процеса синтеровања ка нижим температурама у узорцима активираним 120 минута се може приписати релативно већој компактности ових узорака од оних активираних 20 минута. Ово такође објашњава и ниже брзине скупљања у узорцима активираних 120 минута, у поређењу са онима активираним 20 минута.

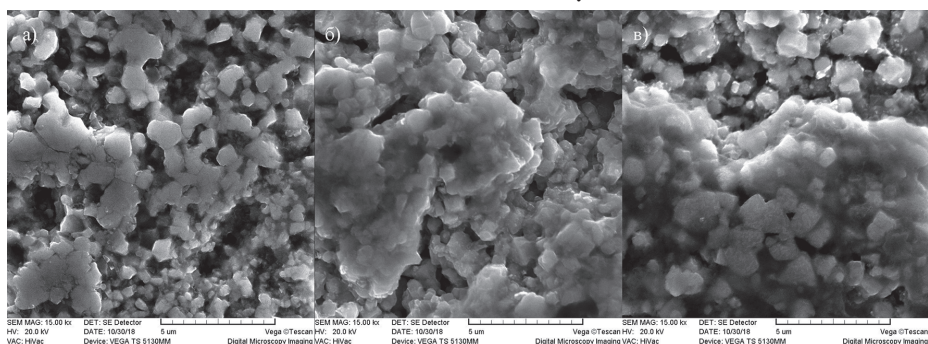


Слика 13-7. Вредности енергије активације (Ванг-Рајова метода).

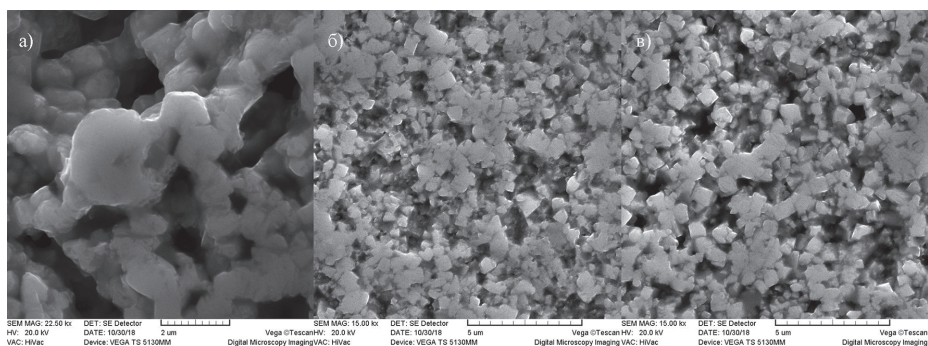
Слика 13-7 приказује вредности енергије активације процеса синтеровања при различитим вредностима релативне густине за механички активирани узорци, одређене помоћу Ванг-Рајове методе [82, 204]. Промене енергије активације указују на то да механичка активација олакшава синтеровање у првој фази, при чему се вредности енергије активације смањују са повећањем механичке активације. Активација током 20 минута је много мање ефикасна од оне од 120 минута због агломерације (слика 13-3), што доводи до знатно дужих путева дифузије између агломерата. Након 120 минута активације, ови агломерати се углавном ломе дуготрајном механичком обрадом, што резултира стварањем много повољнијих услова транспорта масе током синтеровања. Општи тренд повећања вредности енергије активације при већим вредностима релативне густине сугерише да постоји повећање дужине дифузијских путева како узорци постају компактнији и величина честица током тога повећава синтеровање, што доводи до веће баријере за даљи транспорт масе. Продужена механичка активација резултира већим релативним густинама уоченим на почетку и на крају процеса синтеровања, што указује на компактнији крајњи производ, који је типично повезан са побољшањем функционалних својстава [81, 190].



Слика 13-8. SEM слике узорка BST-S-82 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.



Слика 13-9. SEM слике узорка BST-S-55 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.



Слика 13-10. SEM слике узорка BST-S-28 механички активираних за а) 0, б) 20 и в) 120 минута.

Морфологија различитих BST узорака са различитим саставом, механички активираних и синтерованих, приказана је на сликама 13-8 до 13-10. У неактивираним синтерованим узорцима преовладава рана фаза синтезовања, где се на додирним тачкама између суседних честица формирају вратови, а површинска дифузија је доминантни механизам транспорта масе (слике 13-8а до 13-10а). Ово је посебно изражено у узорцима са 50% и 80% Sr, што се може приписати већим честицама SrTiO_3 које су уочене на SEM снимцима неактивираних узорака (слика 13-2). Неактивирани

узорци такође показују значајну порозност. Након 20 минута механичке активације, присуство агломерата, уочено у претходно синтерованим узорцима, доводи до споријег процеса згушњавања и нехомогене микроструктуре синтерованих узорака (слике 13-86 до 13-106). Међутим, у поређењу са несинтерованим узорцима, они су компактнији и показују ниже вредности порозности, иако су са сличном величином зрна. Механичка активација у трајању од 120 минута резултира већином компактних узорака са најмањом порозношћу и већом величином зрна, због интензивнијег процеса транспорта масе. Ово се може повезати са мањом величином зрна и нижим степеном агломерације која је уочена у претходно синтерованим узорцима (слика 13-2). Релативно уједначено посматрано, микроструктуре са смањеним бројем пора због густоће требало би да резултирају бољим функционалним својствима као што је диелектрична константа [2]. Генерално, узорци са највећим садржајем баријума показују већи степен агломерације и порозније структуре, веће величине зрна при мањим временима активације. Код најдуже механичке активације, узорак са 50% Ва показује највећу величину зрна, што се може приписати компактнијем предсинтерисаном узорку и нижем степену агломерације од узорка са 20% Ва. Узорак са највећим садржајем Sr доследно показује најнижи степен порозности и најмању величину зрна, што је у складу са стањем својих претходно синтерованих прахова, који су имали мању величину зрна и нижи степен агломерације у поређењу са узорцима различитог хемијског састава. Ово указује да стање претходно синтерованог праха представља главни фактор у морфологији синтерованих узорака, са побољшаном механичком активацијом услова за производњу компактнијег и уједначенијег завршног производа.

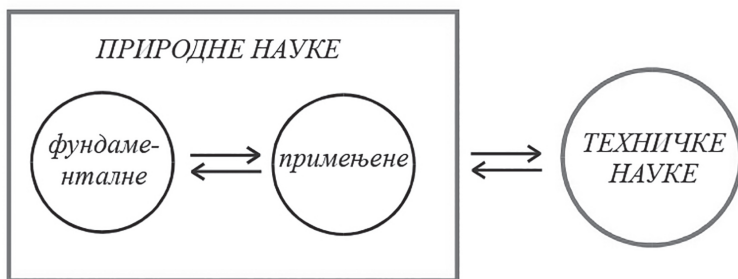
14.

Веза између фундаменталних и примењених истраживања у науци о материјалима

Теоријска достигнућа фундаменталних истраживања представљају основу експерименталних примењених истраживања. У суштини, примењена истраживања усмерена су на решавање практичних проблема, односно на тражење могућих научно-фундаменталних решења која представљају основу за инжењерска остварења.

Интензиван развој науке о материјалима у другој половини прошлог века био је последица фундаменталних истраживања у физици, хемији и математици, а опет таква мултидисциплинарна наука била је основа развоја нових технологија без којих објективно не би било развоја савремене електронике, машиноградње, васионске технике.

Између појединих научних дисциплина постоји узрочна веза приказана на слици 14-1.



Слика 14-1. Веза између природних и техничких наука.

Овако размотрен однос фундаменталних и примењених природних наука, као и техничких наука очигледно доказује да су оне само карике јединственог ланца науке, без којег нема и не може бити даљег развоја.

Али, без обзира на ово, често се примењена истраживања безразложно супротстављају фундаменталним. Међутим, објективна је чињеница да су фундаменталне науке усмерене на тражење истине, док примењене науке треба да дају одговор на то како реализовати резултате фундаменталних истраживања.

Примењена истраживања, у принципу, усмерена су на свестрано проучавање нове појаве како са гледишта одређене могуће примене тако и са гледишта одговарајућег тумачења. Ово је полазна тачка одређеног инжењерског остварења. У ствари, примењена истраживања доприносе

тражењу техничких решења, остварујући истовремено везу између природних и техничких наука. За утврђивање механизма везе између фундаменталних и примењених истраживања неопходно је прецизно одредити узрочну функцију која дефинише интеракцију природних наука и инжењерске делатности.

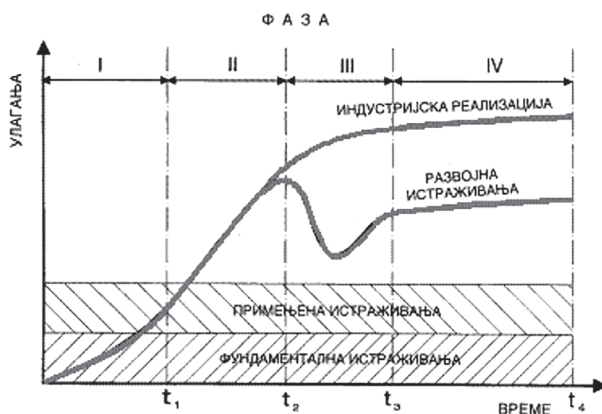
Коначно, са гледишта узајамног односа техничких и природних наука неоспорно је да су техничке науке чврсто повезане са примењеним наукама, пошто имају исти задатак – практична примена резултата фундаменталних истраживања.

Савремени приступ тумачењу значаја науке и настојање да се наука претвори у значајну производну снагу и постане покретач развоја врло често се до те мере упрошћава, да сви напори који се чине у том правцу доприносе негацији основног настојања. Јер, немогуће је замислити било какав научни прогрес без остваривања узрочне повезаности природних и техничких наука, која, међутим, не сме ни у ком случају да буде формалног карактера.

Ако се пође од чињенице да се данас технички прогрес остварује кроз ланац који се састоји од три карике:

- фундаментална (основна) истраживања,
 - примењена истраживања и
 - практична примена резултата примењених истраживања уз даља сопствена развојна истраживања,
- онда се међусобна повезаност ових карика може приказати општом „логистичком кривом”, чија су основна својства изведена на основу анализе процеса раста у органском свету, економији и науци.

Веза науке и индустријске реализације приказана је на слици 14-2 [83].



Слика 14-2. Веза науке и индустријске реализације.

I фаза - фаза основних истраживања ($0-t_1$) у зависности од научног нивоа и улагања у ова истраживања, временски може да буде веома различита. У принципу, фундаментална истраживања морају бити перманентна, јер се само на тај начин остварују неопходни услови реализације II-IV фазе, али при томе не смеју да буду увек директно зависна од ових. У I фази се, такође, врши и стални развој кадра који ће радити у свим областима истраживања, укључујући и индустријску реализацију. Тиме се заправо

остварују неопходни услови и за узрочну повезаност свих истраживања и индустријске реализације.

