

UNIVERZITET U BEOGRADU  
Fakultet za fizičku hemiju

doktorska disertacija

Sinteza i karakterizacija  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  prahova i  
višeslojnih keramičkih materijala

mr Smilja Marković

Beograd 2008.

mentori:

Prof. dr Dragoljub Uskoković, naučni savetnik  
Institut tehničkih nauka SANU

Doc. dr Nikola Cvjetičanin  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

članovi komisije:

Prof. dr Slavko Mentus  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik  
INN „Vinča“, Beograd

dr Čedomir Jovalekić, naučni savetnik  
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

Ova teza je urađena u okviru grupe za istraživanje materijala, Instituta tehničkih nauka SANU, pod rukovodstvom Prof. dr Dragoljuba Uskokovića (Projekat 142006 „Sinteza funkcionalnih materijala sa kontrolisanom strukturom na molekularnom i nano nivou“). Profesoru Uskokoviću se zahvaljujem kako na ideji za ovu problematiku tako i na sugestijama i savetima koje je imao tokom eksperimentalnog rada i pisanja teze, a posebno mu se zahvaljujem na strpljenju koje je pokazao tokom višegodišnje saradnje sa mnom.

Docentu dr Nikoli Cvjetićaninu se zahvaljujem što je pristao da, zbog ove teze, uđe u novu oblast istraživanja, zahvaljujem mu se na pomoći koju mi je pružao proteklih godina tokom izvođenja dielektričnih i impedansnih merenja, na ideji o tretmanu keramika u mikrotalasnom polju, kao i na sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

Profesoru dr Slavku Mentusu zahvaljujem na interesovanju koje je pokazao za ovu problematiku, a posebno na vremenu koje mi je posvetio da bi korektno protumačili rezultate impedansnih merenja.

Naučnom savetniku dr Miodragu Mitriću zahvaljujem na sugestijama pri tumačenju rezultata XRD merenja, na tehničkim rešenjima pri izradi jednog broja eksperimenata, kao i na dugogodišnjoj prijateljskoj podršci.

Naučnom savetniku dr Čedomiru Jovalekiću zahvaljujem na feroelektričnim i impedansnim merenjima, a još više mu se zahvaljujem na znanju koje mi je nesebično preneo.

Ova teza verovatno ne bi bila ista da se tokom proteklih godina, u nekoliko navrata, nisam konsultovala sa dr Hans Theo Langhammer-om, iz Martin Luther Universität Halle Wittenberg, Germany, čije je iskustvo u radu sa BTS FGM ogromno.

Miroslavu Miljkoviću i dr Milošu Bokorovu se zahvaljujem na urađenim SEM i EDS analizama. Goranu Starčeviću hvala za mnogobrojne analize raspodele veličina čestica i BET analize. Dr Miroslavu Dramićaninu i mr Željki Andrić se zahvaljujem za urađenu ramansku spektroskopsku analizu. DSC merenja uradila je docent dr Vesna Rakić tokom svog studijskog boravka u Lionu, i na tome joj mnogo hvala. Posebno se zahvaljujem Prof. dr Đorđu Janačkoviću, mr Bojanu Jokiću i svim kolegama na katedri za NHT Tehnološko-Metalurškog fakulteta u Beogradu na pomoći pri sinterovanju uzoraka. Dipl. ing. Momčilu Dakiću i mr Aleksandru Devečerskom se zahvaljujem na pomoći prilikom pripreme uzoraka.

Sve ovo bi bilo mnogo teže bez pomoći kolega iz grupe i prijatelja, oni će se prepoznati: Cile, Ivanica, Magdalena, Ljixy, Ivana, Anči, Marija, Sasha, Goca i Buda, Džoni, Peki, Igor, Joca, Vladanko, Ljilja, Verica, Mara, i naravno Gospođa Dara.

## APSTRAKT

BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTS) prahovi (x od 0 do 0.15) sintetisani su reakcijom u čvrstom stanju. Određene su fizičke karakteristike sintetisanih BTS prahova i monomorfni sinterovanih komponenata: srednja veličina čestica, raspodela veličina čestica, srednja veličina aglomerata, i morfologija kalciniranih BTS prahova; kristalna simetrija, parametri jedinične ćelije, temperatura faznog prelaza, skupljanje tokom sinterovanja, gustina i mikrostruktura sinterovanih komponenata; kao i njihove električne karakteristike - dielektrična permitivnost, koeficijent termičkog širenja, remanentna polarizacija, koercitivno polje, otpornost zrna (materijala) i otpornost granice zrna.

Uočeno je da se sa promenom sadržaja kalaja u BTS uzorcima menjaju i njihove fizičke karakteristike. Povećanje sadržaja kalaja dovodi do smanjenja tetragonalnosti kristalne simetrije i do povećanja zapremine jedinične ćelije. Sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje se procenat skupljanja BTS materijala tokom sinterovanja, povećava se poroznost tj. smanjuje se gustina sinterovanih materijala. Takođe, sa povećanjem sadržaja kalaja u sinterovanim BTS komponentama snižava se temperatura faznog prelaza a raste intenzitet maksimuma dielektrične konstante; smanjuju se vrednosti remanentne polarizacije i koercitivnog polja, osim toga, smanjuje se otpornost granice zrna.

Nakon detaljnog ispitivanja karakteristika BTS monomorfni materijala, pripremljeni su višeslojni BTS materijali u kojima je variran broj slojeva (od 2 do 6), kao i kombinacija sadržaja Sn po slojevima. Nakon sinterovanja u svakom od BTS FGMA formiran je različit gradijent sadržaja kalaja. Ispitano je skupljanje tokom sinterovanja BTS FGMA, njihova mikrostruktura i sadržaj kalaja kroz presek, a određene su i njihove električne karakteristike.

BTS FGMI pokazuju veoma složeno ponašanje tokom sinterovanja, koje je uslovljeno difuzijom Sn<sup>4+</sup> kroz slojeve FGMA. Difuzija katjona zavisi od broja slojeva i njihove debljine, od početne koncentracije kalaja unutar svakog od slojeva, kao i od brzine zagrevanja tokom neizotermnog sinterovanja. U ispitivanim slučajevima BTS FGMA, iako je postojao gradijent sastava po visini uzoraka, pri čemu se svaki od slojeva skupljao različitom brzinom, nije došlo do pucanja ili raslojavanja kompakata tokom procesa sinterovanja. Mali stepen distorzije uočen je kod onih višeslojnih uzoraka kod kojih je promena u sadržaju kalaja stepenasta (a ne kontinualna).

BTS FGMI imaju proširen interval  $\epsilon_{\max}$ , tj. imaju relativno veliku vrednost dielektrične konstante u širokom intervalu temperatura. Ovaj efekat je mnogo jasnije izražen kod FGMA sa više slojeva, u kojima se sadržaj kalaja kroz presek postepeno menja. Pokazano je da se kod BTS FGMA vrednost dielektrične konstante i interval temperature faznog prelaza mogu modifikovati/kreirati kombinacijom različitih BTS prahova kao i variranjem broja slojeva. Ipak, treba naglasiti da sa povećanjem broja slojeva dolazi do smanjenja  $\epsilon_{\max}$ . To je posledica načina pripreme uzoraka (uniaksijalnog presovanja) i formiranja izolatorskih međuslojeva između BTS slojeva. Tanka izolatorska međupovršina (poroznost) između različitih BTS slojeva menja električne karakteristike FGMA. Što je više takvih međupovršina lošije su dielektrične karakteristike sinterovane monolitne keramike.

Uočeno je da jedno- i višeslojni BTS sinterovani materijali imaju bolje dielektrične karakteristike ako se nakon sinterovanja dodatno tretiraju u mikrotalasnom polju u toku 10 min.

Pokazano je da se delovanjem intenzivnog ultrazvuka, u trajanju od 3 h, srednja veličina čestica kalcinisanog praha barijum titanata (BT) smanjuje od 1.4  $\mu\text{m}$  do 64 nm. Osim toga, utvrđeno je da se sa smanjenjem srednje veličine čestica poboljšavaju karakteristike sinterovanih BT materijala, tj. povećava se procenat zgušnjavanja materijala tokom sinterovanja, povećava se maksimum dielektrične konstante, i raste otpornost granice zrna. Osim toga, jedno- i višeslojni BTS materijali pripremljeni od kalciniranih a zatim deaglomeriranih BTS prahova imaju veću dielektričnu konstantu nego materijali pripremljeni od kalciniranih (aglomeriranih) BTS prahova.



## ABSTRACT

BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTS) powders, with  $x$  ranging from 0 to 0.15, were synthesized by solid-state reaction technique. Physical characteristics of synthesized BTS powders and sintered BTS ceramics were examined: average particle size, particle size distribution, average agglomerate size, morphology of synthesized BTS powders; crystal symmetry, unit cell parameters, temperature of phase transition, densification during sintering, density and microstructure of sintered ceramics, also, dielectric permittivity, coefficient of thermal expansion, remanent polarization and coercitive field, grain (bulk) and grain boundary resistivity.

It was found that changing of tin content in BTS samples induced changes of their physical characteristics. The increase of tin content in BTS sintered materials led to decreasing of: tetragonality, percent of shrinkage during sintering and density of sintered materials, Curie temperature, remanent polarization, coercitive field, as well as decreasing of grain boundary resistivity. Also, there was increasing of: unit cell volume, porosity, and dielectric permittivity with increasing of tin content in sintered BTS materials.

After detailed examination of the sintered BTS materials characteristics, BTS FGMs were prepared with variety of layers number (from 2 to 6) and tin content within layers. After sintering, BTS FGMs with different tin concentration gradient were formed. Shrinkages during sintering of BTS FGMs were examined, as well as their microstructure, tin content in cross section, and electrical characteristics.

BTS FGMs show very complex behavior during sintering, which is influenced by Sn<sup>4+</sup> diffusion through FGM layers. The diffusion of cations depends on the number and thickness of the layers, starting tin content in each layer, and also, on the heating rate during non-isothermal sintering. Even though the content gradient existed in the examined BTS FGMs and each of the layers exhibited different percent of shrinkage, no cracks or delamination were noticed in the samples after the sintering. Small degree of distortion is noticed in multilayered samples with graded (not continual) changes of tin content.

Furthermore, it is noticed that multilayer BTS ceramics have a broadened peak of maximum permittivity  $\epsilon_{rmax}$ , i.e. have a relatively high dielectric constant in a wide temperature range. This effect is clearly expressed in FGMs with more layers, and with continual changes of tin content in cross section. It was found that dielectric properties and phase transition temperature interval of these materials can be modified by combination of different BTS powders as well as layers number. However, it can be emphasized that increasing of the number of the layers decreases  $\epsilon_{rmax}$ . This effect is a result of insulation layers (porosity) formed between different BTS layers due to FGMs preparation technique (uniaxially pressing). Thin insulation layer between different BTS layers changes electrical characteristics of FGM. Increasing of the insulation layers number makes worse dielectric characteristics of monolithic sintering ceramics.

It was noticed that BTS mono- and multilayered ceramics, sintered at 1370 °C, have better dielectric properties if they are additionally treated in microwave oven for 10 min.

A high-intensity ultrasound irradiation (ultrasonication) was used to de-agglomerate calcined barium titanate powder. After 3 hours of ultrasonication average particle size was de-agglomerated from 1.4  $\mu\text{m}$  to 64 nm. Besides, with decreasing of the powder's average particle size, characteristics of sintered BT ceramics were improved. Decreasing of average particle size induces higher densification during sintering, increasing of dielectric permittivity, as well as increasing of grain boundary resistance. Besides, mono- and multilayered materials prepared from calcined and de-agglomerated BTS powders possess higher dielectric permittivity than materials prepared from calcined powders.

# SADRŽAJ

Uvod . . . . .	1
1. Teorijski deo . . . . .	3
1.1 Funkcionalno gradijentni materijali (FGM) . . . . .	3
1.1.1 Istorijski pregled . . . . .	3
1.1.2 Princip FGM . . . . .	5
1.1.3 Procesiranje FGM . . . . .	7
1.1.3.1 Formiranje FGM iz <i>prahova</i> . . . . .	7
1.1.3.1.1 Depozicija slojeva uz <b>stepenastu</b> izmenu sastava . . . . .	8
(a) Presovanje slojeva . . . . .	8
(b) Kontinualna suva depozicija slojeva . . . . .	9
(c) Laminacija slojeva . . . . .	9
(d) Raspršivanje vlažnih prahova i metoda termičkog raspršivanja . . . . .	9
(e) Potapanje u suspenziju . . . . .	9
(f) Izlivanje traka i komada . . . . .	9
(g) Proces formiranja čvrstog materijala slobodnog oblika . . . . .	10
(h) Suvo mešanje . . . . .	10
1.1.3.1.2 Depozicija slojeva uz <b>kontinualno</b> menjanje sastava smeša . . . . .	11
(a) Formiranje gradijentnog materijala pomoću centrifugalne sile . . . . .	11
(b) Sedimentacija gravitacionom silom . . . . .	11
(c) Centrifugalna sedimentacija . . . . .	11
(d) Elektroforetska depozicija . . . . .	11
(e) Filtracija pod pritiskom/vakuom slip casting . . . . .	12
(f) Ink jet štampa . . . . .	12
(g) Sito štampa . . . . .	12
(h) Procesiranje FGM metodom hemijskog neparavanja ( <i>CVD</i> ) . . . . .	12
(i) Sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja . . . . .	13
1.1.3.2 Formiranje FGM iz <i>rastopa</i> . . . . .	14
(a) Centrifugalno livenje . . . . .	14
(b) Sedimentaciono livenje . . . . .	14
(c) Kontrolisano ispunjavanje kalupa . . . . .	14
(d) Usmerena solidifikacija . . . . .	15
(e) Proces infiltracije . . . . .	15
1.1.3.3 Formiranje <i>polimernih</i> FGM . . . . .	15
1.1.3.4 Različiti postupci sinterovanja FGM . . . . .	15

1.1.4 Mehaničke karakteristike FGM . . . . .	17
1.1.4.1 Zaostalo naprezanje u kontaktima između različitih materijala . . . . .	18
(a) Poreklo naprezanja usled neslaganja slojeva, distribucija naprezanja i mehanizmi defekata . . . . .	18
(b) Predviđanje i merenje naprezanja . . . . .	18
1.1.5 Matematičko modelovanje i dizajniranje procesa formiranja FGM . . . . .	19
1.1.6 Primena FGM . . . . .	21
(a) FGM kao međuslojevi . . . . .	21
(b) FGM piezoelektrične keramike . . . . .	21
(c) Funkcionalno gradijentni biomaterijali. . . . .	22
(d) FGM za konverziju energije . . . . .	23
(e) FGM kao termičke barijere . . . . .	23
1.2 Barijum titanatni materijali. . . . .	24
1.2.1 Titanati . . . . .	24
1.2.2 Otkriće barijum titanata . . . . .	24
1.2.3 Struktura barijum titanata . . . . .	25
1.2.4 Primena barijum titanata . . . . .	28
1.2.5 Metode sinteze barijum titanata . . . . .	29
1.2.5.1 Sinteza BT iz čvrstih prekursora . . . . .	31
(a) Reakcija u čvrstom stanju . . . . .	31
(b) Mehanohemijska sinteza . . . . .	32
(c) Dekompozicija složenih metalnih soli . . . . .	33
1.2.5.2 Sinteza iz mešanih (čvrsto/tečno) prekursora . . . . .	34
(a) Hidrotermalna sinteza barijum titanata . . . . .	34
(b) Sol-gel metoda . . . . .	35
1.2.5.3 Sinteza iz tečnih prekursora . . . . .	35
(a) Koprecipitacija . . . . .	35
(b) Hidrotermalna i solvotermalna metoda iz pravih rastvora. . . . .	36
(c) Sprej piroliza . . . . .	36
(c) Krio-sušenje (freeze-drying). . . . .	36
1.2.5.4 Sinteza mikrotalasnim zagrevanjem . . . . .	36
1.2.5.5 Upotreba površinski aktivnih supstanci pri sintezi BT prahova . . . . .	37
1.2.6 Barijum titanatni tanki filmovi. . . . .	38
1.3 Barijum titanat sa dodacima . . . . .	39
1.3.1 Sinterovanje . . . . .	39
1.3.2 Aditivi koji menjaju električne osobine BT . . . . .	40
1.3.2 Barijum perovskitni materijali tipa $BaMO_3$ ( $M=Ti, Zr, Hf$ ili $Sn$ ). . . . .	44

1.4 Barijum-titanat-stanatni (BTS) materijali . . . . .	45
1.4.1 Primena BTS materijala . . . . .	47
1.4.2 Funkcionalno gradijentni BTS materijali . . . . .	48
 Stanje u oblasti i cilj rada. . . . .	 49
 2. Eksperimentalni rad i metode karakterizacije. . . . .	 51
2.1 Sinteza i karakterizacija BTS prahova. . . . .	51
2.1.1 Sinteza BTS prahova . . . . .	51
2.1.2 Karakterizacija BTS prahova . . . . .	52
2.1.2.1 Određivanje srednje veličine i raspodele veličina čestica. . . . .	52
2.1.2.2 Proučavanje morfologije polaznih BTS prahova . . . . .	53
2.2 Priprema i karakterizacija BTS sinterovanih keramika. . . . .	53
2.2.1 Priprema sinterovanih BTS materijala . . . . .	53
2.2.1 Karakterizacija sinterovanih BTS materijala . . . . .	54
2.2.2.1 Rendgenska difrakcija praha (XRD) . . . . .	54
2.2.2.2 Ramanska spektroskopija . . . . .	56
2.2.2.3 Infracrvena spektroskopija . . . . .	57
2.2.2.4 Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC). . . . .	58
2.2.2.5 Proučavanje procesa sinterovanja visokotemperaturskim mikroskopom . . . . .	59
2.2.2.6 Dielektrična merenja . . . . .	62
2.2.2.7 Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) . . . . .	63
2.2.2.8 Određivanje feroelektričnih karakteristika metodom histerezisne petlje. . . . .	66
2.2.2.9 Određivanje mikrostrukture BTS i BTS FGM sinterovanih materijala . . . . .	67
2.3 Dodatni tretmani u cilju poboljšanja dielektričnih karakteristika . . . . .	69
2.3.1 Dodatni tretman u mikrotalasnom polju . . . . .	69
2.3.2 Ultrazvučna deaglomeracija . . . . .	70
 3. Rezultati i diskusija . . . . .	 73
3.1 Karakterizacija BaTi <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (BTS) keramika . . . . .	73
3.1.1 Raspodela čestica u polaznim BTS prahovima . . . . .	73
3.1.2 Morfologija BTS prahova (SEM) . . . . .	75
3.1.3 Rendgenska difrakciona analiza BTS prahova . . . . .	81
3.1.4 Ramanska spektroskopska analiza BTS prahova . . . . .	86
3.1.5 Infracrvena spektroskopska analiza BTS prahova . . . . .	89
3.1.6 DSC analiza BTS prahova. . . . .	90

3.1.7 Skupljanje tokom sinterovanja . . . . .	90
3.1.8 Specifična površina sinterovanih BTS keramika . . . . .	102
3.1.9 Mikrostruktura sinterovanih keramika (SEM) . . . . .	103
3.1.10 Dielektrične karakteristike sinterovanih BTS keramika . . . . .	107
3.1.11 Feroelektrične karakteristike (histerezis) sinterovanih BTS keramika . . . . .	111
3.1.12 Impedansna spektroskopija . . . . .	113
3.2 Karakterizacija BTS višeslojnih keramičkih materijala . . . . .	117
3.2.1 Skupljanje tokom sinterovanja . . . . .	117
3.2.2 Mikrostruktura i hemijski sastav višeslojnih BTS keramika (SEM i EDS) . . . . .	132
3.2.3 Dielektrične karakteristike . . . . .	139
3.2.4 Feroelektrična merenja (histerezis) . . . . .	142
3.2.5 Impedansna spektroskopija . . . . .	142
3.3 Metode za poboljšanje osobina BTS keramika . . . . .	145
3.3.1 Dodatno sinterovanje BTS keramika u mikrotalasnom polju . . . . .	145
3.3.2 Ultrazvučna deaglomeracija BT praha . . . . .	149
(a) Prosečna veličina čestica i njihova raspodela . . . . .	149
(b) Rendgenska difrakciona analiza BT prahova . . . . .	151
(c) Morfologija barijum titanatnih prahova. . . . .	152
(d) Skupljanje tokom sinterovanja . . . . .	154
(e) Mikrostruktura BT keramika . . . . .	156
(f) Dielektrične karakteristike . . . . .	158
(g) Impedansna spektroskopija . . . . .	160
3.3.3 Dielektrične karakteristike sinterovanih BTS uzoraka pripremljenih od ultrazvučno deaglomerisanih BTS prahova . . . . .	163
 Zaključak . . . . .	 165
 Literatura . . . . .	 169
 Prilog . . . . .	 187

## UVOD

Višeslojni materijali u kojima postoji kontinualna ili diskontinualna promena sastava i/ili mikrostrukture (gustina/poroznost) kroz definisano geometrijsko rastojanje nazivaju se funkcionalno gradijentni materijali (FGM). Gradijenti mogu biti kontinualni na mikroskopskom nivou, ili mogu sadržati gradijentne laminate metala, keramika ili polimera. Za procesiranje FGMA koriste se različite tehnike, kojima je moguće kontrolisati kako sastav tako i strukturu.

Ono što je bitno kod FGMA jeste činjenica da se gradijent može dizajnirati na mikrostrukturnom nivou i da se na taj način mogu kreirati materijali koji poseduju karakteristike neophodne za određenu primenu. Osim toga, stalni napredak u procesiranju omogućio je da se koncept gradijentnih materijala proširi na nove sisteme i inženjerske probleme. Izazov je postići adekvatno procesiranje, strukturu/dizajn i osobine neophodne za željenu primenu FGMA.

Već više od 10 godina barijum titanat-stanatni ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , BTS) funkcionalno gradijentni materijali sa uniaksijalnim gradijentom piezoelektričnih i/ili dielektričnih karakteristika koriste se u industriji poluprovodnika za proizvodnju različitih elektronskih komponenta kao što su: kondenzatori, termistori i kompjuterske memorije. Posebno se naglašava primena BTS FGM za proizvodnju savitljivih pretvarača (prekidača). U ovim komponentama je izuzetno smanjeno unutrašnje mehaničko naprezanje u odnosu na tradicionalne višeslojne pretvarače u kojima su slojevi spajani lepkom i zbog toga imali ograničenu upotrebu. U tom smislu naučnici su se do sada bavili problematikom savijanja i mehaničkog naprezanja u BTS FGM, u kojima su menjali broj slojeva (2-4) kao i kombinaciju sadržaja kalaja po slojevima (od 0 do 15 mol% Sn).

U ovoj tezi akcenat je na proučavanju električnih karakteristika BTS FGM u funkciji broja slojeva i kombinacije sadržaja kalaja, kao i na utvrđivanju uticaja mikrostrukture na ove karakteristike.

Da bi se u potpunosti razumeo uticaj mikrostrukture i kombinacije slojeva na električne karakteristike FGM, bilo je neophodno kao prvo proučiti karakteristike polaznih BTS prahova koji su sintetisani reakcijom u čvrstom stanju. Ispitane su fizičke karakteristike polaznih prahova: morfologija, srednja veličina čestica i raspodela veličina, kristalna struktura, kao i sinterabilnost BTS prahova. Od prahova su prvo procesirane monomorfne BTS keramike. Ispitane su njihove karakteristike, korelirane su mikrostruktura i električne karakteristike.

Nakon detaljnog ispitivanja polaznih BTS prahova i sinterovanih monomorfnih keramika procesirane su višeslojne BTS keramike. Formirane su keramike sa dva do šest slojeva, u kojima je menjan sadržaj kalaja. Izvršena je detaljna analiza mikrostrukture i hemijskog sastava po preseku tj. kroz gradijent. Na osnovu merenja kapacitivnosti i otpornosti određene su dielektrične konstante ovih materijala kao i otpornost granice zrna. Utvrđeno je da se kombinovanjem broja slojeva i promenom sadržaja kalaja po svakom od slojeva mogu kreirati FGM koji će imati maksimum dielektrične konstante u željenom temperaturnom intervalu (zavisi od sadržaja kalaja), takođe moguće je menjati i širinu intervala u kome dolazi do faznog prelaza tj. širinu maksimuma dielektrične konstante (zavisi od stupnjevitosti gradijenta). Sa povećanjem otpornosti granice zrna smanjuje se tzv. struja curenja tokom upotrebe FGM komponenta u strujnim kolima.



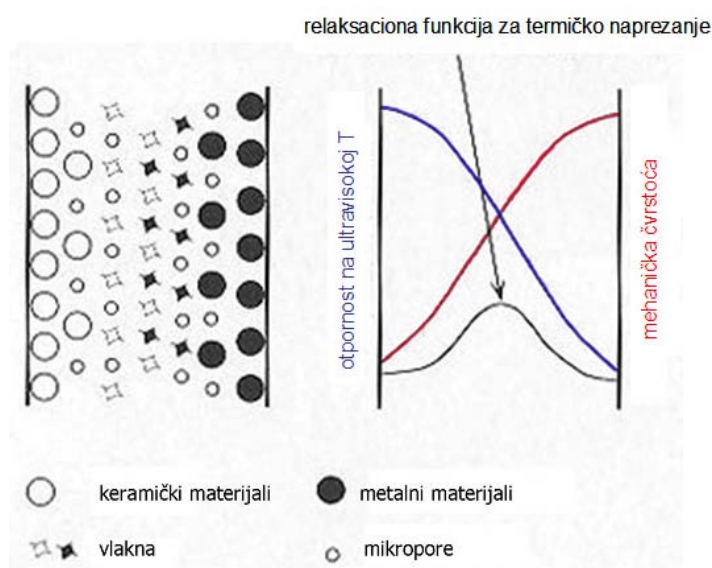
# 1. TEORIJSKI DEO

## 1.1 Funkcionalno gradijentni materijali

### 1.1.1 Istorijski pregled

Izraz „funkcionalno gradijentni materijali” (Functionally Gradient Materials, FGM), prvi put je upotrebljen u Japanu 80-ih godina prošlog veka, da označi materijale sa kontinualnom promenom u sastavu, proizvedene za termičku izolaciju na kosmičkim brodovima [1]

U okviru nacionalnog programa japanske Vlade 1987. god. formiran je projekat razvoja strukturnog materijala koji će moći da se koristi kao termički štit za kosmičke brodove. Uslovi kao što su temperatura na površini kosmičkog broda od oko 1850 °C i temperaturna razlika od oko 1600 °C, u oksidacionoj atmosferi, zahtevali su materijale koji su termostabilni i otporni na oksidaciju – na spoljašnjoj, visokotemperaturskoj strani i koji poseduju mehaničku čvrstoću na unutrašnjoj, niskotemperaturskoj strani [1,2]. U tom trenutku nije postojao industrijski materijal koji je mogao da izdrži navedene ekstremne uslove i izuzetno termo-mehaničko opterećenje. U tu svrhu proizvedena je termička barijera čija je spoljašnja površina, koja je u kontaktu sa visokotemperaturskim gasovima, izgrađena od termootpornih keramičkih materijala koji mogu da obezbede adekvatnu termičku stabilnost, dok je sa niskotemperaturske strane ova barijera bila izgrađena od tvrdog metala, čime je postignuta neophodna velika termička provodljivost i mehanička čvrstoća. Termička barijera kreirana je tako što je sastav gradijentno variran od keramike do metala, na taj način, obezbeđivanjem optimalne distribucije sastava, mikrostrukture i/ili poroznosti između nisko- i visokotemperaturske površine obezbeđena je i efikasna relaksacija termičkog naprezanja. Kao prvi FGM navodi se termička barijera SiC/C, koja je proizvedena metodom hemijskog naparavanja, CVD [1,2].



Slika 1.1 Koncept funkcionalno gradijentnih materijala [2].

Rezultat kontinualne promene sastava u monolitnoj komponenti bilo je formiranje gradijenta osobina, na taj način nastali su funkcionalno gradijentni materijali. Na slici 1.1 prikazan je koncept funkcionalno gradijentnih materijala, s osvrtom na relaksaciju termičkog naprezanja.

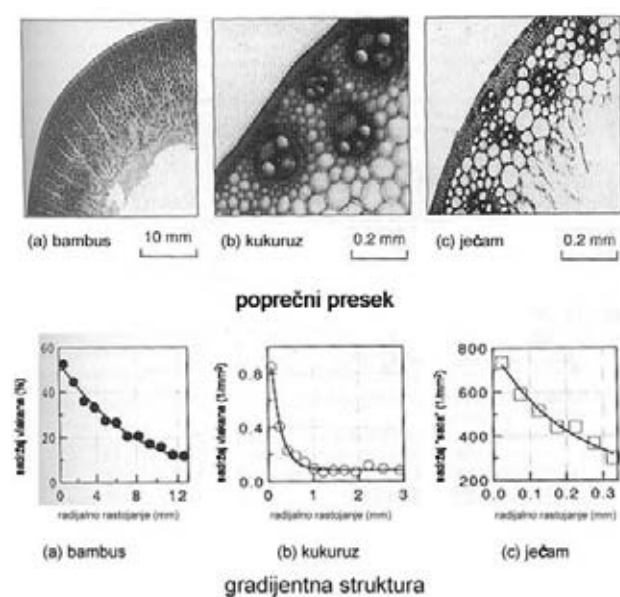
Vrtoglavi razvoj FGM započeo je nakon "First International Symposium on Functionally Gradient Materials", koji je održan 1990. god. u Sendai-u, Japan. Razvoj ovih materijala podrazumeva dizajniranje, proizvodnju i karakterizaciju,



a posebni ciljevi su fokusirani na razvoj tehnika za ostvarivanje gradijenata u sastavu i strukturi, kao i na postizanje efektivne relaksacije termičkog napreznja. Stalni razvoj FGM izazvan je potrebom za poboljšanjem materijala koji će moći da zadovolje zahtevne karakteristike novonastalih tehnologija. Nove tehnologije često zahtevaju komponente sa višestrukim funkcijama ili komponente koje pokazuju karakteristike koje ne poseduje ni jedan od trenutno dostupnih materijala. U takvim slučajevima, veoma često se moraju kombinovati različiti materijali, pri čemu svaki mora da zadrži svoje prednosti. Tu su svoje mesto našli FGM. Prema tome, koncept FGM ima za cilj da poboljša konvencionalne materijale kao i da kreira nove. Postoji veliki broj potencijalnih primena ovih materijala koji postaju sve značajniji kako i sam koncept FGM dobija na značaju. Ono što je tokom godina očigledno jeste da se interesovanje za oblast funkcionalno gradijentnih materijala nastavlja i raste sa povećanjem saznanja o njihovim mogućnostima.

Danas se FGM, osim za proizvodnju termičkih obloga na kosmičkim brodovima, koriste i u elektronskoj industriji za proizvodnju elektronskih materijala i komponenti (piezoelektrične keramike, termoelektrični poluprovodnici...), za sintezu biomaterijala, za konverziju energije (gradijentna tehnologija može značajno da poboljša efikasnost materijala za konverziju fotoelektrične, termoelektrične, termojonske i nuklearne energije), za čvrste oksidne gorive ćelije, električno-izolatorske spojeve, za odvod toplote kod fuzionih reaktora, za proizvodnju keramičkih motora, za proizvodnju optičkih tankih filmova, zaštitnih obloga protiv habanja i korozije, međuslojeva za spajanje različitih materijala, i mnogih drugih materijala.

Naravno, gradijentni materijali se nisu pojavili tek u XX veku. Kroz čitavu istoriju ljudi su koristili materijale koji su posedovali mikrostrukturni gradijent (kako materijale koje su pronalazili u prirodi tako i one koje su sami proizvodili), a njihovo prisustvo je potvrđeno u najranijim tragovima umetnosti kao i među prvim inženjerskim konstrukcijama. Postoje primerci davno razvijenih gradijentnih materijala koji su i danas u upotrebi, kao što je npr. površinski otvrdnut (cementni) čelik koji ima značajnu tehnološku



primenu za termičku izolaciju kod gasnih turbina. Ono što je novo i bitno kod FGM jeste činjenica da se gradijent može dizajnirati na mikrostrukturnom nivou i da se na taj način mogu kreirati materijali koji ispunjavaju karakteristike neophodne za određenu primenu. Osim toga, stalni napredak u procesiranju omogućio je da se koncept gradijentnih materijala proširi na nove sisteme i inženjerske probleme.

Treba reći da funkcionalno gradijentne strukture postoje i u prirodnim materijalima. Bambus, kukuruz, ječam, i još neke biljke, imaju izvrsne karakteristike koje se baziraju na strukturi

Slika 1.2 Poprečni presek i gradijentna struktura: (a) bambusa, (b) kukuruza i (c) ječma [3].

funkcionalno gradijentnih materijala. Na **slici 1.2** prikazan je poprečni presek i makroskopska gradijentna struktura bambusa, kukuruza i ječma. Na uvećanim fotografijama (b i c) mogu se uočiti tzv. *snopovi* (nalik na zrna) koji imaju ulogu vlakana u ovim biljkama. Može se reći da su ove biljke izgrađene od kompozitnih materijala ojačanih *snopovima* vlakana, pri čemu su vlakna za oko 10 puta jača od matrice. Osim toga, distribucija vlakana je gušća u spoljašnjem regionu i smanjuje se ka unutrašnjem regionu, pa se može reći da distribucija vlakana formira gradijentnu strukturu. Ovakva gradijentna struktura uslovljava istovremenu fleksibilnost i čvrstoću ovih biljaka [3].

### 1.1.2 Princip FGM

Izraz *gradijentan materijal* odnosi se na čvrst uzorak dobro definisanog geometrijskog oblika, u kome karakteristike sastava ( $P_c$ ) i mikrostrukturni parametri ( $P_\mu$ ) sistematično variraju kroz poprečni presek, u jednoj ili više dimenzija. Funkcionalno gradijentni materijali se definišu kao materijali sa profilnim parametrom  $P(x)$  koji se mora precizno dizajnirati i kreirati u cilju optimizacije funkcionalne vrednosti te komponente [4].

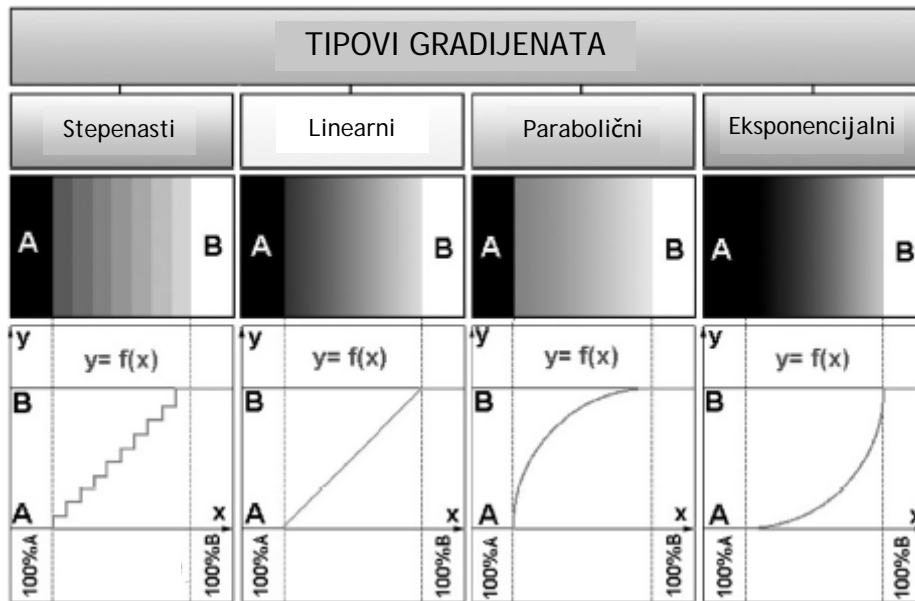
Postoje dva tipa parametara sastava,  $P_c$  predstavlja ili hemijski sastav unutar čvrstog rastvora ili zapreminsku frakciju  $c_{vi}$  komponente  $i$  od dve ili više faza, pri čemu su te faze najčešće međusobno nerastvorne.

Mikrostrukturni parametri  $P_\mu$  u polikristalnim materijalima su veličina i oblik zrna ili čestica, orijentacija zrna i mikronaprezanje. U polimernim materijalima bitan dodatni parametar je i kristaliničnost.

Osobine FGM podrazumevaju: *mehaničke* osobine (modul elastičnosti, žilavost, plastičnost, čvrstoću, otpornost na trenje i habanje, tvrdoću), *hemijske* osobine (otpornost na koroziju, biokompatibilnost) i *elektromagnetne* osobine (uključujući i optičke osobine). Opšti simbol koji se koristi za predstavljanje navedenih osobina je  $Y_i$ . Treba naglasiti da postoji razlika između prosečne vrednosti  $Y_{sr}$  koja opisuje ponašanje čitave komponente i lokalne vrednosti  $Y(x)$ .

U FGM osobine se gradijentno menjaju sa položajem, a gradijent osobina može biti stepenast (skokovit) ili kontinualan (linearan, paraboličan ili ekspancijalan) [5,6]. Na **slici 1.3** prikazani su osnovni tipovi gradijenata. Gradijent neke od osobina u funkcionalno gradijentnom materijalu prouzrokovan je poziciono-zavisnim hemijskim sastavom, mikrostrukturom ili atomskim uređenjem. U slučaju poziciono-zavisnog hemijskog sastava gradijent može biti definisan tzv. prelaznom funkcijom  $c_i(x, y, z)$  koja opisuje koncentraciju komponente  $c_i$  kao funkciju položaja. Dok su tradicionalni kompozitni materijali homogene smeše u kojima je određena osobina kombinacija osobina svake od komponenata, funkcionalno gradijentni materijal je dvokomponentni kompozit sa gradijentnim osobinama, a osobine svake od komponenata su u potpunosti zastupljene. Još 1972. godine, u teorijskim radovima Bever-a i saradnika [7,8], pisano je o značaju funkcionalnih kompozita sa gradijentnom strukturom. Ipak, u to vreme ovi radovi su imali ograničen značaj, prvenstveno zbog nedostatka pogodnih metoda za proizvodnju FGM. Trebalo je 15 godina sistematskog istraživanja da bi se razvio proizvodni proces za

funkcionalno gradijentne materijale (nacionalni istraživački program za FGM u Japanu). Od tada, veliki deo FGM istraživanja posvećen je usavršavanju ovih materijala i razvoju metoda za njihovo procesiranje.



Slika 1.3 Grafički prikaz osnovnih tipova gradijenata [6].

Proces proizvodnje FGM može da se podeli na dva dela, formiranje prostorno nehomogene strukture (*gradiranje*) i transformaciju te strukture u kompaktni materijal (*konsolidacija*). Proces gradiranja se sastoji od procesa homogenizacije i segregacije. U procesu homogenizacije, oštra granica (međupovršina) između dva segmenta se transportom materijala prevodi u gradijent. Tokom procesa segregacije dolazi do makroskopske homogenizacije materijala - koji je preveden u gradijentni materijal transportom materije izazvanim nekim spoljašnjim poljem (na primer gravitacionim ili električnim poljem). Procesi homogenizacije i segregacije proizvode kontinualne gradijente. Procesi konsolidacije se zasnivaju na postepenom izgrađivanju gradijentne strukture iz prekursorskih materijala ili prahova. U procese konsolidacije spadaju sušenje (ako se za formiranje FGM koriste paste) i sinterovanje. Procesi konsolidacije moraju da budu prilagođeni pojedinačnom FGM; oni moraju da budu pažljivo odabrani tako da se gradijent osobine ne uništi ili promeni na nekontrolisani način. Svakako, treba obratiti pažnju i na neujednačeno skupljanje FGM tokom sinterovanja. Na ponašanje tokom sinterovanja utiču veličina i oblik čestica, poroznost, kao i sastav praha. Ovi problemi moraju da se rešavaju posebno za svaku kombinaciju materijala i tip gradijenta, uzimajući u obzir različitu kinetiku sinterovanja.

Početkom 90-ih godina prošlog veka razvijene su mnoge metode za formiranje FGM, ipak još uvek postoje ograničenja u odnosu na upotrebu različitih kombinacija materijala, geometriju uzoraka, kao i cenu. Dalji ciljevi u oblasti funkcionalno gradijentnih materijala jesu unapređivanje postojećih i razvoj novih tehnika za proizvodnju FGM. Posebno se ističe značaj modelovanja proizvodnih procesa. Simulacija procesa omogućuje predviđanje pogodnih eksperimentalnih parametara za proizvodnju FGM bez makrodefekata.

Na osnovu dimenzija, funkcionalno gradijentni materijali se dele na: FGM filmove, FGM međupovršine i masivne (*bulk*) FGM. **FGM filmovi** su tanke gradijentne prevlake (debljine od  $10^{-6}$  do  $10^{-4}$  m) koje se koriste za povezivanje filmova i supstrata između kojih postoji termomehaničko neslaganje. **FGM-međupovršine** ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$  m) su filmovi koji se koriste za spajanje dva različita materijala. Od 1990. god. do danas razvijene su različite tehnike za proizvodnju FGM filmova i međupovršina. **Masivni FGM** imaju veliki poprečni presek ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  m) i veliku zapreminu. Njihova potencijalna primena je izuzetno značajna, npr. za električne ili termičke barijere, ili gradijentne čvrste oksidne gorivne ćelije. Metode za proizvodnju masivnih FGM se stalno usavršavaju [9].

### **1.1.3 Procesiranje\* FGM**

Kao što je već rečeno, u funkcionalno gradijentnim materijalima može da postoji kontinualna ili diskontinualna promena sastava i/ili mikrostrukture (gustina/poroznost) kroz definisano geometrijsko rastojanje. Gradijenti mogu biti kontinualni na mikroskopskom nivou, ili mogu sadržati gradijentne laminare metala, keramika ili polimera.

Funkcionalno gradijentni materijali mogu da se formiraju iz prahova, rastopa, kao i iz polimera. Razvijen je veliki broj različitih metoda za proizvodnju FGM koje omogućuju kako kontrolu sastava tako i kontrolu strukture.

Metode koje se najčešće koriste za proizvodnju FGM su: procesiranje prahova, termičko raspršivanje, difuzioni postupak, sedimentacija, sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja, reaktivna infiltracija i druge. Fizičko (*PVD*) i hemijsko naparavanje (*CVD*) su tehnike koje se obično koriste za procesiranje FGM filmova sa gradijentom sastava na nanometarskom nivou. U nastavku teksta opisane su navedene metode.

#### **1.1.3.1 Formiranje FGM iz prahova**

Najčešće primenjivan postupak za proizvodnju FGM je tzv. procesiranje prahova. Ovaj tehnološki postupak za procesiranje materijala i mašinskih komponenata podrazumeva proizvodnju prahova, formiranje komponenata i sinterovanje (odnosno druge metode konsolidacije). Ova metoda može da se primeni na veliki broj prahova, kako metalnih, tako i legura, jedinjenja i keramika, sa veličinama čestica u rangu od nekoliko nanometara do nekoliko stotina mikrometara.

Procesiranjem prahova mogu da se formiraju sledeći tipovi gradijenata u materijalu:

(i) *Gradijent poroznosti i gradijent veličine pora*: gradijent poroznosti može da se postigne depozicijom prahova sa česticama različitih oblika ili variranjem parametara depozicije. Gradijent veličine pora se postiže variranjem veličine čestica.

---

\* Izraz *procesiranje* podrazumeva sve postupke koji se koriste da bi se proizveo gradijentni materijal.

(ii) *Gradijent hemijskog sastava u jednofaznom materijalu:* postiže se depozicijom prahova sa kontinualnom promenom hemijskog sastava, gde tokom sinterovanja dolazi do formiranja jednofaznog materijala sa blagom promenom u distribuciji elemenata.

(iii) *Gradijent zapreminskog sadržaja faze i gradijent veličine zrna u dvo- ili višefaznim materijalima:* u većini procesa gde se sinterovanje vrši u prisustvu tečne faze rezultujuća mikrostruktura se sastoji od dve ili više faza sa gradijentom u zapreminskom sadržaju ili u veličini zrna. Takođe, tokom sinterovanja u prisustvu tečne faze može da se pojavi i gradijent mikrostrukture.

Formiranje FGM procesiranjem prahova omogućuje preciznu kontrolu sastava i mikrostrukture. Najpogodniji sistemi za procesiranje ovom metodom su oksid/metal sistemi s obzirom da se ovoj kombinaciji materijala lako mogu kreirati karakteristike. Ipak, postoji mnogo problema koji se javljaju tokom istraživanja i koje treba prevazići [10].

Proizvodnja FGM metodom procesiranja prahova, osim izbora materijala, uključuje nekoliko koraka: određivanje optimalnog sastava za efikasnu relaksaciju termičkog napreznja; stepenasto ili kontinualno slaganje prahova sa različitim odnosom komponenata prema prethodno utvrđenom profilu sastava (sa željenim oblikom i veličinom uzorka); kompaktiranje naslaganih prahova i njihovo sinterovanje sa ili bez pritiska (koje se razlikuje od kompaktiranja i sinterovanja pojedinačnog sloja). Kompakti prahova sa različitim odnosima metal/keramika najčešće pokazuju različite osobine tokom sinterovanja, što može da dovede do različitih defekata u FGM (kao što su savijanje, listanje i formiranje pukotina). Ponašanje tokom sinterovanja karakteriše se sa tri parametra na krivoj skupljanja: (1) temperatura početka sinterovanja, (2) nagib krive sinterovanja u odnosu na temperaturu i (3) finalno skupljanje. Za sam proces sinterovanja veoma su bitne karakteristike čestica polaznih prahova. Minimalne dimenzije slojeva i kontrola tih dimenzija, zavise od veličine čestica u polaznim prahovima, kao i od metode za slaganje slojeva. Metoda slaganja sloj-po-sloj omogućuje kontrolu profila sastava do 0.2 mm dok se npr. sa metodom sprej depozicije može postići kontrola do 0.01 mm. Nepovoljni efekti koji se javljaju tokom procesa sinterovanja mogu da se izbegnu ako se sinterovanje vrši pod pritiskom (toplo ili toplo-izostatsko presovanje).

#### 1.1.3.1.1 Depozicija slojeva uz stepenastu izmenu sastava

(a) *Presovanje slojeva* (slaganje prahova u kalupu). Ovo je jednostavna i veoma često korišćena metoda kojom se gradijent formira depozicijom slojeva prahova čiji je sastav različit. Nedostaci ovog postupka su: diskretne promene, ograničen broj slojeva (do 10 u laboratorijskim uslovima, i ne više od 2-3 u industrijskim uslovima), ograničena debljina pojedinih slojeva (obično ne manje od 1 mm), ograničena veličina ispresaka ( $<100 \text{ cm}^2$ ), diskontinualna proizvodnja i mala produktivnost. Ipak, ova metoda omogućava uspešna laboratorijska istraživanja FGM sistema [5,11,12].

(b) *Kontinualna suva depozicija slojeva.* Kontinualni proces tokom koga se depozicija prahova različitog sastava vrši na beskonačnoj traci. Rezultat sekvencijalne depozicije prahova je postojanje stepenastog gradijenta. Razvijen je specijalni sinhronizovani distributor koji omogućava kontinualnu promenu sastava [5].

(c) *Laminacija slojeva.* Tanki slojevi različitog sastava prahova mogu da se proizvedu različitim metodama, npr. *valjanjem prahova* ili *livenjem traka*, sjedinjavanjem takvih pojedinačnih slojeva formira se materijal u kome postoji stepenasti gradijent. Valjanjem prahova moguće je razviti slojeve debljine u rangu od 1 mm. Metodom livenja traka, upotrebom finih čestica, moguće je formirati slojeve debljine do nekoliko desetina  $\mu\text{m}$ . Formiranje FGM metodom livenja traka ima veliki potencijal za industrijsku primenu, u ovom slučaju broj slojeva ograničen je cenom proizvodnje. Laserskim sečenjem pripremljenih FGM mogu da se formiraju različiti složeni oblici. Za metodu valjanja prahova pogodni su samo oni prahovi čijim se valjanjem formiraju čvrsti slojevi, dok metoda livenja traka zahteva upotrebu veziva koja se moraju ukloniti pre sinterovanja. Tokom finalne konsolidacije pripremljenih slojeva često se koristi metoda toplog presovanja, istovremeno može da se odvija i *SHS* reakcija [5].

(d) *Raspršivanje vlažnih prahova i metoda termičkog raspršivanja.* Prahovi u tankom sloju mogu da se nanese na supstrat metodom raspršivanja pogodne suspenzije [13-15]. Minimalna debljina slojeva je kontrolisana veličinom kapi koje se raspršuju.

Termičko raspršivanje podrazumeva da se željeni materijal (u obliku praha, štapa ili žice) uvodi u struju gasa koja je pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi. Čestice se pri prolasku kroz komoru tope, ubrzavaju se prema supstratu o koji udaraju, pri čemu se izravnavaju, podležu brzom hlađenju (kaljenju) i formiraju sloj. Pažljivim podešavanjem parametara raspršivanja moguće je kontrolisati sastav finalnog proizvoda i njegovu mikrostrukturu, samim tim i njegove karakteristike. Moguće je formiranje tankih slojeva (10-20  $\mu\text{m}$ ), minimalizacija debljine slojeva omogućava formiranje kontinualnog gradijenta tj. u finalnom proizvodu nije moguće razlikovati pojedinačni sloj.

Pri termičkom raspršivanju izvori toplote u koje se materijal unosi mogu da budu luk, plamen i plazma. Ako se kao izvor toplote koristi luk, materijal mora da bude u obliku elektroprovodne žice, dok se u plamen unose ili prah ili žica. Za raspršivanje pomoću plazme koristi se prah. Zbog velike operativne temperature i sposobnosti da se postigne velika brzina čestica, plazma se koristi za procesiranje vatrostalnih materijala velike gustine i izvrsnih karakteristika. Plazma raspršivanje se koristi i za dobijanje gradijentnih prevlaka [14,15]. Termičko raspršivanje se tradicionalno koristi za proizvodnju različitih zaštitnih obloga koje mogu biti keramičke, metalne i polimerne, na različitim supstratima [16]. Problem koji može da se pojavi kod FGMa procesiranih ovom metodom jeste loš kontakt između gradijentne prevlake i supstrata, zbog čega je veoma bitan odabir supstrata. Jedini nedostatak ove metode je velika cena.

(e) *Potapanje u suspenziju.* Ako se porozni materijal sekvencijalno unosi u suspenziju sa prahovima različitih karakteristika, tečnost se zahvaljujući kapilarnim silama uvlači u pore ostavljajući na površini slojeve sa stepenastim gradijentom [5]. Ova metoda ima veliki potencijal za serijsku proizvodnju, uz ograničavajući broj slojeva.

(f) *Livenje traka i komada.* Ove metode imaju veliki potencijal za serijsku proizvodnju materijala sa ograničenim brojem slojeva, one se stalno usavršavaju i modifikuju u zavisnosti od materijala koji se koriste za procesiranje FGMa [17]. Metodom livenja traka moguće je sukcesivno razviti više traka koje se nakon sinterovanja prevode u

monolitnu keramiku. Tokom laminacije bitno je kontrolisati tri parametra: temperaturu, pritisak i vreme sušenja. Temperatura koja će se primeniti zavisi od vrste i količine plastifikatora i veziva u pasti (suspenziji). Vreme sušenja mora da bude dovoljno da se osuši čitav sloj, tokom sušenja moguće je primeniti dodatni pritisak da bi se obezbedio kontakt između slojeva ali se mora voditi računa da ne dođe do savijanja laminata [18]. Metodom livenja traka u gradijentnom magnetnom polju formirani su feromagnetni-nemagnetni FGMi. U ovom slučaju gradijent sastava se postiže na osnovu razlike u magnetnoj susceptibilnosti između feromagnetnih i nemagnetnih čestica [19,20]. Metodom livenja traka uspešno se pripremaju i funkcionalno gradijentne piezoelektrične keramike [21,22]. Prednost funkcionalno gradijentnih u odnosu na tradicionalne bimorfne piezoelektrične keramike je što nema raslojavanja, izbegnuto je formiranje naprezanja, na taj način je značajno produžen vek trajanja ovih komponenata.

Metode livenja traka i komada koriste se u elektronskoj industriji za sintezu FGM koji imaju raznovrsnu primenu u velikom broju komponenata, kao što su npr. kondenzatori, piezoelektrični\* i elektrostriktivni\*\* uređaji, feromagnetne memorije, keramički i katalitički supstrati, elektrode za gorive ćelije, separatori u baterijama, filteri, i mnogi drugi. Poroznost se kontroliše upotrebom agensa za formiranje pora, najčešće je to neko organsko jedinjenje koje sagori tokom procesa uklanjanja veziva, ostavljajući za sobom stabilne pore, koje se ne menjaju tokom procesa sinterovanja [23]

U poređenju sa konvencionalno pripremljenim višeslojnim keramičkim materijalima (presovanim i sinterovanim tabletama), metodom livenja traka dobijaju se mnogo kvalitetniji senzorski elementi. Pri upotrebi konvencionalne tehnike postoji ograničenje u minijaturizaciji uzoraka dok upotrebom metode livenja traka nema ograničenja debljine dobijenih uzoraka, takođe, nema ograničenja pri upotrebi sistema rastvarač/vezivo. Senzorski elementi pripremljeni tehnikom livenja traka imaju mnogo bolji odnos signal/šum, mnogo kraće vreme odgovora na signal i bolju reproducibilnost od uzorka do uzorka [18]. Osobine ovako pripremljenih višeslojnih materijala nakon sinterovanja (npr. mikrostruktura, gustina i dielektrične karakteristike), zavise prvenstveno od osobina polaznog keramičkog praha kao i od temperature sinterovanja [24,25].

(g) *Proces formiranja čvrstog materijala slobodnog oblika.* Kompjuterski kontrolisana metoda za proizvodnju FGM-a u kojoj se vruća smeša prah/vezivo, pogodno tečljivosti, nanosi principom istiskivanja mlaza. Tokom hlađenja ova smeša očvršćava i formira slobodno telo. Ako se pri nanošenju svakog sledećeg sloja varira sastav praha, dobijeni materijal će imati trodimenzionalnu gradijentnu strukturu [5].

(h) *Suvo mešanje.* Još jedna metoda kojom je moguće formiranje masivnih FGM, uz precizno kontrolisanje sastava i formiranje kontinualnog gradijenta [26]. Prahovi se nalaze u odvojenim posudama, kontrolisano se unose u komoru za mešanje (od odnosa 100% komponente 1 i 0% komponente 2 do 0% komponente 1 i 100% komponente 2), iz koje se presovane, u vidu pahulje, unose u kalup. Nakon depozicije vrši se ili hladno presovanje i sinterovanje, ili izostatsko presovanje. Relativno brza metoda za procesiranje (1 cm/min).

---

\* *Piezoelektrični efekat* – osobina nekih materijala da pri delovanju sile (pritiskanja ili istezanja) na njihovu površinu dolazi do pojave elektromotorne sile. Intenzitet elektromotorne sile zavisi od vrste materijala i pritiska.

\*\* *Elektrostrikcija* (piezoelastični efekat) - pojava inverzna piezoelektričnom efektu. To je osobina nekih materijala da se skraćuju ili izdužuju kada se na njihove površine pomoću elektroda dovede električni napon. Od polariteta materijala zavisi da li će doći do skraćivanja ili izduživanja.

### 1.1.3.1.2 Depozicija slojeva uz kontinualno menjanje sastava smeša

(a) *Formiranje FGM pomoću centrifugalne sile (Centrifugal Powder Forming, CPF)*. Smeša prahova sa kontinualnom (i kompjuterski kontrolisanom) promenom sastava se postavi na rotirajući distributivni disk. Tokom rotiranja diska čestice se ubrzavaju i raspoređuju po unutrašnjem zidu rotirajućeg cilindra. Naizmenično se nanose sloj praha i sloj organskog veziva. Metoda je ograničena na formiranje cilindričnih FGM [5].

(b) *Sedimentacija gravitacionom silom*. Sedimentacija se vrši u koloni kroz koju se čestice kreću različitom brzinom usled razlike u gustini ili veličini. Na ovaj način formira se gradijent poroznosti ili sastava. U laboratorijskim uslovima, ovom metodom su formirani cilindrični FGM dijametra od 50 mm. Nakon finalne konsolidacije, visina FGM može da bude 10 mm ili veća. Ova metoda, usled svoje jednostavnosti, ima potencijalnu primenu za proizvodnju pločastih FGM većih dimenzija [5].

(c) *Centrifugalna sedimentacija*. Gradirane strukture mogu da se formiraju iz suspenzija prahova (fina čestica) primenom centrifugiranja. S obzirom na ograničenu koncentraciju u suspenziji, ovom metodom mogu da se formiraju samo tanki filmovi [5]. Pri sedimentaciji iz suspenzije osnovni parametri koji utiču na proces i omogućavaju formiranje gradijentne strukture su osobine praha (gustina, oblik i veličina čestica) i osobine tečnosti (gustina, viskoznost i sposobnost kvašenja), kao i kontrola zapreminskog odnosa prah/tečnost.

(d) *Elektroforetska depozicija (EFD)*. FGM može da se formira elektroforetskom depozicijom iz homogene suspenzije koja sadrži više od jedne komponente, a na osnovu razlike u elektroforetskoj pokretljivosti različitih prahova. Mogu se naizmenično koristiti suspenzije koje sadrže neku komponentu u različitim koncentracijama, ili se u određenim vremenskim intervalima u postojeću suspenziju mogu dodavati određeni sadržaji željene komponente [5]. Brzina keramičke čestice u suspenziji  $v$  zavisi od elektroforetske pokretljivosti  $\mu$  i jačine primenjenog električnog polja  $E$ :

$$v = \mu E.$$

Pokretljivost je definisana osobinama disperganta i zeta potencijalom čestica  $\xi$ :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \xi$$

gde je  $\eta$  viskoznost a  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$  dielektrična konstanta disperganta. Da bi se formirala stabilna suspenzija i da bi se postigla razlika u elektroforetskoj pokretljivosti mora se voditi računa pri odabiru surfaktanata i primenjenoj pH. Da bi se izbegla aglomeracija i kolektivna depozicija čestica usled njihove interakcije koriste se razblažene suspenzije.

Razvijen je model za proces *EFD* kojim je moguće predvideti gradijent sastava u pripremljenom uzorku, kao i u sinterovanom materijalu. Na osnovu tog modela moguće je izračunati gradijent sastava u FGM na osnovu polaznog sastava suspenzija, operativnih parametara *EFD* i karakteristika *EFD* koje zavise od karakteristika prahova koji se koriste (kao što su: efektivno naelektrisanje, elektroforetska pokretljivost, specifična provodljivost intermicelarne tečnosti i specifična otpornost deponovanog praha). Ovi parametri se određuju u toku procesa *EFD* za svaki od prahova ponaosob a zatim se unose u model za simulaciju procesa formiranja FGMA [27]. Zahvaljujući postojanju ovakvog modela moguće je precizno dizajniranje a zatim i *EFD* procesiranje profila sastava u FGM (kako koncentracionog gradijenta tako i debljine svakog od slojeva).



*EFD* se sastoji od dva procesa: kretanja naelektrisanih čestica praha kroz suspenziju u primenjenom električnom polju između dve elektrode (elektroforeza) i depozicije ovih čestica na jednoj od elektroda. Gradijent materijala se postiže na osnovu sastava suspenzije u momentu depozicije. Elektroforetskom depozicijom su do sada kreirani razni keramički materijali, uključujući: prevlake, kompozite ojačane vlaknima, laminatne materijale i porozne membrane [27]. Preduslov za uspešnu proizvodnju FGM metodom *EFD* je potpuna kontrola procesa.

*EFD* je jeftina metoda za brzo procesiranje, kako skokovitog tako i kontinualnog gradijenta u materijalima. FGM koji se formiraju ovom metodom su najčešće jednostavnog oblika, ali je moguće i formiranje složenih oblika. FGM procesirani metodom *EFD* su velike gustine, sa uniformnom distribucijom komponenata unutar homogenih slojeva. Ovakvi FGM su velike čvrstoće, otporni na lom i sa malim zaostalim naprezanjem [28-30].

(e) *Filtracija pod pritiskom/vakuom slip casting*. Kontinualnim menjanjem sastava praha kojim se snabdeva sistem za filtriranje moguće je kreirati sloj sa jednodimenzionalnim gradijentom. Pritisak može da se postigne delovanjem gasa ili tečnosti. Upotrebom specijalnih filtera moguće je kreirati aksijalni i radijalni gradijent. Isti princip se može primeniti i za izlivanje komada (*slip casting*) [5].

(f) *Ink jet štampa*. Tehnika kojom se metodom „tačka po tačka“ keramičko „mastilo“ nanosi na supstrat. Keramičke čestice prolaze kroz raspršivač na printeru, kapi keramičkog mastila se kreću prema supstratu gde se rasprostiru stvarajući sloj debljine manje od 1  $\mu\text{m}$ . Posle sagorevanja organske komponente debljina sloja je jednaka prosečnom dijametru sinterovanog zrna, a zavisi od prirode keramike i temperature sinterovanja. Kompjuterskim programom se kontrolišu oblik i debljina slojeva, kao i mikrostruktura [31].

(g) *Sito štampa*. Metodom *sito štampe* moguće je proizvesti FGM čija je debljina manja od 100  $\mu\text{m}$  [32-34]. Paste pripremljene od keramičkih prahova i organskih komponenata se u vidu tankih slojeva (filmova) sukcesivno štampaju na supstrat (sinterovan keramički materijal, najčešće  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i suše, a zatim se kao celina sinteruju. Nedostatak ove metode je relativno niska temperatura sinterovanja usled čega se formiraju porozni FGM. Promena debljine sloja se postiže promenom gustine sita (brojem meša). FGM procesirani metodom *sito štampe* imaju primenu kao različiti senzori, ultrazvučne i mikroelektronske komponente.

Metodom 3D štampe moguće je formiranje FGM sa trodimenzionalnim gradijentom. Ovako pripremljeni FGM su malih dimenzija i tankih individualnih slojeva. U ovom procesu svaki od slojeva se formira rasprostranjem prahova i njihovim selektivnim povezivanjem vezivom koje se unosi metodom *ink jet štampe*. Posle sukcesivnog ponavljanja ovog procesa, nevezani (slobodan) prah se uklanja a ostaje 3D materijal, koji se nekim od procesa konsolidacije prevodi u FGM [5].

(h) *Procesiranje FGM metodom hemijskog naparavanja (CVD)*. *CVD* podrazumeva depoziciju materijala iz gasovite faze, koja se postiže primenom različitih vidova energije (toplota, svetlost, plazma, itd.) na materijale koji su uvedeni u *CVD* reaktor. Hidridi, bromidi i hloridi su najčešće korišćeni polazni materijali. Kontinualnim menjanjem odnosa u smeši gasova, ili kontrolisanjem *CVD* uslova, kao što su temperatura depozicije, pritisak gasa ili brzina protoka gasa, moguća je relativno laka sinteza različitih FGM (do maksimalne debljine reda veličine nekoliko cm) [35,36]. U **tabeli 1.1** prikazani su primeri FGMA pripremljenih metodom *CVD*.

Jedna od najznačajnijih primena FGMA pripremljenih metodom *CVD* jeste za razvoj i proizvodnju termičkih obloga za kosmičke brodove. U ovom slučaju najvažnije je pravilno izabrati materijale čije osobine mogu da zadovolje te ekstremne uslove. Na primer, model „nosa“ rakete dijametra 50 mm, od C-C kompozita, prevučen je

CVD metodom sa SiC/C FGM. Nakon toga SiC/C FGM je obložen SiC (koji nije FGM) debljine 100  $\mu\text{m}$ . Ova komponenta je izložena supersoničnom gasu na oko 1900 K, u toku 60 s. Dok su obične SiC obloge pucale posle samo jednog izlaganja ovakvim uslovima, navedena obloga, zaštićena slojevima FGM između slojeva C-C kompozita i obloge od SiC može da izdrži i do 10 ciklusa.

Termička obloga SiC/C, koja se navodi kao prvi proizveden FGM, formirana je metodom CVD [2].

Tabela 1.1 Primeri FGMA pripremljenih metodom CVD [35].

karbidi	ZrC/C, SiC/C, TiC/C, SiC/TiC, SiC/TiC(SiC), C/B <sub>4</sub> C/SiC
oksidi	SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (GeO <sub>2</sub> )
nitridi	BN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

(i) *Sinteza samorasprostrućim talasom sagorevanja (SHS)*. FGM se mogu sintetisati metodom sagorevanja tj. metodom samorasprostrućih talasa sagorevanja, koja se bazira na brzom egzotermnoj hemijskoj reakciji. Ovako sintetisani FGM imaju veliku gustinu. Termička energija neophodna da izazove ovaj proces potiče iz unutrašnjeg hemijskog izvora, a ne iz spoljašnjih, najčešće skupih izvora (npr. peći). Ovaj proces se koristi za sintezu prahova, a takođe i za sintezu materijala kao što su visoko-vatrosnalne keramike i visoko-temperaturska intermetalna jedinjenja - koja je, inače, teško pripremiti nekim drugim načinom sinteze. Osim toga ova metoda se koristi i za pripremanje kompozitnih materijala keramika-metal i keramika-intermetalno jedinjenje. Sinteza se vrši iz serije smeša prahova koji treba da reaguju da bi formirali neki od konstituenata FGMA. Svaka od ovih smeša sadrži neznatno različite procenat reaktanata, tako da svaka smeša proizvodi jednu (prethodno određenu) zapraminsku frakciju konstituenata tokom procesa sinteze sagorevanjem. Pre procesa sagorevanja, uzorci se pripremaju tako što se određene količine prahova slažu u vidu slojeva, na takav način da višeslojna smeša prahova verodostojno proizvede gradijent sastava koji se zahteva u finalnom FGM. Smeša prahova se zatim pali, nakon čega se generiše talas sagorevanja, koji prolazi kroz čitavu smešu - prožima reaktante i proizvodi željeni materijal. Ovaj proces gorenja izgleda kao iskra koja se prenosi sa jedne strane na drugu. Visoka temperatura koja se razvija u sagorevajućem talasu je delotvorna, ne samo zato što omogućuje sintezu visokotemperaturnih materijala već i zbog toga što generiše tečnu intermedijernu fazu (koja može da bude ili rastopljeni reaktant ili rastopljeni produkt pre kristalizacije) čije prisustvo pozitivno utiče na proces densifikacije. Osim toga, velika brzina prostiranja talasa (do 0.3 m/s) u kombinaciji sa velikom brzinom hlađenja uzorka odmah po prolasku talasa sagorevanja (>500 Ks) sprečavaju migraciju faza na velikom rastojanju i samim tim segregaciju materijala do koje može da dođe pri drugim procesima proizvodnje FGM. Primena mehaničkog opterećenja na uzorak tokom procesa sagorevanja, u nekim slučajevima, može da dovede do formiranja niskoporoznog FGM. Mehaničko opterećenje podrazumeva toplo presovanje, hidrostatičko presovanje i presovanje s oprugom. U **tabeli 1.2** prikazani su FGMi sintetisani SHS metodom [37]. Svaki od navedenih materijala sadrži vatrosnalnu keramiku i metalnu ili intermetalnu fazu. Potvrđeno je da su ovi materijali posebno korisni u uslovima ekstremnog mehaničkog ili termomehaničkog opterećenja. Osim toga, neki od ovih kompozitnih materijala, ili kao FGM ili u jednostavnijem slučaju – kao homogeni (tj. prostorno uniformni) kompoziti ne mogu se pripremiti ni jednom drugim metodom. Ova osobina je posebno atraktivan aspekt SHS procesa.

Tabela 1.2 Kombinacija materijala u FGM dobijenih SHS metodom [37].

materijali	metoda za povećanje gustine
TiC/N	hidrostatičko presovanje
TiC/Ni <sub>3</sub> Al	toplo presovanje
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /Ni	hidrostatičko presovanje
TiB <sub>2</sub> /Ni	hidrostatičko presovanje
TiB <sub>2</sub> /Cu	hidrostatičko presovanje i presovanje pomoću opruge
ZrO <sub>2</sub> /TiAl	
(Ti-Si-O)/Ti	hidrostatičko presovanje
(TiB <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> )/Cu	toplo presovanje
(MoSi <sub>2</sub> -SiC)/TiAl	hidrostatičko presovanje
TiB <sub>2</sub> /TiAl <sub>3</sub> /Al	
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC)(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiC)/Al	hidrostatičko presovanje

Može se reći da procesiranje prahova nudi različite mogućnosti za pripremanje gradijentnih mikrostruktura. Većinom navedenih metoda može da se formira jednodimenzionalni gradijent, a usled razvoja nekih od metoda moguće je dizajniranje i trodimenzionalnih gradijenata u materijalima. Osnovne teškoće pri proizvodnji gradijentnih uzoraka iz prahova potiču od konsolidacije nehomogenih kompakata tokom sinterovanja. Svaki gradijentni sistem zahteva pažljiv odabir prahova i uslova sinterovanja, ili primenu spoljašnjeg pritiska da bi se postigla puna gustina bez savijanja. Neke od prethodno navedenih metoda su veoma ekonomične i imaju dobar potencijal za industrijsku primenu, ostale se primenjuju u svrhu laboratorijskih istraživanja ili za specijalne namene.

#### 1.1.3.2 Formiranje FGM iz rastopa

Pri formiranju FGM iz rastopa gradijent se postiže transportnim procesima. Proizvodnja FGM iz rastopa se najčešće koristi kada je jedan od konstituenata metal.

(a) *Centrifugalno livenje*. Pri centrifugalnom livenju čestice vatrostalne faze su dispergovane u metalnom rastopu. Te čestice mogu biti formirane *in situ* tokom hlađenja rastopa ili prethodno dispergovane. Ako se rastop lije u centrifugi, razlika u gustini između čestica i rastopa dovodi do formiranja gradijenta koncentracije čestica. Ako se koriste pločaste čestice, tokom procesa centrifugalnog livenja može da se formira i gradijent orijentacije čestica [5].

(b) *Sedimentaciono livenje*. Ovom metodom proizvode se jednodimenzionalni FGM sa gradijentom akustične impedanse\* [5,38]. Značaj FGM sa gradijentom impedanse jeste što mogu da redukuju akustično neslaganje između visokoimpedansnih PZT ultrazvučnih pretvarača i niskoimpedansnih materijala kao što je npr. telesno tkivo.

(c) *Kontrolisano ispunjavanje kalupa*. Vršiti se sukcesivno izlivanje dva rastopa. U procesu gravitacionog livenja, kalup se prvo delimično ispuni jednim od rastopa, zatim se u sledećem koraku drugi rastop izliva preko delimično očvršćenog prvog materijala [5]. Širina gradirane međupovršine kontroliše se stepenom solidifikacije prvog rastopa u trenutku kada je izliven drugi rastop. Ako se livenje vrši u rotirajućem kalupu mogu se dobiti FGM komponente cilindričnog oblika.

\* akustična impedansa je definisana kao proizvod gustine i brzine zvuka.

(d) *Usmerena solidifikacija*. Usmerenom solidifikacijom je moguće proizvesti makroskopski, jednodimenzionalni koncentracioni gradijent sa radijalnom simetrijom. Za formiranje FGMA koristi se razlika u sastavu između čvrstog i tečnog dela smeše. Da bi se izbegla solidifikacija u stabilnom stanju, sa konstantnom koncentracijom čvrste faze (a pre početka procesa formiranja gradijenta), mora da se vrši intenzivno mešanje rastopa. Postupak usmerene solidifikacije obavlja se u vertikalnoj peći, u kojoj se temperaturski gradijent generiše ugrađivanjem kalemova za hlađenje na vrhu i dnu peći. Uzorci se tope unutar peći a zatim se konstantnom brzinom pomeraju ka hladnijoj zoni. Usled toga, smer solidifikacije je nagore, pa se za elemente smeše koji imaju veću gustinu nego što je gustina elemenata matrice generiše gradijent gustine u rastopu [5].

(e) *Proces infiltracije*. Ova metoda je pogodna za formiranje FGMA koji sadrže faze sa veoma različitim temperaturama topljenja. Ovim procesom se kao prvo formira vatrostalna faza u kojoj postoji gradijent poroznosti, a zatim se unese u rastop sa nižom tačkom topljenja, na povišenoj temperaturi. Vatrostalna faza koja se prva formira mora da sadrži otvorene pore i da bude nerastvorna u rastopu. Na povišenoj temperaturi dolazi do infiltracije rastopa u prethodno formiranu fazu. Proces infiltracije je posebno atraktivan za proizvodnju metal/keramika i staklo/keramika FGMA [5]. Ipak, u sistemima metal/keramika ne postoji spontana infiltracija (ugao kvašenja  $\Theta > 90^\circ$ ). Veće pore mogu da se ispune primenom pritiska tokom procesa infiltracije. Pritisak  $p$  neophodan za kompletnu infiltraciju cilindričnih pora radijusa  $r_p$  je:

$$p = \frac{-2\gamma_{LV} \cos \Theta}{r_p}$$

gde je  $\gamma_{LV}$  površinski napon rastopa.

### 1.1.3.3 Formiranje polimernih FGM

U polimernim, kao i u prethodno navedenim, materijalima gradijenti sastava ili mikrostrukture su neophodni da bi se postigla optimalna kombinacija osobina komponenata, kao što su npr. težina, površinska tvrdoća, otpornost na habanje, otpornost na udar i žilavost. Polimeri sa gradijentom poroznosti, kao što je npr. tzv. poliuretanska pena, iako male težine imaju veliku otpornost na udar i koriste se za proizvodnju instrument tabli ili oslonaca za glavu u automobilima. Takođe su procesirani gradirani polimerni kompoziti sa vlaknima, gradirane polimerne mreže, gradirani biodegradabilni poliestri i drugi. U poređenju sa keramičkim ili metalnim FGM sistemima, procesiranje polimernih FGM je ograničeno [5].

U polimernim kompozitima, gradijent ojačanja može da se ostvari centrifugiranjem, koje se vrši pre procesa polimerizacije. Takođe, gradijent koncentracije ili orijentacije vlakana može da se ostvari tehnikom laminacije. Ako neki polimer na različitim temperaturama ima veoma različite mikrostrukture, onda se gradijent osobina može ostvariti primenom gradijenta temperature tokom procesiranja tog polimera.

### 1.1.3.4 Različiti postupci sinterovanja FGM

Najčešći načini sinterovanja FGM su: toplo presovanje (uniaksijalno ili izostatsko), sinterovanje u prisustvu tečne faze, lasersko i plazma sinterovanje. Veoma je važno da se tokom sinterovanja očuva

gradijent koji je formiran tokom procesiranja kompakata. Pri sinterovanju masivnih uzoraka u čvrstom stanju, difuzione dužine su najčešće toliko male da je uslov očuvanja gradijenta ispunjen. Međutim, tokom sinterovanja u tečnoj fazi, zbog mogućeg formiranja makroskopskog protoka, moguće je uništiti postojeći gradijent. Ipak, tokom višegodišnjih istraživanja pokazano je da se kod nekih sistema koncentracioni gradijent može očuvati iako se sinterovanje dešava u prisustvu tečne faze, štaviše da sinterovanje u prisustvu tečne faze može da bude veoma efikasno, s obzirom da se svi neophodni procesi transporta dešavaju u tečnoj fazi koja je prisutna u svim delovima uzorka [4,39]. Moguće je da se protok tečnosti pri sinterovanju u prisustvu tečne faze svesno iskoristi za formiranje gradijenta. Ako je formirana čvrsta komponenta u kojoj postoji gradijent veličine čestica, redistribucija tečnosti koja se dešava usled delovanja kapilarnih sila može da dovede do formiranja koncentracionog gradijenta. Ovaj proces redistribucije izazvan je tendencijom sistema da minimalizuje slobodnu energiju između unutrašnje površine i međupovršina.

Mikrotalasno (MT) sinterovanje ima izvesne prednosti u odnosu na konvencionalne metode zagrevanja, recimo, pri upotrebi nanokristalnih keramičkih prahova nema rasta zrna tokom sinterovanja, tj. održava se nanometarska veličina zrna u sinterovanom materijalu. Sa druge strane, nedostatak MT sinterovanja je postojanje gradijenta elektromagnetnog polja unutar peći [5].

Sinterovanje se dešava na temperaturi koja je ista u čitavoj zapremini funkcionalno gradijentnog uzorka. Poznato je da je kinetika sinterovanja određena Arrhenius-ovim izrazom u kome je energija aktivacije funkcija sastava a usled toga i funkcija položaja unutar koncentracionog gradijenta. Prema tome, brzina sinterovanja između dve tačke u gradijentu variraće sa Arrhenius-ovom funkcijom koja je kontrolisana razlikom aktivacionih energija te dve komponente. Zbog toga postoji velika zavisnost brzine sinterovanja od sastava i velika razlika u brzinama densifikacije u različitim oblastima gradijentnog uzorka. To može da dovede do velike razlike u poroznosti, ili do različite brzine skupljanja različitih slojeva, što konačno dovodi do savijanja uzoraka ili do formiranja pukotina u onim delovima uzorka koji se zbog svog sastava brže skupljaju [4].

Velika razlika u brzinama sinterovanja unutar uzorka, koja je posledica postojanja gradijenta sastava, može da se kompenzuje upotrebom prahova sa različitom veličinom čestica, pažljivo podešenih prema rangu sastava. Štaviše, da bi se te razlike kompenzovale neophodno je voditi računa o sastavu i veličini čestica, ali i upotrebiti mnogo prefinjeniju opremu i povećati cenu proizvodnje [23]. Takođe je poznato i da aditivi koji se dodaju da bi poboljšali sinterovanje imaju veliki uticaj na brzinu skupljanja, pa se zbog toga dodaju u različitim koncentracijama svakom sloju. Ti aditivi mogu da imaju i negativan uticaj na mehaničke karakteristike sinterovanih uzoraka. Drugi način za izbegavanje stvaranja defekata u materijalu tokom sinterovanja jeste da se sinterovanje započne na temperaturi prilagođenoj sastavu (sloju) koji se najbrže skuplja u okviru gradijenta a zatim da se polako zagreva sve dok sloj koji se najsporije skuplja ne dostigne neophodnu temperaturu. Nažalost, ovakav način sinterovanja najčešće izaziva pojavu rekristalizacije i rasta zrna u onim slojevima koji se najbrže sinteruju tj. koji se sinteruju na najnižoj temperaturi [4].

Treba naglasiti da postoje metode procesiranja FGMA koje ne zahtevaju dodatno sinterovanje da bi se formirali FGM velike gustine, takve metode su npr. lasersko presvlačenje i metode tokom kojih se dešava SHS reakcija [5].

#### **1.1.4 Mehaničke karakteristike FGM**

Jedan od osnovnih zahteva pri dizajniranju savremenih materijala je kombinovanje naizgled nespojivih termomehaničkih karakteristika u okviru jedne iste komponente, npr. termostabilnost i otpornost prema koroziji, veliku čvrstoću na visokoj temperaturi, veliku otpornost na habanje, veliku tvrdoću u elementima pod opterećenjem. U velikom broju slučajeva ovaj problem može da se reši oblaganjem komponenata različitim materijalima. Sa aspekta strukture, osnovni nedostatak ovih tehnika (posebno oblaganja metala slojem keramike) jeste veliko termičko i rezidualno naprezanje i relativno loša čvrstoća veze između slojeva. Kod tankih filmova, obloga i višeslojnih materijala, mogu se pojaviti mehanički defekti kao što su: pojava pukotina na površini, ljuštenje i raslojavanje. Efikasan način za smanjenje zaostalog i termičkog naprezanja, kao i za poboljšanje čvrstoće kontakta, jeste eliminacija diskontinuiteta u osobinama materijala, što se može postići upotrebom FGM. Da bi FGM mogli uspešno da se koriste neophodno je obezbediti njihovu čvrstoću, otpornost na termički šok, habanje, koroziju i oksidaciju. Prema tome, pri razvoju FGMA neophodno je izvršiti ispitivanje njihovih mehaničkih karakteristika, posebno mehanike loma. Proučavanje mehanike loma je bitno kako tokom procesiranja FGMA tako i pri njihovoj upotrebi. Mehanika loma podrazumeva proučavanje efekata primenjenog opterećenja, proučavanje geometrije komponenta/defekt i efekte okruženja na defekte FGMA. Osnovni kriterijum za iniciranje defekta i njegovu propagaciju bazira se na ravnoteži između spolja dodate ili oslobođene unutrašnje energije i energije koja je neophodna za kreiranje nove defektne površine u materijalu. Kao mera spoljašnje energije koja se primenjuje na materijal koriste se  $G$  - energija naprezanja, i faktor  $K$  - intenzitet naprezanja, dok se čvrstoća loma  $G_c$  i kritični intenzitet naprezanja  $K_c$  koriste kao mera energije koja je potrebna za kreiranje nove defektne površine. Prema tome,  $G$  i  $K$  su izračunate veličine koje predstavljaju intenzitet spoljašnjeg opterećenja, dok su  $G_c$  i  $K_c$  izmerene veličine koje predstavljaju otpornost sredine na lom. Upoređivanje veličina  $K$  i  $K_c$ , ili  $G$  i  $G_c$  je osnovni kriterijum za proučavanje stabilnosti na lom. Mnogi slučajevi pojave defekata na površini materijala podrazumevaju postojanje perioda subkritične propagacije pukotine (npr. zamor materijala ili prethodna korozija) što može da dovede do nestabilnosti pukotine. Ovi procesi subkritičnog rasta pukotine kao i faktor  $K$  pokazali su se kao veoma efikasni korelacioni parametri pri modelovanju [40].

Sa aspekta mehanike loma, nedostatak FGMA je njihova nehomogenost, koja utiče kako na termomehaničke osobine tako i na osobine vezane za tvrdoću (čvrstoća, otpornost na lom, puzanje, zamor i parametri korozionog rasta pukotine).

U FGM, eliminisanjem diskontinuiteta osobina materijala smanjuje se naprezanje između slojeva usled čega je raslojavanje minimalno ili potpuno eliminisano.

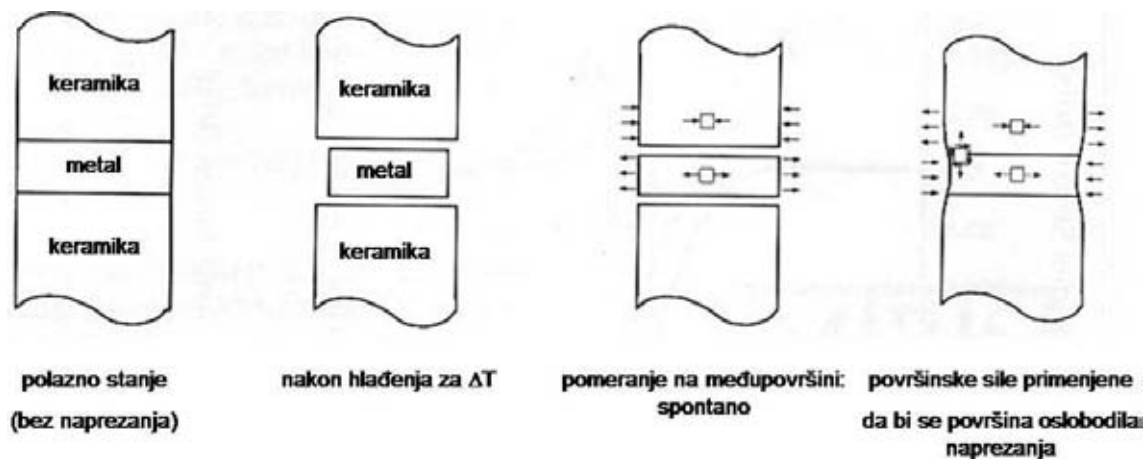
Sa aspekta mehanike loma, FGM imaju niz prednosti kao što su: ublažavanje distribucije naprezanja, smanjenje ili eliminisanje izvesnih oblika naprezanja, i u većini slučajeva, značajno povećanje čvrstoće veze između slojeva i povećanje otpornosti na lom [40].

#### 1.1.4.1 Zaostalo naprezanje u kontaktima između različitih materijala

##### (a) Poreklo naprezanja usled neslaganja slojeva, distribucija naprezanja i mehanizmi defekata

Kada na međupovršini između slojeva postoji diskontinuitet u osobinama materijala, kao rezultat bilo kakvog termičkog ili mehaničkog opterećenja generiše se naprezanje. Ovakvo naprezanje znatno utiče na čvrstoću komponente i na karakteristike defekata koji mogu da naruše formiranje pouzdanog kontakta. Upotrebom FGM međusloja može uspešno da se smanji naprezanje usled neslaganja (osobina) slojeva, i da se na taj način spreči oštećenje spoja ili poveća čvrstoća. Da bi se tako nešto postiglo neophodno je poznavati mehanizme oštećivanja kao i uticaj osobina međusloja na komponente kritičnog stresa [41].

Nastanak zaostalog naprezanja tokom hlađenja spoja keramika-metal sa povišene  $T$  tokom proizvodnje šematski je prikazan na **slici 1.4**. Daleko od ivica, u ravni koja je paralelna u odnosu na međupovršinu, unutar keramike se formira zatezno naprezanje a unutar metala - napon pritiska. Ovakve vrste naprezanja mogu da izazovu pucanje normalno na međupovršinu, dovodeći do ljuštenja ili do delaminacije. Ovakvi defekti se često dešavaju kod tankih filmova kao i kod prevlaka. Veliko naprezanje se generiše u ravni paralelnoj na kontaktne površine, takođe se generiše i aksijalno naprezanje. Ivično naprezanje je obično zatezno unutar keramike i teži da razvije širenje pukotine unutar površine koja je paralelna i susedna međupovršini. Ovo je najčešći oblik defekta u komponentama koje se koriste za spajanje različitih materijala.



Slika 1.4 Šematski prikaz porekla naprezanja kod sistema metal-keramika, izazvanog temperaturnim promenama [41].

##### (b) Predviđanje i merenje naprezanja

Za karakterizaciju zaostalog naprezanja unutar kontaktnog sloja koriste se kako matematički modeli tako i eksperimentalna merenja. S obzirom da su eksperimentalni podaci obično ograničeni, matematički modeli imaju značajnu ulogu u dizajniranju i analizi kontaktnih slojeva. Pri razvoju matematičkog modela pravi se izbor između makromehaničkog, analitičkog pristupa, koji se bazira na različitim uprošćenim pretpostavkama i numeričkog modela konačnog elementa, koji može biti veoma komplikovan, posebno ako se u obzir uzimaju i složena geometrija, nelinearno ponašanje materijala i mikromehanički efekti. Pri izboru tipa modela obično se bira ili

efikasnost ili preciznost. Za polazne studije o dizajniranju, gde nije potrebna velika preciznost, dovoljna je i jednostavna analitička relacija, dok je za finalno dizajniranje neophodno što više preciznosti, pa se koristi model konačnih elemenata. Bez obzira koji se pristup koristi neophodno je model proveriti upoređivanjem sa eksperimentalnim podacima.

Naprezanje u različitim materijalima koji su međusobno spojeni može eksperimentalno da se izmeri primenom različitih tehnika. U slučaju difrakcionih metoda (X-zraci ili neutroni) naprezanje se meri direktno kao pomeraj u rastojanju između rešetke. X-zraci prodiru maksimalno do dubine od nekoliko  $\mu\text{m}$ , tako da su informacije o naprezanju ograničene na oblast u okolini površine uzorka. Neutroni prodiru do dubine od nekoliko cm, pa se može reći da ovako dobijene informacije potiču iz unutrašnjosti uzorka [41].



Slika 1.5 Savijanje FGM usled sinterovanja.

Kod FGMA u kojima postoji veliki odnos između dimenzija širine ili dužine i visine, tokom sinterovanja može doći do savijanja, kao što je prikazano na slici 1.5. Radijus zakrivljenja pri savijanju može da se iskoristi kao mera ukupnog zaostalog naprezanja koje zavisi od temperature. *In situ* merenja promene zakrivljenja kao odgovor na kontrolisanu promenu temperature mogu da se izvrše različitim metodama. Jedna od najčešće korišćenih metoda, koja se rutinski koristi na tankim filmovima u elektronskoj industriji, podrazumeva upotrebu laserskog skaniranja za određivanje zakrivljenja na različitim lokacijama na površini višeslojnog uzorka tokom zagrevanja ili hlađenja, i na taj način omogućava određivanje ukupne promene zakrivljenja [41].

Mehaničke karakteristike FGM proučavaju se pomoći mikro- ili nano-indentora. Moguće je utvrditi modul elastičnosti ili tvrdoću kroz čitav gradijent materijala [42-44].

### 1.1.5 Matematičko modelovanje i dizajniranje procesa formiranja FGM

Problemi koji se dešavaju u toku procesa gradiranja materijala u nekim slučajevima mogu da se reše ili predvide prethodnim modelovanjem odnosno kompjuterskom simulacijom [45,46-48]. Modelovanjem je moguće utvrditi željeni gradijent u materijalu, kao i održati taj gradijent tokom procesiranja FGMA odgovarajućim procesima kontrole. Modelovanje omogućuje da se zaobiđu, ili bar minimalizuju, problemi kao što su savijanje ili pucanje tokom procesa proizvodnje komponenata. Osim modelovanja procesa formiranja FGMA, mogu se modelovati i procesi sinterovanja kao i procesi proizvodnje FGMA. Pri dizajniranju FGM bitno je voditi računa kako o naprezanju koje se javlja tokom samog procesiranja tako i o naprezanju kojem su FGM izloženi tokom termomehničke primene.

Za dizajniranje FGM neohodni su podaci o osobinama materijala kao što su: termička provodljivost, koeficijent termičkog širenja i elastične konstante – uključujući Young-ov modul i Poisson-ov faktor, takođe, potrebni su i podaci o mikrostrukturi i postojanju mikropora u materijalu. Postoje dva načina za procenu efikasnih karakteristika materijala: metodološki (heuristički) i mikromehanički pristup [45].

U procesu inverznog dizajniranja prvo se zadaje finalna (željena) struktura FGM a nakon toga se iz postojeće baze FGM izabira metod procesiranja i kombinacija materijala. Pravila za procenjivanje osobina materijala intermedijerne faze određuju se na osnovu mikrostrukture. Distribucije temperature i termičkog naprezanja izračunavaju se nekim od pretpostavljenih profila za distribucione funkcije



konstituenata. Ispitiju se sve moguće kombinacije i različiti profili sve dok se ne dobiju optimalne vrednosti.

*Modelovanje formiranja gradijenta:* u mnogim procesima, kao što je npr. presovanje prahova, gradijent se formira direktno i nema potrebe za modelovanjem formiranja gradijenta. Kada se prahovi ne nanose direktno, već npr. procesom filtracije, neophodno je odrediti brzinu formiranja uzorka i na taj način unapred odrediti gradijent koji će se formirati. Isto važi i za procesiranje metodama *EFD*, *CVD*, *PVD* i mnogim drugim metodama.

*Modelovanje procesa sušenja:* nakon primene metoda tzv. „mokrog” procesiranja neophodno je osušiti kompakte koji sadrže vlagu pre nego što se procesiranje FGMA nastavi. Velika je verovatnoća da tokom sušenja dođe do savijanja uzoraka. Sa smanjenjem sadržaja tečnosti, usled pojave kapilarnog pritiska dolazi do porasta pritiska na čvrstu fazu, što dovodi do poznatog efekta širenja uzoraka tokom sušenja. S obzirom da brzina sušenja i kapilarni pritisak zavise od veličine čestica i gustine pripremljenog uzorka, skupljanje je obično nehomogeno u gradijentnoj komponenti, što dovodi do njenog savijanja, a u nekim slučajevima i do formiranja pukotina. U cilju simulacije ponašanja FGMA i predviđanja mogućih deformacija tokom procesa sušenja razvijen je model za simulaciju procesa sušenja.