II фаза (t_1-t_2) започиње скоком изазваним сазнањем о потенцијалној вредности одговарајућег открића. Ово је фаза максималне активности. Карактеристике II фазе су појава конкретног пројекта и повећање броја истраживача који се баве усмереним и примењеним истраживањима. У току II фазе главну улогу има економска перспективност. Резултати који су постигнути током фундаменталних истраживања користе се у примењеним истраживањима, чији резултати даље служе за реализацију конкретних програма производње.

III фазу (t_2-t_3) карактерише раздвајање састава научних и стручних радника. Значајан пораст активности остварује се сада за рачун веће ангажованости инжењера, конструктора, администратора, техничара итд. Истовремено долази до смањења броја научних радника који се баве развојним истраживањима. Ово условљава смањење финансијских трошкова за усмерена истраживања, тако да су на крају III фазе улагања у истраживања минимална.

IV фазу (t_3-t_4) карактерише истовремена независност, али и узрочна повезаност индустријске реализације и сојсџивених развојних истраживања на рачун притицања средстава из индустријске реализације. Ово је условљено неопходношћу даљег развоја производње, јер одржавање постигнутог нивоа, односно даље осавремењивање, захтева нове научне резултате. У светлу оваквих законитости о повезаности науке и индустријске реализације сигурно је да би и требало тражити и оптимално решење за развој научно-истраживачке делатности. Анализа савременог развоја науке показује да је неопходно учинити све да се остваре мултидисциплинарни програми.

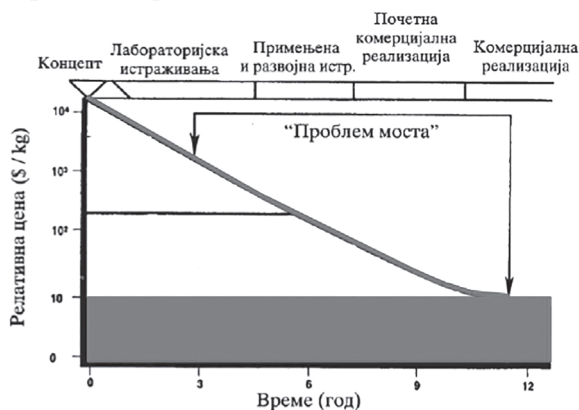
За науку о материјалима велики значај имају моделовање и симулација. Концепти моделовања треба да су засновани на комплексној повезаности појединих секвенци од основног стања материје (преко синтезе материјала) до својстава готових компонената (слика 14-3), водећи при том рачуна о принципима самоорганизације.



Слика 14-3. Моделовање и симулација у науци о материјалима.

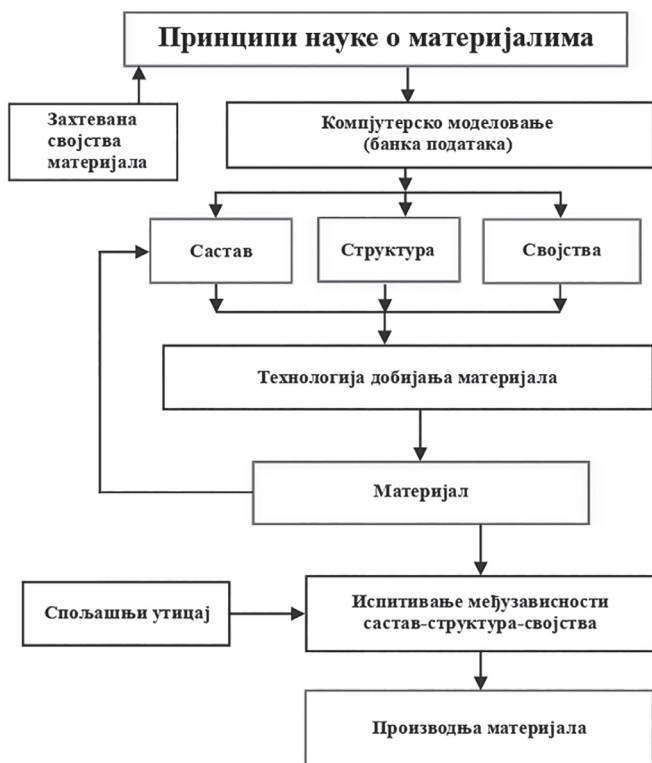
Овако добијени материјали су без недостатака који су својствени материјалима добијеним традиционалним методама (неједнородности структуре и хемијског састава).

Детаљна проучавања проблема добијања нових материјала показују да период од почетка истраживања у лабораторијским оквирима до почетка комерцијално оправдане производње износи око 10 година (слика 14-4).



Слика 14-4. Типична крива развоја нових материјала.

У сагласности са овим је, на пример, реална шема добијања функционалних материјала (слика 14-5) која је развијена на принципима конфигурационог модела Г. В. Самсонова [155,157].



Слика 14-5. Шема добијања функционалних материјала.

14.1. Синтеза и својства система BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2 са гледишта тетраде „састав–структура–својства–технологија”

Полазећи од принципа овог модела могуће је поставити шему „састав–структура–својства–технологија”, на основу које се сада дефинишу принципи примене материјала. У зависности од добијених својстава материјала може бити остварена корелација структуре, својстава и технологије добијања.

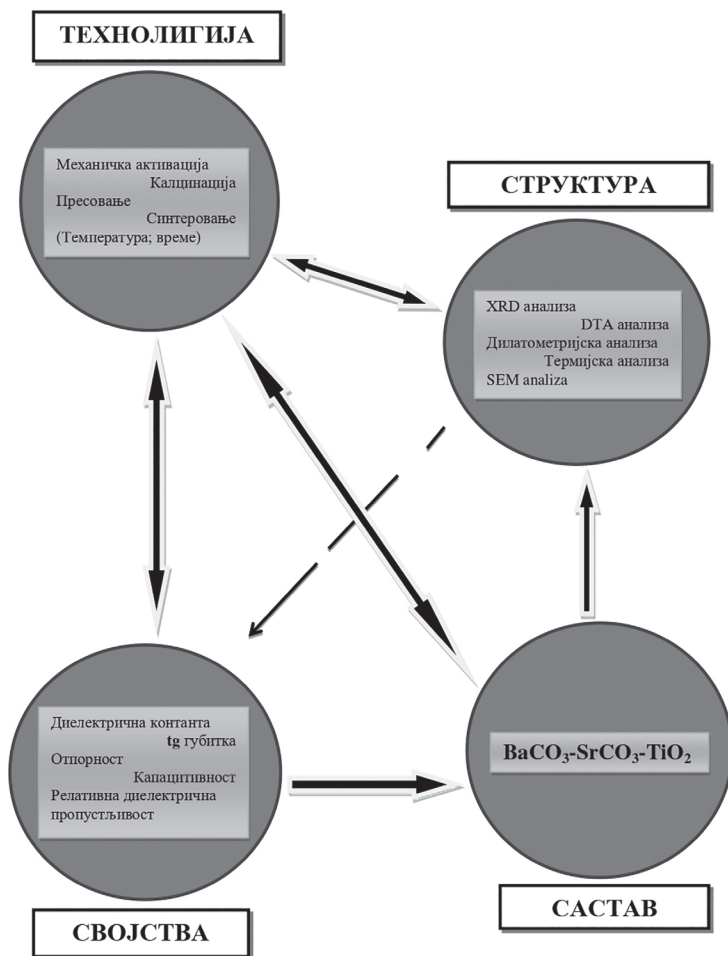
Тетрада „састав–структура–својства–технологија” омогућава анализу утицаја процесних фактора на структуру и својства испитиваног материјала, а са друге стране анализа интеракција другог реда омогућава утврђивање механизма промена у структури самог материјала. Систем који је истраживан је трокомпонентни систем (BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2) чијим третманом се добија жељени производ. Да би се добио крајњи циљ сваког истраживања материјала, а то је дизајнирање структуре материјала ради добијања унапред задатих својстава, неопходно је познавање промена и механизма током синтезе као и корелације између технолошких параметара процеса и структуре и својстава самог материјала. Слика 14.1-1 приказује корелацију у тетради „састав–структура–својства–технологија” за испитивани систем BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2 . Преко састава и параметара технологије, времена трајања механичке активације, притиска пресовања, времена трајања синтеровања и температуре синтеровања директно се утиче на структуру материјала. У зависности од настале структуре добијеног материјала он има своја електрична својства. На тај начин се остварује директна веза између технологије и својства.

Коначно, имајући у виду савремени развој нових функционалних материјала, поставља се питање перспективе добијања потпуно нових материјала. Треба имати у виду да се традиционалне технологије добијања материјала заснивају, углавном, на квазиравнотежним процесима, који обезбеђују формирање структуре у условима стремљења система стању које карактерише минимална вредност слободне енергије. Ово у великој мери ограничава могућности циљаног управљања структуром и својствима материјала и, по правилу, не дозвољава добијање материјала хомогене исторodne структуре.

Отворене системиме карактерише интензиван спољашњи утицај, који обезбеђује да се увећањем термодинамичких сила или/и флуксева критичних вредности, које одговарају тачкама бифуркације, одиграва самоорганизација дисипативних структура с новим карактеристикама симетрије, које карактеришу начин организације појединих елемената и везе међу њима. Под организацијом се овде, дакле, подразумевају процеси током којих се остварују сложеније и савршеније структуре, које обезбеђују смањење ентропије и производње енергије у систему, а те ће структуре, објективно, представљати својства потпуно нових материјала.

У свету се овакав приступ природним наукама сматра као потпуно логичан, нарочито када финансирање врше организације које су у основи задужене и за реализацију примењених програма. Изложени принципи везе фундаменталних и техничких наука, као и производње, представљају основу за формирање јединствених научних програма у којима се

изучавају природне законитости, али у оквиру којих се обављају усмерена и примењена истраживања, која су објективно основа целокупног истраживачко-развојног програма. На овај начин техничке науке постају специфичан систем знања која омогућавају процес трансформације резултата фундаменталних и примењених истраживања у технолошке процесе, откривање и развој нових метода конструкционо-техничке делатности, једном речју – материјализацију знања.



Слика 14.1-1. Тетрада „састав–структура–својства–технологија” за испитивани систем $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-TiO}_2$.

15.

Закључак

Развој и усавршавање технолошких поступака и метода карактеризације предмет је истраживања у тетради „састав–структура–својства–технологија”. Добијање материјала унапред задатих својстава је један од основних задатака науке о материјалима.

У оквиру ове монографије проучавани су утицаји параметара синтезе и структуре на електрична својства $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BST) керамике као и утицај механичке активације на формирање, синтеровање и коначну морфологију различите керамике баријум-стронцијум-титаната. У том смислу изложени су резултати истраживања микроструктурних и структурних својстава, њихових промена насталих током процеса механичке активације BST праха млевењем. Затим, спроведено је испитивање утицаја механичке активације на синтезу, структуру и својства BST керамике добијене синтеровањем пресованих механички активираних прахова.

Током поменутих проучавања структуре и својстава, коришћене су различите експерименталне методе, међу којима су: ласерска анализа величине честица, скенирајућа електронска микроскопија (SEM), дифракција X-зрачења (XRD), диференцијално термијска анализа (DTA), дилатометријско испитивање промена у материјалу током неизотермског и изотермског синтеровања, као и електрична мерења.