*Modelovanje procesa sinterovanja:* razvijeni su PC programi za simulaciju procesa sinterovanja koji se dešavaju u čvrstoj fazi, u prisustvu tečne faze, kao i procesa sinterovanja koji se dešava u mikrotalasnom polju. Ovi programi omogućuju da se predvide problemi kao što su savijanje ili pucanje FGM tokom procesa sinterovanja.

Nakon sinterovanja, tokom hlađenja FGM može da dođe do generisanja termičkog naprezanja unutar uzorka, što može da dovede do različitih mehaničkih deformacija. Prema tome, profil sastava gradijentnog materijala treba da bude takav da može da redukuje termičko naprezanje i da se na taj način izbegne nastajanje deformacija. Optimalni profil sastava neophodan za efikasnu relaksaciju naprezanja tokom procesiranja izračunava se pomoću modela konačnog elementa. Profil se izračunava za objekat konačnog oblika i veličine pod uslovima homogenog hlađenja od temperature sinterovanja. Za dizajniranje optimalnog profila sastava potrebno je imati detaljne podatke o zavisnosti termičkih i mehaničkih osobina (koeficijent termičkog širenja, termička provodljivost, konstanta elastičnosti i plastičnosti) svake pojedinačne komponente FGMA od sastava i mikrostrukture. Ako je mikrostruktura unutar FGM dovoljno dobra, Young-ov modul (modul elastičnosti) i koeficijent termičkog širenja će se menjati skoro linearno sa promenom sastava po slojevima. Termička provodljivost, čvrstoća i žilavost na lom će se sinusoidalno menjati sa promenom sastava, što se pripisuje promeni mikrostrukture.

Uočeno je da su za tanke uzorke radijalno i naprezanje po obimu veći od aksijalnog naprezanja, što znači da na površini uzorka može doći do pojave radijalnih pukotina. Kod debljih uzoraka dominantno je aksijalno naprezanje, pa može doći do pojave bočnih pukotina.

Na osnovu prethodno navedenog može se reći da postoji veliki broj metoda za procesiranje FGM-a, za skoro sve kombinacije materijala. Sastav, mikrostruktura i arhitektura (debljina slojeva i njihovo uređenje) FGMA mogu nezavisno da se variraju ako je metoda za njihovu sintezu fleksibilna. Koja od tih metoda je pogodna za procesiranje zavisi, ne samo od tipa materijala, već i od tipa i veličine gradijenta, kao i od geometrije željenog FGMA. Prema tome, definisanjem željene strukture FGMA definiše se i metoda njegovog procesiranja. U **tabeli 1.4** dat je pregled metoda za procesiranje FGMA, debljine slojeva koje se tim metodama mogu postići, kao i tip dobijenog FGMA.

U cilju poboljšanja osobina FGMA, kao što su termički šok, otpornost na zamor materijala i termomehaničke osobine, stalno se unapređuju metode procesiranja FGM, kao i predlažu nove.

Tabela 1.4 Pregled metoda za procesiranje FGM [5].

Proces	Debljina sloja <sup>a</sup>	Tip FGM
Presovanje prahova	S, V	masivan
Laminacija slojeva	T, S <sup>b</sup>	masivan
Raspršivanje vlažnih prahova	VT, T <sup>b</sup>	masivan <sup>c</sup>
Potapanje u suspenziju	VT, T <sup>b</sup>	prevlake
Solidifikacija mlaza	S, V	masivan
Sedimentacija/centrifugiranje	K	masivan
Filtracija/livenje traka	K	masivan <sup>c</sup>
Lasersko presvlačenje	S	masivan, prevlake
Termičko raspršivanje	T	prevlake, masivan
Difuzija	K	spojevi, prevlake
Direktna solidifikacija	K	masivan
Elektrohemijsko gradiranje	K	masivan <sup>c</sup>
Polimerne pene	K	masivan

<sup>a</sup> V: velika (>1 mm); S: srednja (100-1000 μm); T: tanka (10-100 μm); VT: veoma tanka (<10 μm); K: kontinualna.

<sup>b</sup> Zavisno od veličine praha.

<sup>c</sup> Maksimalna debljina je ograničena.

### 1.1.6 Primena FGMA

Potencijalna primena FGMA je za proizvodnju termoelektričnih pretvarača, međuslojeva tj. spojeva za različite tipove materijala, čvrstih oksidnih gorivih ćelija, za proizvodnju elektronskih materijala i komponenata (npr. piezoelektrične keramike, termoelektrični poluprovodnici), izolatorskih spojeva, radijatora za fuzione reaktore, termičkih izolacija za svemirske brodove, biomaterijala, materijala za konverziju energije, za proizvodnju keramičkih motora, i mnogih drugih tehnološki primenljivih materijala [9].

(a) *FGM kao međuslojevi*. Osim direktnog povezivanja, različiti materijali se vrlo često povezuju upotrebom različitih vrsta međuslojeva u cilju unapređivanja hemijske veze i/ili smanjenja i kontrole zaostalog naprezanja. Kao međuslojevi koriste se: čvrte faze, filmovi, folije, sinterovani prahovi koji mogu biti metali ili keramike, metalni ili stakleni lemovi, kompoziti, a posebno značajnu ulogu imaju funkcionalno gradijentni materijali. Keramika/metal FGM su idealno rešenje problema povezivanja metalne i keramičke površine.

(b) *FGM piezoelektrične keramike*. Piezoelektrični materijali imaju sposobnost da direktno prevode električnu energiju u mehaničko kretanje i obrnuto. Zbog toga direktni piezoelektrični fenomen i inverzni piezoelektrični efekat mogu da se upotrebe za proizvodnju električnih senzora i pokretača mehaničkog kretanja. Piezoelektrični pokretači su tehnološki značajne komponente, posebno u oblasti tzv. „pametnih“ materijala i mikro-elektromehaničkih sistema (MEMS). Monomorfni i bimorfni pokretači su tipovi piezoelektričnih pokretača koji koriste mogućnost savijanja ovih materijala da proizvedu veliki pomeraj. Konvencionalni monomorfni i bimorfni pokretači sastoje se od piezoelektričnih ploča i metalnog nosača, spojenih nekim organskim vezivom, najčešće epoksi smolom. Upotreba epoksi smole za povezivanje slojeva u piezokeramici čini međusloj krhkim i sklonim zamoru, zbog čega kontakt slabi nakon dužeg perioda upotrebe. Ovakvi pokretači imaju nejednaku distribuciju naprezanja, posebno unutar spoja između keramike i metala, zbog toga ovaj spoj može da pukne ili da se oljušti na niskoj temperaturi, odnosno na visokoj temperaturi može da dođe do pužanja materijala, što znatno ograničava vreme trajanja piezoelektričnih komponenata. Bilo je neophodno da se razvije novi tip piezoelektričnih pokretača sa

smanjenim stresom i bez kontakta u kome najčešće dolazi do deformacija. Koncept FGM se pokazao kao dobro rešenje za ovakve probleme. Numeričke i teorijske analize su pokazale [47,49-51] da FGM piezoelektrični pokretači imaju manji mehanički stres a zadržavaju pomeraj koji je u redu veličine sa onim u konvencionalnim bimorfnim pokretačima. Piezoelektrične keramike sa funkcionalno gradijentnom mikrostrukturom su relativno nove komponente dizajnirane u cilju prevazilaženja strukturnih defekata (npr. smanjenja stresa) koji se javljaju u međupovršini u konvencionalnim savitljivim piezoelektričnim pokretačima, a zadržavaju veliku sposobnost savijanja [21,52-55]. Klasične dvokomponentne piezoelektrične keramike imaju veliku sposobnost savijanja ali se stvara naprezanje u međupovršini između slojeva, čime se smanjuje vek trajanja komponente. FGM piezoelektrične komponente imaju monolitnu strukturu, u kojoj nema mehanički slabih veza ili međupovršina i u kojima je bitno smanjeno naprezanje tokom upotrebe. Na ovaj način produžen je vek trajanja i pouzdanost ovih komponenta.

Postoje dve vrste FGM piezoelektričnih kompozita: (1) Zhu i saradnici [56,57] su dizajnirali savitljive piezoelektrične pokretače sa funkcionalno gradijentnom mikrostrukturom gde gornji sloj ima veliku dielektričnu konstantu i malu piezoelektričnu konstantu a donji sloj ima suprotne osobine. Može se reći da su to kompoziti u kojima piezoelektrična i dielektrična konstanta variraju kroz debljinu uzorka u suprotnom smeru a kroz srednji sloj postoji kontinualni gradijent navedenih osobina; (2) kompoziti sa gradijentom otpornosti i piezoelektričnim gradijentom koji variraju kroz visinu uzorka u istom smeru.

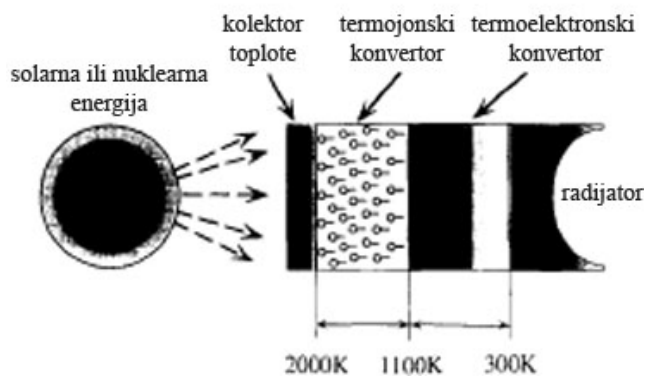
Jedna od metoda za proizvodnju piezoelektričnih FGMA je metalurgija praha [58]. Slojevi se sukcesivno unose u kalup, presuju se uniaksijalno a zatim izostatski, i sinteruju na 1200 °C.

Pomeraj i naprezanje koji se javljaju u bimorfnim FGM pokretačima analitički se ispituju upotrebom termopiezoelektrične laminatne teorije [59]. Ovom metodom je moguće predvideti efekat smicanja u materijalu, koji može nastati usled postojanja nehomogenosti FGMA (kroz debljinu slojeva).

Prednosti *savitljivih FGM pokretača* (prekidača) u odnosu na konvencionalno pripremljene: (1) zbog jednostavnog načina pripreme smanjena je cena njihove proizvodnje, (2) prevaziđen je problem međusobnog povezivanja slojeva slojem lepka (piezoelektrični slojevi i elektrode se kod FGM pokretača spajaju procesom sinterovanja [52]) i na taj način izbegnuta je mogućnost ljuštenja slojeva ili njihovog pucanja i (3) linearan gradijent piezoelektrične aktivnosti može da smanji mehaničko naprezanje unutar prekidača [49,60].

*Ultrazvučni pretvarači* izgrađeni od piezoelektričnih keramičkih materijala se koriste u instrumentima za ultrazvučna merenja, npr. za nedestruktivna merenja i medicinsku dijagnostiku. Da bi se dobila visoko-rezolutivna ultrazvučna slika pretvarači moraju da imaju sposobnost da za kratko vreme generišu talasni ultrazvučni puls. Kod konvencionalnih ultrazvučnih pretvarača ovo vreme nije dovoljno kratko, pokazano je da je kod FGM ultrazvučnih pretvarača to vreme kraće i da su oni pogodniji za upotrebu [61,62].

(c) *Funkcionalno gradijentni biomaterijali*. FGM se koriste i za proizvodnju biomaterijala, npr. za reparaciju mekih tkiva. Osnovna karakteristika mekih bioloških tkiva je mali moduo kompresije pri malim naprezanjima. Moduo naprezanja veštačkih elastomera, kao što je npr. vulkanizovana guma, raste sa smanjenjem naprezanja, što je u skladu sa teorijom o elastičnosti gume. Mali moduo kompresije bioloških tkiva je moguće postići upotrebom organskih ili neorganskih FGM struktura tkiva. Na primer, za reparaciju bivalvnog zglobnog ligamenta (*Spisula sachalinesis*) koristi se funkcionalno gradijentni biomaterijal formiran od umrežene proteinske matrice i kristalnog kalcijum karbonata (u formi *aragonita*) [63].



Slika 1.6 FGM konvertor energije.

(d) *FGM za konverziju energije*. FGM se koriste kao materijali za konverziju sunčeve ili nuklearne energije u toplotnu energiju. Na slici 1.6 prikazan je primer sistema za konverziju energije. Različiti konvertori se koriste za različite intervale temperatura: termojonski elementi se koriste na visokim temperaturama - oko 2000 K, termoelektronski elementi na T oko 1100 K i radijatori na temperaturama oko 300 K [1,2].

(e) *FGM kao termičke barijere (u okruženju visokotemperaturnog fluksa)*. Kao što je rečeno na samom početku, projekat razvoja FGM je započeo 1987. god. u cilju konstruisanja strukturnog materijala koji će moći da se koristi kao termički štit za kosmičke brodove [1,2]. FGM termički štitovi mogu da rade u ekstremnim uslovima u kojima se temperatura menja i do 1600 °C, u oksidacionoj atmosferi. Termička barijera se konstruiše tako što se spoljašnja površina, koja je izložena navedenim ekstremnim uslovima, formira od termootpornih keramičkih materijala koji obezbeđuju adekvatnu termičku stabilnost, dok se sa niskotemperaturne strane barijere nalazi tvrd metal, čime se postiže velika termička provodljivost i mehanička čvrstoća. Kroz termičku barijeru sastav se gradijentno varira od keramike do metala, na taj način, obezbeđivanjem optimalne distribucije sastava, mikrostrukture i/ili poroznosti između nisko- i visokotemperaturne površine obezbeđuje se i efikasna relaksacija termičkog naprezanja. Kao prvi FGM navodi se termička barijera SiC/C, koja je proizvedena metodom hemijskog naparavanja.

FGMi se koriste kao jeftine keramičke prevlake u uslovima visoko-temperaturnog fluksa, pri čemu omogućavaju veću efikasnost komponenta i produžavaju njihov vek trajanja.

Pokazano je da FGM mogu da funkcionišu isto kao kompozitni materijali (ili čak da ih nadmaše), što značajno smanjuje cenu proizvodnje (sa 48000 \$ za funtu na 20 \$ za funtu [64]).

## 1.2 Barijum titanatni materijali

### 1.2.1 Titanati

Titanati su grupa hemijskih jedinjenja koja imaju široku upotrebu za pripremanje različitih pasivnih komponenata za primenu u elektronici. Barijum titanat je najznačajnije jedinjenje iz ove grupe, kako zbog svoje izuzetno velike dielektrične konstante, svojih piezoelektričnih i feroelektričnih osobina, tako i zbog poluprovodničkih osobina koje se postižu modifikacijom hemijskog sastava pogodnim aditivima [65].

Mnogostranost uređaja na bazi titanata je posledica činjenice da  $\text{BaTiO}_3$ , kao i drugi titanati npr. olovo titanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) i stroncijum titanat ( $\text{SrTiO}_3$ ), lako formiraju čvrste rastvore kako međusobno tako i sa drugim oksidima (npr.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Zbog toga se njihove električne osobine mogu menjati u širokom intervalu vrednosti.

Titanati se koriste za proizvodnju piezokeramičkih uređaja koji obuhvataju sve vrste elektrohemijskih pretvarača, visokonaponske generatore, elektromehaničke otpornike i filtere u oblasti telekomunikacija, kao i različite senzore u oblasti informacionih tehnologija. Ipak, najznačajnija grupa proizvoda su dielektrične keramike koje se koriste za proizvodnju keramičkih kondenzatora različitih oblika (diska, valjka ili višeslojnih materijala). Titanati se takođe koriste za proizvodnju nelinearnih otpornika sa pozitivnim temperaturskim koeficijentom otpornosti (PTCR - Positive Temperature Coefficient Resistance), koji se primenjuju za merenje i kontrolu [66]. Piroelektrične osobine titanata omogućavaju njihovu primenu za infracrvenu detekciju i termijski imidžing. Transparentne titanatne keramike se koriste u optoelektronici.

### 1.2.2 Otkriće barijum titanata

I nakon više od 60 godina od njegovog otkrića, barijum titanat ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) je još uvek jedan od najviše korišćenih feroelektričnih materijala, kao i jedan od najvažnijih materijala koji se koriste za proizvodnju višeslojnih keramičkih dielektrika.  $\text{BaTiO}_3$  je otkriven tokom Drugog svetskog rata (1941.-44. god.), istovremeno u SAD, Rusiji i Japanu. Može se reći da je istraživanje u SAD ubrzano upravo zbog rata. U to vreme, za proizvodnju većine kondenzatora korišćen je *liskun* koji je u SAD uvožen iz Južne Amerike, ali su početkom rata nemačke podmornice ugrožavale prekomorski prevoz. Zbog toga je američka Vlada finansirala program za razvoj materijala pogodnih za proizvodnju kondenzatora. Prva saopštenja vezana za pojam barijum titanata odnose se na proučavanje dopiranja  $\text{TiO}_2$  sa  $\text{BaO}$ , čime je proizveden keramički materijal sa povećanom dielektričnom konstantom. Mešane okside su prvi proizveli Thurnaure i Deaderick u *American Lava Co.*, početkom 1941. god., i prijavili patent koji je zaveden kao U.S. Patent No. 2,429,588 [67]. Merenja dielektrične konstante izvršena su u *Erie Resistor Company*, izmerena vrednost je prevazilazila 1000, što je bilo za deset puta veće od vrednosti dielektrične konstante za bilo koji do tada poznati keramički materijal, npr.  $\epsilon_r=110$  za  $\text{TiO}_2$ . Kasnije su izvršena mnogo detaljnija ispitivanja ovih materijala koja su objavili Wainer i Solomon u SAD (1942. i 1943. god.) [68],

Ogawa i Waku koji su barijum titanat otkrili 1944. u Japanu a prvi rad objavili 1947.god. [69], kao i Vul i Goldman u Rusiji (1945. god.) [70]. Postoji spekulacija da nemački naučnici nisu uspjeli da identifikuju  $\text{BaTiO}_3$  zbog toga što su pri ekstrakciji  $\text{TiO}_2$  iz rude koristili metodu tokom koje dolazi do polarizacije naelektrisanja\*. Nakon rata ruski i američki naučnici nastavljaju trku za utvrđivanjem prirode dielektrične anomalije u  $\text{BaO-TiO}_2$  keramičkim materijalima, i tokom 1945- i 46-e von Hippel (SAD) i Vul i Goldman (Rusija) demonstrirali su feroelektrični prelaz kod ovog materijala [71,72]. U ruskoj literaturi postoji podatak da je feroelektrične osobine barijum titanata otkrio 1943. godine upravo sovjetski fizičar Akademik B. Vul [73]. Otkriće feroelektričnosti u  $\text{BaO-TiO}_2$  keramikama bilo je izuzetno značajno, zato što je prvi put pokazano da feroelektričnost može da postoji i u prostim oksidnim materijalima, kao i da nije uvek povezana sa postojanjem vodonične veze\*\*. Uočeno je da u odnosu na do tada poznate feroelektrike barijum titanat ima niz prednosti kao što su: velika mehanička čvrstoća, postojanje feroelektričnih osobina u širokom intervalu temperatura, kao i jednostavna proizvodnja. Zbog takvih osobina, barijum titanat prevazilazi akademske krugove i osvaja tržište, postaje nezamenljiv za proizvodnju kondenzatora malih zapremina (koji su se prvenstveno koristili za štampane ploče u TV i radio aparatima) i piezoelektričnih pretvarača (barijum titanat je prvi upotrebljeni keramički pretvarač, prvobitno je primenjivan za proizvodnju gramofonskih „igala” koje pretvaraju mehaničko kretanje u električni impuls. Danas Britanska mornarica koristi podvodne sonarne uređaje zasnovane na piezoelektričnim  $\text{BaTiO}_3$  materijalima).

Istraživanja u oblasti barijum titanatnih materijala su nastavljena, a praćena su otkrićem novih feroelektričnih materijala. Veliki broj feroelektričnih materijala sličnih barijum titanatu (stroncijum, kadmijum i cink titanati, olovo cirkonat, neki niobati i tantalati) otkriveni su i proučavani u tadašnjem Sovjetskom Savezu. Za ta otkrića zaslužni su dopisni član SSSR Akademije Nauka G. Smolenski, kao i Yu. Venevtsev i drugi [73].

### 1.2.3 Struktura barijum titanata

Barijum titanat pripada klasi perovskitnih materijala, koja se zasniva na prirodnom piezoelektričnom mineralu *perovskitu*,  $\text{CaTiO}_3$ , koji poseduje izuzetne elektrofizičke osobine. Jedinstvene električne osobine barijum titanata i njemu sličnih jedinjenja povezuju se upravo sa kristalnom strukturom *perovskita* [65]. Prvi detaljan opis kristalne strukture  $\text{BaTiO}_3$  predložila je Helen D. Megaw 1945. god. u Velikoj Britaniji, a ubrzo nakon toga to su potvrdili svojim radom Miyake i Ueda (1946. god.).

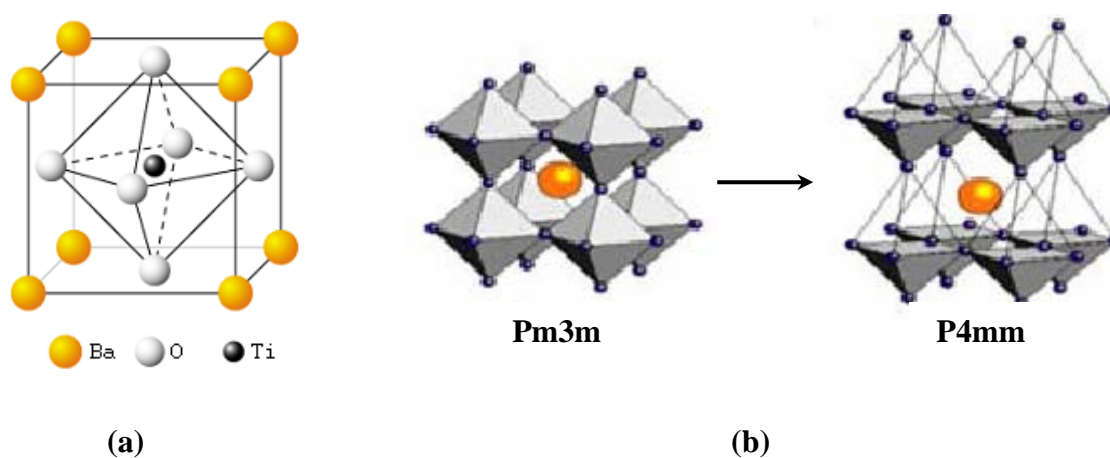
---

\* U Rusiji, Japanu i SAD korišćena je hloridna metoda (kojom se snižava sadržaj Nb a samim tim smanjuje se i provodljivost), dok je u nemačkoj korišćena metoda sa sumpornom kiselinom.

\*\* Prva supstanca na kojoj su otkrivene feroelektrične osobine jeste *Rošelova* (Rochelle) so, kalijum natrijum tartarat  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nakon otkrića barijum titanata i njemu sličnih jedinjenja feroelektrični materijali su podeljeni u dve klase: **Klasa I** uključuje npr. Rošelovu so i njene izomorfe, gde feroelektrične osobine potiču od specifičnih osobina vodonične veze. Feroelektrične osobine kod ovih jedinjenja postoje samo na monokristalnom uzorku duž određene kristalne ose. **Klasa II** uključuje barijum titanat i njemu slične supstance u kojima feroelektrične osobine potiču od dislokacije jona Ti u kristalnoj rešeci supstance. Za razliku od Rošelove soli barijum titanat i njemu slični materijali pokazuju feroelektrične osobine i u polikristalnoj formi [73].

Elementarna ćelija kristalne strukture barijum titanata je kubična rešetka (**slika 1.7a**). U centru kubične ćelije nalazi se jon titana, u rogljevima kubične rešetke su joni barijuma, dok joni kiseonika zauzimaju centre ravni. Prema tome, svaki od osam jona barijuma pripada istovremeno u osam susednih ćelija a svaki od šest jona kiseonika deli se između dve susedne jedinične ćelije. U tom smislu, svakom jonu titana pripada  $8:8=1$  jon barijuma i  $6:2=3$  jona kiseonika, odakle sledi empirijska formula  $\text{BaTiO}_3$  [73].

Na **slici 1.7** prikazan je raspored atoma u jediničnoj ćeliji barijum titanata idealne perovskitne strukture (a) i promena simetrije jedinične ćelije pri prelazu iz kubične  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  u tetragonalnu  $\text{P4mm}$  strukturu (b), ova promena simetrije dešava se tetragonalnom deformacijom duž jedne ivice kocke.



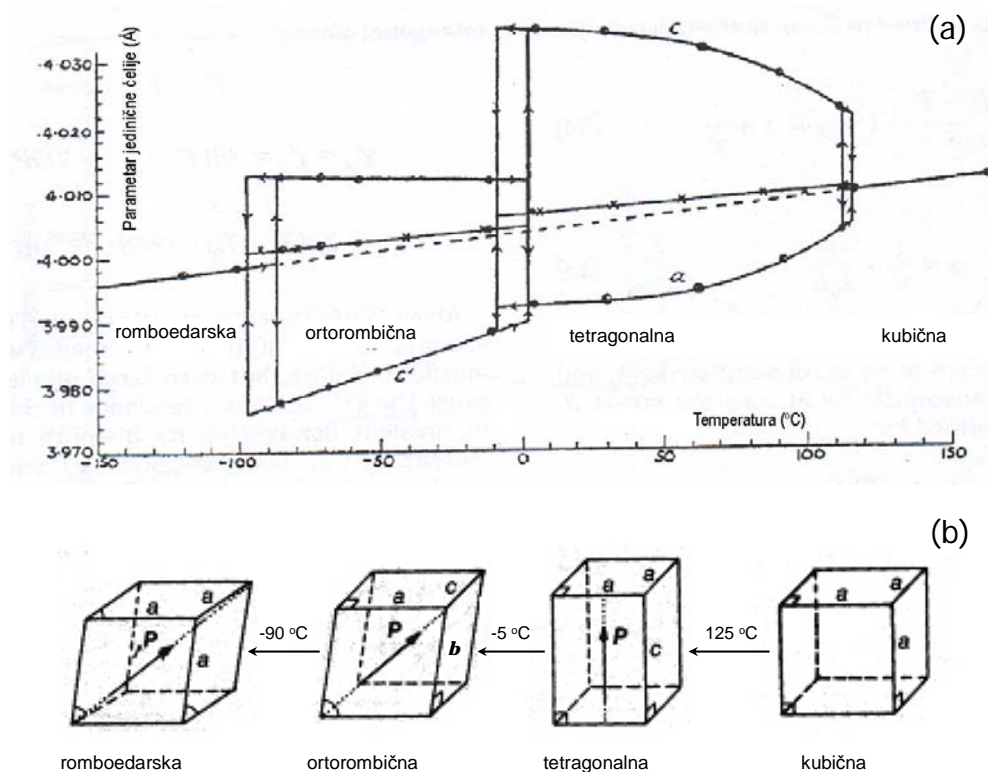
**Slika 1.7** Jedinična ćelija barijum titanata idealne perovskitne strukture (a) i promena simetrije jedinične ćelije pri prelazu iz kubične  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  u tetragonalnu  $\text{P4mm}$  strukturu (b).

Osnovne izgrađivačke jedinice barijum titanata (kao i ostalih perovskita) jesu kiseonični oktaedri koji su međusobno spojeni preko rogljeva, a u centru svakog oktaedra nalazi se  $\text{Ti}^{4+}$  jon.  $\text{TiO}_6^{8-}$  oktaedri pokazuju veliku električnu polarizabilnost usled činjenice da mali  $\text{Ti}^{4+}$  joni imaju relativno veliki prostor unutar kiseoničnog oktaedra i da pod uticajem električnog polja ovi joni lako mogu da se pomere iz centralnog položaja. U nekim titanatima, kao što su  $\text{BaTiO}_3$  ili  $\text{PbTiO}_3$ , velika polarizabilnost dovodi do pojave spontane polarizacije, odnosno  $\text{Ti}^{4+}$  jon se pomera iz svog centrosimetričnog položaja čak i u odsustvu spoljašnjeg električnog polja.  $\text{TiO}_6^{8-}$  oktaedri, koji se mogu posmatrati kao električni dipoli, se orijentišu paralelno unutar lokalnih regiona koji se nazivaju domeni. Ako se orijentacija električnih dipola unutar domena može promeniti delovanjem spoljašnjeg električnog polja materijal je *feroelektrik*. Kubični  $\text{BaTiO}_3$  ima osobine paraelektrika, pri hlađenju prelazi u tetragonalnu fazu i postaje feroelektrik a  $\text{Ti}^{4+}$  joni zauzimaju položaje van centra oktaedara. Pomeranje jona kiseonika i titana dovodi do blage distorzije jedinične ćelije. Osa duž koje se vrši pomeranje jona se isteže dok se preostale dve skraćuju, na

ovaj način kubična struktura prelazi u tetragonalnu. Ovaj fazni prelaz je praćen izuzetnim dielektričnim anomalijama, temperatura prelaza se naziva Curie-va tačka \*  $T_C$ .

Barijum titanat postoji u nekoliko kristalnih modifikacija, zavisno od temperature. Visokotemperaturna faza (125-1460 °C) ima kubičnu (Pm3m) strukturu dok je ispod 125 °C struktura BaTiO<sub>3</sub> tetragonalna (P4mm). Kay i Vousden su 1949. god. pokazali da kod barijum titanata postoji niz feroelektričnih faznih prelaza i to od tetragonalne (P4mm) do ortorombične (Bmm2) na 5 °C i od ortorombične do romboedarske (R3m) na -90 °C [74,75]. Iznad 1460 °C barijum titanat ima heksagonalnu kristalnu strukturu koja ne pripada klasi perovskita. Polimorfni fazni prelaz od kubične do tetragonalne strukture je displasivan i veoma brz. Fazni prelaz od kubične do heksagonalne strukture je rekonstruktivnog tipa i veoma spor.

Na slici 1.8 prikazana je zavisnost parametara jedinične ćelije BaTiO<sub>3</sub> od temperature (a) i promene u simetriji kristalne rešetke koje se dešavaju pri hlađenju (b).



Slika 1.8 Zavisnost parametara jedinične ćelije BaTiO<sub>3</sub> od temperature (a) i promene simetrije kristalne rešetke pri hlađenju od kubične do romboedarske faze (b).

\* analogno sa Curie-vom tačkom kod magnetnih materijala, pojam koji je 1895. godine uveo Pierre Curie da bi označio temperaturu na kojoj feromagnetici gube svoje feromagnetne osobine.



#### 1.2.4 Primena barijum titanata

Zahvaljujući svojim izuzetnim feroelektričnim i dielektričnim karakteristikama barijum titanatni materijali imaju veoma atraktivnu industrijsku primenu. Koriste se za proizvodnju komponenata u elektronskim i elektrooptičkim uređajima, uključujući višeslojne keramičke kondenzatore (MLCC), piroelektrične detektore, feroelektričnu memoriju, senzore i termistore sa pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpornosti, i mnogih drugih komponenata. Današnji trend u industriji elektronskih keramika i komunikacionoj industriji je minijaturizacija višeslojnih keramičkih kondenzatora, odnosno proizvodnja minijaturnih komponenata.

Kod takvih materijala osnovni zahtev je da imaju veliki kapacitet po jedinici zapremine (zapreminska efikasnost  $C_v$ ), za šta je neophodno:

- (1) povećati dielektričnu konstantu materijala,
- (2) smanjiti debljinu dielektričnih slojeva ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) [76] i
- (3) povećati broj slojeva ( $i$  do 1000) [77].

Istovremeno se zahtevaju osobine kao što su: veća mehanička čvrstoća, veća pouzdanost i manja cena.

Da bi se postigle ove osobine i zahtevi, MLCC komponente treba da se proizvode od ultrafinih, uniformnih keramičkih slojeva, debljine  $< 1 \mu\text{m}$  nakon sinterovanja, savršene mikrostrukture i električnih karakteristika. Da bi se proizveli tako tanki slojevi neophodni su nanometarski (100-300 nm) dielektrični prahovi velike čistoće, uniformne raspodele čestica i slabo aglomerisani [78]. Tako pripremljene MLCC komponente imaju veliku pouzdanost, veliki napon proboja, izuzetnu zapreminsku efikasnost kapaciteta i malu cenu proizvodnje. Ovakav tip MLCC komponenata trenutno dominira u mobilnim telefonima i portabl PC, a pretpostavlja se da će značajnu ulogu imati i u budućnosti.

Zbog toga, keramički materijali koji se koriste za proizvodnju elektronskih komponenata zahtevaju pažljivu kontrolu hemijskog sastava, procesa densifikacije, kao i kontrolu mikrostrukture. Radi kontrole mikrostrukture i poboljšanja procesa densifikacije BT materijalima se dodaju različiti aditivi. Na ovaj način se postižu uslovi sinterovanja u kojima je moguće formirati keramički materijal sa najboljom kombinacijom osobina [79].

Dve kristalne faze barijum titanata su posebno značajne za primenu u mikroelektronskoj industriji. Tetragonalna faza BT se koristi za pripremanje velikog broja elektronskih komponenata zbog svojih feroelektričnih karakteristika. Da se bolje dielektrične karakteristike postižu upotrebom tetragonalne a ne kubične faze potvrđeno je rezultatima velikog broja eksperimentalnih istraživanja. Pokazano je da BT prahovi sa tetragonalnom simetrijom imaju bolju sinterabilnost, a sinterovani materijali - veću gustinu i veću dielektričnu konstantu ( $5.92 \text{ g/cm}^3$ , 98.3%  $\rho_T$ ,  $\epsilon_r$  6900 na  $T_{25}$ ) nego materijali pripremljeni od prahova sa kubičnom simetrijom ( $5.18 \text{ g/cm}^3$ , 86.0%  $\rho_T$ ,  $\epsilon_r$  1900 na  $T_{25}$ ) [80-82]. Takođe, sinterovani materijali pripremljeni od BT prahova sa tetragonalnom simetrijom sadrže manja i uniformnija zrna. Kubična forma (paraelektrična) je pogodna za proizvodnju kondenzatora. Velika spontana polarizacija u  $\text{BaTiO}_3$  ( $26 \mu\text{Ccm}^{-2}$  na sobnoj temperaturi) rezultuje relativno velikom dielektričnom konstantom ( $\sim 1500$  na  $T_{25}$ ), što je osnova za proizvodnju keramičkih kondenzatora. Drugi vidovi primene zasnivaju se na

specifičnim feroelektričnim osobinama kao što je npr. promena dimenzija koja prati polarizaciju u feroelektričnim materijalima (~ 1% za BaTiO<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi) i druge.

Primenljivost titanatnih materijala u elektronskim kolima zavisi od uspešnog uklanjanja nekih neželjenih fenomena koji su rezultat feroelektričnosti ili tehnologije proizvodnje materijala. Postepeno oslobađanje energije naprežanja pri hlađenju kroz Curie-vu temperaturu izaziva vremenski zavisno smanjenje dielektrične konstante. Ovaj fenomen je poznat kao „starenje“ a zavisi od tretmana zagrevanja i sastava materijala. Orijentacija domena u strukturi sinterovanog BT materijala zavisi od primenjenog polja pa je prema tome dielektrična konstanta funkcija primenjenog napona i frekvencije. Jaka zavisnost dielektrične konstante od temperature može da promeni električne karakteristike pasivnog uređaja tj. komponente. Feroelektrični histerezis povećava dielektrične gubitke, ti gubici su kod BaTiO<sub>3</sub> za 1-2 reda veličine veći nego kod neferoelektričnih dielektrika. Svi ovi fenomeni mogu da se smanje upotrebom odgovarajućeg hemijskog sastava kao i kontrolom hemijskih reakcija koje se dešavaju tokom sinterovanja keramika.

### *1.2.5 Metode sinteze barijum titanata*

Najvažniji cilj pri procesiranju barijum titanata jeste kreirati što manje čestice velike uniformnosti, koje će omogućiti pripremanje tankih keramičkih slojeva (i na taj način omogućiti minijaturizaciju) bez gubitka dielektričnih osobina, upotrebom brzih, niskotemperaturnih metoda hemijske sinteze. Kontrolisanje kristalne strukture, homogenosti sastava, veličine čestica, morfologije, mikrostrukture, kao i cene proizvodnje, su značajne stavke pri razvoju postupaka za sintezu barijum titanata.

Feroelektrične i dielektrične karakteristike BT keramika veoma zavise od prosečne veličine zrna i gustine keramičkog materijala. Sve proučavane karakteristike, uključujući dielektričnu konstantu i otpornost granice zrna, rastu sa smanjenjem prosečne veličine zrna i povećanjem gustine keramike. Treba naglasiti da su električne karakteristike sinterovanih keramika veoma osetljive na veličinu zrna, kao i na oblik granice zrna. Štaviše, impedansna spektroskopija je potvrdila da električno ponašanje granice zrna zavisi od mikrostrukture sinterovane keramike, a samim tim i od osobina polaznog praha. Prema tome, za postizanje visoke otpornosti granice zrna neophodni su BT prahovi sa finim, uniformnim česticama.

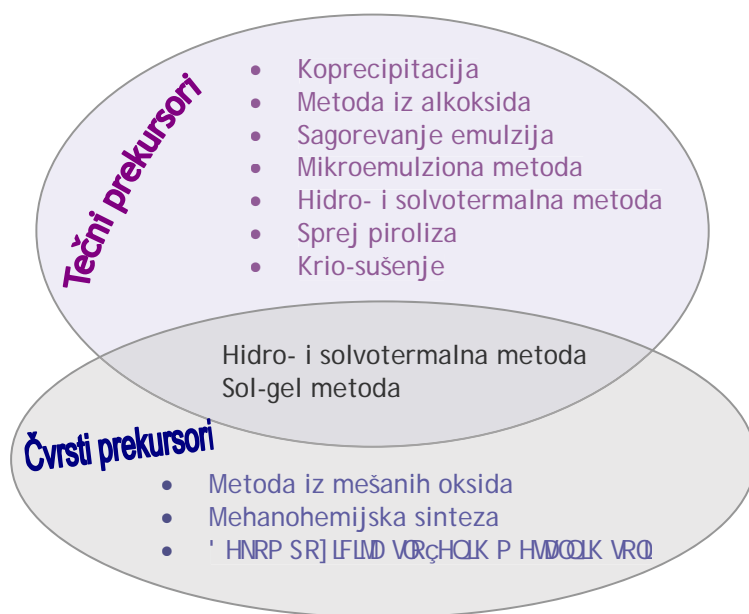
Zavisno od potencijalne primene barijum titanatnih keramika, njihove karakteristike se mogu unapred kreirati dodavanjem odgovarajućih dopanata ili kontrolisanjem finalne veličine zrna. Zbog toga su procesi densifikacije i mehanizmi rasta zrna intenzivno ispitivani tokom dugog niza godina. Još od 50-ih godina prošlog veka i prvih teorijskih radova Känzig-a i saradnika [83-85] intenzivno je ispitivan uticaj karakteristika polaznog BT praha na osobine finalnih keramičkih komponenata, i može se reći da je ova problematika još uvek veoma aktuelna. Uočeno je da morfologija i prosečna veličina čestica BT prahova utiču na njihovu sinterabilnost, kao i na mikrostrukturu i električne karakteristike sinterovanih keramika. Smanjenje prosečne veličine čestica poboljšava sinterabilnost BT prahova,  $T_c$  se pomera ka nižoj temperaturi a smanjuje se i toplota faznog prelaza. Takođe, smanjenje prosečne veličine čestica dovodi

do smanjenja prosečne veličine zrna u sinterovanim keramikama kao i do povećanja finalne gustine, samim tim menjaju se i električne karakteristike ( $T_c$ , dielektrična konstanta, otpor granice zrna...) [86,87]. Prema tome, zaključeno je da su za pripremu gustih keramika sa izvrsnim dielektričnim karakteristikama neophodni nanometarski barijum titanatni prahovi visoke tetragonalnosti i uske raspodele veličine čestica [80]. Zbog toga su razvijene, i u literaturi navedene, mnoge hemijske metode za sintezu ultrafinih, sinterabilnih BT prahova: koprecipitacija, hidrotermalna sinteza, sol-gel sinteza, hidroliza alkoksida, citratni postupak, i mnoge druge. U nastavku teksta navedene su neke od metoda za sintezu barijum titanatnih prahova.

Barijum titanatni prahovi mogu da se sintetišu velikim brojem metoda: iz čvrstih prekursora, iz kombinacije čvrstih i tečnih, i samo iz tečnih prekursora (šematski prikazano na **slici 1.9**). U prvom slučaju, barijum titanat se formira reakcijom u čvrstom stanju (iz mešanih oksida) ili dekompozicijom čvrstih prekursora (oksalatni ili citratni postupak). Sol-gel postupak podrazumeva procesiranje čvrstog prekursora u tečnom rastvoru, dok prahovi pripremljeni koprecipitacijom, iz alkoksida, sagorevanjem emulzija, sintezom iz mikroemulzija, sprej pirolizom ili krio sušenjem proizilaze iz rastvora. Tečnih prekursora, kao i iz kombinacije čvrstih i tečnih prekursora. Metode kao što su reakcija u čvrstom stanju, hidrotermalni i oksalatni postupak primenjuju se u industrijskoj proizvodnji BT, dok se ostale metode koriste na nivou

Zahtevi koje treba da ispuni nanometarski BT prah da bi bio pogodan za primenu u elektronskoj industriji su: (1) velika čistoća; (2) homogeni sastav i raspodela katjona; (3) uniformna veličina i oblik čestica i (4) mala aglomeracija (tzv. meki aglomerati).

Generalno, tehnike iz rastvora su pogodnije za sintezu nanočestica koje su homogene, bez nečistoća, s obzirom da se mešanje dešava na manjoj sk



Slika 1.9 Pregled različitih metoda sinteze ultrafinih BaTiO<sub>3</sub> prahova.

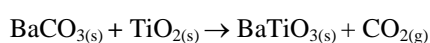
### 1.2.5.1 Sinteza BT iz čvrstih prekursora

#### (a) Reakcija u čvrstom stanju

Najveća količina barijum titanatnih prahova se industrijski proizvede reakcijom u čvrstom stanju, iz smeše oksida i/ili karbonata.

Polazni prahovi  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  se mešaju, melju, kalcinišu na odgovarajućoj temperaturi. a zatim se vrši fino mlevenje da bi se dobio prah sa što sitnijim česticama. Kao medijumi za fino mlevenje najčešće se koriste voda ili alkohol. Uočeno je da tečnost koja se koristi u toku mlevenja utiče na površinske osobine kalcinisanog barijum titanatnog praha [88]. Mikrostruktura sintetisanog praha zavisi od karakteristika polazne smeše tj. veličina čestica i njihove homogenosti, kao i od površinske aktivacije [89].

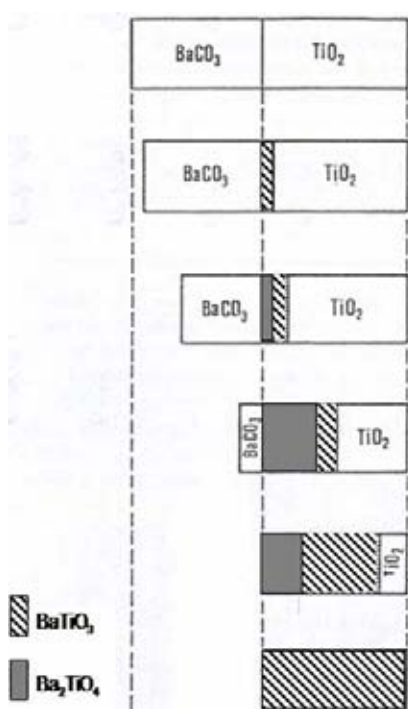
Reakcija koja se dešava pri zagrevanju ekvimolarne smeše  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  je:



Ispitivanjem reakcija između  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  zaključeno je da:

(1) Brzina reakcije veoma zavisi od veličine čestica  $\text{TiO}_2$  i njihovog agregatnog stanja, stepena mešanja i atmosfere. Intermedijerne faze se ne formiraju kada se koristi  $\text{TiO}_2$  čije čestice nisu aglomerisane, dijametra manjeg od 0.2  $\mu\text{m}$ .

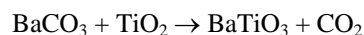
(2) Reakcioni mehanizam podrazumeva kao prvo formiranje male količine  $\text{BaTiO}_3$  na površini čestica  $\text{TiO}_2$ . Nakon toga reakcija postaje difuziono kontrolisana i barijum difunduje kroz površinski sloj, postepeno menjajući sastav čestica, formiraju se jedinjenja koja postoje u faznom dijagramu za  $\text{BaO-TiO}_2$  ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  – ortotitanat,  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  i  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ) [74,90,91]. Po započinjanju reakcije sva jedinjenja su istovremeno prisutna ali sa povećanjem temperature i/ili vremena, u atmosferi vazduha, formira se veća količina  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  koja postoji u višku sve dok potpuno ne izreaguje sva količina  $\text{BaCO}_3$ . Nakon toga nastavlja se formiranje  $\text{BaTiO}_3$  a ostale komponente polako nestaju.



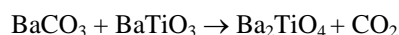
Nakon reakcije na 1350 °C prisutan je samo  $\text{BaTiO}_3$  [91]. Finalne  $\text{BaTiO}_3$  čestice zadržavaju oblik polaznih čestica  $\text{TiO}_2$  sa oko 27% većim dijametrom [92]. Na slici 1.10 prikazan je sastav  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  zrna u različitim fazama kalcinacije.

Beauger i saradnici [93] su predložili mehanizam formiranja  $\text{BaTiO}_3$  iz  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  reakcijom u čvrstom stanju:

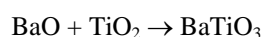
1. metatitanat  $\text{BaTiO}_3$  se formira difuzijom Ba iz  $\text{BaCO}_3$  kroz  $\text{TiO}_2$



2. istim mehanizmom difuzije barijuma kroz  $\text{BaTiO}_3$  formira se  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$



3.  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  se transformiše u  $\text{BaTiO}_3$  uz oslobađanje BaO



Slika 1.10 Sastav  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  zrna u različitim fazama kalcinacije.

BT prahovi pripremljeni reakcijom u čvrstom stanju imaju niz nedostataka, uglavnom izazvanih reakcijom na visokoj temperaturi. Prahovi sadrže čestice velikih prosečnih veličina (2-5  $\mu\text{m}$ ), nehomogenog sastava sa izvesnim procentom čvrsto aglomerisanih čestica koje su velike i neuniformne, široka je distribucija veličine čestica, morfologija je neregularna i teško ju je kontrolisati, tokom mlevenja se unosi visok sadržaj nečistoća a sagorevanje karbonata tokom kalcinacije je nekompletno, sve ovo nije pogodno za dalje pripremanje keramičkih materijala koji se koriste u mikroelektronici [92]. Ipak, sinterabilnost ovakvih prahova može da se poboljša smanjenjem veličine čestica i sužavanjem raspodele veličina.

Deaglomeracija se najčešće vrši mehanohemijским mlevenjem vlažnih prahova. Ipak, intenzivno mlevenje BT prahova u prisustvu vode može da dovede do izvlačenja  $\text{Ba}^{2+}$  iz kristalne rešetke i velikog porasta pH, što je štetno za dalje procesiranje [77]. Takođe, tokom mehaničkog mlevenja u sistem mogu da se unesu i nečistoće. Umesto mehaničkog mlevenja prahovi sintetisani reakcijom u čvrstom stanju mogu da se deaglomerišu i aktiviraju visokoenergetskim ultrazvučnim tretmanom. Ovom metodom deaglomeracije u sistem se ne unose nečistoće. Ultrazvučna deaglomeracija je ekološki pogodna, ekonomična i efikasna metoda za modifikovanje BT prahova, od mikrometarskih do nanometarskih. Ovakvom deaglomeracijom (i aktivacijom) BT prahova poboljšavaju se električne karakteristike sinterovanih keramičkih materijala [94].

Ipak, uprkos svim navedenim nedostacima konvencionalna metoda sinteze barijum titanatnih prahova je ekonomična i u širokoj je upotrebi za proizvodnju ovih prahova u velikim količinama [95].

I na kraju treba naglasiti da je uz pažljiv izbor polaznih komponenata moguće reakcijom u čvrstom stanju (na sniženoj T kalcinacije od 800  $^{\circ}\text{C}$ ) sintetisati nanometarski ( $d_{50}=270$  nm) BT prah [77].

#### (b) Mehanohemijška sinteza

Osnovne prednosti mehanohemijške sinteze barijum titanatnih prahova jesu: mala veličina kristalita (pogodnih za primenu u mikroelektronici) i postizanje uniformnog sastava finalnog praha. Mlevenjem se postiže homogeno mešanje komponenata, pri čemu se mogu smanjiti temperatura i/ili vreme termičkog procesa [96,97]. Takođe je pokazano da se u nekim sistemima mlevenjem indukuju hemijske reakcije koje nisu mogle da se postignu konvencionalnim tehnikama. Mehanohemijškom aktivacijom obezbeđuje se reaktivnost polaznih komponenata pa se željena keramička faza formira na sniženoj temperaturi. Mešanjem komponenata mlevenjem dobija se uniformni materijal, sa česticama izuzetno malih dimenzija.

XRD analizom je pokazano da čak i nakon 25 sati mlevenja nema indikacija o postojanju intermedijernih faza kao što su  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  ili  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  koje se formiraju kalcinacijom [77], što je još jedna pogodnost u odnosu na tradicionalne tehnike.

Reakcijom između rutila ( $\text{TiO}_2$ ) i oksida zemnoalkalnih metala, tokom mehaničke aktivacije (tj. mlevenja u visokoenergetskom mlinu) na sobnoj temperaturi i bez dodatnog zagrevanja dobijaju se jedinjenja titanata opšte formula  $\text{MTiO}_3$ , sa veličinama kristalita 11-15 nm [96,98].

Mehanohemijškim pretretmanom polazne smeše dobija se keramički prekursor velike specifične površine i ravnomerne distribucije čestica, što je neophodno za sinterovanje keramičkih materijala do velikih gustina [89].

Reakcijom u čvrstom stanju nedavno je sintetisan BT sa prosečnom veličinom primarnih čestica od 200 nm, i tetragonalnošću od 1.010 [99]. Dodatnim mehanohemijškim tretmanom ne samo da se povećava homogenost polazne smeše već se i smanjuje veličina čestica. Na ovaj način se sprečava rast zrna tokom kalcinacije, što se potvrđuje SEM analizom i analizom veličine čestica.

Temperatura kalcinacije neophodna za sintezu BT reakcijom u čvrstom stanju može da se snizi sa 1100 °C ako se prahovi prethodno mehanohemijski aktiviraju [99]. Pokazano je da ako se polazna smeša mehanohemijski tretira u planetarnom mlinu temperatura kalcinacije može da se snizi na 800 °C. Kao osnovni problem ostaje neizbežno smanjenje tetragonalnosti sa smanjenjem veličine čestica. Begg i saradnici su uočili naglo smanjenje tetragonalnosti sa smanjenjem veličine čestica ispod 600 nm [100]; dok su Uchino et al. uspeli da sintetišu čestice sa relativno velikom tetragonalnošću od 1.0085 za čestice od 230 nm, međutim ona se smanjuje na 1.007 kada se čestice smanje do 200 nm [83]. Sa druge strane, smanjenje temperature kalcinacije smanjuje i kristaliničnost. Treba zadržati veliku kristaliničnost i čistoću a postići što manje dimenzije čestica. Treba smanjiti rast čestica (ili aglomeraciju) bez smanjenja kristaliničnosti. U prethodnim radovima to je postignuto mehanohemijskim tretmanom, dok smo mi po prvi put, primenili sonohemijski tretman [94].

### (c) Dekompozicija složenih metalnih soli

Složene soli Ba i Ti, kao što su barijum titanil oksalat  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ili citrat  $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se takođe koriste za sintezu ultrafinog BT, pri čemu se dekompozicija vrši u temperaturnom intervalu između 600 i 1300 °C u nekoliko međufaza. Pošto su katjoni već pomešani na atomskoj skali u čvrstom prekursoru, termički tretman kojim se dobija perovskitna faza može da se odvija na nižoj temperaturi nego u slučaju sinteze iz mešanih oksida. Iz takvih prekursorskih prahova dobijaju se veoma čisti, stehiometrijski BT prahovi [78], često kubične strukture [101,102].

Termalnom dekompozicijom organskih smola koje su proizvedene iz mešanog **citrata**  $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  moguće je proizvesti  $\text{BaTiO}_3$  prah uz kontrolu odnosa Ba/Ti=1 i kontrolu morfologije [76]. Na ovaj način sintetisan je  $\text{BaTiO}_3$  prah kubične strukture, sa mikrokristalitima veličine od oko 30 nm. Autori ističu *oksalatni* metod kao jedan od najznačajnijih prekursorskih metoda za dobijanje stehiometrijskog barijum titanata, uz postizanja egzaktnog atomskog odnosa Ba/Ti=1.

Da bi se eliminisali nedostaci klasične metode za sintezu barijum titanatnih prahova razvijani su tzv. „mokri“ hemijski postupci, pri čemu su dobijani veoma čisti, homogeni, reaktivni, ultrafini barijum titanatni prahovi, i to na nižim temperaturama. Novi procesi za sintezu ultrafinog praha  $\text{BaTiO}_3$  su homogena koprecipitacija, sol-gel postupci, hidroliza alkoksida, oksalatni postupak, citratni postupak, upotreba smola kao intermedijera, termalna dekompozicija prekursora, hidrotermalna sinteza i drugi. Ipak, i ove tehnike imaju svoje nedostatke. Skoro svi navedeni hemijski postupci zahtevaju dodatnu kalcinaciju prekursora na visokoj temperaturi da bi se razvila željena  $\text{BaTiO}_3$  faza. Šta više, za mnoge od ovih postupaka, kao polazne komponente neophodne su neorganske ili organometalne supstance visoke čistoće koje su mnogo skuplje od široko dostupnih oksida i karbonata.

Prednosti nekonvencionalnih metoda sinteze keramičkih prahova su: velika čistoća, homogenost, čestice malih i uniformnih veličina, kontrolisanje morfologije čestica.

### 1.2.5.2 Sinteza iz mešanih (čvrsto/tečno) prekursora

#### (a) Hidrotermalna sinteza barijum titanata

Hidrotermalna metoda predstavlja značajan industrijski postupak za pripremu barijum titanatnih prahova. Dobijeni prahovi su nanometarskih dimenzija, uniformnih čestica, homogeni i velike čistoće. Sinteza se najčešće vrši na temperaturama u intervalu između 60 i 250 °C, upotrebom vodenih medijuma pod jakim alkalnim uslovima, u određenoj atmosferi ili pri povišenom pritisku, u trajanju od nekoliko sati. Interakcija između čvrste i tečne faze određuje fizičke karakteristike finalnog praha. Fizičko-hemijski parametri procesa, kao što su koncentracija, relativni odnos reaktanata, stepen nečistoća, pH, temperatura i pritisak, kojim se može kontrolisati veličina i oblik čestica (od 20 nm do 1 mm), kao i reaktivnost prekursora, imaju odlučujuću ulogu pri određivanju uslova neophodnih za kvantitativno hidrotermalno formiranje čiste faze barijum titanata. Ako se koriste nereaktivni titanatni prekursori neophodne su relativno visoke temperature (350-500 °C) i pritisak od 160 do 1300 bara. Upotrebom veoma reaktivnih prekursora smanjuju se reakciona temperatura, pritisak i vreme. Ako se tokom hidrotermalne sinteze primeni i mikrotalasno zračenje, povećava se kinetika kristalizacije usled brzog zagrevanja [78].

Supstance koje se koriste u hidrotermalnim postupcima su hidroksidne soli, acetatne soli i gelovi, soli halida, kao i nitratne soli. Za razliku od skupih hemikalija neophodnih za npr. sol-gel alkoksidni postupak, neorganske soli koje se koriste za hidrotermalne postupke su relativno jeftine. Kao prekursori barijuma često se koriste vodeni rastvori barijum hidroksid oktahidrata  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ili barijum acetata  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Titanijum se obično ugrađuje u obliku amorfnog  $\text{TiO}_2$  gela koji je precipitovan iz rastvora koji sadrži odgovarajuće metalne soli, kao što su hloridi ili nitrati [78,103]. Veoma često se kao prekursori za pripremanje reaktivnog  $\text{TiO}_2$  gela koriste titanijum tetrahlorid  $\text{TiCl}_4$ , titanijum oksihlorid  $\text{TiOCl}_2$ , kao i Ti-izoproskid ili -butoksid.

Pokazano je da tip Ti-prekursora ima izuzetan uticaj na veličinu i morfologiju čestica [104,105], kao i na energiju aktivacije za kristalizaciju barijum titanata, koja se kreće od 21 do 105.5  $\text{kJmol}^{-1}$  [105-107]. Takođe, veličina i morfologija čestica veoma zavise od reakcione temperature, tj. sa povećanjem temperature klasteri prerastaju u čestice sferičnog ili kubičnog oblika. Uočeno je da se Curi-eva temperatura ( $T_c$ ) i tetragonalnost (c/a) smanjuju sa smanjenjem veličine čestica [108] tj. da kristalna struktura barijum titanata zavisi od veličine čestica. BT prahovi pripremljeni hidrotermalnim postupkom, sa česticama prosečne veličine 20-90 nm, imaju kubičnu strukturu [108,109]. Neki autori su pokazali da ćelija postaje kubična ako je veličina čestica manja od 0.1  $\mu\text{m}$  [83,110-112]. Konačno, različitim modifikacijama hidrotermalnog postupka nedavno je uspešno sintetisan i BT prah sa nanometarskim česticama čija je simetrija tetragonalna usled čega je bilo moguće postići i veliku dielektričnu konstantu [80,113,114].

Hidrotermalna metoda omogućuje proizvodnju finih prahova (veličina od nanometarskih do mikrometarskih), sferne morfologije i uske raspodele veličine čestica, metoda je takođe pogodna i za sintezu monokristala, kao i za depoziciju tankih filmova. Ono što je bitno kod hidrotermalne sinteze jeste da se upotrebom različitih prekursora i površinski aktivnih supstanci može kontrolisati morfologija sintetisanih čestica, tako da se osim sferičnih mogu dobiti i pločaste/slojevite i vlaknaste čestice – što je posebno bitno kod keramičkih materijala visokih performansi, zato što dielektrični materijali pokazuju anizotropne karakteristike po jednoj od kristalografskih osa [115].

Razlozi za upotrebu postupka hidrotermalne sinteze su: (1) kontrolisana veličina čestica i uska distribucija veličina, (2) direktna sinteza kristalnog  $\text{BaTiO}_3$  - bez dodatne visokotemperaturske kalcinacije [116], (3) kontrola stehiometrije, (4) nije neophodno mlevenje prahova pre sinterovanja – čime je izbegnuta kontaminacija prahova, (5)

kontrola morfologije [115,117], i (6) prahovi sintetisani hidrotermalnim postupkom su veoma reaktivni tokom procesa sinterovanja.

Hidrotermalna sinteza se vrši iz suspenzija, koloidnih rastora, kao i iz pravih rastvora. Kada se kao rastvarač ne koristi voda već neko organsko jedinjenje metoda se naziva *solvothermalna*.

#### (b) Sol-gel metoda

Materijali dobijeni sol\*-gel postupkom se transformišu do keramike zagrevanjem na relativno niskoj temperaturi, imaju bolju hemijsku i strukturnu homogenost nego one dobijene klasičnim metodama [118]. Sol-gel metodom dobijaju se barijum titanatne čestice dijametara i oko 30 nm, veoma uske distribucije veličine čestica. Međutim, problem pri upotrebi ove metode je kontrola Ba/Ti odnosa tj. stehiometrije. Metoda koja omogućuje kontrolu stehiometrije jeste sprej hidroliza barijum-titan alkoksida [119].

Sol-gel postupkom iz alkoksida moguće je sintetisati čist kristalni BaTiO<sub>3</sub> prah, kubične simetrije [120]. Iako sol-gel procesiranje sa metalnim alkoxidima omogućava proizvodnju sitnih čestica barijum titanata ili drugih keramika, nedostatak ove metode je što zahteva dodatni tretman na temperaturama većim od 700 °C za uklanjanje neizreagovanih organskih komponenata, da bi preostala čista kristalna faza. Osim toga, alkoksidi su veoma skupi za praktičnu primenu.

Iz bimetalnih alkoxidnih prekursora sintetisane su i nano-žice tj. nano-kristalni BaTiO<sub>3</sub> i SrTiO<sub>3</sub>, dijametra 6-12 nm [121-123].

### 1.2.5.3 Sinteza iz tečnih prekursora

#### (a) Koprecipitacija

Koprecipitacija je jednostavna metoda za postizanje hemijske homogenosti mešanjem jona konstituenata na molekulskom nivou, pri kontrolisanim uslovima.

Koprecipitacija može da se vrši iz oksalatnih prekursora. U oksalatnom postupku smeša koja sadrži metalne katjone dodaje se u rastvor oksalne kiseline čime se izaziva precipitacija metalnog oksalata zbog njegove male stabilnosti. Oksalatnom precipitacijom može da se kontroliše veličina BT čestica a stanje precipitativnog praha kontroliše stanje sintetisanog keramičkog praha. Veličina čestica barijum-titanatnog oksalata može da se kontroliše „starenjem” u vodi, variranjem vremena i temperature. Uočeno je da se sa povećanjem vremena i temperature povećavaju kako veličina čestica tako i njihova neuniformnost [124]. Da bi došlo do istovremene i stehiometrijske koprecipitacije Ba i Ti u formi oksalata (BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + TiOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) treba voditi računa o hemijskim uslovima: koncentraciji reagenasa, stanju reakcionog medijuma, helatnim osobinama oksalne kiseline, kompleksiranju sa metalnim jonima i njihovoj stabilnosti [125].

Metodom kontrolisane precipitacije, uz upotrebu neorganskih soli, sintetisani su BaTiO<sub>3</sub> prahovi (kako čisti tako i dopirani), uske distribucije veličine čestica i velikih dielektričnih konstanti, ali čestice nisu sferične kao one dobijene pomoću alkoxidnih prekursora.

---

\* Sol je koloidna suspenzija (1-1000 nm) čestica u tečnom medijumu. U ovakvoj suspenziji, dispergovana faza je toliko mala da su gravitacione sile zanemarljive a dominiraju Van der Waals-ove privlačne sile i površinsko naelektrisanje. Ovakvi tipovi koloida se koriste za pripremanje polimera ili čestica iz kojih će se kreirati keramički materijal. Karakteristike finalnog proizvoda dobijenog sol-gel postupkom zavise od tipa prekursora, rastvarača, pH, katalizatora, količine vode, temperature sola, vremena mešanja i aditiva. Fizičke osobine kao što su gustina, aktivna površina i proznost zavise od količine vode koja je korišćena u sol-gel procesu [118].



#### (b) Hidrotermalna i solvotermalna metoda iz pravih rastvora

Solvotermalnom metodom (uz upotrebu 50% rastvora etanola) sintetisan je nanometarski barijum titanatni prah (60 nm), uske raspodele čestica i uniformne morfologije. Pokazano je da se upotrebom etanola može sintetisati nanometarski BT prah čija kristalna simetrija ima visok stepen tetragonalnosti ( $c/a=1.0088$ ) [126].

#### (c) Sprej piroliza

Sprej piroliza je metoda pogodna za sintezu jedno- i višekomponentnih prahova. Proces sprej pirolize podrazumeva, kao prvo generisanje kapi iz polaznog rastvora koji sadrži rastvorene prekursore, zatim termičku razgradnju kapi do čestica usled heterogene reakcije gas-tečno/čvrsto. Osnovne prednosti ove metode su mogućnost kontrole hemijske homogenosti, čistoće, morfologije, oblika i faznog sastava rezultujućih prahova. Zbog toga je ova metoda posebno pogodna za sintezu višekomponentnih sistema [127].

Metodom sprej pirolize moguće je sintetisati homogeni barijum titanatni prah, sa sferičnim česticama mikrometarskih i submikrometarskih dimenzija [127]. Sinteza se najčešće vrši iz rastvora  $BaCl_2$  i  $TiCl_4$ . Upotrebom dvofluidnog atomizera generisane su polazne kapi dijametra oko 15.5  $\mu m$ , sa vremenom zadržavanja od 17 sec na 900 °C sintetisane su šuplje sferične čestice dijametra 2.5  $\mu m$ , koje su sadržale deo neizreagovanog  $BaCl_2$ . Upotrebom ultrazvučnog atomizera generisane su polazne kapi dijametra 2.2  $\mu m$ . Iz „magle“ koju stvaraju ovakve kapi, na 700 °C uz vreme zadržavanja od 60 s, sintetisan barijum titanatni prah kubične simetrije, sa gustim sferičnim česticama, srednjeg dijametra od 0.53  $\mu m$ .

#### (d) Krio-sušenje (freeze-drying)

Metoda krio-sušenja zasniva se na eliminaciji vode sublimacijom zamrznutog rastvora koji sadrži katjone u stehiometrijskom odnosu. Ovom metodom se mogu pripremiti keramički nanometarski prahovi veoma homogenog hemijskog sastava. Osnovni uslovi neophodni za upotrebu ove metode su: (1) hemijska kompatibilnost između soli - da bi se izbegla neželjena precipitacija tokom njihovog rastvaranja i (2) određivanje tačke mržnjenja rastvora, koja zavisi od rastvarača (voda, alkohol, itd.) i molarne koncentracija rastvorenih jedinjenja. Ova metoda je relativno spora i veoma skupa.

Metodom krio-sušenja, iz nitratnog prekursora sintetisani su nanokristalni BT prahovi (10-15 nm) kubične simetrije [128].

### 1.2.5.4 Sinteza mikrotalasnim zagrevanjem

Materijal apsorbuje mikrotalasno zračenje a zatim se elektromagnetna energija prevodi u termalnu. Toplota se generiše unutar materijala. Ova unutrašnja energija smanjuje vreme i cenu procesiranja. Mikrotalasno zračenje je posebno pogodno za sintezu dielektričnih materijala. Stepem apsorpcije mikrotalasa se povezuje sa dielektričnom konstantom i faktorom dielektričnog gubitka tog materijala. Mikrotalasno zračenje se koristi kako za sintezu [129] tako i za sinterovanje barijum titanata [130,131]. Pogodnim izborom sirovina i uslova MT zagrevanja, ovim procesom se mogu kreirati željeni materijali i oblici kao što su prahovi, kompaktni keramički materijali, tanki filmovi ili funkcionalno gradijentni materijali [132]. Sintezom u mikrotalasnom polju mogu se kontrolisati kristaličnost i morfologija materijala. Pri zagrevanju keramičkog materijala u mikrotalasnoj peći većina mikrotalasnog zračenja se rasipa na površini keramičkog materijala, zbog toga se toplota sporo transportuje kroz zapreminu. Tehnike koje povećavaju efikasnost zagrevanja su mikrotalasno *hibridno* zagrevanje [133] i upotreba *unutrašnjih susceptorova* [134,135]. Upotrebom unutrašnjih susceptorova, u poređenju sa klasičnim metodama,

procesiranje se postiže na znatno nižim temperaturama, a takođe se smanjuje i vreme reakcije. Čestice CuO unutar materijala koji se sinteruje omogućuju apsorpciju mikrotalasa pri čijem se delovanju zagrevaju, na taj način se u materijalu za samo nekoliko minuta postiže temperatura od 1000 °C [131,134,135].

Barijum titanat tetragonalne simetrije sintetisan je delovanjem mikrotalasa u toku samo jednog minuta (pri čemu je materijal zagrejan do 170 °C) [129].

#### 1.2.5.5 Upotreba površinski aktivnih supstanci pri sintezi BT prahova

Uočeno je da molekuli apsorbovani na površini BaTiO<sub>3</sub> prahova menjaju njegove površinske karakteristike. Koriste se tri tipa površinski aktivnih komponenti: anjonski, katjonski i nejonski. Pokazano je da oni utiču na morfologiju dobijenog titanatnog praha, kao i na njegovu sinterabilnost. Upotrebom katjonske površinski aktivne komponente sintetisan je prah barijum titanata sa česticama veličine 30-90 nm i specifične površine od 60.5 m<sup>2</sup>/g [136]. Površinski aktivne komponente mogu da se koriste i tokom sinterovanja za poboljšanje kvaliteta keramike.

Treba naglasiti da su komercijalni prahovi barijum titanata veoma često kontaminirani nečistoćama koje su prisutne u sirovinama, ili karbonatima (koji potiču od atmosferskog CO<sub>2</sub> ili su produkti sinteze). Kao nečistoće najčešće su prisutni joni Ca, Si, K, Cr, Fe, Sr, Na, Al. Prisustvo ovih nečistoća može da bude štetno za dalje procesiranje nedopiranog BaTiO<sub>3</sub> praha i da ima negativan uticaj na njegove dielektrične osobine zbog menjanja reoloških karakteristika ili zbog lakšeg formiranja aglomerata [137]. Zbog toga je poželjno pre upotrebe ovih prahova izvršiti dekarbonizaciju.

Za proizvodnju mikroelektronskih komponenata, posebno višeslojnih keramičkih kondenzatora neophodni su feroelektrični prahovi, sa česticama malih dimenzija i dobro iskristalisanom tetragonalnom strukturom. Zbog toga su razvijene, i u literaturi navedene, mnoge hemijske metode za sintezu ultrafinih, sinterabilnih BT prahova, posebno tzv. mokri postupci: koprecipitacija, hidrotermalna sinteza, sol-gel postupak, hidroliza alkoksida, citratni postupak, sinteza iz oksalata i mnogi drugi. Ovi postupci su veoma skupi a pri sintezi može doći i do pojave nekih nesavršenosti u kristalnoj rešeci BT. Za većinu od ovih metoda kao polazne komponente neophodna su neorganska ili organo-metalna jedinjenja velike čistoće, koja su mnogo skuplja od široko dostupnih oksida ili karbonata koji se koriste za sintezu BT reakcijom u čvrstom stanju. Osim toga, neke od navedenih metoda pokazuju značajne nedostatke, npr. prahovi sintetisani hidrotermalnom metodom ili precipitacijom iz rastvora često u rešeci sadrže OH grupe koje dovode do formiranja neželjene poroznosti tokom sinterovanja [77].

Tokom više decenija pokazalo se da je reakcija u čvrstom stanju između BaCO<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> u temperaturnom intervalu 1000-1200 °C najjednostavnija i najekonomičnija metoda za sintezu velikih količina barijum titanatnih materijala. Zbog toga je od velikog naučnog ali i praktičnog značaja usavršiti sintezu reakcijom u čvrstom stanju, tako da se dobiju nanometarski prahovi, što je nedavno i postignuto [77].

Godišnja proizvodnja barijum titanatnog praha je ≈ 11000 tona [77].

### 1.2.6 Barijum titanatni tanki filmovi

Osim monokristala i barijum titanatnih prahova, tanki filmovi takođe imaju značajnu primenu u elektronici. Barijum titanatne feroelektrične komponente u formi tankih filmova imaju niz prednosti u odnosu na masivne komponente, npr. manji napon pokretanja i veću brzinu [138]. Tanki BT filmovi pokazuju nelinearne optičke fenomene zbog čega imaju potencijalnu primenu za pripremu optičkih prekidača, filtera, talasovoda i elektro-optičkih komponenata. Takođe, od BT tankih filmova pripremaju se i dielektrični slojevi, kondenzatori, feroelektrici, senzori, luminiscentni materijali, IC-kondenzatori, ULSI-DRAM memorije, fino-podešavajuće mikrotalasne IC-komponente... [139,140].

*Metode* za nanošenje visoko kvalitetnih dielektričnih tankih filmova barijum titanata na supstrat su: radiofrekventno (RF) spaterovanje, sol-gel postupak, sprej piroliza, MOCVD tehnika, depozicija pulsnim laserima, kao i elektrohemijske, hidrotermalne i elektrohidrotermalne metode [141,142]. Tanki filmovi se najčešće nanose na supstrat, gde tokom sinterovanja dolazi do epitaksijalnog rasta.

*Sol-gel* postupak je efikasna i jednostavna metoda za pripremanje kvalitetnih tankih filmova [140]. Moguća je laka kontrola hemijskog sastava, dobijeni filmovi su velike čistoće i homogenosti, procesiranje se odvija na relativno niskoj temperaturi [143]. Međutim, metode kao što su *sol-gel*, *RF spaterovanje*, *MOCVD* ili *laserska ablacija*, zahtevaju dodatni termički tretman na temperaturama većim od 500 °C. Na tako visokim temperaturama mogu da se pojave neželjeni efekti, kao što su difuzioni procesi između tankih filmova, kontaktnih elektroda i supstrata. Osim toga, termički stres koji može da se desi tokom hlađenja može da izazove pojavu pukotina na keramičkim komponentama. Navedene probleme je moguće prevazići *hidrotermalnim postupcima* koji su veoma jednostavni i jeftini a odvijaju se na relativno niskoj temperaturi (80-100 °C) [144,145]. Na ovaj način dobijaju se stehiometrijski, homogeni filmovi velike čistoće, koji sadrže sitnozrne kristale uske raspodele veličina. Hidrotermalnom sintezom mogu da se formiraju BT tanki filmovi u amorfnoj ili polikristalnoj formi, zavisno od temperature depozicije i naknadnog termičkog tretmana [146].

Metoda *sprej pirolize* je takođe pogodna za sintezu stehiometrijskih tankih BT filmova [139]. Variranjem vremena i temperature depozicije mogu se dobiti ili visoko porozni ili gusto pakovani filmovi. Deponovani filmovi sadrže nisko simetričnu fazu barijum titanata pa je neophodno dodatno zagrevanje. Zagrevanjem na 500-900 °C film se prevodi u kubičnu fazu, dok se zagrevanjem na 1000 °C formira tetragonalna faza uz odgovarajući rast veličine zrna [139]. Dielektrična konstanta ovakvih tankih filmova je 20-25 na 10 kHz.

*Livenje traka* je praktična metoda za pripremanje tankih keramičkih slojeva sa različitim električnim i magnetnim osobinama. Ovako pripremljeni keramički slojevi koriste se za formiranje višeslojnih materijala (detaljno opisano u delu 1.1.3.1.1(f)). Tanki BT filmovi mogu da se formiraju i metodom *livenja gela*. Uzorci dobijeni ovom metodom imaju homogenu mikrostrukturu i veliku gustinu [147].

Debljina pripremljenih filmova je obično 10-1000 nm, dok filmovi debljine od nekoliko  $\mu\text{m}$  ne mogu da se pripreme navedenim tehnikama. Metodom *sito štampe* moguće je proizvesti tanke filmove debljine do 100  $\mu\text{m}$  [33,34]. Debljina sloja se podešava promenom gustine sita (brojem meša) [148].

Uočeno je da su dielektrične konstante manje u slučaju tankih filmova nego kod sinterovanih keramika. To se objašnjava mikrostrukturnom heterogenošću, različitom kristaliničnošću, mehaničkim naprezanjem... [149]. Ipak, monokristalni tanki film debljine 0.5 do 10  $\mu\text{m}$ , koji zadržava osobine kristala i poseduje veliku dielektričnu konstantu, moguće je dobiti jonskim sečenjem [150].

### 1.3 Barijum titanat sa dodacima

Jedinstvene električne i elektromehaničke osobine barijum titanatnih keramika mogu se modifikovati variranjem uslova sinterovanja i/ili unošenjem dodataka. Prema tome, barijum titanatnim prahovima se dodaju aditivi iz dva razloga:

1. da bi uticali na tok sinterovanja (densifikaciju i rast zrna)
2. da bi se razvile željene električne osobine.

#### 1.3.1 Sinterovanje

Proces sinterovanja predstavlja najznačajniji korak u pripremanju keramika. Sinterovanjem se ispresci transformišu u keramičke materijale sa željenim osobinama. Osnovni uslovi za dobijanje keramika sa optimalnim osobinama se zasnivaju na pripremanju i procesiranju keramičkih prahova, ali, tek se sinterovanjem mogu adekvatno formirati fizičko-hemijske osobine materijala. Procesom sinterovanja nije moguće pripremiti visoko kvalitetan materijal od nekvalitetnog (nečistog i nehomogenog) polaznog praha. Takođe, veliki naponi u pripremanju kvalitetnih polaznih prahova mogu biti anulirani neadekvatnim procesom sinterovanja [151]. Sinterovanje se definiše kao proces densifikacije poroznog uzorka usled smanjenja slobodne energije u sistemu, uglavnom smanjenjem površinske energije. Proces rasta zrna zavisi od koncentracije dopanata, parcijalnog pritiska kiseonika tokom sinterovanja, početne specifične površine, kao i od morfologije polaznih prahova [152,153]. Na ponašanje materijala tokom sinterovanja utiču različiti aditivi koji podstiču formiranje tečne faze. Prednosti sinterovanja u prisustvu tečne faze su sniženje temperature sinterovanja i kontrolisanje mikrostrukture.

Odnos Ba/Ti je veoma bitan parametar koji može dramatično da utiče na mikrostrukturu čistog praha barijum titanata. Višak BaO dovodi do formiranja  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  koji inhibira rast zrna tokom sinterovanja, dok višak  $\text{TiO}_2$  dovodi do formiranja eutektičke smeše tj. tečne faze na granici zrna koja utiče na proces sinterovanja [76].

Veoma je veliki broj aditiva koji se koriste tokom sinterovanja barijum titanatnih prahova, među njima se izdvajaju:  $\text{SiO}_2$  [154-156] i  $\text{TiO}_2$  [156,157], koji utiču na mikrostrukturu poluprovodničkog  $\text{BaTiO}_3$ . Dobro je poznat uticaj  $\text{SiO}_2$  na sinterovanje  $\text{BaTiO}_3$ , već na 700-800 °C formira se tanki amorfni  $\text{SiO}_2$  film na granici zrna [154]. Temperatura topljenja sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{BaTiO}_3$  tj. Ba-Ti-Si-O je 1250 °C, dok je  $T_T$  čistog  $\text{BaTiO}_3$  1625 °C. Kako su pokazali Abicht i saradnici najveća brzina densifikacije u sistemu  $\text{SiO}_2$ - $\text{BaTiO}_3$  postoji na temperaturama između 1100 i 1200 °C. Sa druge strane,  $\text{TiO}_2$  reaguje sa

BaTiO<sub>3</sub> pri čemu se formira Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, a sistem BaTiO<sub>3</sub>/Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> formira eutektičku smešu na 1320 °C.

Aditivi koji se takođe često koriste pri sinterovanju barijum titanata su smeše: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, CaO/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> i 2BaO/TiO<sub>2</sub>/2SiO<sub>2</sub> [158]. Homogena distribucija ovih aditiva u matrici barijum titanatnog praha znatno snižava energiju aktivacije za proces densifikacije keramičkog materijala. Energiju aktivacije određuju tri procesa: difuzija, reakcije i klizanje zrna. Za navedene aditive energija aktivacije se menja u nizu:  $E_A(2BaO/TiO_2/2SiO_2) < E_A(TiO_2) < E_A(CaO/TiO_2/SiO_2) < E_A(TiO_2/SiO_2)$ . Ova promena energije aktivacije (za proces densifikacije barijum titanata uz dodatak različitih aditiva) povezuje se sa količinom BaO i srazmernom količinom TiO<sub>2</sub> iz aditiva koje su neophodne za formiranje sekundarnih faza Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> i Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>.

Velika brzina densifikacije, uočena na temperaturama ispod eutektičke tačke, objašnjava se procesom klizanja zrna koji je omogućen formiranjem staklastog oksidnog filma male viskoznosti [155,157,158].

Veliki uticaj na proces densifikacije keramičkog materijala imaju specifična površina, veličina i oblik čestica polaznog praha [151]. Dielektrične osobine barijum titanatnih materijala zavise od procesa densifikacije tj. od veličine pora u sinterovanim materijalima. Prema tome, i dielektrična propustljivost kao i tangens dielektričnog gubitka zavise od veličine pora i gustine materijala [118,147,159,160]. Proces sinterovanja je otežan prisustvom neuniformnih čestica, u tom slučaju tokom procesa sinterovanja i dolazi do formiranja velikih pora [159]. Ovakvi BT materijali imalu loše dielektrične karakteristike. Dielektrična konstanta se povećava sa povećanjem temperature sinterovanja, što se objašnjava promenom mikrostrukture i gustine sinterovanog materijala [147].

Kao što je već rečeno, zavisnost dielektričnih karakteristika sinterovanih BT materijala od veličine zrna proučava se još od 1954. godine i rada Kniekamp-a i Heywang-a [161]. Danas je opšte prihvaćeno stanovište da se u BT materijalima maksimum dielektrične propustljivosti na Curie-voj temperaturi smanjuje sa smanjenjem prosečne veličine zrna ispod 1 μm [162].

Zbog značaja sinterovanja za karakteristike finalnih materijala, osim empirijskih proučavanja, razvijaju se i teorijski modeli koji omogućavaju kompjutersku simulaciju procesa sinterovanja [163].

### ***1.3.2 Aditivi koji menjaju električne osobine BT***

Kao što je već rečeno, BaTiO<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi ima tetragonalnu simetriju i osobine feroelektrika sa veoma visokom dielektričnom konstantom - što ga čini pogodnim za različite tehnološke primene u industriji poluprovodnika. Dugi niz godina sprovode se opsežna istraživanja da bi se poboljšale dielektrične karakteristike BaTiO<sub>3</sub>, manipulišući kako njegovom mikrostrukturom i veličinom čestica, tako i hemijskim sastavom, koji se menja dopiranjem sa različitim katjonima na A (Ba) i B (Ti) kristalografskim položajima [164]. Jedna od najznačajnijih karakteristika barijum titanatnih materijala jeste temperatura feroelektričnog faznog prelaza  $T_c$ , tj. temperatura na kojoj dielektrična konstanta ima maksimum  $\epsilon_{max}$ . Ove vrednosti,  $T_c$  i  $\epsilon_{max}$ , se mogu modifikovati ugrađivanjem različitih dopanata u kristalnu rešetku barijum titanata. Većina izovalentnih A dopanata je efektivna u pomeranju  $T_c$  ali nema

značajan efekat na promenu vrednosti  $\epsilon_{\max}$ . Sa druge strane, uvođenje izovalentnih dopanata na B kristalografski položaj ima značajan efekat kako na Curie-vu temperaturu tako i na  $\epsilon_{\max}$ . B dopanti izazivaju linearno smanjenje  $T_c$  koje je praćeno porastom  $\epsilon_{\max}$ , dok sa daljim dopiranjem dolazi do širenja ovog maksimuma i smanjenja njegovog intenziteta.

Čist BaTiO<sub>3</sub> ima veliku električnu otpornost na sobnoj temperaturi, koja se može dramatično promeniti ugrađivanjem dopanata, kao što su npr. joni retkih zemalja [159]. Barijum titanat dopiran donorima može da bude poluprovodnik i da pokazuje anomalni pozitivni temperaturski koeficijent električne otpornosti (PTCR) ili da bude izolator. U prvom slučaju donori su kompenzovani elektronima, dok su u drugom slučaju donori kompenzovani katjonskim vakancijama [152].

PTCR termistori pripremljeni od poluprovodnički dopiranog BT imaju najveći temperaturski koeficijent otpornosti. Ovaj fenomen je kontrolisan reakcijama na granici zrna i potiče od prisustva energetske barijere na granicama poluprovodničkih zrna usled defektne strukture materijala, što dovodi do nehomogene distribucije barijumskih vakancija između zrna i granice zrna [165].

Na PTCR efekat u BT materijalima znatno utiču i nečistoće, posebno ako se radi o donorima ili akceptorima. Znatno povećanje električne otpornosti se dešava kada se BT dopira 3d elementima koji se ponašaju kao akseptori npr. Mn, Fe ili Cu, ali ne važi i za ostale 3d jone. Akseptori kao što u Mn, Fe ili Cu, imaju više valentnih stanja; valentno stanje se menja tokom feroelektričnog faznog prelaza - što verovatno i jeste razlog porasta PTCR efekta [166]. Dopanti koji se uvode iz parne faze imaju jači efekat nego oni koji se uvode iz čvrste faze, npr. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, CdO.

PTCR materijali mogu da se koriste u različitim vrstama elektronskih kola, kao prekidači ili kao grejači na konstantnoj temperaturi. Druga važna primena PTCR termistora jeste merenje/detekcija/kontrola temperature ili parametara povezanih sa temperaturom kao što su pritisak gasa, stepen vakuuma, vlaga, elektromagnetna energija/intenzitet, i druge [165]. PTCR efekat ima primenu kod brisača magnetnog zapisa u TV uređajima, starterima motora, samoregulišućim grejačima... Zbog njihovog veoma velikog temperaturskog koeficijenta otpornosti oko Curie-ve tačke PTCR termistori spadaju među najkorisnije senzorske uređaje.

**Kadmijum** se često koristi za dopiranje barijum titanatnih poluprovodničkih materijala, čime se povećava PTCR efekat. Kada se kao dopant koristi CdO iz parne faze skok otpornosti se povećava za red veličine [166]. CdO se koristi i kao dodatak pri sinterovanju, zrna zadržavaju veličinu, međutim, njihov oblik se menja. Kada se koristi CdO iz parne faze granica zrna postaje oštrija i pravilnija.

**Mangan** je efektivan akceptorski dopant koji znatno poboljšava kako mikrostrukturu tokom sinterovanja tako i električne osobine [167,168].

**Kalcijum** se ubraja među supstance koje se najčešće dodaju barijum titanatnom prahu radi poboljšanja osobina. Uočeno je da kalcijum deluje kao inhibitor rasta zrna, sa povećanjem sadržaja Ca<sup>2+</sup> dolazi do srazmernog smanjenja rasta zrna u sinterovanom materijalu [169,170]. Ako se joni Ca<sup>2+</sup> ugrade u Ba položaje povećava se homogenost finalnog materijala, ako se ovi joni ugrade u Ti položaje formiraju se akceptorski defekti što dovodi do porasta naponske izdržljivosti i električne otpornosti keramike [171].

**Stroncijum** predstavlja jednu od glavnih nečistoća u barijum karbonatu zbog velike hemijske sličnosti između atoma barijuma i stroncijuma. Sr kao nečistoća je bezopasan, ili šta više, može da ima pozitivan efekat - da sprečava rast zrna [118,167,172]. Sa povećanjem sadržaja  $Sr^{2+}$  na mestu  $Ba^{2+}$  u  $BaTiO_3$   $T_c$  se linearno pomera ka nižim temperaturama.  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) je jedan od najznačajnijih materijala za pripremanje elektrokermičkih komponenata, odnosno, BST materijali se koriste kao visoko dielektrični keramički kondenzatori, PTCR elementi, kao mikrotalasni obrtači faza i podešljivi uređaji za fazni pomak, oscilatori i mnogi drugi uređaji [118,162]. Čvrst rastvor  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$  ima veliku dielektričnu konstantu i relativno malu struju curenja, posebno je interesantan za proizvodnju DRAM (dynamic random access) memorija.

Joni **olova** se ugrađuju na mesta barijuma u strukturi barijum titanata. Formira se čvrst rastvor  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ , za koji je karakterističan difuzni fazni prelaz. Uočena je promena dielektrične konstante sa promenom sadržaja olova. Sa povećanjem sadržaja  $Pb^{2+}$  smanjuje se dielektrična konstanta a Curie-va temperatura se pomera ka većim temperaturama [173].

**CuO** kao dopant barijum titanatu ima višestruku ulogu:

- (1) CuO je efikasan dodatak pri sinterovanju; gradi eutektičku smešu (sistem BaO-CuO formira rastop  $BaCuO_2$  na 830 °C, dok sistem  $TiO_2$ -CuO formira rastop  $Cu_3TiO_4$  na 980 °C) i na taj način snižava temperaturu sinterovanja [135];
- (2) CuO se dodaje barijum titanatu kao sekundarna faza pri mikrotalasnom sinterovanju. U ovom slučaju CuO ima ulogu unutrašnjeg susceptora koji apsorbuje mikrotalasno zračenje (efikasno apsorbuje MT zbog svog velikog dielektričnog gubitka) i na taj način ubrzava zagrevanje BT keramike [135];
- (3)  $Cu^{2+}$  se ugrađuje na Ti-položaje i deluje kao akceptor. Takođe, ako se  $Cu^{2+}$  ugradi na položaj Ti u strukturi u kojoj je  $Ba/Ti > 1$ , dolazi do sniženja temperature faznog prelaza kubična → heksagonalna sa 1460 na 1300 °C, i do stabilizacije heksagonalne faze na sobnoj temperaturi [135].

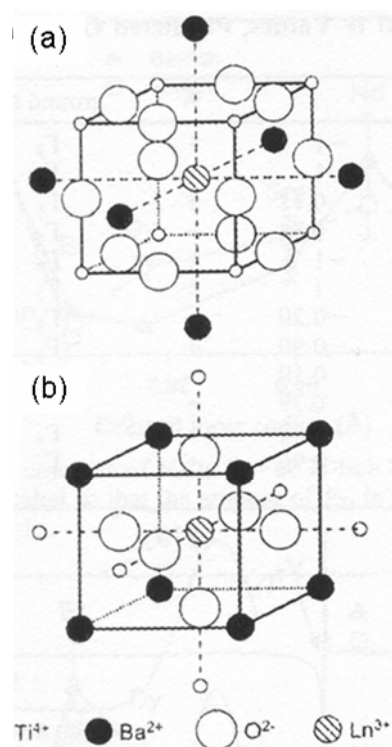
**Itrijum** Kristalografski položaj koji će jon  $Y^{3+}$  zauzeti u kristalnoj rešeci perovskita zavisi od odnosa A/B;  $Y^{3+}$  zauzima A-položaje ako je  $A/B \leq 1$ , odnosno, B-položaje ako je  $A/B > 1$  [160,174].  $Y^{3+}$  se najčešće ugrađuje u A-položaje i ponaša se kao donor dopant.  $Y^{3+}$  se koristi kao dopant za postizanje pozistorskog efekta kod BT keramika. Poluprovodničke barijum titanatne keramike sa pozistorskim efektom imaju široku primenu u elektronici i radio industriji (za proizvodnju stabilizatora struje i napona, grejača, i drugih komponenata). Pozistorske barijum titanatne keramike dopirane itrijumom koriste se kao poluprovodnički gasni senzori za selektivnu detekciju CO [175,176].

**Galijum** Joni  $Ga^{4+}$  se ugrađuju u rešetku barijum titanata u B položaje [177] i u strukturi perovskita ponašaju se kao akceptori.

**Cirkonijum** Čvrst rastvor  $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$  ima veliki značaj u elektronskoj industriji zbog svojih specifičnih dielektričnih karakteristika [178,179]. Dielektrična merenja na  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  keramikama su pokazala da u intervalu sastava  $0 < x < 1$  postoji normalno feroelektrično ponašanje. U intervalu sastava  $0.1 < x < 0.26$  ovaj materijal ima difuzni fazni prelaz, dok u intervalu sastava  $0.26 < x < 0.4$  postoji relaksacioni fazni prelaz. Zamena jona Zr u strukturi  $BaTiO_3$  dovodi do pomeranja temperatura faznih

prelaza,  $T$  faznog prelaza romboedarska-ortorombična, ortorombična-tetragonalna i tetragonalna-kubična struktura se sa povećanjem sadržaja Zr približavaju jedna drugoj i spajaju na sobnoj temperaturi kada je sadržaj cirkonijuma u BT  $x \geq 15\%$ , posledica toga je veća dielektrična konstanta. Porast dielektrične konstante na sobnoj temperaturi povezan je sa poboljšanjem piezoelektričnih i piroelektričnih koeficijenata, pa se može reći da je za ove materijale varijacija u sastavu veoma bitna.