Многи савремени електронски уређаји раде при врло високим фреквенцијама што захтева електронске компоненте специфичних својстава. При њиховој експлоатацији потребно је обезбедити стабилност карактеристика у широком опсегу фреквенција и температурских промена. Електронске компоненте на бази BST керамике добијају се синтеровањем на веома високим температурама, што захтева велики утрошак енергије. Једна од метода које омогућавају снижавање температуре и времена синтеровања је механичка активација прахова полазних компоненти. Варирањем параметара процеса механичке активације може се обезбедити оптимална структура активираниг праха, која обезбеђује захтевани квалитет синтерованих електронских компоненти.

Баријум-стронцијум-титанат (BST) припремљен је од почетних материјала BaCO_3 , SrCO_3 и TiO_2 кроз реакције чврстог стања. Мешавине ових оксида механички су активирани у високоенергетском планетарном млину у трајању од: 0, 5, 10, 20, 40, 80 и 120 минута. Карактеристике микроструктуре и морфологије честица како полазних оксида тако и активираних смеша анализиране су скенирајућом електронском микроскопијом.

Расподела величине честица је такође дала веома корисне информације о морфологији праха. У циљу добијања информација о фазном саставу, рендгенском дифракцијом је одређена кристална структура. Диференцијална термијска анализа урађена је са циљем да се одреде карактеристичне температуре процеса који се дешавају у чврстом стању, а који се одигравају у интервалу од 25 до 1100°C.

Детаљна анализа рендгенограма узорака прахова после мљења указује на формирање фазе баријум-титаната већ након 40 минута механичке активације. До нове фазе и формирања $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ дошло је после 80 минута мљења. Анализом рендгенограма прахова неактивираних и механички активираних 5, 10 и 20 минута, одређене су вредности за густину дислокација, микронапрезања и просечну димензију кристалита за BaO , $SrCO_3$ и TiO_2 . На основу добијених резултата закључено је да са повећањем времена механичке активације просечна димензија кристалита опада, док величине микронапрезања и минималне густине дислокација расту. Такође, предложен је и механизам настанка $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ преко интермедијарног једињења $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. С обзиром на малу количину интермедијарне фазе $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ на рендгенограмима није детектована ова фаза.

Микроструктурна анализа почетних прахова $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 као и активираних смеша прахова показује да између њих постоје разлике у хомогености, порозности, величини и облику честица. Детаљна микроструктурна карактеризација полазних прахова и смеша омогућила је суштинску анализу резултата проучавања реакционог синтеровања. Анализа расподеле величина честица је потврдила резултате добијене дифракцијом X-зрачења, указујући на уситњавање честица почетног праха, настајање нове фазе и агломерацију ситнијих честица у крупније.

Промена густине испресованих узорака праћена је у изотермским условима на температурама 1100, 1200, 1300 и 1400°C у току два сата у пећи. Реакционо синтеровање активираних смеша проучавано је у изотермским условима при температури од 1300°C два сата у дилатометру. Утицај механичке активације на фазни састав и кристалну структуру је анализиран помоћу рендгенске дифракције, док је ефекат активације и процеса синтеровања на микроструктуру испитиван скенирајућом електронском микроскопијом. Утврђено је да је температура од 1100°C била исувише ниска да се подстакне завршна фаза синтеровања за испитивани систем. Електрична мерења су спроведена за најгушће керамике, синтероване на 1400°C два сата.

На основу мерења релативних густина свих синтерованих (BST-S) узорака установљено је да се највећа промена густине одиграва до 20 минута механичке активације за прахове синтероване на 1100 и 1200°C. Уочено је да густине свих BST-S узорака расту са температуром и временом синтеровања. Максималну густину 86,2% од теоријске густине имају узорци добијени од праха активираних 120 минута и синтерованих на температури од 1400°C.

Рендгенограми синтерованих узорака јасно дефинишу њихов фазни састав који чине четири фазе: $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$, који је детектован у свим синтерованим узорцима, затим витерит ($BaCO_3$), стронцијум-карбонат ($SrCO_3$) и анатас (TiO_2). Рендгенограми садрже оштре и интензивне рефлексије баријум-стронцијум-титаната услед рекристализације која се одиграва

током синтеровања и наводе на закључак да се ради о реакционом синтеровању. Са порастом времена активације полазног праха долази до сужавања пикова што је узроковано повећањем кристаличности синтерованих узорака. На основу овога се може закључити да је у испитиваном систему дошло до формирања чврстог раствора, састава $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$.

Микроструктурном анализом синтерованих узорака утврђено је да долази до равномернијег згушњавања материјала са порастом времена механичке активације праха. Доминантно је присуство затворене порозности код које је констатована појава сфероидизације пора и ова појава показује да је овај систем ушао у завршну фазу синтеровања на $1400^\circ C$. Генерално се може рећи да је са повећањем времена активације праха дошло до већих промена у величини и облику честица, као и типу порозности.

Проучавањем електричних својстава синтерованих BST-S узорака, закључено је да се као доминантан утицај механичке активације извршене од 5 до 80 минута запажа смањење тангенса угла губитака $tg\delta$. Утврђено је да активација полазних прахова узрокује смањење Кири-температуре (T_c) и ширења пика на дијаграмима температурске зависности $\epsilon'_r = f(t)$, у односу на синтероване узорке добијене од неактивираниог праха. Дакле, активацијом полазног праха знатно се смањује зависност диелектричне пропустљивости синтерованих узорака од температуре. Овај резултат је најизраженији код синтерованих узорака добијених од праха активираниог 80 минута.

Проучавањем електричних својстава BST-S синтерованих узорака добијених од неактивираниог праха, загрејаних на различитим температурама (310, 360, 410 и $450^\circ C$), утврђено је да са порастом температуре ових узорака опада и активна и реактивна компонента импедансе. Са порастом температуре мења се и релативни однос доприноса отпорности од стране зрна и границе зрна на страну границе зрна.

Најважнији закључак који се из ових истраживања може извести је да се механичком активацијом полазног праха у трајању од 120 минута може снизити температура синтеровања за око $100^\circ C$, чиме се постижу значајне уштеде енергије.

Са гледишта диелектричних губитака утврђено је да оптимално време трајања механичке активације почетног праха износи 80 минута. Узорци овог праха синтеровани на $1400^\circ C$ у току два сата имају за око 36% мање диелектричне губитке при фреквенцији 1 kHz, а за око 57% при фреквенцији од 10 kHz од узорака добијених од полазног неактивираниог праха при истим условима синтеровања.

Такође, испитивана су и својства синтеровања система баријум-стронцијум-титаната (BST) за низ различитих односа Ba:Sr. Показано је да мешавина $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 реагује током мешања и хомогенизације за добијање прахова $Ba_{0,5}Sr_{0,5}CO_3$ или $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, у зависности од односа Ba:Sr. Чини се да се једнаки делови Ba и Sr од тада лакше комбинују, а смеша је показала највећи садржај $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ фазе при мешању, као и најмање вредности просечне привидне енергије активације током синтеровања. Док температура почетака синтеровања прелази на више температуре са повећањем садржаја Sr, положај температуре посматраног фазног прелаза је, напротив, нижи у узорку богатом Sr.

Утицај механичке активације на формирање, синтеровање и коначну морфологију различите керамике баријум-стронцијум-титаната (BST) испитиван је за три различита односа Ва према Sr. Уочено је да се механо-хемијска реакција јавља у сва три BST узорка, што доводи до стварања $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фаза током процеса механичке активације. Ова реакција се најлакше јавља у узорку са 50% Ва и 50% Sr. Анализа морфологије механички активираних прахова помоћу XRD и SEM анализе показује да је агломерација главни ограничавајући фактор током механичке активације, где узорци активирани 20 и 120 минута показују значајан степен агломерације у SEM-у и показују врло малу разлику у просечној величини кристалита која је израчуната из XRD-а. Ово сугерише да активирани прахови пролазе релативно константан процес формирања и ломљења агломерата, током којих долази до механичко-хемијске реакције стварања $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фаза. Термичка анализа показује да сложен процес приписан стварању $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фазе почиње на око $800^\circ C$, где механичко активирање генерално смањује његову енергију активације. Међутим, постоји релативно мала разлика у вредностима активације енергија механички активираних узорака, што указује да је процес формирања $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ фазе компликован због повећања дужина дифузијских путева потребних за транспорт масе. Дилатометријско проучавање синтеровања BST показује да сви узорци показују фазну трансформацију на око $1100^\circ C$, што се може приписати фазном прелазу хексагоналног у кубично, који остаје у синтерисаном стању керамика при поновљеном загревању. Кинетика синтеровања открива продужену механичку активацију која олакшава процес синтеровања и доводи до нижих вредности енергије активације у свим BST узорцима активираних 120 минута. Морфологија синтерованих узорака може се углавном повезати са стањем претходно синтерованог праха, где су компактнији прахови са нижом величином честица произвели компактнији и мање порозан финални синтеровани производ.

Из свега предходно наведеног следи да је у оквиру ове монографије извршена широка анализа утицаја параметара синтезе и структуре на електрична својства BST керамике као и утицај механичке активације на кинетику формирања и синтеровања BST керамике.

16.

Списак скраћеница

BST – баријум-стронцијум-титанат (енг. *barium strontium titanate*)

DRAM – динамичка меморија са случајним приступом (енг. *Dynamic Random Access Memory*)

DTA – диференцијална термијска анализа (енг. *Differential Thermal Analysis*)

DF – фактор дисипације (енг. *dissipation factor*)

EDS – енергетско дисперзивна спектроскопија (енг. EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*)

FRAM – фeroелектрична „random access” меморија (енг. *Ferroelectric Random Access Memory*)

FWHM – ширина на полувисини дифракционог максимума (енг. *Full Width Half Maximum*)

GoF – индикатор грешке фитовања (енг. *Goodness of Fit*)

GSAS-II – *Crystallography Data Analysis Software*

HP – топло пресовање (енг. *Hot pressing*)

HIP – топло изостатско пресовање (енг. *Hot isostatic pressing*)

JCPDS – заједнички одбор за стандарде дифракције праха (енг. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

LVDT – диференцијални претварач линеарног помераја (енг. *Linear Variable Differential Transformer*)

MA – механичка активација

MLCC – вишеслојни керамички кондензатори (енг. *Multi Layer Ceramic Capacitor*)

MEMS – микроелектромеханички системи (енг. *Microelectromechanical Systems*)

MS – микроталасно синтеровање (енг. *Microwave Sintering*)

NVRAM – неиспарљива меморија са случајним приступом (енг. *Non Volatile Random Access Memory*)

NVM – непроменљива меморија (енг. *Non-Volatile Memory*)

PSA – средња величина честица (енг. *Particle Size Analysis*)

RCS – синтеровање контролисаном брзином (енг. *Rate Controlled Sintering*)

R_{wp} – статистичка разлика између експерименталне и фитоване криве, тј. спектра (енг. *weighted residual factor*)

SSR – реакције у чврстом стању (енг. *Solid State Reaction*)

SPS – синтеровање у електричном луку (енг. *Spark Plasma Sintering*)

SEM – скенирајућа електронска микроскопија (енг. *Scanning Electron Microscope*)

TSS – двостепено синтеровање (енг. *Two-Step Sintering*)

TEC – термални коефицијент експанзије (енг. *Thermal Expansion Coefficients*)

TGA – термогравиметријска анализа (енг. *Thermogravimetric Analysis*)

XRD – рендгенско-дифракциона анализа (енг. *X-ray Diffraction Analysis*)

17.