**Joni retkih zemalja.** PTCR i MLC barijum titanatni materijali često sadrže jone retkih zemalja, koji kontrolišu provodljivost i električnu degradaciju [180]. Katjoni kao što su Ho, Dy i Er, u uslovima niskog parcijalnog pritiska kiseonika pri sinterovanju keramike, povećavaju otpornost barijum titanatnog



materijala u odnosu na vremenski zavisne greške tj. nepravilnosti. Ovi

dopanti se nazivaju „magičnim“ jer biraju koji će kristalografski položaj zauzeti u zavisnosti od odnosa Ba/Ti i parcijalnog pritiska

kiseonika  $P(O_2)$  tokom sinterovanja. Ovakvi dopanti se nazivaju i

*amfoternim* zato što promena kristalografskog položaja izaziva i promenu relativnog naelektrisanja katjona dopanta [181]. Uočeno je da

sa povećanjem sadržaja Ba u uzorku amfoterni dopanti teže da zauzmu B-položaje, a ako je Ti u višku dopanti će radije zauzimati A-položaje. Takođe je ustanovljeno da se dopanti sa jonskim radijusom manjim od  $0.87 \text{ \AA}$  ugrađuju u B-položaje, dopanti sa jonskim radijusom većim od  $0.97 \text{ \AA}$  ugrađuju u A-položaje, dok su oni između amfoterni [181].

Na **slici 1.11** prikazani su najbliži susedi dopanata kada su oni ugrađeni na A položaje i supstituišu katjone  $Ba^{2+}$  (a), i kada su ugrađeni u B položaje i zamenjuju jone  $Ti^{4+}$  (b). U **tabeli 1.5** prikazani su preferentni kristalografski položaji katjona retkih zemalja u rešeci perovskita.

Slika 1.11 Najbliži susedi dopanta koji je ugrađen u A-položaje i zamenjuje  $Ba^{2+}$  (a); koji je ugrađen u B-položaje i zamenjuje  $Ti^{4+}$  jone (b).

**Lantan** Ako se materijal dopira donorima, kao što je npr. La, a u uslovima male koncentracije kiseonika, moguće je kreirati granice zrna tako da se poboljša PTCR efekat [159,183].

**Cerijum** Joni cerijuma imaju značajno mesto među velikim brojem jona koji se ugrađuju u barijum titanatnu strukturu i modifikuju njegove osobine. Joni cerijuma mogu da se ugrade u perovskitnu rešetku kao  $Ce^{4+}$  na oktaedarski koordinisane Ti položaje i/ili kao  $Ce^{3+}$  na dodekaedarski koordinisane Ba položaje. Na koje će se položaje joni cerijuma ugraditi zavisi od polaznog sastava i parcijalnog pritiska kiseonika. Tokom zagrevanja u redukcionoj atmosferi Ce se ugrađuje isključivo kao  $Ce^{3+}$  na položaje barijuma [184].  $Ba(Ti,Ce)O_3$  pokazuje difuzni fazni prelaz [185].

Poluprovodničke osobine barijum titanata mogu da se postignu dopiranjem sa  $La^{3+}$  ili  $Nb^{5+}$ , kao i sinterovanjem u redukcionoj atmosferi. Poluprovodničke i dielektrične osobine titanata mogu da se



kontrolišu granicom zrna, i imaju široku upotrebu za primenu u fotoelektrodama, višeslojnim kondenzatorima (MLCC), grejačima i senzorima sa pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpornosti, kapacitivnim sklopkama, kao i u komponentama različitih granica-sloj kondenzatora [136].

Tabela 1.5 Preferentni položaji katjona retkih zemalja ka kristalografskim položajima u rešeci perovskita [181] i \*[182].

katjon	A položaj	B položaj	mogućnosti
La	3+	/	A položaj
Ce	3+	4+/3+	A položaj 3+, B položaj 4+. Raspodela zavisi od P(O <sub>2</sub> ), T i Ba/Ti odnosa tokom sinteze
Pr	3+	4+/3+	A položaj 3+, B položaj 4+
Nd	3+	3+	A položaj
Sm	3+/2+	3+	A položaj
Eu	3+/2+	?	A položaj
Gd	3+	3+	amfoteran, teži ka A položaju
Tb	3+	4+/3+	B položaj 4+
Dy*	3+/2+	3+	amfoteran
Ho	3+	3+	amfoteran
Er	3+/2+	3+	amfoteran
Tm	3+/2+	3+	amfoteran, teži ka B položaju
Yb	3+/2+	3+	B položaj
Lu	/	3+	B položaj

Tanki filmovi barijum titanata dopirani katjonima retkih zemalja primenjuju se za optički aktivne talasovode. Barijum titanat je pogodna matrica za materijale talasovoda jer ima jedan od najvećih poznatih elektro-optičkih koeficijenata ( $r_{42} = 1640 \text{ pm/V}$ ). Joni retkih zemalja pokazuju 4f luminiscentnu emisiju. **Erbijum** se lako ugrađuje u BaTiO<sub>3</sub> formirajući čvrst rastvor. To je posebno važno za sintezu materijala sa dobrim optičkim karakteristikama. Ovakvi filmovi se pripremaju metodom hemijske depozicije metaloorganskih jedinjenja iz gasne faze (MOCVD), pri čemu se optički aktivni centri Er<sup>3+</sup> uspešno ugrađuju u BaTiO<sub>3</sub> matricu [141,186]. Jaka karakteristična 4f emisija iz Er<sup>3+</sup> na 0.800 eV primećena je na sobnoj temperaturi.

### 1.3.3 Barijum perovskitni materijali tipa BaMO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr, Hf ili Sn)

Materijali tipa BaMO<sub>3</sub> koriste se kao senzori za vlagu. Na niskim temperaturama (< 100 °C) ovi materijali se ponašaju kao jonski senzori, dok se na višim temperaturama (≈ 400 °C) ponašaju kao poluprovodnici. Osetljivost ovih senzora raste sa porastom relativne vlažnosti a smanjuje se sa povećanjem frekvencije. Osetljivost ovih senzora zavisi od njihovih mikrostrukturnih osobina tj. gustine, veličine zrna i distribucije veličine pora. Utvrđeno je da najveću osetljivost poseduju visoko-porozne BT keramike. Uočeno je da kod uzoraka sa velikom poroznošću, kapacitivnost i provodljivost rastu sa porastom vlažnosti [187]. Ovi materijali se takođe koriste i kao detektori gasova koji su produkti sagorevanja, npr. kao senzori za detekciju NO ili apsorberi za azotove okside iz izduvnih gasova [188], senzori za CO, ali i za detekciju malih količina gasova kao što su H<sub>2</sub>S [189], izobuten, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> i drugi [190]. Osetljivost senzora prema određenom polutantu veoma zavisi od tipa dopanta, radne temperature i tipa senzora odnosno da li se radi o debelom ili tankom filmu.

## 1.4 Barijum titanat-stanatni (BTS) materijali

Barijum titanat stanat ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ) je binarni čvrst rastvor koji se sastoji od feroelektričnog barijum titanata ( $\text{BaTiO}_3$ ) i neferoelektričnog barijum stanata ( $\text{BaSnO}_3$ ). Oba pripadaju grupi perovskita opšte formule  $\text{ABO}_3$ . U ovom čvrstom rastvoru **B** položaji su zauzeti ili jonima  $\text{Ti}^{4+}$  ili jonima  $\text{Sn}^{4+}$ , koji su slične veličine. Ugrađivanjem jona  $\text{Sn}^{4+}$  na položaje  $\text{Ti}^{4+}$  snižava se temperatura feroelektričnog faznog prelaza [188].  $\text{BaSnO}_3$  ima prostu kubičnu  $Pm\bar{3}m$  perovskitnu strukturu. Stanati formiraju čvrst rastvor sa titanatima u čitavom opsegu koncentracija.

Značaj čvrstih rastvora  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  je utoliko veći što se oni mogu koristiti kao model sistemi na kojima se proučavaju i prikazuju feroelektrični difuzni fazni prelazi [164,191-193].

Smolenskii i Isupov su 1954. godine uočili jako širenje  $\epsilon_{\text{max}}$  kod feroelektričnih faznih prelaza u čvrstom rastvoru  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  sa povećanjem količine nepolarne komponente  $\text{BaSnO}_3$ , ovu pojavu su nazvali *difuzni fazni prelaz* [194,195]. U svojim kasnijim radovima, tokom 1960. i 1970-ih, Smolenskii je pojavu difuznog faznog prelaza pripisao heterogenošću katjona na katjonskim položajima [196]. Generalno, difuzni fazni prelazi su primećeni kod kompleksnih perovskita tj. perovskita koji sadrže više od jednog tipa katjona na jednom kristalografskom položaju [164]. Širenje maksimuma permitivnosti objasnili su pretpostavkom da lokalni kristalni regioni imaju različite temperature feroelektričnog faznog prelaza usled fluktuacije sastava. Od tog pionirskog rada Smolenskog i Isupova mnogo pažnje je posvećeno kako teorijskim tako i praktičnim radovima na proučavanju relaksacionih feroelektrika. Takvi materijali su  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS) i  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BTZ) [197,198], koji imaju veoma intenzivne i široke maksimume dielektrične konstante, i često su korišćeni za proizvodnju dielektričnih keramika sa praktičnom primenom (dielektrici za kondenzatore, pretvarači...) [195,199].

Cross je feroelektrične materijale klasifikovao u tri grupe – prema njihovim faznim prelazima koji mogu biti:

- (1) *normalni*\* feroelektrični fazni prelazi prvog i drugog reda,
- (2) *difuzni*\*\* fazni prelazi (usled makroskopske heterogenosti) i
- (3) *relaksacioni*\*\*\* feroelektrični fazni prelazi - za koje su karakteristični difuzni, disperzni dielektrični maksimumi (nema podataka o bilo kakvoj makroskopskoj faznoj promeni i spontanoj polarizaciji).

Uočeno je da se dielektrične osobine čvrstog rastvora  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  menjaju sa porastom sadržaja kalaja (slika 1.12):

\* Paraelektrični-feroelektrični (*normalni*) fazni prelaz je oštar prelaz.

\*\* *Difuzni* (postepeni) fazni prelazi su uočeni u složenim perovskitima koji sadrže više od jednog tipa katjona na jednom kristalografskom položaju [200,201]. Da li je fazni prelaz difuzan može da se uoči merenjem dielektrične konstante u f-j temperature. Ako je fazni prelaz oštar (normalan) biće oštar i pik na grafiku  $\epsilon_r$  u f-ji T. U slučaju difuznog prelaza pojavljuje se širok pik, koji ukazuje da se prelaz dešava u nekom opsegu temperatura [173].

\*\*\* Karakteristika *relaksacionih* materijala jesu široki pikovi u dijagramu zavisnosti dielektrične permeabilnosti od temperature [200]. Ova osobina je od velikog značaja za primenu (dielektrici za kondenzatore, pokretače tj. prekidače).

- (1) Za  $x \leq 0.1$  na grafiku zavisnosti  $\epsilon_r=f(T)$  postoje tri feroelektrična fazna prelaza kubična  $\rightarrow$  tetragonalna struktura, tetragonalna  $\rightarrow$  ortorombična struktura i ortorombična  $\rightarrow$  romboedarska struktura, pri hlađenju. U ovom slučaju permitivnost ( $\epsilon_r$ ) prati Curie-Weiss-ov zakon.
- (2) Za  $x = 0.1$  postoji tendencija da se feroelektrični prelaz menja od faznog prelaza I reda do faznog prelaza II reda.
- (3) Za  $x > 0.1$  postoje neka odstupanja od Curie-Weiss-ovog zakona u širokom intervalu temperatura iznad  $T_c$ . Uočeno je postojanje difuznog faznog prelaza.
- (4) Za  $x > 0.2$  Curie-Weiss-ov zakon ne važi u širokom intervalu temperatura. Uočeno je relaksaciono ponašanje i jaka dielektrična disperzija.

U **tabeli 1.6** prikazane su promene temperatura faznih prelaza sa povećanjem sadržaja kalaja u čvrstom rastvoru BaTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub> sinterovanom na 1370 °C.

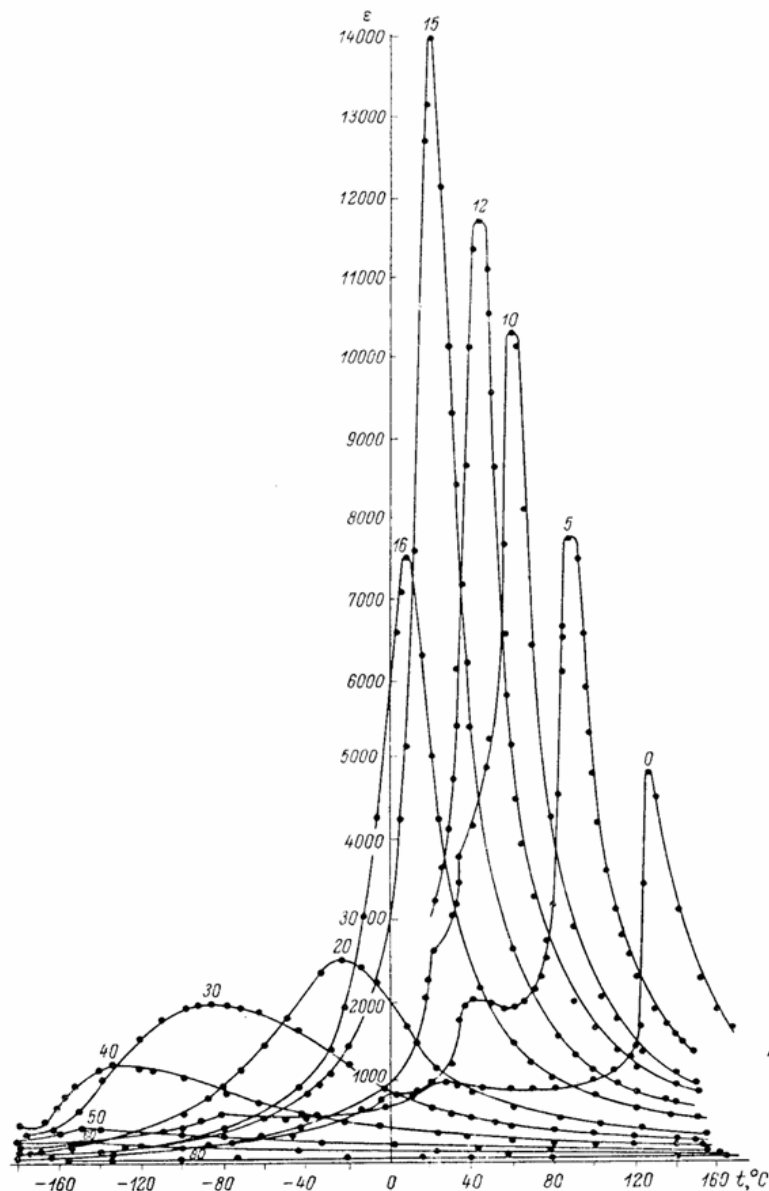
**Tabela 1.6** Temperature faznih prelaza kubična  $\rightarrow$  tetragonalna (I), tetragonalna  $\rightarrow$  ortorombična (II) i ortorombična  $\rightarrow$  romboedarska struktura (III) u zavisnosti od sadržaja kalaja u čvrstom rastvoru BaTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub> sinterovanom na 1370 °C.

BaSnO <sub>3</sub> (%)	I (°C)	II (°C)	III (°C)
0	126	20	-80
5	90	36	-4
10	60	42	20

Pri koncentraciji 12-15% BaSnO<sub>3</sub> ova tri maksimuma prelaze u jedan.

Na **slici 1.12** prikazana je zavisnost permitivnosti  $\epsilon_r$  čvrstog rastvora BaTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub> u funkciji temperature [202]. Kao što se vidi sa slike, svaki sastav ima svoju Curie-ovu temperaturu i drugačiji oblik krive  $\epsilon_r=f(T)$ . Čvrsti rastvori sa velikim sadržajem kalaja imaju široke pikove  $\epsilon_r=f(T)$  pa se pre može govoriti o Curie-voj oblasti nego o Curie-voj temperaturi [73]. Sa **slike 1.12** može se uočiti da pri sadržaju BaSnO<sub>3</sub> oko 15% temperatura faznog prelaza leži u blizini sobne temperature. Ispitivanjem ovih sistema uočeno je da sa povećanjem sadržaja Sn rastu parametri jedinične ćelije.

Znači, u slučaju čistog BaTiO<sub>3</sub>, pri merenju relativne dielektrične konstante pojavljuju se tri maksimuma koji odgovaraju faznim prelazima: (1) kubična - tetragonalna, (2) tetragonalna - ortorombična i (3) ortorombična - romboedarska struktura. To važi i za dopirani barijum titanat kada je sadržaj dodatog katjona manji od 10%, sa povećanjem njegovog sadržaja tri  $\epsilon_r$  maksimuma se postepeno približavaju i spajaju u jedan široki maksimum. Na ovaj način, ispitivanjem sistema čvrstih rastvora BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> i Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, pokazano je da se temperaturski interval postojanja tetragonalne faze barijum titanata može raširiti ili suziti, ili pomerati ka nižim temperaturama – uvođenjem različitih komponenata kao što su Sn ili Zr [73,172,200,203].



Slika 1.12 Zavisnost permitivnosti  $\epsilon_r$  čvrstog rastvora  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  u funkciji temperature [202].

#### 1.4.1 Primena BTS materijala

Kao i svi feroelektrici sa difuznim faznim prelazom i BTS keramike mogu da se koriste za proizvodnju dielektričnih materijala sa velikom permitivnošću, senzora, elektromehaničkih pokretača i pretvarača [192]. BTS tanki filmovi imaju potencijalnu primenu kao pomerači faza [204]. Pokazano je da BTS15 ( $x=0.15$ ), koji na sobnoj temperaturi ima veliku dielektričnu konstantu i mali dielektrični gubitak, ima izuzetne karakteristike kao element za podešavače (podešljivost  $\sim 56\%$ , što ga čini materijalom pogodnim za proizvodnju podešavača električnog polja koji rade na sobnoj temperaturi). Podešavači električnog polja imaju primenu u naponski kontrolisanim oscilatorima, podešljivim filterima i pomeračima faza [205].

Kombinacija BTS prahova sa različitim sadržajem kalaja se koristi za proizvodnju FGM.

### 1.4.2 Funkcionalno gradijentni BTS materijali

Kao što je napomenuto, kombinacija BTS prahova sa različitim sadržajem kalaja ( $0.025 \leq x \leq 0.15$ ) se koristi za proizvodnju višeslojnih materijala koji se procesom sinterovanja prevode u monolitni keramički materijal sa gradijentom hemijskog sastava tj. u FGM. Procesom polarizacije gradijent hemijskog sastava može da se prevede u gradijent piezoelektričnih osobina. Ovakvi keramički FGM koriste se kao savitljivi pokretači (prekidači) u strujnim kolima [206]. Višeslojne BTS keramike se koriste za proizvodnju piezoelektričnih pretvarača koji se ugrađuju u ultrazvučne uređaje tj. za ultrazvučne pretvarače [207].

Zbog svojih dielektričnih i feroelektričnih osobina, funkcionalno gradijentne BTS keramike našle su primenu u industriji poluprovodnika za proizvodnju različitih elektronskih komponenata kao što su kondenzatori, termistori, kompjuterske memorije.

Funkcionalno gradijentni materijali na bazi barijum titanata su do sada pripremani metodom sukcesivnog slaganja prahova, presovanja i sinterovanja na visokoj temperaturi [11], pri čemu su se kao posledica sukcesivnog unošenja prahova u kalup i njihovog neravnomernog rasprostiranja, nakon sinterovanja javljale različite deformacije u FGM (npr. pukotine ili savijanje komponente, kao i raslojavanje).

$BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  monolitne keramike sa uniaksijalnim gradijentom piezoelektričnih i/ili dielektričnih karakteristika (FGM) su pogodne za proizvodnju savitljivih pokretača u kojima je redukovano unutrašnje mehaničko naprezanje. BTS sa kombinacijom sadržaja kalaja od 2.5 do 15 mol% formirani su presovanjem prahova i sinterovanjem [208]. Procesom polarizacije gradijent hemijskog sastava se transformiše u funkcionalni gradijent elektromehaničkih osobina. Razvijeni su i modeli za predviđanje ponašanja FGM tokom procesa polarizacije [209,210].

Kao što je već rečeno, savijajući efekat piezoelektričnih bimorfni pokretača se koristi tamo gde je potreban veliki pomeraj. Savitljivi pokretači se obično prave kao unimorfni, sa jednim aktivnim piezoelektričnim slojem ili kao bimorfni, sa dva sloja međusobno spojena lepkom. Kada se na pokretač primeni električno polje, u različitim slojevima se pojavljuje različito istežanje, što izaziva pojavu velikog mehaničkog stresa na međupovršini između slojeva. Veliki mehanički stres izaziva pojavu pukotina ili ljuštenja na međupovršini između keramike i lepka, zbog čega se smanjuje vreme trajanja i pouzdanost konvencionalnih savitljivih pokretača [209]. Piezoelektrični funkcionalno gradijentni materijali su pogodni da redukuju taj unutrašnji stres i produže vreme trajanja pokretača. Poslednjih godina barijum titanatne keramike su sve više interesantne za pripremu bezolovnih keramika za tzv. „pametne materijale“.

## STANJE U OBLASTI I CILJ RADA

Jedan od osnovnih izazova u današnjoj veoma zahtevnoj tehnologiji jeste kombinovanje međusobno suprotstavljenih osobina materijala u jednoj istoj komponenti. Da bi se ovaj zahtev ispunio razvijen je koncept funkcionalno gradijentnih materijala. Osnovna ideja FGM je da poboljša karakteristike konvencionalnih materijala, kao i da kreira nove, što se može postići proizvodnjom gradijentnih struktura sastavljenih od različitih materijala. FGM se mogu proizvesti velikim brojem različitih metoda kao što su npr. tehnologija praha, fizičko i hemijsko naparavanje, procesiranje iz koloida, elektroforetska depozicija i mnoge druge.

Kontinualna promena u sastavu dovodi do blage promene u željenim osobinama, što ima mnogo prednosti u odnosi na slojevite kompozitne materijale gde dolazi do raslojavanja ili pojave pukotina na površini usled naglih promena u osobinama između susednih slojeva.

Zbog svojih dielektričnih i feroelektričnih osobina, barijum titanatni materijali proteklih 60 godina imaju široku primenu u elektronskoj industriji, koriste se u različitim oblicima, kako u formi monokristala, masivnih keramika, tankih filmova, tako i u obliku višeslojnih materijala. Barijum titanat je u čistoj formi dielektrik, nakon dodavanja dopanata postaje poluprovodnik. Ono što je danas aktuelno jeste proizvodnja barijum titanatnih prahova u formi nano-čestica i njihova primena za kreiranje višeslojnih dielektrika i funkcionalno gradijentnih materijala.

Električne osobine barijum titanatnih keramika veoma zavise od karakteristika polaznog praha i mikrostrukture sinterovane keramike. Za industrijsku primenu poželjni su nanometarski BT prahovi sa česticama tetragonalne simetrije, posebno zbog mogućnosti da se sinteruju na nižim temperaturama, takođe, zbog velike dielektrične konstante i velike zapreminske efikasnosti pripremljenih elektronskih komponenata. Ali za praktičnu primenu barijum titanata neophodne su neke modifikacije. Parcijalna zamena jona Ba i/ili Ti u čistom  $\text{BaTiO}_3$  se često koristi za modifikovanje temperature i prirode faznog prelaza paraelektrik/feroelektrik, čime se mogu postići željene karakteristike sinterovanog materijala. U cilju pomeranja  $T_c$  prema nižim temperaturama, barijum titanatu se dodaju tzv. pomerači  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  i  $\text{SnTiO}_3$ . Takođe, veliki broj aditiva se dodaje u cilju širenja maksimuma dielektrične konstante BT u f-ji temperature. Oštar pik dielektrične konstante na  $T_c$  može lako da se zaravni/proširi dodajući barijum titanatu materijale kao što su  $\text{CaTiO}_3$  i  $\text{MgTiO}_3$ . Ipak, tada se smanjuje najvažnija karakteristika BT, velika dielektrična konstanta na  $T_c$ . Pokazano je da parcijalna zamena jona titana jonima *kalaja* poboljšava dielektrične karakteristike barijum titanatnih materijala. Osim toga, povećanje sadržaja kalaja u BTS materijalu sistematično snižava  $T_c$ . Barijum titanatni materijali dopirani jonima kalaja su se pokazali kao veoma značajni za praktičnu primenu, kako za proizvodnju keramičkih kondenzatora tako i za kreiranje funkcionalno gradijentnih materijala. Ovakvi funkcionalno gradijentni materijali su veoma korisni zato što imaju veoma široku oblast faznog prelaza, odnosno, veoma visoku dielektričnu konstantu u širokom temperaturskom intervalu.

Funkcionalno gradijentne keramike zasnovane na barijum titanatnim materijalima našle su primenu za proizvodnju različitih elektronskih komponenata kao što su kondenzatori, termistori, pretvarači i kompjuterske memorije, u industriji poluprovodnika. Jedinstvene električne/dielektrične osobine ovih materijala mogu se modifikovati menjanjem uslova sinterovanja i/ili dopiranjem barijum titanatnog materijala A(Ba) i/ili B(Ti) katjonima. Menjanjem uslova sinterovanja kontrolišu se mikrostruktura i veličina zrna kod finalnog materijala, dok uvođenje izovalentnih katjona ima uticaj na vrednosti Curie-ve temperature i dielektrične konstante. Većina katjona koji se ugrađuju na A položaje utiču na položaj Curie-ve temperature ali nemaju značajan uticaj na vrednost dielektrične konstante. S druge strane, ugrađivanje B katjona u rešetku barijum titanata ima značajan uticaj na povećanje vrednosti dielektrične konstante.

Do sada je publikovano više desetina radova koji se bave problematikom barijum titanat-stanatnih funkcionalno gradijentnih materijala (BTS FGM). Monolitne BTS FGM keramike sa uniaksijalnim gradijentom piezoelektričnih i/ili dielektričnih karakteristika su pogodne za proizvodnju savitljivih pretvarača (prekidača) u kojima je značajno smanjeno unutrašnje mehaničko naprezanje, u odnosu na tradicionalne višeslojne pretvarače (u kojima su slojevi spajani lepkom). U tom smislu istraživači su se do sada bavili problematikom savijanja i mehaničkog naprezanja u BTS FGM, u kojima su menjali broj slojeva (2-4) kao i kombinaciju sadržaja kalaja po slojevima (od 0 do 15 mol% Sn).

Na osnovu saznanja stečenih iz literature, a u cilju proširenja dosadašnjih istraživanja, akcenat u ovoj tezi je na proučavanju električnih karakteristika (dielektrična konstanta i otpornost granice zrna) BTS FGM u funkciji broja slojeva i kombinacije sadržaja kalaja, kao i uticaj mikrostrukture na ove karakteristike.

Da bi se u potpunosti razumeo uticaj mikrostrukture i kombinacije slojeva na električne karakteristike FGM, bilo je neophodno kao prvo proučiti karakteristike polaznih BTS prahova koji su sintetisani reakcijom u čvrstom stanju. Ispitane su fizičke karakteristike polaznih prahova: morfologija, srednja veličina čestica i raspodela veličina, kristalna struktura, kao i sinterabilnost BTS prahova. Od prahova su prvo procesirane monomorfne BTS keramike. Ispitane su njihove karakteristike, korelirane su mikrostruktura i električne karakteristike.

Nakon detaljnog ispitivanja polaznih BTS prahova i sinterovanih monomorfnih keramika procesirane su višeslojne BTS keramike. Formirane su keramike sa dva do šest slojeva, u kojima je menjan sadržaj kalaja. Izvršena je detaljna analiza mikrostrukture i hemijskog sastava po preseku tj. kroz gradijent. Na osnovu merenja kapacitivnosti i otpornosti određene su dielektrične konstante ovih materijala kao i otpor granice zrna. Utvrđeno je da se kombinovanjem broja slojeva i promenom sadržaja kalaja po svakom od slojeva mogu kreirati FGM koji će imati maksimum dielektrične konstante u željenom temperaturskom intervalu (zavisi od sadržaja kalaja), takođe moguće je menjati i širinu intervala u kome dolazi do faznog prelaza tj. širinu maksimuma dielektrične konstante (zavisi od stupnjevitosti gradijenta). Sa povećanjem otpornosti granice zrna smanjuje se tzv. struja curenja tokom upotrebe FGM komponenata u strujnim kolima.

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD I METODE KARAKTERIZACIJE

Reakcijama u čvrstom stanju sintetisani su prahovi  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  (BTS,  $0 \leq x \leq 0.15$ ). Određena je srednja veličina, i raspodela veličina čestica u sintetisanim BTS prahovima, kao i njihova morfologija. U nastavku rada, prahovi su presovani i sinterovani na 1370 i 1420 °C. Proučeno je skupljanje BTS materijala tokom sinterovanja. Ispitane su strukturne i električne karakteristike, kao i mikrostruktura pripremljenih BTS keramika. Strukturne karakteristike su ispitane metodama rendgenske difrakcije praha, ramanske i IC spektroskopije, kao i metodom skanirajuće diferencijalne kalorimetrije. Električne karakteristike su određene merenjem kapacitivnosti, otpornosti i polarizacije BTS uzoraka.

Presovanjem prahova i njihovim sinterovanjem pripremljeni su monolitni višeslojni materijali (BTS FGM) sa 2-6 slojeva, koji su sadržali različitu količinu kalaja. Određeno je skupljanje BTS FGM tokom sinterovanja, ispitane su njihove električne karakteristike, mikrostruktura i gradijent kalaja kroz slojeve.

### 2.1 Sinteza i karakterizacija BTS prahova

#### 2.1.1 Sinteza BTS prahova

Kao polazni materijali korišćeni su komercijalni prahovi  $BaCO_3$  (>99%, Centrohem, Beograd),  $TiO_2$  u formi rutila (>99.8%, 2 $\mu$ m, Ventron, Germany) i  $SnO_2$  (>99%, Kemika, Zagreb). Smeša prahova  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$  i  $SnO_2$  je homogenizovana u izopropanolu, mešanjem na magnetnoj mešalici u toku 24 h. Nakon 24 h, suspenzija je proceđena, osušena i kalcinisana na 1100 °C, 2 h. Na ovaj način sintetisani su barijum titanat-stanatni prahovi, stehiometrije  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  sa sadržajem kalaja  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10, 0.12$  i  $0.15$ , u nastavku teksta, sintetisani BTS prahovi i od njih pripremljeni sinterovani materijali označeni su kao BT, BTS2.5, BTS5, BTS7, BTS10, BTS12 i BTS15, respektivno. U tabeli 2.1 dat je pregled sintetisanih BTS prahova, kao i sinterovanih BTS i BTS FGM materijala pripremljenih u okviru ove teze.

Nakon kalcinacije, BTS prahovi su tokom nekoliko sati usitnjavani mešanjem u izopropanola, na magnetnoj mešalici, da bi došlo do delimične deaglomeracije koja je posledica reakcije u čvrstom stanju (kalcinacije) koja se odvija na visokoj temperaturi.

Tabela 2.1 Pregled BTS prahova, sinterovanih BTS monomorfni i BTS FGM materijala.

prahovi	monomorfni materijali	FGM		
		dvoslojni	četvoroslojni	petoslojni
BT	BT	0-15	2.5-5-7-10 2.5-7-10-12	2.5-0-7-10-12
BTS2.5	BTS2.5	2.5-15		
BTS5	BTS5	7-15		
BTS7	BTS7	troslojni		šestoslojni
BTS10	BTS10	2.5-0-7		
BTS12	BTS12	2.5-5-7		
BTS15	BTS15	15-5-7	2.5-5-7-10-12-15	

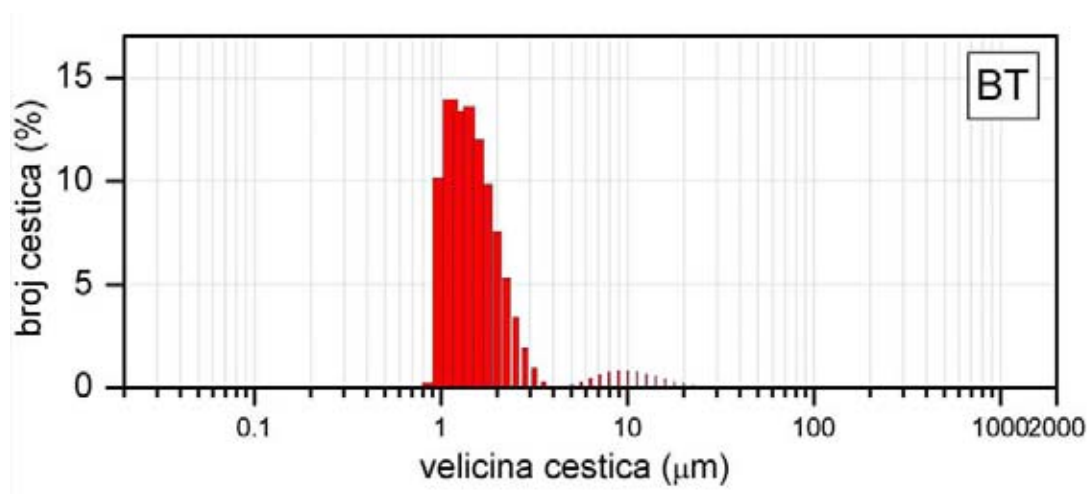


## 2.1.2 Karakterizacija BTS prahova

### 2.1.2.1 Određivanje srednje veličine i raspodele veličina čestica

Osnovne karakteristike prahova su srednja veličina primarnih čestica, raspodela veličina čestica (uniformnost), kao i srednja veličina (mogućih) aglomerata i njihova priroda (čvrsti ili meki). Raspodela veličina čestica određuje se po broju čestica ili po njihovoj zapremini. Čestice imaju tendenciju da se međusobno slepljuju i da formiraju različite vrste aglomerata, koji imaju značajan uticaj na sinterabilnost prahova i električne karakteristike sinterovanih materijala. Utvrđeno je da čak i u slučaju nano-kristalnih prahova postoji tendencija formiranja aglomerata [211,212]. Priroda aglomerata se određuje tako što se raspodela veličina čestica meri pre i posle ultrazvučnog tretmana. Karakteristika mekih aglomera je da se mogu usitniti delovanjem ultrazvuka male snage u kratkom vremenskom periodu. Međutim, ako se za usitnjavanje aglomerata mora primeniti velika snaga ultrazvuka u dugačkom vremenskom periodu radi se o čvrstim aglomeratima [94,213-215].

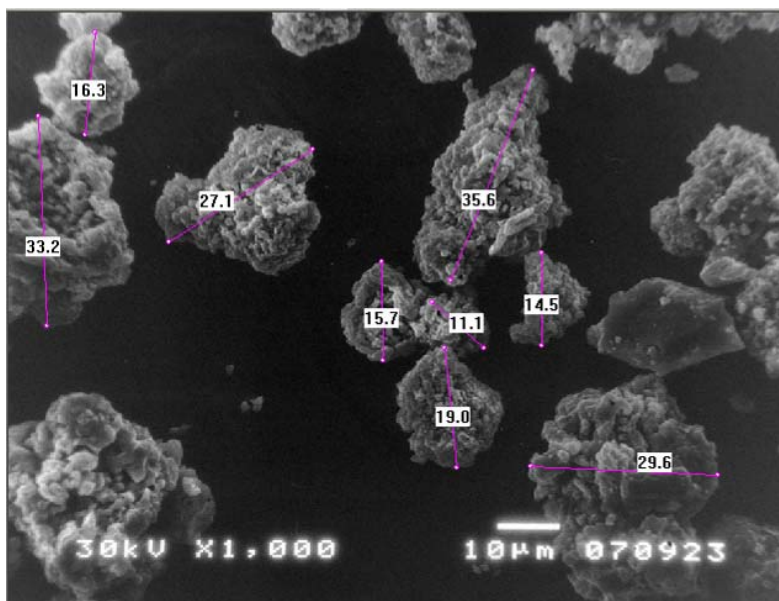
*Srednja veličina čestica* i njihova raspodela (izražena po broju čestica) određene su na laserskom uređaju za određivanje raspodele čestica Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd, UK. Ovaj instrument pokriva interval veličina čestica od 20 nm do 2 mm. Tokom merenja čestice su bile dispergovane u izopropanolu. Na **slici 2.1** prikazan je karakterističan dijagram raspodele veličina čestica.



Slika 2.1 Raspodela veličina čestica (određena po broju čestica).

Takođe, u okviru ovog rada praćena je promena srednje veličine čestica i raspodele veličina čestica barijum titanatnog praha (kalcinisanog na 1100 °C) u zavisnosti od uslova ultrazvučnog tretmana (detaljno opisano u **delu 2.3.2**).

### 2.1.2.2 Proučavanje morfologije polaznih BTS prahova



Za proučavanje morfologije polaznih BTS prahova koristi se metoda skanirajuće elektronske mikroskopije. Obradom snimljenih mikrofotografija u nekom od pogodnih kompjuterskih programa moguće je odrediti prosečnu veličinu čestica ili aglomerata u polaznim prahovima.

Slika 2.2 SEM fotografija aglomerisanog praha BT sa označenim veličinama aglomerata.

**Morfologija** BTS prahova proučavana je pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa (JEOL–JSM 5300). Za određivanje prosečne veličine aglomerata sa SEM fotografija upotrebljen je kompjuterski program *SemAfore digital slow scan image recording system* (JEOL, 4.01 demo verzija). Na **slici 2.2** prikazana je SEM fotografija aglomerisanog praha BT sa označenim veličinama aglomerata, određenim u kompjuterskom programu *SEMAfore*.

## 2.2 Priprema i karakterizacija BTS sinterovanih keramika

### 2.2.1 Priprema sinterovanih BTS materijala

Nakon ispitivanja osnovnih karakteristika sintetisanih BTS prahova, ti prahovi su uniaksijalno presovani pod pritiskom od 300 MPa, u jedno- i višeslojne tablete. Dimenzije uzoraka bile su  $\varnothing$  8mm i  $h$  oko 2 mm. U slučaju višeslojnih uzoraka, prahovi su naizmenično sipani u kalup, pri čemu se vodilo računa o željenoj BTS kombinaciji. Nakon unošenja BTS praha u kalup on je homogeno raspoređen i kompaktno klipom alata. Nakon unošenja svih BTS prahova, i formiranja željene kombinacije broja slojeva i sadržaja kalaja, vršeno je presovanje pod pritiskom od 300 MPa. Vodilo se računa o tome da ukupna visina ispresaka, bez obzira na broj slojeva bude oko 2 mm.

Tablete su sinterovane u električnoj peći *Elektron* (Banja Koviljača), u atmosferi vazduha, u programiranom režimu temperatura/vreme. Brzina zagrevanja uzoraka tokom neizoternskog sinterovanja bila je 10 °/min. Izoternsko sinterovanje je vršeno na temperaturama od 1370 i 1420 °C, u toku dva sata. Prosečna gustina BTS ispresaka procenjena je Arhimedovom metodom a gustina sinterovanih BTS materijala određena je piknometarski u izopropanolu.

## 2.2.2 Karakterizacija sinterovanih BTS materijala

Da bi se utvrdio fazni sastav i kristalna struktura BTS čvrstih rastvora sintetisanih na 1370 °C izvršena je njihova karakterizacija upotrebom metoda rendgenske difrakcije praha (XRD), infracrvene (IC) i ramanske spektroskopije. Sva merenja vršena su na sobnoj temperaturi.

### 2.2.2.1 Rendgenska difrakcija praha (XRD)

Metoda rendgenske difrakcije praha koristi se za određivanje strukturnih i mikrostrukturnih parametara (parametri rešetke, frakcione koordinate, veličine kristalita, mikronaprezanja i sl.). Pomoću Rietveld-ove punoprofilne analize [216], korišćenjem XRD podataka, mogu se odrediti svi relevantni strukturni i mikrostrukturni parametri koji utiču na električne karakteristike BTS materijala. Zbog jednostavnosti, neki parametri, u dobroj aproksimaciji, mogu se odrediti na jednostavniji način, bez glomaznog matematičkog metoda utičnjavanja strukture. Na primer, za određivanje veličine kristalita ( $b_{hkl}$ ) često se koristi jednostavna Scherrer-ova jednačina data preko izraza (2.1):

$$b_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \quad (2.1)$$

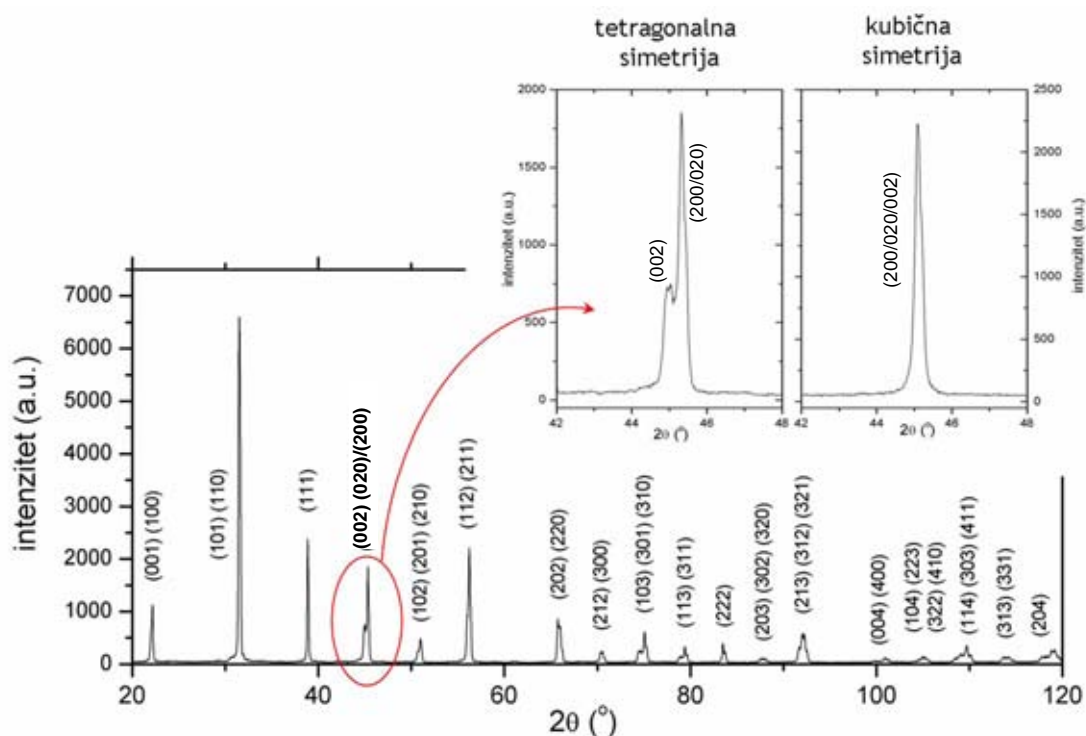
gde je  $\lambda$  talasna dužina X-zraka,  $\beta_{1/2}$  - širina na poluvisini difrakcionog maksimuma a  $\theta$  ugao difrakcije.

Poznato je da kod  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  uzoraka povećanje sadržaja kalaja izaziva sistematsko pomeranje refleksija prema manjim uglovima  $2\theta$ , što je posledica supstitucije  $\text{Ti}^{4+}$  [ $R(\text{Ti}^{4+}) = 74.5 \text{ pm}$ ] jonima većeg dijametra  $\text{Sn}^{4+}$  [ $R(\text{Sn}^{4+}) = 83.0 \text{ pm}$ ] [217] i na taj način povećanja međuravanskog ( $d$ ) rastojanja (odnosno povećanja parametara rešetke).

Prema podacima iz literature, sa povećanjem sadržaja kalaja simetrija BTS uzorka se menja tako što je tetragonalna za  $0 \leq x \leq 0.025$  ortorombična u intervalu  $0.025 \leq x < 0.075$ , romboedarska za  $0.075 \leq x \leq 0.15$ , dok je za sadržaj kalaja  $x > 0.15$  simetrija kubična [195,218].

Promena u simetriji kristalne rešetke u zavisnosti od sadržaja kalaja u BTS uzorcima najlakše se uočava u oblasti refleksija između  $2\theta$  44 i 46° u kojoj se pojavljuje refleksija sa ravni (002) i (020)/(200). Tetragonalna faza ima dva pika, (002) i (020)/(200), koji su zbog tetragonalne distorzije jedinične ćelije jasno razdvojeni (na  $2\theta \approx 45^\circ$ ), ortorombična faza ima karakterističnu asimetričnu refleksiju, kao posledica konvolucije tri pika kod romboedarske simetrije ta asimetrija je smanjena, dok u slučaju kubične faze postoji samo jedan (200/020/002) pik. Prema tome, sa povećanjem sadržaja kalaja raste veličina kristalita, dva navedena tetragonalna pika na  $2\theta$  oko 45° se šire i pri sadržaju  $0.12 \leq x$  dolazi do njihovog preklapanja [195]. Na **sluci 2.3** prikazan je indeksiran difraktogram barijum titanatnog praha tetragonalne simetrije, kao i uvećana refleksija  $2\theta$  45° sa ravni (002)+(020)/(200), za tetragonalnu fazu tj. refleksija  $2\theta$  45° sa ravni (200/020/002) za kubičnu fazu.

Za čist barijum titanat, fazni prelaz iz kubične u tetragonalnu strukturu dešava se na 120 °C [74,219]. Međutim, u slučaju BTS uzoraka uočeno je da porast sadržaja kalaja snižava temperaturu faznog prelaza, pomerajući je ka sobnoj temperaturi, pa uzorak sa 12 mol% Sn ima fazni prelaz, tj. kubičnu simetriju, na sobnoj temperaturi [220,221].



Slika 2.3 XRD za barijum titanat sa tetragonalnom simetrijom.

Uzorci za **XRD** su usitnjeni i sprášeni u ahatnom avanu. Sprášivanje je vršeno u prisustvu hloroforma da bi se minimalizovao efekat preferentne orijentacije. Difraktogrami su snimljeni na difraktometru Philips PW-1050. Korišćeno je Cu  $K\alpha_{1,2}$  zraćenje ( $\lambda=1.5418$  nm), scintilacioni NaJ detektor i Ni-filter. Napon između katode i anode u cevi bio je 40 kV a jačina struje 20 mA. Difrakciona merenja su izvršena u intervalu uglova  $2\theta$  od 20 do 120°, sa korakom 0.02 i vremenom zadržavanja po koraku od 15 sec. Za identifikaciju dobijenih faza korišćena je JCPDS baza podataka [222]. Utačnjavanje strukture i određivanje strukturnih parametara izvršeno je Rietveld-ovom punoprofilnom metodom [216] pomocu kompjuterskog programa FullProf (verzija 2.10) [223]. Za određivanje mikrostrukturnih parametara korišćena je rezoluciona funkcija dobijena na osnovu snimljenog standardnog uzorka LaB<sub>6</sub>.

U nekim slučajevima je teško da se parametri kristalne strukture i mikrostrukture reše samo pomoću XRD analize, posebno kada se struktura menja usled promene veličine čestica ili kada u strukturi postoje različiti domeni [193,224]. Ramanska i IC spektroskopija su značajne metode kojima se može utvrditi da li je jedinična ćelija kubična ili tetragonalna, s obzirom da frekvencije (položaji) traka u ovim vibracionim spektrima zavise od kristalne simetrije tj. od lokalne simetrije kristalnog okruženja [225-231]. Takođe, ovim metodama je moguće dobiti informacije o sinterabilnosti keramičkih materijala kao i o uticaju katjona na strukturu [231]. Supstitucija katjona u strukturi perovskita dovodi do promena u veličini jedinične ćelije, energiji veze, a moguće i do promena u kristalnoj simetriji. Sve ove promene izazivaju i promene u IC spektru, najčešće se ne menja oblik IC spektra već samo položaji traka (pri ugradnji katjona većeg dijametara trake u IC spektru se pomeraju ka manjim talasnim brojevima) i njihovi intenziteti [231].

### 2.2.2.2 Ramanska spektroskopija

Nakon višedecenijskog razvoja metoda za sintezu stehiometrijskog barijum titanata i uspeha da se sintetišu nanometarski prahovi, pojavio se problem kvalitativne analize upotrebom samo podataka dobijenih metodom rendgenske difrakcije praha i utičnjavanja parametara rešetke kubične i tetragonalne faze. Bio je neophodan još jedan prilaz problemu da bi se potvrdila identifikacija faza koja u slučaju čistog barijum titanatnog praha zavisi od veličine čestica. Do sada su mnogi istraživači za identifikaciju faza u barijum titanatnim materijalima koristili i XRD i Raman spektroskopiju, pri čemu su zaključili da je ramanska spektroskopija mnogo osetljivija metoda za karakterizaciju faza u barijum titanatnim prahovima [225-228]. U slučaju uzoraka u kojima je metodom XRD analize uočena samo kubična faza, metodom ramanske spektroskopije bilo je moguće identifikovati i udeo tetragonalne faze.

Takođe, Ramanska spektroskopija je izvrsna komplementarna metoda koja omogućuje identifikaciju evolucije faza u BTS uzorcima u f-ji sadržaja kalaja koji se ugrađuje u rešetku barijum titanata. Ovo je moguće s obzirom da tetragonalni barijum titanat ima aktivnu kristalnu simetriju  $C_{4v}^1$  koja se odlikuje jasnim ramanskim pikovima na sobnoj temperaturi, za razliku od kubičnog BT koji ima ramanski neaktivnu  $O_h^1$  simetriju, što dovodi do gašenja pikova u spektru.

Prema teoriji grupa [224,225,229,230], za kubičnu BT fazu (prostorna grupa  $Pm3m = O_h^1$ ) predviđaju se samo IR trake, tri  $F_{1u}$  i jedan  $F_{2u}$  trostruko degenerisan optički mod (2.2):

$$\Gamma_{\text{optical}} = 3F_{1u} (\text{IR}) + 1F_{2u} (\text{neaktivne}) \quad (2.2)$$

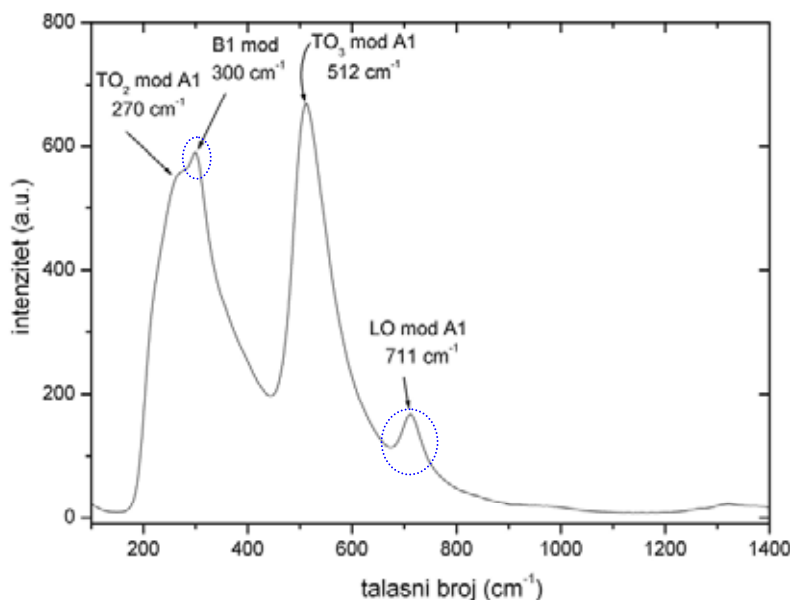
U feroelektričnoj, tetragonalnoj fazi, koja pripada prostornoj grupi  $C_{4v}^1$  ( $P4mm$ ), prema navedenim ireducibilnim reprezentacijama, izraz (2.3), očekuje se 12 osnovnih optičkih modova:

$$\Gamma_{\text{optical}} = 3A_1 (\text{IR} \ \& \ \text{R}) + 4E (\text{IR} \ \& \ \text{R}) + B_1 (\text{R}) \quad (2.3)$$

Kubična struktura BT sadrži jon Ti u centru jedinične ćelije, joni O su smešteni u centrima 6 površina kocke, dok su joni Ba u uglovima kocke. Ova struktura se može opisati i kao sistem  $TiO_6$  oktaedara povezanih preko rogljeva, sa jonima Ba smeštenim u intersticijalne položaje između oktaedara. Tetragonalna struktura proističe od formiranja polarne ose duž pravca [100]. Ova polarizacija prouzrokuje prostiranje jona titanijuma i kiseonika u suprotnim smerovima duž  $c$  ose. To izaziva cepanje  $F_{1u}$  moda na  $A_1$  i E mod, dok se  $F_{2u}$  mod deli na  $B_1$  i E mod. Za tetragonalnu fazu, četiri E moda su dvostruko degenerisana, duž  $x$ - i  $y$ -ose, dok su tri optička  $A_1$  moda polarizovana duž  $z$ -ose. Optički modovi E i  $A_1$  su podeljeni na longitudinalne i transverzalne komponente – što je posledica elektrostatičkih sila (koje potiču od jonske rešetke) [224].

Prema teoriji grupa, trake na oko 270 i 510  $\text{cm}^{-1}$  pripisane su transverzalnom optičkom (TO) modu  $A_1$  simetrije, traka na oko 300  $\text{cm}^{-1}$  odgovara  $B_1$  modu a traka na 711  $\text{cm}^{-1}$  longitudinalnom (LO) modu  $A_1$ . Sve ovo su tipični pikovi u ramanskom spektru barijum titanata tetragonalne kristalne strukture [226,230]. Trake na oko 305 i 715  $\text{cm}^{-1}$  su karakteristične samo za tetragonalnu fazu i ne postoje u ramanskim spektrima kubičnog barijum titanata [224,225]. Dok se trake na 270 i 510  $\text{cm}^{-1}$  zadržavaju i u spektru kubične faze. To znači da je na osnovu traka u ramanskom spektru barijum titanata moguće

(identifikovati) razlikovati kubičnu i tetragonalnu kristalnu fazu. Gašenje traka na 305 i 715  $\text{cm}^{-1}$  se može iskoristiti i za proučavanje evolucije BTS simetrije sa povećanjem sadržaja kalaja [164]. Na **slici 2.4** prikazan je asignirani ramanski spektar barijum titanata sa tetragonalnom simetrijom. Zaokružene su trake koje postoje u ramanskom spektru tetragonalne faze a gase se u spektru kubične faze.



Slika 2.4 Ramanski spektar barijum titanata sa tetragonalnom simetrijom.

Ramanski spektri BTS prahova snimljeni su na instrumentu Raman System R-2001 Spectrometer, opremljenim sa linearnim silicijumskim CCD detektorom. Uzorci su ekscitovani upotrebom čvrste laserske diode  $\lambda=785$  nm. Svi ramanski spektri su snimljeni u intervalu frekvencija 200-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Svaki spektar registrovan je nakon akvizicije 10 skanova. Rezolucija instrumenta je 14  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.2.3 Infracrvena spektroskopija (IC)

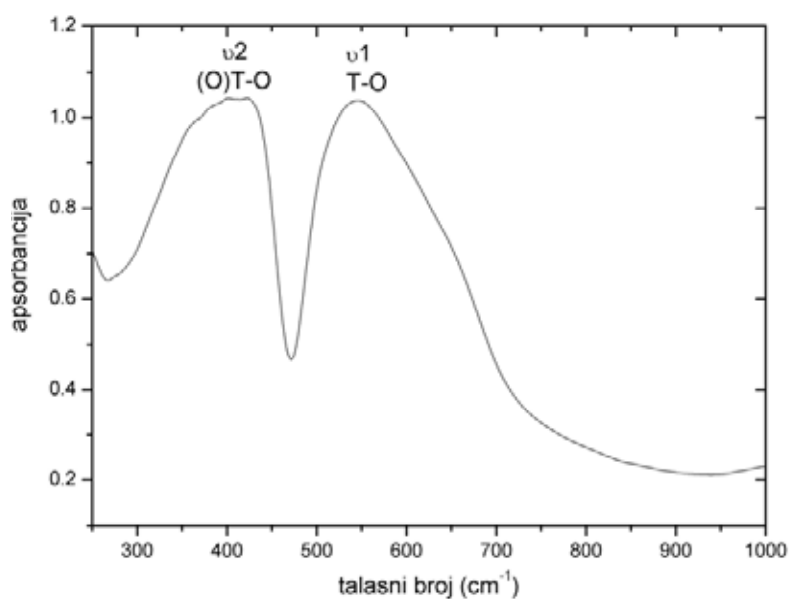
Infracrvena spektroskopija je nedestruktivna metoda koja omogućuje proučavanje uređenja atoma i međuatomskih sila u kristalnoj rešetki [231]. Prema teoriji grupa [229] predviđeno je postojanje tri optički aktivna moda: dva  $\text{TiO}_6$  moda i optički mod koji se pripisuje vibraciji  $(\text{TiO}_3)^+$  katjona.

U infracrvenim spektrima barijum titanata interesantne su samo dve spektralne oblasti, oblast vibracije mreže (300-800  $\text{cm}^{-1}$ ) i oblast istežućih vibracija OH grupe (oko 3600  $\text{cm}^{-1}$ ). S obzirom da su u eksperimentalnom delu ove teze BTS uzorci za IC analizu pripremani na 1370  $^{\circ}\text{C}$  u spektrima ne postoje trake na 3600  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od apsorbovane vode. Vibracije mreže podrazumevaju vibracije  $\text{TiO}_6$  oktaedara međusobno povezanih preko rogljeva, pri čemu se Ba joni nalaze u intersticijalnim položajima između oktaedara.

Generalno, infracrveni spektri BTS uzoraka sadrže po dve trake. Niskofrekventna traka ( $\nu_2$ ) se proteže od oko 300  $\text{cm}^{-1}$  do oko 475  $\text{cm}^{-1}$ , sa centrom na 400  $\text{cm}^{-1}$ , pripisuje se Ti-O savijajućim vibracijama [231]. Visokofrekventna traka ( $\nu_1$ ) se proteže od oko 475 do 800  $\text{cm}^{-1}$ , sa centrom na oko 550  $\text{cm}^{-1}$ , i pripisuje se Ti-O istežućim vibracijama. Ova traka je asimetrična, sa visokofrekventnim repom. Promena

sadržaja katjona Ti/Sn ima uticaj kako na trake istežućih tako i na trake savijajućih vibracija. Značajna promena u intenzitetu i širini na poluisini (FWHM) primećena je kod trake na oko  $650\text{ cm}^{-1}$ . Intenzitet i širina ove trake rastu sa povećanjem sadržaja kalaja. To je posledica različite dužine i uglova veze u (O)Ti-O i (O)Sn-O jedinicama. Na **slici 2.5** prikazan je karakterističan IC spektar barijum titanata sa tetragonalnom simetrijom.

Pri supstituciji jona  $\text{Ti}^{4+}$  [ $R(\text{Ti}^{4+}) = 74.5\text{ pm}$ ] jonima većeg dijametra  $\text{Sn}^{4+}$  [ $R(\text{Sn}^{4+}) = 83.0\text{ pm}$ ] [217] u perovskitnoj strukturi  $\text{ABO}_3$  dolazi do promene dužine veza  $\text{B}^{4+}\text{-O}$  i uglova veza  $\text{O-B}^{4+}\text{-O}$  što se u IC spektrima manifestuje kao širenje traka na položajima na oko  $400$  i  $550\text{ cm}^{-1}$ . Prema tome, promene u širini na poluisini ovih traka ukazuju na ugrađivanje katjona na odgovarajuće položaje.



Slika 2.5 IC spektar barijum titanata sa tetragonalnom simetrijom.

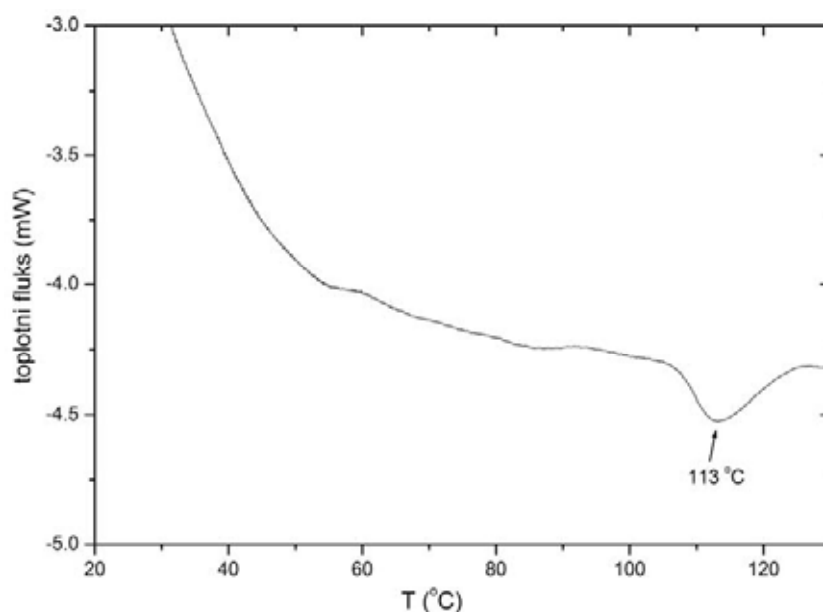
**Infracrveni spektri** BTS prahova snimljeni su na spektrofotometru Perkin-Elmer 983G, upotrebom KBr tehnike. Spektri su snimljeni u intervalu frekvencija od  $250$  do  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Rezolucija instrumenta je  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.4 Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

Kod barijum titanatnih prahova, metoda diferencijalne skanirajuće kalorimetrije se koristi za određivanje toplotnog efekta pri faznom prelazu (FP) između tetragonalne i kubične faze. Količina toplote koja se oslobodi pri faznom prelazu tetragonalna-kubična faza,  $\Delta H$  može da se odredi kao površina ispod DSC pika. Ta toplota koja se oslobodi tokom faznog prelaza je funkcija veličine čestica. Poznato je da u slučaju barijum titanata, sa porastom prosečne veličine čestica raste i  $\Delta H$  [100,232]. Na **slici 2.6** prikazana je tipična DSC kriva za barijum titanat (FP u grejanju tetragonalna→kubična simetrija).

Poznato je da se kod BTS materijala endotermni pikovi na temperaturama faznog prelaza ( $T_c$ ) od tetragonalne do kubične strukture sa povećanjem sadržaja kalaja pomeraju ka nižim temperaturama. Entalpija faznog prelaza je najveća kod čistog barijum titanata, gde se radi o faznom prelazu I reda.

Entalpija se veoma brzo smanjuje sa povećanjem sadržaja kalaja, i već kod uzorka sa 5 mol% Sn je veoma mala. Može se reći da se sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje entalpija faznog prelaza, koji iz FP I reda prelazi u FP II reda [195,197]. Smanjenje entalpije faznog prelaza je posledica porasta udela kubične faze u BTS uzorcima.



Slika 2.6 DSC dijagram barijum titanata tetragonalne simetrije.

**DSC analiza** je urađena na instrumentu TG/DSC Setaram LabSys, Caluire, France. Eksperimenti su izvedeni bri brzom zagrevanju od 20 °C (što je pogodno kada su u pitanju mali toplotni efekti) do temperature od 160 °C.

#### 2.2.2.5 Proučavanje procesa sinterovanja visokotemperaturskim mikroskopom

Termički mikroskop ima poseban značaj pri proučavanju deformacija koje se pojavljuju kod slojevitih uzoraka tokom sinterovanja [233], s obzirom da se takva merenja ne mogu izvršiti dilatometrijski, jer se pri tom registruje samo ukupna promena dimenzija a ne i promena po svakom od slojeva.

Pri proizvodnji FGM kao i slojevitih strukturnih materijala metodom presovanja prahova, jedan od značajnih problema je anizotropna densifikacija, čija je posledica distorzija oblika. U funkcionalno gradijentnim materijalima, prahovi različitih karakteristika se integrišu u jednu celinu. Ti prahovi različitih karakteristika mogu da imaju i različite brzine skupljanja tokom sinterovanja tj. različit stepen densifikacije. To može da dovede do velike distorzije oblika, savijanja, čak i do pojave pukotina i drugih mikrostrukturnih defekata u kompaktima. Da bi se kvantifikovala neuniformna, anizotropna deformacija u FGM ili slojevitim materijalima neophodno je izmeriti skupljanje u dve ili tri dimenzije, već u zavisnosti od geometrije uzorka. Klasična dilatometrijska tehnika, koja se koristi za proučavanje sinterovanja ispresovanih prahova, omogućuje samo jednodimenzionalno merenje skupljanja u uzorcima, prema tome dilatometrija nije pogodna tehnika za procenu distorzije oblika ili anizotropnog sinterovanja



u slojevitim ili funkcionalno gradijentnim materijalima. Zbog toga su razvijeni termo-optički instrumenti koji omogućuju merenje skupljanja tokom sinterovanja u FGM.

Pokazano je da se termički mikroskop može koristiti kao optički dilatometar, i da je veoma pogodan za detaljno, kvantitativno proučavanje kinetike sinterovanja [233-238]. Takođe je pokazano da je moguće *in situ* praćenje procesa densifikacija bez naprezanja izazvanog spoljašnjim opterećenjem, tako da je minimalizovano trenje usled sabijanja kao i ostali spoljašnji uticaji.

Tokom sinterovanja cilindričnih ispresaka prati se njihovo skupljanje u aksijalnom ( $h$ ) i radijalnom ( $d$ ) pravcu. Iz eksperimentalnih podataka za  $h$  i  $d$ , snimanim u određenim vremenskim intervalima i upotrebom jednačine (2.4), izračunava se procenat skupljanja uzoraka kako po visini tako i po dijametru.

$$\text{skupljanje(\%)} = \frac{\Delta l}{l_o} \times 100 \quad (2.4)$$

gde  $\Delta l = l_i - l_o$  označava razliku između vrednosti visine ili dijametra u vremenu  $t_i$  i početne vrednosti visine ili dijametra u vremenu  $t_o$ . Izračunate vrednosti skupljanja koriste se za proučavanje procesa sinterovanja, kao i za određivanje anizotropije tokom sinterovanja.

Ako je aksijalno skupljanje različito od radijalnog ( $\Delta h \neq \Delta d$ ), to znači da postoji anizotropija. Postojanje anizotropnog skupljanja pripisuje se morfologiji polaznih prahova, može se reći da se anizotropija javlja onda kada čestice praha nisu sferične i nisu uniformne. Anizotropija je posledica orijentacije izduženih čestica u kompaktima, posebno pri uniaksijalnom presovanju kada se pojavljuje i neuniformnost gustina unutar uzorka [239,240]. Veće skupljanje tokom sinterovanja u  $h$  pravcu nego u  $d$  pravcu postoji kada su izdužene čestice postavljene svojom dužom osom normalno na pravac uniaksijalnog presovanja, unutar ravni koja je paralelna pravcu uniaksijalnog presovanja, i nasumično orijentisane unutar ravni koja je normalna na pravac uniaksijalnog presovanja [240].

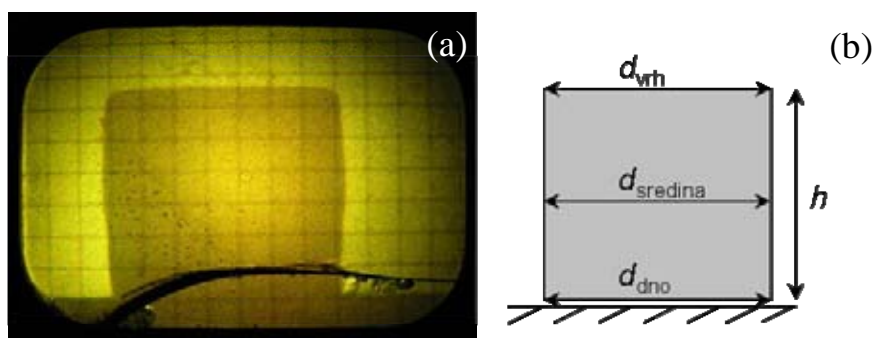
Uočeno je da se uzorci iste geometrije, pripremljeni od BT prahova istog hemijskog sastava i kristalne strukture, ali različite srednje veličine čestica, različito ponašaju tokom sinterovanja. Uzorci koji sadrže čestice većih dimenzija ili aglomerisane čestice, se usporeno sinteruju [94]. Jedno od objašnjenja za usporenu densifikaciju uzoraka koji sadrže aglomerisane čestice jeste i postojanje poroznosti u isprescima [233,239-243]. Različiti tipovi pora, različitih oblika, imaju različitu slobodnu (površinsku) energiju, pa im je prema tome potrebna i različita pokretačka sila za sinterovanje i formiranje guste keramike [233].

Pogodan način za kvantifikovanje anizotropije skupljanja sinterovanih materijala je izračunavanje vremenski zavisnog anizotropnog faktora skupljanja  $k$  [238]. U cilindričnim kompaktima  $k$  označava veličinu anizotropije skupljanja, povezujući aksijalno i radijalno skupljanje. Anizotropija skupljanja se izračunava prema jednačini (2.5):

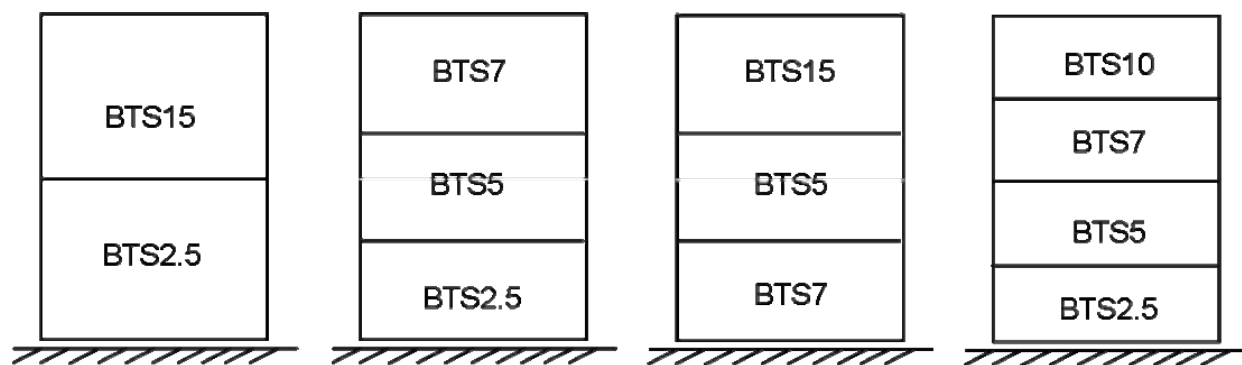
$$\text{faktor anizotropije} = k = \frac{\Delta d}{\Delta h} = \frac{d_o - d_i}{h_o - h_i} \quad (2.5)$$

gde  $d_i$  i  $d_o$  označavaju dijametar a  $h_i$  i  $h_o$  označavaju visinu u vremenu  $t_i$  i polaznu vrednost u vremenu  $t_o$  (vreme pre početka sinterovanja), respektivno.

Najpre je praćen proces *sinterovanja* BTS prahova. Prahovi su presovani pod pritiskom od 300 MPa u tablete dimenzija  $\varnothing$  4 mm i  $h$  oko 2 mm. Ovi uzorci su sinterovani u termičkom mikroskopu (E. Leitz, Wetzlar, Germany) u cilju određivanja skupljanja tokom sinterovanja. Sinterovanje je izvršeno u atmosferi vazduha, brzinom zagrevanja od 10 °C/min do 1420 °C, vreme izoternskog sinterovanja bilo je dva sata. Tokom sinterovanja uzorci su se nalazili na Pt nosaču. Promene u visini i dijimetru tableta tokom procesa sinterovanja snimane su digitalnim aparatom u periodu od četiri sata, u intervalima od 10 minuta. Na **slici 2.7** prikazani su (a) fotografija cilindričnog uzorka tokom sinterovanja unutar termičkog mikroskopa i (b) geometrijski parametri koji su mereni u određenim vremenskim intervalima tokom sinterovanja. Izračunate vrednosti procenata skupljanja koriste se za određivanje anizotropije tokom sinterovanja višeslojnih uzoraka prema jednačini (2.5).



Slika 2.7 (a) Fotografija sinterovanog cilindričnog uzorka unutar termičkog mikroskopa i (b) šema geometrijskih parametara merenih u određenim vremenskim intervalima tokom sinterovanja.



Slika 2.8 Šema višeslojnih uzoraka sa različitim kombinacijom slojeva.

Skupljanje tokom sinterovanja višeslojnih uzoraka (BTS FGM), kao i u slučaju jednokomponentnih BTS materijala, praćeno je u aksijalnom i radijalnom pravcu. Iz eksperimentalnih podataka za visinu ( $h$ ) i dijametar ( $d_{dno}$ ,  $d_{sredina}$  i  $d_{vrh}$ ) zabeleženih tokom 4h sinterovanja i upotrebom jednačine (2.4) izračunat je procenat skupljanja po visini i po svakom od tri dijametra. Na **slici 2.8** šematski su prikazani višeslojni uzorci čije je skupljanje tokom sinterovanja proučavano u okviru ove teze. Prikazana je početna kombinacija sadržaja kalaja po slojevima i način slaganja na nosač; slojevi sa manjim sadržajem kalaja postavljani su na dno a slojevi sa najvećim sadržajem kalaja na vrh, zbog dodatnog efekta gravitacije

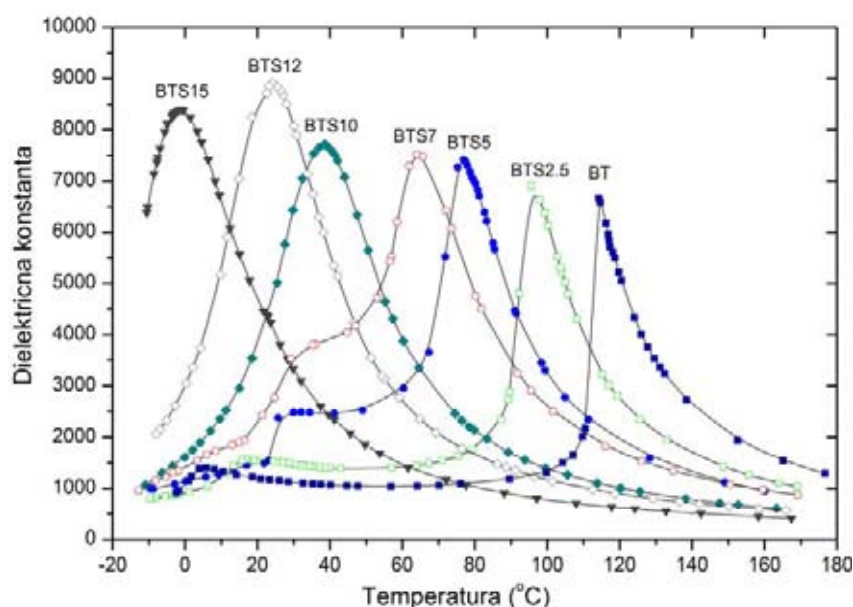
tokom difuzije elemenata [233], i formiranja finalnog gradijenta sadržaja Sn i Ti kroz monolitni materijal.

Skupljanje tokom sinterovanja uzoraka FGM 2.5-15 praćeno je pri različitim brzinama zagrevanja da bi se ispitaio uticaj brzine zagrevanja na difuziju kalaja kroz uzorak, kao i uticaj na mikrostrukturu. Uzorak FGM 2.5-15 zagrevan je brzinama od 2, 5, 10 i 20 °/min, dok su svi ostali FGM zagrevani brzinom od 10 °/min.

### 2.2.2.6 Dielektrična merenja

Dielektrična merenja su vršena na jedno- i na višeslojnim uzorcima, u funkciji temperature kao i u funkciji sadržaja katjona koji se ugrađuje u strukturu. Kod jednoslojnih BTS uzoraka primećeno je da se  $T_c$  pomera ka nižim temperaturama sa povećanjem sadržaja Sn [202,221].

Poznato je da pri povećanju sadržaja jona  $\text{Sn}^{4+}$ , ugrađenih na položaje jona  $\text{Ti}^{4+}$  (od 0 do 15 mol%), raste vrednost maksimuma dielektrične konstante ( $\epsilon_{r\text{max}}$ ) a snižava se temperatura ( $T_c$ ) na kojoj se dešava fazni prelaz od kubične do tetragonalne strukture. Takođe, osim što se povećava intenzitet  $\epsilon_{r\text{max}}$  dolazi i do širenja maksimuma. Iz literature je poznato da širenje  $\epsilon_{r\text{max}}$  može da se pripíše koalescenciji



niskotemperaturskih faznih transformacija kao što su romboedarska→ortorombična i ortorombična→tetragonalna [195]. Osim toga, zamena jona Sn na Ti položaje od 2.5 do 15 mol%, dovodi do postepenog prelaska od oštrog  $\lambda$  do difuznog faznog prelaza (slika 2.9).

Slika 2.9 Zavisnost permitivnosti ( $\epsilon_r$ ) čvrstog rastvora  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  u funkciji temperature [221].

Veliki broj radova posvećen je uticaju mikrostrukture na dielektrične osobine barijum titanatnih keramika [86,87,244-246]. Mikrostruktura sinterovane keramike zavisi od karakteristika polaznog praha i uslova sinterovanja. Zbog toga je veoma bitno i kod BTS FGM utvrditi korelaciju: karakteristike polaznog praha (morfologija, srednja veličina čestica) - mikrostruktura sinterovane keramike (srednja veličina zrna, gustina) - električne karakteristike (dielektrična konstanta, otpornost granice zrna).

Kinoshita i Yamaji [244] su pokazali da dielektrična konstanta  $\epsilon_r$  veoma zavisi od veličine zrna u feroelektričnom stanju dok je skoro nezavisna od veličine zrna u paraelektričnom stanju, gde  $\epsilon_r$  prati Curie-Weiss-ov zakon.

Još jednom, treba naglasiti da  $T_c$  zavisi od veličine zrna i naprežanja u strukturi, tj. od mikrostrukture sinterovanog materijala [245]. Osim toga, formiranje aglomerata u polaznim prahovima može da izazove promenu u temperaturi faznog prelaza. Generalno, veličina i efekat naprežanja mogu da indukuju pomeraj  $T_c$  ka nižim temperaturama, šireći temperaturski opseg faznog prelaza, i menjajući dielektričnu propustljivost. Način na koji se ovi efekti dešavaju zavisi od toga kog je reda fazni prelaz. Martirena i Burfoot [246] su predložili sledeću empirijsku jednačinu (2.6) za temperatursku varijaciju (za temperaturski opseg iznad Curie-eve temperature)  $\varepsilon_r$  tokom faznog prelaza od normalnog feroelektričnog ( $\lambda$  fazni prelaz) do difuznog faznog prelaza:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{(\varepsilon_r)_{\max}} = \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{C'} \quad (2.6)$$

gde je  $T_{\max}$  temperatura maksimuma dielektrične konstante,  $C'$  je modifikovana Curie-Weiss-ova konstanta a  $\gamma$  je kritični eksponent koji može da varira od 1 – za normalni, do 1-2 – za difuzni fazni prelaz. Parametri  $\gamma$  i  $C'$  se izračunavaju iz linearne funkcionalne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/(\varepsilon_r)_{\max})$  u f-ji  $\ln(T - T_{\max})$ , na temperaturama iznad  $T_{\max}$ .

**Dielektrične karakteristike** sinterovanih jedno- i višeslojnih BTS keramika određene su u funkciji temperature, sadržaja kalaja, kao i u funkciji broja slojeva. Merenja kapaciteta i provodljivosti izvršena su na frekvenciji od 1 kHz (unutrašnja frekvencija instrumenta), upotrebom instrumenta Wayne Kerr Universal Bridge B224. Sva merenja su izvršena u hlađenju od 160 do -20 °C, u atmosferi vazduha. Dielektrična konstanta ( $\varepsilon_r$ ) je izračunata prema izrazu (2.7):

$$\varepsilon_r = \frac{C}{\varepsilon_0} \frac{h}{S} \quad (2.7)$$

gde je  $C$  kapacitivni otpor uzorka [F],  $\varepsilon_0$  dielektrična propustljivost vakuuma,  $8.85 \cdot 10^{-12}$  [F/m],  $h$  visina uzorka [cm] i  $S$  površina uzorka [cm<sup>2</sup>].

Da bi se poboljšao kontakt između elektroda od srebra i površina uzoraka, obe baze uzoraka su premazivane suspenzijom praha srebra i etil acetata.

### 2.2.2.7 Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS)

Utvrđeno je da se elektrohemijaska impedansna spektroskopija može uspešno koristiti kao veoma precizna, nedestruktivna tehnika za karakterizaciju masivnih materijala i drugih nespecifičnih faza, kao što su sekundarne faze u materijalu, poroznost, pukotine, itd. Eksperimentalno je dokazano da faze koje blokiraju mikrostrukturu (sekundarne faze, pukotine, pore...) generišu blokirajuće efekte koji imaju relaksaciju na različitim frekvencijama, koja zavisi od njihovih prosečnih dimenzija.

Takođe, EIS je pogodna i za karakterizaciju funkcionalno gradijentnih materijala. Elektrohemijaska ćelija koja se formira za EIS merenja može da se predstavi kao:

vazduh : elektroda – XXX – elektroda : vazduh

gde XXX može da bude monolitni materijal ili višeslojni FGM.

Električna merenja se najčešće izvode kako za FGM tako i za svaku pojedinačnu monomorfnu komponentu, radi upoređivanja karakteristika [247].

Permitivnost barijum titanatnih keramika koja je određena na fiksnoj frekvenciji od 1 kHz (meranjem kapacitivnog otpora) daje informacije koje su bitne za njihovu praktičnu primenu, međutim, mnogo dodatnih informacija može se dobiti variranjem frekvencije. Na primer, polikristalni materijali mogu da pokažu različite frekventno zavisne efekte koji su posledica postojanja heterogenosti, kao što su granice zrna ili površinski slojevi, kao i posledica unutrašnjih osobina zrna u materijalu koji se razmatra. U takvim slučajevima, merenja na fiksnoj frekvenciji ne samo što daju ograničene informacije već i bilo koje tumačenje podataka sa fiksne frekvencije može biti dvosmisleno [248,249]. Sa druge strane, *ac* impedansna merenja u širokom opsegu frekvencija, na različitim temperaturama, mogu odrediti pojedine vrednosti različitih komponenti otpora, kao što su otpor granice zrna i otpor zrna i njihovu permitivnost, i ispitati zavisnost ovih parametara od temperature. Obično se kompleksni impedansni dijagram u tzv. Nyquist-ovoj prezentaciji\* sinterovanog, slabo provodnog materijala, između blokirajućih elektroda, sastoji od dva susedna polukruga koji se završavaju u koordinatnom početku pri beskonačnoj frekvenciji. Za sinterovane barijum titanatne keramike, niskofrekventni polukrug impedansnog spektra se pripisuje impedansi granice zrna, dok se odgovarajući visokofrekventni polukrug pripisuje odgovoru zrna [248,250-253]. Otpori granice zrna i zrna mogu se očitati sa dijagrama kao poluprečnici nisko- i visokofrekventnog polukruga, respektivno.

Ako se upoređuju uzorci istih dimenzija i istog hemijskog sastava, metodom impedansne spektroskopije moguće je odrediti uticaj veličine zrna tj. mikrostrukture (a samim tim i uticaj veličine čestica polaznog praha) na otpor uzoraka.

Poznato je da oblik Nyquist-ovih dijagrama zavisi od temperature. Na sobnoj temperaturi *EIS* spektri barijum titanatnih keramika su prave linije sa velikim nagibom, što ukazuje na izolatorske osobine uzoraka (otpor se procenjuje na oko  $10^{10}$   $\Omega$ ). Prema Hirose i West-u otpor BT keramika na sobnoj temperaturi zavisi od mikrostrukture odnosno od rasta zrna [248]. Međutim, korisniji podaci se dobijaju tek pri merenjima iznad  $T_c$ , kada se otpor granice zrna smanjuje za četiri reda veličine (od  $10^{10}$  do  $10^6$   $\Omega$ ). Sa povećanjem temperature impedansni spektri BT uzoraka sadrže dva polukruga. Amplituda visokofrekventnog polukruga za BT keramike više-manje ne zavisi od veličine zrna, i pripisuje se otporu zrna ( $R_b$ ). Amplituda niskofrekventnog polukruga se povećava sa smanjenjem veličine zrna, i pripisuje se otporu granice zrna ( $R_{gb}$ ). Takođe, poznato je da otpor granice zrna raste usled povećanja broja granica po jedinici debljine granice zrna [254].

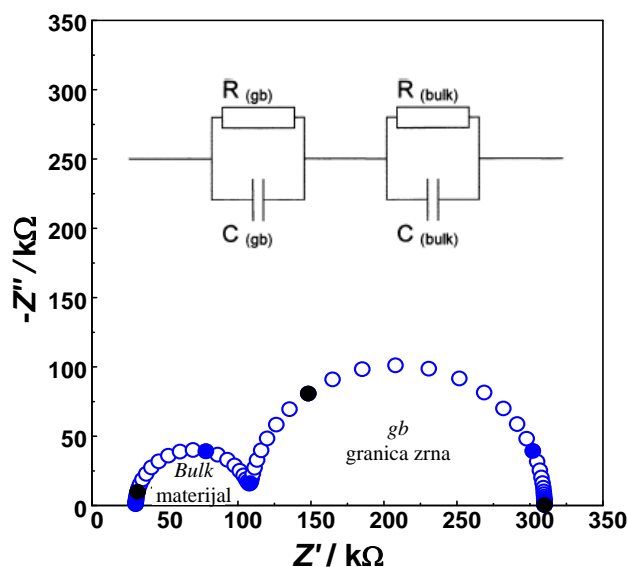
Eksperimentalni podaci *ac* impedansnih merenja na temperaturama iznad feroelektrično-paraelektričnog faznog prelaza  $T_c$ , mogu se alternativno prikazati preko ekvivalentnog kola. Ne postoji *a priori* metod za pronalaženje najpogodnijeg ekvivalentnog kola. Za snimljeni set podataka uvek je moguće naći više od jednog modela ekvivalentnog kola koji može da ufituje te podatke. Najčešće se kompleksni impedansni dijagram u obliku dva susedna polukruga modeluju pomoću serijski vezanog

---

\* dijagram imaginarne  $Z''$  u f-ji realne  $Z'$  impedanse, sa frekvencijom  $\omega$  kao nezavisnim parametrom.

para paralelno vezanog omskog i kapacitivnog elementa [249,253]. Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element  $R_b C_b$  dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element  $R_{gb} C_{gb}$ . Impedansa ovog kola može da se opiše jednačinom (2.8)

$$Z^* = [R_b^{-1} + j\omega C_b]^{-1} + [R_{gb}^{-1} + j\omega C_{gb}]^{-1} \quad (2.8)$$



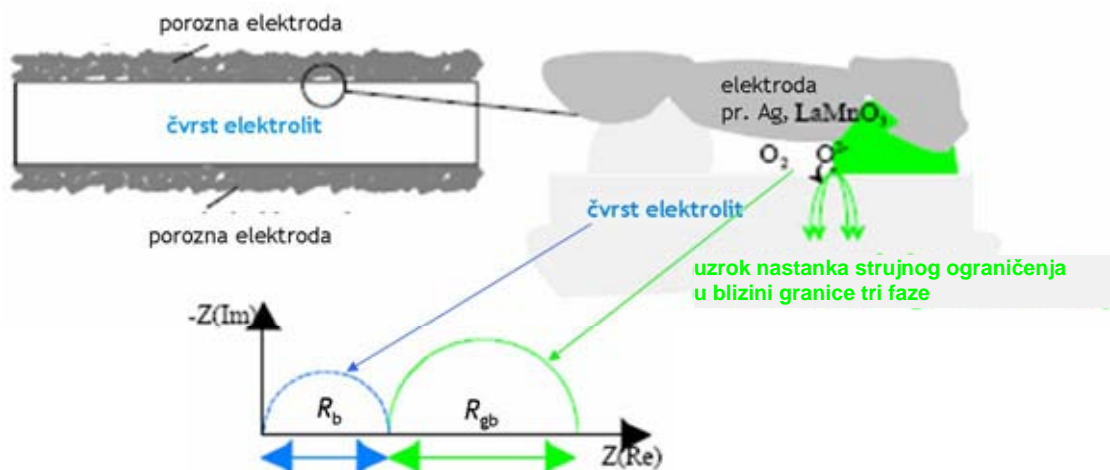
Nakon fitovanja (matematičke simulacije) otpor zrna ( $R_b$ ) i granice zrna ( $R_{gb}$ ) očitavaju se kao prečnik visokofrekventnog, odnosno niskofrekventnog polukruga.

Na slici 2.10 prikazan je tipični impedansni spektar barijum titanatne keramike na temperaturi iznad  $T_c$ , kao i ekvivalentno kolo koje se koristi za modelovanje električnog ponašanja takvih keramika.

Slika 2.10 Impedansni spektar barijum titanatne keramike na temperaturama iznad feroelektrične, Curie-ve temperature i ekvivalentno kolo koje se koristi za modelovanje električnog ponašanja takvih keramika.

Granica zrna je feroelektrična isto kao i unutrašnjost zrna (tj. sam materijal), pa se očekuje da su i njihove impedanse iste. Međutim, impedansa granice zrna je modifikovana ili međuprostorom između kontakata zrno-zrno, koji je ispunjen vazduhom (tj. poroznošću keramike) ili postojanjem visokoimpedansnih električnih nehomogenosti u oblastima kontakata između zrna [248]. Na temperaturama iznad  $T_c$  kapacitet vazdušnih „džepova“ je izuzetno dominantan.

Granice zrna su često nehomogene u smislu da postoje oblasti koje su idealno provodne kao i potpuno izolatorske međupovršinske oblasti. Na primer: (i) čvrsta granica faza često samo delimično „kvasi“ zrna i na taj način smanjuje kontakt između tih zrna, (ii) nanopore koje leže duž granica zrna izazivaju nesavršen kontakt između dva zrna. U takvim slučajevima izolatorski sloj delimično razdvaja susedna zrna, a kao posledica se pojavljuje mnogo veći otpor zrna nego što bi bio u idealnom slučaju [255]. Takvi nesavršeni kontakti, kao i nehomogenosti, između zrna izazivaju strujna ograničenja (*current constriction*) u zrnima, što dovodi do pojave polukruga od granice zrna, čiji je dijametar skoro nezavisan od karakteristika unutrašnjosti samih zrna [255]. Na slici 2.11 šematski je prikazan uzrok nastanka strujnih ograničenja, koji takođe indukuje i impedansni polukrug koji je karakteristika granice zrna ( $R_{gb}$ ).

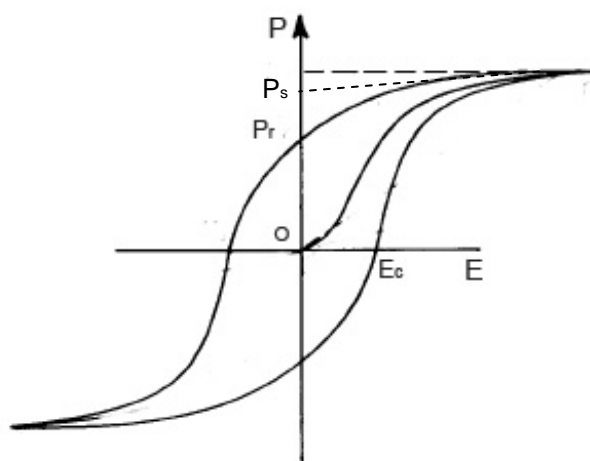


Slika 2.11 Uzrok nastanka strujnih ograničenja u čvrstom elektrolitu.

Otpornost sinterovanih BTS materijala i otpornost granice zrna u njima određeni su *elektrohemijskim impedansnim ac merenjima* (EIS) u intervalu frekvencija od 0.1 Hz do 100 kHz i intervalu temperatura od 320 do 25 °C. Korišćen je instrument Gamry EIS300 Impedance Analyzer. Dobijeni eksperimentalni rezultati fitovani su u programu ZView 2 (2.6 demo verzija) u cilju određivanja električnih karakteristika (otpornosti i kapaciteta) zrna i granice zrna u sinterovanim materijalima.

### 2.2.2.8 Određivanje feroelektričnih karakteristika metodom histerezisne petlje

Jedna od osnovnih karakteristika feroelektrika jeste nelinearna zavisnost polarizacije od polja, što dovodi do pojave dielektričnog histerezisa u naizmeničnom električnom polju tj. do nepoklapanja po fazi polarizacije  $P$  i električnog polja  $E$  (slika 2.12).



Slika 2.12 Histerezisna petlja.

Metoda dielektričnog histerezisa se koristi za ispitivanje feroelektrika u jakim električnim poljima, a daje informaciju o njihovoj dinamičkoj polarizabilnosti. Na osnovu dobijenih histerezisnih petlji ispitivanih feroelektričnih materijala mogu se objasniti domenski procesi koji se odvijaju tokom polarizacije.

Osnovne karakteristike koje se određuju metodom histerezisne petlje su spontana polarizacija  $P_s$ , remanentna polarizacija  $P_r$  i koercitivno polje  $E_c$ . Vrednost remanentne tj. zaostale polarizacije ukazuje na polarizaciju koja zaostaje u materijalu kada se vrednost električnog polja vrati na  $E=0$  (V/cm), dok vrednost koercitivnog polja ukazuje na veličinu polja potrebnu da se polarizacija u materijalu dovede na vrednost  $P=0$  (C/cm<sup>2</sup>). Vrednost  $E_c$  zavisi od intenziteta i frekvencije primenjenog polja (sa povećanjem intenziteta i frekvencije



raste i  $E_c$ ), kao i od temperature (pri snižavanju temperature od  $T_c$  koercitivno polje raste na račun smanjenja pokretljivosti domena, približavajući se kirijevoj tački dielektrični histerezis postaje sve slabiji, smanjuje se spontana polarizacija kao i koercitivno polje) [256].

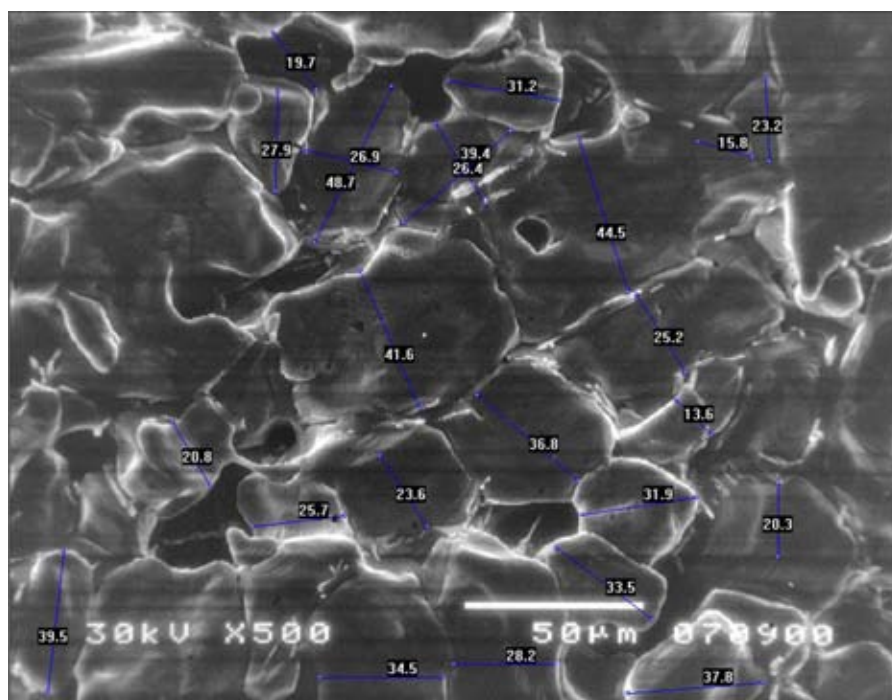
Kod  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  uzoraka, sa promenom sadržaja kalaja (x) menjaju se i feroelektrične karakteristike materijala,  $P_s$ ,  $P_r$  i  $E_c$ .

**Metodom histerezisne petlje** određene su feroelektrične karakteristike BTS keramika: zaostala polarizacija  $P_r$  i koercitivno polje  $E_c$ . Za određivanje ovih karakteristika upotrebjeno je modifikovano Sawyer-Tower kolo. Uzorci u obliku diska  $\varnothing$  8mm i  $h$  2 mm, na koje su nanošene elektrode od srebrne paste, stavljani su u pobudno električno polje. Za promene parametara histerezisne petlje upotrebjen je osciloskop sa X-Y ulazom Telequipment S54A. Naizmenični napon amplitude 600 V i učestanost 50 Hz preko razdelnika napona dovođen je na BTS uzorke. Tokom merenja uzorci su bili uronjeni u silikonsko ulje. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi

Tokom dielektričnih, feroelektričnih i impedansnih merenja, električno polje je postavljano normalno na baze uzoraka tj. normalno u odnosu na kontaktne površine između slojeva (u višeslojnim uzorcima) što je ekvivalentno pravcu polja tokom primene funkcionalno gradijentnih materijala kao savijajućih prekidača.

#### 2.2.2.9 Određivanje mikrostrukture BTS i BTS FGM sinterovanih materijala

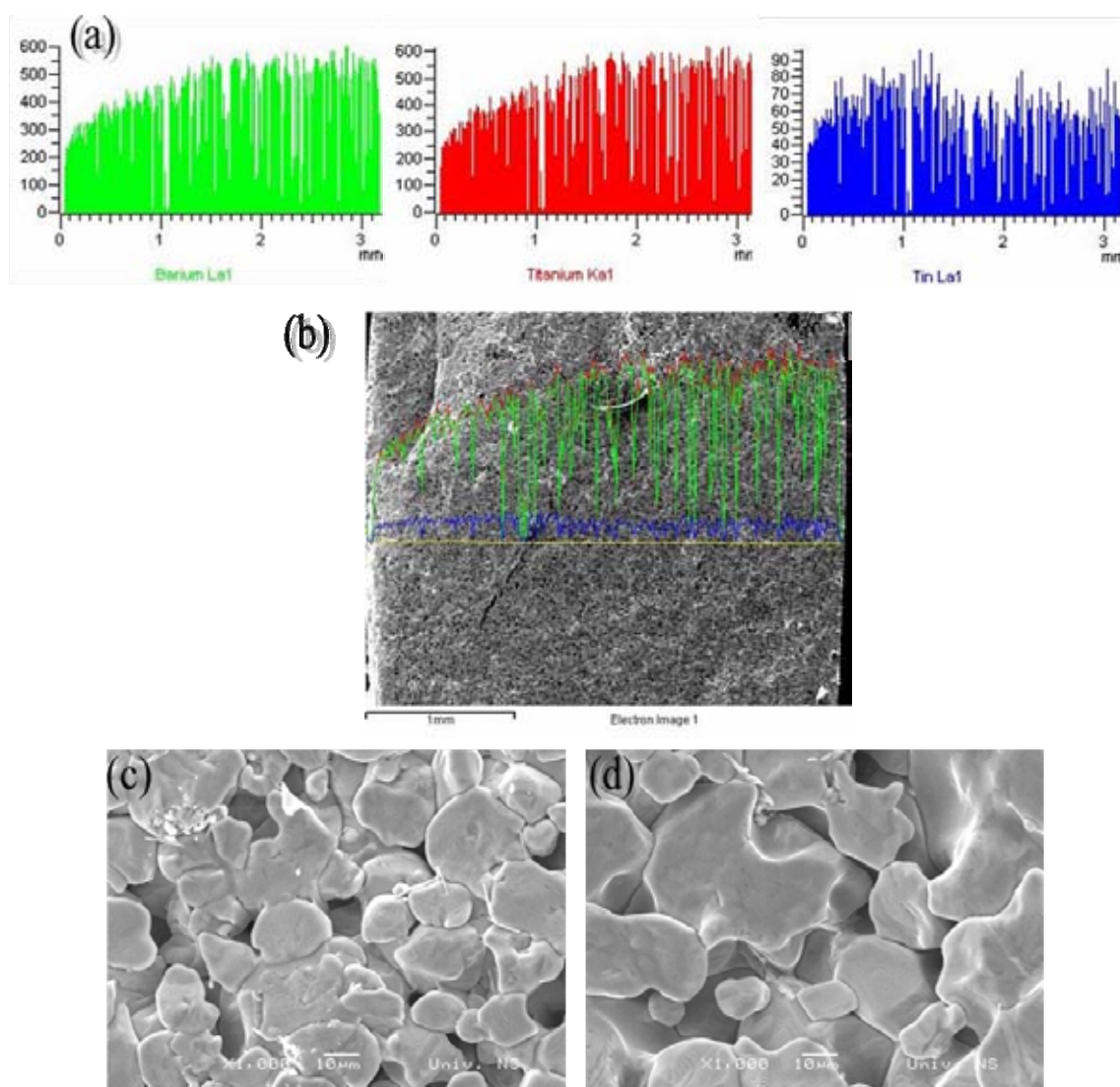
Za proučavanje **mikrostrukture** sinterovanih BTS materijala koristi se metoda skanirajuće elektronske mikroskopije. Obradom snimljenih mikrofotografija u nekom od pogodnih kompjuterskih programa moguće je odrediti prosečnu veličinu zrna u sinterovanim materijalima. Na **slici 2.13** prikazana je mikrostruktura sinterovanog barijum titanata, sa veličinom zrna određenom u kompjuterskom programu *SEMAfore*.



Slika 2.13 Mikrostruktura BT uzorka sinterovanog na 1420 °C, 2h (SEM na poprečnom preseku).



Sistem SEM-EDS je posebno značajan za proučavanje FGM s obzirom da se kod ovih materijala sastav i mikrostruktura menjaju po preseku. U slučaju uzoraka sa istom kombinacijom sastava, 2.5-15, koji su zagrevani brzinama od 2, 5 10 i 20 °C, ideja je bila da se utvrdi uticaj brzine zagrevanja tokom sinterovanja na difuziju jona kalaja i titanijuma kroz uzorak (tj. visinu uzoraka – kako je gradijent i kreiran), kao i uticaj brzine zagrevanja na mikrostrukturu slojeva. Kod troslojnih FGM sa različitom kombinacijom BTS sastava ideja je bila da je utvrdi uticaj sadržaja gradiranog katjona na difuziju i mikrostrukturu. Na **slici 2.14** prikazan je rezultat SEM-EDS analize dvoslojnog BTS FGM 2.5-15 sinterovanog na 1420 °C. Na slici je prikazana: (a) promena sadržaja jona Ba, Ti i Sn kroz visinu uzorka, (b) mikrostruktura poprečnog preseka i (c) mikrostruktura slojeva BTS2.5 i BTS15 u okviru FGM.



**Slika 2.14** Poprečni presek dvoslojnog BTS FGM 2.5-15: (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 15 i (d) sloj 2.5.

Skaniajući elektronski mikroskopi JEOL JSM 5300 i JSM 6460LV opremljen sa sistemom za EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) QX 2000S karakterizaciju, korišćeni su za proučavanje

*mikrostrukture* i analizu *hemijskog sastava* jedno- i višeslojnih sinterovanih keramika. Karakterizacija je vršena na prelomu koji je termički nagrizan na temperaturi za 100 °C nižoj od temperature prethodnog sinterovanja (tzv. termičko nagrizanje). U cilju analize mikrostrukture i promene sadržaja Sn i Ti kroz gradijentni profil, uzorci su prelomljeni normalno u odnosu na površinu slojeva. S obzirom da su BTS uzorci neprovodni, pre SEM karakterizacije napareni su slojem zlata.

## 2.3 Dodatni tretmani u cilju poboljšanja dielektričnih karakteristika

Isprobane su dve metode za potencijalno poboljšanje električnih karakteristika sinterovanih barijum titanatnih materijala. Kao prvo, pokušano je poboljšanje dielektričnih karakteristika već sinterovanih keramičkih materijala i to dodatnim mikrotalasnim (MT) tretmanom. Druga metoda je podrazumevala ultrazvučnu deaglomeraciju polaznog barijum titanatnog praha u cilju aktivacije tj. povećanja njegove sinterabilnosti, a samim tim i poboljšanja električnih karakteristika pripremljenih keramika.

### 2.3.1 Dodatni tretman u mikrotalasnom polju

Metoda mikrotalasnog (MT) ozračivanja se koristi za sintezu i sinterovanje materijala zahvaljujući grejanju koje se dešava pri interakciji mikrotalasa i materijala. Materijal apsorbuje mikrotalasno zračenje a elektromagnetna energija se pretvara u termičku energiju. Toplota se generiše unutar materijala, za razliku od konvencionalne metode zagrevanja u kojoj se toplota iz spoljašnjeg izvora prenosi na materijal. Razvoj toplote unutar materijala omogućuje smanjenje vremena procesiranja, uštedu energije, kao i sintezu novih materijala [129].

Mogućnost upotrebe mikrotalasa kao alternativnog izvora za sinterovanje keramičkih materijala veoma zavisi od sposobnosti materijala da apsorbuje mikrotalasno zračenje. Količina energije rasute unutar materijala (apsorbovana snaga po jedinici zapremine) određena je parametrima i mikrotalasnog uređaja i materijala, prema izrazu (2.9)

$$P_{\text{aps}} = |E|^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \quad (2.9)$$

gde je:  $P_{\text{aps}}$  – apsorbovana snaga po jedinici zapremine,  $E$  – jačina električnog polja,  $\omega$  – frekvencija,  $\epsilon_0$  – permitivnost vakuuma i  $\epsilon_r''$  - dielektrični gubitak materijala.

Za efikasno mikrotalasno zagrevanje neophodna je dovoljna snaga mikrotalasnog polja i keramički materijal sa dovoljno velikim dielektričnim gubitkom. Na žalost barijum titanat ima isuviše mali dielektrični gubitak, posebno u intervalu niskih temperatura [135].

Osim povećanja snage mikrotalasnog polja, alternativni način za postizanje efikasnog MT zagrevanja je upotreba tzv. susceptora. Susceptori su materijali koji imaju dovoljno veliki dielektrični gubitak u širokom temperaturskom intervalu, mogu da se koriste kao unutrašnji (sekundarna faza u keramici) ili spoljašnji susceptori (postavljeni oko keramičkog materijala), a služe za povećanje količine toplote generisane unutar materijala delovanjem MT, posebno u intervalu niskih temperatura [135].

Mikrotalasno zagrevanje je pogodno za dielektrične materijale, u koje spada veliki broj keramičkih materijala.

BTS, jedno- i višeslojne keramike, sinterovane na 1370 °C u toku 2h (**deo 2.2.1**),  *dodatno su tretirane u mikrotalasnom polju* u periodu od 10 minuta, u pećnici od 2.45 GHz i 800 W. Temperatura uzoraka tokom mikrotalasnog ozračivanja merena je termoparom Pt–Rh. Kao nosač uzorka tokom MW tretmana korišćena je kvarna cev sa dvostrukim zidovima. Kao spoljašnji susceptor mikrotalasa korišćen je prah NiO, kojim je bila ispunjena spoljašnja cev. Upotreba NiO kao spoljašnjeg susceptora omogućila je ubrzano zagrevanje keramičkih uzoraka mikrotalasila.

Dielektrične karakteristike BTS keramika su proučavane u f-ji temperature kao i u f-ji sadržaja kalaja (**deo 2.2.2.6**). EDS analiza višeslojnih uzoraka je urađena na poprečnom preseku, na uređaju SEM JEOL-JSM 5300 uz dodatni sistem EDS QX 2000S.

### 2.3.2 Ultrazvučna deaglomeracija

Kao što je rečeno u teorijskom delu, godišnja proizvodnja barijum titanatnih materijala je  $\approx 11000$  t, uglavnom metodom reakcije u čvrstom stanju između  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Poznati su nedostaci ove metode, kao što su nehomogenost prahova, krupne čestice i široka raspodela veličina čestica, ipak, uprkos navedenim nedostacima ova metoda se zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti koristi i danas za najveći deo industrijske proizvodnje [93,95].

Prahovi pripremljeni reakcijom u čvrstom stanju su aglomerisani i kao takvi nisu dovoljno reaktivni tokom sinterovanja, što ograničava mogućnost proizvodnje odgovarajućih elektronskih komponenata. Sinterabilnost takvih prahova može da se poboljša smanjenjem veličine čestica i sužavanjem raspodele njihovih veličina mehaničkim mlevenjem [89,245]. Ipak, ova metoda deaglomeracije ima svoje nedostatke s obzirom da se tokom mlevenja u sistem unose nečistoće. Takođe, tokom mlevenja u prisustvu vode može doći do izvlačenja  $\text{Ba}^{2+}$  iz rešetke BT i narušavanja pH, sve to može da ima negativne efekte na dalje procesiranje. Umesto mehaničkog mlevenja, deaglomeracija ultrazvukom velike snage može da bude efikasnija metoda za deaglomeraciju i aktivaciju prahova sintetisanih reakcijom u čvrstom stanju, pri čemu je unošenje nečistoća minimizirano.

Ultrazvuk može da razbije aglomerisane čestice u suspenziji zahvaljujući efektu udarnih talasa, termalnom efektu, efektu mikro-mlaza, efektu akustičnih kavitacija i drugim efektima [257,258]. U tečnostima, ultrazvučne vibracije indukuju talase pod visokim pritiskom koji generišu kavitacije (šupljine). Na niskom pritisku, veličina kavitacija osciluje oko konstantne vrednosti (stabilne kavitacije), razvijaju se mehurići koji prskaju na površini tečnosti (deaeracija). Na visokom pritisku, veličina kavitacija osciluje oko rastuće vrednosti (prolazne kavitacije), takve kavitacije se snažno razlažu proizvodeći intenzivno naprezanje. To naprezanje je dovoljno jako da razloži aglomerate u manje agregate [259-261]. Fragmentacija se dešava ili usled „lomljenja“ čestica ili usled erozije. Erozija podrazumeva smanjenje veličine čestica usled gubitka primarnih čestica sa površine aglomerata, dok je

lomljenje rasparčavanje polaznog aglomerata na nekoliko manjih aglomerata. Koji će mehanizam usitnjavanja biti dominantan zavisi od intenziteta primenjenog ultrazvuka ali i od prirode materijala. Da bi se desila erozija, primarne čestice treba da se odvoje (oslobode) sa površine aglomerata. To znači da kavitacioni pritisak mora da bude veći od kohezione sile kojom su površinske čestice međusobno povezane. Lomljenje je rezultat pucanja aglomerata. Naprezanje koje deluje na aglomerat stvara pukotinu koja propagira od defekta na površini. Otpornost prema lomu (čvrstoća aglomerata) zavisi od veličine defekta na površini i čvrstoće na lom skupa čestica [261]. Efikasnost deaglomeracije zavisi od nekoliko faktora kao što su frekvencija i snaga ultrazvuka, vreme trajanja tretmana, karakteristike tečnosti (površinski napon, rastvorljivost gasova, napon pare i viskoznost; osim toga, navedeni parametri tečnosti zavise od temperature) [260]. Smanjenje aglomerata je predmet mnogih istraživačkih radova, štaviše, pokazano je da ultrasonikacija suspenzija keramičkih prahova predstavlja efikasan način za eliminaciju aglomerata koji predstavljaju problem tokom procesiranja elektronskih komponenata i smanjuju njihov kvalitet [261]. Ultrazvuk se veoma mnogo koristi za deaglomeraciju i dispergovanje sub-mikro [94,261–264] kao i aglomerisanih nanometarskih keramičkih prahova [213-215,258] u tečnim suspenzijama.

U cilju ispitivanja uticaja veličine čestica polaznog BT praha na strukturu, sinterabilnost, mikrostrukturu i električne karakteristike sinterovanih keramika, izvršena je deaglomeracija barijum titanatnog praha, sintetisanog reakcijom u čvrstom stanju na 1100 °C. Za deaglomeraciju praha upotrebljen je ultrazvučni reaktor velike snage.

Nakon kalcinacije na 1100 °C u toku dva sata, prah barijum titanata je dispergovan u izopropanolu i tretiran ultrazvukom u toku 10, 60 i 180 minuta. Korišćen je ultrazvučni reaktor velike snage sa direktno uronjenom titanijumskom sondom (Sonics VCX – 750, 20 kHz, 750 W, sa 85% amplitude, i pri pulsu 2s/1s). Titanijumska sonda je bila uronjena u sistem do dubine od 3 cm. Tokom ultrazvučnog tretmana, temperatura u sistemu rasla je maksimalno do 85 °C. Po završetku ultrazvučnog tretmana, prahovi su filtrirani i sušeni na sobnoj temperaturi. Dobijeni prahovi obeleženi su kao BT0, BT10, BT60 i BT180 (gde broj označava vreme trajanja ultrazvučnog tretmana u minutama). Određene su sledeće fizičke karakteristike pripremljenih prahova: kristalna struktura, veličina kristalita, morfologija, veličina čestica, raspodela veličine čestica i specifična površina.

**Prosečna veličina čestica** i njihova distribucija (izražena po broju čestica) određene su na isti način kao i u slučaju BTS prahova (deo **2.1.2.1**).

**XRD** karakterizacija, utičnjavanje strukture i određivanje strukturnih parametara, urađeni su na isti način kao i u slučaju BTS prahova (deo **2.2.2.1**).

**Specifična površina čestica** (BET) i prosečna veličina pora barijum titanatnih prahova određene su standardnom Brunauer-Emmett-Teller (BET) tehnikom, pomoću N<sub>2</sub> adsorpciono-desorpcionih izoterma na -195.8 °C, na uređaju Micromeritics® analyzer.

Od ovih prahova formirane su sinterovane barijum titanatne keramike, pri čemu je prosečna veličina čestica u polaznim prahovima korelisana sa mikrostrukturom i električnim karakteristikama sinterovanih keramika.

Proučavan je proces sinterovanja BT prahova sa različitom srednjom veličinom čestica. Prahovi su presovani pod pritiskom od 300 MPa u tablete dimenzija  $\varnothing$  4 mm i  $h$  oko 2 mm i sinterovani u termičkom mikroskopu (E. Leitz, Wetzlar, Germany). Sinterovanje je izvršeno u atmosferi vazduha, brzinom zagrevanja od 10 °C/min do 1370 °C, vreme izoternskog sinterovanja bilo je dva sata. Tokom sinterovanja uzorci su se nalazili na Pt nosaču. Promene u visini ( $h$ ) i dijametru ( $d$ ) tableta tokom procesa sinterovanja snimane su digitalnim aparatom u periodu od četiri sata, u intervalima od 10 minuta.

Prosečna *gustina* ispresaka procenjena je Arhimedovom metodom na 62 %  $\rho_T$  a gustina sinterovanih BTS keramika određena je piknometarski u izopropanolu.

*Dielektrične karakteristike* sinterovanih barijum titanatnih keramika ispitane su u funkciji srednje veličine čestica polaznih BT prahova. Dielektrična merenja vršena su u atmosferi vazduha, pri frekvenciji od 1 kHz, na uređaju Wayne Kerr Universal Bridge B224. Da bi se poboljšao kontakt između elektroda od srebra i površina uzoraka, na obe baze uzoraka nanet je sloj metalnog indijuma. Sva dielektrična merenja izvršena su u hlađenju od 160 do 0 °C.

*Električna otpornost* navedenih sinterovanih barijum titanatnih uzoraka izvršena je *ac* impedansnom spektroskopijom u intervalu frekvencija 1 Hz-100 kHz i intervalu temperatura od 320 do 25 °C. Instrument i metode obrade su detaljno opisane u **delu 2.2.2.7**.

*Morfologija* pripremljenih barijum titanatnih prahova i *mikrostruktura* sinterovanih keramika analizirane su upotrebom skanirajućih elektronskih mikroskopa SEM, JEOL JSM 6460LV i JSM 5300. Snimljene fotografije iskorišćene su za procenu prosečne veličine aglomerata kod ultrazvučno deaglomerisanih prahova, kao i za procenu prosečne veličine zrna u sinterovanim keramikama. Korišćen je program SemAfore *digital slow scan image recording system* (JEOL, 4.01 demo verzija).

Mikrostrukture sinterovanih keramika snimljene su na prelomnim površinama koje su termički nagrizane na 1270 °C u toku 30 min.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1 Karakterizacija BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTS) keramika

U ovom delu prikazane su fizičke karakteristike sintetisanih BTS prahova i jednokomponentnih sinterovanih materijala: veličina čestica i njihova raspodela, morfologija, kristalna struktura, parametri jedinične ćelije, temperatura faznog prelaza, ponašanje tokom sinterovanja, gustina i mikrostruktura sinterovanih BTS materijala, dielektrična permitivnost, koeficijent termičkog širenja, remanentna polarizacija i koercitivno polje, otpornost zrna (materijala) i otpornost granice zrna.

##### 3.1.1 Raspodela čestica u polaznim BTS prahovima

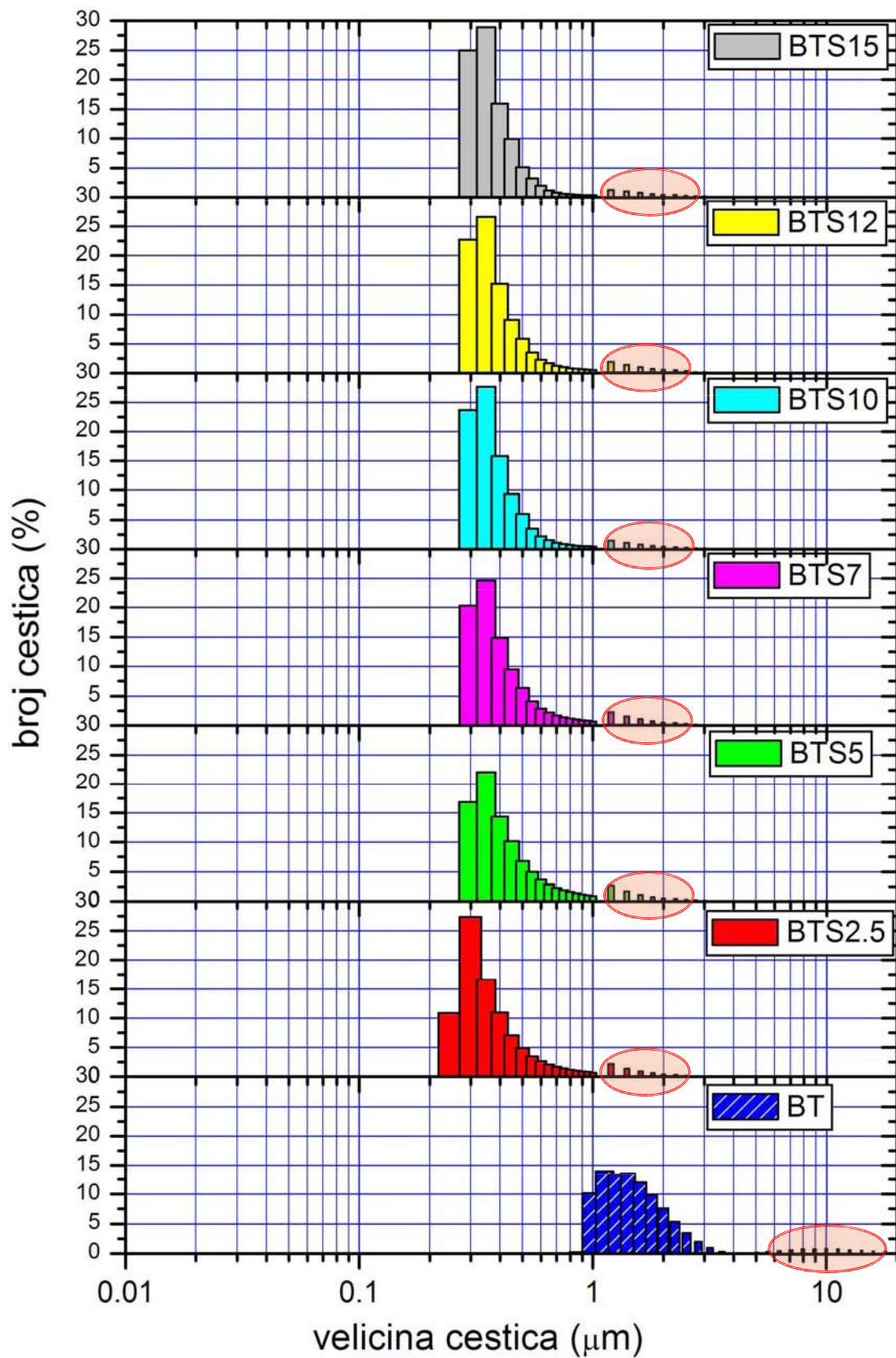
Prosečna veličina čestica u kalcinisanim BTS prahovima i raspodela veličina određene su pomoću laserskog analizatora veličine čestica. Na **slici 3.1** prikazana je raspodela veličine čestica za BTS prahove, pri čemu je distribucija zasnovana na broju čestica. Vrednosti veličine čestica na 10, 50 i 90% od kumulativne vrednosti ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$ ), kao i širina raspodele (*span*) prikazane su u **tabeli 3.1**. Može se uočiti da je prosečna veličina čestica  $d_{50}$  najveća kod barijum titanatnog praha i iznosi 1.4  $\mu\text{m}$ , dok je kod ostalih BTS prahova  $300 \text{ nm} < d_{50} < 400 \text{ nm}$ . Velika prosečna veličina čestica barijum titanatnog praha je posledica visoke temperature na kojoj je vršena kalcinacija (1100 °C), pri čemu je došlo do znatnog slepljivanja između čestica i formiranja aglomerata. Ovi aglomerati nisu mogli da se usitne tokom pripreme uzoraka za karakterizaciju na laserskom analizatoru (10 min u polju ultrazvuka) pa se pretpostavlja da se radi o čvrstim aglomeratima. Sa druge strane, BTS prahovi na ovoj temperaturi nisu formirali čvrste aglomerate.

Na osnovu raspodele veličina čestica (**slika 3.1**) vidi se da kod BT praha postoje dve frakcije, osnovna frakcija između 0.9 i 4  $\mu\text{m}$ , dok je u drugoj frakciji veoma mali broj čestica sa veličinama između 6 i 20  $\mu\text{m}$ . Čestice iz druge frakcije najverovatnije potiču od formiranih čvrstih aglomerata. Kod BTS prahova takođe postoje dve frakcije, osnovna frakcija koja ima čestice sa veličinama od 200 nm do 1  $\mu\text{m}$ , i sekundarna frakcija koja potiče od aglomerata sa rasponom veličina od 1 do 3  $\mu\text{m}$ .

Tabela 3.1 Raspodela veličina čestica u BTS prahovima i srednja veličina aglomerata.

prah	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	<i>span</i>	$d_{a50}$ * ( $\mu\text{m}$ )
BT	0.999	1.399	2.574	1.126	22.4
BTS2.5	0.249	0.334	0.795	1.527	13.5
BTS5	0.289	0.388	0.911	1.603	12.2
BTS7	0.286	0.365	0.842	1.523	10.4
BTS10	0.284	0.346	0.662	1.092	8.6
BTS12	0.284	0.352	0.791	1.440	7.4
BTS15	0.283	0.340	0.603	0.941	6.7

\*srednja veličina aglomerata na osnovu SEM fotografija



**Slika 3.1** Raspodela veličina čestica u BTS prahovima (distribucija zasnovana na broju čestica).

### 3.1.2 Morfologija BTS prahova (SEM)

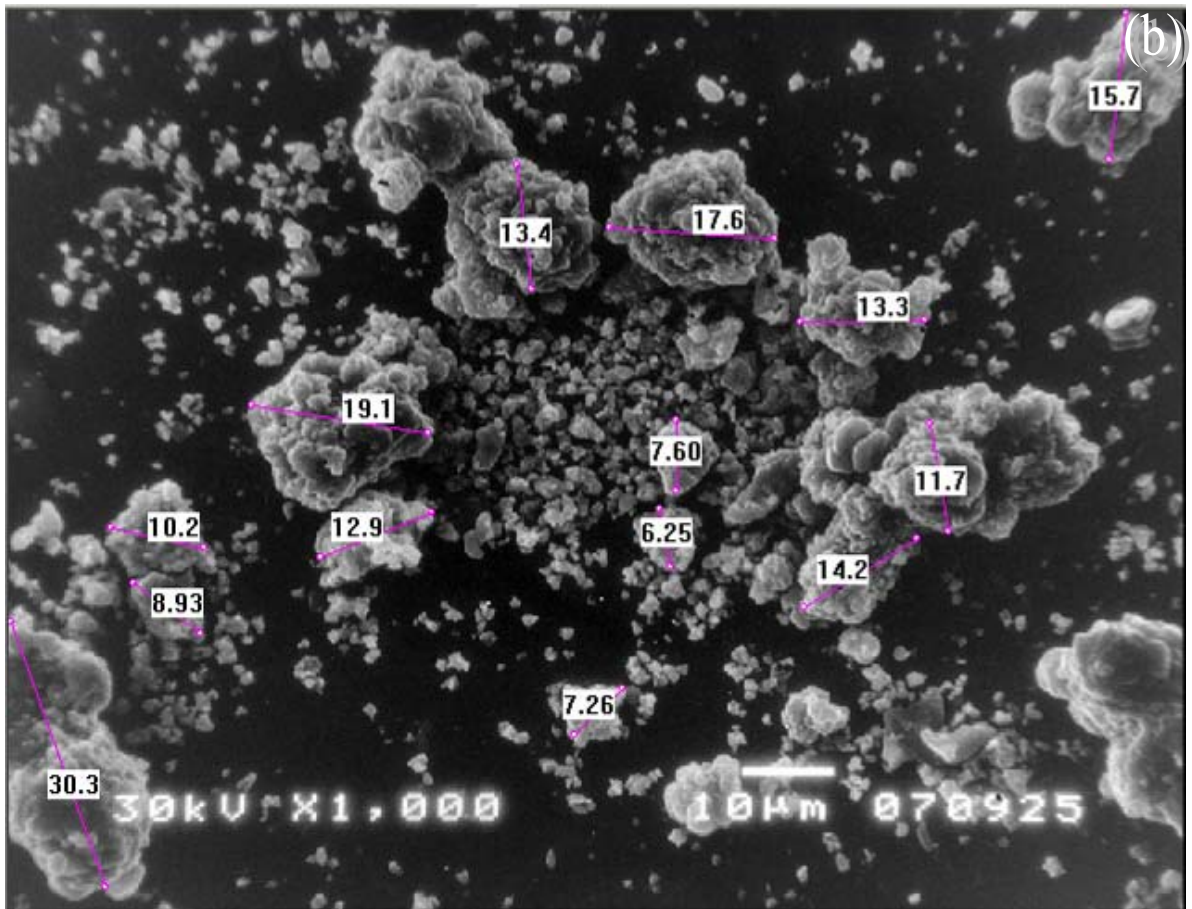
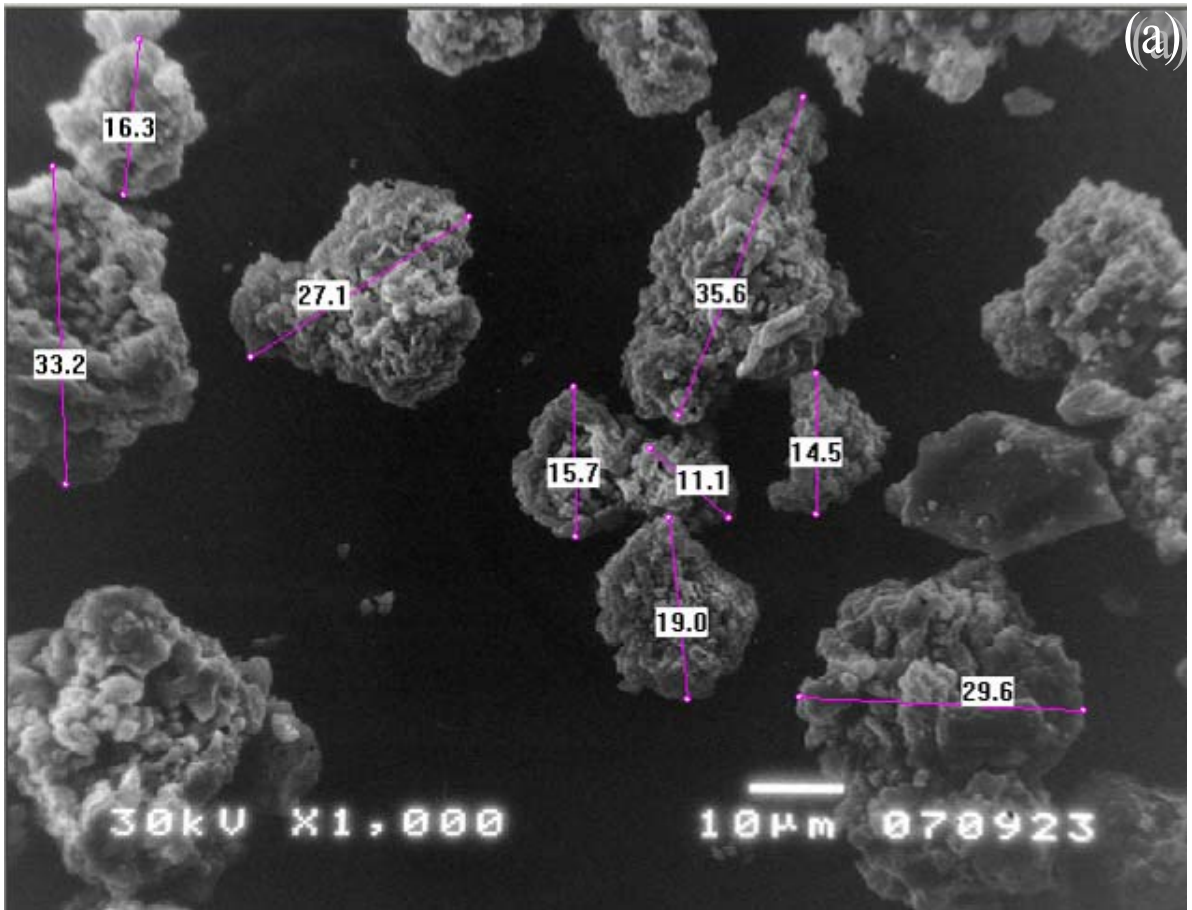
Metodom SEM utvrđena je morfologija BTS prahova kalciniranih na 1100 °C. Uočeno je da pri istim uslovima kalcinacije morfologija, kao i prethodno prikazana prosečna veličina čestica, zavisi od hemijskog sastava, tj. od sadržaja kalaja.

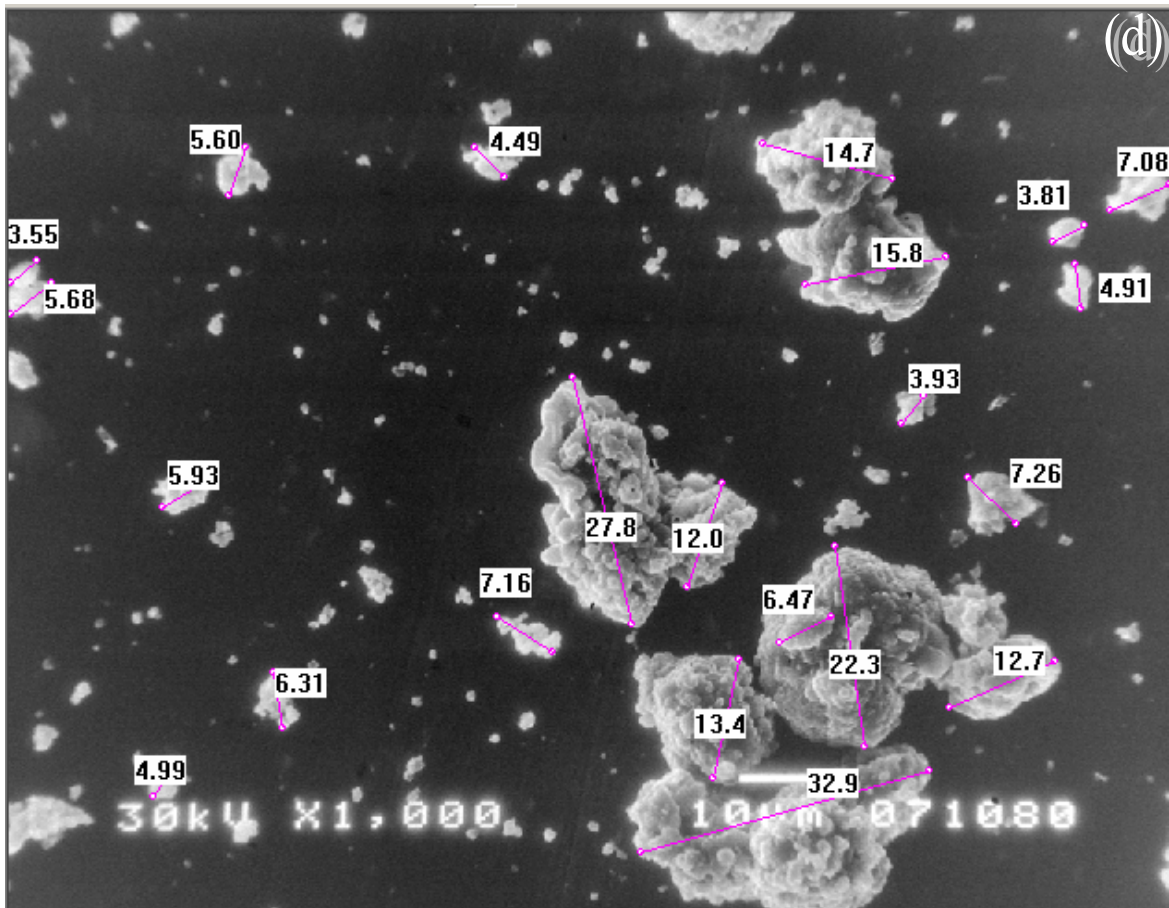
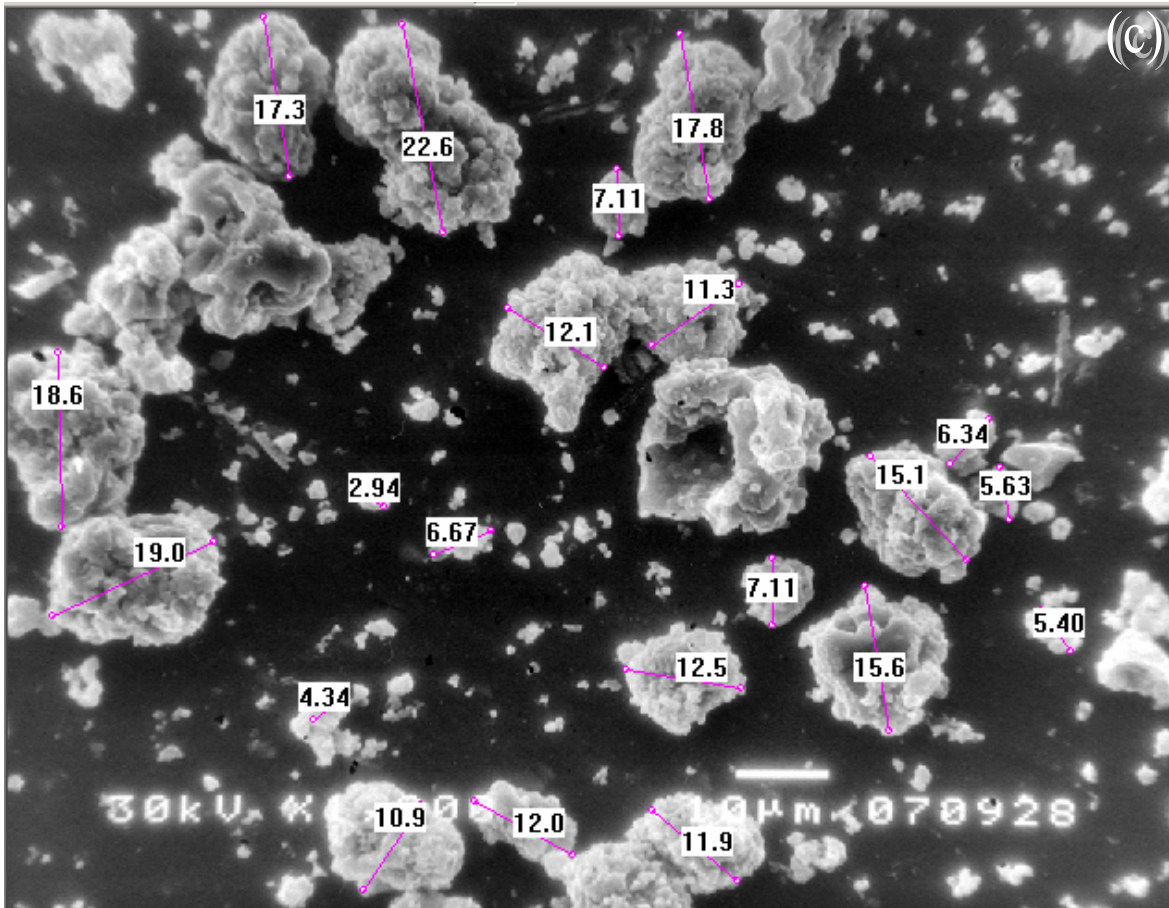
Morfologija BTS prahova analizirana je na osnovu SEM fotografija sa uvećanjem od 1000 puta, **slika 3.2**. Na osnovu ovih fotografija i upotrebom kompjuterskog programa SemAfore određena je srednja veličina aglomerata. SEM fotografije istih uzoraka, sa uvećanjima od 10000 prikazane su na **slici 3.3**.

Dok je laserskim analizatorom veličine čestica utvrđeno da je prosečna veličina čestica u BTS prahovima najveća kod čistog BT (1.4 μm), metodom SEM uočeno je da su ove čestice organizovane u čvrste aglomerate sa srednjom veličinom od oko 22 μm. Kod ostalih BTS prahova, sa česticama 300 nm <  $d_{50}$  < 400 nm, formirani su aglomerati sa prosečnim veličinama u rasponu od 13.5 do 6.7 μm

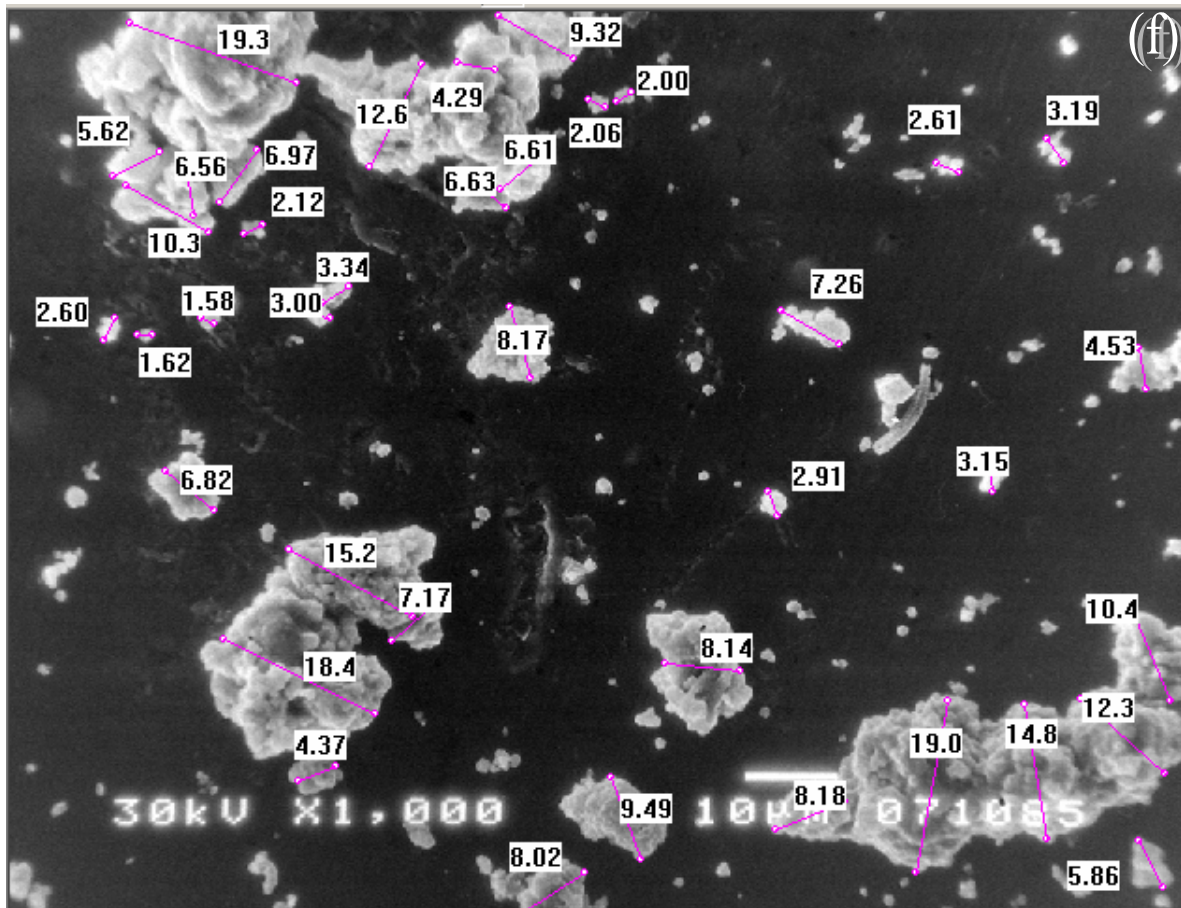
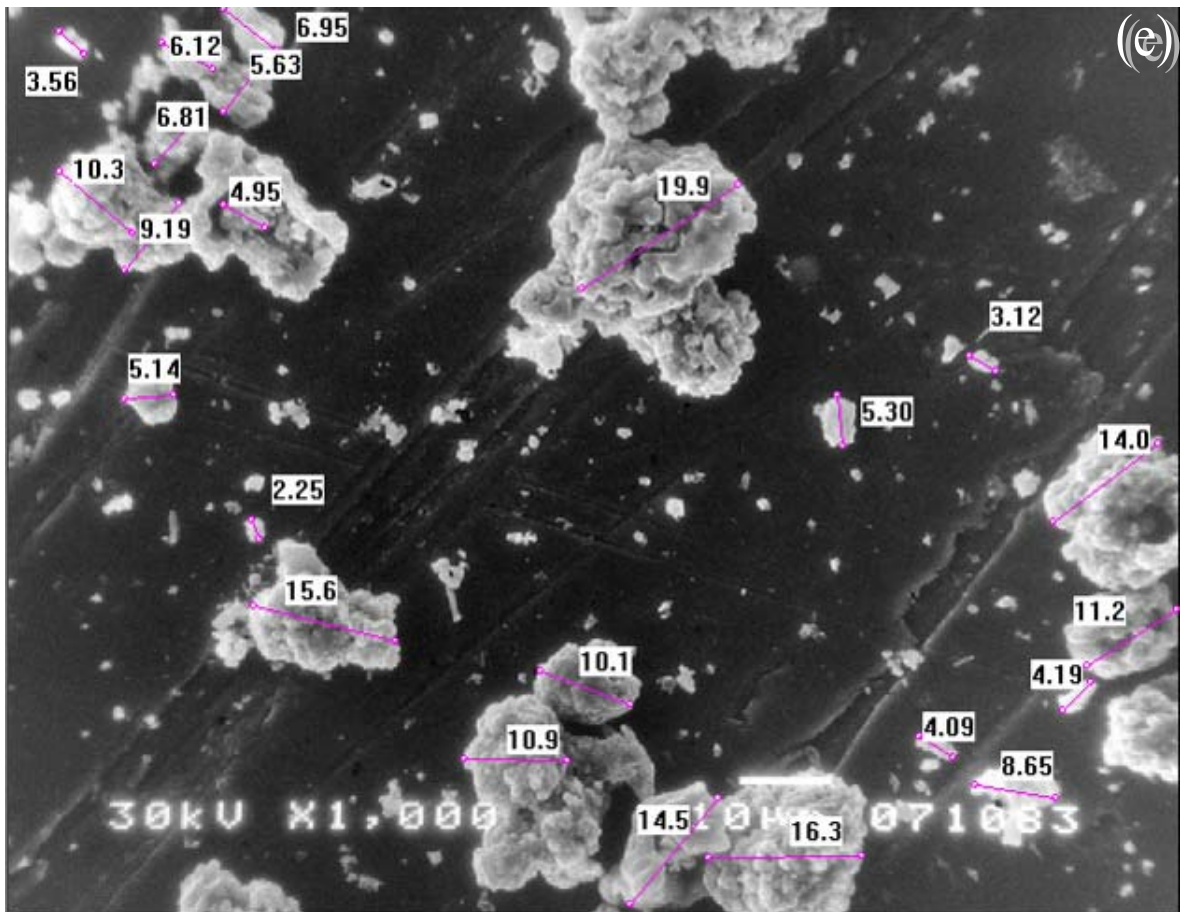
Sa **slike 3.3** vidi se da na površini jednog broja čestica postoje svetle oblasti, pretpostavlja se da te svetle oblasti predstavljaju drugu fazu tj. deo SnO<sub>2</sub> koji tokom reakcije u čvrstoj fazi, na temperaturi od 1100 °C, nije ugrađen u rešetku BaTiO<sub>3</sub>.

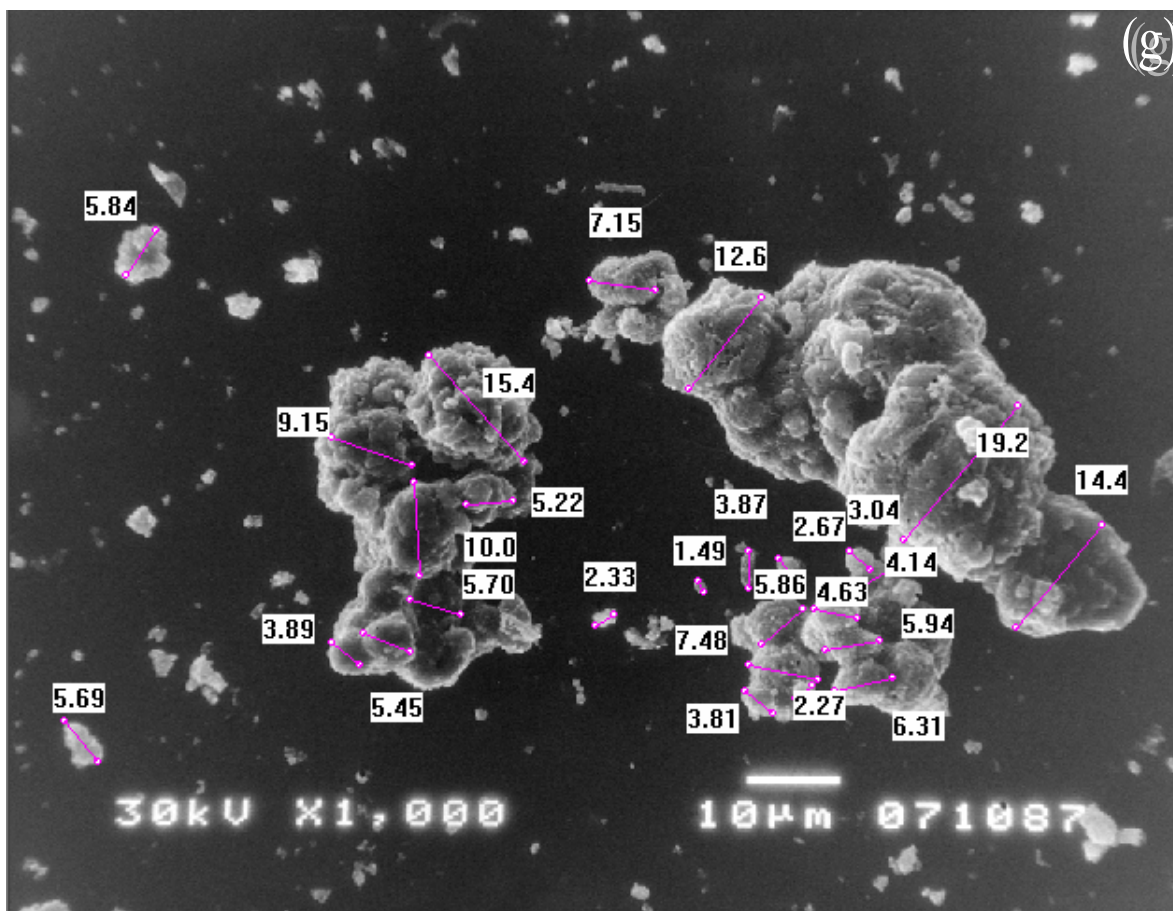




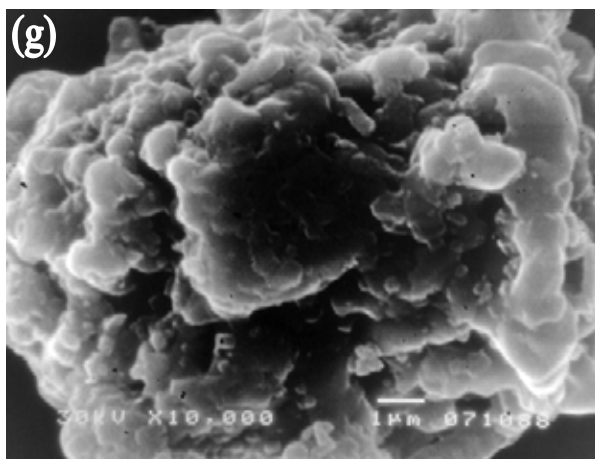
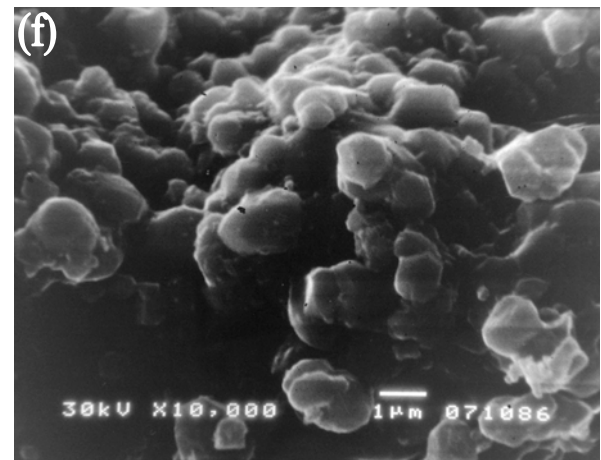
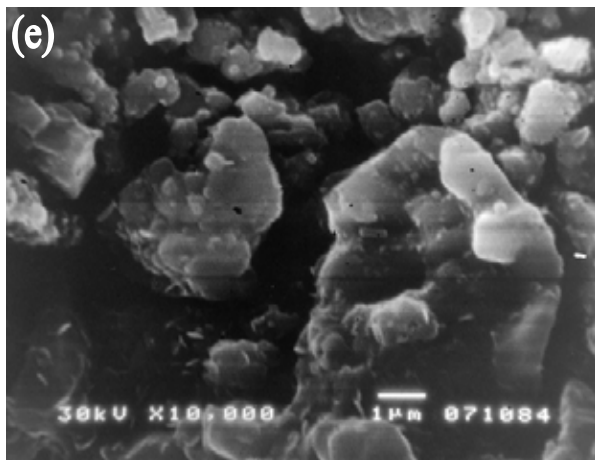
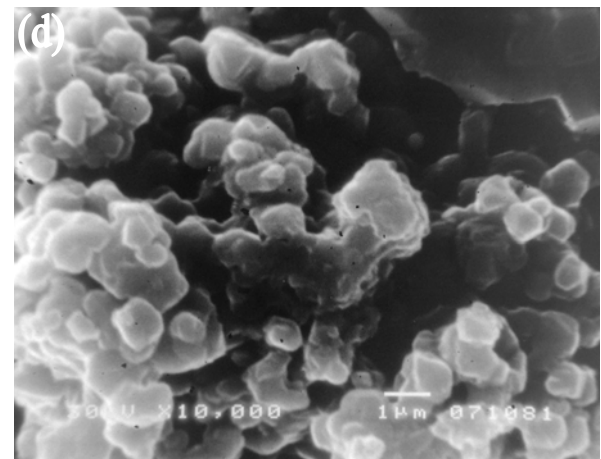
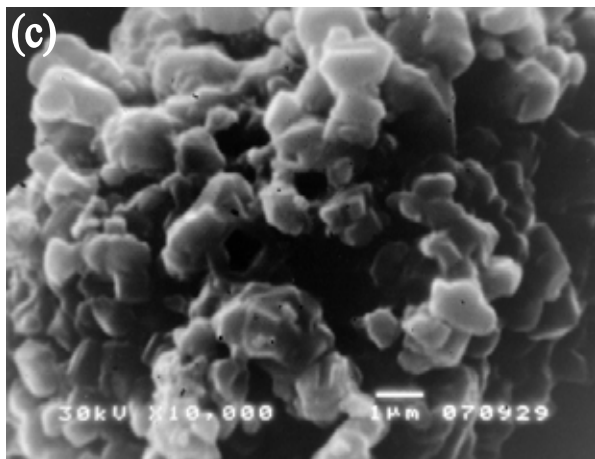
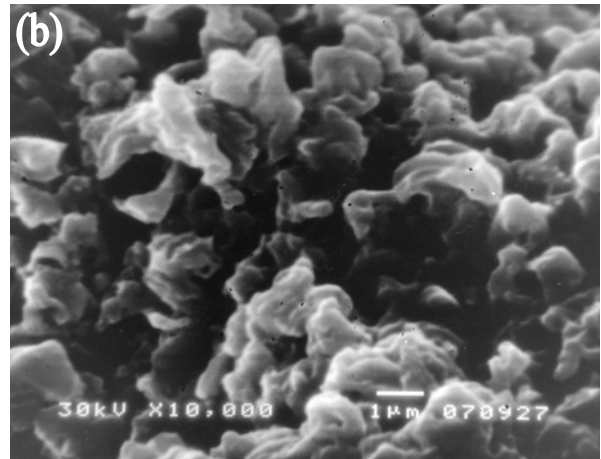
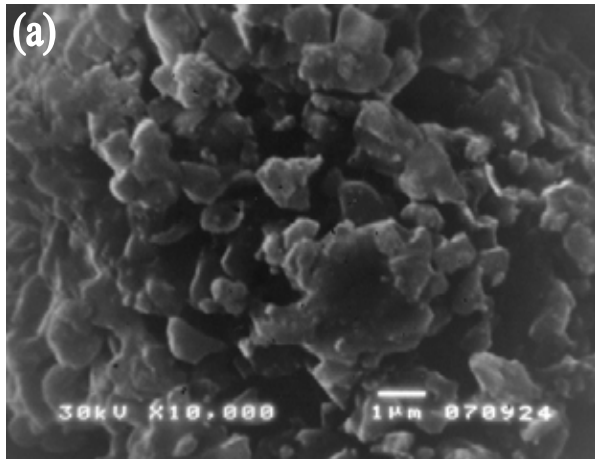








Slika 3.2 SEM fotografije BTS prahova kalciniranih na 1100 °C, 2h  
 (sa označenom veličinom aglomerata):  
 (a) BT, (b) BTS2.5, (c) BTS5, (d) BTS7, (e) BTS10, (f) BTS12 i (g) BTS15.  
 Uvećanje 1000 puta.

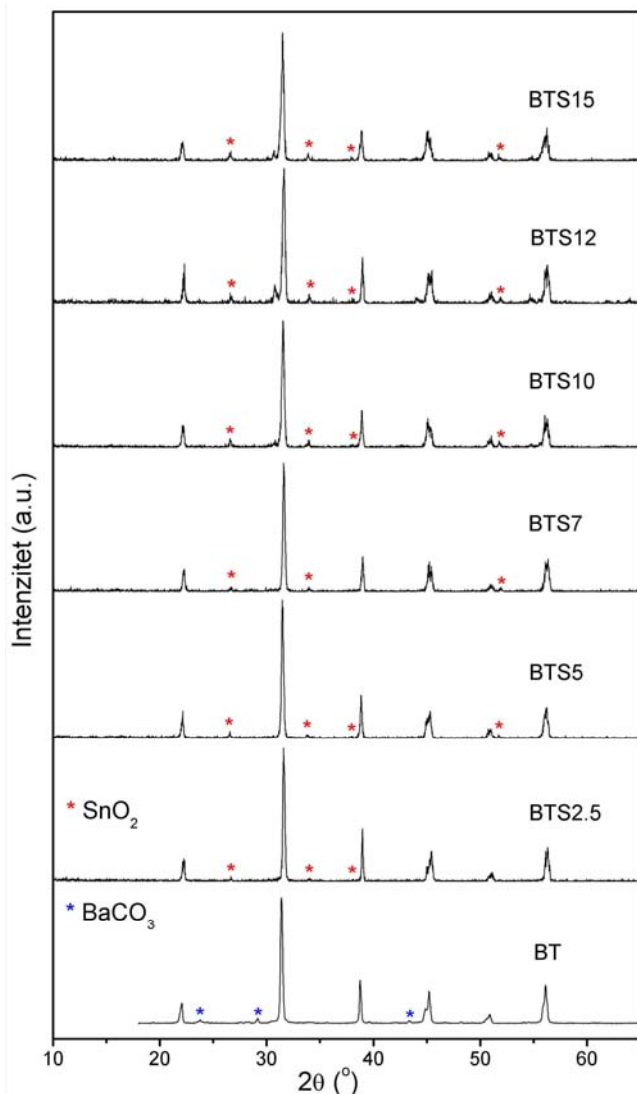


Slika 3.3 SEM fotografije BTS prahova kalciniranih na 1100 °C, 2h:  
(a) BT, (b) BTS2.5, (c) BTS5, (d) BTS7, (e) BTS10, (f) BTS12 i (g) BTS15.

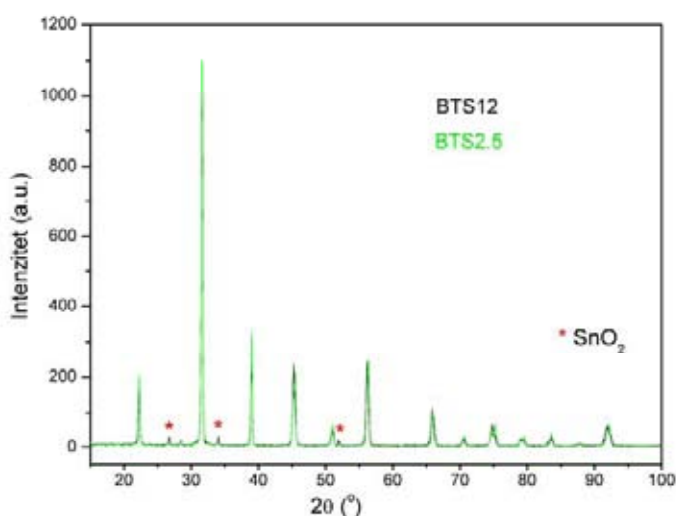
Uvećanje 10000 puta.



### 3.1.3 Rendgenska difrakciona analiza BTS prahova



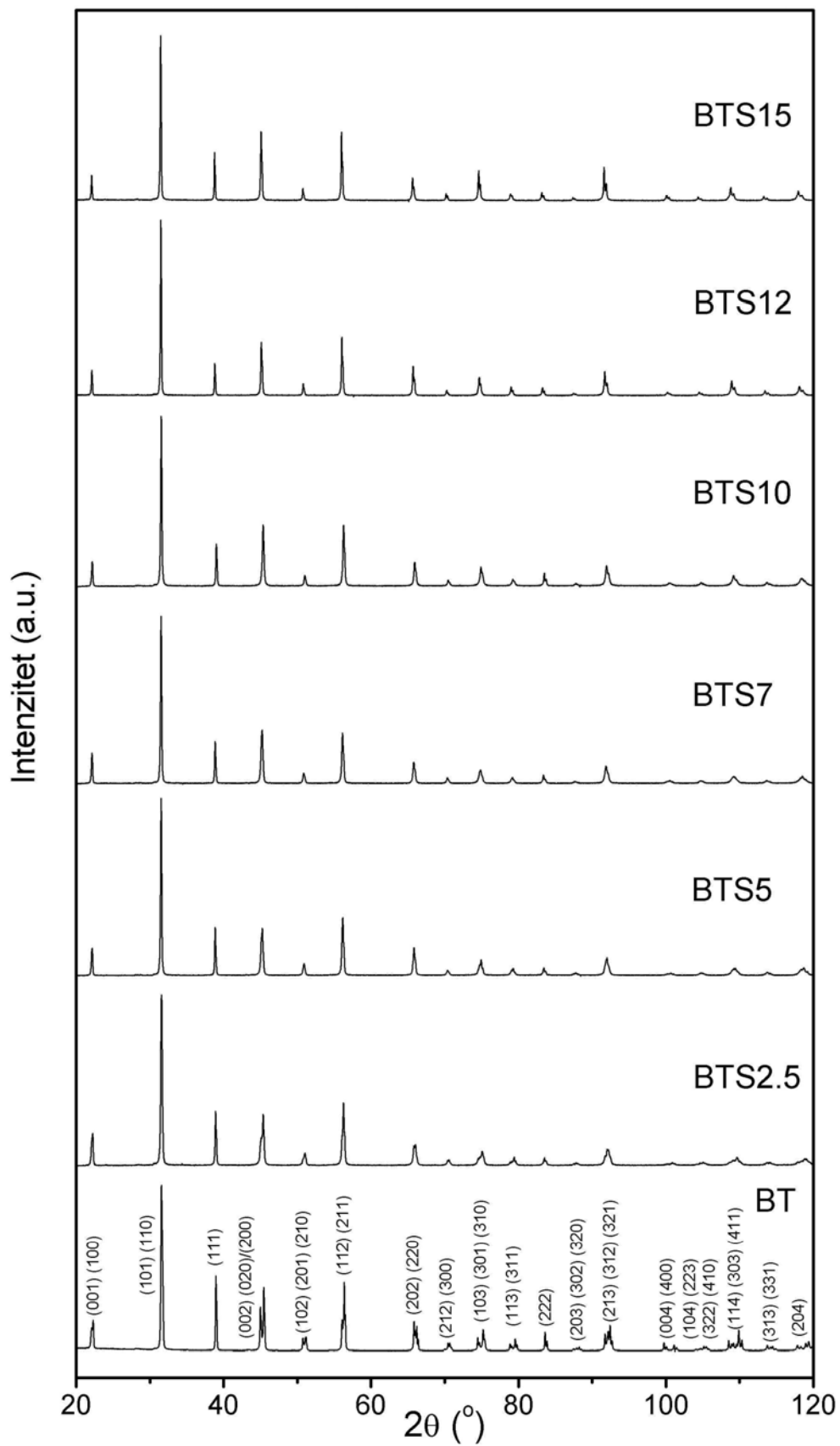
Slika 3.4 Rendgenski difraktogrami prahova  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.15$ ), kalciniranih na  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  u toku 2 h.



Slika 3.5 Rendgenski difraktogrami BTS prahova (2.5 i 12 mol% Sn) sinterovanih na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h.

Metoda rendgenske difrakcije korišćena je za kontrolu stehiometrije sintetisanih BTS prahova i za utučnjavanje njihove kristalne strukture. Na **slici 3.4** prikazani su rendgenski difraktogrami BTS prahova sa sadržajem kalaja od 0, 2.5, 5, 7, 10, 12 i 15 mol%, koji su kalcinirani na  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  u toku dva sata. Može se uočiti da se formira teragonalna struktura barijum titanata, koja je sa povećanjem sadržaja  $\text{SnO}_2$  sve manje uređena. Utvrđeno je da kod BT postoji mali procenat  $\text{BaCO}_3$  koji nije izreagovao tokom kalcinacije. Poznato je da  $\text{BaCO}_3$  predstavlja potencijalnu nečistoću u BT prahovima koji se koriste za pripremu elektrokeramika [265]. Takođe, uočeno je da se sa povećanjem sadržaja kalaja u polaznoj smeši povećava i njegov sadržaj koji se ne ugrađuje u formiranu strukturu barijum titanata. Položaji refleksija koje potiču od  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{SnO}_2$  obeležene su na **slici 3.4**. Prema tome, može se reći da je na  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  samo deo  $\text{SnO}_2$  rastvorljiv u  $\text{BaTiO}_3$  dok ostatak formira dvofazni sistem  $\text{SnO}_2/\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ .

Iz literature je poznato da je za kompletnu reakciju u čvrstoj fazi između  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{SnO}_2$  neophodna temperatura  $\geq 1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Na **slici 3.5** prikazani su rendgenski difraktogrami BTS prahova sa 2.5 i 12 mol% Sn, sinterovanih na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  u toku dva sata. Može se uočiti da za sadržaj kalaja od 12 mol% još uvek postoji deo  $\text{SnO}_2$  koji nije ugrađen u kristalnu rešetku barijum titanata. Da bi se sav kalaj ugradio u strukturu barijum titanata i formirao čvrst rastvor  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , temperatura sinterovanja je povećana na  $1370\text{ }^\circ\text{C}$ .

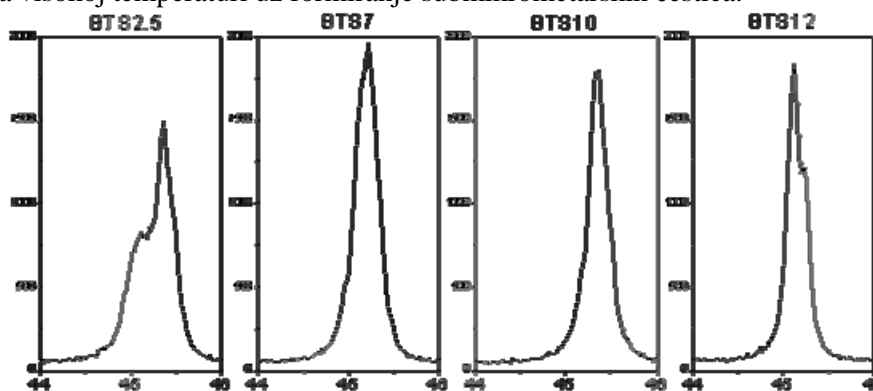


Slika 3.6 Rendgenski difraktogrami BTS prahova sinterovanih na 1370 °C u toku 2 h.

Na **slici 3.6** prikazani su rendgenski difraktogrami BTS prahova dobijenih nakon sinterovanja na 1370 °C u toku 2 sata\*. Na osnovu dobijenih difraktograma i poređenjem sa podacima iz literature potvrđeno je da je svaki od BTS prahova iskristalisao u jednofazni čvrst rastvor perovskitne strukture. Sa **slike 3.6** se može uočiti da povećanje sadržaja kalaja izaziva sistematsko pomeranje refleksija prema manjim uglovima  $2\theta$ , što je posledica supstitucije  $\text{Ti}^{4+}$  [ $R(\text{Ti}^{4+}) = 74.5 \text{ pm}$ ] jonima većeg dijametra  $\text{Sn}^{4+}$  [ $R(\text{Sn}^{4+}) = 83.0 \text{ pm}$ ] [217] i na taj način povećanja  $d$  rastojanja. Ova pojava, poznata kao Vegard-ovo pravilo, jasan je dokaz da su  $\text{Sn}^{4+}$  joni rastvoreni u  $\text{BaTiO}_3$  rešeci, u celom ispitivanom opsegu sastava.

Kao što je poznato iz literature, promenu simetrije između BTS faza najlakše je posmatrati preko refleksija sa ravni (002) i (020)/(200), koje se pojavljuju u intervalu uglova  $2\theta$  između 44 i 46°. Tetragonalna faza ima dva pika, (002) i (020)/(200), koji su zbog tetragonalne distorzije jedinične ćelije jasno razdvojeni ( $2\theta \approx 45^\circ$ ). Pri faznom prelazu od tetragonalne u kubičnu strukturu navedene refleksije se spajaju, postoji samo jedan (200/020/002) pik koji se nalazi na uglu  $2\theta$  koji odgovara položaju između dva pika tetragonalne faze.

Na **slici 3.7** uvećano je prikazana oblast između  $2\theta$  44 i 46° u kojoj se pojavljuju refleksije sa ravni (002) i (020)/(200). Može se uočiti promena u simetriji ove refleksije u zavisnosti od sadržaja kalaja u BTS uzorcima. Cepanje (razdvajanje) refleksije u ovoj oblasti je rezultat tetragonalne distorzije jedinične ćelije, i karakteristično je za tetragonalnu fazu. U slučaju uzorka BTS2.5 postoji cepanje (200) refleksije na dva pika na  $2\theta$  45.10 i 45.36°, što je očigledan dokaz postojanja tetragonalne faze. Sa povećanjem sadržaja kalaja raste veličina kristalita, dva navedena tetragonalna pika se šire i dolazi do njihovog preklapanja. Nema cepanja pika (200/020/002) na  $2\theta$  45.12° za uzorak BTS12, što ukazuje na postojanje kubične faze. Postojanje tetragonalne faze u oblasti sastava  $0.025 \leq x \leq 0.10$  i kubične faze za  $x \geq 0.12$  je u saglasnosti sa podacima iz jednog broja radova [194,220], dok se pri *in situ* XRD merenjima do 350 K navodi postojanje ortorombične  $0.025 \leq x \leq 0.075$  i romboedarske  $0.075 \leq x \leq 0.15$  faze [195,218]. Pretpostavlja se da pri XRD merenjima na sobnoj temperaturi nije moguće identifikovati metastabilne faze, ortorombičnu i romboedarsku, a da je tetragonalna faza stabilisana reakcijom u čvrstoj fazi tj. kalcinacijom na visokoj temperaturi uz formiranje submikrometarskih čestica.



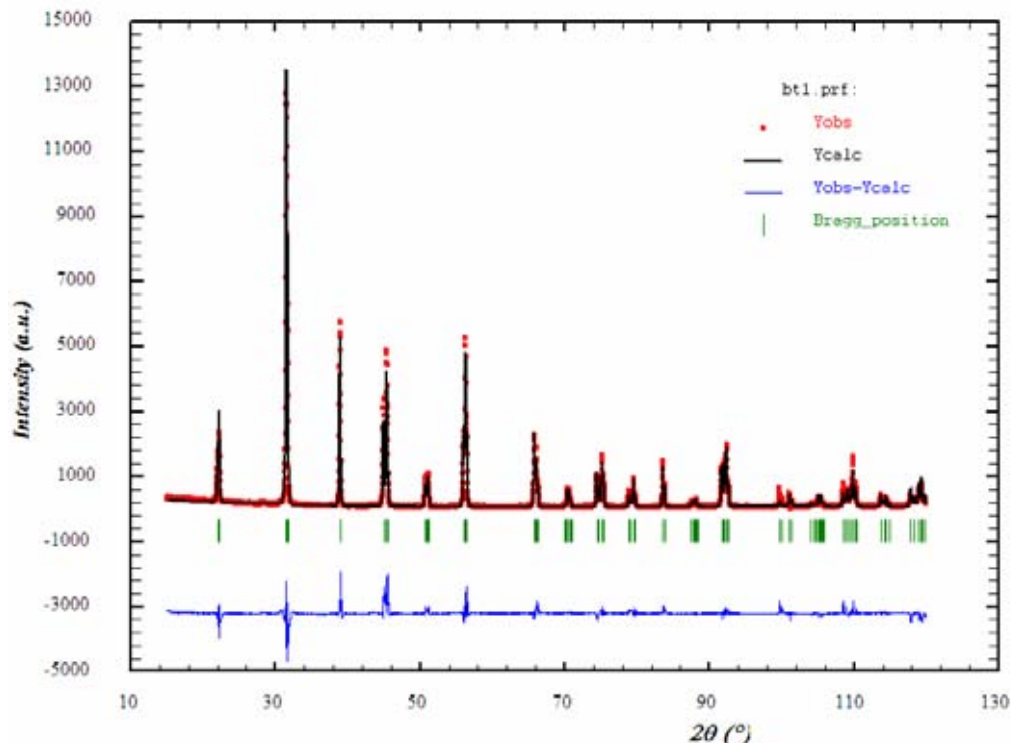
Slika 3.7 Promene u refleksiji sa ravni (200) na  $45^\circ$   $2\theta$ , sa promenom sadržaja kalaja u BTS uzorcima. BTS2.5, BTS7 i BTS10 su tetragonalne faze a BTS 12 je kubična faza.

\* u nastavku rada su pri istim uslovima sinterovane i višeslojne keramike, da bi se obezbedilo postizanje željene stehiometrije BTS po slojevima kao i postizanje očekivanog gradijenta kroz presek materijala.



Za čist barijum titanat, fazni prelaz iz kubične u tetragonalnu strukturu dešava se na 120 °C [74,219]. Međutim, u slučaju BTS uzoraka ispitivanih u okviru ovog rada, uočeno je da porast sadržaja kalaja snižava temperaturu faznog prelaza, pomerajući je ka sobnoj temperaturi. Na osnovu XRD analize, utvrđeno je da BTS prahovi sa sadržajem kalaja  $\geq 12$  mol% imaju kubičnu strukturu već na sobnoj temperaturi.

Utačnjena je struktura BTS prahova sintetisanih na 1370 °C. Kao prvo, utičnjavana je struktura čistog barijum titanata. Barijum titanat je iskristalisao u strukturnom tipu perovskita,  $P4mm$ , tako da je utičnjavanje strukture izvršeno u ovom strukturnom tipu u prostornoj grupi 99 (ICCD 05-0626). U tu svrhu korišćena je Rietveld-ova punoprofilna metoda [216] pomocu kompjuterskog programa FullProf (verzija 2.10) [223]. Utačnjavani su sledeći parametri: *strukturni parametri* (parametri rešetke  $a$  i  $c$ , slobodna  $z$  frakciona koordinata za jone Ti i O, pojedinačni  $B_T$  temperaturski faktori po kristalografskim mestima) i *profilni parametri* (faktor skale, nula brojača, koeficijenti pozadine, preferentna orijentacija i parametar asimetrije). Efekti anizotropije mikrostrukturnih parametara obrađeni su uz upotrebu rezolucione funkcije dobijene na standardu LaB<sub>6</sub>. Posle postizanja dobrog  $R$  faktora utičnjavanja uključena je i asimetrija pikova. Na **slici 3.8**, kao primer, prikazan je difraktogram praha barijum titanata sinterovanog na 1370 °C, koji je utičnjavan u strukturnom tipu perovskita, u prostornoj grupi  $P4mm$ . Slični dijagrami su dobijeni i pri utičnjavanju struktura ostalih BTS prahova.



Slika 3.8 Dijagram strukturnog utičnjavanja za  $BaTiO_3$  upotrebom XRD podataka, zasnovan na tetragonalnoj fazi. Oznake: (+) - eksperimentalni podaci, (puna linija) - izračunati podaci, (puna linija) - (razlika eksperimentalni-izračunati podaci) i (crtice) - položaji refleksija.

U **tabeli 3.2** prikazani su parametri strukture BTS uzoraka, izračunati iz difrakcionih podataka. Nakon Rietveldovog utajavanja parametara u kompjuterskom programu FullProf potvrđeno je da sa povećanjem sadržaja kalaja u BTS čvrstim rastvorima dolazi do povećanja parametara jedinične ćelije.

**Tabela 3.2** Strukturni parametri za BTS dobijeni nakon strukturnog utajavanja upotrebom XRD podataka snimljenih na sobnoj temperaturi.

uzorak	atom	položaj	x	y	z	$N^*$	$B_T^{**}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R_{\text{Bragg}}$
BT	<i>tetragonalna faza</i> ( $a=b=3.99914(8)$ $\text{\AA}$ , $c=4.03014(10)$ ), $c/a=1.0775$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.21	6.2
	Ti	1b	0.5	0.5	0.53	1	0.48	
	O	1b	0.5	0.5	-0.032	1	0.55	
	O	2c	0.5	0	0.485	2	0.68	
BTS2.5	<i>tetragonalna faza</i> ( $a=b=4.00116(21)$ $\text{\AA}$ , $c=4.02450(29)$ ), $c/a=1.0583$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.22	6.8
	Ti	1b	0.5	0.5	0.525	0.975	0.45	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.525	0.025	0.45	
	O	1b	0.5	0.5	-0.030	1	0.54	
	O	2c	0.5	0	0.490	2	0.65	
BTS5	<i>tetragonalna faza</i> ( $a=b=4.00447(21)$ $\text{\AA}$ , $c=4.01923(33)$ ), $c/a=1.0369$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.25	7.3
	Ti	1b	0.5	0.5	0.522	0.95	0.42	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.522	0.05	0.42	
	O	1b	0.5	0.5	-0.027	1	0.59	
	O	2c	0.5	0	0.492	2	0.66	
BTS7	<i>tetragonalna faza</i> ( $a=b=4.00708(22)$ $\text{\AA}$ , $c=4.10764(37)$ ), $c/a=1.0264$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.24	7.0
	Ti	1b	0.5	0.5	0.529	0.93	0.46	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.529	0.07	0.46	
	O	1b	0.5	0.5	-0.025	1	0.58	
	O	2c	0.5	0	0.495	2	0.72	
BTS10	<i>tetragonalna faza</i> ( $a=b=4.01189(39)$ $\text{\AA}$ , $c=4.01381(64)$ ), $c/a=1.0048$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.28	6.5
	Ti	1b	0.5	0.5	0.515	0.90	0.50	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.515	0.10	0.50	
	O	1b	0.5	0.5	-0.020	1	0.64	
	O	2c	0.5	0	0.495	2	0.70	
BTS12	<i>kubična faza</i> ( $a=b=c=4.01580(21)$ $\text{\AA}$ ), $c/a=1.0000$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.30	6.8
	Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.88	0.51	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.5	0.12	0.51	
	O	3c	0	0.5	0.5	3	0.78	
BTS15	<i>kubična faza</i> ( $a=b=c=4.02025(24)$ ), $c/a=1.0000$							
	Ba	1a	0	0	0	1	0.28	5.8
	Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.85	0.46	
	Sn	1b	0.5	0.5	0.5	0.15	0.46	
	O	3c	0	0.5	0.5	3	0.74	

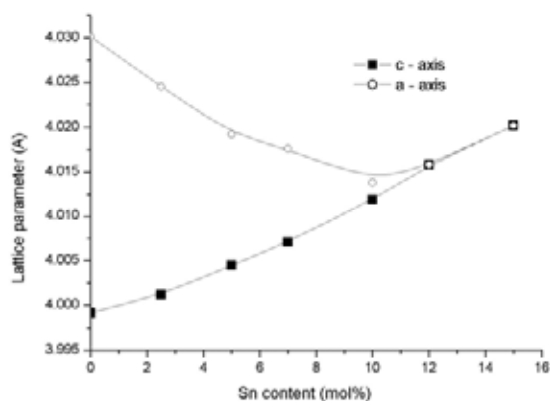
\* $N$  – faktor okupacije položaja

$B_T$  – jonski temperaturski faktor (srednji B faktor za kristalografski položaj Ti+Sn)

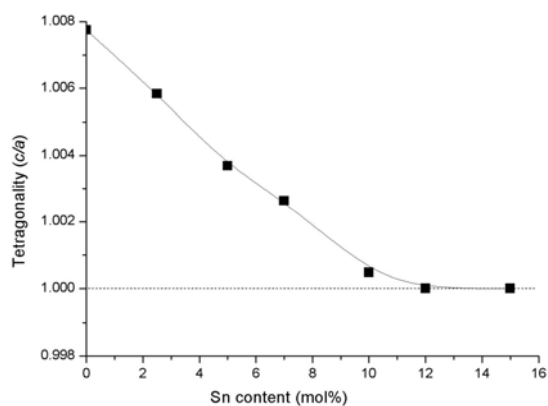
$R_{\text{Bragg}}$  – finalni faktori koji kvantifikuju kvalitet utajene strukture

Ako se uporede Bragg-ovi  $R$  faktori ( $R_{\text{Bragg}}$  prikazani u **tabeli 3.2**), može se uočiti da su faktori utajavanja najbolji (najmanji) za početni - tetragonalni BT i krajnji - kubični BTS15, a najlošiji (najveći) na srednjim koncentracijama. Ovo je poznata pojava kod čvrstih rastvora, prema kojoj na tzv. srednjim koncentracijama dolazi do povećanja mikronaprezanja odnosno do neperfektnosti strukture.

Na **slici 3.9** prikazani su parametri rešetke tetragonalnih i kubičnih faza u BTS uzorcima, snimljenim na sobnoj temperaturi. Tetragonalnost (odnos osa,  $c/a$ ) opada sa povećanjem sadržaja kalaja, i dostiže vrednost 1 – karakterističnu za kubičnu fazu, za sastav  $x = 0.12$  (**slika 3.10**). Slične rezultate publikovali su Chang i saradnici [220].



Slika 3.9 Odnos između parametara rešetke i sadržaja Sn.



Slika 3.10 Odnos između sadržaja Sn i tetragonalnosti ( $c/a$ ).

### 3.1.4 Ramanska spektroskopska analiza BTS prahova

Do sada su mnogi istraživači za identifikaciju faza u barijum titanatnim materijalima koristili i XRD i Raman spektroskopiju, pri čemu su zaključili da je ramanska spektroskopija mnogo osetljivija metoda za karakterizaciju faza u barijum titanatnim prahovima [225-228]. U slučaju uzoraka u kojima je metodom XRD analize uočena samo kubična faza, metodom ramanske spektroskopije bilo je moguće identifikovati i tetragonalnu simetriju.

U cilju identifikacije kristalnih faza prisutnih u uzorcima barijum-kalaj titanata, da bi se potvrdili rezultati dobijeni XRD merenjima, upotrebljena je još jedna tehnika. Ramanska spektroskopija se pokazala kao izuzetna tehnika za karakterizaciju evolucije faza u BTS uzorcima, u funkciji sadržaja kalaja koji se ugrađuje u rešetku barijum titanata, s obzirom da tetragonalni barijum titanat ima ramanski aktivnu kristalnu simetriju  $C_{4v}^1$  koja pokazuje jasne ramanske pikove na sobnoj temperaturi, za razliku od kubičnog barijum titanata koji ima ramanski neaktivnu  $O_h^1$  simetriju, što dovodi do gašenja traka (Eksperimentalni rad i metode karakterizacije, **deo 2.2.2.2**).

Ramanski spektri BTS uzoraka su snimljeni na sobnoj temperaturi, u spektralnoj oblasti od 200 do 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Na **slici 3.11** prikazana je spektralna oblast od 200 do 1000  $\text{cm}^{-1}$ , zato što je ona interesantna za praćenje promene simetrije BT od tetragonalne do kubične, dok su u **tabeli 3.3** prikazani položaji traka i njihova asignacija.

Na **slici 3.11(a)** prikazan je spektar čistog barijum titanata, gde se mogu uočiti četiri trake, dve intenzivne i široke trake na 270 i 510  $\text{cm}^{-1}$ , oštar pik na oko 300  $\text{cm}^{-1}$  i slaba traka na oko 710  $\text{cm}^{-1}$ . Prema teoriji grupa, trake na oko 270 i 510  $\text{cm}^{-1}$  pripisane su transversalnom optičkom (TO) modu  $A_1$  simetrije, dok traka na oko 300  $\text{cm}^{-1}$  odgovara  $B_1$  modu. Pik malog intenziteta, na 711  $\text{cm}^{-1}$  povezuje se sa longitudinalnim (LO) modom  $A_1$ . Sve ovo su tipični pikovi u ramanskom spektru barijum titanata tetragonalne simetrije [226,230]. Iz literature je poznato da su pikovi na oko 305 i 715  $\text{cm}^{-1}$  karakteristični za tetragonalnu fazu i da ne postoje u ramanskim spektrima kubičnog barijum titanata [224,225]. Sa druge strane, trake na 270 i 510  $\text{cm}^{-1}$  postoje i u spektru kubične faze. To znači da je na osnovu traka u ramanskom spektru barijum titanata moguće (identifikovati) razlikovati kubičnu i tetragonalnu kristalnu fazu.