Литература

1. Аввакумов Е. Г., „Механические методы активации химических процессов”. Новосибирск: Изд-во „Наука”, Сибирское отд-ние (1986)35.
2. Aman Y., Garnier V., Djurado E., Influence of green state processes on the sintering behavior and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3363.
3. Ahadi K., Galletti L., Li Y., Rezaie S. S., Wu W., Stemmer S., Enhancing superconductivity in SrTiO₃ films with strain, *Sci. Adv.* 5 (2019) 1-5.
4. Arlt G., Hennings D., With G., Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 1619-1625.
5. Ashcroft N. W., Mermin N. D., *Solid state physics*. Philadelphia [Pa.]: Saunders College (1976) 533.
6. Ban Z.-G., Alpay S. P., Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis, *Journal of Applied Physics*, 91, No. 11 (2002) 9288.
7. Bao D., Wang Z., Ren W., Zhang L., Yao Xi, Crystallization kinetics of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ sols and sol-gel synthesis of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films, *Ceramics International*, 25, No. 3 (1999) 261-265.
8. Balaž P., Briančin J., Bastl Z., Medvecký L., Šepelak V., Properties of mechanochemically pretreated precursors of doped BaTiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4847-51.
9. Beddow J. K., *Particulate science and technology*, New York: Chemical Pub. Co. (1980) 105.
10. Bowden F. P., Persson P. A., Deformation, heating and melting of solids in high-speed friction, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 260, No. 1303 (1961) 433-458.
11. Bokov A. A., Ye Z.-G., Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 31-52.
12. Boldyrev V. V., Der Mechanismus der tribochemischen Zerlegung anorganischer Salze, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 256, No. 2 (1975) 342-348.
13. Boldyrev V. V., Mechanochemistry of inorganic solids, *Thermochimica Acta*, 110 (1987) 303-317.
14. Болдырев В. В., Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука (1983)18.
15. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Механохимия твердых неорганических веществ, *Успехи химии* 40, No. 10 (1971) 1835-1856.

16. Бутягин, П. Ю., Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах. *Успехи химии* 53, No. 11 (1984) 1769-1789.
17. Bubb D. M., Horwitz J. S., Qadri S. B., Kirchoefer S. W., Hubert C., Levy J., (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition with low dielectric loss at microwave frequencies, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79, No. 1 (2004) 99-101.
18. Buscaglia M. T., Buscaglia V., Viviani M., Petzelt J., Savinov M., Mitoseriu L., Testino A., et al., Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Nanotechnology*, 15, No. 9 (2004) 1113-1117.
19. Carter R. E., Kinetic model for solid-state reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 34, No. 6 (1961) 2010.
20. Chen I.-W., Wang X.-H., Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, 404 (2000) 168-171.
21. Chen K.-H., Chen Y.-C., Chen Z.-S., Yang C.-F., Chang T.-C., Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO₃ thin films for nonvolatile memory applications, *Applied Physics A*, 89, No. 2 (2007) 533-536.
22. Clayden Jonathan; Greeves Nick; Warren Stuart; Wothers Peter, *Organic Chemistry* (I edition). Oxford University Press. ISBN 978-0-19-850346-0. (2001) 47.
23. Cork J. M., Gerhard S. L., Crystal Structure of the Series of Barium and Strontium Carbonates, *Am. Mineral.* (1931) 71.
24. Coble R. L., Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 56, No. 9 (1973) 461-466.
25. Ćirković M. Jovana, Strukturna i dielektrična karakterizacija barijum-stroncijum-titanata sintetisanog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom, Univerzitet u Beogradu Fakultet za fizičku hemiju, doktorska disertacija, Beograd (2015) 19.
26. Crespillo M. L., Graham J. T., Agullo-Lopez F., Zhang Y., Weber W. J., Recent Advances on Carrier and Exciton Self-Trapping in Strontium Titanate: Understanding the Luminescence Emissions, *Crystals*, 9 (2019) 95.
27. Damjanović D., Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials, *The Science of Hysteresis*, I. Mayergoyz and G. Bertotti (Eds.); Elsevier, Vol. 3 (2005) 431.
28. De Jonghe L. C., Rahaman M. N., Sintering of ceramics, *Handbook of applied ceramics*, Elsevier (2003) 35-42.
29. Dehkordi A. M., „An Experimental Investigation Towards Improvement of Thermoelectric Properties of Strontium Titanate Ceramics”, *Disseratation*, Clemson University (2014) 78.
30. Dutta P. B., Asiaie R., Akbar S. A., Zhu W., Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO₃, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1542-1548.
31. Ehrlich Lutz Henry, Newman K Dianne, *Geomicrobiology*, Fifth Edition. CRC Press (2009) 177.
32. Ferkel H., Hellmig R. J., Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour, *Nanostructured Materials*, 11, No. 5 (1999) 617-622.
33. Filipović I., Lipanović S., *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga*, Zagreb (1988) 23-25.

34. Frayssignes H., Cheng B. L., Fantozzi G., Button T.W., Phase transformation in BST ceramics investigated by internal friction measurements, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 3203-3206.
35. Frankel J., Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension, *Journal of Physics*, 9, No. 5 (1945) 385-391.
36. Fujimoto M., „The Physics of Structural Phase Transitions”. 2nd edition, Springer Science Business Media, Inc. (2005) 25.
37. German R. M., Sintering theory and practice. A Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons, Inc. New York (1996) 96.
38. German R. M., Particle packing characteristics. Princeton, N.J: Metal Powder Industries Federation (1989) 59.
39. Гегузин Я. Е., Физика спекания, Наука, Москва (1967) 91.
40. Ghosh D., Tunable Microwave Devices Using BST (Barium Strontium Titanate) and Base Metal Electrodes, Graduate Faculty of the North Carolina State University (2005) 105.
41. Glaister R. M., Kay H. F., An Investigation of the Cubic-Hexagonal Transition in Barium Titanate, *Proc. Phys. Soc.* 76 (1960) 763-771.
42. Goldschmidt V. M., *Skr. Nor. Viedenk. - akad., Kl. I: Mater.-Naturvidensk. Kl.* (1926) 8.
43. Groza J. R., Nanosintering, *Nanostructured Materials*, 12, No. 5-8 (1999) 987-992.
44. Gupta M. C., Ballato, J.: *Handbook of Photonics*, Second Edition, Taylor Francis Group, Boca Raton, London, New York (2006) 66.
45. Hagenmuller Paul, *Preparative methods in Solid State Chemistry*. Academic press, New York and London (1972) 6.
46. Halder N., Chattopadhyay D., Das Sharma A., Saha D., Sen A., Maiti H. S., Effect of sintering atmosphere on the dielectric properties of barium titanate based capacitors, *Materials Research Bulletin*, 36, No. 5-6 (2001) 905-913.
47. Haertling G. H., *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 797-818.
48. Heinicke G., Hennig H.-P., „Tribochemistry”. München: C. Hanser (1984) 11.
49. Hillman S. H., German R. M., Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 2641-2648.
50. Hoshina Takuya, Kakemoto Hirofumi, Tsurumi Takaaki, Wada Satoshi, Size and temperature induced phase transition behaviors of barium titanate nanoparticles, *Journal of applied physics*, 99 (2006) 054311.
51. Ходаков В. В., Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел., *Успехи химии*, 32, No. 7 (1963) 860-881.
52. Ioachim A., Toacsan M. I., M. G. Banciu, L. Nedelcu, F. Vasiliu, H. V. Alexandru, C. Berbecaru, G. Stoica, Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications, *Progress in Solid State Chemistry*, 35 (2007) 513.
53. Itoh M., Wang R., Quantum Ferroelectricity in SrTiO₃ induced by oxygen isotope exchange, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 221-223.
54. Ивенсен В. А., Феноменология спекания Скачать. Москва: Металлурги (1985) 5.
55. James A. R., Prakash Ch., Prasad G., Structural properties and impedance spectroscopy of excimer laser ablated Zr substituted BaTiO₃ thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, No. 8 (2006) 1635-1641.

56. Jander W., Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 163, No. 1 (1927) 1-30.
57. Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H., Piezoelectric ceramics, Academic Press, London, UK (1971) 21.
58. JCPDS Database on CD-ROM, International Centre for Diffraction Data, newton Square, PA, 1999.
59. Joseph J., Murthy V. R. K., Raju J., Vimala, T. M., Structural investigations on the (Ba,Sr) (Zr,Ti)O₃ system, Journal of Physics D, Applied Physics, 32 (1999) 1049.
60. Juhász A. Zoltán, Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, No. 3 (1998) 449-462.
61. Karaki T. et al., Barium titanate piezo electric ceramics manufactured by two-step sintering, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 7035-7038.
62. Katanić-Popović J., Mitkov M., Nikolić N. Lj., Petković J., Ristić M. M., Samsonov G. V., Stepančuk A., Uskoković P. D., Živanović B., Živković M., Metalurgija praha: fizički i fizičko-hemijski osnovi. Serija Naka o materijalima br. 2. Niš: Elektronski fakultet Univerziteta (1973) 62.
63. Katritzky A. R., Pozharskii A. F., Handbook of Heterocyclic Chemistry (second edition), Academic Press, ISBN 0080429882 (2000) 58.
64. Kang S. J. L., Sintering, densification, grain growth & microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, ISBN 07506 63855. London (2005) 39.
65. Kalkhoran B. R., Microstructural Studies on the Reoxidation Behavior of Nb-doped SrTiO₃ Ceramics, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart (2004) 12.
66. Kakazey M., Vlasova M., About opportunities of the directed modification a set of defects in the surface region of ZnO particles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281, No. 1-2 (2008) 219-225.
67. Karin M., Rabe C., Triscone J-M., Physics of Ferroelectrics – A Modern Perspective, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007) 8-22.
68. Kellett B. J., Lange F. F., Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage, Journal of the American Ceramic Society, 72, No. 5 (1989) 725-734.
69. Kittel C., Introduction to solid state physics. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley (2005) 68.
70. Kissinger H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical Chemistry, 29, No. 11 (1957) 1702-1706.
71. Kim S. W., Choi H. I., Electrical properties and phase of BaTiO₃-SrTiO₃ solid solution, Ceram. Int., 39 (2013) 487-490.
72. Koga T., Z. Lu, Munakata K. et al., Domain Population in SrTiO₃ below the cubic-to-tetragonal phase transition, Phase Transit. 54 (1995) 109-116.
73. Kong L. B., Zhang T. S., Ma J., Boey F., Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechano-chemical technique, Progress in Materials Science, 53 (2008) 207.
74. Кононюк И. Ф., Об одной модели твердофазных реакций в смесях порошков, Журнал физической химии, 47, No. 3 (1973) 526-531.
75. **Kosanović D.**, Obradović N., Živojinović J., Filipović S., Maričić A., Pavlović B. V., Tang Y., Ristić M. M., Mechanical-Chemical Synthesis Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃, Science of Sintering, 44(1) (2012a) 47-55.

76. **Kosanović D.**, Obradović N., Živojinović J., Maričić A., Pavlović V. P., Pavlović V. B., Ristić M. M., The Influence of Mechanical Activation on Sintering Process of BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ System, *Science of Sintering*, 44(3) (2012b) 47-55.
77. **Kosanović D.**, Živojinović J., Obradović N., Pavlović V. P., Pavlović V. B., A. Peleš, M. M. Ristić, The influence of mechanical activation on the electrical properties of Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 40, 8 Part A (2014) 11883-11888.
78. **Kosanović D.**, Labus J. N., Živojinović J., Tadić Peleš A., Blagojević A. V., Pavlović B. V., Effects of mechanical activation on the formation and sintering kinetics of barium strontium titanate ceramics, *Science of Sintering*, 52 (4) (2020) 371-385.
79. **Kosanović D.**, Obradović N., Pavlović P. V., Marković S., Maričić A., Rašić Vlahović G., B., Pavlović B. V., Ristić M. M., The Influence of Mechanical activation on the morphological changes of Fe/BaTiO₃ powder, *Materials Science and Engineering: B*, 212 (2016) 89-95.
80. **Косановић Дарко**, „Утицај параметара синтезе и структуре на електрична својства Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃ керамике”, докторска дисертација, Факултет техничких наука Чачак, Универзитет у Крагујевцу, 2013.
81. **Kosanović D.**, Blagojević A. V., Maričić A., Aleksić S., Pavlović P. V., Pavlović B. V., Vlahović B., Influence of mechanical activation on functional properties of barium hexaferrite ceramics, *Ceramics International*, 44(6) (2018a) 6666-6672.
82. **Kosanović A. D.**, Blagojević A. V., Labus J. N., Tadić B. N., Pavlović B. V., Ristić M. M., Effect of Chemical Composition on Microstructural Properties and Sintering Kinetics of (Ba,Sr)TiO₃ Powders, *Science of Sintering*, 50 (1) (2018b) 29-38.
83. Kosanović D., Maričić A., Mitrović N., Ristić M. M., Interdependence of fundamental and applied research in material science, *Science of Sintering*, Vol. 43 (2) (2011) 119-126.
84. Kolar D., Titanates, in „Encyclopedia of Materials Science and Engineering”, editor in chief M. B. Bever, Massachusetts Institute of Technology, USA, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Frankfurt, 1986, pp. 5081-5086.
85. Kuczynski G. C., Study of the sintering of glass, *Journal of Applied Physics*, 20, No. 12 (1949) 1160.
86. Лабус Небојша, Утицај механичке активације на синтезу цинк метатитаната, Магистарска теза, Универзитет у Крагујевцу Технички факултет Чачак, Чачак (2005) 11.
87. Labus N., Mentus S., Rakić S., Đurić Z., Vujančević J., Nikolić M. V., Reheating of Zinc-titanate Sintered Specimens, *Science of Sintering*, 47 (2015) 71-81.
88. Lange F. F., Sinterability of Agglomerated Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 67, No. 2 (1984) 83-89.
89. Lahiry S., Mansigh A., Dielectric properties of sol-gel derived barium strontium titanate thin films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1656-1662.
90. Lee T., Aksay I. A., Hierarchical structure-ferroelectricity relationships of barium titanate particles, *Cryst. Growth Des.*, 1 (2001) 401-19.
91. Leisegang T., Stöcker H. et al., Switching Ti Valence in SrTiO₃ by a dc Electric Field, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 087601.

92. Leapman R. D., Grunes L. A., Fejes P. L., Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 614-635.
93. Lemanov V. V., Smimova E. P., Synchronov P. P., Tarakanov E. A., Phase transitions and glasslike behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 3151-3157.
94. Lotnyk A., Solid state reactions in electroceramic systems, Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, Germany (2007) 47.
95. Li W., Xu Z., Chu R., Fu P., Hao J., Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 499 (2010) 255-258.
96. Lines M. E., Glass A. A. M., Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford University Press (1977) 503.
97. Liou Y. C., Wu C. T., Synthesis and diffused phase transition of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics by a reaction-sintering process, *Ceramics International*, 34, 3 (2008) 517-522.
98. Luan W., Gao L., Guo J., Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO_3 ceramics, *Ceram. Int.*, 25 (1999) 727-729.
99. Lytle F. W., X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2212.
100. Macdonald J. R., ed. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: Wiley (1987) 48.
101. Маричић М. А., Радић С. М., Ристић М. М., Физички и физичкохемијски принципи технологије керамичких материјала, Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ; Чачак: Технички факултет (Монографије науке о материјалима, 37) (1998) 22.
102. Maca K. et al., Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 583-589.
103. Manso-Silván, Fuentes-Cobas M. L., Martín-Palma R. J., Hernández-Vélez M., Martínez-Duart J. M., BaTiO_3 thin films obtained by sol-gel spin coating, *Surface and Coatings Technology*, 151-152 (2002) 118-121.
104. Mahmood N. B., Al-Shakarchi E. K., Elouadi B., Three Techniques Used to Produce BaTiO_3 Fine Powder, *Journal of Modern Physics*, 2 (2011) 1420.
105. Mason W., Electrostrictive effect in barium titanate ceramics, *Physical Review*, 74, No. 9 (1948) 1134-1147.
106. Meyer K., *Physikalisch-chemische Kristallographie*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1968) 302-320.
107. Messing G. L., Markhoff C. J., McCoy L. G., Characterization of ceramic powder compaction, *American Ceramic Society Bulletin*, 61, No. 8 (1982) 857-860.
108. Meng J., Huang Y., Zhang W., Du Z., Zhu Z., Zou G., Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO_3 and SrTiO_3 , *Phys. Lett. A* 205 (1995) 72-76.
109. Morito K., Iwazaki Y., Suzuki T., Fujimoto M., Electric field induced piezoelectric resonance in the micrometer to millimeter waveband in a thin film SrTiO_3 capacitor, *Journal of Applied Physics*, 94, No. 8 (2003) 5199.
110. Miao H., Zhou Y., Tan G., Dong M., Microstructure and dielectric properties of ferroelectric barium strontium titanate ceramics prepared by hydrothermal method, *Journal of Electroceramics*, 21, No. 1-4 (2007) 553-556.

111. Mitoseriu L., Stoleriu L., Viviani M., Piazza D., Buscaglia, M. T. Calderone R., Buscaglia V., Stancu A., Nanni P., Galassi C., Influence of stoichiometry on the dielectric and ferroelectric properties of the tunable (Ba,Sr)/TiO₃ ceramics investigated by First Order Reversal Curves method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2915-2921.
112. Mohammed M. S., Naik R., Mantese J. V., Schubring N. W., Micheli A. L., Catalan A. B., Microstructure and ferroelectric properties of fine-grained Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films prepared by metalorganic decomposition, *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 2588-2593.
113. Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Жирнов Е. Н., Активация минералов при измельчении. Москва: Недра (1988) 32.
114. Mueller V., Beige H., Abicht H.-P., Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state, *Applied Physics Letters*, 84, No. 8 (2004) 1341.
115. Muller K. A., Burkard H., SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K, *Phys. Rev. B.*, 19 (1979) 3593-3602.
116. Noh T., Kim S., Lee C., Chemical preparation of barium-strontium titanate, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 16, No. 12 (1995) 1180-1184.
117. Obradović N., Fahrenholtz G W., Filipović S., **Kosanović D.**, Dapčević A., Đorđević A., Balač I., Pavlović V., The Effect of Mechanical Activation on Synthesis and Properties of MgAl₂O₄ Ceramics, *Ceramics International*, 45 (9) (2019) 12015-12021.
118. Okazaki A., Ono M., Determination of the Crystal Structure of Perovskitees with the Space Group I4/mcm, *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (1978) 206-211.
119. Окадзаки К., Технология керамических диэлектриков. Москва: Энергия (1976) 16.
120. Osmokrović Predrag, *Elektrotehnički materijali, Elektrotehnički fakultet, Beograd* (2003) 293.
121. Ota T., Tani M., Hikichi Y. et al., Dielectric Properties of BaTiO₃-Based Ceramics with Gradient Compositions, *Ceram. Trans.*, 100 (1999) 51-60.
122. Ostwald W., ed. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. 1. Stöchiometrie. 2. umgearb. Aufl. Leipzig, W. Engelmann* (1891) 200.
123. Ostwald W., ed. *Handbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft* (1919) 540.
124. Parker C. B., Maria J.-P., Kingon A. I., Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films, *Applied Physics Letters*, 81, No. 2 (2002) 340.
125. Palmour III D. P., H. in *Science of Sintering: New Directions for Materials Processing and Microstructural Control* (eds. Uskoković, D. P., Palmour III, H. & Spriggs, R. M.) (Plenum Press). (1989) 337-357.
126. Park Y.-B., Ruglovsky J. L., Atwater H. A., Microstructure and properties of single crystal BaTiO₃ thin films synthesized by ion implantation-induced layer transfer, *Applied Physics Letters*, 85, No. 3 (2004) 455.
127. Pavlović P. V., Stojanović D. B., Pavlović B. V. et al., Synthesis of BaTiO₃ from a Mechanically Activated BaCO₃-TiO₂ System, *Science of Sintering*, 40 (2008) 21-26.
128. Pavlović P. V., Nikolić M. V., Nikolić Z., Branković G., Zivković L., Pavlović B. V., Ristić M. M., Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated BaTiO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 575-579.