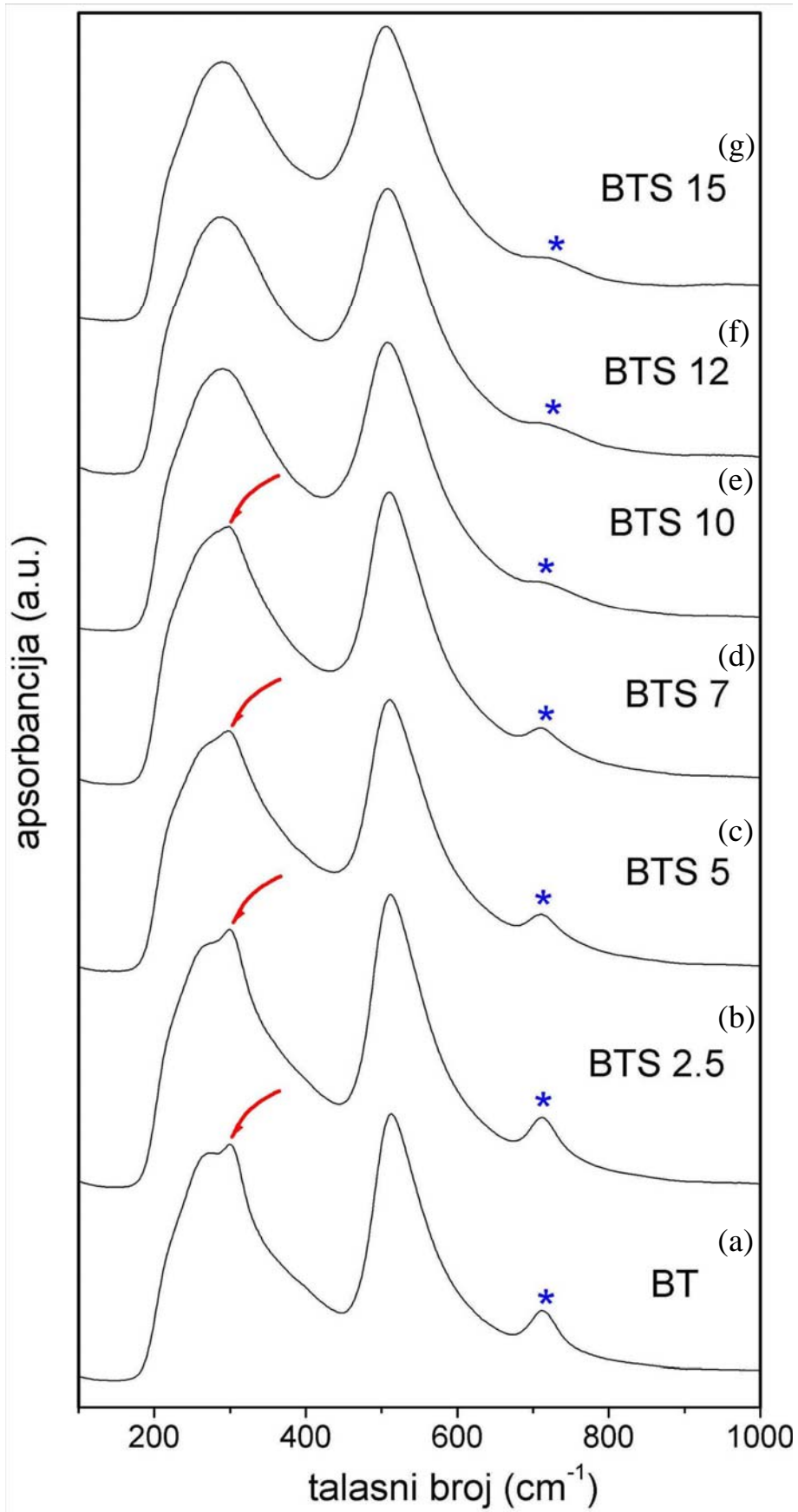
Karakteristični pikovi na oko 300 i 710  $\text{cm}^{-1}$ , koji potvrđuju prisustvo tetragonalne faze, na **slici 3.11** su obeleženi strelicom i zvezdicom, respektivno.

Na **slici 3.11** se može primetiti da se spektri BTS sistema, od  $x=0$  do  $x=0.15$ , menjaju postepeno. Pik na 300  $\text{cm}^{-1}$  postaje zanemarljiv a njegova oštrina se smanjuje sa povećanjem sadržaja kalaja u BTS uzorcima tj. sa smanjenjem udela tetragonalne faze. Za BTS uzorke sa 10 i 12 mol% kalaja (**slika 3.11** (e)-(f)) slab pik na 300  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na delimičnu tetragonalnost pa se može reći da ovi BTS uzorci sadrže obe faze, i tetragonalnu i kubičnu. Široka traka malog intenziteta na 730  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje da čak i u kubičnom uzorku BTS15 postoje tragovi tetragonalne faze, **slika 3.11**.

Tabela 3.3 Asignacija i položaji traka u ramanskim spaktrima BTS uzoraka

uzorak	asignacija traka i položaji ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	TO <sub>2</sub> mod A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> mod	TO <sub>3</sub> mod A <sub>1</sub>	LO mod A <sub>1</sub>
BT	270	301	512	711
BTS2.5	270	301	512	711
BTS5	270 <sub>rame</sub>	300	510	711
BTS7	270	300 <sub>rame</sub>	510	710
BTS10	280	/	509	720 <sub>rame</sub>
BTS12	280	/	509	722 <sub>rame</sub>
BTS15	280	/	506	730 <sub>rame</sub>

Prema tome, iako je na osnovu XRD merenja zaključeno da uzorci sa 12 i više mol% kalaja imaju kubičnu simetriju, na osnovu Raman-aktivnih modova se može reći da ti uzorci imaju metastabilnu kubičnu fazu sa izvesnim sadržajem tetragonalne faze.



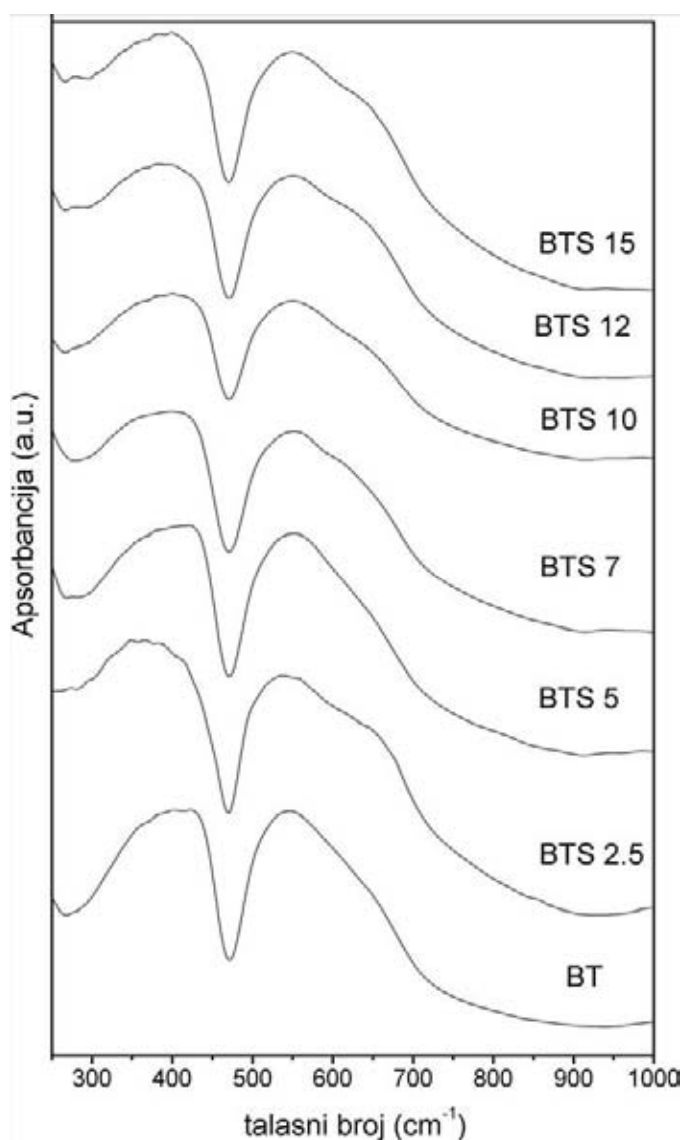
Slika 3.11 Ramanski spektri BTS uzoraka sinterovanih na 1370 °C.

### 3.1.5 Infracrvena spektroskopska analiza BTS prahova

Infracrvena spektroskopija je nedestruktivna metoda koja omogućuje proučavanje uređenja atoma i međuatomskih sila u kristalnoj rešeci [231].

U infracrvenim spektrima barijum titanata interesantne su samo dve spektralne oblasti, oblast vibracije mreže ( $300-800\text{ cm}^{-1}$ ) i oblast istežućih vibracija OH grupe (oko  $3600\text{ cm}^{-1}$ ). S obzirom da su BTS uzorci za IC analizu pripremani na  $1370\text{ °C}$  u spektrima ne postoje trake na  $3600\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od apsorbirane vode.

Na **slici 3.12** prikazani su apsorpcioni IC spektri BTS uzoraka sinterovanih na  $1370\text{ °C}$ . Može se uočiti da svi spektri sadrže po dve trake. Niskofrekventna traka ( $\nu_2$ ) se proteže od oko  $300\text{ cm}^{-1}$  do oko



$475\text{ cm}^{-1}$ , sa centrom na  $400\text{ cm}^{-1}$  i širinom na poluvisini od oko  $230\text{ cm}^{-1}$ . Ova traka se pripisuje (O)Ti-O savijajućim vibracijama [231]. Visokofrekventna traka ( $\nu_1$ ) se proteže od oko  $475$  do  $800\text{ cm}^{-1}$ , sa centrom na oko  $550\text{ cm}^{-1}$ , i pripisuje se Ti-O istežućim vibracijama. Ova traka je asimetrična, sa visokofrekventnim repom, i ima širinu na poluvisini od oko  $240\text{ cm}^{-1}$ . Nakon dekonvolucije ovih IC spektara uočeno je da široka traka na  $550\text{ cm}^{-1}$  sadrži jednu skrivenu traku na oko  $650\text{ cm}^{-1}$ . Promena sadržaja katjona Ti/Sn ima uticaj kako na trake istežućih tako i na trake savijajućih vibracija. Najveća promena u intenzitetu i širini na poluvisini (FWHM) primećena je kod trake na oko  $650\text{ cm}^{-1}$ . Intenzitet i širina ove trake rastu sa povećanjem sadržaja kalaja. To je posledica različitih dužina Ti-O i Sn-O veza, kao i različitih uglova između veze u (O)Ti-O i (O)Sn-O jedinicama.

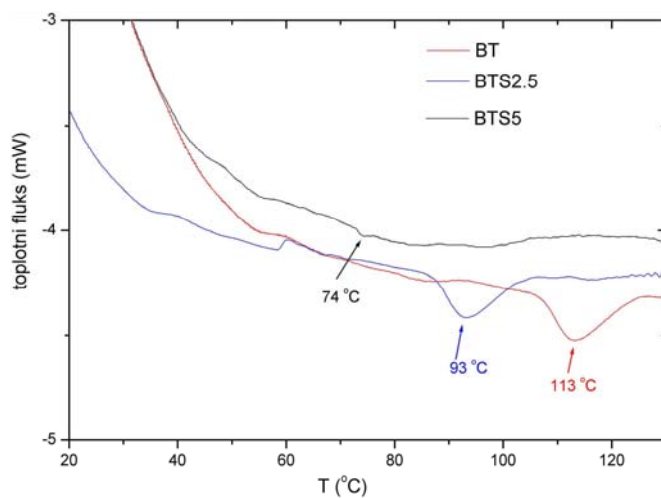
Slika 3.12 IC spektri BTS uzoraka sinterovanih na  $1370\text{ °C}$ .

Prema teoriji grupa [229] predviđeno je postojanje tri optički aktivna moda (Eksperimentalni rad i metode karakterizacije, **deo 2.2.2.3**). U ovom radu uočena su samo dva  $\text{TiO}_6$  moda, treći optički mod,

koji se pripisuje vibraciji ( $\text{TiO}_3$ ) katjona nalazi se na talasnom broju koji je izvan opsega korišćenog instrumenta.

### 3.1.6 DSC analiza BTS prahova

Na **slici 3.13** prikazane su DSC krive prahova BT, BTS2.5 i BTS5, sinterovanih na  $1370\text{ }^\circ\text{C}$ . Mogu se uočiti endotermni pikovi na temperaturama ( $T_c$ ) faznog prelaza od tetragonalne do kubične strukture (pri zagrevanju do  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ), koji se sa povećanjem sadržaja kalaja pomeraju ka nižim temperaturama. Očigledno je da je entalpija faznog prelaza najveća kod čistog barijum titanata, gde kriva ima  $\lambda$ -oblik pa se može reći da se radi o faznom prelazu I reda. Entalpija se veoma brzo smanjuje sa povećanjem sadržaja kalaja, i već kod uzorka sa 5% Sn je veoma mala. Može se reći da se sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje entalpija faznog prelaza, koji iz FP I reda prelazi u FP II reda. Ovaj fenomen smanjenja

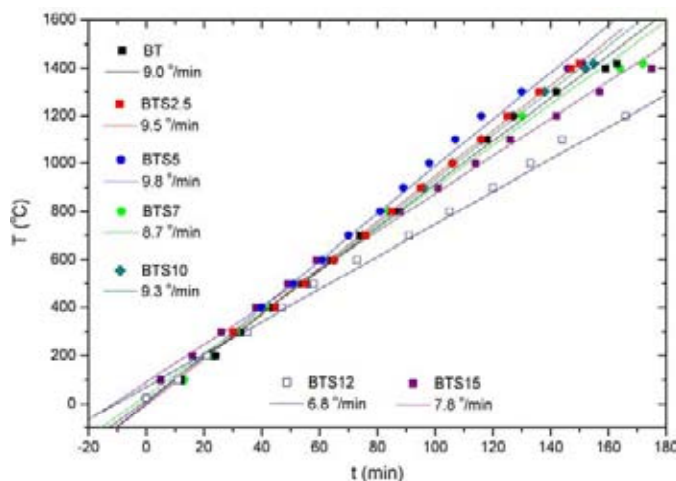


entalpije sa povećanjem sadržaja nepolarne komponente i ranije je primećen kod  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  i  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  čvrstih rastvora [195,197]. Smanjenje entalpije faznog prelaza je posledica porasta udela kubične faze u BTS uzorcima. Iz literature je poznato da kod barijum titanatnih prahova postoji veza između tetragonalnosti ( $c/a$ ) i entalpije faznog prelaza, tačnije, sa smanjenjem tetragonalnosti dolazi do smanjenja entalpije faznog prelaza [102].

Slika 3.13 DSC dijagrami BTS keramika sa 0, 2.5 i 5 mol% Sn.

### 3.1.7 Skupljanje tokom sinterovanja

Snimano je skupljanje tokom sinterovanja cilindričnih ispresaka, i to u aksijalnom ( $h$ ) i radijalnom ( $d$ ) pravcu. Iz eksperimentalnih podataka za  $h$  i  $d$ , snimanim u vremenskim intervalima od po 10 minuta



Slika 3.14 Brzine grejanja BTS uzoraka.

tokom neizotermnog (do  $1420\text{ }^\circ\text{C}$ ) i izotermnog sinterovanja (2h na  $1420\text{ }^\circ\text{C}$ ), i upotrebom jednačine (2.4), izračunat je procenat skupljanja svakog od uzoraka kako po visini tako i po dijametru (gornjem i donjem). Izračunate vrednosti skupljanja upotrebene su za određivanje ponašanja uzoraka tokom sinterovanja, uključujući i anizotropiju.

Brzina grejanja kontrolisana je tokom procesa sinterovanja, prosečna vrednost je

izračunata na osnovu zavisnosti temperature u f-ji od vremena ( $T=f(t)$ ), **slika 3.14**. Brzine grejanja različitih BTS uzoraka su  $\sim 9$  °/min, osim u slučaju uzoraka BTS12 i BTS15.

Na slikama od **3.15** do **3.21** prikazane su krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorke od čistog barijum titanata do BTS15. Uočeno je da se skupljanje tokom sinterovanja smanjuje sa povećanjem sadržaja kalaja.

Ponašanje tokom sinterovanja karakteriše se sa tri parametra na krivoj skupljanja: (1) temperatura početka sinterovanja, (2) nagib krive sinterovanja u odnosu na temperaturu i (3) finalno skupljanje.

Sa slike **3.15** vidi se da je najveće skupljanje kod BT, kako tokom neizotermkog tako i tokom izotermkog sinterovanja, za parametar  $h$ , kao i to da je skupljanje po donjem i gornjem dijametru veoma slično. Skupljanje po  $h$  počinje na oko 900 °C, dok je skupljanje po dijametru pomereno ka većim temperaturama i počinje na oko 1100 °C. Maksimalno skupljanje po visini je oko 25% a po dijametru oko 11%. Faktor anizotropije je veoma sličan za gornji i donji dijametar, tokom neizotermkog sinterovanja varira između -1 i 1, a postaje blizak 1 tokom izotermkog sinterovanja.

Isti trend skupljanja važi i za sve ostale BTS uzorke. Za uzorke od BT do BTS10 najveće je skupljanje po visini, odstupanje od ovog trenda postoji za uzorke sa velikim sadržajem kalaja BTS12 i BTS15, kod kojih prvo počinje skupljanje po donjem dijametru  $d_d$ . Za densifikaciju uzoraka sa velikim sadržajem kalaja neophodna je veća temperatura, pa se zbog nehomogene zone unutar peći prvo skuplja onaj deo uzorka koji je u zoni najveće temperature (u ovom slučaju to je najverovatnije dno peći, tj. Pt nosač na koji je postavljen uzorak tokom sinterovanja).

Na **slici 3.22** upoređene su krive skupljanja po visini za BTS keramike. Očigledno da je najveće skupljanje kod BT i da sa povećanjem sadržaja kalaja opada procenat skupljanja, kao i da se sa povećanjem sadržaja kalaja povećava temperatura na kojoj počinje proces densifikacije. Na **slici 3.23** prikazane su krive skupljanja za donji dijametar ( $d_d$ ) BTS uzoraka. Skupljanje prvo počinje za BT (oko 1100 °C), zatim za BTS2.5 (oko 1140 °C), dok za sve ostale uzorke skupljanje počinje na oko 1300 °C. U slučaju izotermkog sinterovanja, uočava se izrazit opadajući trend za BT. Opadajući trend tokom sinterovanja (u **tabeli 3.4** obeležen kao  $\downarrow$ ) znači da je postignuto maksimalno skupljanje i da počinje širenje uzorka. Širenje se najčešće dešava zbog interakcije uzorka sa nosačem (u ovom slučaju Pt), takođe, na visokoj temperaturi formira se tečna faza i uzorak počinje da se topi. Najintenzivnije širenje uočeno je kod BT, koji maksimalno skupljanje dostiže nakon 40 min na 1420 °C a zatim počinje da se širi (topi). BTS uzorci sa velikim sadržajem kalaja (7, 10, 12 i 15 mol%) pokazuju trend skupljanja po dijametru sve do kraja eksperimenata, to znači da kod ovih uzoraka tokom eksperimenata nije postignuto maksimalno skupljanje. Da bi ovi uzorci postigli maksimalno skupljanje tj. gustinu, potrebno je povećati temperaturu ili produžiti vreme izotermkog sinterovanja.

Osim toga, uočeno je da koeficijenti anizotropije veoma variraju tokom neizotermkog dela sinterovanja, i da se uravnotežuju u vrednosti bliskoj 1 pri izotermkom sinterovanju (2 h na 1420 °C).

U **tabeli 3.4** prikazane su temperature na kojima počinje skupljanje uzoraka po  $h$  i  $d_d$ , kao i maksimalni procenti skupljanja u neizotermkom i izotermkom procesu.



Tabela 3.4 Parametri skupljanja tokom sinterovanja na 1420 °C, za BTS uzorke.

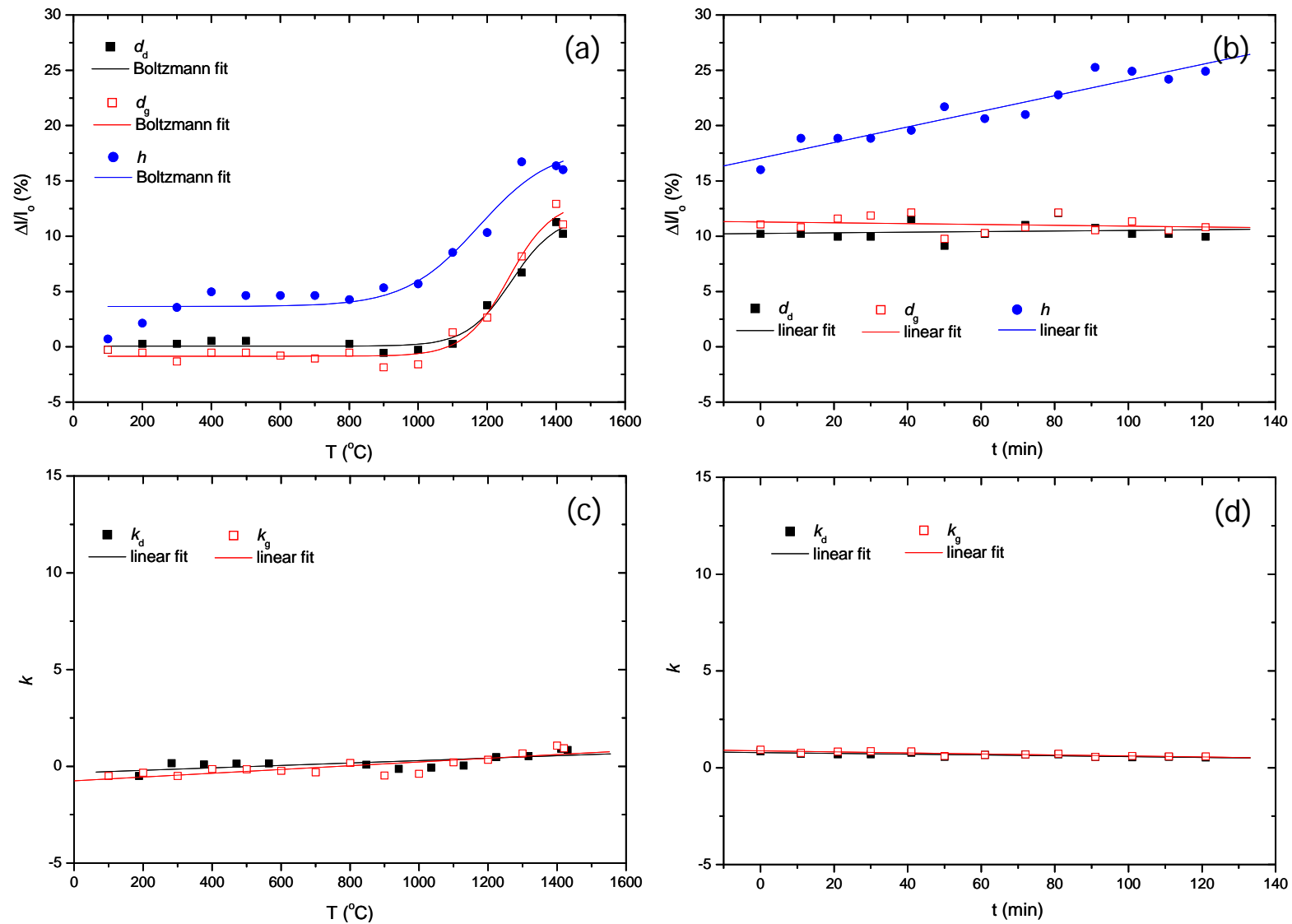
uzorak	skupljanje po $h$			skupljanje po $d_d$		
	T (°C)	$(dl/l_0)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_0)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_0)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_0)_{i^{**}}$ (%)
BT	1000	17.0	25.0	1100	12.0	12.0↓
BTS2.5	1000	15.0	22.0	1100	12.5	12.5↓
BTS5	1200	10.5	14.5↓	1300	7.5	12.5
BTS7	1200	9.5	12.0↓	1300	6.0	7.0
BTS10	1100	5.7	10.4↓	1250	5.4	6.0
BTS12	1200	5.2	9.0↓	1300	5.2	5.6
BTS15	1100	2.3	6.7	1150	4.5	5.5

\*  $ni$  – neizotermno sinterovanje,

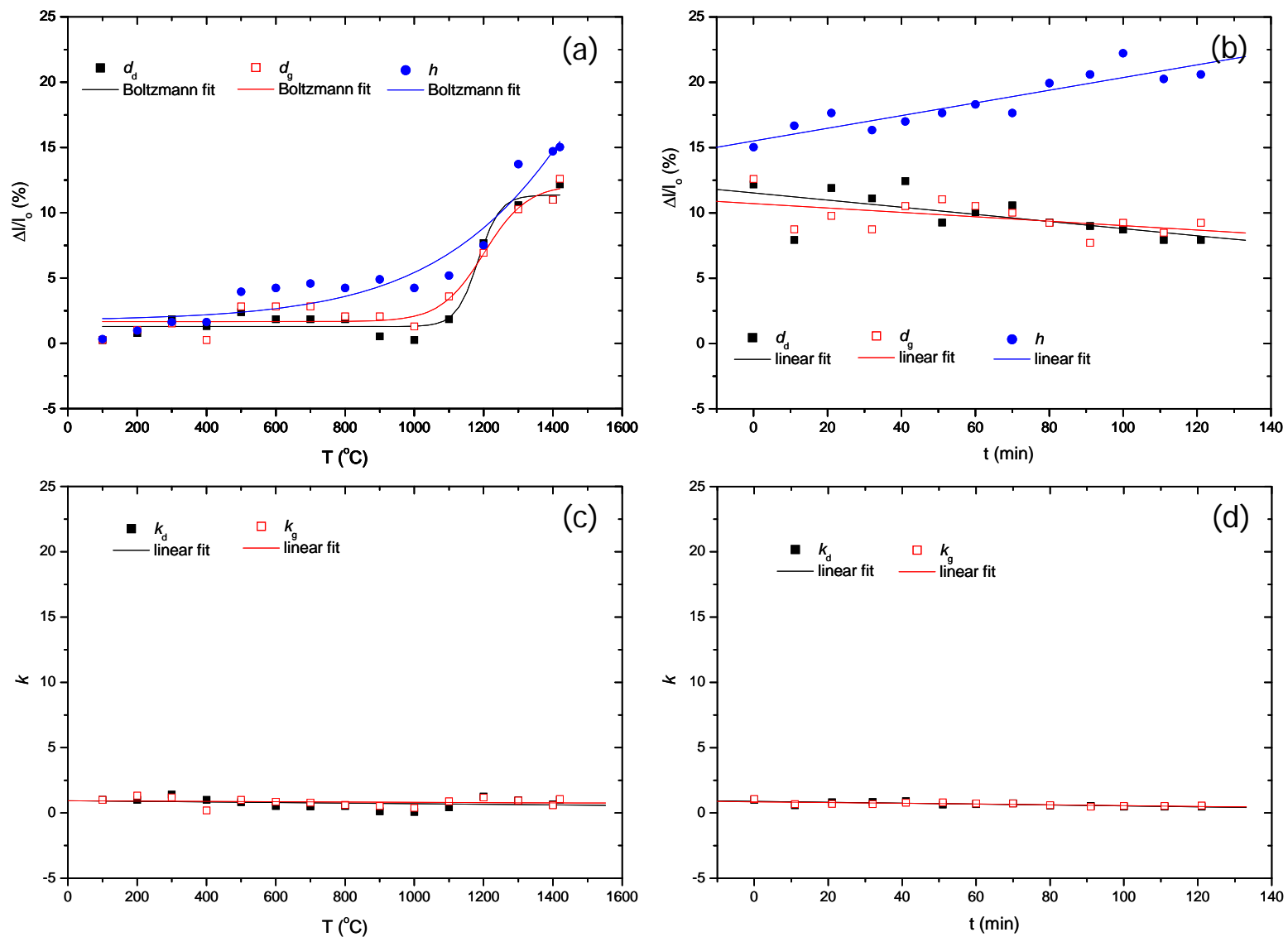
\*\*  $i$  – izotermno sinterovanje,

↓ - opadajući trend tokom sinterovanja.

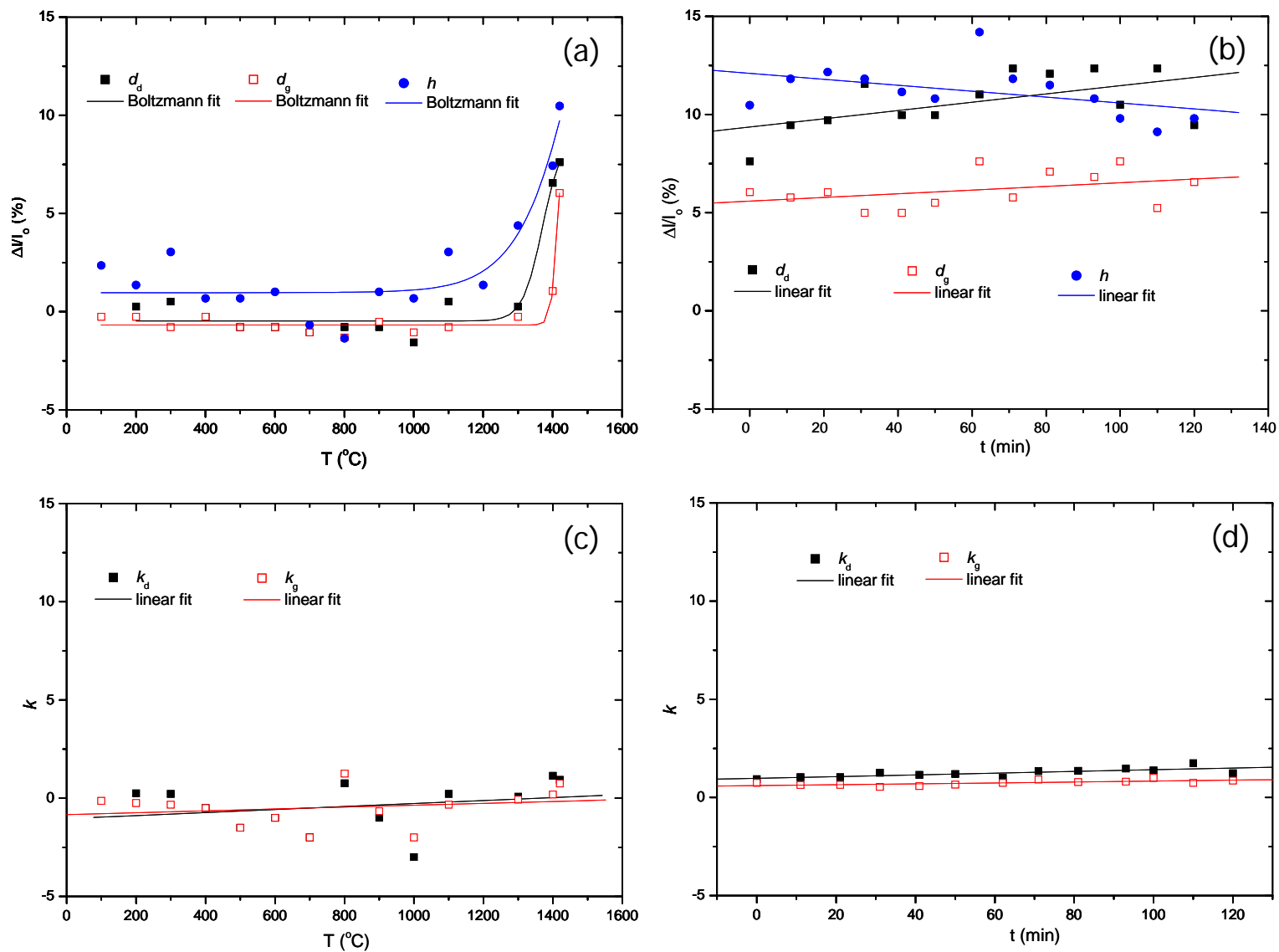
Na osnovu ispitivanja ponašanja BTS prahova tokom sinterovanja, tj. procenta skupljanja monomorfnih keramičkih materijala tokom sinterovanja, može se predvideti i ponašanje višeslojnih BTS uzoraka. Ako se FGM kreira od prahova sa velikom razlikom u procentu skupljanja, kao i u kinetici skupljanja (temperatura na kojoj započinje skupljanje, brzina skupljanja, temperatura na kojoj se završava skupljanje i počinje rast zrna) može doći do različitih deformacija tokom sinterovanja, tačnije, do raslojavanja, pucanja ili savijanja.



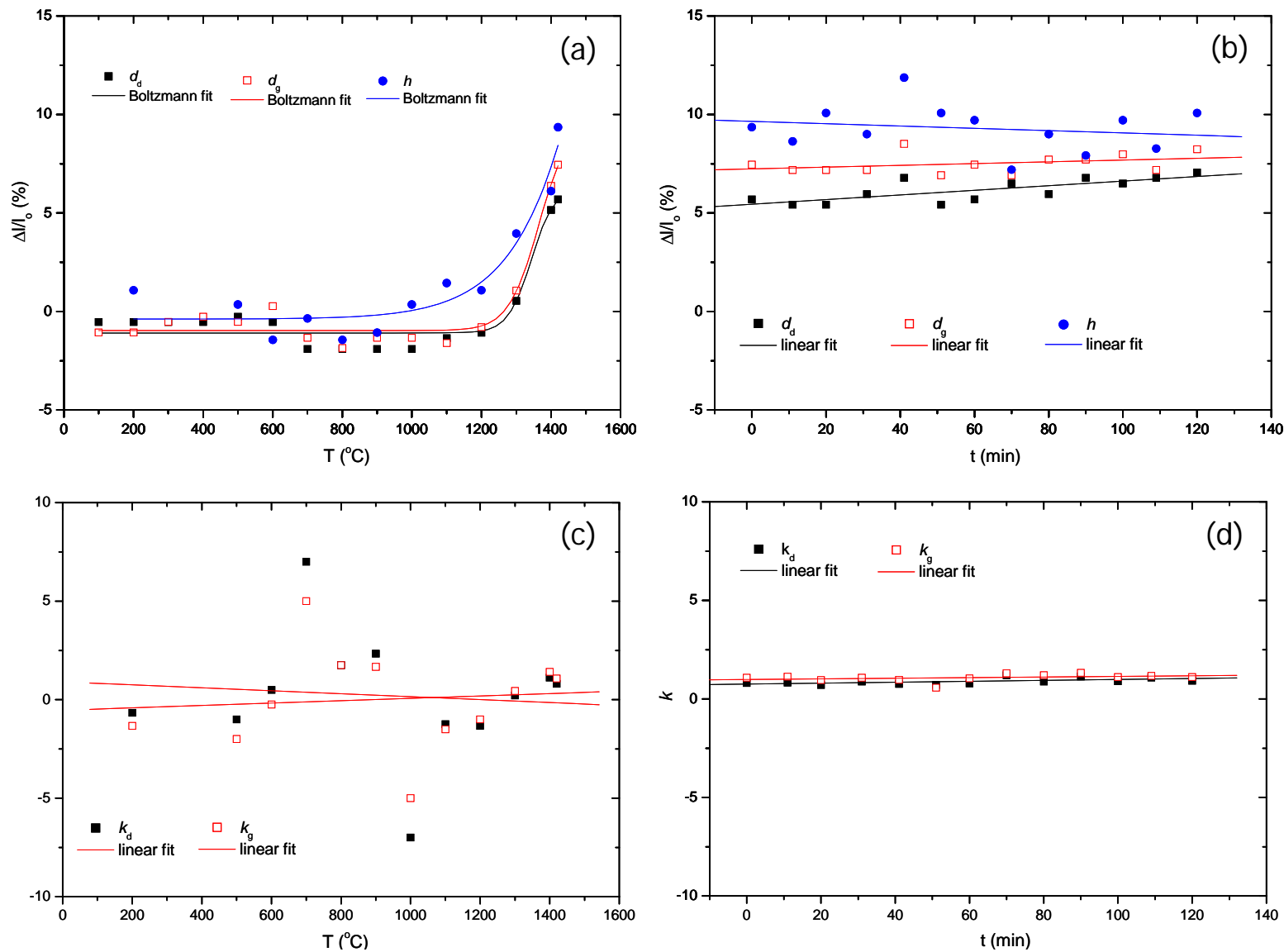
Slika 3.15 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BT zagrevan brzinom od 10 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.



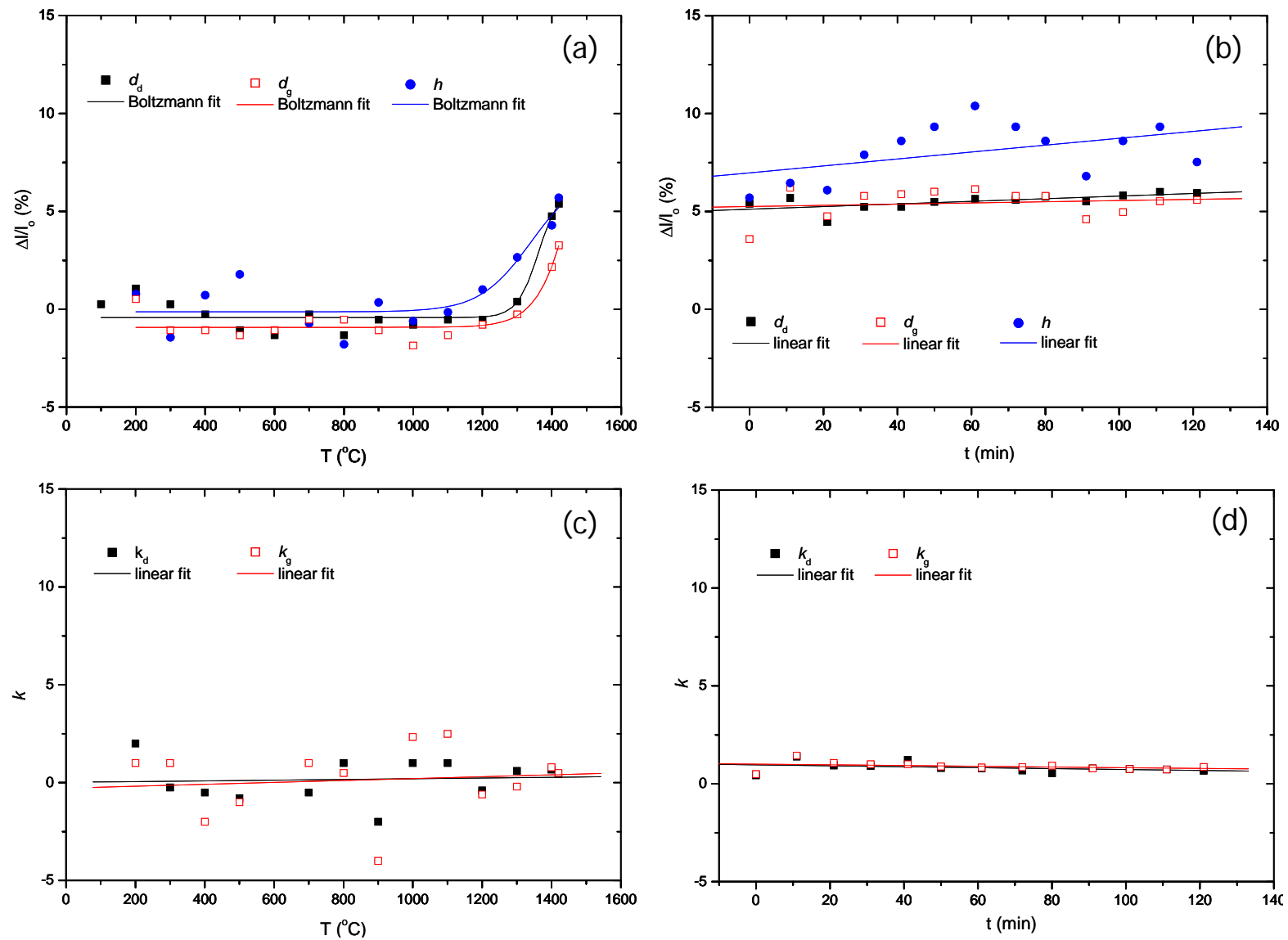
Slika 3.16 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS2.5 zagrevan brzinom od  $10^0/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.



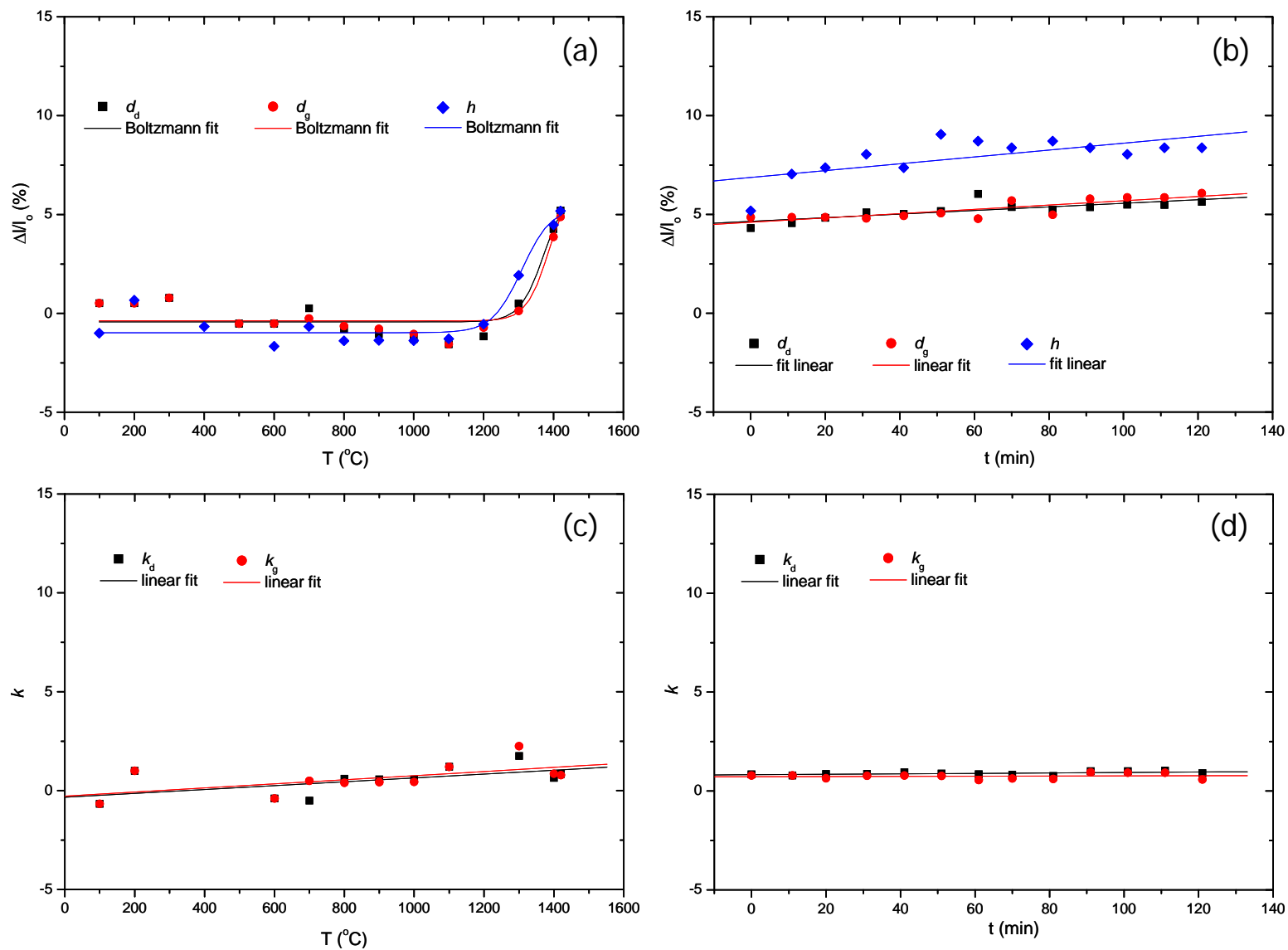
Slika 3.17 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS5 zagrevan brzinom od 10 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizoternskog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izoternskog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizoternsko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izoternsko sinterovanje.



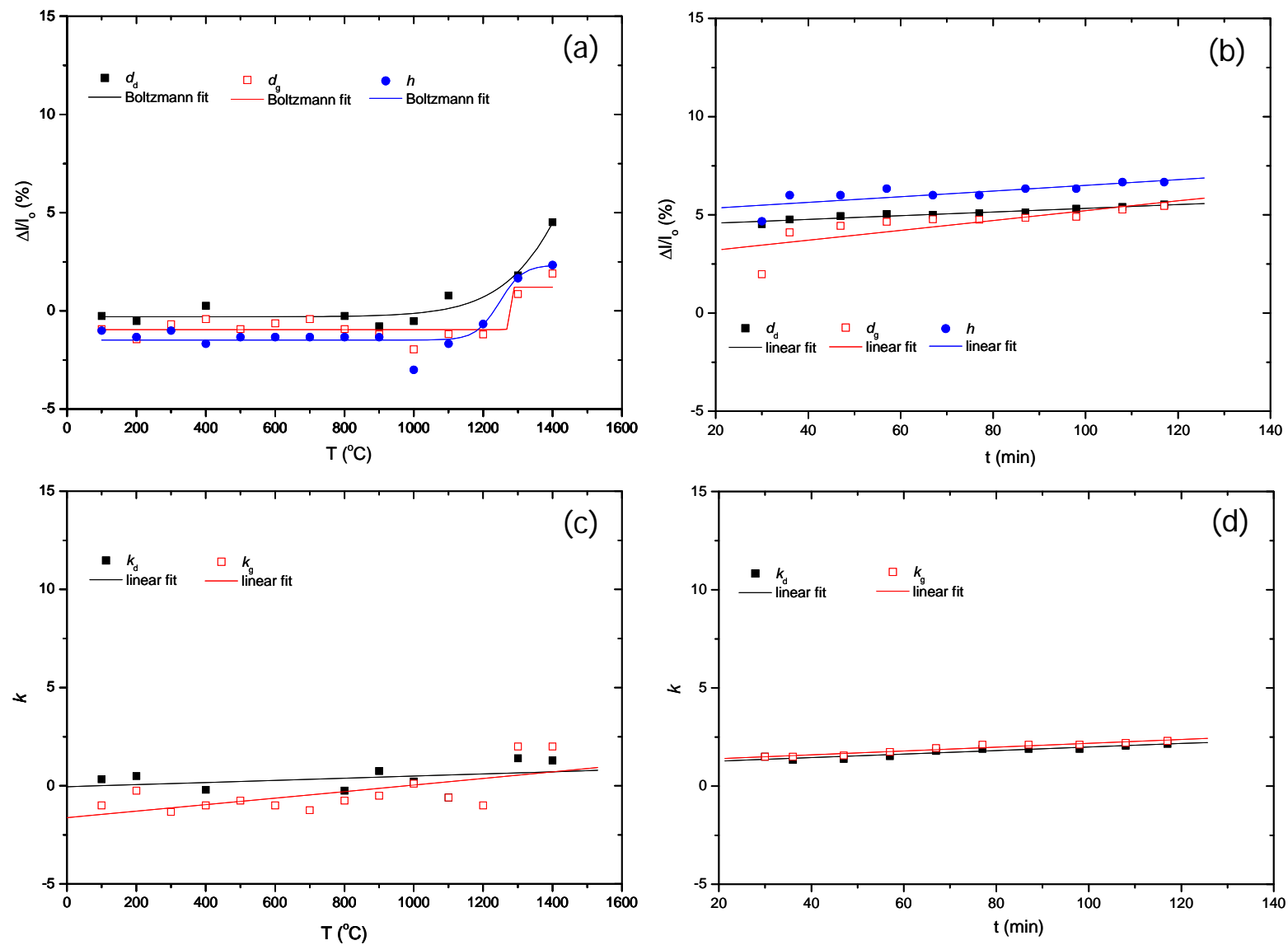
Slika 3.18 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS7 zagrevan brzinom od  $10^{\circ}/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.



Slika 3.19 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS10 zagrevan brzinom od 10 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.

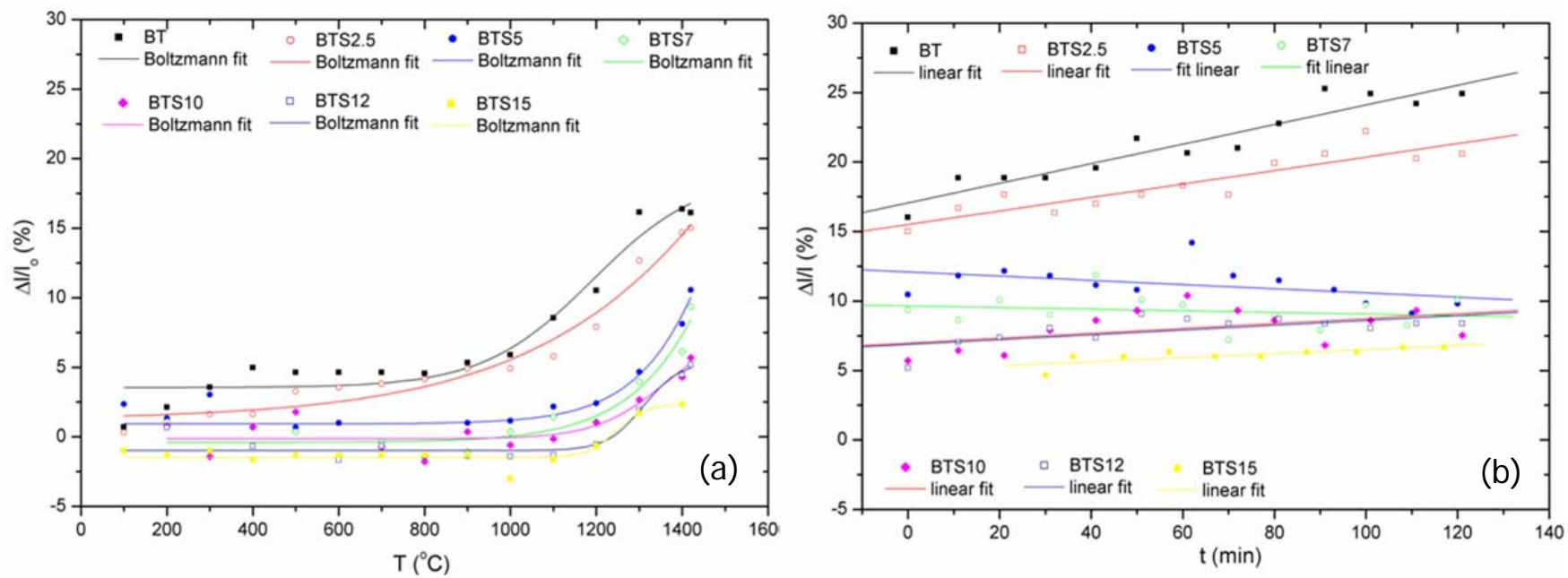


Slika 3.20 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS12 zagrevan brzinom od 10 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.

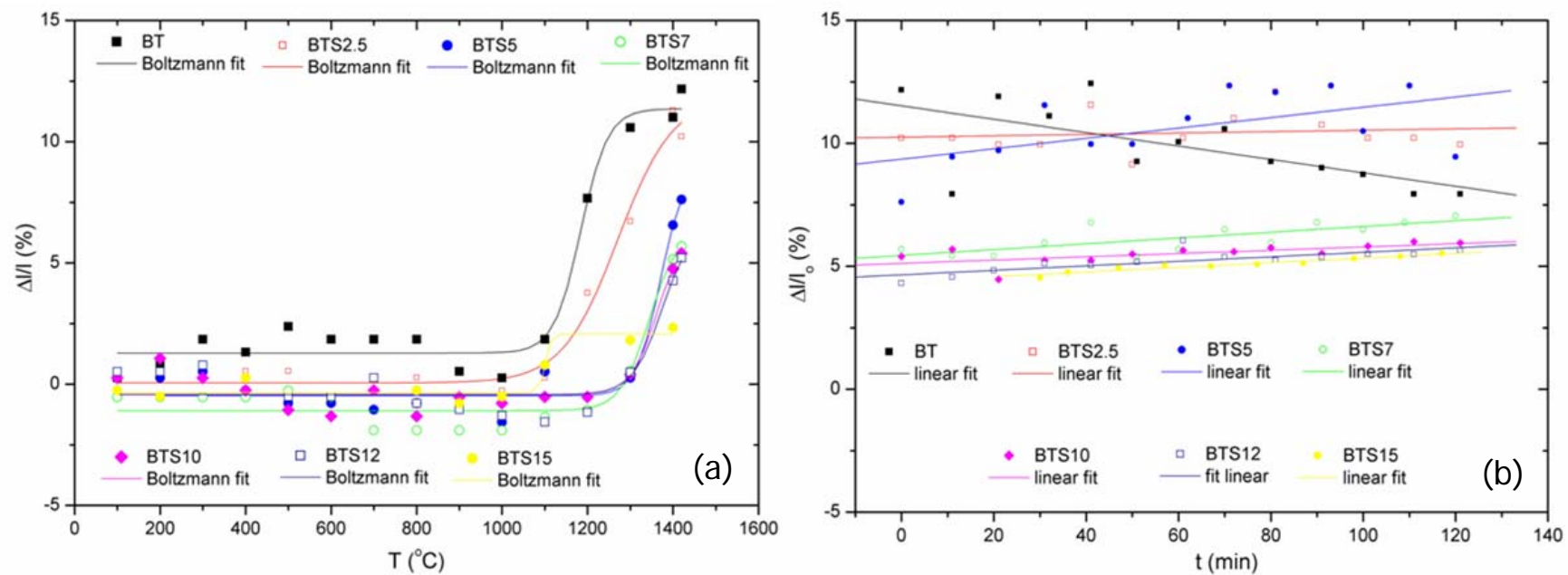


Slika 3.21 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za BTS15 zagrevan brzinom od 10 °/min: (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja, (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.





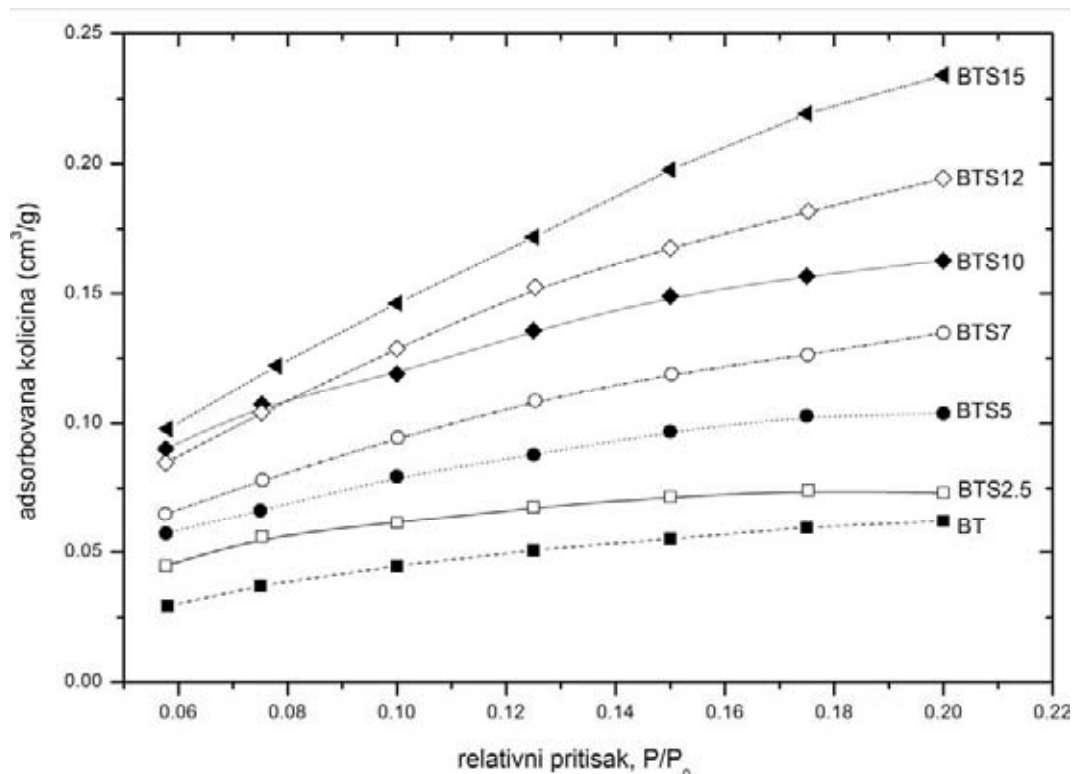
Slika 3.22 Krive skupljanja po visini za BTS materijale zagrevane brzinom od  $10^{\circ}/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja i (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja.



Slika 3.23 Krive skupljanja po donjem dijametru za BTS materijale zagrevane brzinom od  $10^\circ/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja i (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja.

### 3.1.8 Specifična površina sinterovanih BTS keramika

Metodom Brunauer-Emmett-Teller izoterme (BET) određena je specifična površina BTS uzoraka sinterovanih na 1420 °C. Na ovaj način utvrđena je i promena poroznosti u BTS keramikama sa povećanjem sadržaja kalaja. Uočeno je da se sa povećanjem sadržaja kalaja povećava specifična površina sinterovanih keramičkih materijala, tj. raste njihova poroznost. Povećanje poroznosti se objašnjava niskom temperaturom sinterovanja. Svi BTS uzorci su sinterovani na istoj temperaturi (1420 °C) bez obzira na sadržaj kalaja, međutim da bi uzorci postigli veliku gustinu potrebno je sa povećanjem sadržaja Sn postepeno povećavati i temperaturu sinterovanja [266]. Teorijska gustina ( $\rho_T$ ) BTS materijala se povećava sa povećanjem sadržaja kalaja:  $\rho_T$  barijum titanata je 6.02 g/cm<sup>3</sup>, BTS5 6.11 g/cm<sup>3</sup>, BTS10 6.18 g/cm<sup>3</sup> a za BTS15 6.23 g/cm<sup>3</sup> [266]. Prema tome, da bi se postigla  $\rho_T$  BTS materijala, sa povećanjem sadržaja kalaja potrebno je povećati i količinu unete energije. Na slici 3.24 prikazana je promena adsorbovane količine N<sub>2</sub> u odnosu na povećanje relativnog pritiska P/P<sub>0</sub>.



Slika 3.24 Promena adsorbovane količine N<sub>2</sub> u f-ji relativnog pritiska za sinterovane BTS keramike.

Na osnovu dobijenih rezultata izračunate su vrednosti za specifičnu površinu (SSA), koje su prikazane u tabeli 3.5. Na osnovu vrednosti adsorbovanog N<sub>2</sub> u odnosu na masu BTS materijala sinterovanih na temperaturi od 1420 °C, može se reći da ovi BTS uzorci imaju veoma malu poroznost, odnosno imaju veliku gustinu. Na osnovu vrednosti dobijenih iz rezultata za specifičnu površinu, određenih metodom BET apsorpcione izoterme, izračunate su vrednosti za poroznost sinterovanih BTS uzorska koje iznose: 3, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5 i 11.5% za BT, BTS2.5, BTS5, BTS7, BTS10, BTS12 i BTS15, respektivno.

### 3.1.9 Mikrostruktura sinterovanih keramika (SEM)

Urađena je SEM analiza na poprečnom preseku keramičkih uzoraka sinterovanih na 1420 °C. Utvrđeno je da pri istim uslovima sinterovanja, mikrostruktura, tj. prosečna veličina zrna i gustina zavise od hemijskog sastava odnosno od sadržaja kalaja u BTS uzorcima.

Srednja veličina zrna je izračunata pomoću programa SemAfore koji je primenjen na fotografijama uvećanja od 500 puta. Broj zrna koji je statistički obrađen bio je od 25 za BT do 122 za BTS15. SEM fotografije, na kojima je naznačena veličina zrna, prikazane su na **slici 3.25**. Izračunata prosečna veličina zrna u sinterovanim BTS keramikama prikazana je u **tabeli 3.5**.

Sa povećanjem sadržaja kalaja raste poroznost BTS uzoraka (tj. smanjuje se njihova gustina) a povećava se prosečna veličina zrna. Kao što je već rečeno, povećanje poroznosti se objašnjava niskom temperaturom sinterovanja.

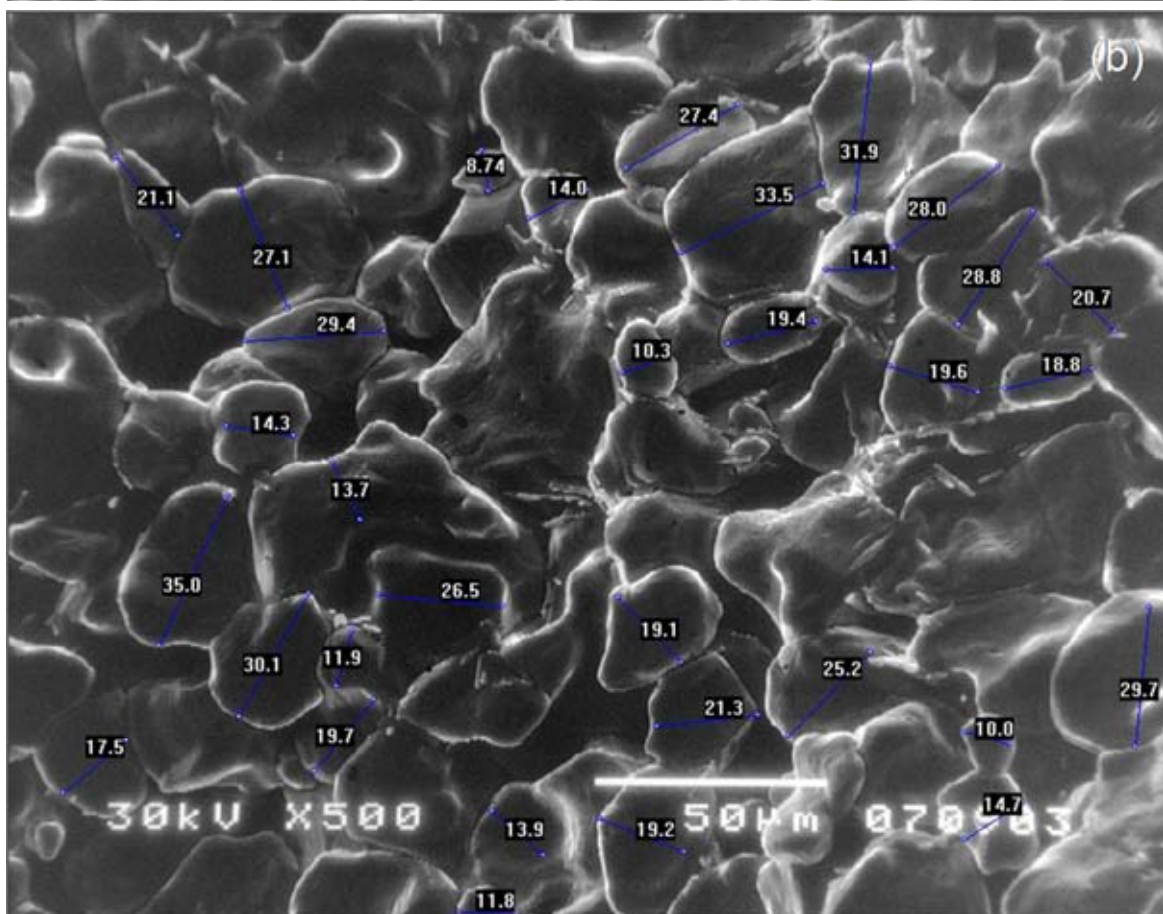
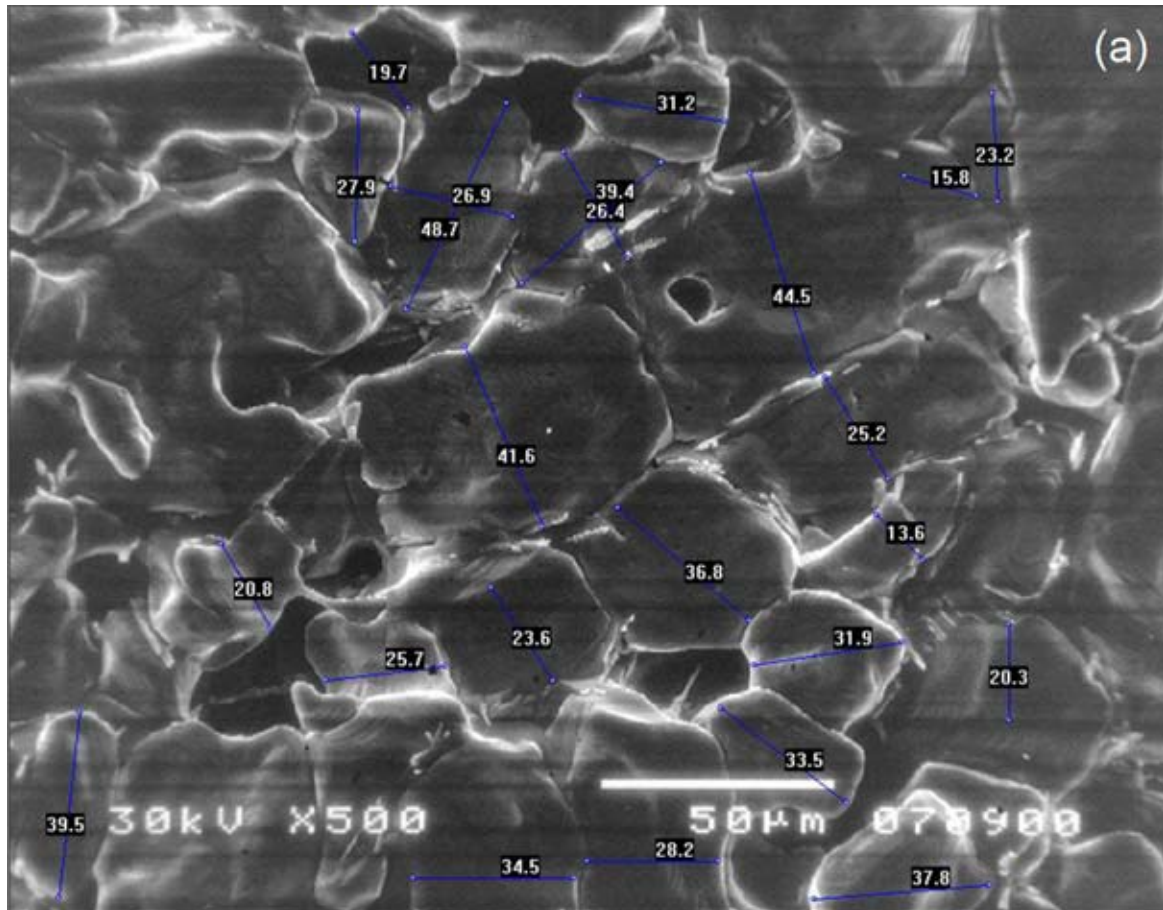
Tabela 3.5 Karakteristike BTS prahova i uzoraka sinterovanih na 1420 °C.

uzorak	$d_{50}^*$ ( $\mu\text{m}$ )	$G_{50}^{**}$ ( $\mu\text{m}$ )	poroznost <sup>***</sup> (%)	SSA <sup>***</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
BT	1.399	29.3	3.0	0.29
BTS2.5	0.334	21.1	3.5	0.30
BTS5	0.388	16.7	5.0	0.45
BTS7	0.365	15.8	6.5	0.63
BTS10	0.346	14.2	8.0	0.69
BTS12	0.352	13.4	9.5	0.98
BTS15	0.340	11.8	11.5	1.24

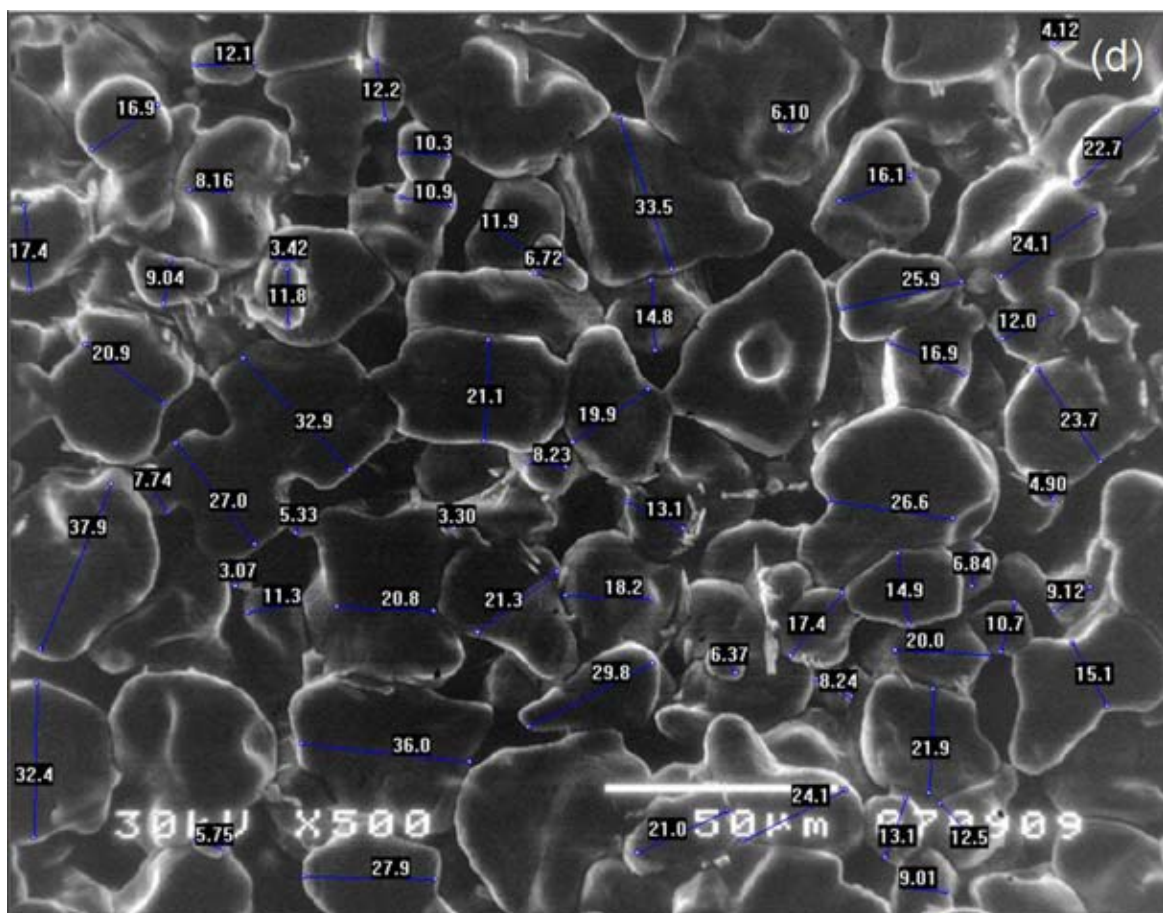
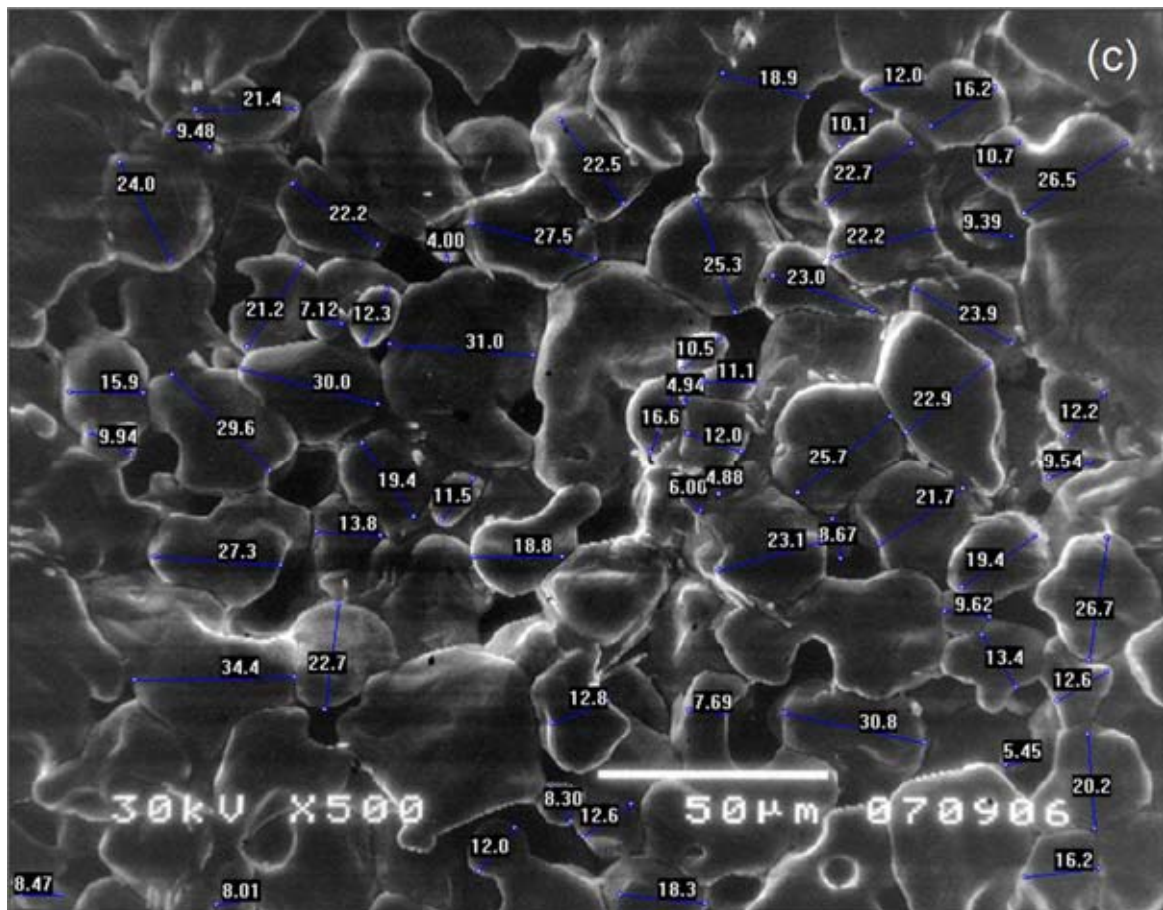
\* izmereno laserskim analizatorom čestica

\*\* izračunato na osnovu SEM fotografija, upotrebom kompjuterskog programa *SEMAfore*

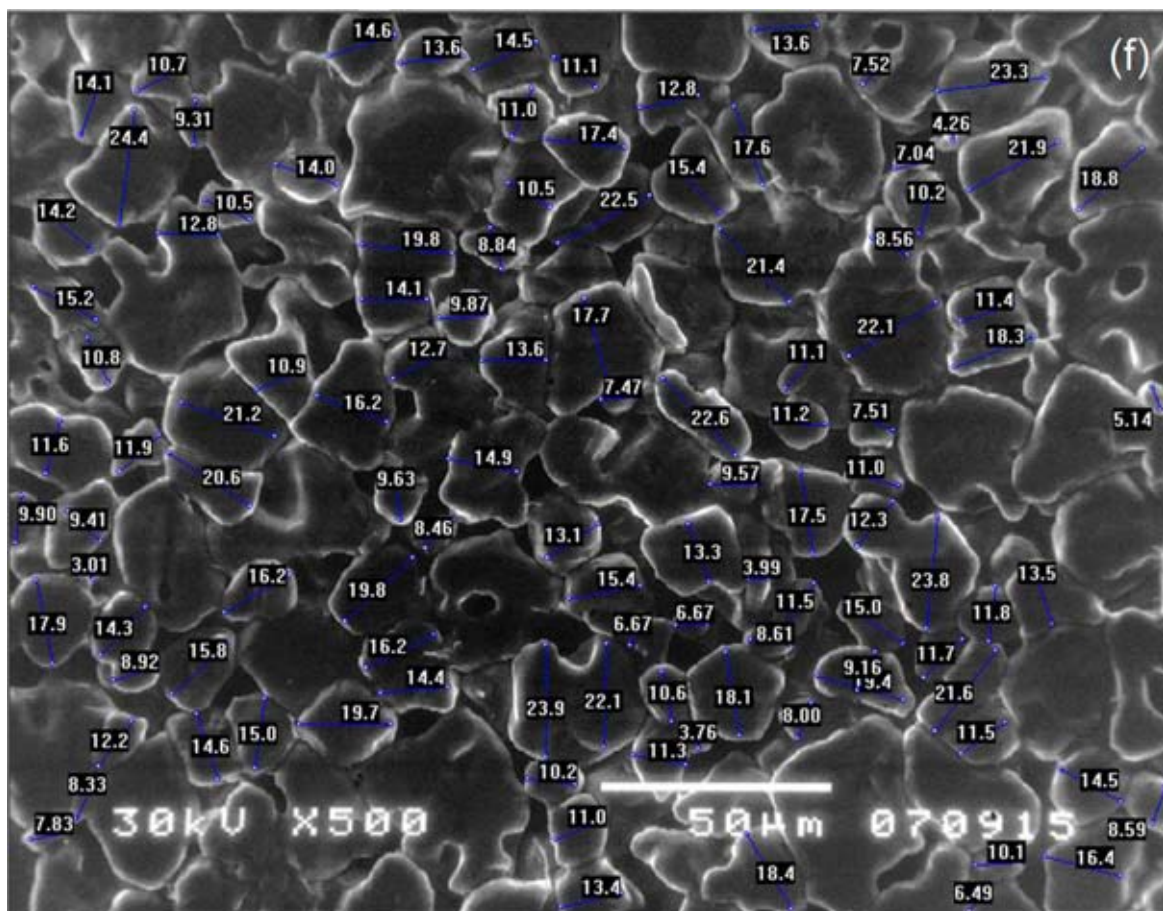
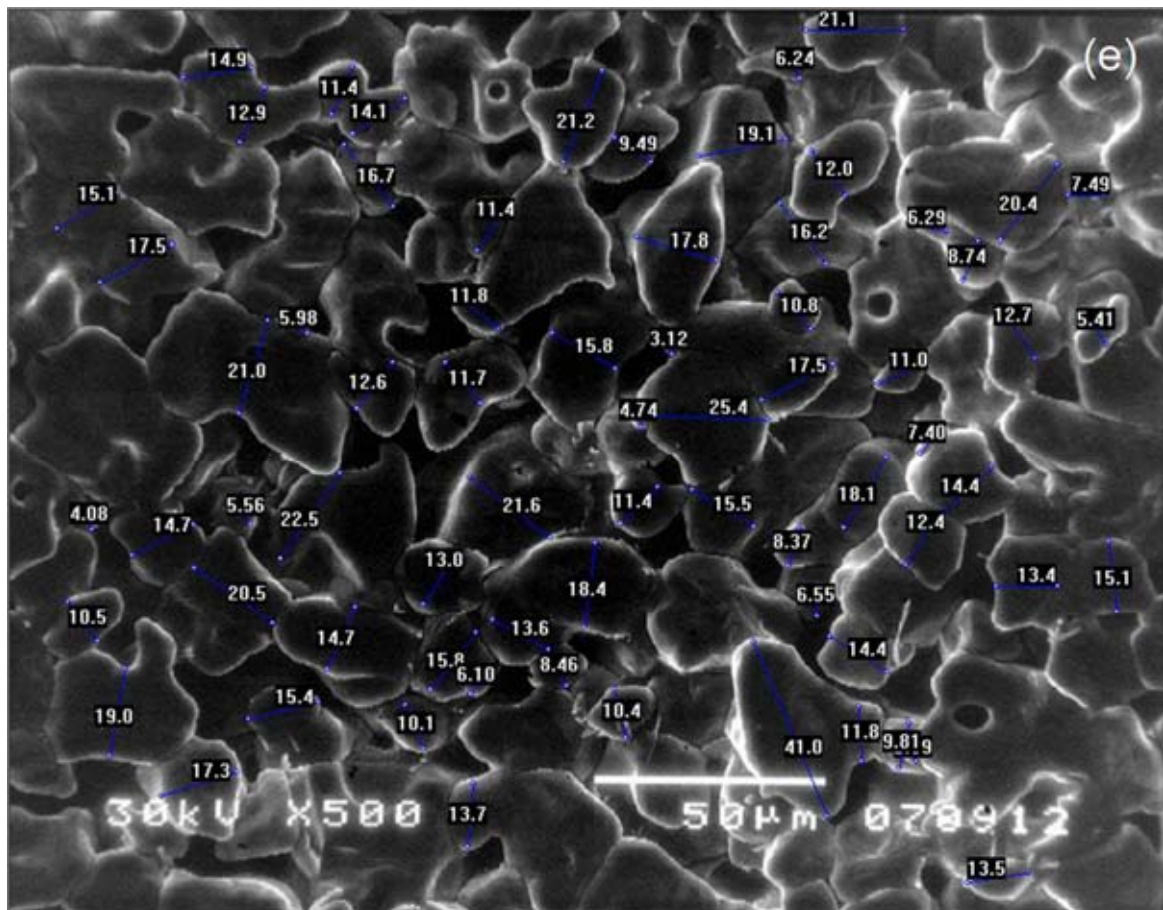
\*\*\* određeno na osnovu BET izoterma

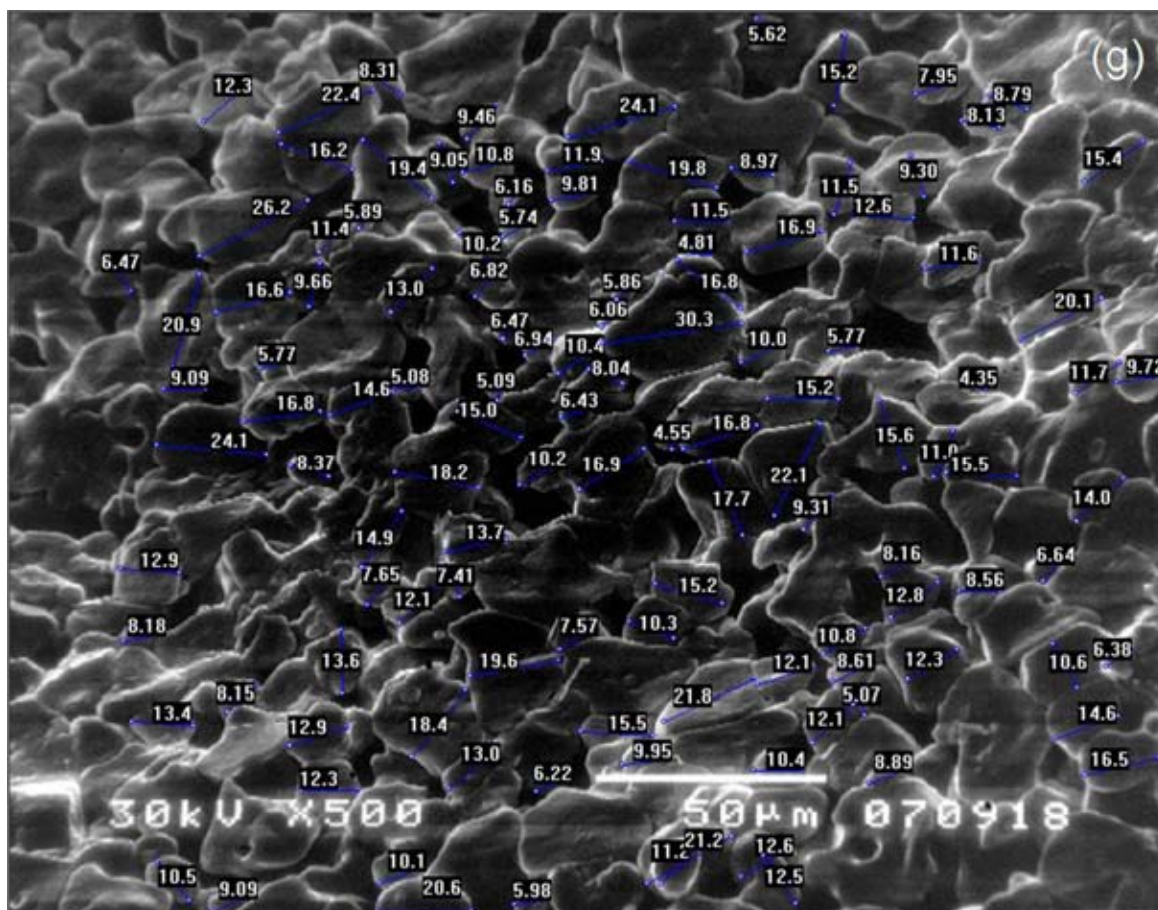












Slika 3.25 Mikrostruktura BTS keramika sinterovanih na 1420 °C, 2h (SEM na poprečnom preseku): (a) BT, (b) BTS2.5, (c) BTS5, (d) BTS7, (e) BTS10, (f) BTS12 i (g) BTS15.

Na osnovu prethodno prikazanih rezultata može se reći da se sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje prosečna veličina čestica u polaznim BTS prahovima, takođe se smanjuje i njihova tetragonalnost. U sinterovanim keramikama pripremljenim od BTS prahova, sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje se gustina kao i prosečna veličina zrna. Smanjenje gustine se objašnjava neadekvatnom temperaturom sinterovanja, odnosno, sa povećanjem sadržaja kalaja trebalo bi povećavati i temperaturu sinterovanja na kojoj bi se dobila što veća gustina [266].

### 3.1.10 Dielektrične karakteristike sinterovanih BTS keramika

Čvrst rastvor  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  je veoma interesantan sa aspekta dielektričnih i feroelektričnih karakteristika, često je korišćen kao model sistem za ispitivanje difuznog feroelektričnog faznog prelaza kod bezolovnih perovskita [218].

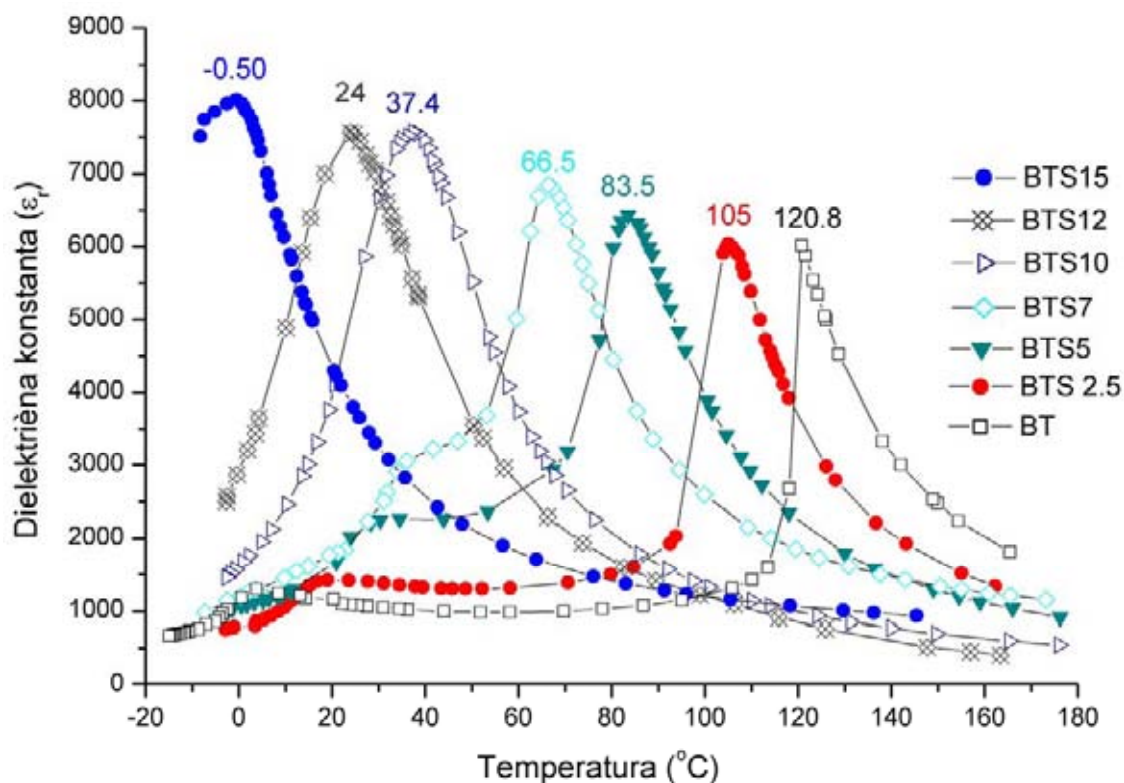
Temperaturna zavisnost dielektrične konstante ( $\epsilon_r$ ) BTS uzoraka sinterovanih u toku 2h na 1370 i 1420 °C, izmerena na 1 kHz, prikazana je na slikama 3.26 i 3.27, respektivno. Sa slike 3.26 može se uočiti da pri povećanju sadržaja jona  $Sn^{4+}$ , ugrađenih na položaje jona  $Ti^{4+}$  (od 0 do 15 mol%), raste vrednost dielektrične konstante, snižava se temperatura faznog prelaza ( $T_c$ ) od kubične do tetragonalne strukture, dok se temperatura faznog prelaza od tetragonalne do ortorombične faze ( $T_1$ ) povećava.



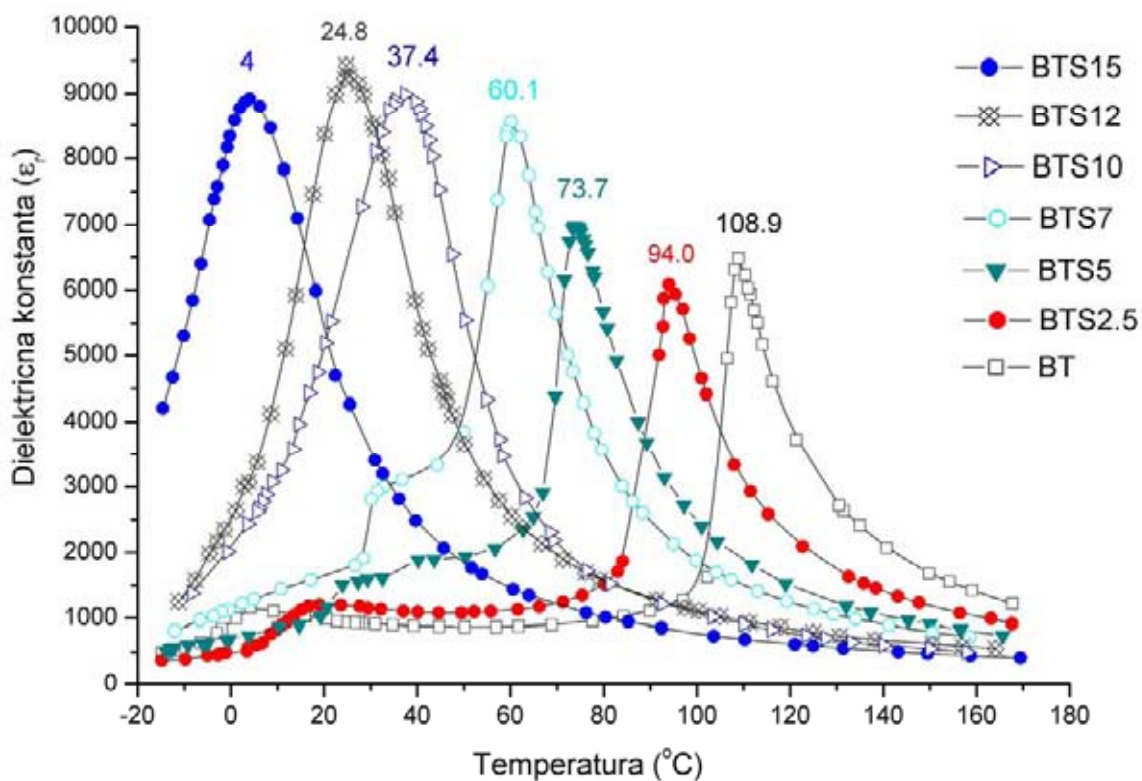
Takođe se može primetiti, da osim što se povećava intenzitet maksimuma  $\epsilon_r$  takođe dolazi i do njegovog širenja. Iz literature je poznato da širenje  $\epsilon_{rmax}$  može da se pripiše koalescenciji niskotemperaturnih faznih transformacija kao što su romboedarska  $\rightarrow$  ortorombična i ortorombična  $\rightarrow$  tetragonalna [195]. Osim toga, zamena jona Sn na Ti položaje od 2.5 do 15 mol%, dovodi do prelaska od oštrog  $\lambda$  do difuznog faznog prelaza.