129. Pavlović Vera, Vlahović Branislav, **Kosanović Darko**, Dukić Milan, Wu Marwin and Pavlović Vladimir, Mechanically Activated Ferroelectric Materials, 3rd International Conference on Electrical, Electronic and Computing Engineering, IcETRAN, Zlatibor, Serbia, June 13–16th, 2016. ISBN 978-86-7466-618-0, pp. NMI1.1.1-8 (2016, conference paper)
130. Petrović Vera, Dielektrična keramika magnezijum-titanata, Zadužbina Andrejević, Beograd, ISSN 1450-807X; 230) (2009) 18.
131. Perry C. H., Hall D. B., Physical Review Letters, 15, 17 (1965) 700-702.
132. Peters K., „Mechanochemische Reaktionen.“ In Symposium Zerkleinern. Vorträge und Diskussionen des 1. Europäischen Symposiums Zerkleinern, 10–13 April 1962, vorbereitet und durchgeführt als 36. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen von Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure (VDI) und DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. V., edited by Hans Rumpf, Weinheim: Verlag Chemie (1962) 78-98.
133. Pines B. Ya., Sukinin N. I., Zur. Tehn. Fiziki, 26 (1956) 245.
134. Polotai A., Breece, K., Dickey, E., Randall, C. & Ragulya, A. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 3008-3012.
135. Prasad V., Kishore Kumar L. G., Studies on some BaTiO₃ based commercial electroceramics, Ferroelectrics, 102, No. 1 (1990) 141-150.
136. Radmanović Z., Mikrotalasna tehnika: BST kondenzator: seminarski rad. Elektrotehnički fakultet, Banja Luka (2001) 3-7.
137. Ragulya A. V., Skorohod V. V., Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder, Nanostructured Mater., 5 (1995) 835-843.
138. Rabe K. M., Ahn Ch. H., Triscone J.-M., eds., Physics of ferroelectrics: A modern perspective, 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer (2007) 69-116.
139. Rase D. E., Roy R., Phase equilibria in the system BaO-TiO₂, J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) 102-13.
140. Reed J. S., Introduction to the principles of ceramic processing, Singapore: J. Wiley (1989) 158.
141. Rimai L., de Mars G.A., Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates, Phys. Rev. 127 (1962) 702-710.
142. Ries A., Simões A. Z., Cilense M., Zaghete M. A., Varela J. A., Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method, Materials Characterization, 50, No. 2-3 (2003) 217-221.
143. Ristanović Z., Kalezić-Glišović A., Mitrović N., Đukić S., **Kosanović D.**, Maričić A., The Influence of Mechanochemical Activation and Thermal Treatment on Magnetic Properties of the BaTiO₃-Fe_xO_y Powder Mixture, Science of Sintering, 47 (2015) 3-14.
144. Ristić M. M., „Kinetika i mehanizam mehanohemijskih procesa“, Hemijski preglad. ISSN 0440-6826, 32 (1991) 75-82.
145. Ристић М. М., Маричић А., **Косановић Д.**, Кинетика и механизам реакција у чврстом стању, ИТН САНУ, ТФ Чачак, Чачак, Београд, ISBN 978-86-80321-19-6, COBISS.SR-ID 169827596. (2009) 12.
146. Ristić M. M., Milošević S. Đ., Miljanić P., Mechanical Activation of Inorganic. Belgrade: Serbian Academy of Sciences and Arts (Materials. Monographs/

- Serbian Academy of Sciences and Arts, Vol. 639. Department of Technical Sciences; No. 38, ISSN 0081-4040) (1998) 53.
147. Ristić M. M., Milošević Đ. Siniša, Mehanička aktivacija neorganskih materijala, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd (1998) 15.
 148. Ристић М. М., Принципи науке о материјалима, Београд: Српска академија наука и уметности (Посебна издања/Српска академија наука и уметности, књ. 617. Одељење техничких наука; књ. 36) (1993) 17.
 149. Ристић М. М., Прјадко Л. Ф., Куницки Ју. А, Николић З. С., Живковић М. М., Николић М. В., Радић С. М., Прогноза физичкохемијских својстава материјала. Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета (Монографије науке о материјалима, 29) (1996) 14.
 150. Ristić M. M., „Kinetika i mehanizam mehanoheмијских procesa”, Hemijski pregled. ISSN 0440-6826, 32 (1991) 75-82.
 151. Ристић М. М., Николић З. С., Теорија дијаграма синтеровање са основама физике синтеровања. Београд: Српска академија наука и уметности (Посебна издања/Српска академија наука и уметности књ. 574. Одељење техничких наука, књ. 2) (1987) 10.
 152. Ristić M. M., „Recent problems in the science of sintering”, Science of Sintering, 22 (1990) 3-9.
 153. Ристић М. М., Маричић А., Синтеза и карактеризација материјала, Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ; Чачак: Технички факултет (Монографије науке о материјалима, 35) (1997) 11.
 154. Rivera I., Kumar A., Ortega N., Katizar R. S., Lushnikov S., Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, Solid State Commun., 149 (2009) 172-176.
 155. Самсонов Г. В., Прјадко И. Ф., Прјадко Л. Ф., „Конфигурационална модела вещества”. Киев: Наукова думка (1971) 56.
 156. Самсонов Г. В., „Електронна локализација в тврдом теле”. Москва: Наука (1976) 32.
 157. Самсонов Г. В., Ристич М. М., Ускокович Д. П., „Активированое спекание”. Ниш: Електронски факултет (1974) 347.
 158. Савицкий Е. М., Грибуля В. Б., Киселева Н. Н., Ристич М. М., Николић З., Стојиљкович З., Живкович М., Арсентьева И. П., „Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ”. Москва: Наука (1990) 42.
 159. Schrader R., Hoffmann B., Über die Mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 369, No. 1-2 (1969) 41-47.
 160. Schmidbauer M., Kwasniewski A., Schwarzkopf J., High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals, Acta Crystall. Section B68 (2012) 8-14.
 161. Schwab G.-M., Gerlach J., Die Reaktion von Germanium mit Molybdän(VI) oxid im festen Zustand, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 56, No. 3-4 (1967) 121-132.
 162. Schmalzried H., „Treatise on solid state chemistry”, Vol. 4., Reactivity of solids. Edited by N. B. Hannay. New York: Plenum Press (1976) 267.
 163. Senna M., „Finest grinding and mechanical activation for advanced materials.” In 7th European Symposium on Comminution: 422nd Event of the European Federation of Chemical Engineering [Ljubljana, YU, June

- 12–14, 1990]. Ljubljana: Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo – VTOZD Montanistika (1990) 65.
164. Shishkin Y. L., Reaction Kinetics Calculated by the Single-Point Method. A Synthesis of the Borchardt-Daniels Theory and the Kissinger Theory of Differential Thermal Analysis, *Journal of Thermal Analysis*, 30 (1985) 557.
 165. Shimizu A., Hao Y. J., Tanaka T., Comparison of Two Models for the Powder Reaction Rate, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 205, 2 (1998) 241-251.
 166. Sharma P. K., Varada V. V., Varadan V. K., Porous Behavior and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Synthesized by Sol-Gel Method in the Presence of Triethanolamine, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2590-2596.
 167. Shaw T. M., Suo Z., Huang M., Liniger E., Laibowitz R. B., Baniecki J. D., The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films, *Applied Physics Letters*, 75, No. 14 (1999) 2129.
 168. Скороход В. В., ed. Процессы массопереноса при спекании. *Наук. думка* (1987) 92.
 169. Skorokhod V. V., Ragulya A. V., Sintering at a controlled rate as a method for regulating the microstructure of ceramics and similar sintered materials, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 33 (1995) 109-117.
 170. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария, *Журнал технической физики* 24 (1954) 1375-1386.
 171. Smolenskii G. A., Isupov V. A., Krainik N. N., Pasyukov R. E., Sokolov A. I., „Ferroelectrics and Related Materials”. Gordon Breach, New York (1984) 38.
 172. Smekal A., „In Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids”, Gothenburg 1952. Elanders Boktryckeri (1954) 24.
 173. Smith M. B., Page K., Siegrist T., Redmond P. L., Walter E. C., Seshadri R., Brus L. E., Steigerwald M. L., Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃, *J. Am Chem Soc.*, 130 (2008) 6955-6963.
 174. Smith B. Michael; Jerry March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6th edition). New York: Wiley-Interscience. ISBN 0-471-72091-7 (2007) 25.
 175. Souza A. E., Santos G. T. A., Barra B. C., Macedo Jr.W. D., Texeira S. R., Santos C. M., Senos A.M.O.R., Amaral L., Longo E., Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5671-5679.
 176. Spasojević Ž. A., Popović Z. V., *Elektrotehnički i elektronski materijali*. Beograd: Promezzia (1995) 65.
 177. Стојановић Б. Д., „Синтеровани електронски материјали и њихов развој са гледишта тријаде ’синтеза-структура-својства’”, У Синтеровање и синтеровани материјали у светлу тријаде ’синтеза-структура-својства’, 87-94. Београд: Српска академија наука и уметности; Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Београд; Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Чачак; Технички факултет, Кањижа, Потисје, 1999. (Монографије науке о материјалима, 38).
 178. Стојановић Б. Д., Бранковић Г., Ристић М. М., „Савремено стање и перспективе развоја нових материјала”, Београд: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета (Монографије науке о материјалима, 30) (1996) 26.

179. Стојановић Б. Д., „Зависност својства синтерованих материјала од структуре са посебним освртом на структуру хијерархије система BaO-TiO₂”, У Синтеза, структура и својства материјала, 107-115, Београд, Чачак: Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета, Институт техничких наука САНУ, Технички факултет у Чачку, 1997. (Монографије науке о материјалима, 33).
180. Stojanovic B. D., Jovalekic C., Vukotic V., Simoes A. Z., Varela J. A., Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate, *Ferroelectrics*, 319 (2005a) 65-73.
181. Stojanovic B. D., Simoes A. Z., Paiva-Santos C. O., Jovalekic C., Mitic V. V., Varela J. A., Mechanochemical synthesis of barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005b) 1985-1989.
182. Stojanović B. D., Pavlović V. B., Pavlović V. P., S. Djurić, B. A. Marinković, M. M. Ristić, Dielectric Properties of Barium-titanate Sintered from Tribophysiologically Activated Powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 1081-1083.
183. Strømme K. O., *Acta. Chem. Scand. A*, 29 (1975) 105.
184. Su B., Holmes J. E., Cheng B. L., Button T. W., Processing Effects on the Microstructure and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate (BST), *Ceramics J. Electroceram.* 9 (2002) 111-116.
185. Suherman P. M., Jackson T. J., Lancaster M. J., Broadband Microwave Characterization of Ferroelectric Thin Films. Portfolio seminar. University of Birmingham, UK, April (2004) 94.
186. Tashiro S., Arakawa J., Igarashi H., Dynamic characteristics of BaTiO₃ ceramic semiconductors with a multilayer structure, *Japanese Journal of Applied Physics*, 31, Part 1, No. 9B (1992) 3102-3107.
187. Tan N., Kou, Z., Ding, Y., Leng, Y., Liu, C., & He, D., Novel substantial reductions in sintering temperatures for preparation of transparent hydroxyapatite bioceramics under ultrahigh pressure, *Scr. Mater.*, 65 (2011) 819-822.
188. Tang X. G., Wang J., Wang X. X., Chan H. L. W., Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics, *Solid State Communications*, No. 3-4, 131 (2004) 163-168.
189. Takacs L., M. Carey Lea, the first mechanochemist, *Journal of Materials Science*, 39, No. 16/17 (2004) 4987-4993.
190. Terzić A., Obradović N., **Kosanović D.**, Stojanović J., Đorđević A., Andrić Lj., Pavlović B. V., Effects of mechanical-activation and TiO₂ addition on the behavior of two-step sintered steatite ceramics, *Ceramics International*, 45 (3) (2019) 3013-3022.
191. Thurnauer H. and Deaderick J., U.S. Patent No. 2.429.588, Oct. 21, 1947; Filled 1941.
192. Thiessen K. P., Sieber K., Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse. I. Stufenschema der Energie – „Zustand”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 260, 1-3 (1979) 403-422.
193. Thomas R., Varadan V. K., Komarneni S., Dube D. C., Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films, *Journal of Applied Physics*, 90, No. 3 (2001) 1480.
194. Tkáčová K., Mechanical activation of minerals. Amsterdam: Veda (1989) 26-34.

195. Toby B. H., Von Dreele R. B., GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.*, 46 (2013) 544-549.
196. Tura V., Mitoseriu L., Papusoi C., Osaka T., Okyjama M., Ferroelectric-to-Paraelectric Phase Transition in Barium Titanate Ceramics Investigated by Pyrocharge Measurements, *J. Electroceram.*, 2 (1998) 163-169.
197. Tzu T. W., Sato K., Noor A. F. M., Proceeding of Malaysia-Japan International Symposium On Advanced Technology 2007 (MJISAT 2007), 12-15 November, Kuala Lumpur (2007) 35.
198. Tzu T. W., Ahmad Z. A., Noor A. F. M., Dielectric properties and microstructure of $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ derived from mechanically activated BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2 , *AZojomo: The AZo Journal of Materials Online*, 2 (2006) 1.
199. Ulrich D. R., „Dielectrics materials, processing and controls”, In *Handbook of thick film hybrid microelectronics: a practical sourcebook for designers, fabricators, and users*, edited by Charles A. Harper. New York: McGraw-Hill (1974) 25.
200. Venkataraman K. S., Narayanan K. S., Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects, *Powder Technology* 96, No. 3 (1998) 190-201.
201. Wang X., Lin Jin-hong, Zhang Hong-Yao, Wei-minGuan, High-porosity $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics from particle-stabilized emulsions, *Ceramics International*, 40 (2014) 10401.
202. Wang Z., Cao M., Yao Z. et al., Giant permittivity and low dielectric loss of SrTiO_3 ceramics sintered in nitrogen atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1755-1760.
203. Wang H.-W., Hall D. A., The effect of dysprosium on the microstructure and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ceramics, *Proc. 8th ISAF* (1992) 54-55.
204. Wang J., Raj R., Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5) (1990) 1172-1175.
205. Wang J., Raj R., Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8) (1991) 1959-1963.
206. West R. Anthony, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley and Sons (2005) 35.
207. Wechsler B. A., Kirby K. W., Phase equilibria in the system barium/titanate-strontium titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, No. 4 (1992) 981-984.
208. Weichert R., Schönert K., Heat generation at the tip of a moving crack, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26, No. 3 (1978) 151-161.
209. Xu H., Gao L., Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: Preparation, characterization and dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 203-205.
210. Yang H., Fei Yan, Ying Lin, Tong Wang, „Enhanced energy storage properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glass addition”, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018) 1367.
211. Yangyun S., Brook R. J., Preparation of zirconia-toughened ceramics by reaction sintering, *Science of Sintering*, 17, No. 1-2 (1985) 35-47.

212. Yashima Masatomo, Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 014313.
213. Yun S., Wang X., Xu D., Influence of processing parameters on the structure and properties of barium strontium titanate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1989-1995.
214. Živojinović J. A., Pavlović P. V., Labus J. N., Blagojević A. V., **Kosanović D.**, Pavlović B. V., Analysis of the Initial-Stage Sintering of Mechanically Activated SrTiO₃, *Science of Sintering*, 51 (2) (2019) 199-208.
215. Зырянов В. В., Механохимический синтез титаната свинца, *Неорганические материалы*, 35, No. 9 (1999) 1101-1107.
216. Zhao Z., Buscaglia V. et al., Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 24107-8.
217. Zhou L., Vilarinho P. M., Baptista J. L., Dependence of the structural and dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramic solid solutions on raw material processing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 2015-2020.
218. Zhang L., Zhong W. L., Wang C. L., Zhang P. L., Wang Y. G., Dielectric Properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Ceramics with Different Grain Size, *Phys. Stat. Sol. A*, 168 (1998) 543-548.
219. Zhang L., Zhong W. L., Wang C. L., Zhang P. L., Wang Y. G., Finite-size effects in ferroelectric solid solution Ba_xSr_{1-x}TiO₃, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32 (1999) 546-551.
220. Журков С. Н., „Проблемы прочности твердых тел.”, *Вестник АН СССР* 11 (1957) 78-82.
221. <http://www.chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=377> (мај 2018).
222. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1695.htm> (мај 2018).
223. <http://www.webelements.com> (септ. 2019).
224. <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node16.html> (септ. 2019).
225. <http://www.webmineral.com/data/Tausonite.shtml#.YSTYAbAzaM8> „Tausonite”. *Webmineral.* (септ. 2019).
226. <https://www.mindat.org/min-3895.html> „Tausonite”. *Mindat.* (септ. 2019).
227. <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii> (септ. 2019).
228. <http://www.primaryinfo.com/strontium-carbonate.htm> „Strontium Carbonate”, *primaryinfo.com* (мај 2017).

18.

Индекс појмова

агломерати 60, 73, 98, 116, 121

активација 35, 42

анализа

– дилатометријска 86, 113, 120

– диференцијална термијска 61, 81

– $d\alpha$ и tg 61, 62, 113, 118

– Ритвелдова 79, 108, 113

– X-ray 61, 75, 94, 113

анатас 15

баријум-карбонат 13, 59, 128

баријум-стронцијум-титанат 7, 11, 20, 32, 59

баријум-титанат 13, 16, 21, 30

величина честица 21, 55, 71

густина 45, 62, 77, 84, 91

дефекти 39, 40, 84

деформација 39

диелектрик 33, 63

диелектрична

– константа 25, 34, 129

– пропустљивост 21, 25, 28, 63, 98

дислокација 76, 77, 93

дијаграми 65, 91

електрична

– капацитивност 23, 63

– мерења 8

– својства 97

енергија активације 82, 83, 119, 121

згушњавање 45

импеданса 64, 99, 100

капацитивност 63

карактеризација 59, 64, 70

керамика

– диелектрична 19

– кондензаторска 11, 33

– фероелектрична 11

кинетика синтеровања 51, 53, 107, 113

Киријева температура 11, 12, 16, 21, 25

кристалити 19, 26, 77, 116

материјали

– диелектрични 28

– керамички 7, 55

– перовскитни 20, 23

меморијски уређаји 34

механичка активација 35, 37

отпорност 99, 102, 103

параметри синтезе 130

перовскитна структура 11, 23

планетарни млин 41, 59

прах 73

пресовање 45, 57, 62

притисак пресовања 42, 62, 113

пукотине 37, 39, 72

релативна диелектрична константа

11, 23

рутил 15

својства 23, 97, 100, 128, 129

синтеза 44, 59, 64, 113, 128, 129

синтеровање 7, 47, 52, 55, 84

скенирајућа електронска

микроскопија 60, 72, 92, 116, 122

специфична електрична отпорност 99

структура

– кристална 18, 19, 20

стронцијум-карбонат 14, 59, 128

стронцијум-титанат 13, 19, 21, 122

тангенс угла диелектричних губитака

23, 28, 63

технологија 127, 128, 129

титанат 16

титан-диоксид 15, 59

уситњавање 60, 75

фактор доброте 63

фероелектрици 7, 23, 24

фреквенција 16, 99, 105

19.

Summary

Dielectric Barium Strontium Titanate Ceramics

The field of material science has advanced and facilitated the modern technological development through the continuous development of novel materials. Ceramic materials, in particular, have been important in many technologies used in everyday applications. Since the discovery of the ferroelectric effect in barium strontium titanate (Ba,Sr)TiO₃ (BST), studies of BST materials have been a widely welcomed topic due to its high permittivity, low dielectric loss, high tunability coefficient, high reaction velocity, anti-breakdown ability, and simple fabrication process, etc. As an additional advantage, BST family is lead-free, and therefore compliant with current requirements for environmentally benign materials, making it very attractive for potential applications. The miniaturization of electronic devices requires the synthesis of nanoscaled ferroelectric structures with significantly altered properties. These structures are interesting because of their piezoelectric properties, i.e. for the miniaturization of piezoelectric sensors, which are used, for example, in medicine and ultrasonic devices and for the development of adjustable components for radio (RF) and microwave frequencies (e.g., adjustable filters, phase shifters, etc.). In addition, the dielectric permittivity of BST can be controlled by altering the electric field in which the dielectric is positioned. This monograph presents an overview of synthesis and functional properties of barium strontium titanate, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST), ceramic materials, with advances in the synthesis process allowing for the creation of ceramic materials optimized for particular application.

At room temperature, BST is ferroelectric, and has a tetragonal crystal lattice structure for $x < 0.3$. It crystallized in a perovskite lattice type (ABO₃), and can be viewed as a solid solution of two titanate compounds: barium titanate (BaTiO₃) and strontium titanate (SrTiO₃). BaTiO₃ is ferroelectric, with the Curie temperature of $T_C = 393$ K, while SrTiO₃ is paraelectric with non-ferroelectric phase transformation at low temperatures with the Curie temperature of $T_C = 105$ K.

High-frequency electronic applications typically require components with precisely defined composition and particular functional properties. This ensures their stability over a wide frequency range and over a relatively wide range of work temperatures. BST ceramics and BST-based materials are widely used in electronics for multilayer ceramic capacitors, microwave signal processing devices, memory elements in DRAMs (Dynamic Random Access Memory) and NVRAM (Non Volatile Random Access Memory), etc. BST-based capacitor ceramics is used to produce high-frequency condensers, multi-layer ceramic capacitors with high dielectric permittivity $\epsilon_r \in (1-15) \cdot 10^3$, and chip-capacitors

with barrier layer and dielectric permittivity of $\epsilon_r \in (20-80) \cdot 10^3$. BST ceramic thin films are widely used in memory elements. With the continuous development and advances in the field of electronics, the optimization of synthesis parameters to obtain materials with targeted properties represents an important factor in production and application of these materials going forward.

The synthesis of BST ceramics is conducted using a variety of different wet and dry chemistry methods, although industrial production is conducted mostly using hydrothermal synthesis. Dry chemical methods are mostly based on solid-state chemical reactions and are more common. Wet chemical methods include co-precipitation, spray pyrolysis, and some sol-gel techniques, like hydrothermal methods. All of these methods have unique advantages and challenges: ideal electronic materials are superfine-grain high purity powders with a low degree of agglomeration. However, these powders typically have high calcination temperatures (from 1000 to 1200°C), and the use of relatively large amounts of initial powder, because of material loss during synthesis. More economical methods typically obtain materials with larger grain sizes, which are unsuitable for the preparation of high dielectric permittivity ceramics. Therefore, there is a lot of room for improvement in the synthesis process of BST ceramics. Mechanical activation of the precursor powders allows lowering of calcination temperature and provides a significant degree of control over the morphology of the final ceramic product.