Dielektrične karakteristike BTS uzoraka sinterovanih na 1370 i 1420 °C prikazane su u **tabelama 3.6** i **3.7**, respektivno. Kod BTS materijala sinterovanih na 1370 °C vrednost  $\epsilon_{rmax}$  se menja u intervalu od 6000 (za čist BT) do 8000 (za BTS15), dok se za uzorke sinterovane na 1420 °C vrednosti  $\epsilon_{rmax}$  menjaju u intervalu 6480 (čist BT) do 8920 (BTS15). Zamena jona  $Ti^{4+}$  jonima  $Sn^{4+}$  povećava  $\epsilon_r$  na sobnoj temperaturi sa oko 1100 za BT na 7300 za BTS12. Očigledno je da BTS keramike sinterovane na 1420 °C imaju bolje dielektrične karakteristike od onih koje su sinterovane na 1370 °C.

Promene u  $T_c$  i  $\epsilon_r$  pri povećanju temperature sinterovanja posledica su promene u kristalnoj strukturi i mikrostrukturi. Sa povećanjem temperature sinterovanja uređuje se kristalna rešetka  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ , može se reći da je sav kalaj ugrađen na odgovarajuće B položaje i da zbog toga raste vrednost za  $\epsilon_{rmax}$ . Osim toga, pri povećanju temperature sinterovanja uređuje se mikrostruktura BTS keramika, formiraju se poliedarska zrna sa bolje uređenim granicama, zbog toga dolazi do pomeranja  $T_c$  ka nižim temperaturama. Uticaj veličine zrna na dielektrične karakteristike sinterovanih BT keramika poznat je iz literature [86,87].



Slika 3.26 Temperaturna zavisnost dielektrične konstante u funkciji promene sadržaja kalaja za BTS uzorke sinterovane na 1370 °C.



Slika 3.27 Temperaturna zavisnost dielektrične konstante u funkciji promene sadržaja kalaja za BTS uzorke sinterovane na 1420 °C.

Tabela 3.6 Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1370 °C.

uzorak	$\epsilon_r$ na $T_{20^\circ}$	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$ (°C)	$T_l$ (°C)	$\gamma$	$C'$ ( $10^5$ °C)
BT	1160	6013	120.8	5	1.098	1.679
BTS2.5	1423	6033	105.0	19	1.465	5.323
BTS 5	1673	6434	83.5	30	1.494	7.718
BTS 7	1822	6751	66.5	36	1.378	6.118
BTS 10	4093	7566	37.4	/	1.652	15.253
BTS 12	7364	7559	24.0	/	1.599	13.259
BTS 15	4093	7958	-0.5	/	1.564	10.298

Tabela 3.7 Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1420 °C.

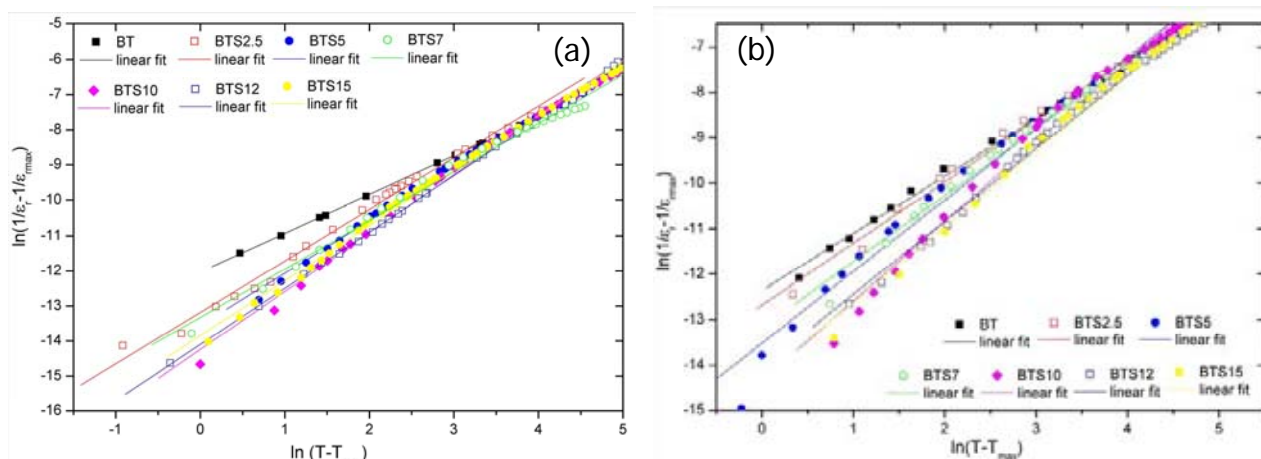
uzorak	$\epsilon_r$ na $T_{20^\circ}$	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$ (°C)	$T_l$ (°C)	$\gamma$	$C'$ ( $10^5$ °C)
BT	995	6478	108.9	4	1.236	2.615
BTS2.5	1200	6081	94.9	18	1.356	3.209
BTS 5	1021	6975	73.7	28	1.470	5.255
BTS 7	1634	8546	60.1	32	1.456	5.318
BTS 10	4860	8987	37.4	/	1.546	8.808
BTS 12	8021	9424	24.8	/	1.658	15.817
BTS 15	5667	8922	4.0	/	1.756	17.046

Kinoshita i Yamaji [244] su pokazali da  $\epsilon_r$  veoma zavisi od veličine zrna u feroelektričnom stanju dok je skoro nezavisna od veličine zrna u paraelektričnom stanju, gde  $\epsilon_r$  prati Curie-Weiss-ov zakon. Sniženje kristalne simetrije pri faznom prelazu kubična-tetragonalna (tj. paraelektrično-feroelektrično stanje) zavisi od veličine zrna i efekta napreznja (u strukturi) i prema tome veoma zavisi od mikrostrukture sinterovanog materijala [245]. Generalno, veličina i efekat napreznja mogu da indukuju pomeraj  $T_c$  ka nižim temperaturama, šireći temperaturski opseg faznog prelaza, i menjajući dielektričnu propustljivost. Način na koji se ovi efekti dešavaju zavisi od toga kog je reda fazni prelaz. Martirena i Burfoot [246] su predložili empirijsku relaciju (2.6) da opišu temperatursku promenu  $\epsilon_r$  tokom faznog prelaza od normalnog feroelektričnog ( $\lambda$  fazni prelaz) do difuznog faznog prelaza (relacija 2.6 važi u temperaturskom intervalu iznad Curie-ve temperature). Ovakva razlika između paraelektričnog i feroelektročnog stanja implicira da unutrašnje napreznje ima značajnu ulogu u efektu veličine zrna, zato što unutrašnje napreznje ne postoji u kubičnoj fazi ali se razvija kada se BT keramika ohladi ispod  $T_c$  [244]

Za sadržaj kalaja manji od 10 mol%, BTS keramike pokazuju konvencionalne feroelektrične karakteristike sa dva fazna prelaza (1) kubična-tetragonalna faza  $T_c$  i (2) tetragonalna-ortorombična faza  $T_1$ . Sa povećanjem sadržaja kalaja temperature ova dva fazna prelaza tj. odgovarajući maksimumi  $\epsilon_r$  se približavaju i sjedinjuju u jedan maksimum pri sadržaju kalaja od 10 mol%, **slike 3.26 i 3.27**. Uzorci sa  $\geq 10$  mol% Sn imaju širok Curie-v maksimum, što ukazuje na difuzni fazni prelaz. Generalno, ugrađivanje jona kalaja na pozicije titana u intervalu koncentracija od 2.5 do 15 mol% dovodi do prelaska od oštrog  $\lambda$  do difuznog faznog prelaza.

Na osnovu podataka prikazanih na **slikama 3.26 i 3.27**, i linearne zavisnosti  $\ln(1/\epsilon_r - 1/(\epsilon_r)_{max})$  u  $f$ - $ji$   $\ln(T - T_{max})$ , izračunati su parametri  $\gamma$  i  $C'$  (u temperaturskoj oblasti iznad  $T_c$ ). Linearna zavisnost  $\ln(1/\epsilon_r - 1/(\epsilon_r)_{max})$  u  $f$ - $ji$   $\ln(T - T_{max})$  prikazana je na **slici 3.28 (a i b)** (za BTS sinterovane na 1370 i 1420 °C, respektivno), izračunate vrednosti za koeficijent termičkog širenja  $\gamma$  i Curie-vu konstantu  $C'$  prikazane su u **tabelama 3.6 i 3.7**. Poznato je da kada je faktor  $\gamma$  blizak 1 znači da materijal ima normalan feroelektrični prelaz, vrednosti između 1 i 2 ukazuju da se u materijalu dešava difuzni a za  $\gamma \approx 2$  relaksacioni fazni prelaz [200,201]. Prema izračunatim vrednostima za  $\gamma$  kod BTS keramika, može se reći da uzorci sa sadržajem kalaja od 0 do 7 mol% imaju normalan feroelektrični fazni prelaz, dok BTS keramike sa  $\geq 10$  mol% imaju difuzni fazni prelaz. Vrednost Curie-ve konstante  $C'$  menja se za red veličine pri povećanju sadržaja kalaja od 0 do 15 mol% (od  $1.68 \cdot 10^5$  do  $10.30 \cdot 10^5$  °C za BTS keramike sinterovane na 1370 °C, tj. od  $2.6 \cdot 10^5$  do  $17 \cdot 10^5$  °C za BTS keramike sinterovane na 1420 °C). U ovom slučaju, promena  $C'$  sa promenom sadržaja Sn nije zanemarljiva kao što je to ranije pokazano u literaturi [195].

Uočeno je da kod  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  keramika, za sadržaj Sn  $x \leq 0.1$  dielektrična konstanta prati Curie-Weiss-ov zakon (linearna zavisnost) na temperaturama iznad Curie-ve tačke  $T_c$ , dok za  $x > 0.1$  postoje izvesna odstupanja od Curie-Weiss-ovog zakona, što je u skladu sa podacima iz literature [195].



Slika 3.28 Grafik linearne zavisnosti  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/(\varepsilon_r)_{max})$  u  $f-j$   $\ln(T - T_{max})$ , za BTS uzorke sinterovane na 1370 °C (a) i 1420 °C (b).

Rezultati ukazuju da u BTS uzorcima sa sadržajem kalaja u intervalu koncentracija od 10 do 15 mol% postoje difuzni fazni prelazi i da sa povećanjem sadržaja kalaja raste tendencija difuznih faznih prelaza, što su u nastavku potvrdila i P-E merenja tj. merenja feroelektričnih karakteristika metodom histerezijsne petlje.

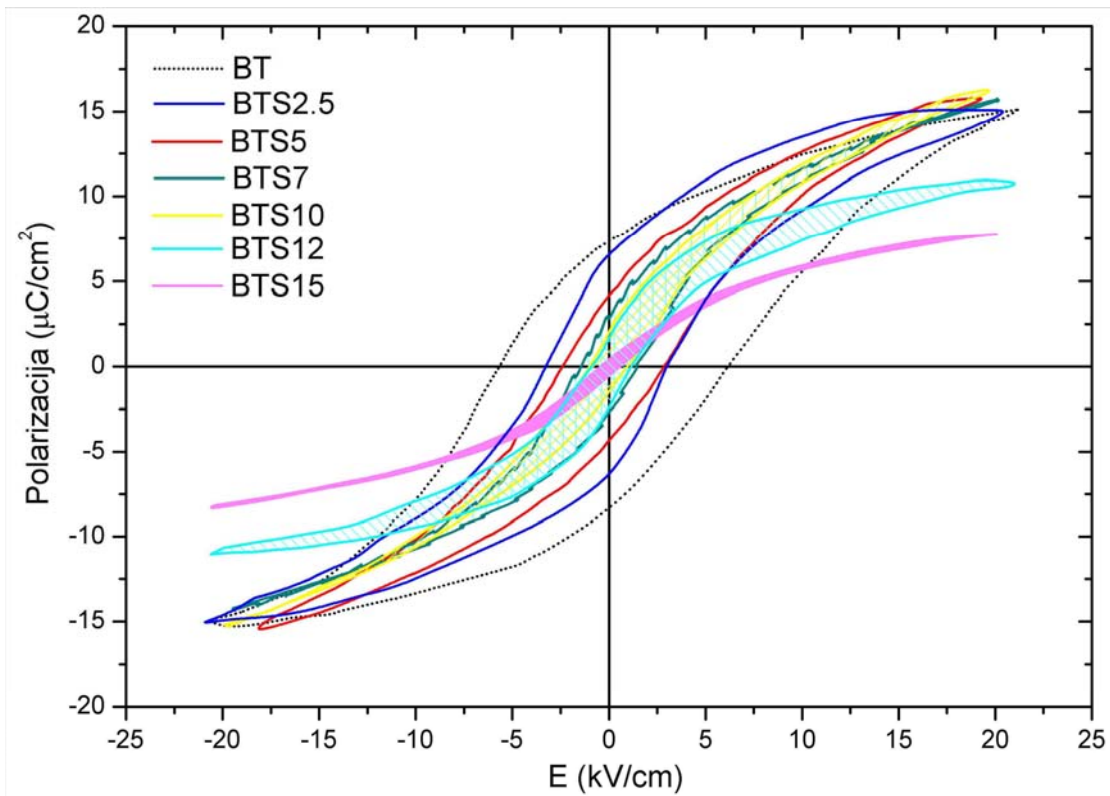
### 3.1.11 Feroelektrične karakteristike (histerezijs) sinterovanih BTS keramika

Nakon dielektričnih merenja, kao potvrda difuznog faznog prelaza i određivanja feroelektričnih karakteristika urađena su feroelektrična merenja metodom histerezijsne petlje.

Kao što je prikazano na **slici 3.29**, BTS keramike sinterovane na 1370 °C pokazuju polarizacioni histerezijs na sobnoj temperaturi. Polarizacioni histerezijs postaje sve manjeg intenziteta sa povećanjem sadržaja kalaja. Odgovarajuće vrednosti koercitivnog polja ( $E_c$ ) i remanentne polarizacije ( $P_r$ ) prikazane su u **tabeli 3.8**.

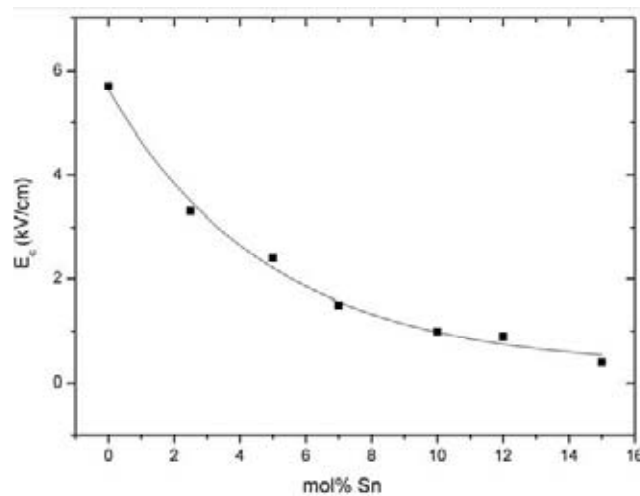
Tabela 3.8 Vrednosti koercitivnog polja  $E_c$  i remanentne polarizacije  $P_r$  za BTS keramike.

	BT	BTS2.5	BTS5	BTS7	BTS10	BTS12	BTS15
$E_c$ (kV/cm)	5.7	3.3	2.4	1.5	1	0.9	0.4
$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	7.5	6.5	4.3	2.9	2	1.7	0.5



Slika 3.29 Polarizacioni histerezis za BTS keramike sinterovane na 1370 °C.

Feroelektrične karakteristike BTS keramika veoma zavise od sadržaja kalaja. Sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje se tetragonalnost kristalne faze a samim tim i dielektrične i feroelektrične karakteristike BTS uzoraka. Na **slici 3.30** prikazana je zavisnost veličine koercitivnog polja od sadržaja kalaja u sinterovanim BTS keramikama.



Slika 3.30 Zavisnost koercitivnog polja od sadržaja kalaja.

### 3.1.12 Impedansna spektroskopija

Kao što je rečeno u delu **2.2.2.7**, permitivnost BTS keramika izmerena na fiksnoj frekvenciji od 1 kHz daje informacije koje su bitne za praktičnu primenu ovih materijala, dok se dodatne informacije mogu dobiti *ac* impedansnim merenjima u širokom opsegu frekvencija, i na različitim temperaturama. Metodom impedansne spektroskopije mogu se odrediti otpor granice zrna i otpor zrna (materijala), kao i njihova permitivnost, i ispitati zavisnost ovih parametara od temperature. Nyquist-ov impedansni dijagram BT keramika sadrži dva susedna polukruga koji se završavaju u koordinatnom početku pri beskonačnoj frekvenciji: niskofrekventni polukrug impedansnog spektra se pripisuje impedansi granice zrna, dok se odgovarajući visokofrekventni polukrug pripisuje odgovoru zrna [248,251-253]. Otpor granice zrna i zrna očitavaju se sa Nyquist-ovog dijagrama kao poluprečnik niskofrekventnog i visokofrekventnog polukruga, respektivno.

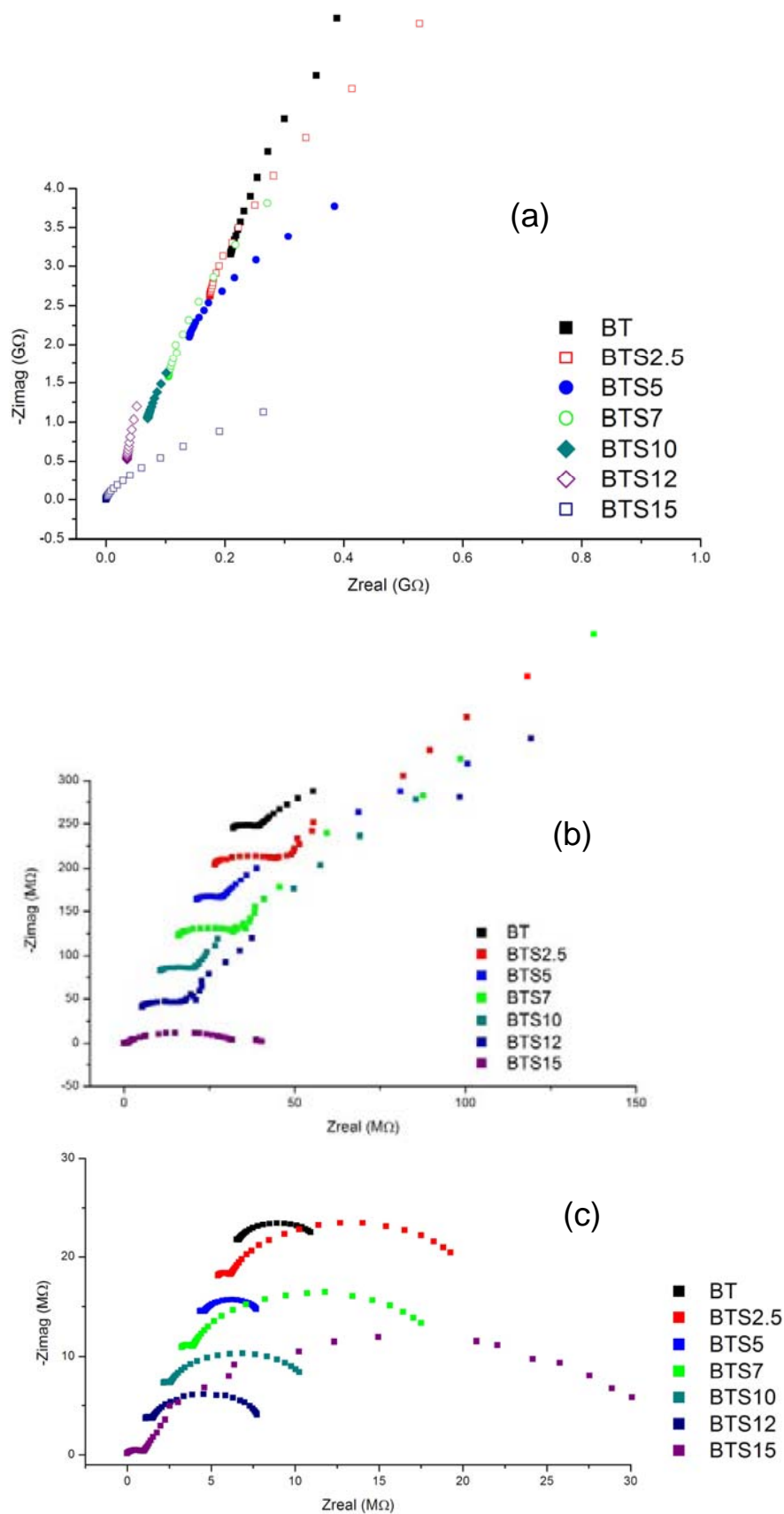
U ovom radu, kao nastavak istraživanja urađenih pri fiksnoj frekvenciji od 1 kHz (podaci prikazani na **slici 3.27**), proučene su i električne karakteristike BTS keramika u opsegu od 100 kHz do 0.1 Hz i temperaturskom intervalu 320-25 °C *ac* impedansnom spektroskopijom. Elementi otpora i kapaciteta su određeni fitovanjem odgovarajućeg ekvivalentnog kola.

Cilj impedansnih merenja bio je da se odredi uticaj sadržaja kalaja i veličine zrna tj. mikrostrukture na otpornost BTS materijala (*bulk*) i otpornost granice zrna.

Na **slici 3.31** prikazani su impedansni spektri sinterovanih BTS keramika na tri karakteristične temperature. Očigledno je da oblik Nyquist-ovih dijagrama zavisi od temperature, tj. otpornost je funkcija kako sadržaja kalaja tako i temperature. Na sobnoj temperaturi (**slika 3.31a**) EIS spektri su prave linije sa velikim nagibom, što ukazuje na izolatorske osobine uzoraka. *dc* otpor (*dc* – frekventno nezavisan otpor [250]) uzoraka izmeren na sobnoj temperaturi procenjuje se na opseg 0.5-6.6·10<sup>10</sup> Ω, što su relativno velike vrednosti. Prema Hirose i West-u otpor BT keramika na sobnoj temperaturi zavisi od mikrostrukture odnosno od rasta zrna [248]. Međutim, korisniji podaci se dobijaju tek pri merenjima iznad  $T_c$ , kada se otpor granice zrna smanjuje za četiri reda veličine (od 10<sup>10</sup> do 10<sup>6</sup> Ω). Niskofrekventni polukrug nije uočen na temperaturama < 200 °C\*, što je posledica preklapanja procesa relaksacije elektroda sa procesom relaksacije granice zrna. Sa povećanjem temperature (≥ 230 °C) impedansni spektri svih uzoraka sadrže dva polukruga. Zbog toga, da bi se razdvojio doprinos granice zrna i zrna, BTS uzorci su grejani do 320 °C i sva ostala EIS merenja su vršena u hlađenju od 320 do 25 °C. Sa **slike 3.31c** vidi se da amplituda visokofrekventnog polukruga za BTS keramike više-manje ne zavisi od hemijskog sastava (u intervalu promene sadržaja kalaja od 0 do 15 mol%) i veličine zrna, dok se amplituda niskofrekventnog polukruga menja sa promenom veličine zrna i poroznosti u sinterovanim BTS keramikama. Da bi se odredile vrednosti za  $R_b$  i  $R_{gb}$  impedansnim spektrima su dodeljena odgovarajuća ekvivalentna kola i izvršeno je fitovanje EIS rezultata u programu *ZView2*.

---

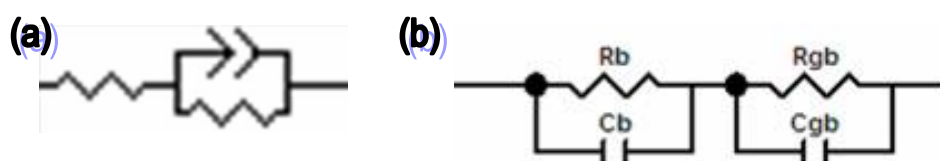
\* EIS dijagrami svih ispitivanih BTS keramika, snimljeni u intervalu temperatura od 320 do 25 °C prikazani su u **Prilogu**. Može se uočiti da se vrednosti  $R_b$  i  $R_{gb}$  smanjuju sa povećanjem temperature.



Slika 3.31 Kompleksni impedanski dijagram sinterovanih BTS keramika na tri reprezentativne temperature: (a) 25 °C, (b) 210 °C i (c) 320 °C.



Eksperimentalni podaci  $ac$  impedansnih merenja su alternativno prikazani preko ekvivalentnih kola, **slika 3.32**, na osnovu kojih je vršena matematička simulacija i određene otpornosti zrna i granice zrna. Za predstavljanje impedansnih karakteristika BTS keramika na sobnoj temperaturi izabrano je ekvivalentno kolo prikazano na **slici 3.32a**, dok je za predstavljanje EIS rezultata dobijenih na temperaturama iznad feroelektrično-paraelektričnog faznog prelaza  $T_c$ , **slika 3.31c**, između različitih ekvivalentnih kola kao najbolje izabrano kolo od dva paralelna  $RC$  elementa vezana u serijsku vezu, **slika 3.32b**. Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element  $R_b C_b$  dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element  $R_{gb} C_{gb}$ . Nakon fitovanja otpor zrna ( $R_b$ ) i granice zrna ( $R_{gb}$ ) očitani su kao prečnik visokofrekventnog, odnosno niskofrekventnog polukruga. Vrednosti za  $R_b$  i  $R_{gb}$  prikazane su u **tabeli 3.9**.



**Slika 3.32** Ekvivalentno kolo upotrebljeno za predstavljanje električnih karakteristika sinterovanih BTS keramika (a) na 25 °C i (b) na 320 °C.

**Tabela 3.9** Otpornost BTS materijala ( $R_b$ ) i granice zrna ( $R_{gb}$ ) na 320 °C.

uzorak	$R_b$ (M $\Omega$ )	$R_{gb}$ (M $\Omega$ )
BT	0.19	5.0
BTS2.5	0.92	15.6
BTS5	0.35	3.6
BTS7	0.84	16.9
BTS10	0.51	9.4
BTS12	0.53	6.7
BTS15	1.20	31.7

Na osnovu rezultata prikazanih u **tabeli 3.9** može se primetiti da se izračunate vrednosti otpora zrna  $R_b$  vrlo malo menjaju sa promenom sadržaja kalaja u BTS keramikama. Sa druge strane, otpor granice zrna  $R_{gb}$ , koji zavisi od prosečne veličine zrna i poroznosti u sinterovanim BTS materijalima, se menja. Poznato je da otpor granice zrna raste sa smanjenjem veličine zrna, a usled povećanja broja granica po jedinici debljine granice zrna [254].

Granica zrna je feroelektrična isto kao i unutrašnjost zrna tj. sam materijal, pa se pretpostavlja da su i njihove impedanse iste. Međutim, impedansa granice zrna je modifikovana ili međuprostorom između kontakata zrno-zrno, koji je ispunjen vazduhom (usled poroznosti keramike) ili postojanjem visokoimpedansnih električnih nehomogenosti u oblastima kontakata između zrna [248]. Na temperaturama iznad  $T_c$  kapacitet vazdušnih „džepova“ je izuzetno dominantan.

Grance zrna su često nehomogene u smislu da postoje oblasti koje su idealno provodne kao i potpuno izolatorske međupovršinske oblasti. Na primer: (i) čvrsta granica faza često samo delimično „kvasi“ zrna



i na taj način smanjuje kontakt između tih zrna, (ii) nanopore koje leže duž granica zrna izazivaju nesavršen kontakt između dva zrna. U takvim slučajevima izolatorski sloj delimično razdvaja susedna zrna, a kao posledica se pojavljuje mnogo veći otpor zrna nego što bi bio u idealnom slučaju [255].

Nesavršeni kontakti između zrna su posledica pojave polukruga od granice zrna, prečnik tog polukruga je skoro nezavisan od karakteristika unutrašnjosti samih zrna [255].

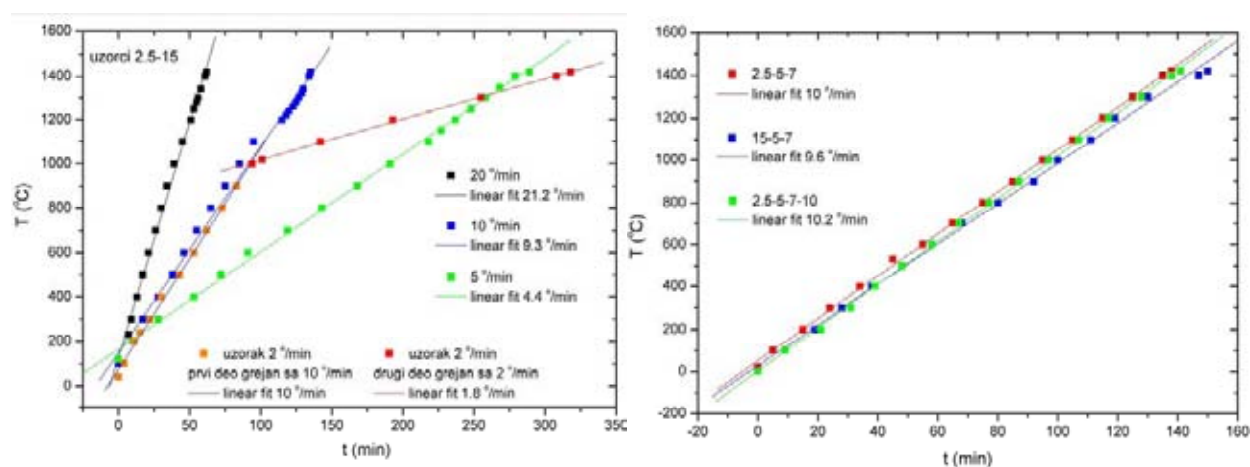
Prema tome, otpornost granice zrna se menja zbog promene u veličini zrna, poroznosti, ili zbog formiranja različitih nehomogenih slojeva na granici zrna koji mogu biti provodni ili izolatorski. Sa promenom sadržaja kalaja u ispitivanim BTS keramikama menjaju se i svi navedeni faktori (veličina zrna, poroznost kao i stehiometrija oksidnog sloja koji se formira na granici zrna tokom *EIS* merenja na visokim temperaturama) koji utiču na promenu  $R_{gb}$ . S obzirom da promena  $R_{gb}$  nije jednoznačna teško je zaključiti koji je od ovih faktora dominantan i utiče na promenu dijametra niskofrekventnog *EIS* polukruga. Zapravo, nije moguće uspostaviti korelaciju između mikrostrukture i  $R_{gb}$  u slučajevima gde se menja i niz pratećih parametara.

## 3.2 Karakterizacija sinterovanih BTS višeslojnih materijala

### 3.2.1 Skupljanje tokom sinterovanja

Praćeno je skupljanje tokom sinterovanja sledećih višeslojnih uzoraka:

- (1) 2.5-15, brzina zagrevanja 2 °/min
- (2) 2.5-15, brzina zagrevanja 5 °/min
- (3) 2.5-15, brzina zagrevanja 10 °/min
- (4) 2.5-15, brzina zagrevanja 20 °/min
- (5) 15-5-7, brzina zagrevanja 10 °/min
- (6) 2.5-5-7, brzina zagrevanja 10 °/min
- (7) 2.5-5-7-10, brzina zagrevanja 10 °/min

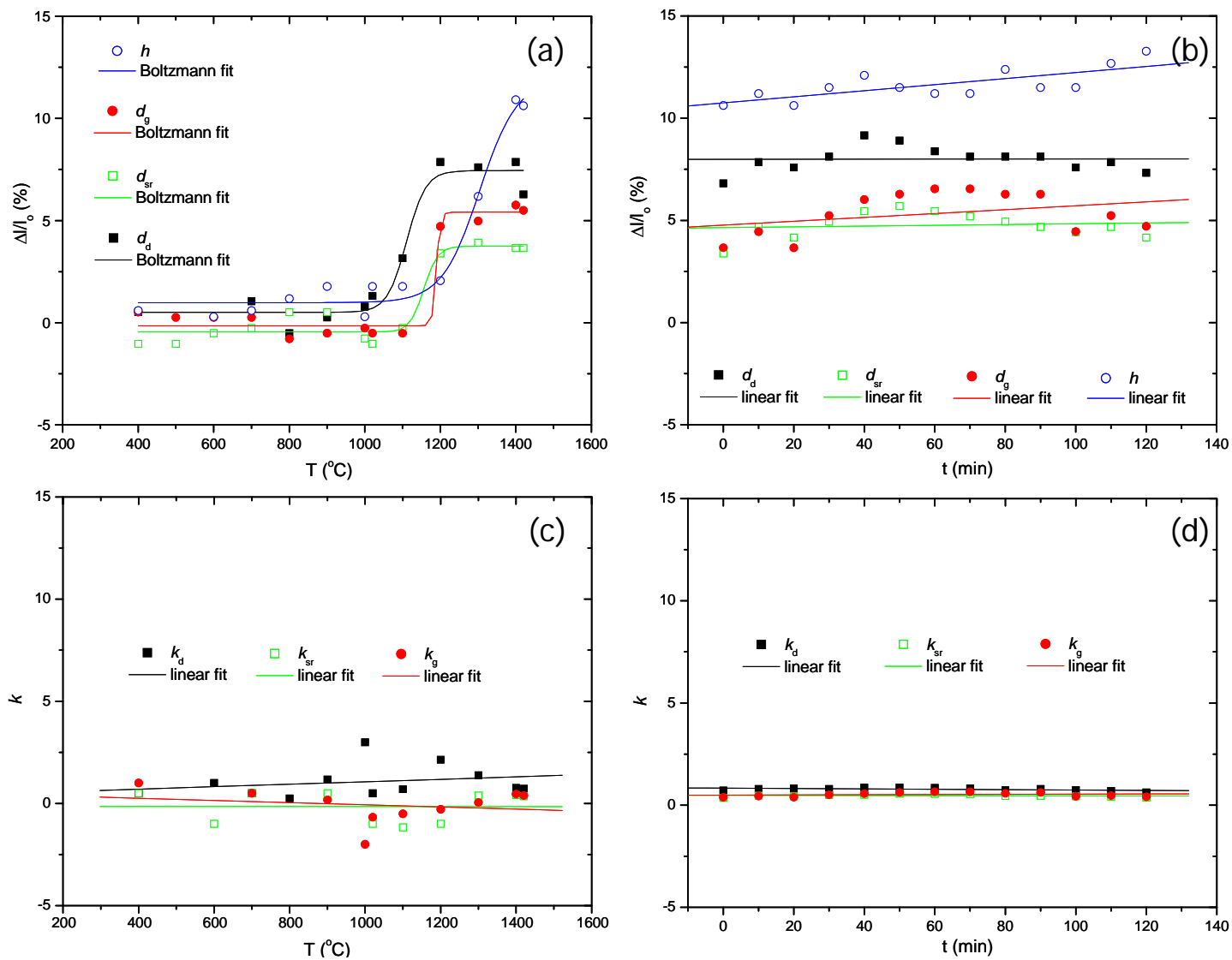


Slika 3.33 Brzine zagrevanja višeslojnih uzoraka,  $T=f(t)$ .

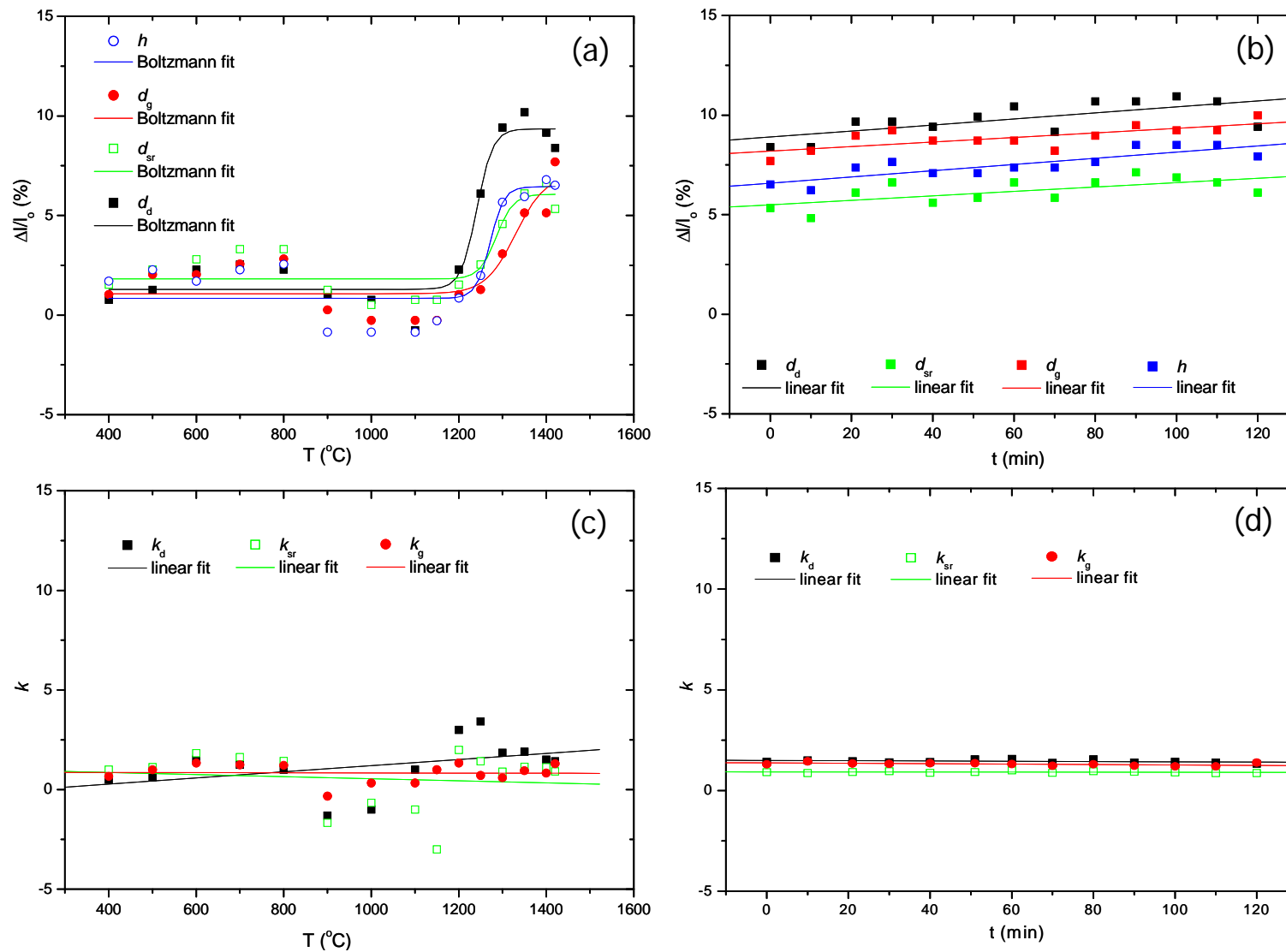
Brzina grejanja kontrolisana je tokom procesa sinterovanja. Prosečna vrednost brzine grejanja za svaki izvedeni eksperiment izračunata je na osnovu podataka sa dijagrama  $T=f(t)$ , **slika 3.33**.

Skupljanje tokom sinterovanja višeslojnih uzoraka, kao i u slučaju jednodimenzionalnih BTS keramika, praćeno je u aksijalnom i radijalnom pravcu. Iz eksperimentalnih podataka za visinu ( $h$ ) i dijаметar ( $d_{\text{dno}}$ ,  $d_{\text{sredina}}$  i  $d_{\text{vrh}}$ ) zabeleženih tokom 4h sinterovanja i upotrebom jednačine (2.4) izračunat je procenat skupljanja po visini i po svakom od tri dijametra. U **delu 2** (str. 61), na **slici 2.7b** prikazani su geometrijski parametri koji su mereni u određenim vremenskim intervalima tokom sinterovanja. Na **slici 2.8** šematski su prikazani višeslojni uzorci čije je skupljanje tokom sinterovanja proučavano u okviru ove teze. Prikazana je početna kombinacija sadržaja kalaja po slojevima i način slaganja na nosač; slojevi sa manjim sadržajem kalaja postavljani su na dno a slojevi sa najvećim sadržajem kalaja na vrh, zbog dodatnog efekta gravitacije tokom difuzije elemenata [233], i formiranja finalnog gradijenta sadržaja Sn i Ti kroz monolitni materijal.

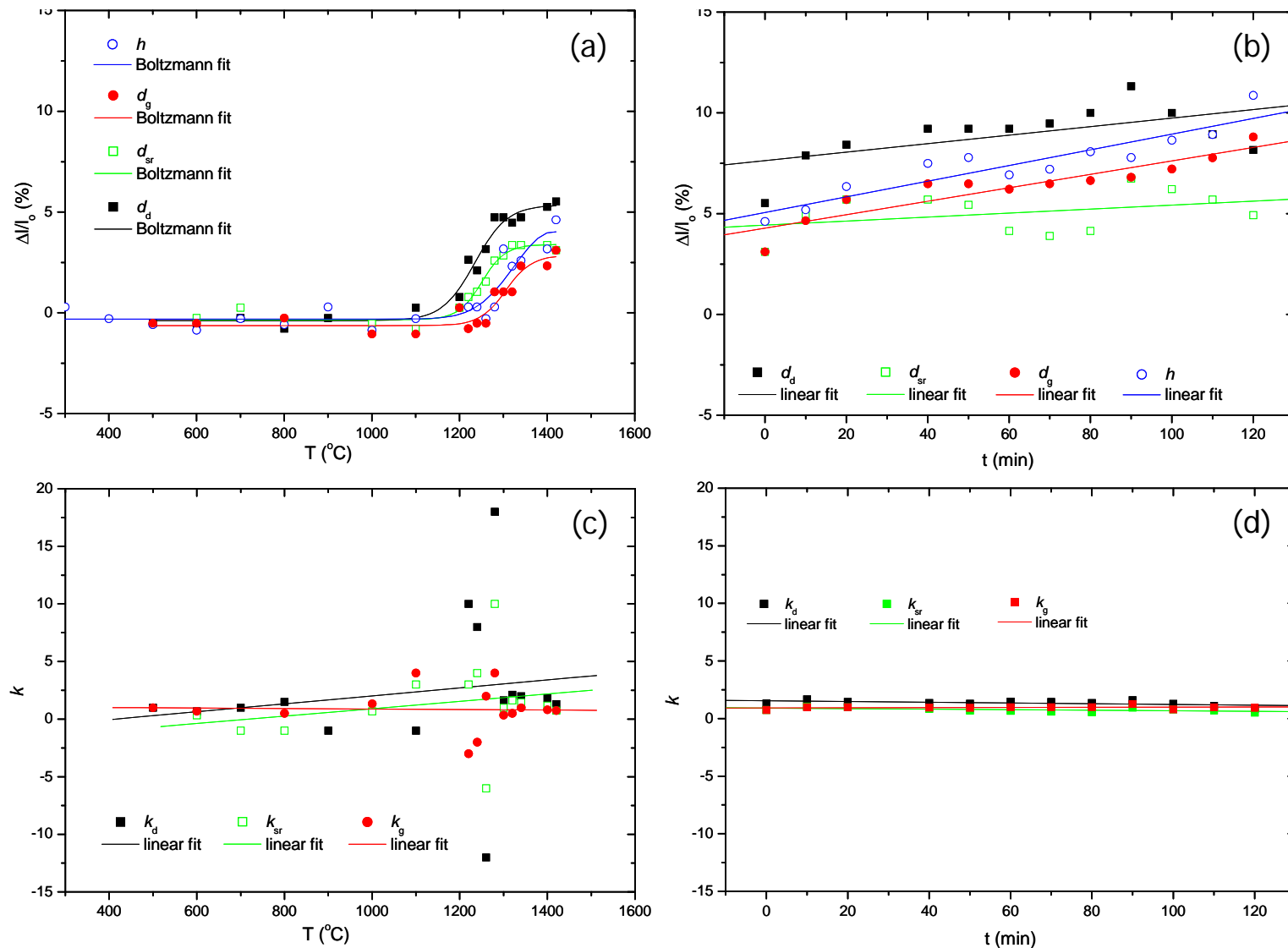
Izračunate vrednosti procenata skupljanja upotrebene su za određivanje anizotropije tokom sinterovanja višeslojnih uzoraka, na osnovu izraza (2.5).



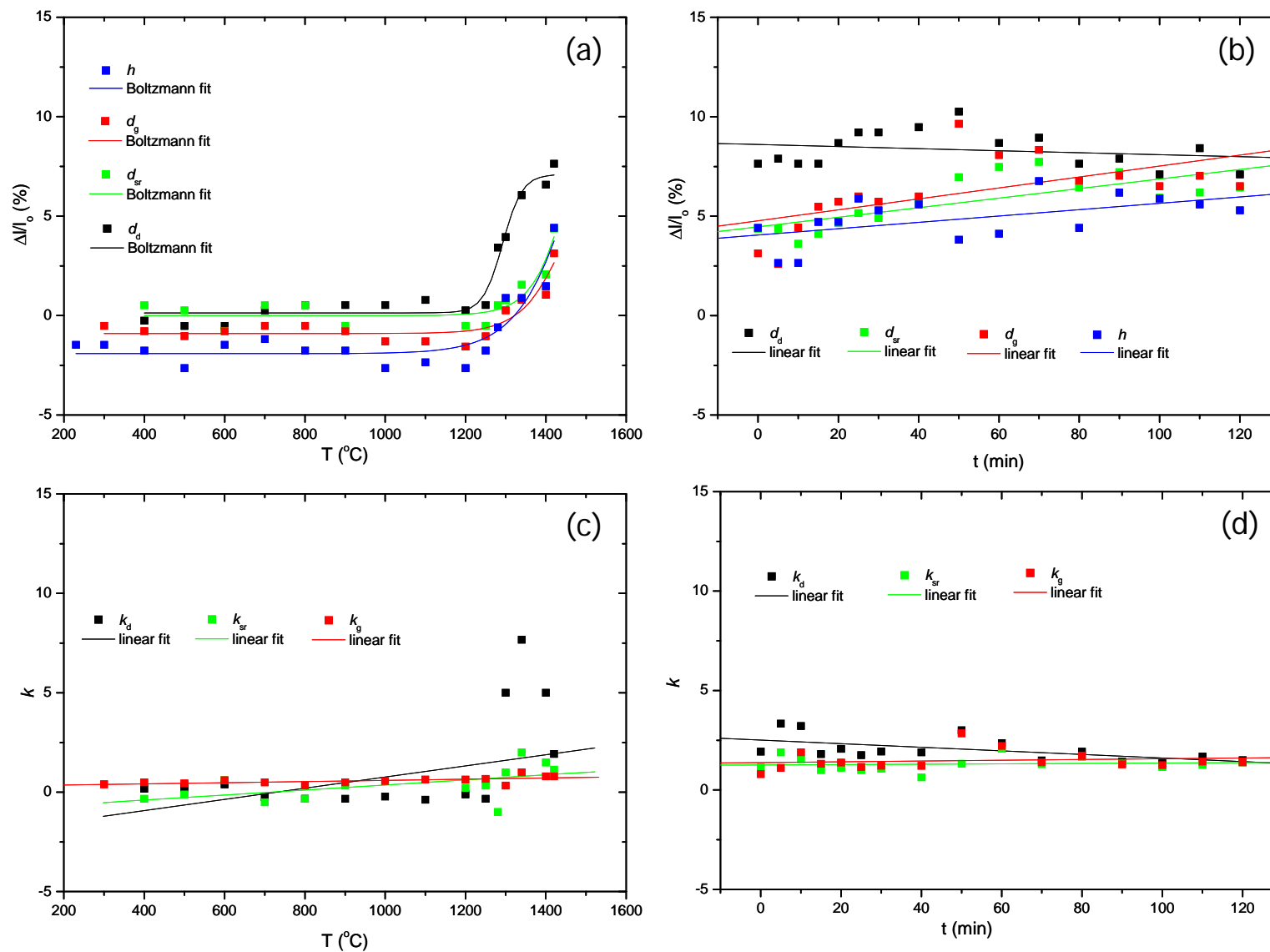
Slika 3.34 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-15 zagrevan brzinom od 2 °/min (zagrevanje je vršeno brzinom od 10 °/min od 25 do 1000 °C i brzinom od 2 °/min od 1000 do 1420 °C):  
 (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.



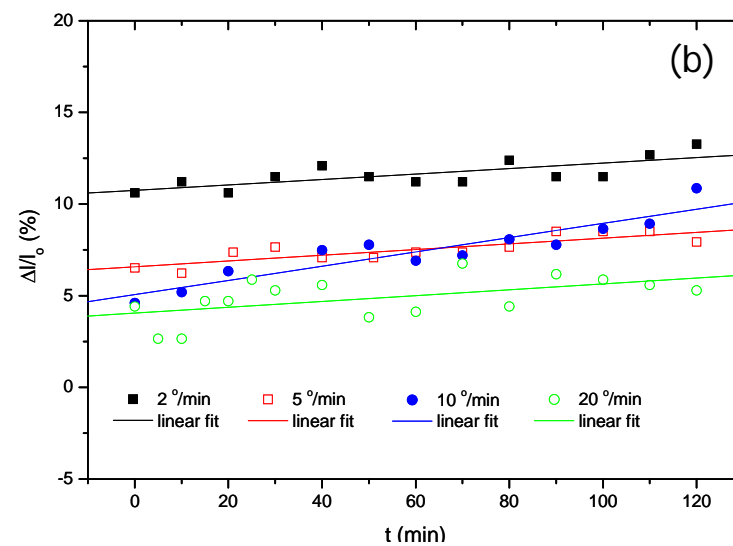
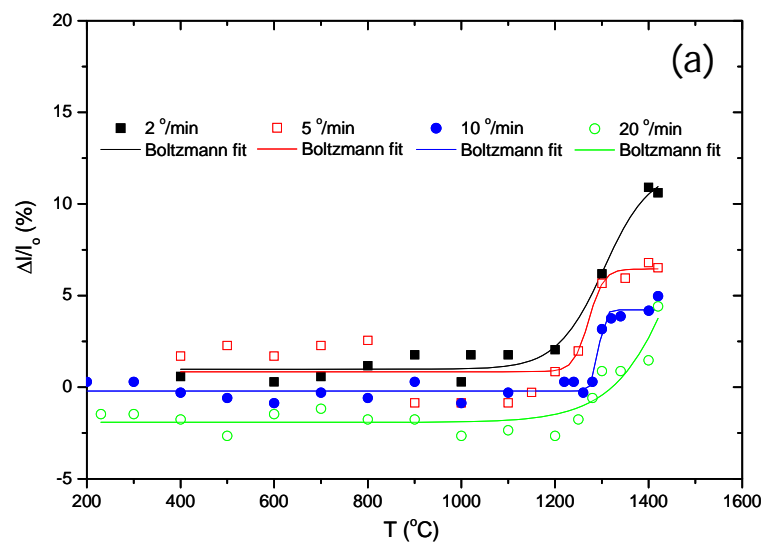
Slika 3.35 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-15 zagrevan brzinom od 5 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizoternskog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izoternskog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizoternsko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izoternsko sinterovanje.



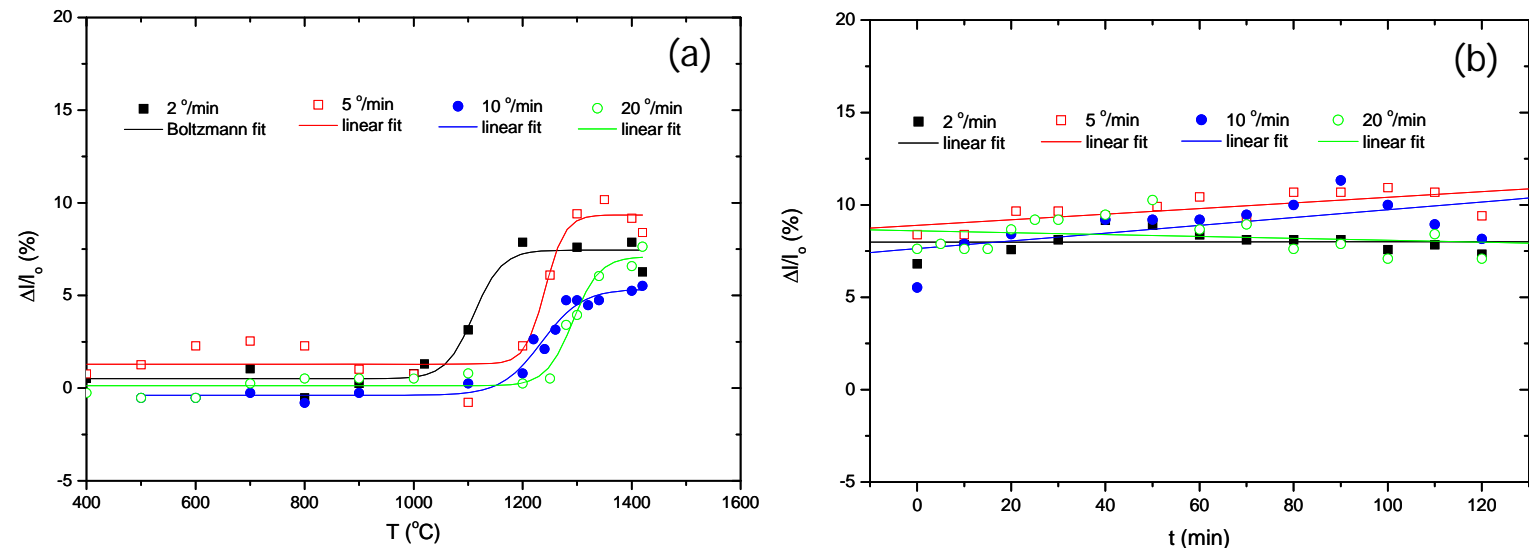
Slika 3.36 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-15 zagrevan brzinom od 10 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.



Slika 3.37 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-15 zagrevan brzinom od 20 °/min:  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.

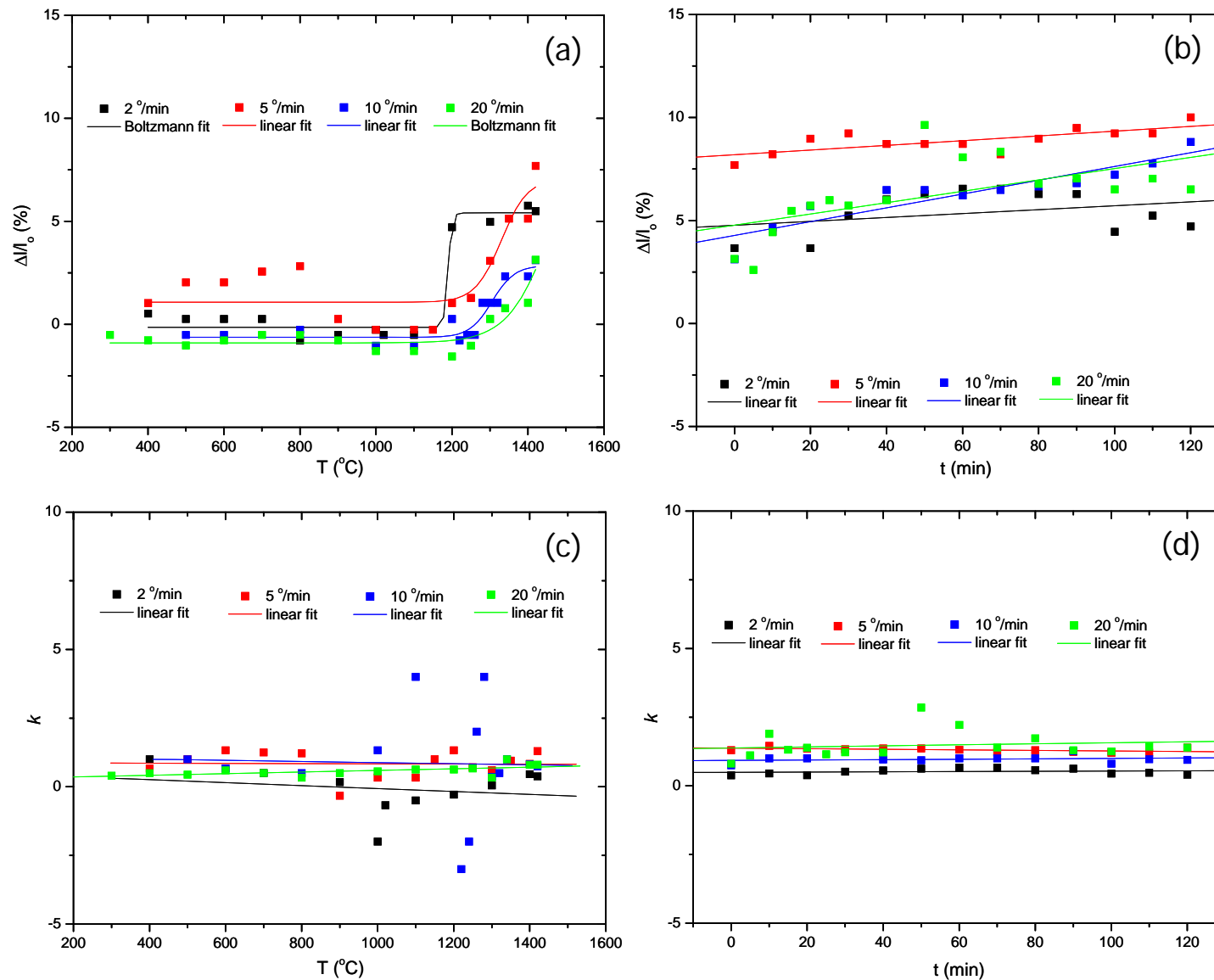


Slika 3.38 Krive skupljanja po visini ( $h$ ) za uzorke 2.5-15 zagrevane različitim brzinama:  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja i (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja.

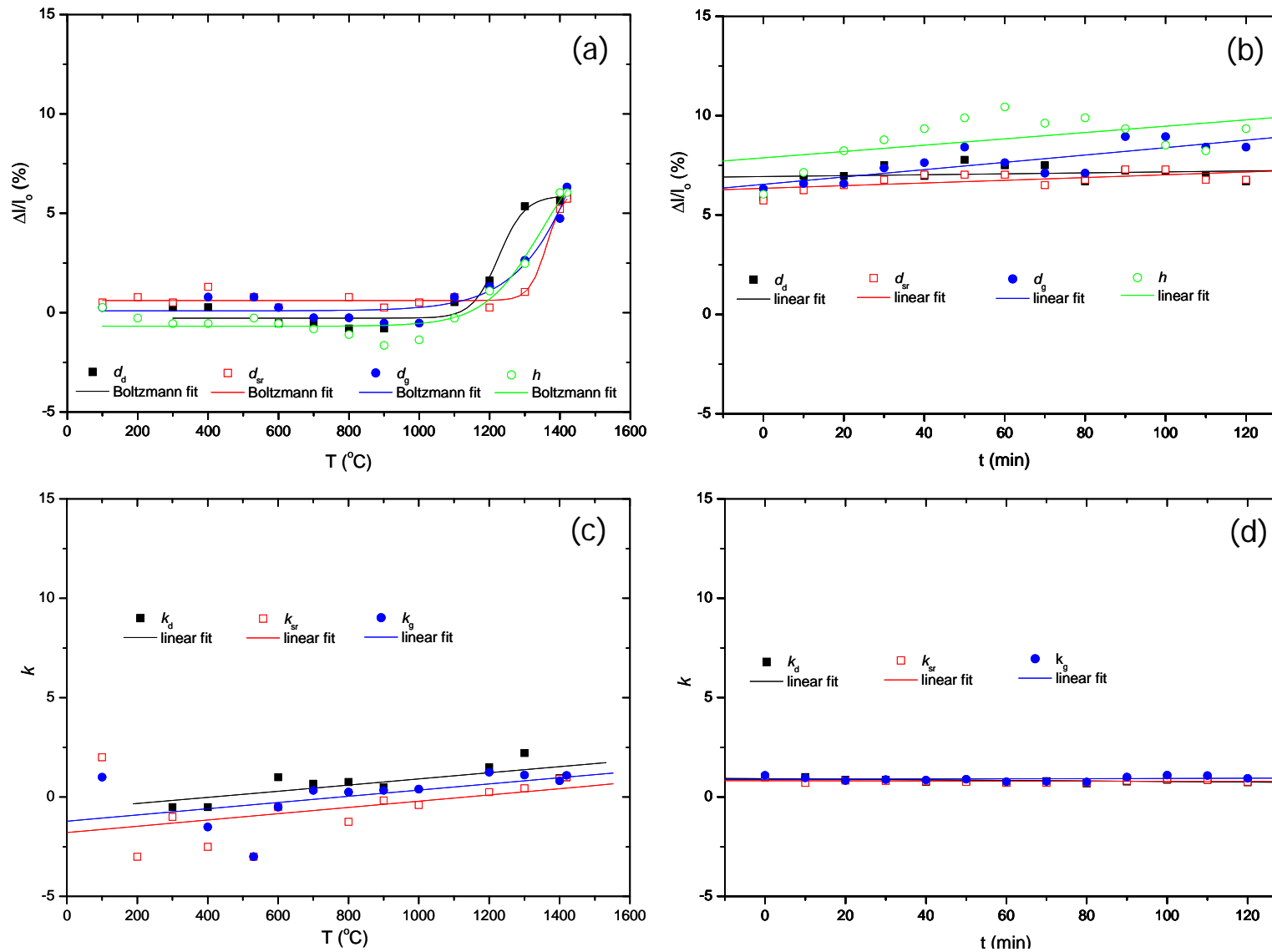


Slika 3.39 Krive skupljanja po donjem dijametru ( $d_0$ ) za uzorke 2.5-15 zagrevane različitim brzinama:  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja i (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,

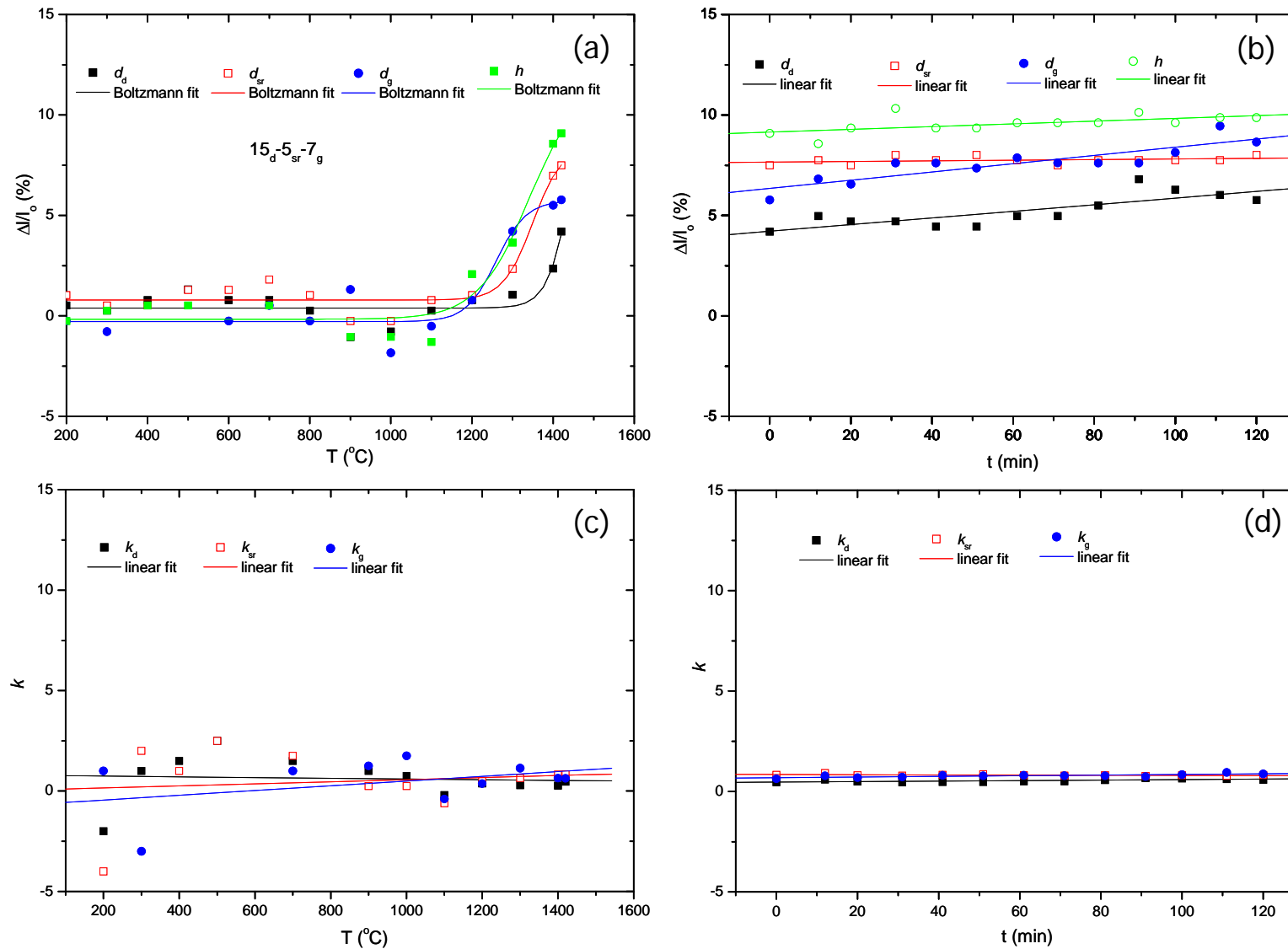




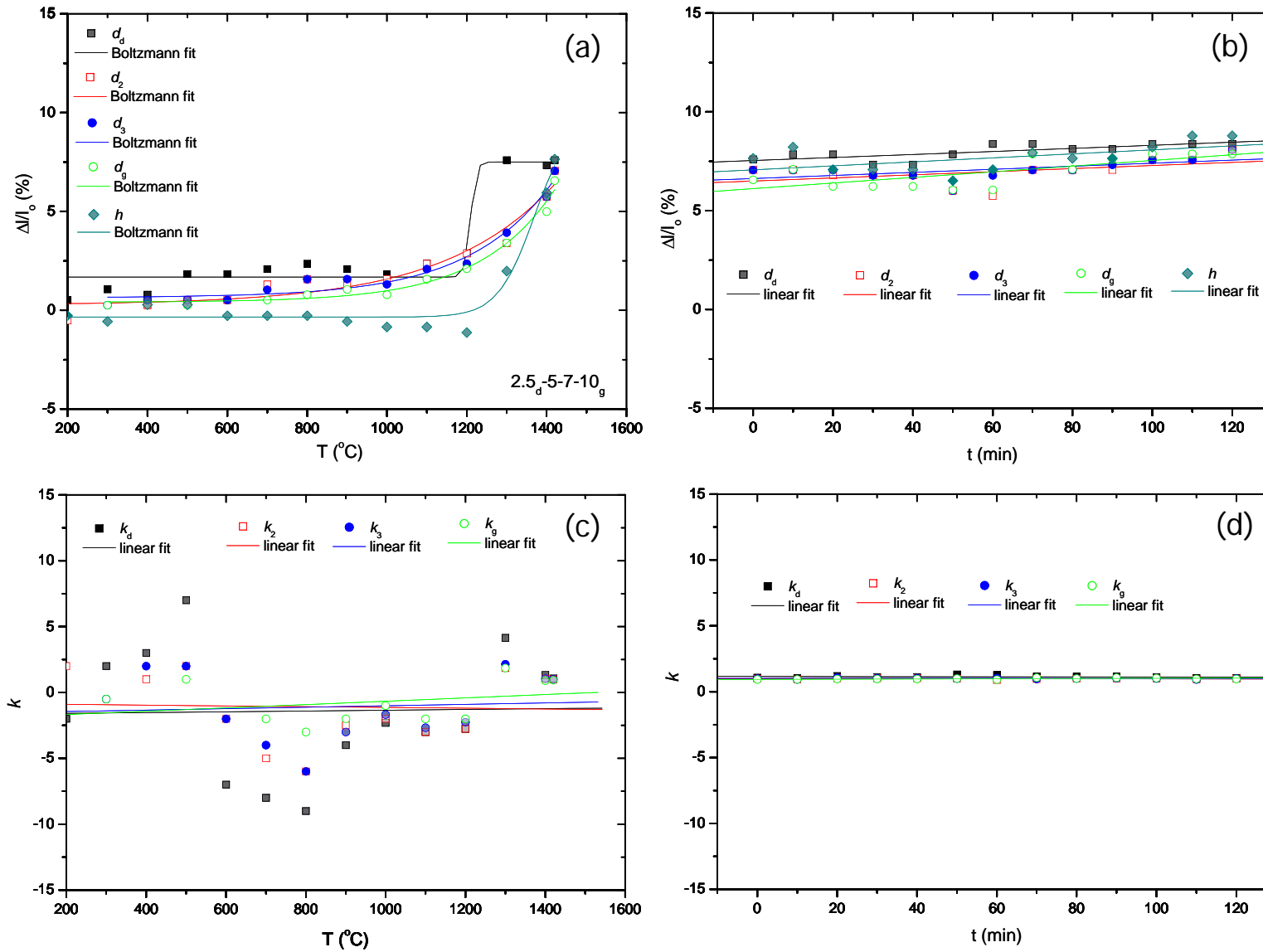
Slika 3.40 Krive skupljanja po  $d_0$  za uzorke 2.5-15 zagrevane različitim brzinama:  
 (a) skupljanje tokom neizotermnog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermnog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermno sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermno sinterovanje.



Slika 3.41 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-5-7 zagrevan brzinom od  $10^\circ/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.



Slika 3.42 Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 15-5-7 zagrevan brzinom od  $10^\circ/\text{min}$ :  
 (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja,  
 (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.



**Slika 3.43** Krive skupljanja i koeficijenti anizotropije za uzorak 2.5-5-7-10 zagrevan brzinom od 10 °/min: (a) skupljanje tokom neizotermkog sinterovanja, (b) skupljanje tokom izotermkog sinterovanja, (c) koeficijent anizotropije za neizotermko sinterovanje i (d) koeficijent anizotropije za izotermko sinterovanje.

Na **slikama 3.34-3.40** prikazano je ponašanje dvoslojnih FGM 2.5-15 tokom sinterovanja pri različitim brzinama zagrevanja. Na **slici 3.34** prikazano je skupljanje uzorka koji je zagrevan brzinom od 2 °/min. Najveće je skupljanje po visini, dostiže 13.4%. Donji sloj koji sadrži 2.5 mol% Sn ima najveći stepen dijametarskog skupljanja, ~13%, dok gornji sloj koji sadrži 15 mol% Sn ima manje skupljanje koje dostiže oko 6.5% dijametarskog skupljanja. Skupljanje po srednjem dijametru je oko 5%. Različita densifikacija slojeva može da se objasni različitom morfologijom prahova BTS2.5 i BTS15. Prahovi različite morfologije se različito kompaktiraju zbog čega u isprescima postoji različit stepen poroznosti po slojevima. Različiti tipovi pora u isprescima, i njihovi različiti oblici imaju različitu slobodnu površinsku energiju pa im je prema tome neophodna i različita pokretačka sila za sinterovanje do guste keramike, zbog toga se razlikuje i kinetika sinterovanja slojeva BTS2.5 i BTS15. Skupljanje sloja BTS2.5 počinje na oko 1050 a BTS15 na oko 1150 °C. Poznato je da se sa povećanjem sadržaja Sn u BTS materijalima povećava i temperatura neophodna za njihovo potpuno sinterovanje (do  $\rho_T$ ). Najmanji procenat skupljanja na sredini komponente može da se objasni lošim spojem između dva sloja, koji je uslovljen načinom pripreme ispresaka (uniaksijalno presovanje). Sve ovo dovodi do pojave anizotropije tokom sinterovanja, čija je posledica distorzija oblika višeslojnih materijala.

Isti trend skupljanja tokom densifikacije uočen je i kod ostalih 2.5-15 FGM, kao i kod višeslojnih FGM sa kombinacijama slojeva 2.5-7-15, 15-5-7 i 2.5-5-7-10 (**slike 3.41-3.43**). Vrednosti izračunate za procenat skupljanja po visini, donjem, srednjem i gornjem dijametru, kao i temperature na kojima započinje skupljanje, prikazane su u **tabelama 3.10** (za FGM 2.5-15) i **3.11** (za FGM 2.5-7-15, 15-5-7 i 2.5-5-7-10). Kod uzorka FGM 2.5-5-7-10 veoma je mala razlika između parametara skupljanja za slojeve BTS5 i BTS7 pa su parametri skupljanja ova dva sloja prikazani kao „skupljanje po  $d_{sr}$ “.

Prema rezultatima za  $\Delta l/l_0$ , prikazanim na **slikama 3.34-3.40**, i na osnovu jednačine (2.5) izračunate su vrednosti za faktor anizotropije za tri različite dijametarske pozicije, na donjem delu ispreska, sredini, kao i na njegovom vrhu (obeleženi na slikama kao  $d_d$ ,  $d_{sr}$  i  $d_g$ , respektivno).

Ako se uporede rezultati za FGM 2.5-15 koji su sinterovani različitim brzinama 2 °/min (**slika 3.34**), 5 °/min (**slika 3.35**), 10 °/min (**slika 3.36**) i 20 °/min (**slika 3.37**), očigledno je da anizotropija tokom sinterovanja nije uslovljena samo sadržajem kalaja u slojevima već i brzinom zagrevanja. Najveće skupljanje postoji kod uzorka koji je zagrevan sa 2 °/min, a najmanja promena gustine je kod uzorka koji je zagrevan brzinom od 20 °/min. Najveća anizotropija postoji kod uzorka koji je zagrevan brzinom od 10 °/min, dok je najmanja anizotropija kod uzorka koji je zagrevan najvećom brzinom od 20 °/min.

Ovi eksperimentalni zaključci se mogu iskoristiti za dizajniranje i proizvodnju FGMA pogodnim izborom brzine grejanja tokom sinterovanja. Efekat interakcije sa supstratom takođe treba uzeti u razmatranje, s obzirom na njegov uticaj na skupljanje po donjem dijametru uzorka. Evidentno je da anizotropija tokom sinterovanja osim što zavisi od koncentracije kalaja u slojevima (kao što je prikazano na primeru FGM 2.5-15 zagrevanom brzinom od 2 °/min) zavisi i od brzine zagrevanja.

Izračunate vrednosti  $k$  u f-ji temperature sinterovanja i u f-ji vremena izotermnog sinterovanja prikazane su takođe na **slikama 3.34-3.40**. Ono što je očigledno jeste da koeficijent anizotropije varira

tokom neizoternskog sinterovanja dok se pri izoternskom sinterovanju ujednačuje i teži 1, što može da se objasni činjenicom da sa napredovanjem sinterovanja pore postaju sve više sferične i imaju sve manje uticaja na orijentaciju međupovršine sfera/čestica, zbog toga  $k$  teži 1.

Ovi rezultati ukazuju na veoma složeno ponašanje uzoraka 2.5-15, koje može da dovede do distorzije tokom sinterovanja. Moguće objašnjenje za pojavu anizotropije skupljanja tokom sinterovanja jeste postojanje orijentisanih međupovršina pora/čestica usled uniaksijalnog presovanja kompakata [240,241,243]. Efekat oblika pora na anizotropiju skupljanja takođe su predvideli i Olevsky i Skorohod u teorijskim radovima [235] u kojima su pore modelirali kao sferoide sa različitim aksijalnim odnosima. Preferentna orijentacija međupovršine pora/čestica ili oblik pora mogu biti posledica tehnike uniaksijalnog presovanja, koja se najčešće koristi za kompaktiranje prahova, dok ih nema u kompaktima pripremljenim izostatskim presovanjem. Generalno, anizotropija skupljanja tokom sinterovanja može da se pripiše velikom broju parametara, kako karakteristikama prahova koji se koriste, metodama procesiranja (uniaksijalno ili izostatsko presovanje), tako i složenim interakcijama tokom densifikacije.

Kako gradijent koncentracije kalaja utiče na parametre sinterovanja, temperaturu na kojoj počinje skupljanje, kao i na maksimalni procenat skupljanja pri izoternskom i neizoternskom delu sinterovanja, možemo da utvrdimo ako uporedimo ove vrednosti za BTS uzorke i za pojedinačne slojeve sa odgovarajućim sadržajem kalaja u BTS FGM.

Ako se uporede vrednosti za skupljanje tokom sinterovanja uzoraka BTS2.5 i BTS 15, prikazanih u **tabeli 3.4** i podataka za FGM 2.5( $d_a$ )-15( $d_g$ ) (**tabela 3.10**), zagrevanih brzinom od 10 °/min tokom neizoternskog dela sinterovanja, uočava se da skupljanje BTS počinje na nižim temperaturama i da je procenat skupljanja veći nego što je to u slučaju odgovarajućih slojeva u FGM. Prema tome, proces sinterovanja FGM je pomeren ka višim temperaturama a procenat skupljanja po slojevima je manji nego za BTS komponente. Osnovni razlog za ovakvo ponašanje je velika razlika u sinterabilnosti slojeva sa 2.5 i 15 % Sn, kao i loš kontakt između slojeva, uslovljen metodom pripreme – uniaksijalnim presovanjem.

U slučaju parametara sinterovanja za FGM 2.5-7-15 (**tabela 3.11**) i odgovarajuće polazne BTS komponente, uočeno je sledeće: (1) parametri sinterovanja za sloj sa 2.5% Sn se menjaju u smislu da je  $T$  na kojoj počinje skupljanje u oba slučaja 1100 °C, dok se maksimalni procenat skupljanja smanjuje sa 12.5 za BTS na 7.8% za sloj BTS2.5 u FGM; (2) parametri sinterovanja ostalih slojeva, sa većim procentom kalaja, se poboljšavaju. BTS5 i BTS7 počinju da se skupljaju na 1300 °C, dok skupljanje ovih slojeva u FGM počinje na oko 1100 °C. Procenat skupljanja u BTS5 je nešto veći nego u odgovarajućem FGM sloju, dok je % skupljanja BTS7 u FGM veći nego u polaznoj BTS7 komponenti. Pretpostavlja se da su ove promene posledica difuzije katjona  $\text{Sn}^{4+}$  kroz uzorak. U slojevima u kojima usled difuzije dolazi do smanjenja sadržaja kalaja dolazi i do povećanja ukupnog procenta skupljanja tokom procesa sinterovanja, i obrnuto, u sloju BTS2.5 u kome tokom procesa sinterovanja najverovatnije dolazi do povećanja sadržaja kalaja - dolazi i do smanjenja maksimalnog procenta skupljanja.

U slučaju parametara skupljanja za FGM 7-5-15 uočeno je: (1) za BTS7 komponentu i BTS7 sloj u FGM nema promene u temperaturi na kojoj počinje skupljanje (1300 °C) i maksimalnom procentu skupljanja (~ 7%), (2) BTS5 u FGM počinje da se skuplja na 1200 a BTS5 na 1300 °C tj. FGM sloj počinje da se skuplja na nižoj T, međutim, ukupni procenat skupljanja je veći u BTS5 komponenti (12.5%) nego u BTS5 FGM sloju (8%).

Za FGM 2.5-5-7-10 uočeno je sledeće: (1) skupljanje sloja BTS2.5 u FGM počinje na T za 80 °C većoj nego za BTS2.5 komponentu, a maksimalni procenat skupljanja opada sa 12.5 za čistu komponentu na 8.4% za BTS2.5 sloj u FGM; (2) skupljanje po srednjem sloju BTS(5-7) počinje na 1000 °C a za odgovarajuće komponente BTS5 i BTS7 na 1300 °C, ukupan procenat skupljanja je 7.5 - što je manje od skupljanja za komponentu BTS5 a veće od skupljanja za komponentu BTS7; (3) za BTS10 sloj u FGM uočeno je da skupljanje počinje na temperaturi za 250 °C nižoj nego u slučaju polazne BTS10 komponente a da se maksimalno skupljanje sa 6% za BTS10 komponentu povećava na 7.9 za sloj BTS10 u FGM.

Sve ovo ukazuje na veoma složeno ponašanje BTS slojeva tokom sinterovanja koje je uslovljeno difuzijom  $\text{Sn}^{4+}$  kroz FGM. Difuzija katjona zavisi od broja slojeva, njihove debljine, kao i od početne koncentracije kalaja unutar svakog od slojeva.

U ispitivanim slučajevima BTS FGM, iako je postojao gradijent sastava po visini uzoraka, pri čemu se svaki od slojeva skupljao različitom brzinom, nije došlo do pucanja ili raslojavanja kompakata tokom procesa sinterovanja. Mali stepen distorzije uočen je kod onih višeslojnih uzoraka kod kojih je promena u sadržaju kalaja stepenasta (a ne kontinualna).

Tabela 3.10 Parametri skupljanja tokom sinterovanja na 1420 °C za dvoslojne 2.5-15 FGM, koji su tokom neizotermnog dela sinterovanja zagrevani različitom brzinom.

Brzina grejanja (°/min)	skupljanje po $h$			skupljanje po $d_d$			skupljanje po $d_{sr}$			skupljanje po $d_g$		
	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)
2	1200	11.0	13.4	1050	7.9	8.6	1100	3.7	5.8	1160	5.7	6.6
5	1250	6.6	8.1	1190	9.5	11.0	1200	6.2	7.3	1200	7.7	10.0
10	1270	5.0	10.9	1140	5.6	11.3	1200	3.4	6.3	1220	3.2	9.0
20	1270	4.2	5.7	1200	7.5	8.4	1280	2.1	6.3	1300	3.2	7.3

$d_d$  - BTS2.5

$d_g$  - BTS15

$d_{sr}$  - kontakt između slojeva BTS2.5 i BTS15

Tabela 3.11 Parametri skupljanja tokom sinterovanja na 1420 °C za višeslojne 2.5-5-7, 15-5-7 i 2.5-5-7-10 FGM.

uzorak*	skupljanje po $h$			skupljanje po $d_d$			skupljanje po $d_{sr}$			skupljanje po $d_g$		
	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)	T (°C)	$(dl/l_o)_{ni^*}$ (%)	$(dl/l_o)_{i^{**}}$ (%)
2.5 <sub>d</sub> -5 <sub>sr</sub> -7 <sub>g</sub>	1100	6.2	10.4	1100	5.8	7.8	1250	5.8	7.2	1080	6.4	9.4
7 <sub>d</sub> -5 <sub>sr</sub> -15 <sub>g</sub>	1150	9.0	10.0	1300	4.3	6.9	1200	7.5	8.0	1120	5.8	8.0
2.5 <sub>d</sub> -(5-7) <sub>sr</sub> -10 <sub>g</sub>	1230	7.6	8.8	1180	7.6	8.4	1000	7.0	7.5	1000	6.6	7.9

\* Pored svakog od slojeva označen je položaj na kome se taj sloj nalazio tokom sinterovanja.



### 3.2.2 Mikrostruktura i hemijski sastav BTS višeslojnih keramika (SEM i EDS)

Urađena je SEM i EDS analiza višeslojnih BTS uzorka koji su izotermiski sinterovani na 1420 °C u toku 2 h. SEM i EDS analiza urađene su po poprečnom preseku, a pre analize uzorci su termički nagrizeni na 1320 °C u toku 30 min. Analizirani su sledeći uzorci:

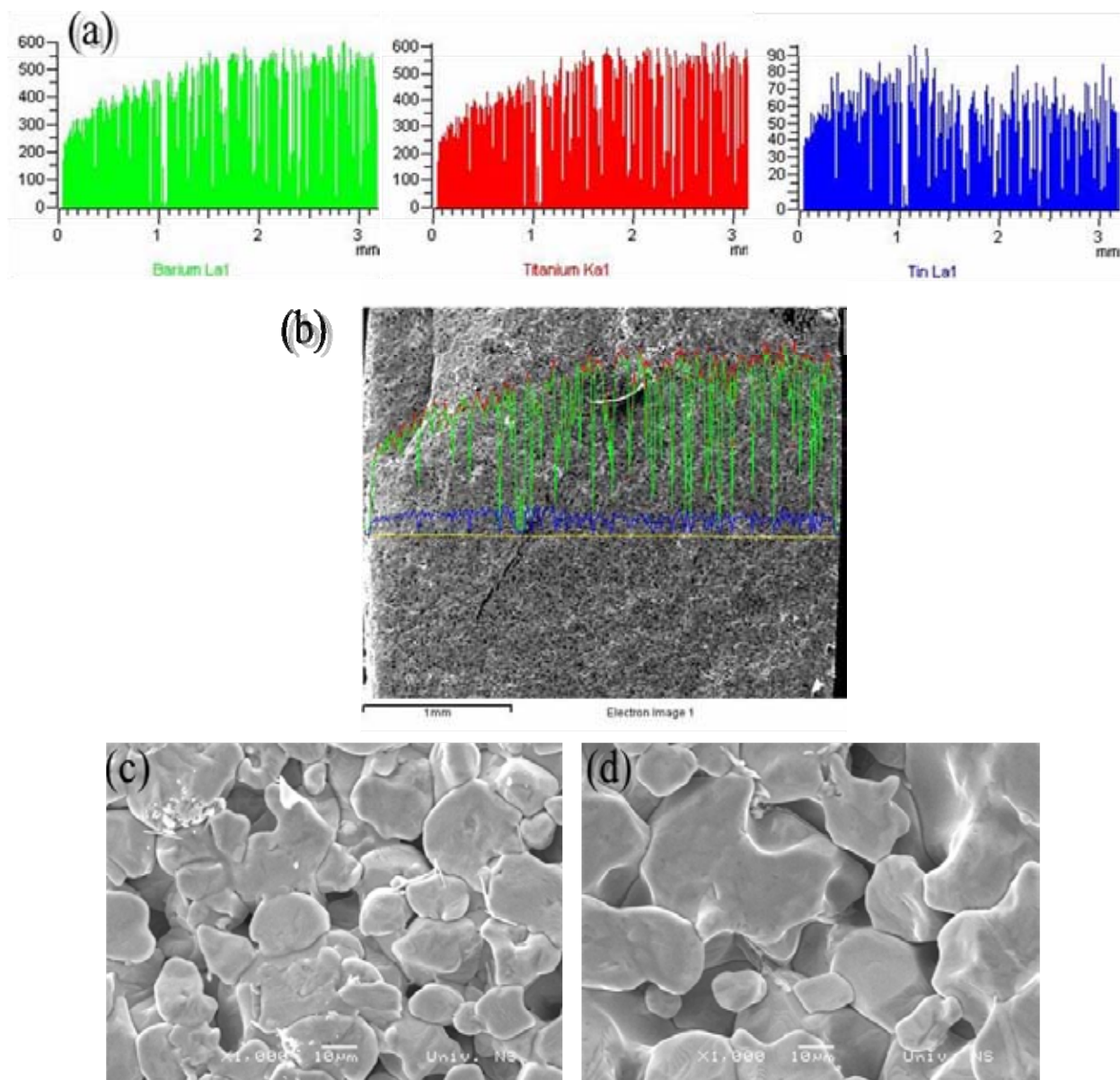
- |     |   |          |
|-----|---|----------|
| (1) | 2.5-15, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja  | 2 °/min  |
| (2) | 2.5-15, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja  | 5 °/min  |
| (3) | 2.5-15, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja  | 10 °/min |
| (4) | 2.5-15, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja  | 20 °/min |
| (5) | 15-5-7, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja  | 10 °/min |
| (6) | 2.5-5-7, brzina zagrevanja tokom neizoternskog sinterovanja | 10 °/min |

U slučaju uzoraka sa istom kombinacijom sastava, 2.5-15, ideja je bila da se utvrdi uticaj brzine zagrevanja tokom sinterovanja na difuziju jona kalaja i titana kroz uzorak (kroz poprečni presek tj. visinu uzoraka), kao i uticaj brzine zagrevanja na mikrostrukturu slojeva. Kod troslojnih FGM sa različitom kombinacijom BTS sastava ideja je bila da se utvrdi uticaj sadržaja gradiranog katjona na difuziju i mikrostrukturu.

Na **slikama 3.44-3.49** prikazana je mikrostruktura različitih FGM po preseku, kao i promena sadržaja jona barijuma, titana i kalaja kroz poprečni presek. Prosečna veličina zrna u uzorcima, u zavisnosti od sadržaja kalaja i brzine zagrevanja, određena je sa SEM fotografija uz upotrebu kompjuterskog programa SEMAfore i prikazana je u **tabeli 3.12**. Rezultati dobijeni EDS analizom imaju neravnomeran signal (nalik na šum), koji je posledica hrapavosti poprečnog preseka. Uzorci su presecani normalno u odnosu na površinu kontakata između slojeva ali nisu polirani (da se pore koje postoje usled postupka pripreme FGM ne bi popunile česticama koje su produkt poliranja), zbog čega je različit odziv EDS signala sa različite dubine.

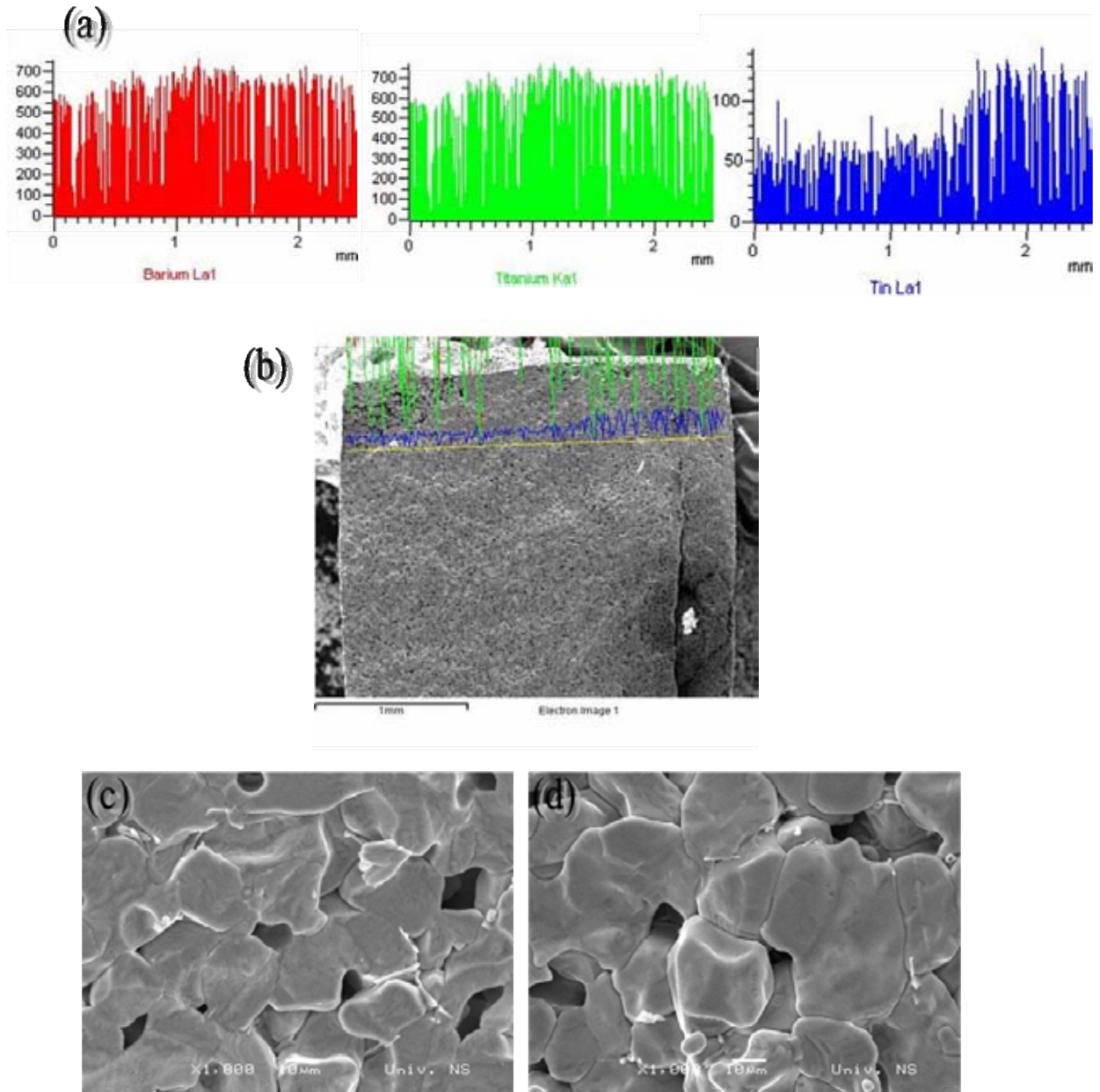
Na **slici 3.44** prikazan je poprečni presek dvoslojnog FGM 2.5-15 (brzina zagrevanja tokom sinterovanja 2 °/min). Prikazana je promena sadržaja Sn, Ti i Ba kroz presek, kao i mikrostruktura preseka.