In the monograph *Dielectric Barium Strontium Titanate Ceramics*, the author examined the influence of mechanical activation on the process of formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) ceramics. The use of mechanical activation ensures good homogeneity of powders, lower calcination temperature, and enables the synthesis of BST ceramics of pre-defined phase composition. This results in a more compact and homogenous ceramic product after sintering, and potentially the reduction of sintering temperature and time, providing significant economic savings on the ceramics production process.

Barium strontium titanate was prepared from the starting powders of BaCO_3 , SrCO_3 and TiO_2 through solid state reaction by high-temperature sintering. Mixtures of different ratios of these oxides are mechanically activated in a high-energy planetary mill at various time intervals from 0 to 120 minutes in air. Samples were then calcined and pressed, and then sintered in a chamber laboratory furnace. Compaction of powders was performed in a uniaxial double-sided mode, providing green bodies with the cylindrical shape with a diameter of 8 mm on hydraulic press RING, P-14 (VEB THURINGER). Pellets were compacted under 392 MPa pressure. Isothermal sintering of extruded samples was performed at temperatures from 1100 to 1400°C for 0 to 120 minutes in air.

Morphological characterization of precursor powders and the final ceramic products was done by X-ray diffraction analysis, by DTA and TG analysis in 25-1100°C temperature range, and by particle size distribution combined with scanning electron microscopy. Electrical measurements were performed for the densest ceramics sintered at 1400°C for two hours, measuring microwave electrical properties, such as goodness factor (Q), specific electrical resistance (ρ) and dielectric constant (ϵ_r).

X-ray diffraction analysis of mechanically activated powders shows that prolonged mechanical activation causes a mechano-chemical reaction and formation of $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ crystalline phase after 80 minutes of milling. Microstructural

analysis shows that the increase duration of mechanical activation results in lower average crystallite size, and increased values of microstrain and minimal dislocation density. In addition, a mechanism for the formation of $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ phase is proposed with the involvement of the intermediary $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ phase. The $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ intermediary phase was not observed by X-ray diffraction analysis due to relatively low sensitivity of this method. The increase in mechanical activation time causes more homogeneous densification of samples, and there is predominantly closed porosity in the samples, characterized by spheroid pores, indicating that the material entered the final stage of sintering at 1400°C. In general, mechanical activation causes significant changes in grain size and shape, as well as prevalence and type of porosity in the samples.

Thermal analysis of the sintering process was conducted by heating the mechanically activated powders from room temperature to 1300°C. This shows a complex endothermic peak in 800-1000°C temperature region, which shifts to lower temperatures and decreases in intensity with the increase in mechanical activation time. This indicates that mechanical activation not only reduces the onset temperature of the sintering process, but also facilitates it and reduces the overall enthalpy of sintering, indicating a reduction of energy consumption with the increase in mechanical activation time. These effects were more pronounced in samples with higher strontium content. A more detailed analysis of thermal behavior of these samples shows that mechanical activation significantly reduces the overall activation energy of the sintering process. This can be correlated with the formation of finer and less agglomerated powder, and introduction of surface defects in powder grains, which can act as nucleation sites for the formation of new BST crystalline phases. However, there is also evidence that mechanical activation increases the complexity of the sintering process, probably due to creation of soft agglomerates during prolonged mechanical activation. On one hand, this facilitates sintering within these agglomerates, but hinders fusing and mass transport between agglomerates. This results in a complex sintering mechanism where the initial stage of the sintering process is dominated by fast sintering inside the agglomerates, while the late stage sintering is dominated by slower process of mass transport between these newly formed grains. The initial stage of the sintering process is dominated by diffusion and mass transport, while late sintering is dominated by recrystallization. The transition from the initial stage to late stage sintering occurs when the heating regime changes from non-isothermal to isothermal.

Electrical properties of sintered BST-S samples show the dominant influence of mechanical activation at activation times from 5 to 80 minutes. Dielectric permittivity in mechanically activated samples is lower than that in non-activated samples. The trend of change of dielectric permittivity suggests that this can be correlated with secondary agglomeration, because samples activated for 80 minutes exhibit the lowest value of dielectric permittivity. With the increase of mechanical activation time, tangent loss $tg\delta$ decreases, indicating an improvement of dielectric properties of sintered samples of mechanically activated precursor powders. The value of $tg\delta$ decreased 36% at the frequency of 1 kHz, and around 57% at the frequency of 10 kHz for samples sintered at 1400°C for 2 hours, when comparing samples from precursor powders activated for 80 minutes and samples from non-activated precursor powders. Mechanical activation also caused a reduction in Curie temperature (T_c) and peak broadening of dielectric

permittivity dependence on temperature $\varepsilon'_r = f(t)$ compared to sintered samples of non-activated precursor powders. Therefore, mechanical activation improves the temperature stability of dielectric properties of sintered samples, with the best results obtained for samples activated for 80 minutes.

Nyquist diagrams of the results of impedance spectroscopy indicate that mechanical activation has a significant effect on the electrical properties of both the grain and the grain boundary. It is observed that mechanical activation first increases and then decreases the difference between R_z and R_{gz} , and the peaks in $X_C = f(\log \nu)$ shift to higher frequency and decrease in intensity with the increase in mechanical activation time. This is consistent with reduction in average grain size and formation of soft agglomerates, which was observed in microstructural analysis.

The influence of mechanical activation on formation, sintering and final morphology of different barium strontium titanate (BST) ceramics was investigated for three different ratios of Ba-to-Sr: 80:20%, 50:50%, and 20:80%. It was observed that mechano-chemical reaction occurs in all three BST samples, leading to formation of $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ phases during mechanical activation process. This reaction occurs most readily in the sample with 50% Ba and 50% Sr. The analysis of morphology of mechanically activated powders using XRD and SEM shows that agglomeration is a major limiting factor during mechanical activation, where samples activated for 20 and 120 minutes show significant degree of agglomeration in SEM and exhibit very little difference in average crystallite size calculated from XRD. This suggests that the activated powders undergo a relatively continuous process of formation and breaking of agglomerates, during which mechano-chemical reaction of formation of $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ phases occurs. Thermal analysis shows that a complex process attributed to formation of $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ phases starts around 800°C, where mechanical activation generally reduces its activation energy. However, there is relatively little difference in the values of activation energy of mechanically activated samples, indicating that the process of formation of $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ phases is complicated by agglomeration, where mechano-chemical reaction should be facilitated within the agglomerates, but hindered between the agglomerates, due to the increase in the length of diffusion paths required for mass transport. Dilatometric study of the sintering of BST samples shows that all samples exhibit a phase transformation around 1100°C, which can be attributed to the hexagonal-to-cubic phase transition, which persists in sintered ceramics on repeated heating. Sintering kinetics reveals that prolonged mechanical activation facilitates the sintering process and leads to lower values of activation energies in all BST samples activated for 120 minutes. Morphology of sintered samples can be correlated mainly to the state of the pre-sintered powder, where more compact powders with lower particle size produced more compact and less porous final sintered product.

Based on the results presented in the monograph *Dielectric Barium Strontium Titanate Ceramics*, synthesis conditions can be defined to obtain the structure of barium strontium titanate that can provide materials with targeted properties. Variations in Ba:Sr precursor ratio, mechanical activation time, and sintering temperature can produce a series of materials with different microstructures, resulting in different functional properties. This enables the production of materials with predetermined properties that can find wide application in the field of electronics.

Издавање ове монографије помогао је:

**ИНСТИТУТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
СРПСКЕ АКАДЕМИЈЕ НАУКА И УМЕТНОСТИ,
Београд**

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

666.651.046.44
666.651:546.43'42'824

КОСАНОВИЋ, Дарко А., 1982-

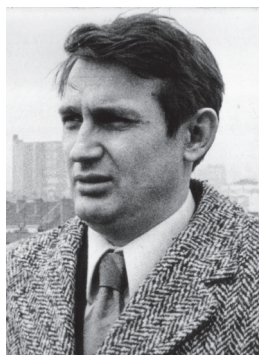
Диелектрична керамика баријум стронцијум титаната / Дарко Косановић. - Београд : Задужбина Андрејевић, 2021 (Београд : Instant system). - 155 стр. : илустр. ; 24 см. - (Библиотека Dissertatio / [Задужбина Андрејевић], ISSN 0354-7671 ; 390)

Тираж 300. - Списак скраћеница: стр. 134-135. - Библиографија: стр. 136-148. - Регистар. - Summary: Dielectric barium strontium titanate ceramics.

ISBN 978-86-525-0414-5

а) Електронска керамика -- Синтеровање б) Баријум-стронцијум-титанат -- Прах -- Коришћење

COBISS.SR-ID 53022729



*Задужбина Андрејевић
чува усйомену на своје осниваче
проф. др Душанку Андрејевић (1940–2020)
и
проф. др Косту Андрејевића (1932–2017).*

Др Дарко Косановић рођен је 1982. године у Београду. Дипломирао је 2009. на Факултету за физичку хемију у Београду и докторирао 2013. на Факултету техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу. Објавио је више од 50 научних радова презентованих на међународним конференцијама и публикованих у међународним научним часописима и коаутор је три монографије националног значаја. Области научног и стручног интересовања: керамички материјали, синтеровање, карактеризација материјала, кордијерит, фероелектрици и мултифероелектрици. Главни је истраживач на пројекту SANU-SAS-21-01 између САНУ и Словачке академије наука. Члан је организационог и научног одбора међународних конференција *Advanced Ceramics and Application* и *CNN Tech – International Conference of Experimental and Numerical Investigations and New Technologies*. Члан је Српског керамичког друштва, Америчког керамичког друштва, Српског друштва ЕТРАН и Друштва физикохемичара Србије. *Associate Editor* и *Technical Editor* је међународног часописа *Science of Sintering*, као и рецензент неколико међународних часописа. Запослен је у звању виши научни сарадник у Институту техничких наука САНУ.

...„Ово научно веома је актуелно, даје значајан допринос развоју науке и могућности коришћења у пракси су веома значајне.“ ...
 ...„Добијени резултати представљају значајан корак напред у добијању керамичких материјала са побољшаним електричним својствима. Предложена решења се ипоницијално могу релативно једноставно прилагодити за увођење у процес производње.“ ...
 ...„Ипоницијално смањење шемпратуре на којој се добијају ови материјали омогућило би уштеде у енергији и значајно смањило негативне последице процеса производње по животну околину, што овом раду даје један шири значај.“ ...

Проф. др Војислав В. Мишић

Др Обрад Алексић, научни савешник
 Др Владимир Благојевић, виши научни сарадник

Монографија *Диелектрична керамика баријум-стронцијум-титанија* настала је на основу докторске дисертације „Утицај параметара синтезе и структуре на електрична својства $Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO_3$ керамике“, одбрањене 17. 5. 2013. године на Техничком факултету у Чачку Универзитета у Крагујевцу пред комисијом у саставу: проф. др Алекса Маричић (ментор), проф. др Небојша Митровић, др Владимир Павловић, научни саветник, проф. др Слободан Ђукић и др Нина Обрадовић, виша научна сарадница, и других истраживања аутора.