Ovaj uzorak je od 20 do 1000 °C zagrevan brzinom od 10 °/min, a od 1000 do 1420 °C zagrevan je brzinom od 2 °/min. Uzorak je izotermiski sinterovan na 1420 °C 2h. EDS analizom je utvrđeno da postoji gradijent sadržaja Ti i Sn kroz uzorak. Sadržaj kalaja je nešto veći na levoj strani uzorka nego na desnoj. Postojanje ovako malog gradijenta u uzorku koji je zagrevan malom brzinom znači da je proces dovoljno spor i da dolazi do difuzije katjona kroz uzorak u takvoj meri da se može reći da je promena sastava skoro kontinualna a ne stupnjevita.



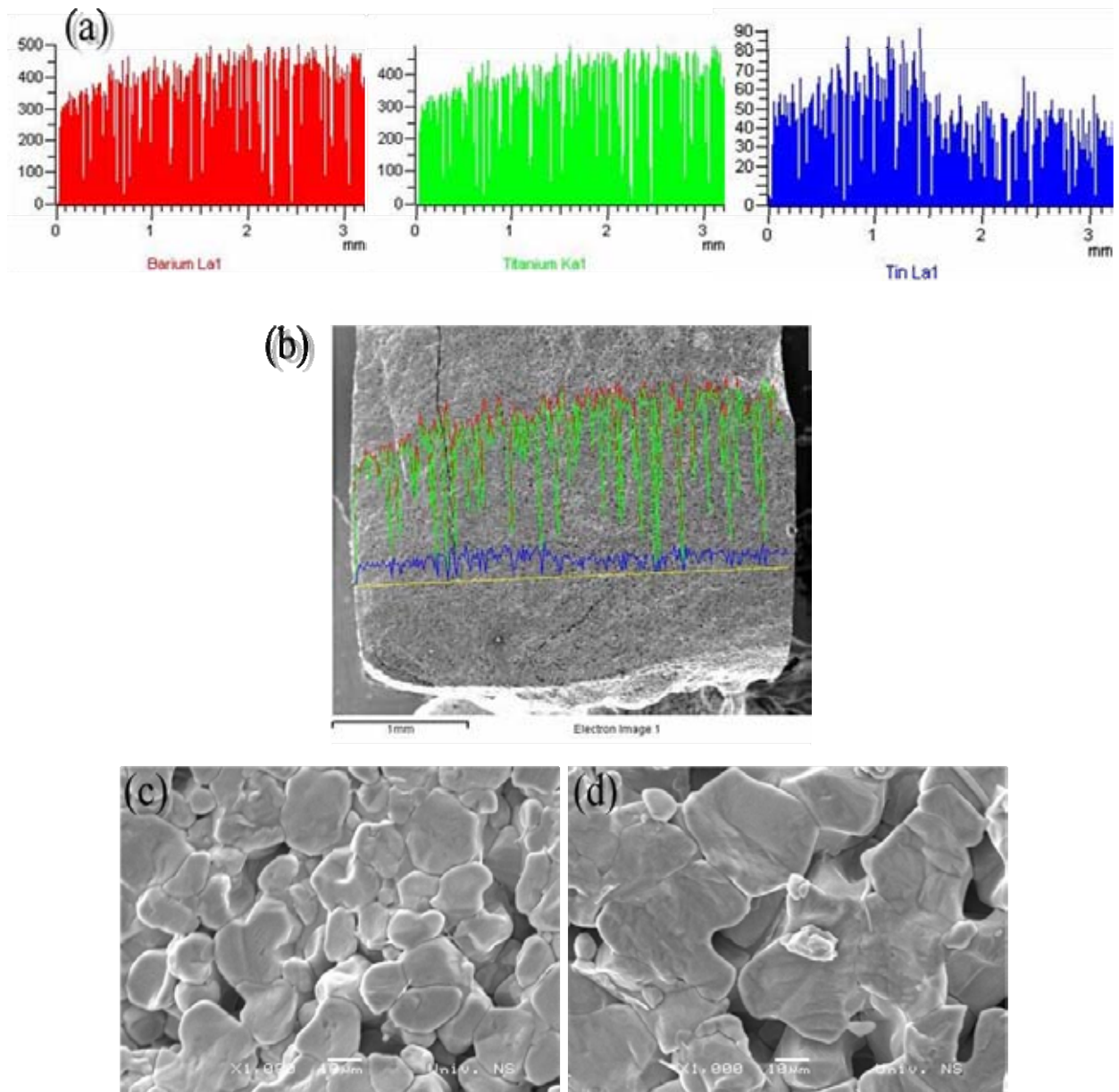
Slika 3.44 Poprečni presek dvoslojnog FGM 2.5-15, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 2 °/min.  
 (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 15 i (d) sloj 2.5.

Sa SEM fotografija određena je srednja veličina zrna; u sloju sa 2.5 mol% Sn  $G_{50}$  je 18.4 μm a u sloju sa 15 mol% Sn  $G_{50}$  je 12.9 μm.



Slika 3.45 Poprečni presek dvoslojnog FGM 2.5-15, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 5 °/min. (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 2.5 i (d) sloj 15.

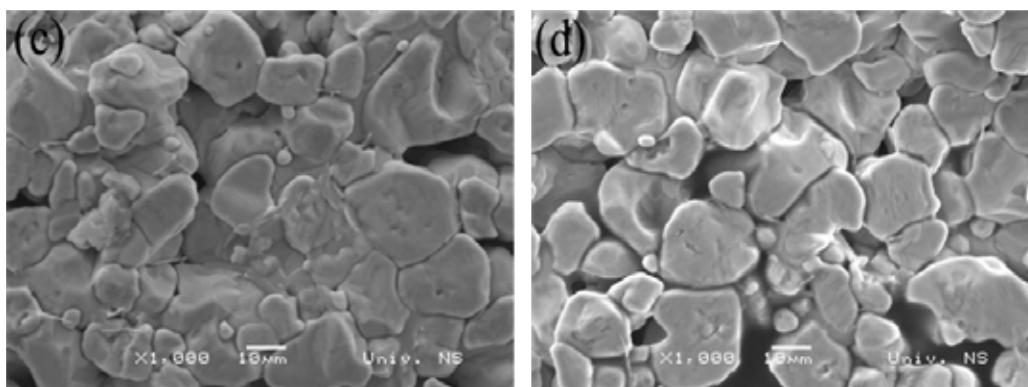
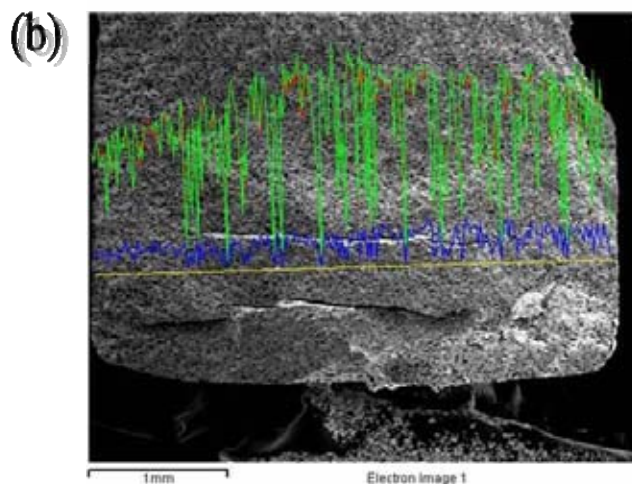
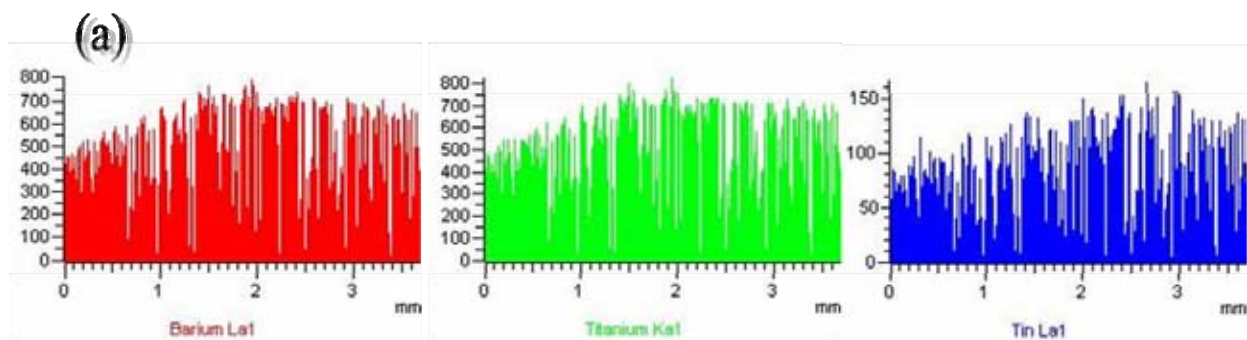
EDS analizom je utvrđeno da postoji gradijent sadržaja Sn i Ti kroz uzorak. Ovaj gradijent je veći nego u slučaju uzorka koji je zagrevan manjom brzinom. SEM analizom je uočena razlika u srednjoj veličini zrna između sloja sa 2.5 ( $G_{50}$  18.0 μm) i sloja sa 15 mol% Sn ( $G_{50}$  15.9 μm).



Slika 3.46 Poprečni presek dvoslojnog FGM 2.5-15, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 10 °/min. (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 15 i (d) sloj 2.5.

EDS analizom je utvrđeno da postoji gradijent sadržaja Sn i Ti kroz uzorak. Ovaj gradijent je veći nego kod uzorka (1) i manji nego u slučaju uzorka (2). SEM analizom je uočena razlika u srednjoj veličini zrna između sloja sa 2.5 ( $G_{50}$  18.3  $\mu\text{m}$ ) i sloja sa 15 mol% Sn ( $G_{50}$  11.1  $\mu\text{m}$ ).

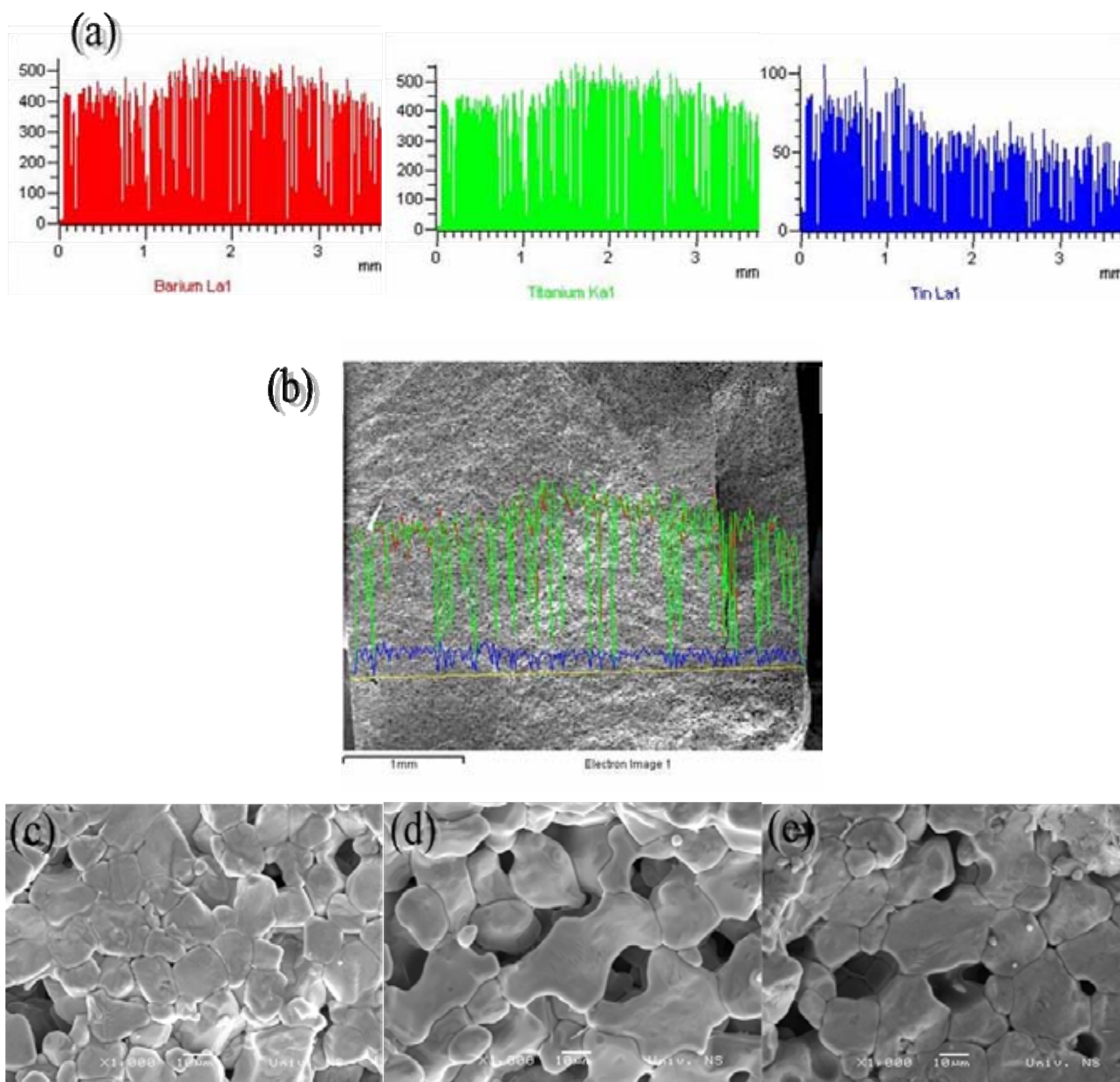




Slika 3.47 Poprečni presek dvoslojnog FGM 2.5-15, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 20 °/min.  
 (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 2.5 i (d) sloj 15.

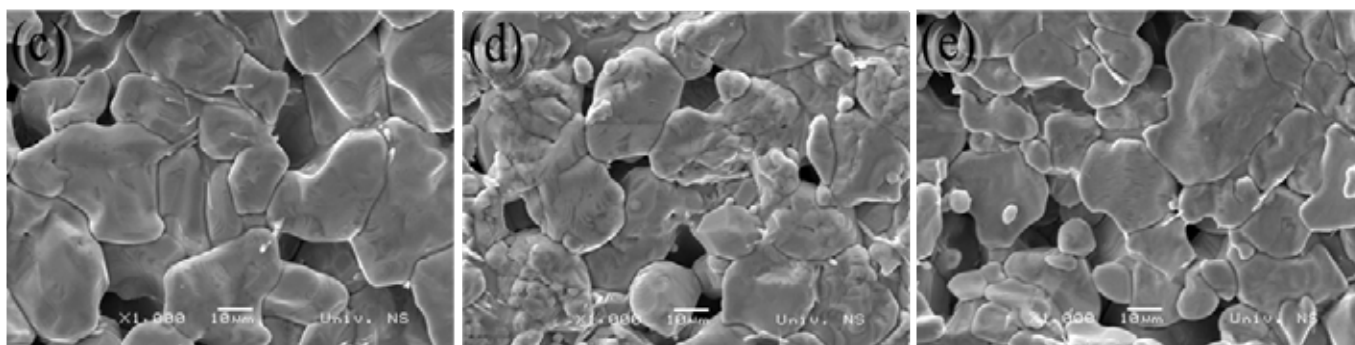
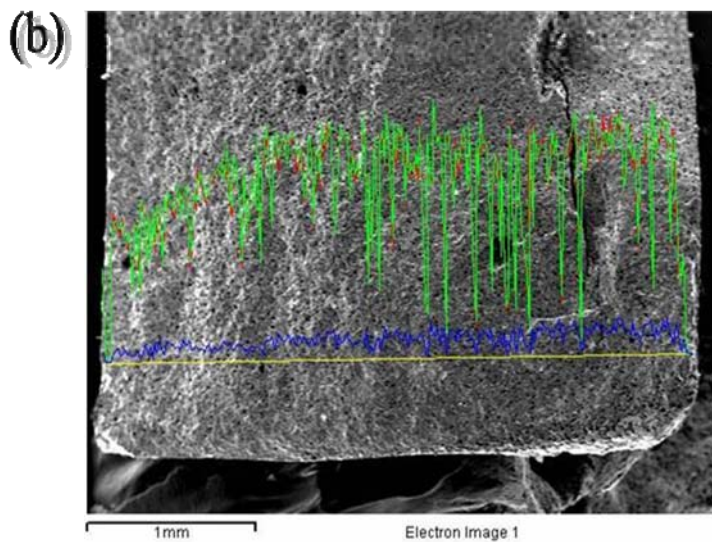
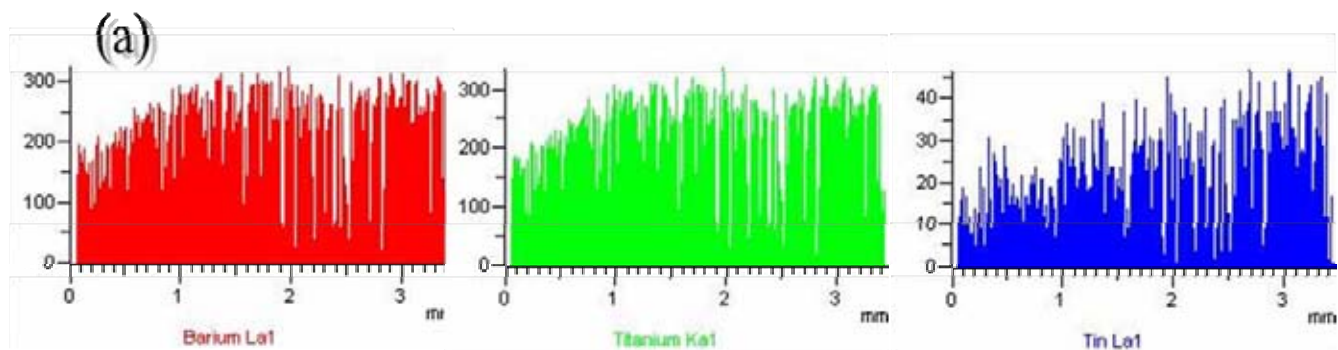
Usled velike brzine zagrevanja i difuzije jona Sn i Ti kroz uzorak njihova promena je skoro kontinualna. Postoji veliki stepen densifikacije kroz uzorak, gustina je nešto veća u delu uzorka sa manjim sadržajem kalaja. U ovom uzorku uočena je veoma mala razlika u veličini zrna u delu BTS2.5 i delu BTS15 (11.7 i 10.3  $\mu\text{m}$ , respektivno). Može se reći da ovaj uzorak 2.5-15, koji je zagrevan najvećom brzinom ima najhomogenija zrna kroz čitav presek, i da su u ovom slučaju zrna najmanja. Kao što je ranije prikazano, u delu 3.2.1, kod ovog FGM postoji i najmanja anizotropija tokom procesa sinterovanja. Najverovatnije

zbog velike brzine zagrevanja sloj BTS2.5 ne postiže maksimalnu gustinu i ne započinje prekomerni rast zrna.



Slika 3.48 Poprečni presek troslojnog FGM 15-5-7, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 10 °/min. (a) promena sadržaja Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 15, (d) 5 i (e) sloj 7.

EDS analizom je utvrđeno da postoji gradijent sadržaja Sn i Ti kroz uzorak. Ovaj gradijent hemijskog sastava utiče na mikrostrukturu slojeva. SEM analizom je uočena razlika u morfologiji zrna između slojeva. U sloju sa najvećim sadržajem kalaja (pre sinterovanja 15 mol%) formirana su najmanja zrna ( $G_{50} = 9.7 \mu\text{m}$ ), u središnjem sloju, sa oko 5 mol% Sn srednja veličina zrna je  $G_{50} = 18.9 \mu\text{m}$ , dok sloj sa oko 7 mol% Sn ima zrna prosečne veličine  $G_{50} = 14 \mu\text{m}$ .



Slika 3.49 Poprečni presek troslojnog FGM 2.5-5-7, sinterovanog na 1420 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja tokom sinterovanja 10 °/min. (a) promena sadržaja Ba, Ti i Sn kroz presek, (b) mikrostruktura preseka, (c) sloj 2.5, (d) 5 i (e) sloj 7.

Potvrđeno je da postoji gradijent sadržaja Sn i Ti kroz uzorak. SEM analizom je uočena razlika u morfologiji zrna između slojeva. Prosečna veličina zrna raste sa smanjenjem sadržaja kalaja. U sloju sa oko 2.5 mol% Sn  $G_{50}$  je 19.4  $\mu\text{m}$ , u srednjem sloju, sa oko 5 mol% Sn 15.3  $\mu\text{m}$  i u sloju sa najvećim sadržajem kalaja, oko 7 mol%, srednja veličina zrna je 12.4  $\mu\text{m}$ .



Tabela 3.12 Prosečna veličina zrna u slojevima FGM u zavisnosti od brzine grejanja i kombinacije sastava.

uzorak	Brzina grejanja °/min	$G_{50}$ (2.5 mol%)	$G_{50}$ (15 mol%)	
2.5-15	2 (do 1000 °C 10°/min)	18.4	12.9	
	5	18.0	15.9	
	10	18.3	11.1	
	20	11.7	10.3	
15-5-7	10	$G_{50}$ (5 mol%)	$G_{50}$ (7 mol%)	$G_{50}$ (15 mol%)
		18.9	14.0	9.7
2.5-5-7	10	$G_{50}$ (2.5 mol%)	$G_{50}$ (5 mol%)	$G_{50}$ (7 mol%)
		19.4	15.3	12.4

Uočeno je da sadržaj kalaja u uzorku utiče na morfologiju zrna. Može se zaključiti da su zrna manja u onom delu uzorka u kome je sadržaj kalaja veći. To se može objasniti činjenicom da sa povećanjem sadržaja kalaja raste i temperatura neophodna za densifikaciju BTS uzoraka. Odnosno, temperatura od 1420 °C na kojoj je vršeno sinterovanje navedenih uzoraka dovodi do većeg rasta zrna u onim slojevima u kojima je sadržaj kalaja manji (i čija densifikacija započinje na nižim temperaturama).

### 3.2.3 Dielektrične karakteristike

Treba naglasiti da BTS monomorfne, jednoslojne keramike imaju veliku dielektričnu konstantu ali u malom temperaturskom opsegu. Interval Curie-vih temperatura, tj. interval u kome materijal ima fazni prelaz a samim tim i maksimum dielektrične permitivnosti, može da se proširi ako se proizvede višeslojna BTS keramička komponenta u kojoj se hemijski sastav (u ovom slučaju odnos sadržaja Sn/Ti) gradijentno menja. Na taj način se gradijent hemijskog sastava koristi za formiranje gradijenta električnih karakteristika.

Kao što je rečeno u eksperimentalnom delu, BTS prahovi sa željenim sadržajem kalaja su sekvencijalno slagani u kalup, presovani i sinterovani na 1370 °C. Broj slojeva je menjan od dva do šest, debljina BTS višeslojnih materijala nakon sinterovanja bila je oko 2 mm.

Na **slici 3.50a** prikazana je zavisnost dielektrične konstante od temperature za dvoslojne 2.5-15 BTS keramičke materijale, koji su zagrevani brzinama od 2, 5, 10 i 20 °C. Dielektrične karakteristike ovih materijala se neznatno razlikuju u zavisnosti od brzine grejanja tokom sinterovanja, ipak, može se uočiti da su najizraženiji maksimumi  $T_1$  i  $T_2$  kod uzorka koji je zagrevan brzinom od 10 °/min. Zbog toga su u nastavku svi višeslojni materijali zagrevani brzinom od 10 °/min.

Na **slici 3.50b** prikazana je zavisnost dielektrične konstante od temperature za dvoslojne BTS keramičke materijale sa različitom kombinacijom sadržaja kalaja po slojevima. Očigledno je da položaji i intenziteti  $\epsilon_{rmax}$  zavise od sadržaja kalaja (**tabela 3.13**).  $T_1$  (koji odgovara sloju sa manjim sadržajem Sn)



menja se od 109 (BT), 82 (BTS2.5) do 58 °C (BTS7), dok se  $T_2$  (koji odgovara sloju sa 15 mol% Sn) menja od 9 (u kombinaciji sa BT), 19 (u kombinaciji sa BTS2.5) do 32 (u kombinaciji sa BTS7). Ove razlike u položaju  $T_2$  pripisuju se difuziji Sn tokom sinterovanja.

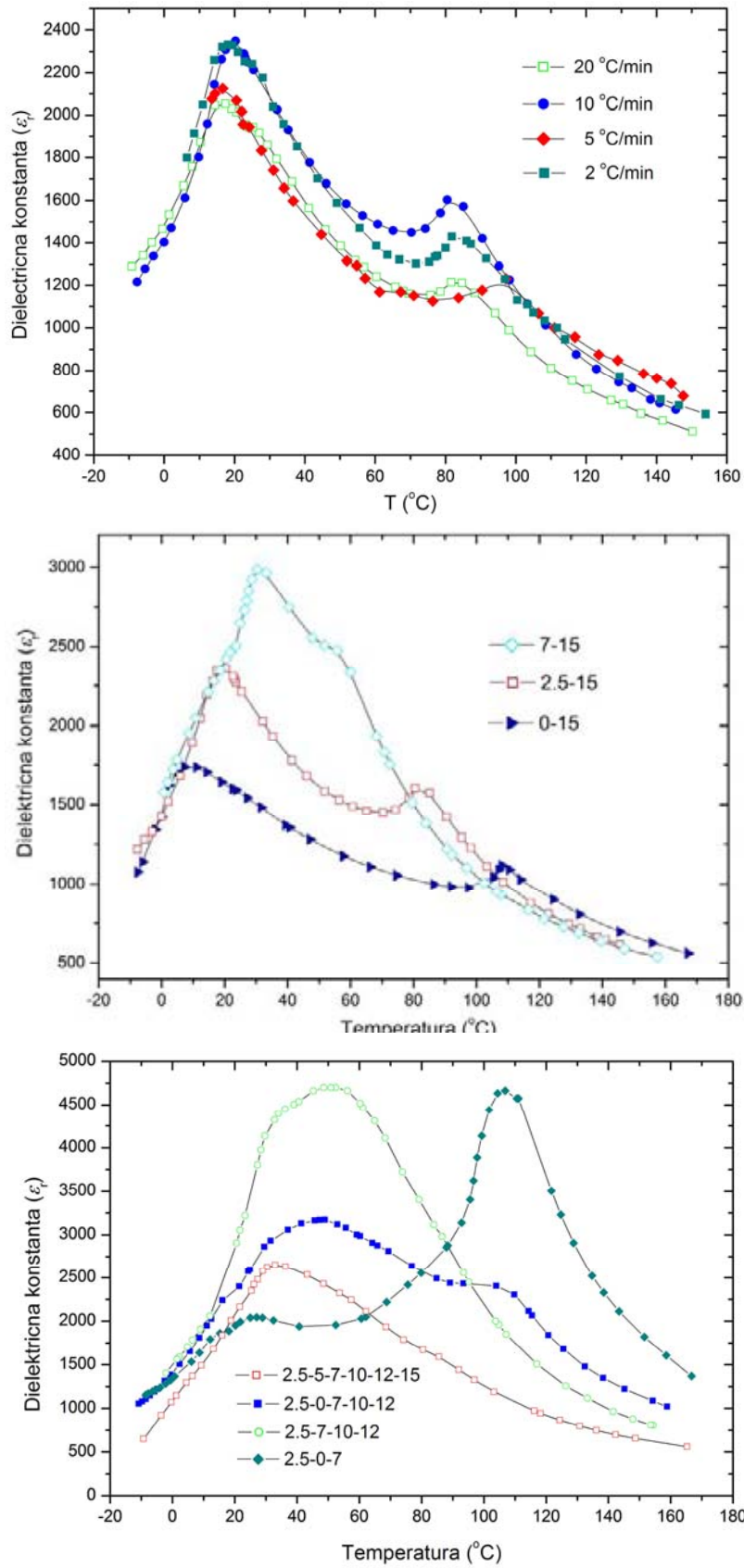
Na slici 3.50c prikazana je zavisnost dielektrične konstante od temperature za BTS FGM sa tri (2.5-0-7), četiri (2.5-7-10-12), pet (2.5-0-7-10-12) i šest (2.5-5-7-10-12-15) slojeva, gde je svaki od slojeva bio iste debljine (300  $\mu\text{m}$ ). Vidi se da višeslojne BTS keramike imaju proširen interval  $\epsilon_{\text{rmax}}$ , tj. da imaju relativno veliku vrednost dielektrične konstante u širokom intervalu temperatura. Osim toga, višeslojne keramike pokazuju relativno ravnu promenu dielektrične konstante u f-ji temperature u širokom intervalu temperatura, iako su formirane od slojeva koji svaki ponaosob ima oštru promenu dielektrične konstante u f-ji T. Ovaj efekat je mnogo jasnije izražen kod keramika sa više slojeva.

Na ovaj način pokazano je da se vrednosti dielektričnih konstanti i intervali Curie-vih temperatura za višeslojne BTS uzorke mogu modifikovati/kreirati kombinacijom različitih BTS prahova kao i kombinacijom broja slojeva.

Ipak, treba naglasiti da sa povećanjem broja slojeva dolazi do smanjenja  $\epsilon_{\text{rmax}}$ . To je posledica načina pripreme uzoraka i formiranja izolatorskih slojeva na spojevima između različitih BTS slojeva. Tanka izolatorska međupovršina između različitih BTS slojeva menja električne karakteristike FGM. Što je više takvih međupovršina lošije su dielektrične karakteristike sinterovane monolitne keramike.

**Tabela 3.13** Dielektrične karakteristike dvoslojnih uzoraka.

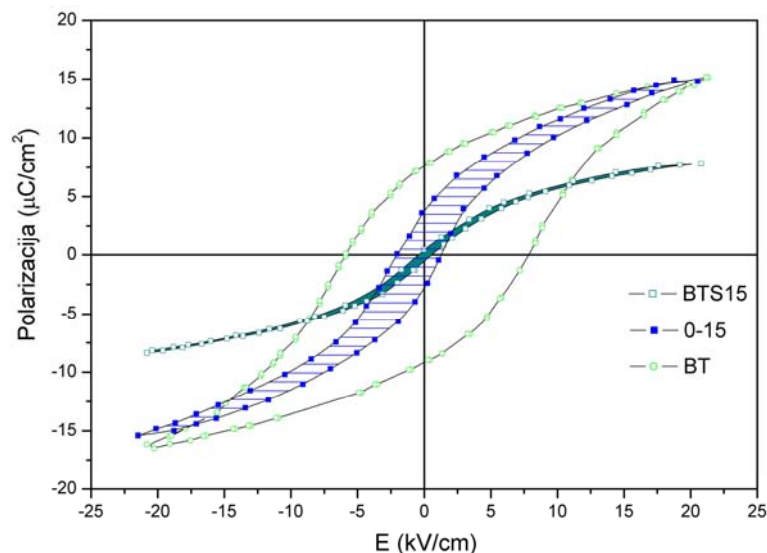
brzina grejanja (°C/min)	$T_1$ (°C)	$\epsilon_{\text{rmax1}}$	$T_2$ (°C)	$\epsilon_{\text{rmax2}}$
FGM 0-15				
10	108	1136.0	9	1755.0
FGM 2.5-15				
2	81.8	1430.1	18.2	2332.5
5	97.2	1230.7	16.7	2125.3
10	80.5	1803.4	17.5	2350.0
20	81.6	1215.5	17.4	2052.6
FGM 7-15				
10	56.0	2474.8	31.0	2989.4



Slika 3.50 Zavisnost dielektrične konstante od temperature i kombinacije slojeva u BTS višeslojnim keramikama.

### 3.2.4 Feroelektrična merenja (histerezis)

Na **slici 3.51** prikazan je polarizacioni histerezis za dvoslojni materijal sa kombinacijom slojeva 0-15, kao i polarizacioni histerezisi pojedinačnih komponenti BT i BTS15. U **tabeli 3.14** prikazane su vrednosti koercitivnog polja i remanentne polarizacije za dvoslojni keramički materijal i njegove pojedinačne komponente. Vidi se da vrednosti za  $E_c$  i  $P_r$  kod dvoslojnog materijala nisu srednje vrednosti



onih za pojedinačne komponente. To je zato što u dvoslojnom BTS FGM komponente BT i BTS15 nisu prosto spojene već je to monolitna celina u kojoj postoji gradijent sadržaja Ti i Sn, i odlikuje se specifičnim a ne prosečnim vrednostima. To važi za sve ispitivane električne karakteristike a ne samo za polarizacioni histerezis.

Slika 3.51 Polarizacioni histerezis dvoslojnog materijala BTS 0-15 i njegovih sastavnih komponenta

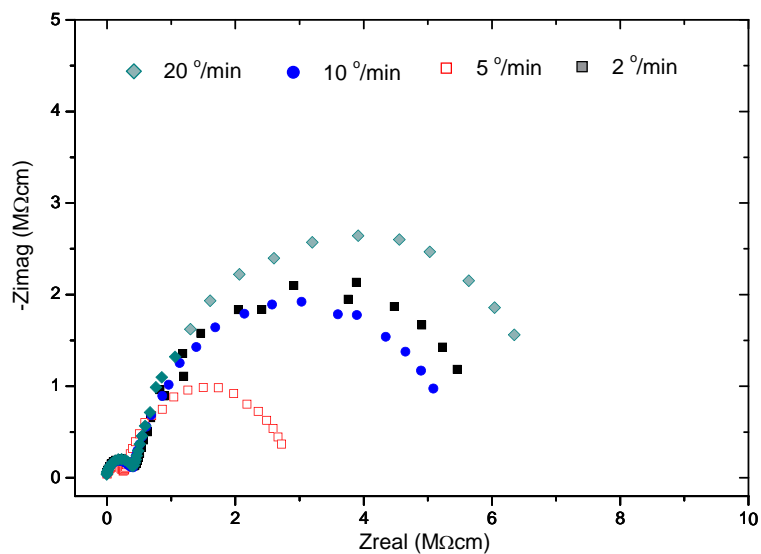
Tabela 3.14 Vrednosti koercitivnog polja  $E_c$  i remanentne polarizacije  $P_r$  za BTS keramike.

	BT	BT-BTS15	BTS15
$E_c$ (kV/cm)	5.7	1.3	0.4
$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	7.5	3.9	0.5

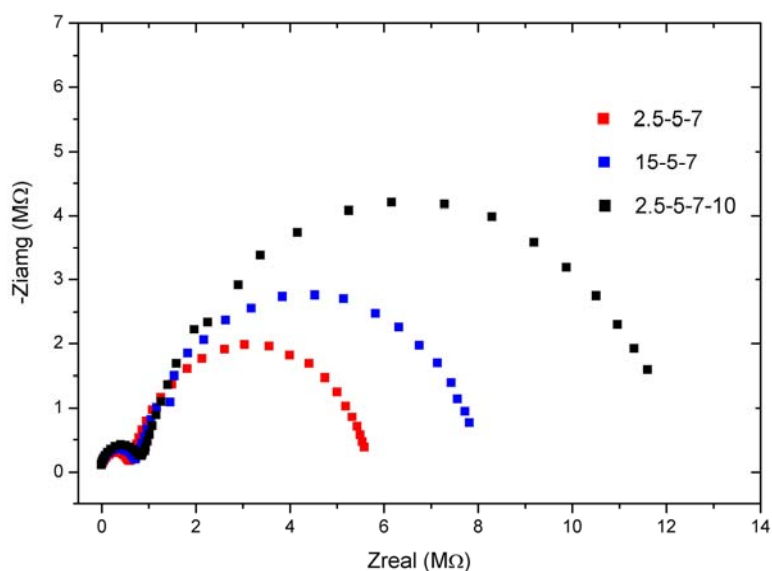
### 3.2.5 Impedansna spektroskopija

Impedansna merenja su izvršena kako na monolitnim masivnim BTS keramikama tako i na različitim FGM. Na **slici 3.52** upoređeni su impedansni dijagrami dvoslojnih 2.5-15 FGM koji su zagrevani različitom brzinom tokom sinterovanja. Na **slici 3.53** prikazani su impedansni dijagrami višeslojnih FGM sa različitim brojem slojeva i različitom kombinacijom sadržaja kalaja po slojevima: 2.5-5-7, 15-5-7 i 2.5-5-7-10. Kao što je prethodno prikazano u **delu 3.1.12**, impedansni spektri na temperaturama nižim od temperature faznog prelaza ne daju korisne informacije, zbog toga su u ovom delu prikazani samo EIS rezultati snimljeni na 320 °C\*. U **tabeli 3.15** prikazane su vrednosti za otpornosti zrna i granice zrna dobijene nakon fitovanja impedansnih spektara. Za matematičku simulaciju prikazanih rezultata upotrebljeno je ekvivalentno kolo sa **slike 3.32b**.

\* rezultati svih ostalih EIS merenja, u temperaturnom intervalu 320-25 °C, prikazani su u Prilogu.



Slika 3.52 Impedansni dijagram dvoslojnih FGM 2.5-15, na 320 °C.



Slika 3.53 Impedansni dijagram višeslojnih FGM na 320 °C.

Tabela 3.15 Otpornost FGM i granice zrna na 320 °C.

uzorak	Brzina grejanja °/min	$R_b$ ( $10^6 \Omega$ )	$R_{gb}$ ( $10^6 \Omega$ )
2.5-15	2 (do 1000 °C 10°/min)	0.43	5.7
	5	0.27	2.7
	10	0.39	5.0
	20	0.42	7.0
15-5-7	10	0.74	7.6
2.5-5-7	10	0.63	5.2
2.5-5-7-10	10	0.87	11.5

Na osnovu rezultata prikazanih u **tabeli 3.15**, u slučaju dvoslojnih FGM 2.5-15, koji su sinterovani pri različitim brzinama zagrevanja, vidi se da su vrednosti za  $R_b$  veoma slične. Ove vrednosti su karakteristika materijala pa se i očekuje da budu veoma slične s obzirom da se radi o uzorcima istog hemijskog sastava. Međutim, male razlike koje postoje u  $R_b$  mogu da budu posledica promene stehiometrije usled difuzije jona  $\text{Sn}^{4+}$ .

Sa druge strane, vrednost  $R_{gb}$  je karakteristika mikrostrukture, kako veličine zrna tako i poroznosti. Kod dvoslojnih FGM 2.5-15 procesiranih različitim brzinama grejanja tokom sinterovanja postignuta je različita mikrostruktura pa se zbog toga ove vrednosti donekle razlikuju. Najveću vrednost za otpornost granice zrna  $7 \text{ M}\Omega$ , pokazuje materijal sinterovan najvećom brzinom,  $20 \text{ }^\circ/\text{min}$ , za koji je utvrđeno da ima najmanju prosečnu veličinu zrna ( $11 \text{ }\mu\text{m}$ , **tabela 3.12**). Najmanju vrednost  $R_{gb}$  od  $2.7 \text{ M}\Omega$  pokazuje uzorak sinterovan brzinom od  $5 \text{ }^\circ/\text{min}$ , kod koga je uočena najveća prosečna veličina zrna,  $17 \text{ }\mu\text{m}$ .

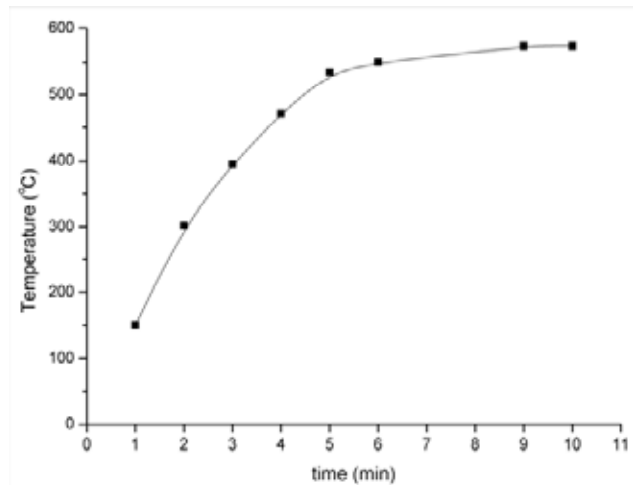
Kod višeslojnih FGM prikazanih na **slici 3.53** takođe su očigledne promene u  $R_{gb}$ , ipak, ove promene nisu povezane sa promenom u mikrostrukturi s obzirom da se menjaju i sadržaj kalaja i broj slojeva.

Kao i u slučaju određivanja dielektrične konstante FGM, tako i u slučaju procenjene otpornosti materijala i granice zrna, postoji smanjenje ovih vrednosti u odnosu na monomorfne BTS komponente. Lošije električne karakteristike FGM u odnosu na monomorfne keramike su posledica formiranja mikrostrukturnih međupovršina u FGM. Te tanke površine između različitih BTS slojeva deluju kao izolatori i menjaju električne karakteristike ovih materijala.

### 3.3 Metode za poboljšanje osobina BTS keramika

#### 3.3.1 Dodatno sinterovanje BTS keramika u mikrotalasnom polju

BTS mono- i višeslojni uzorci, sinterovani u klasičnoj peći na 1370 °C u toku 2h, su dodatno zagrevani u mikrotalasnoj peći u periodu od 10 min. Na **slici 3.54** prikazan je režim zagrevanja sinterovanog BT uzorka u mikrotalasnoj peći



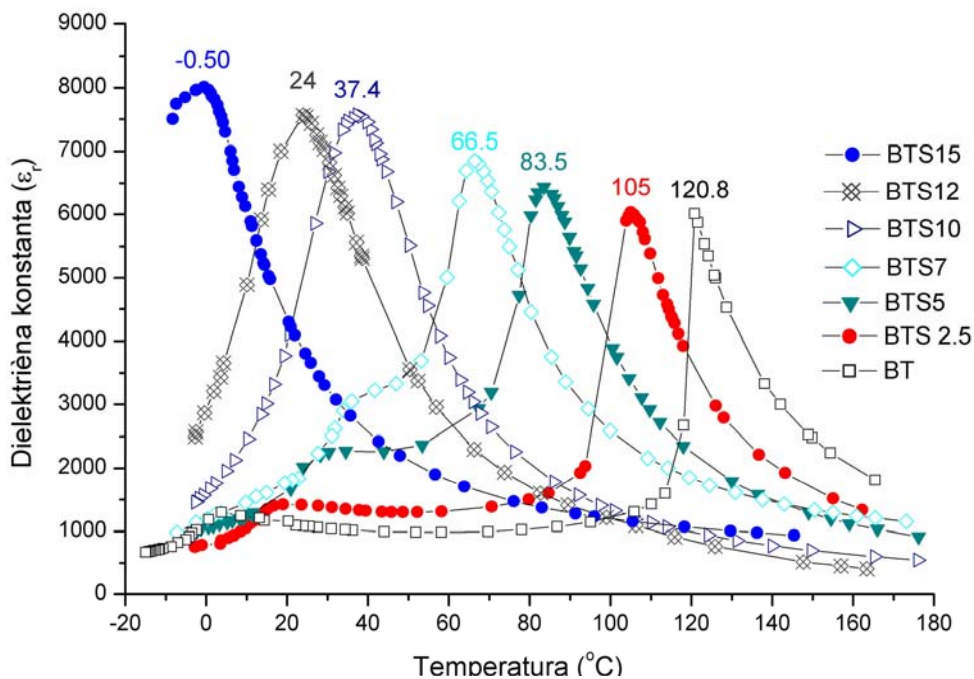
Slika 3.54 Režim zagrevanja sinterovanog BT uzorka u MT peći.

Temperaturska zavisnost dielektrične konstante BTS uzorka sinterovanih na 1370 °C (prethodno prikazanih u delu **3.1.10**, na slici **3.26**) i onih koji su dodatno tretirani u MT peći prikazana je na **slikama 3.55** i **3.56**, respektivno; njihove dielektrične karakteristike prikazane su u **tabeli 3.16**. Kao što je rečeno u **delu 3.1.10**, sa povećanjem sadržaja kalaja na B položajima u strukturi barijum titanata perovskitne strukture  $ABO_3$ , dolazi do pomeranja  $T_c$  ka sobnoj temperaturi, kao i do povećanja  $\epsilon_{rmax}$  koje je praćeno širenjem pika. Širenje  $\epsilon_{rmax}$  sa povećanjem sadržaja  $Sn^{4+}$  na položajima  $Ti^{4+}$ , u intervalu od 2.5 do 15 mol% i promena od oštrog -  $\lambda$  do difuznog faznog prelaza, pripisuju se koalescenciji niskotemperaturnih pikova koji potiču od faznih transformacija kao što su romboedarska-ortorombična i ortorombična-tetragonalna [205].

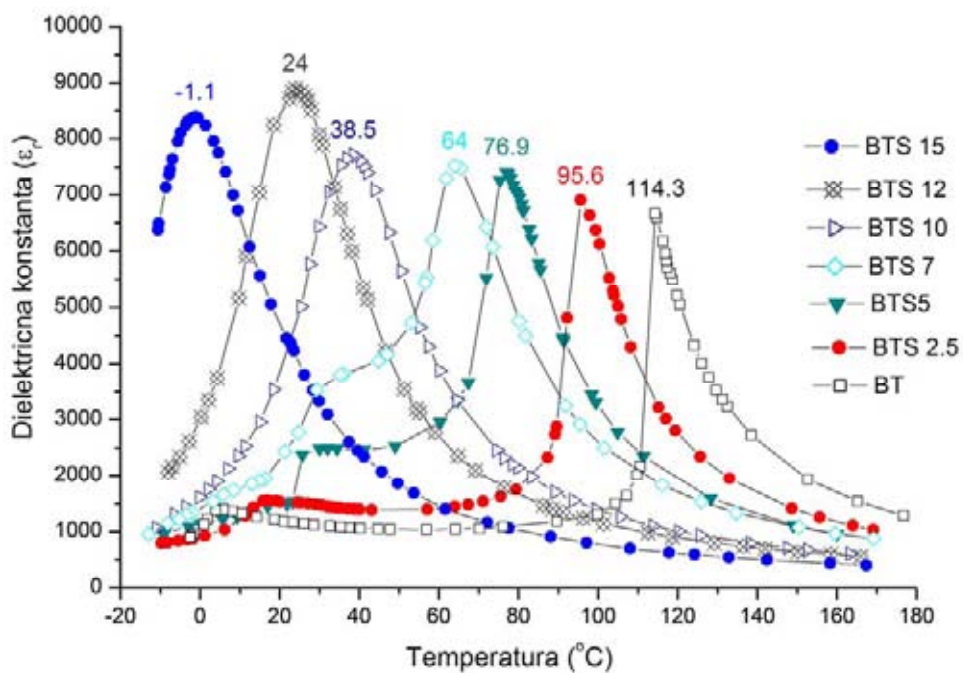
Promena dielektrične konstante sa temperaturom i promenom sadržaja kalaja, kod uzorka koji su dodatno tretirani u MT peći prati isti trend koji postoji kod sinterovanih uzorka. Očigledno je da BTS keramike sinterovane i dodatno MT tretirane imaju bolje dielektrične karakteristike od onih koje su samo sinterovane. Uzorci koji su dodatno MT tretirani imaju nešto veće vrednosti za  $\epsilon_{rmax}$ , takođe, ove vrednosti su pomecene ka nižim temperaturama. Maksimum dielektrične konstante se kod sinterovanih uzorka menja u intervalu od 6000 do 8000, dok se kod uzorka koji su sinterovani a zatim MT tretirani kreće u intervalu od 6700 do 8900.

Promene u  $\epsilon_{rmax}$  i  $T_c$  kod uzorka istog hemijskog sastava, koji su sinterovani u različitim uslovima pripisuju se promeni u mikrostrukturi. Međutim, u ovom slučaju nisu uočene promene u gustini uzorka niti u veličini zrna nakon MT tretmana. U MT polju nakon 10 min postignuta je temperatura uzorka od 600 °C koja nije mogla bitno da utiče na gustinu ovih BTS keramika koje su prethodno sinterovane na

1370 °C. Pretpostavlja se da su u ovom slučaju promene u  $\epsilon_{rmax}$  i  $T_c$  izazvane uređenjem feroelektričnih domena a ne promenama u mikrostrukтури.

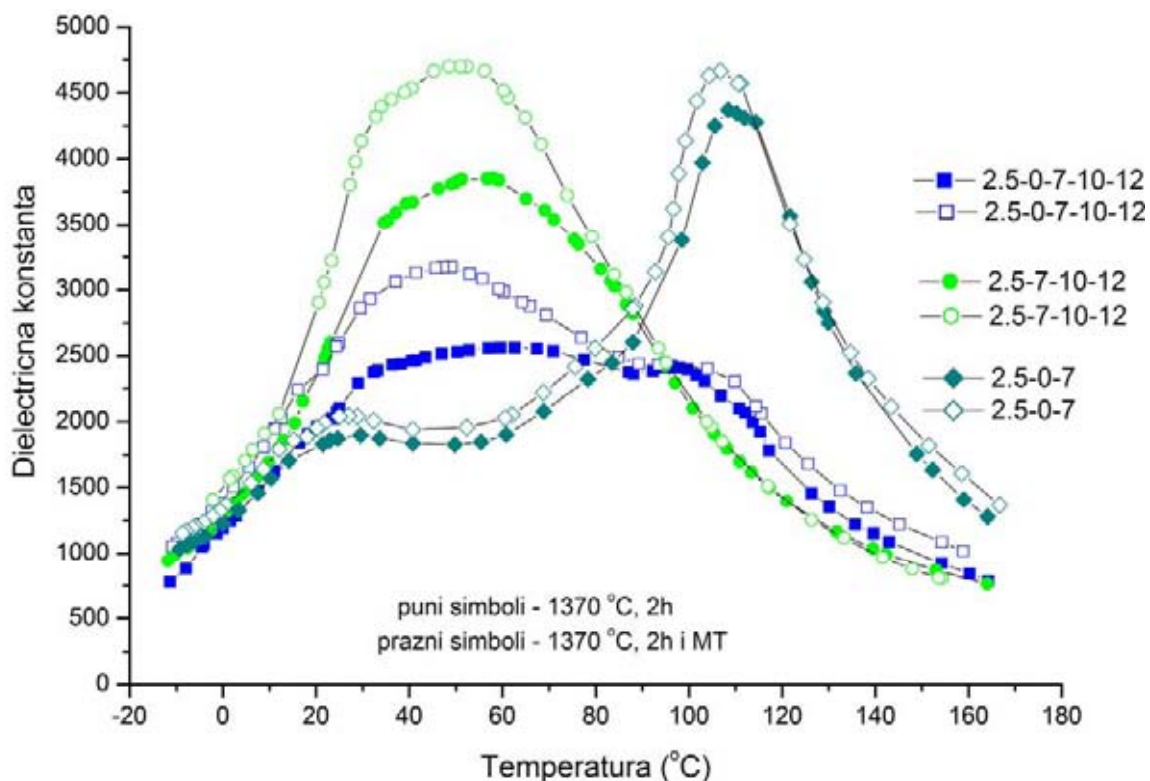


Slika 3.55 Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1370 °C.



Slika 3.56 Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1370 °C i dodatno tretiranih u mikrotalasnom polju u toku 10 min.

Na **slici 3.57** i **tabeli 3.16** prikazane su dielektrične karakteristike višeslojnih BTS keramika sinterovanih na 1370 °C i dodatno MT tretiranih. Nakon dodatnog tretmana višeslojnih BTS uzoraka u MT polju raste vrednost  $\epsilon_r$ . Dielektrična konstanta je veća u oblasti nižih Curie-vih temperatura, što odgovara većim sadržajima kalaja.



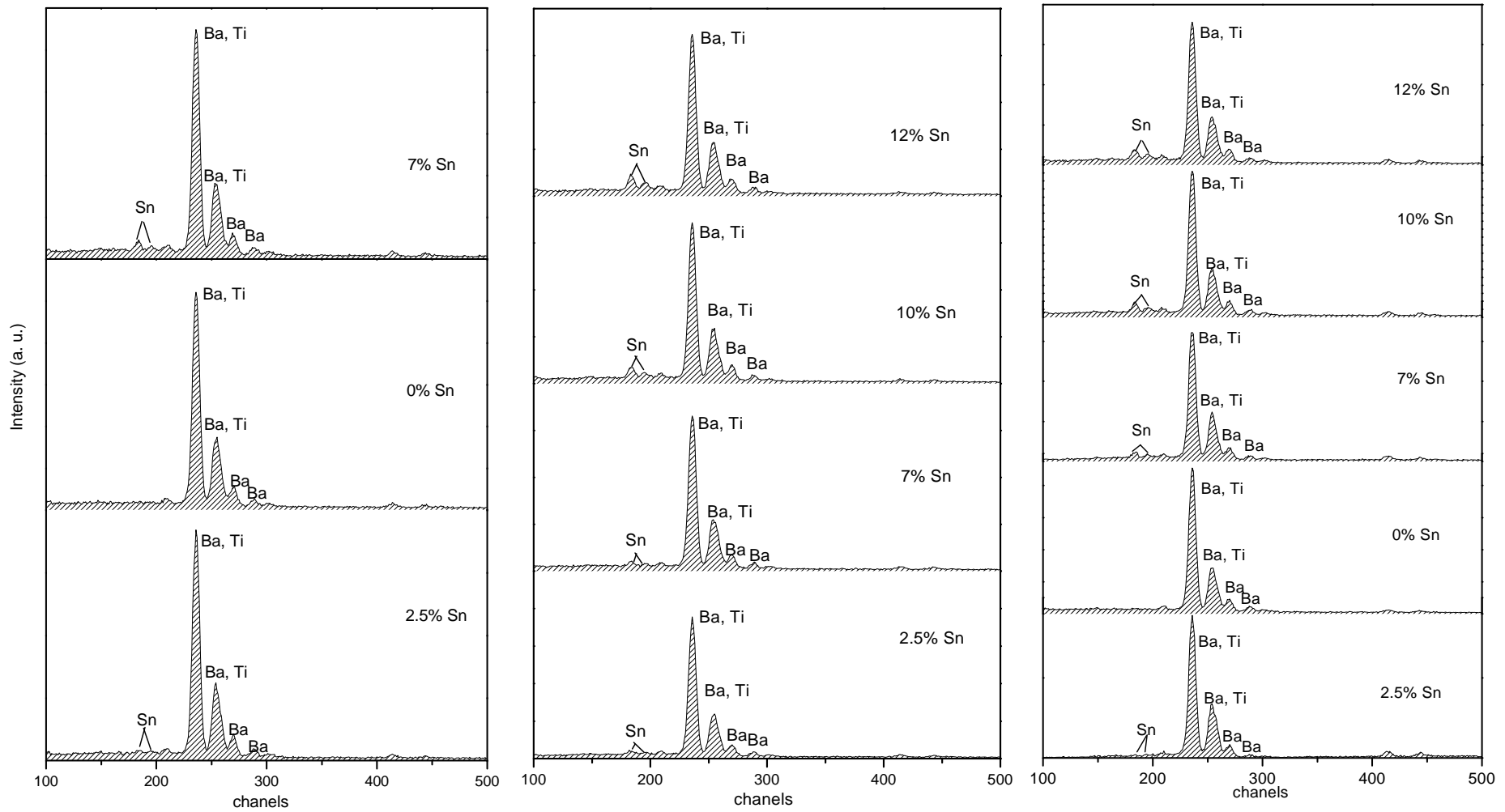
Slika 3.57 Dielektrične karakteristike višeslojnih BTS keramika sinterovanih na 1370 °C i dodatno tretiranih u mikrotalasnom polju u toku 10 min.

Tabela 3.16 Dielektrične karakteristike mono- i višeslojnih BTS keramika.

uzorci	sinterovanje na 1370 °C			sinterovanje na 1370 °C i MT tretman		
	$\epsilon_r$ na $T_{20^\circ}$	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$	$\epsilon_r$ na $T_{20^\circ}$	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$
BT	1160	6013	120.8	1225	6668	114.3
BTS2.5	1423	6033	105.0	1516	6901	95.6
BTS 5	1673	6434	83.5	1516	7409	76.9
BTS 7	1822	6751	66.5	2352	7520	64.0
BTS 10	4093	7566	37.4	3988	7717	38.5
BTS 12	7364	7559	24.0	8496	8909	24.0
BTS 15	4093	7958	-0.5	4606	8399	-1.1
2.5-0-7	1792	4371	108.5	1956	4664	106.8
2.5-7-10-12	2356	3845	51.2	2829	4698	48.6
2.5-0-7-10-12	1956	2561	59.6	2356	3163	45.7

Nakon sinterovanja i dodatnog mikrotalasnog tretmana za sve višeslojne BTS uzorke urađena je EDS analiza po poprečnom preseku. Na **slici 3.58** prikazana je promena sadržaja Ba, Ti i Sn duž poprečnog preseka (hemijski sastav je određivan „tačkasto“ u centru svakog od slojeva). U svim slučajevima je uočeno da je sadržaj kalaja u skladu sa sadržajem koji je unapred dizajniran.





Slika 3.58 EDS analiza raspodele jona kroz višeslojne materijale: (a) 2.5-0-7, (b) 2.5-7-10-12 i (c) 2.5-0-7-10-12.

### 3.3.2 Ultrazvučna deaglomeracija BT praha

Kao što je rečeno u teorijskom delu, da bi se sinterovanjem proizvele kvalitetne BT keramike sa velikom dielektričnom konstantom i velikom otpornosti granice zrna, treba koristiti nanometarske prahove, velike uniformnosti i uske raspodele čestica. Osim toga, poželjni su BT prahovi čije čestice imaju veliku tetragonalnost ( $c/a$ ) [268,269]. Poznato je da veličina čestica bitno utiče kako na temperaturu faznog prelaza tako i na samu kristalnu simetriju [83,113]. Sa smanjenjem veličine čestica struktura postaje sve manje i manje tetragonalna, da bi konačno prešla u kubičnu strukturu pri nekoj kritičnoj veličini. Ta kritična veličina čestica kod barijum titanata je različita (od 9 do 110 nm [270]) u zavisnosti od metode kojom je prah sintetisan. Ove razlike mogu da potiču od različitih energija elastičnog naprezanja povezanog sa hemijskim nečistoćama i kristalnim defektima ugrađenim tokom procesa sinteze.

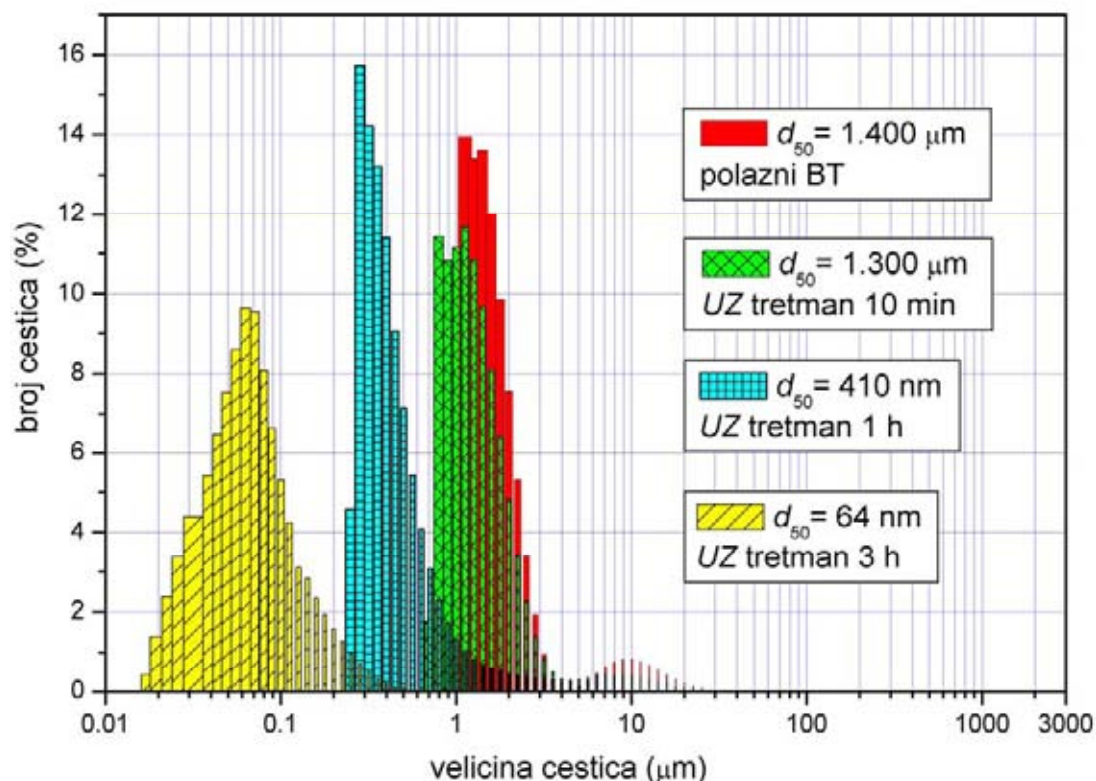
Da bi se ispitao uticaj morfologije polaznih prahova na mikrostrukturu i električne karakteristike sinterovanih keramičkih materijala, pripremljena su četiri barijum titanatna praha iste stehiometrije i kristalne strukture, sa različitom prosečnom veličinom čestica. Ispitane su fizičke karakteristike pripremljenih prahova: prosečna veličina čestica, morfologija, kristalna struktura, specifična površina, i sinterabilnost. Od ova četiri BT praha pripremljene su sinterovane keramike, proučena je mikrostruktura i električne karakteristike, tačnije, statička dielektrična propustljivost ( $\epsilon_r$ ) i kompleksna impedansa tih sinterovanih keramika. Ove veličine su korelisane sa prosečnom veličinom čestica u barijum titanatnim prahovima. Zaključeno je da se morfologija čestica odražava na proces sinterovanja, kao i na morfologiju zrna. Impedansna merenja su urađena do temperature od 320 °C da bi se razdvojio doprinos zrna i granice zrna. Otpor zrna je više/manje isti, nezavisan od prosečne veličine čestica. Otpor granice zrna raste sa smanjenjem prosečne veličine čestica u polaznom barijum titanatnom prahu, kao i vrednost  $\epsilon_r$ .

#### (a) Prosečna veličina čestica i njihova raspodela

Nakon kalcinacije, polazni barijum-titanatni prah (pripremljen reakcijom u čvrstom stanju, obležen kao BT0) deaglomerisan je upotrebom ultrazvučnog reaktora u periodu vremena od 10, 60 i 180 min. Dobijeni prahovi su obeleženi kao BT10, BT60 i BT180, respektivno. Način deaglomeracije i pripreme polaznih prahova BT0-BT180 detaljno je opisan u **delu 2.3.2**.

Veličine individualnih čestica i njihova raspodela, kao i njihove promene usled delovanja ultrazvuka i procesa deaglomeracije, praćeni su pomoću laserskog analizatora veličine čestica. Na **slici 3.59** prikazana je raspodela veličina čestica za BaTiO<sub>3</sub> prahove (distribucija zasnovana na broju čestica). Može se uočiti da tokom ultrazvučnog tretmana dolazi do smanjenja prosečne veličine čestica, dok se širina raspodele (span) veličina čestica povećava. Raspodela čestica polaznog barijum titanata, sintetisanog reakcijom u čvrstom stanju, je veoma uska ( $span=1.13$ ), prosečna veličina čestica je 1.4  $\mu\text{m}$ , dok više od 90% čestica ima dimenzije manje od 2.570  $\mu\text{m}$ . Posle 10 minuta ultrazvučnog tretmana prosečna veličina čestica se neznatno smanjuje od 1.4 do 1.3  $\mu\text{m}$ . Značajnije smanjenje prosečne veličine čestica, na 410 nm, uočeno je posle 60 min ultrazvučnog tretmana, kada su sve čestice redukovane na dimenzije manje od 0.9  $\mu\text{m}$ .

Štaviše, posle tri sata intenzivnog ultrazvučnog tretmana srednja veličina čestica je svedena na 64 nm, distribucija je relativno uska, sa *spanom* od 1.70, i ne postoje aglomerati veći od 143 nm. Vrednosti veličine čestica na 10, 50 i 90% od kumulativne vrednosti, kao i vrednosti specifične površine, prikazane su u tabeli 3.17.



Slika 3.59 Raspodela veličina čestica u BT prahovima (distribucija zasnovana na broju čestica), s obzirom na vreme ultrazvučnog tretmana.

Tabela 3.17 Karakteristike BT prahova.

delovanje ultrazvuka (min)	<i>c/a</i>	veličina kristalita $d_{hkl}^*$		veličina čestica <sup>**</sup>			specifična površina <sup>***</sup> SSA
		(hkl)	(nm)	$d_{10}$	$d_{50}$ (μm)	$d_{90}$	(m <sup>2</sup> /g)
0	1.0077	(002)	32(2)	1.000	1.400	2.570	1.01
10	1.0077	(200)	69(2)	0.870	1.300	2.500	4.61
		(002)	31(2)				
60	1.0077	(200)	64(2)	0.295	0.410	0.880	4.79
		(002)	33(2)				
180	1.0079	(200)	29(2)	0.034	0.064	0.143	1.31
		(002)	56(2)				

\*  $d_{hkl}$  - prosečna veličina kristalita izračunata iz XRD podataka

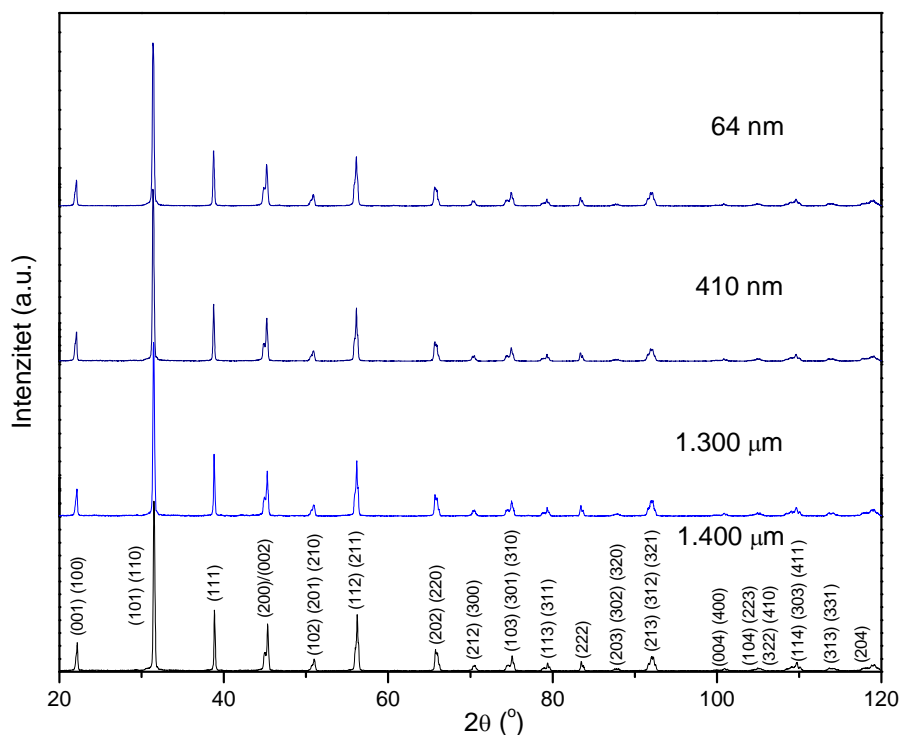
\*\*  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$  - veličina čestica izmerena na laserskom analizatoru čestica

\*\*\* SSA - specifična površina izračunata na osnovu merenja metodom BET izoterme

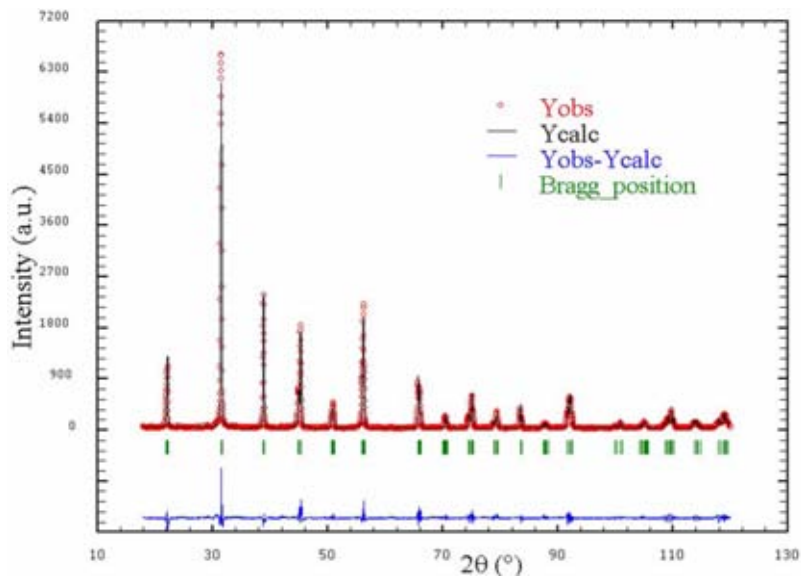
### (b) Rendgenska difrakciona analiza BT prahova

Dok je prosečna veličina čestica određena pomoću laserskog analizatora, metoda XRD je upotrebljena za određivanje kristalne strukture i veličine kristalita. Na **slici 3.60** prikazani su rezultati XRD merenja na barijum titanatnim prahovima koji su sadržali čestice različitih prosečnih veličina. Svi difraktogrami su indeksirani kao tetragonalni polimorfi  $\text{BaTiO}_3$  upotrebom prostorne grupe  $P4mm$  (99) prema JSPDC-ICDD kartici No. 05-0626. Prema tome, svi ispitivani prahovi su visoko kristaliničan, čist barijum titanat tetragonalne simetrije, što je posebno značajno za postizanje izvrsnih dielektričnih karakteristika sinterovanih barijum titanatnih keramika [80].

Nakon utaćnjavanja XRD podataka, zasnovanog na Rietveld-ovoj analizi, izračunata je veličina kristalita ( $b_{\text{hkl}}$ ) na osnovu poluširine ( $\beta_{1,2}$ ) XRD refleksija sa ravni (002) i (200), upotrebom Scherrer-ove jednačine (3.1). Na **slici 3.61** prikazan je primer dijagrama difrakcije X-zraka nakon Rietveld-ovog utaćnjavanja (za prah BT0). Na osnovu izračunatih vrednosti prosečne veličine kristalita u pravcima [002] i [200] može se zaključiti da u svim ispitivanim prahovima postoji anizotropan rast kristalita. Izračunate vrednosti za veličine kristalita, kao i vrednosti za tetragonalnost ( $c/a$ ) BT prahova prikazani su u **tabeli 3.17**. Zaključeno je da su vrednosti parametara kristalne rešetke nezavisne od dužine trajanja ultrazvučnog tretmana. Takođe, dužina trajanja ultrazvučnog tretmana ne utiče na veličinu kristalita a razlike između ovih parametara (prikazanih u **tabeli 3.17**) mogu se pripisati instrumentalnoj grešci. Može se reći da ultrazvučni tretman ne narušava tetragonalnost  $\text{BaTiO}_3$  tokom deaglomeracije što je poboljšanje u odnosu na proces mehaničkog mlevenja [89]. Još jednom treba naglasiti da je BT visoke tetragonalnosti neophodan za pripremu materijala sa izuzetnim dielektričnim i ferolektričnim karakteristikama, posebno za pripremu MLCC-a [80-82].



Slika 3.60 Rendgenski difraktogrami BT prahova pripremljenih deaglomeracijom kalcinisanog BT0 praha.

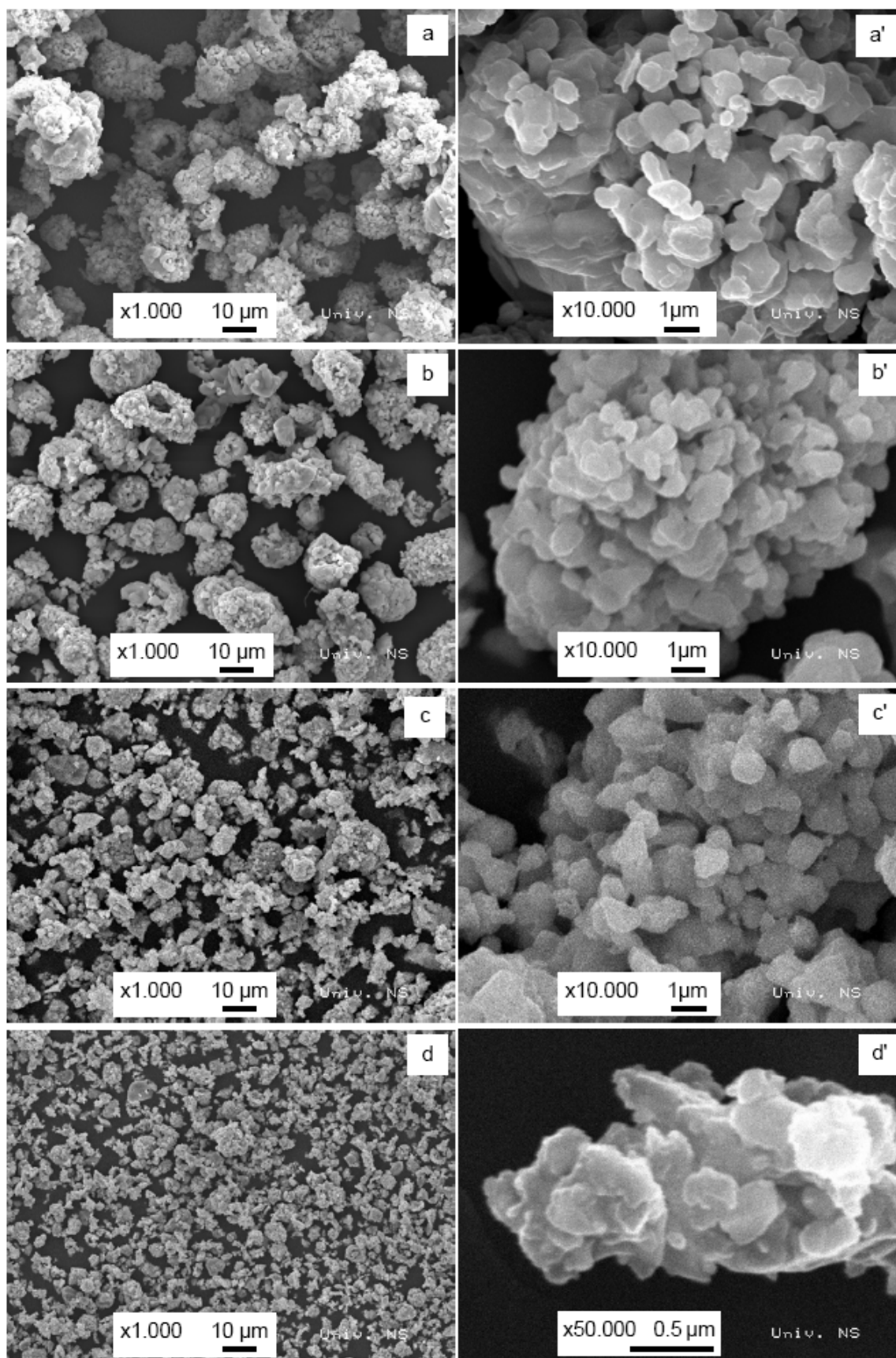


Slika 3.61 Dijagram strukturnog utičnjavanja za BaTiO<sub>3</sub> upotrebom XRD podataka, zasnovan na tetragonalnoj fazi. Oznake: (+) - eksperimentalni podaci, (puna linija) - izračunati podaci, (puna linija) - (razlika eksperimentalni-izračunati podaci) i (crtice) - položaji refleksija.

### (c) Morfologija barijum titanatnih prahova

SEM fotografije barijum titanatnih prahova pokazuju slične strukture sastavljene od neuniformnih aglomerata koji sadrže različite primarne čestice (slika 3.62). Prah polaznog barijum titanata sadrži primarne čestice čije se dimenzije kreću u rasponu od 1 do 3 μm (slika 3.62a'), te primarne čestice su organizovane u čvrste aglomerate čija je prosečna veličina 11.5 μm (slika 3.62a). Ovi veliki, čvrsti aglomerati, sa jakim silama između čestica, formirani su kao posledica kalcinacije (tj. sinteze reakcijom u čvstom stanju) na visokoj temperaturi. U prvih 10 minuta ultrazvučnog tretmana primarne čestice se neznatno smanjuju do dimenzija između 0.9 i 2.5 μm (slika 3.62b'), dok čvrsti aglomerati „omekšavaju“ a njihove dimenzije se smanjuju na 5-10 μm (slika 3.62b). Posle 60 min, snaga ultrazvuka je dovoljna da razbije „omekšane“ aglomerate i redukuje njihove dimenzije na ≈5 μm (slika 3.62c), formirajući manje sub-mikrometerske primarne čestice (slika 3.62c'). Kada je vreme ultrasonikacije produženo na 3 h, primarne čestice su smanjene do dimenzija u opsegu od 30 do 150 nm (slika 3.62d'). To znači da je tretirana suspenzija dobila dovoljno energije da dođe do redukcije primarnih čestica čak do veličine kristalita. Ovaj rezultat se veoma dobro slaže sa veličinom kristalita koja je izračunata (pomoću Scherrer-ove jednačine) iz poluširina XRD refleksija sa kristalografskih ravni (002) i (200) i koja iznosi 30 i 60 nm, respektivno. Ove primarne čestice su organizovane u meke aglomerate, prosečne veličine < 5 μm (slika 3.62d).

Ovi rezultati ukazuju da tokom intenzivnog ultrazvučnog tretmana BT praha prvo dolazi do omekšavanja čvrstih aglomerata, zatim do njihovog razbijanja u sub-mikro čestice, i konačno, nakon 3 sata ultrazvučnog tretmana energija prenetu sistemu je dovoljna da raskine slabe van der Waals-ove veze između primarnih čestica, odnosno da smanji dimenzije primarnih čestica do veličina nanometarskih kristalita.



Slika 3.62 Morfologija aglomerata (levo) i primarnih čestica (desno) barijum titanatnog praha ultrazvučno deaglomerisanog tokom: (a-a') 0; (b-b') 10; (c-c') 60, and (d-d') 180 min.

#### (d) Skupljanje tokom sinterovanja

Da bi se ispitala sinterabilnost BT prahova sa različitim prosečnim veličinama čestica, prahovi su uniaksijalno presovani u tablete  $\varnothing$  4 mm i  $h \approx 2$  mm, pod pritiskom od 300 MPa. Prosečna gustina ispresaka bila je oko 62%  $\rho_T$ . Uzorci su sinterovani u termičkom mikroskopu (E. Leitz, Wetzlar, Germany) u atmosferi vazduha. Snimano je skupljanje tokom sinterovanja cilindričnih ispresaka, i to u aksijalnom ( $h$ ) i radijalnom ( $d$ ) pravcu. Iz eksperimentalnih podataka za  $h$  i  $d$ , snimanim u vremenskim intervalima od po 10 minuta tokom neizotermnog (do 1370 °C) i izotermnog sinterovanja (2h na 1370 °C), i upotrebom jednačine (3.4), izračunat je procenat skupljanja svakog od uzoraka kako po visini tako i po dijametru.

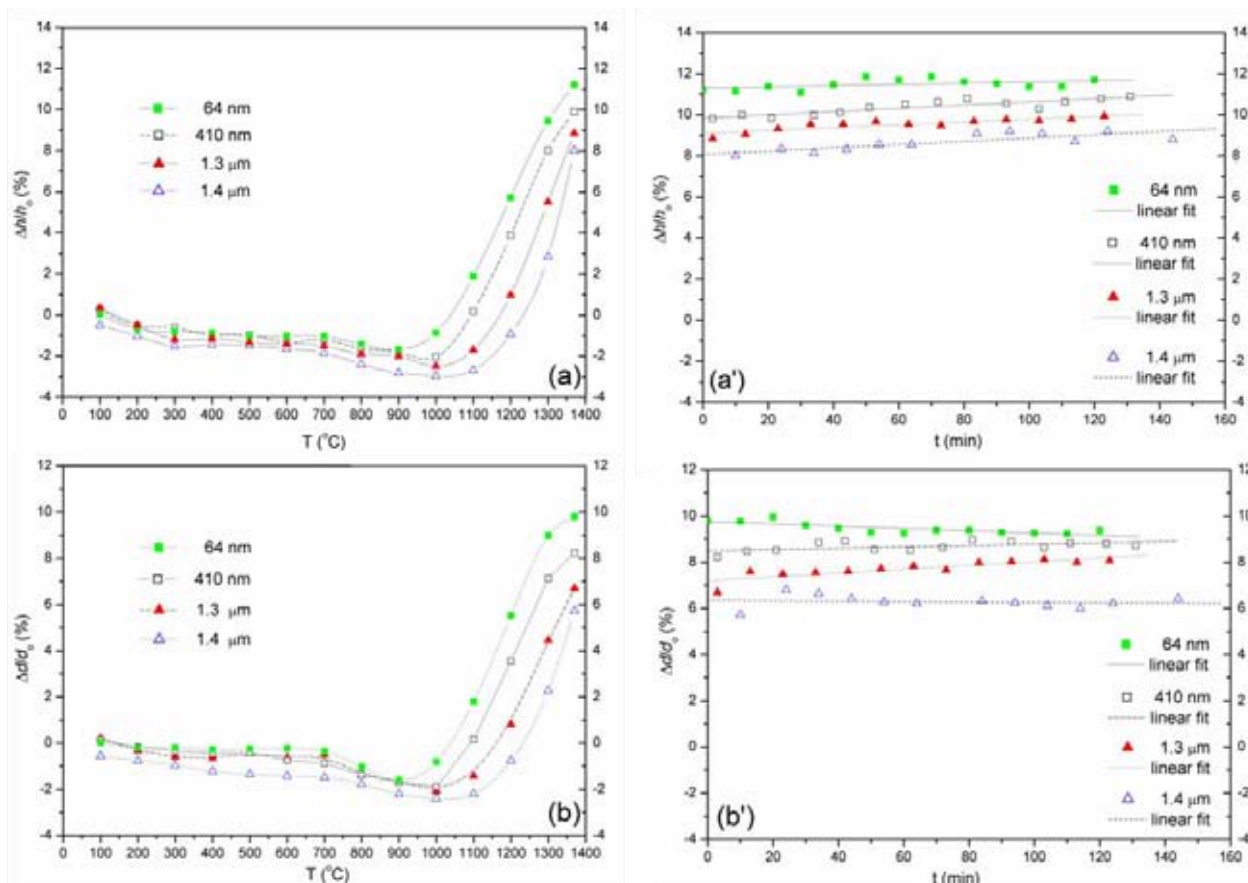
Izračunate vrednosti skupljanja iskorišćene su za određivanje ponašanja uzoraka tokom sinterovanja, uključujući i anizotropiju.

Ponašanje uzoraka barijum titanata tokom procesa sinterovanja prikazano je krivama skupljanja po visini i po dijametru (donje baze) u f-ji temperature tokom neizotermnog sinterovanja **slika 3.63(a-b)**, i u f-ji vremena tokom izotermnog sinterovanja **slika 3.63(a'-b')**. Skupljanje uzoraka zagrejanih do 1370 °C a zatim izotermki sinterovanih tokom 2h je veoma slično za sve proučavane prahove. Skupljanje je posebno intenzivno u intervalu temperatura 900-1300 °C, gde sve krive skupljanja pokazuju značajan porast praćen blagim paraboličnim porastom skupljanja tokom izotermnog sinterovanja. Sa **slike 3.63a** se vidi da aksijalno skupljanje počinje na ~850 °C za 64 nm prah, na 920 °C za 410 nm prah, i oko 1000 °C za mikrometarske prahove. Za nanometarski prah skupljanje je posebno intenzivno u intervalu 900-1250 °C, dok je za mikrometarske prahove taj interval pomeren prema većim temperaturama ~1000-1300 °C. Procenat skupljanja je najveći za nanometarski prah (~ 12%) i najmanji za 1.400  $\mu$ m prah (~ 9%).

Isti trend densifikacije dobijen je i za skupljanje po dijametru, **slika 3.63b**. Za nanometarski prah skupljanje počinje na 900 °C, skoro kompletna densifikacija se završava do 1300 °C, a najveće dostignuto skupljanje je ~ 10%. Mikrometarski prah (1.400  $\mu$ m) pokazuje intenzivno skupljanje po dijametru u temperaturskom intervalu 1000-1370 °C a skupljanje dostiže ~ 7%. Uočeno je da tokom izotermnog sinterovanja postoji izvesni opadajući trend skupljanja po  $d$ . Ovaj fenomen je dobro poznat u literaturi, javlja se u slučajevima velikog procenta skupljanja i interakcije sa supstratom na kome se sinterovanje vrši, tada uzorak pokazuje različito skupljanje po  $d$  na vrhu i na dnu. Usled toga, tokom sinterovanja, donja baza uzorka se razvlači (razliva) po supstratu dok se gornja baza skuplja bez dodatnih uticaja [239].



Uočeno je da je aksijalno skupljanje veće od skupljanja po dijametru ( $\Delta h > \Delta d$ ), što znači da postoji anizotropija. Postojanje anizotropnog skupljanja pripisuje se morfologiji polaznih prahova, može se reći da se anizotropija javlja onda kada čestice praha nisu sferične i nisu uniformne. Anizotropija je posledica orijentacije izduženih čestica u kompaktima, posebno pri uniaksijalnom presovanju kada se pojavljuje i neuniformnost gustina unutar uzorka [240,241]. Veće skupljanje tokom sinterovanja u  $h$  pravcu nego u  $d$  pravcu postoji kada su izdužene čestice postavljene svojom dužom osom normalno na pravac uniaksijalnog presovanja, unutar ravni koja je paralelna pravcu uniaksijalnog presovanja, i nasumično orijentisane unutar ravni koja je normalna na pravac uniaksijalnog presovanja [241].



Slika 3.63 Skupljanje BT uzoraka tokom sinterovanja na 1370 °C u toku 2h, sa brzinom zagrevanja od 10 °/min: (a) neizotermско skupljanje po visini; (a') izotermско skupljanje po visini; (b) neizotermско skupljanje po dijametru i (b') izotermско skupljanje po dijametru.

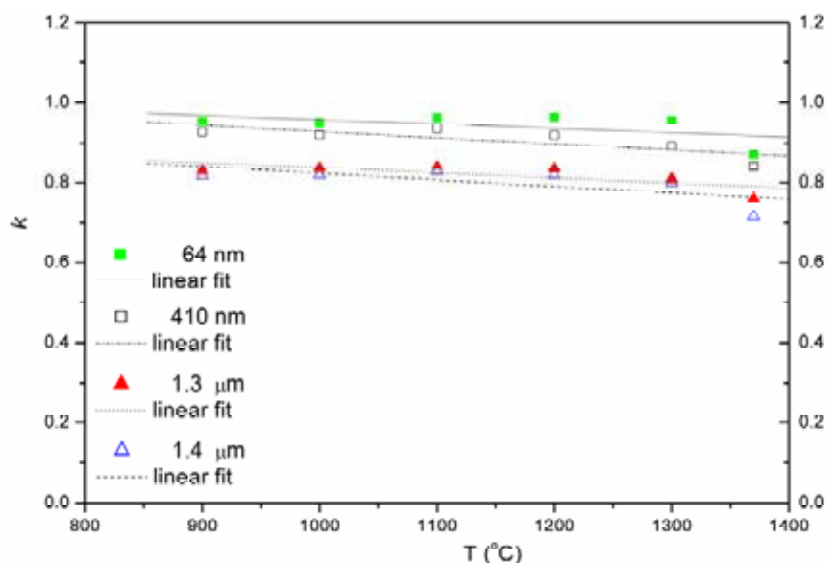
Generalno gledano, nanometarski prah barijum titanata pokazuje najveću vrednost skupljanja u oba pravca, kako aksijalnom tako i radijalnom, u poređenju sa mikro- i submikro-metarskim prahovima. Štaviše, sinterovanje nanometarskog praha se dešava u nižem temperaturskom intervalu.

Različito ponašanje ovih uzoraka tokom sinterovanja može se objasniti različitom densifikacijom prahova koji sadrže više ili manje aglomerisane čestice. Jedno od objašnjenja za usporenu densifikaciju uzoraka koji sadrže aglomerisane čestice jeste i postojanje poroznosti u isprescima [233,239-243]. Različiti tipovi pora, različitih oblika, imaju različitu slobodnu energiju (površinsku) i prema tome dovode do potpuno različite pokretačke sile za sinterovanje [239].



Pogodan način za kvantifikovanje anizotropije skupljanja sinterovanih materijala je izračunavanje vremenski zavisnog anizotropnog faktora skupljanja  $k$  [233]. U cilindričnim kompaktima  $k$  označava veličinu anizotropije skupljanja, povezujući aksijalno i dijametarsko skupljanje. Anizotropija skupljanja se izračunava prema jednačini (2.5).

Izračunate vrednosti faktora anizotropije  $k$  predstavljene su na **slici 3.64** u f-ji vremena izotermalnog sinterovanja (2h na 1370 °C). Može se uočiti da je faktor anizotropije za sve uzorke  $k < 1$ , što ukazuje da je aksijalno skupljanje veće od dijametarskog. Takođe se može uočiti da se anizotropni faktor skupljanja  $k$  smanjuje sa povećanjem veličine čestica.



Kao što je već rečeno, veličina i morfologija čestica utiču na njihovu orijentaciju tokom uniaksijalnog presovanja, kao i na gustinu u isprescima. Prema tome, veličina čestica i njihova morfologija, utiču na proces sinterovanja i faktor anizotropije.

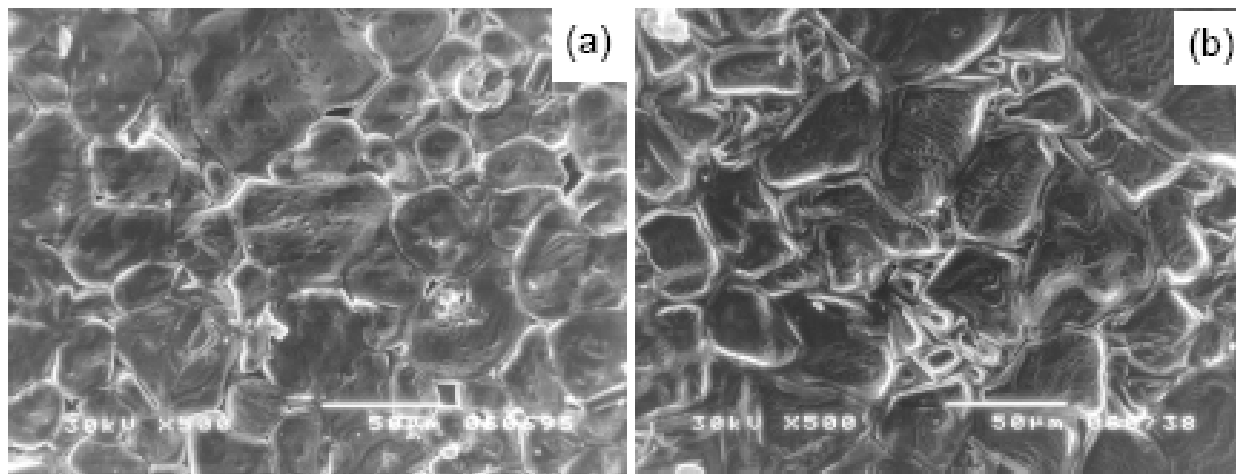
Slika 3.64 Faktor anizotropije tokom skupljanja ( $k$ ) u odnosu na prosečnu veličinu čestica.

### (e) Mikrostruktura BT keramika

Na **slici 3.65 (a) i (b)**, prikazana je mikrostruktura sinterovanih BT keramika pripremljenih od BT prahova sa mikrometarskom (1.4 μm) i nanometarskom (64 nm) prosečnom veličinom čestica, respektivno. Mikrostruktura ovih tipičnih polikristalnih keramičkih materijala sadrži mrežu međusobno povezanih velikih angularnih zrna. Svako zrno je okruženo nasumično orijentisanim susednim zrnom, čije se granice blisko dodiruju. Zaobljene granice zrna ukazuju da je tokom sinterovanja na 1370 °C došlo do formiranja tečne faze. Gustina ovako pripremljenih BT keramika je relativno velika, kreće se u intervalu gustina od 90 (za mikrometarski prah,  $d_{50}=1.4 \mu\text{m}$ ) do 98 %  $\rho_T$  (za nanometarski prah,  $d_{50}=64 \text{ nm}$ ). Postoji evidentna razlika u obliku i veličini zrna između keramika koje su pripremljene od mikro- i nanometarskog praha. Iz mikrometarskog (1.4 μm) praha tokom sinterovanja formirana su pločasta zrna čija je prosečna veličina  $G_{50}=26 \mu\text{m}$ , **slika 3.65a**. Smanjenje prosečne veličine čestica u polaznom BT prahu dovodi do smanjenja prosečne veličine zrna u formiranoj keramici na  $G_{50}=18 \mu\text{m}$ , **slika 3.65b**. Osim toga, zrna u keramici pripremljenoj od praha BT0 su glatka, bez uočljivog naprežanja, sa druge strane, na površini zrna u BT180 keramici uočeno je znatno zaostalo naprežanje koje indukuje slojevitost

teksturu zrna (većina slojeva je orijentisana svojom  $c$ -osom normalno na površinu uzorka). Ovo zaostalo naprezanje je izazvano visokom temperaturom sinterovanja i/ili dugim vremenom izotermnog sinterovanja. Ova činjenica ukazuje da se sinterovanje BT keramika pripremljenih od nanometarskih prahova dešava na nižoj temperaturi nego sinterovanje mikrometarskih prahova.

Prema tome, upotrebom nanometarskih BT prahova formiraju se keramike veće gustine, poliedarska zrna imaju jasnije izražene granice i manju srednju veličinu, a potpuna densifikacija se dešava na sniženoj temperaturi u odnosu na upotrebu mikrometarskih prahova. Može se reći da mikrostruktura sinterovane keramike kao i samih zrna zavisi od srednje veličine i morfologije čestica polaznog praha.

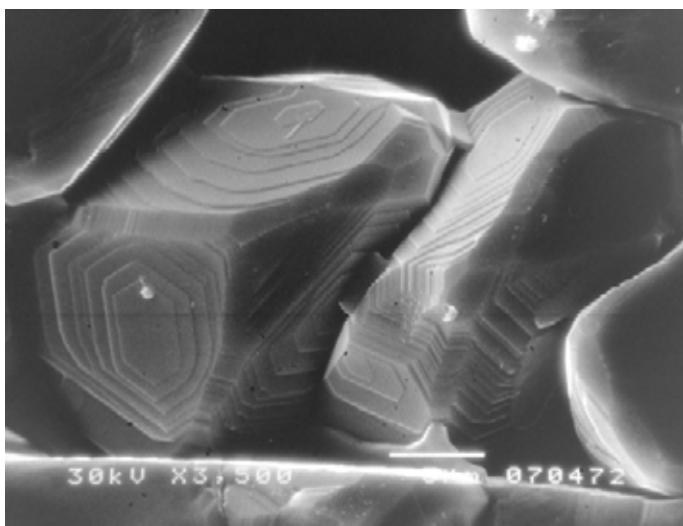


**Slika 3.65** Mikrostrukture BaTiO<sub>3</sub> keramika sinterovanih na 1370 °C tokom 2 h, pripremljenih od BT prahova sa prosečnom veličinom čestica: (a) 1.4 μm i (b) 64 nm.

Treba obratiti pažnju na činjenicu da tokom procesa sinterovanja pojedina zrna rastu i do 40 μm. Ovi rezultati su u korelaciji sa prethodno objavljenim, koji pokazuju da čak i u slučaju nano-kristalnih prahova postoji tendencija formiranja aglomerata, što prouzrokuje rast zrna tokom sinterovanja [211,212]. Osim toga, aglomeracija može da prouzrokuje i formiranje mikrostrukturnih defekata kao i mikronaprezanja što pogoršava električne osobine materijala.

Kao što je pokazano u prethodnom **delu 3.3.2 (d)** skoro potpuna densifikacija se dešava do 1300 °C, dalje zagrevanje dovodi do male promene u gustini keramičkog materijala a dominantan proces je rast zrna. Poznato je da je aktivaciona energija za migraciju granice zrna u BT prilično mala, što rezultuje povećanim rastom zrna u finalnom stadijumu sinterovanja [270].

Rast zrna se dešava usled transporta materijala zapreminskom difuzijom, površinskom difuzijom ili procesom isparavanje-kondenzacija. Tokom procesa isparavanje-kondenzacija dolazi do spiralno koncentričnog rasta koji započinje na strukturnim defektima u keramici, kao što su zavojne dislokacije, zrna „blizanci“, defekti pakovanja i drugim [239,271-273]. Na **slici 3.66** prikazana je mikrostruktura sinterovane keramike pripremljene od praha BT180 sa  $d_{50}$  od 64 nm, evidentno je prisustvo spiralno-koncentričnog rasta zrna. Prema tome, rast zrna u sinterovanim BT keramikama do velikih prosečnih

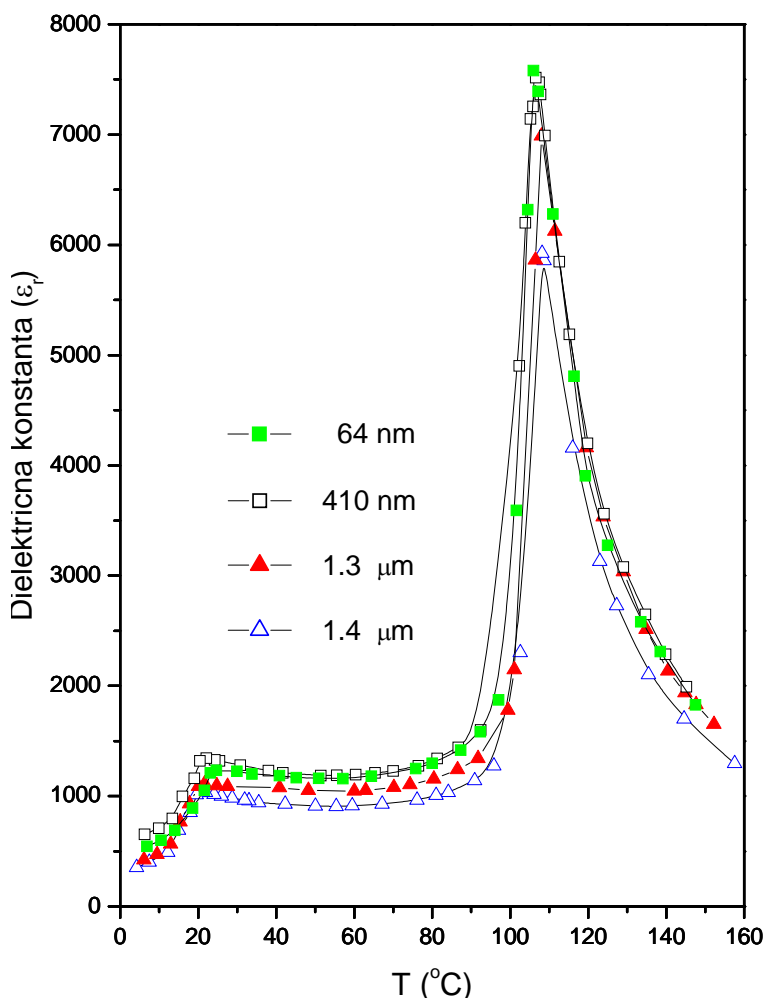


vrednosti može da se objasni prisustvom mehanizma spiralnog rasta. Osim toga, **slika 3.66** ukazuje na značajnu ulogu procesa isparavanje-kondenzacija tokom finalne faze sinterovanja.

Vrednosti za prosečnu veličinu zrna u sinterovanim keramičkim materijalima ( $G_{50}$ , izračunate na osnovu SEM fotografija, uz upotrebu softvera SEMAfore) i postignute gustine ( $\% \rho_T$ ) prikazane su u **tabeli 3.18**.

Slika 3.66 Mikrostruktura BT keramike (polazni prah 64 nm) sinterovane na 1370 °C/2<sup>h</sup>. Fenomen spiralno-koncentričnog rasta zrna, vidljiv na morfologiji zrna.

#### (f) Dielektrične karakteristike



Slika 3.67 Temperaturna zavisnost dielektrične konstante BT keramika sinterovanih na 1370 °C, s osvrtom na prosečnu veličinu čestica.

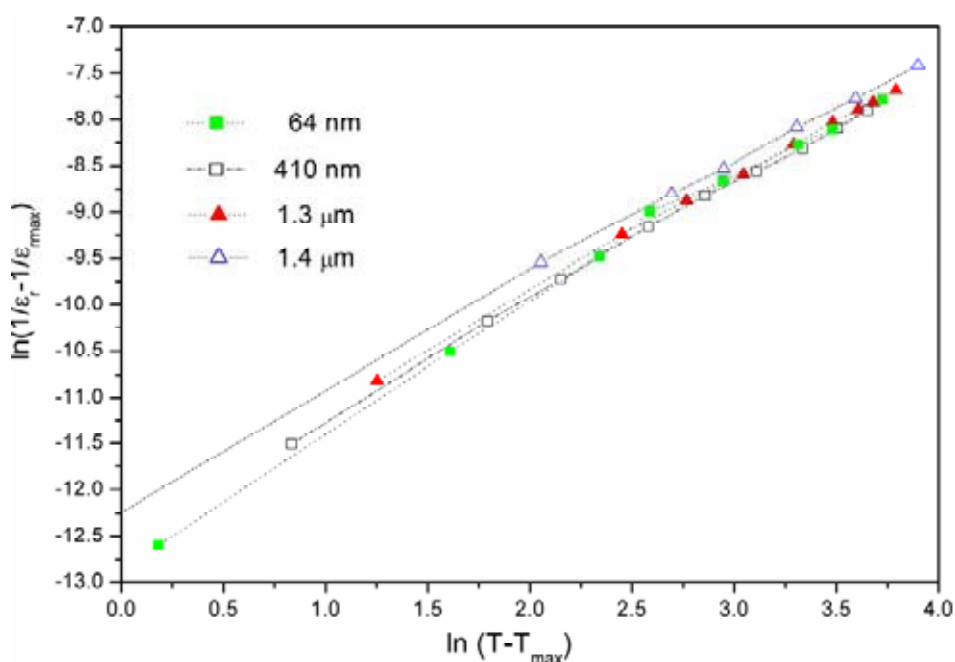
U sledećem delu teksta pažnja je posvećena uticaju mikrostrukture na dielektrične osobine BT keramika. Kao što je pokazano u delu 3.2.2 mikrostruktura sinterovanog materijala zavisi od karakteristika polaznog praha, pa se može reći da je i u ovom slučaju utvrđena korelacija između morfologije i srednje veličine čestica BT prahova, sa dielektričnim karakteristikama sinterovanih BT materijala.

Na **slici 3.67** prikazana je temperaturna zavisnost statičke dielektrične konstante ( $\epsilon_r$ ) barijum titanatnih keramika sinterovanih u atmosferi vazduha na 1370 °C u toku 2 h, s osvrtom na srednju veličinu čestica polaznih BT prahova. Može se uočiti da smanjenje srednje veličine čestica izaziva blagi pomeraj Curie-ve temperature prema nižim vrednostima

(tabela 3.18). Štaviše,  $\epsilon_{rmax}$  jasno raste sa smanjenjem veličine čestica, od 5920 za keramiku pripremljenu od praha BT0 čija je prosečna veličina čestica 1.4  $\mu\text{m}$ , do 7580 za keramiku pripremljenu od praha BT180 čija je prosečna veličina čestica 64 nm. Ranije je u literaturi slično ponašanje objašnjeno mikrostrukturom sinterovanih materijala što se može primeniti i u ovom slučaju. Naime, smanjenje prosečne veličine čestica BT praha od 1.4  $\mu\text{m}$  do 64 nm izaziva smanjenje prosečne veličine zrna u sinterovanoj keramici od 30 do 13  $\mu\text{m}$ . Prema tome, porast dielektrične konstante može se tumačiti kao posledica formiranja manjih zrna sa savršenijim (pravilnijim) granicama.

Kao što je već rečeno, Kinoshita i Yamaji [244] su pokazali da  $\epsilon_r$  veoma zavisi od veličine zrna u feroelektričnom stanju dok je skoro nezavisna od veličine zrna u paraelektričnom stanju, gde  $\epsilon_r$  prati Curie-Weiss-ov zakon. Takođe, sniženje kristalne simetrije pri faznom prelazu kubna-tetragonalna zavisi od veličine zrna i efekta naprežanja u strukturi, pa prema tome veoma zavisi od mikrostrukture sinterovanog materijala [245]. Osim toga, formiranje aglomerata u polaznim prahovima može da izazove promenu u temperaturi faznog prelaza.

Generalno, veličina i efekat stresa mogu da indukuju pomeraj  $T_c$  ka nižim temperaturama, šireći temperaturski opseg faznog prelaza, i menjajući dielektričnu propustljivost. Način na koji se ovi efekti dešavaju zavisi od toga kog je reda fazni prelaz. O redu faznog prelaza govori koeficijent  $\gamma$ . Koeficijenti  $\gamma$  i  $C'$  su izračunati prema izrazu (2.6) i iz linearne zavisnosti  $\ln(1/\epsilon_r - 1/(\epsilon_r)_{max})$  u  $f$ -ji  $\ln(T - T_{max})$ , na temperaturama iznad  $T_{max}$  (slika 3.68), i prikazani su u tabeli 3.18. Očigledno je da su izračunate vrednosti za  $\gamma$  veoma slične za sve proučavane BT keramike, dok se  $C'$  neznatno menja od  $2.06 \cdot 10^5$  do  $3.37 \cdot 10^5$  °C. Ove vrednosti su skoro nezavisne od veličine zrna, što znači da ponašanje  $\epsilon_r$  nije uslovljeno veličinom zrna na temperaturama iznad  $T_{max}$ . Dakle, u paraelektričnom stanju  $\epsilon_r$  prati Curie-Weiss-ov



zakon. Ovakva razlika između paraelektričnog i feroelektričnog stanja implicira da unutrašnji stres ima značajnu ulogu u efektu veličine zrna, unutrašnji stres ne postoji u kubnoj fazi ali se razvija kada se BaTiO<sub>3</sub> keramika ohladi ispod  $T_c$  [245].

Slika 3.68 Dijagram  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rmax})$  u  $f$ -ji  $\ln(T - T_{max})$  za barijum titanatne materijale sinterovane na 1370 °C/2h, za različite srednje veličine čestica polaznog BT praha.

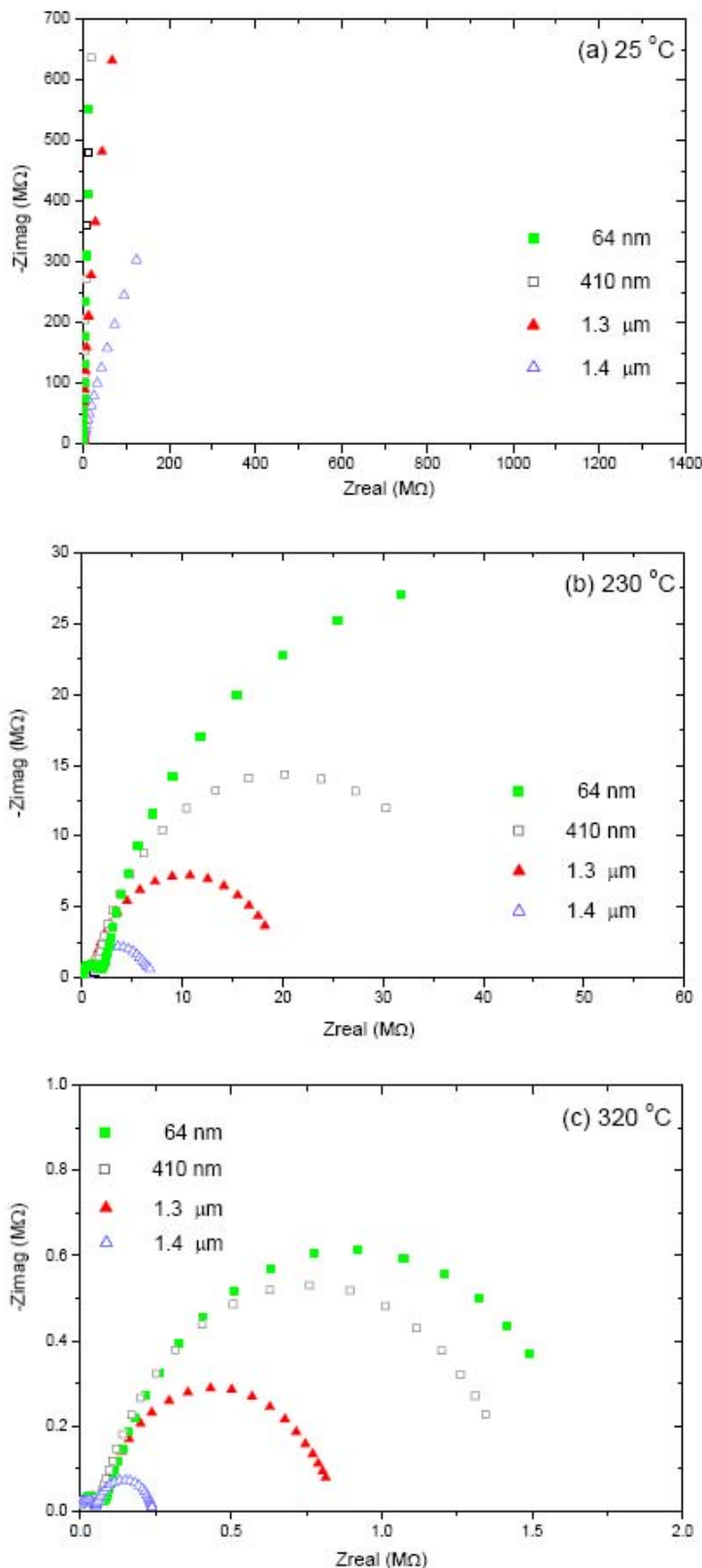
### (g) Impedansna spektroskopija

Određene su električne karakteristike barijum titanatnih keramika u temperaturnom intervalu 320-25 °C *ac* impedansnom spektroskopijom. Elementi otpora i kapaciteta su određeni fitovanjem odgovarajućeg

ekvivalentnog kola.

Cilj impedansnih merenja bio je da se odredi uticaj veličine zrna tj. mikrostrukture (a samim tim i uticaj veličine čestica polaznog praha) na otpornost uzoraka, što je moguće s obzirom da su svi uzorci bili istih dimenzija i istog hemijskog sastava.

Na slici 3.69 prikazani su impedansni spektri sinterovanih BT materijala na tri karakteristične temperature. Očigledno je da oblik Nyquist-ovih dijagrama zavisi od temperature. Na sobnoj temperaturi (slika 3.69a) EIS spektri su prave linije sa velikim nagibom, što ukazuje na izolatorske osobine uzoraka. *dc* otpor uzoraka izmeren na sobnoj temperaturi procenjuje se na opseg  $2-72 \cdot 10^9 \Omega$ , što su relativno velike vrednosti. Prema Hirose i West-u otpornost sinterovanih BT materijala na sobnoj temperaturi zavisi od mikrostrukture odnosno od veličine zrna [248,274]. Međutim, korisniji podaci se dobijaju tek pri merenjima iznad  $T_c$ , kada se otpor granice zrna smanjuje za četiri reda veličine (od  $10^{10}$  do  $10^6 \Omega$ ). Da bi se razdvojio doprinos granice zrna i zrna BT uzorci su grejani do 320 °C. Niskofrekventni polukrug nije uočen na temperaturama  $<200 \text{ }^\circ\text{C}$ , što je verovatno posledica preklapanja procesa relaksacije elektroda sa procesom relaksacije granice zrna. Sa povećanjem temperature



Slika 3.69 Kompleksni impedansni dijagram sinterovanih barijum titanata na tri reprezentativne temperature (s obzirom na prosečnu veličinu čestica u polaznim BT prahovima).

( $\geq 230$  °C) impedansni spektri svih uzoraka sadrže dva polukruga. Sa **slike 3.69c** vidi se da amplituda visokofrekventnog polukruga za BT materijale više-manje ne zavisi od veličine zrna, pa je prema tome pripisana otporu zrna ( $R_b$ ). Amplituda niskofrekventnog polukruga se povećava sa smanjenjem veličine zrna, i pripisana je otporu granice zrna ( $R_{gb}$ ).

Eksperimentalni podaci *ac* impedansnih merenja za barijum titanatne keramike, na temperaturama iznad feroelektrično-paraelektričnog faznog prelaza  $T_c$ , prikazanih na **slici 3.69(b,c)**, alternativno su prikazani preko ekvivalentnog kola na **slici 3.70**. Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element  $R_b C_b$  dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element  $R_{gb} C_{gb}$ . Impedansa ovog kola opisuje se jednačinom **2.8 (Metode, deo 2.2.2.7)**

Nakon fitovanja (matematičke simulacije)  $R_g$  i  $R_{gb}$  očitani su kao prečnik visokofrekventnog, odnosno niskofrekventnog polukruga. Vrednosti za  $R_b$  i  $R_{gb}$  prikazane su u **tabeli 3.18**. Uočava se da su vrednosti otpora zrna  $R_b$  skoro nezavisne od prosečne veličine čestica polaznog praha. Sa druge strane, otpor granice zrna  $R_{gb}$  zavisi od prosečne veličine čestica polaznog BT praha. Očigledno je da otpor granice zrna raste sa smanjenjem prosečne veličine čestica, što je verovatno posledica uticaja karakteristika praha na prosečnu veličinu zrna sinterovanog materijala. Poznato je da otpor granice zrna raste sa smanjenjem veličine zrna, a usled povećanja broja granica po jedinici debljine granice zrna [254]. Takođe se može uočiti da se vrednosti  $R_b$  i  $R_{gb}$  smanjuju sa povećanjem temperature.



**Slika 3.70** Ekvivalentno kolo upotrebjeno za predstavljanje električnih karakteristika sinterovanih BT keramika.

Kao što je rečeno u **delu 3.1.12**, iako je granica zrna feroelektrična - isto kao i sama zrna, njena impedansa je modifikovana u odnosu na impedansu zrna (materijala) usled poroznosti ili zbog formiranja različitih nehomogenih slojeva na granici zrna. U slučaju BTS materijala, sa promenom sadržaja kalaja menjala se kako poroznost tako i stehiometrija oksidnog sloja na granici zrna, pa nije bilo moguće uspostaviti korelaciju između mikrostrukture (tj.  $\rho_T$  i  $G_{50}$ ) i  $R_{gb}$ . Međutim, u slučaju ispitanih BT keramika, procesiranih od BT prahova iste stehiometrije a sa različitom srednjom veličinom čestica  $d_{50}$ , moguće je uspostaviti vezu između mikrostrukture i otpornosti granice zrna.

Zaključeno je da se sa smanjenjem srednje veličine čestica polaznog BT praha smanjuje i srednja veličina zrna u sinterovanim BT keramikama, kao i da raste otpornost granice zrna. Otpornost granice zrna uslovljava ponašanje BT elektronskih komponenata tokom njihovog rada u strujnim kolima; sa povećanjem  $R_{gb}$  smanjuje se „struja curenja“. Prema tome, da bi se proizvele kvalitetne BT kao i BTS FGM elektronske komponente neophodno je procesirati nanometarske prahove u uslovima sinterovanja u kojima se dobijaju guste keramike sa što manjim zrnima.

**Tabela 3.18** Karakteristike BT materijala sinterovanih na 1370 °C, pripremljenih od BT prahova čije su karakteristike prikazane u tabeli 3.17.

Keramika	$G_{50}^*$	gustina <sup>**</sup>	$\epsilon_{rmax}$	$T_c$	$T_1$	$\gamma$	$C'$	$R_{dc}$ na 25 °C (GΩ)	$R_g$	$R_{gb}$
	(μm)	(% ρ <sub>T</sub> )							na 320 °C (kΩ)	
BT0	26	90.4	5920	108.2	21.1	1.25	2.06	2	50	187
BT10	25	91.9	6980	108.0	21.7	1.23	2.22	14	46	753
BT60	21	94.0	7520	106.6	22.1	1.35	3.50	56	75	937
BT180	18	97.8	7580	106.0	24.7	1.36	3.37	72	84	1650

\*  $G_{50}$  – prosečna veličina zrna u sinterovanoj keramici određena na osnovu SEM fotografija, pomoću kompjuterskog programa *SEMAfore*

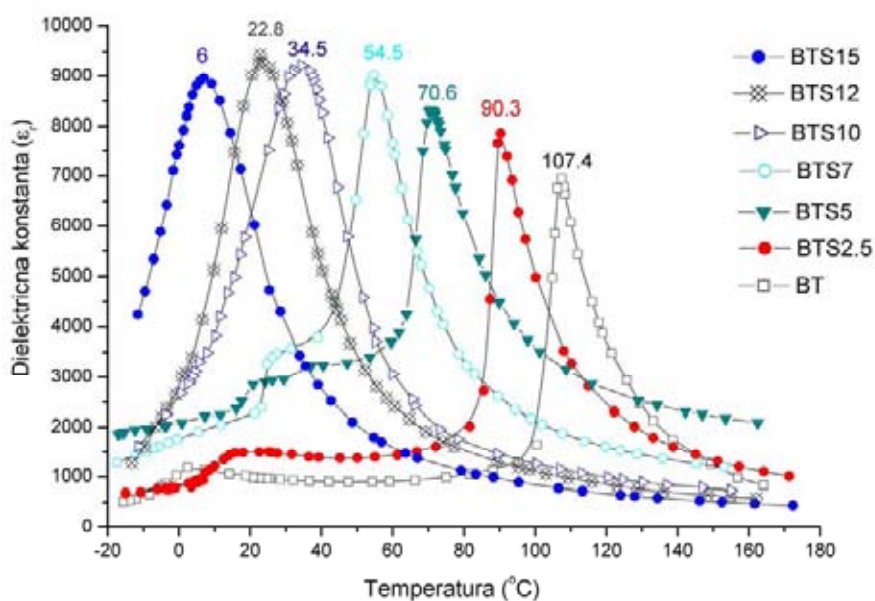
\*\* gustina je određena piknometarski



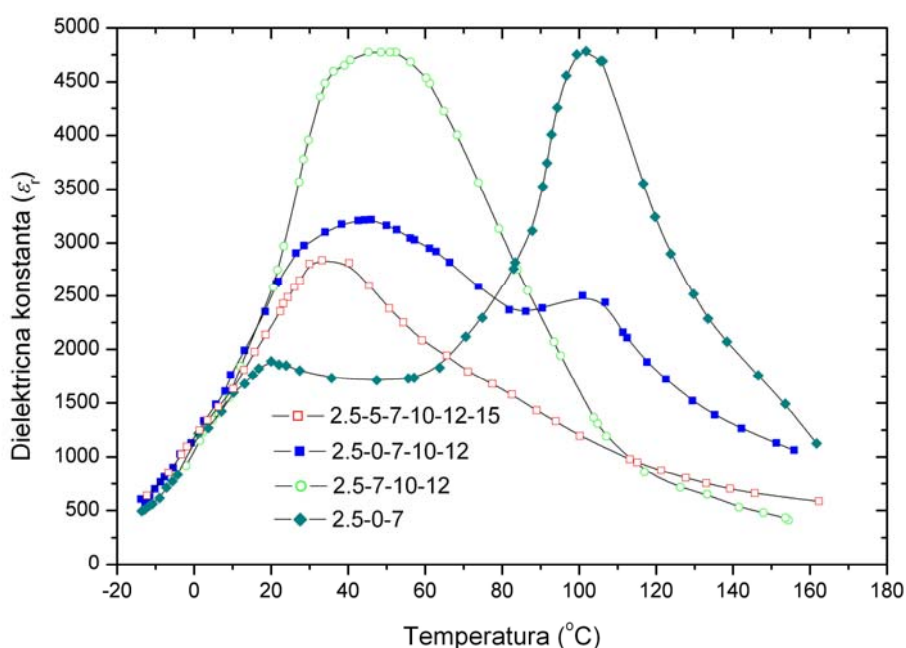
### 3.3.3 Dielektrične karakteristike sinterovanih BTS uzoraka pripremljenih od ultrazvučno deaglomerisanih prahova

Kao što je pokazano u prethodnom delu, ultrazvučnom deaglomeracijom kalcinisanog BT praha (u toku 3h) pripremljen je prah nanometarskih čestica, koji je pokazao bolju sinterabilnost, veću dielektričnu konstantu i veću otpornosti granice zrna, u odnosu na polazni prah. Zbog toga su u nastavku rada, pri istim uslovima ultrazvučnog tretmana, deaglomerisani i svi ostali BTS prahovi, prethodno pripremljeni reakcijom u čvrstom stanju na 1100 °C. Od deaglomerisanih BTS prahova pripremljene su BTS i BTS FGM komponente koje su sinterovane na 1420 °C, 2h. Određene su njihove dielektrične karakteristike.

Na slikama 3.71 i 3.72 prikazana je temperaturna zavisnost dielektrične konstante BTS mono- i višeslojnih materijala sinterovanih na 1420 °C, respektivno.



Slika 3.71 Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1420 °C.



Slika 3.72 Dielektrične karakteristike višeslojnih BTS keramika sinterovanih na 1420 °C.



U **tabeli 3.19** prikazane su dielektrične karakteristike monoslojnih sinterovanih materijala pripremljenih od kalciniranih BTS prahova i od BTS prahova koji su ultrazvučno deaglomerisani u toku 3 h.

**Tabela 3.19** Dielektrične karakteristike monoslojnih BTS keramika sinterovanih na 1420 °C.

uzorci	BTS		BTS i UZ	
	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$ (°C)	$\epsilon_{rmax}$ na $T_c$	$T_c$ (°C)
BT	6478	108.9	6978	107.4
BTS2.5	6081	94.9	7909	90.3
BTS 5	6975	73.7	8339	70.6
BTS 7	8546	60.1	9005	54.5
BTS 10	8987	37.4	9237	34.5
BTS 12	9424	24.8	9473	22.8
BTS 15	8922	4.0	9005	6.0

Uočeno je da sinterovani materijali pripremljeni od ultrazvučno deaglomerisanih prahova imaju nižu temperaturu faznog prelaza i veću dielektričnu konstantu. Najveća razlika u  $T_c$  i  $\epsilon_{rmax}$  postoji kod uzorka BT, što može da se objasni i najvećom razlikom u prosečnoj vrednosti čestica pre i nakon deaglomeracije (od 1.4  $\mu$ m do 64 nm).

U **tabeli 3.20** prikazane su dielektrične karakteristike višeslojnih sinterovanih materijala pripremljenih od kalciniranih BTS prahova i od BTS prahova koji su ultrazvučno deaglomerisani u toku 3 h.

**Tabela 3.20** Dielektrične karakteristike višeslojnih BTS keramika.

FGM BTS	$T_1$	$\epsilon_{rmax1}$	$T_2$	$\epsilon_{rmax2}$
2.5-0-7	106.6	4669	25.1	2042
2.5-7-10-12			51.2	4719
2.5-0-7-10-12	104.3	2424	46.5	3206
2.5-5-7-10-12-15			32.1	2674
FGM (BTS i UZ)	$T_1$	$\epsilon_{rmax1}$	$T_2$	$\epsilon_{rmax2}$
2.5-0-7	102.4	4801	19.5	1876
2.5-7-10-12			45.0	4785
2.5-0-7-10-12	102.0	2491	44.2	3223
2.5-5-7-10-12-15			32.1	2840

U slučaju FGM pripremljenih od BTS prahova pre i posle ultrazvučne deaglomeracije, uočena je mala promena u temperaturama faznog prelaza i maksimumima dielektrične konstante. Kao i u slučaju BTS monomorfni materijala to se može objasniti malom razlikom u prosečnim veličinama čestica BTS prahova pre i nakon ultrazvučne deaglomeracije.

## ZAKLJUČAK

U okviru ove teze, reakcijom u čvrstom stanju sintetisani su  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS) prahovi sa sadržajem kalaja:  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.12$  i  $0.15$ . Ispitane su fizičke karakteristike polaznih prahova: morfologija, srednja veličina čestica, raspodela veličina čestica, srednja veličina aglomerata, kristalna struktura i parametri jedinične ćelije. Utvrđeno je da se sa promenom sadržaja kalaja u BTS materijalima menjaju i sve navedene karakteristike. Sa povećanjem sadržaja Sn smanjuje se tetragonalnost kristalne rešetke a povećava se zapremina jedinične ćelije. Srednja veličina čestica za barijum titanat je  $d_{50}=1.4 \mu\text{m}$ , dok je za sve ostale BTS prahove  $0.3 \mu\text{m} < d_{50} < 0.4 \mu\text{m}$ .

U nastavku rada, od BTS prahova su prvo procesirane monomorfne keramike. Utvrđeno je da pri istim uslovima sinterovanja procenat skupljanja, mikrostruktura, prosečna veličina zrna i gustina zavise od hemijskog sastava, odnosno od sadržaja kalaja u BTS uzorcima. Sa povećanjem sadržaja kalaja smanjuje se procenat skupljanja tokom sinterovanja, takođe se smanjuju gustina kao i prosečna veličina zrna. Smanjenje procenta skupljanja i gustine objašnjavaju se niskom temperaturom sinterovanja. Zapravo, u BTS materijalima sa povećanjem sadržaja kalaja raste i njihova teorijska gustina pa da bi došlo do potpune densifikacije treba uneti i veću količinu energije tj. povećati temperaturu sinterovanja. Generalno, BTS materijali sinterovani na temperaturi od  $1420^\circ\text{C}$  imaju veoma malu poroznost, odnosno veliku gustinu. Gustina sinterovanih BTS uzoraka iznosi 97, 96.5, 95, 93.5, 92, 90.5 i 88.5 za BT, BTS2.5, BTS5, BTS7, BTS10, BTS12 i BTS15, respektivno. Srednja veličina zrna u ovim materijalima je 29.3, 21.1, 16.7, 15.8, 14.2, 13.4 i  $11.8 \mu\text{m}$ .

Ispitane su električne karakteristike BTS monomorfnih keramika i korelirane su sa mikrostrukturom. Utvrđeno je da se dielektrična konstanta i temperatura faznog prelaza menjaju sa promenom sastava u BTS materijalu. Sa povećanjem sadržaja Sn raste vrednost  $\epsilon_{\text{rmax}}$  a  $T_c$  se pomera ka nižim temperaturama. Osim sa promenom stehiometrije, ove vrednosti se menjaju i sa promenom mikrostrukture. Kod BTS keramika sinterovanih na višim temperaturama u kojima se uspostavlja veća gustina i dolazi do rasta zrna, dolazi do daljeg povećanja  $\epsilon_{\text{rmax}}$  i sniženja  $T_c$ . Rezultati dielektričnih merenja ukazuju da u BTS uzorcima sa sadržajem kalaja u intervalu koncentracija od 10 do 15 mol% postoje difuzni fazni prelazi, što su potvrdila i merenja feroelektričnih karakteristika metodom histerezisne petlje.

Na osnovu rezultata *EIS* merenja zaključeno je da se izračunate vrednosti otpornosti zrna (tj. materijala) vrlo malo menjaju sa promenom sadržaja kalaja u BTS keramikama. Sa druge strane, otpornost granice zrna se menja zbog promene u veličini zrna, poroznosti, ili zbog formiranja različitih nehomogenih slojeva na granici zrna koji mogu biti provodni ili izolatorski. Sa promenom sadržaja kalaja u ispitivanim BTS materijalima menjaju se i svi navedeni faktori (veličina zrna, poroznost kao i stehiometrija oksidnog sloja koji se formira na granici zrna tokom *EIS* merenja na visokom temperaturama) koji utiču na promenu otpornosti granice zrna. S obzirom da promena  $R_{\text{gb}}$  nije jednoznačna teško je zaključiti koji je od ovih faktora dominantan i utiče na promenu otpornosti granice zrna. Zapravo, nije bilo moguće uspostaviti korelaciju između mikrostrukture i otpornosti granice zrna u slučajevima gde se menja i niz drugih parametara.

Nakon detaljnog ispitivanja polaznih BTS prahova i sinterovanih monomorfnih keramika bilo je moguće izabrati željene kombinacije BTS slojeva i pretpostaviti ponašanje FGM uzoraka tokom sinterovanja pri istim uslovima. Ako bi se FGM kreirali od prahova sa velikom razlikom u procentu skupljanja, kao i u kinetici skupljanja (temperatura na kojoj započinje skupljanje, brzina skupljanja, temperatura na kojoj se završava skupljanje i počinje rast zrna), došlo bi do različitih deformacija tokom sinterovanja, tačnije, do raslojavanja, pucanja ili savijanja. Višeslojni BTS FGMi su procesirani relativno jednostavnom metodom, uniaksijalnim presovanjem prahova i sinterovanjem. Na ovaj način formirane su keramike sa dva do šest slojeva u kojima je manjan sadržaj kalaja. FGMi su kreirani na takav način da se postignu osobine koje ne poseduje ni jedna od njegovih pojedinačnih BTS komponenti. Poziciono-zavisan hemijski sastav i mikrostruktura prouzrokovali su i postojanje gradijenta osobina. Izvršena je detaljna analiza mikrostrukture i hemijskog sastava po preseku tj. kroz gradijent. Utvrđeno je da veći rast zrna i veći procenat skupljanja postoje u slojevima sa manjim sadržajem kalaja. BTS FGMi su pokazali veoma složeno ponašanje tokom sinterovanja, koje je uslovljeno difuzijom  $\text{Sn}^{4+}$  kroz FGM. Difuzija katjona zavisi od broja slojeva i njihove debljine, od početne koncentracije kalaja unutar svakog od slojeva, kao i od brzine zagrevanja tokom neizotermnog dela sinterovanja. U ispitivanim slučajevima BTS FGM, iako je postojao gradijent sastava po visini uzoraka, pri čemu se svaki od slojeva skupljao različitom brzinom, nije došlo do pucanja ili raslojavanja kompakata tokom procesa sinterovanja. Mali stepen distorzije uočen je kod onih višeslojnih uzoraka kod kojih je promena u sadržaju kalaja stepenasta (a ne kontinualna).

Na osnovu merenja kapacitivnosti i otpornosti određene su dielektrične konstante ovih materijala kao i otpornost granice zrna. Pokazano je da električne karakteristike BTS FGM jasno zavise od mikrostrukturnih karakteristika kao što su poroznost, kontakti zrno-zrno, ali i od nehomogenih oksidnih slojeva koji se formiraju na granici zrna tokom *EIS* merenja na visokim temperaturama. Uočeno je da BTS FGMi imaju proširen interval  $\epsilon_{\text{max}}$ , tj. imaju relativno veliku dielektričnu konstantu u širokom intervalu temperatura. Ovaj efekat je mnogo jasnije izražen kod FGM sa više slojeva, u kojima se sadržaj kalaja kroz presek postepeno menja.

Kao i u slučaju određivanja dielektrične konstante FGM, tako i u slučaju procenjene otpornosti materijala i granice zrna, postoji smanjenje ovih vrednosti u odnosu na monomorfne BTS komponente. Lošije električne karakteristike FGM u odnosu na monomorfne keramike su posledica formiranja mikrostrukturnih međupovršina u FGM. Te tanke površine između različitih BTS slojeva deluju kao izolatori i menjaju električne karakteristike ovih materijala. Ove izolatorske međupovršine su posledica procesiranja FGM metodom uniaksijalnog presovanja.

Na ovaj način, utvrđeno je da se kombinovanjem broja slojeva i variranjem sadržaja kalaja po svakom od slojeva mogu kreirati FGM koji će imati maksimum dielektrične konstante u željenom temperaturnom intervalu (koji zavisi od sadržaja kalaja), takođe moguće je menjati i širinu intervala u kome dolazi do faznog prelaza tj. širinu maksimuma (koji zavisi od broja slojeva i gradijenta).

Nakon proučavanja svih navedenih karakteristika BTS FGM primenjene su dve metode u cilju poboljšanja električnih karakteristika sinterovanih keramika.

U prvom slučaju na mono- i višeslojne BTS materijale, prethodno sinterovane na 1370 °C, primenjeno je mikrotalasno polje u periodu od 10 min. Nakon delovanja MT polja uočeno je da raste  $\epsilon_{rmax}$  i da se  $T_c$  pomera ka nižim temperaturama. Promene u  $\epsilon_{rmax}$  i  $T_c$  kod uzoraka istog hemijskog sastava, koji su sinterovani u različitim uslovima pripisuju se promeni u mikrostrukturi. Međutim, u ovom slučaju nisu uočene promene u gustini uzoraka niti u veličini zrna nakon MT tretmana. Pretpostavlja se da su u ovom slučaju promene u  $\epsilon_{rmax}$  i  $T_c$  izazvane uređenjem feroelektričnih domena a ne promenama u mikrostrukturi.

U drugom slučaju, delovanjem ultrazvuka velike snage izvršena je deaglomeracija kalcinisanog BT praha u cilju njegove aktivacije i poboljšanja sinterabilnosti. Ispitane su fizičke karakteristike deaglomerisanih prahova, skupljanje tokom sinterovanja kao i električne karakteristike sinterovanih materijala. Uočeno je da se nakon deaglomeracije kalcinisanog praha barijum titanata (BT), i smanjenja srednje veličine čestica od 1.4 do 0.064  $\mu\text{m}$ , poboljšavaju karakteristike sinterovanih BT materijala. Sa smanjenjem srednje veličine čestica povećava se procenat skupljanja materijala tokom sinterovanja, povećava se maksimum dielektrične konstante, kao i otpornost granice zrna. Osim toga, jedno- i višeslojni BTS materijali pripremljeni od kalcinisanih a zatim deaglomerisanih BTS prahova imaju veću dielektričnu konstantu nego materijali pripremljeni od kalcinisanih BTS prahova.

Dobijeni rezultati ukazuju da je tretman intenzivnim ultrazvukom efektivna metoda za smanjenje veličina čestica praha barijum titanata koji je prethodno pripremljen reakciom u čvrstom stanju.

Prema tome, da bi se proizvele kvalitetne BT kao i BTS FGM elektronske komponente neophodno je procesirati nanometarske prahove u uslovima sinterovanja u kojima se dobijaju guste keramike sa što manjim zrnima.

## Literatura

1. M. Koizumi: "FGM activities in Japan", *Composites Part B* **28B** (1997) 1-4.
2. M. Koizumi, M. Nino: "Overview of FGM research in Japan", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 19-21.
3. S. Amada: "Hierarchical functionally gradient structures of bamboo, barley, and corn", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 35-36.
4. B. Ilshner: "Processing-microstructure-property relationships in graded materials", *J. Mech. Phys. Solids* **44** (5) (1996) 647-56.
5. B. Kieback, A. Neubrand, H. Riedel: "Processing techniques for functionally graded materials", *Mat. Sci. Eng. A* **362** (2003) 81-105.
6. K. Pietrzak, D. Kalinski, M. Chmielewski: "Interlayer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr functionally graded material for reduction of thermal stresses in alumina-heat resisting steel joints", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 1281-86.
7. M.B. Bever, P.F. Duwez: "Gradients in composite materials", *Mater. Sci. Eng.* **10** (1972) 1-8.
8. M. Shen, M.B. Bever: "Gradients in polymeric materials", *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 741-46.
9. A.J. Ruys, E.B. Popov, D. Sun, J.J. Russell, C.C.J. Murray: "Functionally graded electrical/thermal ceramic systems", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2025-29.
10. R. Watanabe: "Powder processing of functionally gradient materials", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 32-34.
11. S. Sarraute, O. Toft Sørensen, E. Rubæk Hansen: "Fabrication process for barium titanate-ferrite functionally graded ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 759-64.
12. D. Piazza, C. Capiani, C. Galassi: "Piezoceramic material with anisotropic graded porosity", *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3075-78.
13. T. Hashida, H. Takahashi, K. Miyawaki: "Evaluation of thermal shock fracture of functionally graded materials", *J. Jpn. Soc. Powd. Metall.* **37** (1990) 307-12.
14. V. Cannillo, L. Lusvarghi, T. Manfredini, M. Montorsi, C. Siligardi, A. Sola: "Glas-ceramic functionally graded materials produced with different methods", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 1293-98.
15. V. Cannillo, L. Lusvarghi, C. Siligardi, A. Sola: "Characterization of glass-alumina functionally graded coatings obtained by plasma spraying", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (4) (2007) 1935-1943.
16. S. Sampath, H. Herman, N. Shimoda, T. Saito: "Thermal spray processing of FGMs", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 27-31.
17. S. Suresh, A. Mortensen: "Functionally graded metals and metal-ceramic composites - Part 2, Thermomechanical behavior", *Int. Mater. Rev.* **42** (1997) 85-116.

18. H. Jantunen, T. Hu, A. Uusimäki, S. Leppävuori: "Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (6) (2004) 1077-1081.
19. X. Peng, M. Yan, W. Shi: "A new approach for the preparation of functionally graded materials via slip casting in a gradient magnetic field", *Scripta Materialia* **56** (2007) 907-9.
20. M. Szafran, K. Konopka, E. Bobryk, K.J. Kurzydłowski: "Ceramic matrix composites with gradient concentration of metal particles", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 651-54.
21. C.C.M. Wu, M. Kahn, W. Moy: "Piezoelectric ceramics with functional gradients: A new application in material design", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (3) (1996) 809-12.
22. L. Kozielski, A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj: "Graded PZT ceramics for piezoelectric transformers", *Progress in Solid State Chem.* **35** (2007) 521-30.
23. S.F. Corbin, P.S. Apté: "Engineered porosity via tape casting lamination and the percolation of pyrolyzable particulates", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (7) (1999) 1693-1701.
24. D.-H. Yoon, B.I. Lee: "Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part I: Optimization using design of experiments", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (5) (2004) 739-52.
25. D.-H. Yoon, B.I. Lee: "Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part II: Comparison of the properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (5) (2004) 753-61.
26. A.J. Ruys, E.B. Popov, D. Sun, J.J. Russell, C.C.J. Murray: "Functionally graded electrical/thermal ceramic systems", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (10-11) (2001) 2025-29.
27. S. Put, J. Vleugelis, O. Van Der Biest: "Gradient profile prediction in functionally graded materials processed by electrophoretic deposition", *Acta Mater.* **51** (2003) 6303-17.
28. S. Put, J. Vleugelis, O. Van Der Biest: "Microstructural engineering of functionally graded materials by electrophoretic deposition", *J. Mat. Proc. Tech.* **143-144** (2003) 572-77.
29. P. Hvizdoš, D. Jonsson, M. Anglada, G. Anné, O. Van Der Biest: "Mechanical properties and thermal shock behaviour of an alumina/zirconia functionally graded material prepared by electrophoretic deposition", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 1365-71.
30. P. Sarkar, S. Datta, P.S. Nicholson: "Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition", *Comp. B: Eng.* **28** (1997) 49-56.
31. M. Mott, J.R.G. Evans: "Zirconia/alumina functionally graded materials made by inkjet printing", *Mat. Sci. Eng. A* **271** (1999) 344-52.
32. S. Marković, V. Pejović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Makovec, D. Uskoković: "Screen printed BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> multilayer materials", *Mat. Sci. Forum* **453-454** (2004) 459-64.
33. A. Benčan, J. Holc, M. Hrovat, G. Dražić, M. Kosec: "Interactions between PZT thick films and Ni substrates", *Key Engin. Mat.* **206-213** (2002) 1301-04.
34. B.T. Stojanović, C.R. Foschini, V.Z. Pejović, V.B. Pavlović, V.P. Pavlović, J.A. Varela: "Screen printed barium titanate thick films prepared from mechanically activated powders", *Key Engin. Mat.* **206-213** (2002) 1425-28.

35. T. Hirai: "CVD processing", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 45-47.
36. S. Nakashima, H. Arikawa, M. Chigasaki, Y. Kojima: "ZrO<sub>2</sub> and Cu functionally gradient materials prepared by a dynamic ion mixing process", *Surf. Coat. Technol.* **66** (1994) 330-33.
37. G.C. Stangle, Y. Miyamoto: "FGM fabrication by combustion synthesis", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 52-53.
38. G. Zimmermann, A. Schievenbusch, in: W.A. Kaysser (Ed.), *Functionally Graded Materials 1998, Proceedings of the 5th International Symposium on FGM 1998*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1999, pp. 533-538.
39. C. Colin, L. Durant, N. Favrot, J. Besson, G. Barbier, F. Delannay: "Processing of functional-gradient WC-Co cermets by powder metallurgy", *Int. J. Refract. Met.* **12** (1994) 145-52.
40. F. Erdogan: "Fracture mechanics of functionally graded materials", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 43-44.
41. B.H. Rabin, R.L. Williamson, S. Suresh: "Fundamentals of residual stresses in joints between dissimilar materials", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 37-39.
42. A.C. Fischer-Cripps: "Analysis of instrumented indentation test data for functionally graded materials", *Surface and Coatings Technology* **168** (2-3) (2003) 136-41.
43. C. Larsson, M. Odén: "Hardness profile measurements in functionally graded WC-Co composites", *Mat. Sci. Eng. A* **382** (1-2) (2004) 141-49.
44. A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A.M. Minor, Y.-L. Shen: "Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling", *Acta Materialia* **55** (2007) 4015-39.
45. T. Hirano, K. Wakashima: "Mathematical modelling and design", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 40-42.
46. K.Y. Dai, G.R. Liu, K.M. Lim, X. Han, S.Y. Du: "A meshfree radial point interpolation method for analysis of functionally graded material (FGM) plates", *Computational Mechanics* **34** (2004) 213-23.
47. K.Y. Dai, G.R. Liu, X. Han, K.M. Lim: "Thermomechanical analysis of functionally graded material (FGM) plates using element-free Galerkin model", *Computers and Structures* **83** (2005) 1487-1502.
48. S. Joshi, A. Mukherjee, S. Schmauder: "Numerical characterization of functionally graded active materials under electrical and thermal fields", *Smart Mater. Struct.* **12** (2003) 571-79.
49. A. Kouvatov, R. Steinhausen, W. Seifert, T. Hauke, H.T. Langhammer, H. Beige, H. Abicht: "Comparison between bimorphic and polymorphic bending devices", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1153-56.

50. A. Almajid, M. Taya, S. Hudnut: "Analysis of out-of-plane displacement and stress field in a piezocomposite plate with functionally graded microstructure", *Int. J. Solids Struct.* **38** (2001) 3377–91.
51. Y. Chen, Z.-F. Shi: "Analysis of a functionally graded piezothermoelastic hollow cylinder", *J. Zhejiang Univ. Sci.* **6A** (9) (2005) 956-61.
52. K. Takagi, J.-F. Li, S. Yokoyama, R. Watanabe: "Fabrication and evaluation of PZT/Pt piezoelectric composites and functionally graded actuators", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 1577-83.
53. J.-F. Li, K. Takagi, M. Ono, W. Pan, R. Watanabe, A. Almajid, M. Taya: "Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators", *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (7) (2003) 1094-98.
54. M. Taya, A.A. Almajid, M. Dunnc, H. Takahashi: "Design of bimorph piezo-composite actuators with functionally graded microstructure", *Sens. Actuat. A* **107** (3) (2003) 248-60
55. D. Jin, Z. Meng: "Functionally graded PZT/ZnO piezoelectric composites", *J. Mat. Sci. Lett.* **22** (13) (2003) 971-74.
56. X. Zhu, Z. Meng: "Operational principle, fabrication and displacement characteristics of a functionally gradient piezoelectric ceramic actuator", *Sens. Actuat. A* **48** (3) (1995) 169-76.
57. X. Zhu, J. Xu, Z. Meng, J. Xhu, S. Zhou, Q. Li, Z. Liu, N. Ming: "Microdisplacement characteristics and microstructures of functionally graded piezoelectric ceramic actuator", *Mater. Design* **21** (2000) 561-66.
58. S.U. Adikary, D.R. Jin, Z.Y. Meng: "A resistivity gradient piezoelectric FGM actuator", *J. Mater. Sci. Tech.* **16** (2000) 383-86.
59. H.-J. Lee: "Layerwise laminate analysis of functionally graded piezoelectric bimorph beams", *J. Int. Mat. Syst. Struct.* **16** (2005) 365-71.
60. T. Hauke, A. Kouvato, R. Steinhausen, W. Seifert, H. Beige, H.T. Langhammer, H.-P. Abicht: "Bending behaviour of functionally gradient materials", *Ferroelectrics* **238** (2000) 195-202.
61. N. Ichinose, N. Miyamoto, S. Takahashi: "Ultrasonic transducers with functionally graded piezoelectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1681-85.
62. S. Takahashi, N. Miyamoto, N. Ichinose: "Functionally gradient piezoelectric ceramics for ultrasonic tranducers", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 7103-07.
63. K. Ono: "Functional gradient structure and properties of a bivalve hinge ligament", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 48-49.
64. J.L. Lannuti: "FGMs in high-heat-flux environments: cost/performance issues", *MRS Bulletin* (Special Issue, Functionally Gradient Materials, Ed. E.L. Fleischer) January **20** (1) (1995) 50-51.
65. D. Kolar: 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. 5081-86.



66. E.D. Macklen: PTC Sensor Materials, 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. 3993-96.
67. H. Thurnauer and J. Deaderick: U.S. Patent No. 2,429,588, Oct. 21, 1947; Filled 1941.
68. E. Wainer and A.N. Solomon: Titanium Alloy Manufacturing Co. Report No. 8 (September 1942) and No. 9 (January 1943).
69. T. Ogawa: "On barium titanate ceramics", *Busseiron*, Kenkyu No. 6 (1) (1947) 1-27.
70. B.M. Wul and I.M. Goldman: "Dielectric constants of titanates of metals of the second group", *C.R. Acad. Sci. URSS* **49** (1945) 139-42.
71. A. von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley and L. Tisza: "High dielectric constant ceramics", *Ind. Eng. Chem.* **38** (11) (1946) 1097-1109.
72. B.M. Wul and I.M. Goldman: "Dielectric hysteresis in barium titanate", *C.R. Acad. Sci. URSS* **51** (1) (1946) 21-23.
73. B. Tareev: "Physics of Dielectrics Materials", MIR Publishers Moscow, English Translation 1979., pp. 203-18.
74. D.E. Rase, R. Roy: "Phase equilibria in the system BaO-TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (3) (1955) 102-13.
75. T. Lee, I.A. Aksay: "Hierarchical structure-ferroelectricity relationships of barium titanate particles", *Crystal Growth and Design* **1** (5) (2001) 401-19.
76. C. Proust, C. Miot, E. Husson: "Characterization of BaTiO<sub>3</sub> powder obtained by a chemical route", *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (7) (1995) 631-35.
77. M.T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia, R. Alessio: "Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders from nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (9) (2005) 2374-79.
78. C. Pithan, D. Hennings, R. Waser: "Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> powders for MLCC", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2** (1) (2005) 1-14.
79. D. Kolar: Some Recent Trends in Preparation of Electronic Ceramics, in "Synthetic Materials for Electronics", Eds. B. Yakowlev, A. Szymanski, W. Wlosinski (Elsevier, 1981) 161-180. .
80. H. Xu, L. Gao: "Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: Preparation, characterization, and dielectric properties", *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (1) (2003) 203-05.
81. W. Zhu, S.A. Akbar, R. Asiaie, P.K. Dutta: "Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO<sub>3</sub> powders", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 214-21.
82. P.K. Dutta, R. Asiaie, S.A. Akbar, W. Zhu: "Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>", *Chem. Mater.* **6** (1994) 1542-48.
83. K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose: "Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (8) (1989) 1555-58.
84. C. Jaccard, W. Känzig, M. Peter: "Behavior of colloidal seignette-electrics. I. Potassium phosphate, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>", *Helv. Phys. Acta.* **26** (1954) 521-44.

85. M. Anliker, H.R. Brugger, W. Känzig: "The behavior of colloidal seignette-electrics III. Barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>", *Helv. Phys. Acta.* **27** (1954) 99-124.
86. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni: "Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Phys. Rev. B* **70** (2004) 0241071-7.
87. G. Arlt, D. Hennings, G. de With: "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.* **58** (4) (1985) 1619-25.
88. D. Völtzke, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel: "Hydrothermal modification of pre-sintered barium titanate powders", *J. Mater. Sci. Letters* **17** (1999) 1979-81.
89. P. Balaž, J. Briančin, Z. Bastl, L. Medvecký, V. Šepelak: "Properties of mechanochemically pretreated precursors of doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 4847-51.
90. G.H. Jonker, W. Kwestroo: "The ternary systems BaO–TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> and BaO–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **41** (10) (1957) 390-94.
91. L.K. Templeton, J.A. Pask: "Formation of BaTiO<sub>3</sub> from BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in air and CO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 212.
92. A. Amin, M.A. Spears, B.M. Kulwicki: "Reaction of anatase and rutile with barium carbonate", *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (10) (1983) 733-38.
93. A. Beauger, J.C. Mutin, J.C. Niepce: "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>", *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 3543-50.
94. S. Marković, M. Mitrić, G. Starčević, D. Uskoković: "Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder", *Ultrason. Sonochem.* **15** (2008) 16-20.
95. S. Gablenz, C. Damm, F.W. Müller, G. Israel, M. Rössel, A. Röder, H.-P. Abicht: "Preparation and characterization of core-shell structured TiO<sub>2</sub>–BaCO<sub>3</sub> particles", *Solid State Sci.* **3** (2001) 291-99.
96. N.J. Welham: "Mechanically induced reaction between alkaline earth metal oxides and TiO<sub>2</sub>", *J. Mater. Res.* **13** (6) (1998) 1607-13.
97. H.A.M. van Hal, W.A. Groen, S. Maassen, W.C. Keur: "Mechanochemical synthesis of BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> dielectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1689-92.
98. J. Xue, J. Wang, D. Wan: "Nanosized barium titanate powder by mechanical activation", *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (1) (2000) 232-34.
99. R. Yanagawa, M. Senna, C. Ando, H. Chazono, H. Kishi: "Preparation of 200 nm BaTiO<sub>3</sub> particles with their tetragonality 1.010 via a solid-state reaction preceded by agglomeration-free mechanical activation", *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (3) (2007) 809-14.
100. B.D. Begg, E.R. Vance, J. Nowotny: "Effect of particle size on the room-temperature crystal structure of barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (12) (1994) 3186-92.
101. F. Chaput, J.-P. Boilot, A. Beauger: "Alkoxide-hydroxide route to synthesize BaTiO<sub>3</sub>-based powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (4) (1990) 942-48.

102. F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez, J.M. Criado: "Relationships between the texture and structure of BaTiO<sub>3</sub> and its tetragonal → cubic transition enthalpy", *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 301-5.
103. S. Urek, M. Drofenik: "The hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> fine particles from hydroxide-alkoxide precursors", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 279-86.
104. H.-J. Chen, Y.-W. Chen: "Hydrothermal synthesis of barium titanate", *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 473-83.
105. R.I. Walton, F. Millange, R.I. Smith, T.C. Hansen, D. O'Hare: "Real time observation of the hydrothermal crystallization of barium titanate using in situ neutron powder diffraction", *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 12547-55.
106. L.T. Shevts, N.A. Ovramenko, F.D. Ovcharenko: "Hydrothermal synthesis of finely divided barium titanate", *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **248** (4) (1979) 889-91.
107. W. Hertl: "Kinetics of barium titanate synthesis", *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 879-83.
108. S. Wada, T. Suzuki, T. Noma: "Preparation of barium titanate fine particles by hydrothermal method and their characterization", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103** (1995) 1207-13.
109. W.Y. Shih, W.-H. Shih, I.A. Aksay: "Size dependence of the ferroelectric transition of small BaTiO<sub>3</sub> particles: Effect of depolarization", *Phys. Rev. B* **50** (21) (1994) 15575-85.
110. G. Caboche, F. Chaput, J.P. Boilot, J.C. Niepce: "Cell parameters of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> powders", *Mat. Sci Forum* **133-136** (1993) 801-802.
111. M.Z.-C. Hu, V. Kurian, E.A. Payzant, C.J. Rawn, R.D. Hunt: "Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particles – hydrothermal conversion of TiO<sub>2</sub> microspheres to nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>", *Powder Tech.* **110** (2000) 2-14.
112. P. Pinceloup, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry: "Hydrothermal synthesis of nanometer-sized barium titanate powders: control of barium/titanium ratio, sintering, and dielectric properties", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (11) (1999) 3049-56.
113. S.-W. Kwon, D.-H. Yoon: "Tetragonality of nano-sized barium titanate powder added with growth inhibitors upon heat treatment", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 247-52.
114. H. Xu, L. Gao, J. Guo: "Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium chloride and titanium tetrachloride under moderate conditions", *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (3) (2002) 727-29.
115. Q. Feng, M. Hirasawa, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa: "Hydrothermal soft chemical synthesis and particle morphology control of BaTiO<sub>3</sub> in surfactant solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (6) (2005) 1415-20.
116. J. Moon, E. Suvaci, A. Morrone, S.A. Costantino, J.H. Adair: "Formation mechanisms and morphological changes during the hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> particles from a chemically modified, amorphous titanium (hydrous) oxide precursor", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2153-61.
117. J.O. Eckert Jr., C.C. Hung-Houston, B.L. Gersten, M.M. Lencka, R.E. Riman: "Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (11) (1996) 2929-39.

118. P.K. Sharma, V.V. Varadan, V.K. Varadan: "Porous behaviour and dielectric properties of barium strontium titanate synthesized by sol-gel method in the presence of triethanolamine", *Chem. Mater.* **12** (2000) 2590-96.
119. S. Gablenz, H.-P. Abicht, E. Pippel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf: "New evidence for an oxycarbonate phase as an intermediate step in BaTiO<sub>3</sub> preparation", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1053-60.
120. U.-Y. Hwang, H.-S. Park, K.-K. Koo: "Behavior of barium acetate and titanium isopropoxide during the formation of crystalline barium titanate", *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (3) (2004) 728-34.
121. J.J. Urban, W.S. Jun, Q. Gu, H. Park: "Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate", *J. Am. Chem. Soc.* **124** (7) (2002) 1186-87.
122. S. O'Brien, L. Brus, C.B. Murray: "Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis", *J. Am. Chem. Soc.* **123** (48) (2001) 12085-86.
123. W.S. Yun, J.J. Urban, Q. Gu, H. Park: "Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe microscopy", *Nano Letters* **2** (5) (2002) 447-50.
124. Z.H. Park, H.S. Shin, B.K. Lee, S.H. Cho: "Particle size control of barium titanate prepared from barium titanyl oxalate", *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (6) (1997) 1599-1604.
125. H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date: "Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO<sub>3</sub> powders", *Mat. Chem. Phys.* **58** (2) (1999) 121-27.
126. S.-G. Kwon, B.-H. Park, K. Choi, E.-S. Choi, S. Namb, J.-W. Kim, J.-H. Kim: "Solvothermally synthesized tetragonal barium titanate powders using H<sub>2</sub>O/EtOH solvent", *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (8) (2006) 1401-04.
127. O. Milosević, M. Mirković, D. Uskoković: "Characteristics and formation mechanism of BaTiO<sub>3</sub> powders prepared by twin fluid and ultrasonic spray pyrolysis methods", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1720-22.
128. J.M. McHale, P.C. McIntyre, K.E. Sickafus, N.V. Coppa: "Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> from freeze-dried nitrate solutions", *J. Mater. Res.* **11** (5) (1996) 1199-1209.
129. Y. Ma, E. Vilenko, S.L. Suib, P.K. Dutta: "Synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by microwave heating and conventional heating", *Chem. Mater.* **9** (1997) 3023-31.
130. A. Chang, J. Jian: "The orientational growth of grains in doped BaTiO<sub>3</sub> PTCR materials by microwave sintering", *J. Mater. Proc. Tech.* **137** (1-3) (2003) 100-101.
131. S. Derling, H.-P. Abicht: "Microwave sintering of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics", *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **31** (4) (1996) 221-27.
132. M.A. Willert-Porada: "Microwave processing of metalorganics to form powders, compacts, and Functional Gradient Materials", *MRS Bulletin* November **18** (11) (1993) 51-56.
133. D.E. Clark, D.C. Folz, R.L. Schulz, Z. Fathi, A.D. Cozzi: "Recent developments in the microwave processing of ceramics", *MRS Bulletin* November **18** (11) (1993) 41-46.

134. K.-H. Felgner, T. Müller, H.T. Langhammer, H.-P. Abicht: "Investigations on the liquid phase in barium titanate ceramics with CuO additives", *Z. Metallkd.* **92** (2001) 119-120.
135. S. Derling, T. Müller, H.-P. Abicht, K.-H. Felgner, H.T. Langhammer: "Copper oxide as a sintering for barium titanate based ceramics", *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1425-31.
136. K.-M. Hung, W.-D. Yang, C.-C. Huang: "Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (11) (2003) 1901-10.
137. C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaître: "Surface decontamination treatments of undoped BaTiO<sub>3</sub> – Part I: Powder and green body properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 135-43.
138. A. Ianculescu, B. Despax, V. Bley, T. Lebey, R. Gavrilă, N. Drăgan: "Structure–properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 1129-35.
139. N. Golego, S.A. Studenikin, M. Cocivera: "Properties of dielectric BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis", *Chem. Mater.* **10** (1998) 2000-05.
140. Y. Ding, C. Jin, Z. Meng: "Investigation on the amorphous-crystalline transition and microstructure of sol-gel derived (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films", *Mat. Res. Bull.* **35** (2000) 1187-93.
141. G.-C. Yi, B.A. Block, B.W. Wessels: "Hydrogen complexes in epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.* **71** (3) (1997) 327-29.
142. H.A. Lu, L.A. Wills, B.W. Wessels, W.P. Lin, T.G. Zhang, G.K. Wong, D.A. Neumayer, T.J. Marks: "Second-harmonic generation of poled BaTiO<sub>3</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.* **62** (12) (1993) 1314-16.
143. J. Thongrueng, K. Nishio, Y. Watanabe, K. Nagata, T. Tsuchiya: "Preparation and properties of soft-BaTiO<sub>3</sub> thin films by sol-gel process", *Key Engineering Materials* **181-182** (2000) 85-88.
144. A.T. Chien, X. Xu, J.H. Kim, J. Sachleben, J.S. Speck, F.F. Lange: "Electrical characterization of BaTiO<sub>3</sub> heteroepitaxial thin films by hydrothermal synthesis", *J. Mater. Res.* **14** (8) (1999) 3330-39.
145. M.A. McCormick, E.B. Slamovich: "Microstructure development and dielectric properties of hydrothermal BaTiO<sub>3</sub> thin films", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2143-52.
146. T. Lee, N. Yao, H. Imai, I.A. Aksay: "Barium titanate nanoparticles in block copolymer", *Langmuir* **17** (2001) 7656-63.
147. Y. Hu, D. Zhou, D. Zhang, W. Lu: "PTCR characteristic of gelcast BaTiO<sub>3</sub> ceramic thermistor", *Sens. Act. A* **88** (2001) 67-70.
148. S. Stolz, W. Bauer, H.-J. Rirzhaupt-Kleissl, J. Haußelt: "Screen printed electro-conductive ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1087-90.
149. T. Hayashi, H. Shinozaki, K. Sasaki: "Preparation and properties of (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> powders and thin films using precursor solutions formed from alkoxide-hydroxide", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1011-16.

150. T. Izuhara, I.-L. Gheorma, R.M. Osgood Jr., A.N. Roy, H. Bakhru, Y.M. Tesfu, M.E. Reeves: "Single-crystal barium titanate thin films by ion slicing", *Appl. Phys. Lett.* **82** (4) (2003) 616-18.
151. D. Völtzke, H.-P. Abicht: "Mechanistic investigations on the sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Mat. Sci. Lett.* **19** (2000) 1951-53.
152. I. Zajc, M. Drofenik: "Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> ceramic prepared by low temperature liquid phase sintering", *J. Mater. Res.* **13** (3) (1998) 660-64.
153. M. Drofenik: "Oxygen partial pressure and grain growth in donor-doped BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (5) (1987) 311-14.
154. S. Senz, A. Graff, W. Blum, H.-P. Abicht, D. Hesse: 9<sup>th</sup> *Cimtec World Ceramics Congress*, Ceramics: Getting into the 2000's – Part A, Ed. P. Vincenzini, Techna Srl. 1999, p. 207-14.
155. S. Senz, A. Graff, D. Hesse, H.-P. Abicht: "Formation of an amorphous product phase during the solid state reaction between a vitreous SiO<sub>2</sub> thin film and a (001) BaTiO<sub>3</sub> substrate", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2469-75.
156. S. Senz, A. Graff, W. Blum, D. Hesse, H.-P. Abicht: "Orientation relationships of reactively grown Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> and Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> on BaTiO<sub>3</sub>(001) determined by X-ray diffractometry", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (5) (1998) 1317-21.
157. H.-P. Abicht, D. Völtzke, H. Schmidt: "Preparation, characterization and sintering behavior of barium titanate powders coated with Ba-, Ca-, Si- and Ti-containing components", *Mat. Chem. Phys.* **51** (1) (1997) 35-41.
158. D. Völtzke, H.-P. Abicht: "The influence of different additives and the mode of their addition on the sintering behaviour and the properties of semiconducting barium titanate ceramics", *Solid State Sci.* **2** (2000) 149-59.
159. M.E.V. Costa, P.Q. Mantas: "Dielectric properties of porous Ba<sub>0.997</sub>La<sub>0.003</sub>Ti<sub>1.0045</sub>O<sub>3</sub> ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1077-80.
160. S. Sato, Y. Nakano, A. Sato, T. Nomura: "Mechanism of improvement of resistance degradation in Y-doped BaTiO<sub>3</sub> based MLCCs with Ni electrodes under highly accelerated life testing", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1061-65.
161. H. Kniekamp, W. Heywang: "Depolarization effects in polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>", *Z. Angew Phys.* **6** (9) (1954) 385-90.
162. J.-H. Jeon: "Effect of SrTiO<sub>3</sub> concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1045-48.
163. D. Zhang, G. Weng, S. Gong, D. Zhou: "The kinetics of initial stage in sintering process of BaTiO<sub>3</sub> based PTCR ceramics and its computer simulation", *Mat. Sci. Enginee. B* **99** (2003) 88-92.
164. N. Baskaran, H. Chang: "Effect of Sn doping on the phase transformation properties of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>", *J. Mat. Sci. Lett.: Materials in Electronics* **12** (2001) 527-31.
165. S. Chatterjee, K. Sengupta, H.S. Maiti: "A miniature PTC thermistor based sensor element fabricated by tape casting technique", *Sens. Act. B* **60** (1999) 155-60.

166. Q. Jianquan, G. Zhilun, Z. Qing, W. Yongli, W. Yajing, L. Longtu: "Doping behavior of CdO in BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics", *Sens. Act. A* **100** (2002) 244-46.
167. H.T. Langhammer, T. Müller, K.-H. Felgner, H.-P. Abicht: "Influence of strontium on manganese-doped barium titanate ceramics", *Mat. Lett.* **42** (2000) 21-24.
168. H.T. Langhammer, T. Müller, A. Polity, K.-H. Felgner, H.-P. Abicht: "On the crystal and defect structure of manganese-doped barium titanate ceramics", *Mat. Lett.* **26** (4-5) (1996) 205-10.
169. D. Völtzke, H.-P. Abicht, E. Pippel, J. Woltersdorf: "Ca-containing additives in PTC-BaTiO<sub>3</sub> ceramics: effects on the microstructural evolution", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1663-69.
170. T. Müller, A. Reichert, H.-P. Abicht: "Investigations of the mechanism of formation of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> mixed crystals using (Ba,Ca)CO<sub>3</sub> solid solutions", *Thermochim. Acta* **235** (2) (1994) 171-88.
171. D. Völtzke, S. Gablenz, H.-P. Abicht, R. Schneider, E. Pippel, J. Woltersdorf: "Surface modification of barium titanate powder particles", *Mat. Chem. Phys.* **61** (1999) 110-16.
172. J.-H. Jeon, Y.-D. Hahn, H.-D. Kim: "Microstructure and dielectric properties of barium-strontium titanate with a functionally graded structure", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1653-56.
173. S. Subrahmanyam, E. Goo: "Diffuse phase transitions in the (Pb<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> system", *J. Mat. Sci.* **33** (1998) 4085-88.
174. J.H. Kim, S.H. Yoon, Y.H. Han: "Effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on electrical conductivity and dielectric properties of Ba-excess BaTiO<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 1113-16.
175. L.A. Bashkurov, N.Y. Shishin, O.I. Kurbachev, O.A. Chebotar, I.M. Zharsky: "Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped BaTiO<sub>3</sub> semiconductor with posistor effect", *Sens. Actuators B* **55** (1999) 65-69.
176. B. Li, D. Zhou, D. Zhang, S. Jiang: "Analysis on the aging characteristics of PTCR of donor-doped barium titanate", *Mat. Sci. Engineering B* **99** (2003) 394-98.
177. M.J. Rampling, G.C. Mather, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair: "Electrical conductivity of hexagonal Ba(Ti<sub>0.94</sub>Ga<sub>0.06</sub>)O<sub>2.97</sub> ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 1911-17.
178. D.F.K. Hennings, B. Seriyati Schreinemacher, H. Schreinemacher: "Solid-state preparation of BaTiO<sub>3</sub>-based dielectrics, using ultrafine raw materials", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (12) (2001) 2777-82.
179. P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla: "Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> system", *J. Appl. Phys.* **89** (12) (2001) 8085-91.
180. Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.A. Randal: "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub>", *J. Electrocer.* **7** (2001) 25-34.
181. T.D. Dunbar, W.L. Warren, B.A. Tuttle, C.A. Randall, Y. Tsur: "Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: Dopant site occupancy", *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 908-17.

182. H. Konaka, H. Sano, T. Konoike, K. Tomono: "Microstructure control of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics by the composition", *Key Enginee. Mat.* **181-182** (2000) 3-6.
183. S. Urek, M. Drofenik: "PTCR behaviour of highly donor doped BaTiO<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 913-16.
184. D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar: "Solid solubility of cerium in BaTiO<sub>3</sub>", *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 30-38.
185. C. Ang, Z. Yu, Z. Jing: "Impurity-induced ferroelectric relaxor behaviour in quantum paraelectric SrTiO<sub>3</sub> and ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B* **61** (2) (2000) 957-61.
186. B.A. Block, B.W. Wessels: "Photoluminescence properties of Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.* **65** (1) (1994) 25-27.
187. M. Viviani, M.T. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni: "Barium perovskites as humidity sensing materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (10-11) (2001) 1981-84.
188. E.H. Mountstevens, J.P. Attfield, S.A.T. Redfern: "Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites", *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 8315-26.
189. V. Jayaraman, G. Mangamma, T. Gnanasekaran, G. Periaswami: "Evaluation of BaSnO<sub>3</sub> and Ba(Zr,Sn)O<sub>3</sub> solid solutions as semiconductor sensor materials", *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1111-14.
190. J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, J.R. Morante: "Perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders for high temperature gas sensor applications", *Sens. Act. B* **84** (1) (2002) 21-25.
191. V. Mueller, L. Jäger, H. Beige, H.-P. Abicht, T. Müller: "Thermal expansion in the Burns-phase of barium titanate stannate", *Solid State Comm.* **129** (2004) 757-60.
192. V. Mueller, H. Beige, H.-P. Abicht: "Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state", *App. Phys. Lett.* **84** (8) (2004) 1341-43.
193. W. Xiaoyong, F. Yujun, Y. Xi: "Dielectric relaxation behaviour in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition", *App. Phys. Lett.* **83** (10) (2003) 2031-33.
194. Г.А. Смоленский, В.А. Исупов: „Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария“, *Журнал Технической Физики* Том XXIV, вын. **8** (1954) 1375-86.
195. N. Yasuda, H. Ohwa, S. Asano: "Dielectric properties and phase transitions of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5099-103.
196. G.A. Smolenskii: "Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition", *J. Phys. Soc. Jpn.* **S28** (1970) 26-37.
197. D. Hennings, A. Schnell, G. Simon: "Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (11) (1982) 539-44.
198. R. Farhi, M. E. Marssi, A. Simon, J. Ravez: "A Raman and dielectric study of ferroelectric Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics", *Eur. Phys. J. B* **9** (1999) 599-04.



199. N. Yasuda, H. Ohwa, K. Arai, M. Iwata, Y. Ishibashi: "Effect of hydrostatic pressure in barium titanate stannate solid solution  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ ", *J. Mat. Sci. Lett.* **16** (1997) 1315-18.
200. E.L. Cross: "Relaxor ferroelectrics: an overview", *Ferroelectrics* **151** (1994) 305-20.
201. E.L. Cross: "Relaxor ferroelectrics", *Ferroelectrics* **76** (1987) 241-67.
202. Н.С. Новосильцев, А.Л. Ходаков: „Диэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих титанат бария“, *Журнал Технической Физики* Том XXVI, вын. **2** (1956) 310-22.
203. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур: "Сегнето-электрики и антисегнето-электрики", Издательство "Наука" Ленинградское Отделение, Ленинград 1971., 355-69
204. X. Wei, Y. Feng, X. Yao: "Slow relaxation of field-induced piezoelectric resonance in paraelectric barium stannate titanate", *App. Phys. Lett.* **84** (9) (2004) 1534-36.
205. T. Wang, X.M. Chen, X.H. Zheng: "Dielectric characteristics and tenability of barium stannate titanate ceramics", *J. Electroceram.* **11** (2003) 173-78.
206. R. Steinhausen, A. Kouvatov, H. Beige, H.T. Langhammer, H.-P. Abicht: "Poling and bending behavior of piezoelectric multilayers based on  $Ba(Ti,Sn)O_3$  ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1677-80.
207. U. Straube, H.T. Langhammer, H.-P. Abicht, H. Beige: "Elastic behaviour of multilayer piezoceramic  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  in the lower MHz region", *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1171-74.
208. R. Steinhausen, A. Kouvatov, C. Pientschke, H.T. Langhammer, W. Seifert, H. Beige, H. Abicht: "AC-poling of functionally graded piezoelectric bending devices", *Integrated Ferroelectrics* **63** (2004) 15-20.
209. A. Kouvatov, R. Steinhausen, T. Hauke, H.T. Langhammer, H. Beige, H. Abicht: "Poling behavior of functionally gradient material bending devices", *Ferroelectrics* **273** (2002) 95-100.
210. Y.T. Or, C.K. Wong, B. Ploss, F.G. Shin: "Polarization behavior of ferroelectric multilayered composite structures", *J. Appl. Phys.* **93** (7) (2003) 4112-19.
211. H. Ferkel, R. Hellmig: "Effects of nanopowders deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramics green body and their sintering behavior", *Nanostruct. Mater.* **11** (5) (1999) 617-22.
212. J.R. Groza: "Nanosintering", *Nanostruct. Mater.* **12** (5) (1999) 987-92.
213. S.V. Chavan, A.K. Tyagi: "Nanocrystalline ceria from carbon free materials", *Ceram. Inter.* **31** (2005) 731-35.
214. S.V. Chavan, P.U. Sastry, A.K. Tyagi: "Deagglomeration and fractal behavior of  $Y_2O_3$  nano-phase powder", *Scripta Materialia* **55** (2006) 569-72.
215. O. Vasykiv, Y. Sakka, V.V. Skorohod: "Nano-explosion synthesis of multi-component ceramic nano-composites", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 585-92.
216. H.M. Rietveld: "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J Appl. Cryst.* **2** (1969) 65-71.

217. R.D. Shannon, C.T. Prewitt: "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Cryst. B* **25** (5) (1969) 925–46.
218. V. Mueller, H. Beige, H.-P. Abicht, C. Eischmidt: "X-ray diffraction study revealing phase coexistence in barium titanate stannate", *J. Mater. Res.* **19** (2004) 2834-40.
219. T.J. Parker, C.J. Burfoot: "The structure of transition fronts in barium titanate", *Br. J. Appl. Phys.* **17** (1966) 207–13.
220. W.-K. Chang, S.-F. Hsien, Y.-H. Lee, K.-N. Chen, N.-C. Wu, A.A. Wang: "X-ray diffraction studies of phase transformations between tetragonal and cubic phases in the  $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  system" *J. Mat. Sci.* **33** (7) (1998) 1765-68.
221. S. Marković, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković: "Preparation and properties of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  multilayered ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 505-509.
222. JCPDS Database on CD-ROM, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 1999.
223. J. Rodriguez-Carvajal: in Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, 1990, p. 127.
224. Y.-I. Kim, J.K. Jung, K.-S. Ryu: "Structural study of nano  $\text{BaTiO}_3$  powder by Rietveld refinement", *Mat. Res. Bull.* **39** (2004) 1045-53.
225. S.W. Lu, B.I. Lee, Z.L. Wang, W.D. Samuels: "Hydrothermal synthesis and structural characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals", *J. Cryst. Growth* **219** (3) (2000) 269-76.
226. R. Asiaie, W. Zhu, S.A. Akbar, P.K. Dutta: "Characterization of submicron particles of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$ ", *Chem. Matt.* **8** (1) (1996) 226-34.
227. X. Wei, N.P. Padture: "Hydrothermal synthesis of tetragonal  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  powders", *J. Ceram. Process. Res.* **5** (2) (2004) 175-78.
228. I.J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori, D.C. Sinclair. "Hydrothermal synthesis and characterisation of  $\text{BaTiO}_3$  fine powders: precursors, polymorphism and properties", *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 83-91.
229. G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra (D. Van Nostrand Company, Inc., New York 1945), p. 121.
230. M. Di Domenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman: "Raman spectrum of single-domain  $\text{BaTiO}_3$ ", *Phys. Rev.* **174** (1968) 522-30.
231. J.T. Last: "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials" *Phys. Rev.* **105** (6) (1957) 1740-50.
232. X. Li, W.-H. Shih: "Size effects in barium titanate particles and clusters", *J. Amer. Ceram. Soc.* **80** (11) (1997) 2844-52.
233. A.R. Boccaccini, V. Adell, C.R. Cheeseman, R. Conradt: "Use of heating microscopy to assess sintering anisotropy in layered glass metal powder compacts", *Adv. Appl. Ceram.* **105** (5) (2006) 2532-40.

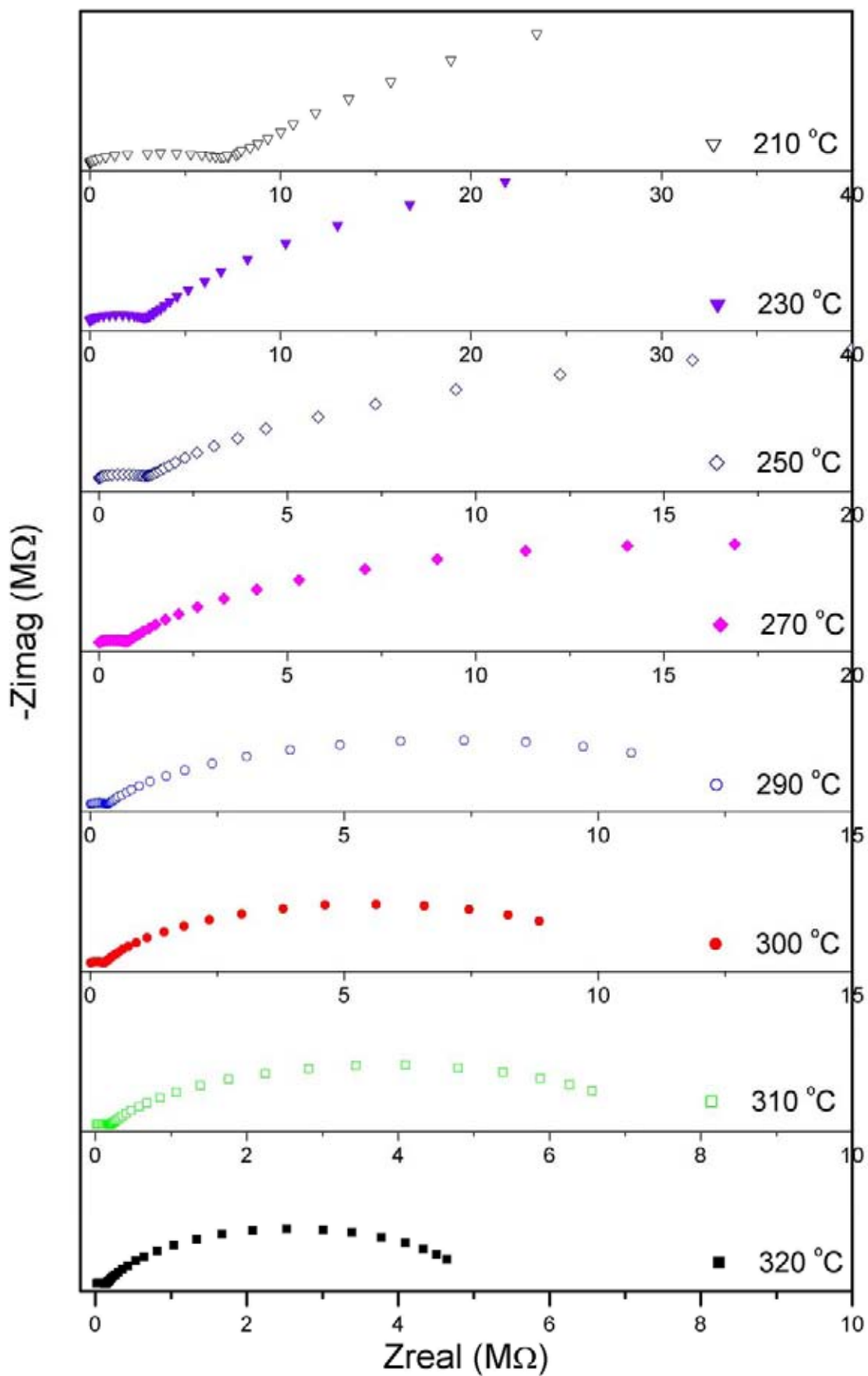
234. F. Baeten, B. Derks, W. Coppens, E. Van Kleef: "Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry", *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (4-5) (2006) 589-92.
235. V. Skorohod, E. Olevsky, M. Shtern: "Continuum theory of sintering of the porous bodies: model and application", *Int. J. Sci. Sinter.* **23** (2) (1991) 79-91.
236. A.R. Boccaccini: "Sintering of glass matrix composites containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet inclusions", *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 4273-78.
237. C. Siligardi, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli: "Sintering behavior of glass-ceramic frits", *Ceram. Bull.* **79** (9) (2000) 88-92.
238. A.R. Boccaccini, R. Kramer: "Experimental verification of a stereology-based equation for the shrinkage of glass powder compacts during sintering", *Glass Technol.* **36** (1995) 95-97.
239. R.M. German: "Sintering Theory and Practice" (John Willey & Sons, INC. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1996).
240. A. Shui, N. Uchida, K. Uematsu: "Origin of shrinkage anisotropy during sintering for uniaxially pressed alumina compacts", *Powder Tech.* **127** (2002) 9-18.
241. A. Shui, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu: "Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts", *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 311-16.
242. A.R. Boccaccini, R. Conrad: "Isotropic shrinkage of platelet containing glass powder compacts during isothermal sintering", *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 101-106.
243. M. Mitkov, H.E. Exner, G. Petzow: "Orientation of pore structure in loose and carbonyl iron and its influence on shrinkage anisotropy", in "Sintering - new developments", Materials science monographs 4, Ed. M.M. Ristić (Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1979).
244. K. Kinoshita, A. Yamaji: "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.* **47** (1) (1976) 371-73.
245. V.P. Pavlović, M.V. Nikolić, Z. Nikolić, G. Branković, Lj. Živković, V.B. Pavlović, M.M. Ristić: "Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2-3) (2007) 575-79.
246. H.T. Martirena, J.C. Burfoot: "Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5", *Ferroelectrics* **7** (1974) 151-52.
247. A.J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, J.R. Jurado: "Electrical transport properties in zirconia/alumina functionally graded materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1611-20.
248. N. Hirose, A.R. West: "Impedance spectroscopy of undoped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (6) (1996) 1633-41.
249. D.C. Sinclair, A.R. West: "Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance", *J. Appl. Phys.* **66** (8) (1989) 3850-56.
250. "Impedance Spectroscopy", Ed. J.R. Macdonald (John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1987).

251. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West: "Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (3) (2001) 531-38.
252. O.I. V'yunov, L.L. Kovalenko, A.G. Belous, V.N. Belyakov: "Oxidation of reduced Y-doped semiconducting barium titanate ceramics", *Inorganic Mat.* **41** (1) (2005) 93-100.
253. A. Belous, O. V'yunov, L. Kovalenko, D. Makovec: "Redox processes in highly yttrium-doped barium titanate", *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1367-75.
254. R.J. Jurado, M.T. Colomer, J.R. Frade: "Electrical characterization of  $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  by complex impedance spectroscopy: I. Materials with low iron contents", *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (11) (2000) 2715-20.
255. J. Fleig: "The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances", *Solid State Ionics* **131** (2000) 117-27.
256. C.B. Sawyer, C.H. Tower: "Rochelle salt as a dielectric", *Phys. Rev.* **35** (1930) 269-73.
257. K.S. Suslick: "The chemical effect of ultrasound", *Sci. Am.* **260** (2) (1989) 80-86.
258. S.-Y. Yao, Z.-H. Xie: "Deagglomeration treatment in the synthesis of doped-ceria nanoparticles via coprecipitation route", *J. Mater. Process. Technol.* **186** (2007) 54-59.
259. O. Vasylykiv, Y. Sakka: "Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (11) (2001) 2489-94.
260. T. Chartier, E. Jorge, P. Boch: "Ultrasonic deagglomeration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  for tape casting", *J. Phys. III* **1** (1991) 689-95.
261. K.A. Kusters, S.E. Pratsinis, S.G. Thoma, D.M. Smith: "Energy-size reduction laws for ultrasonic fragmentation", *Powder Technol.* **80** (1994) 253-63.
262. C. Proust, C. Miot, E. Husson: "Characterization of  $\text{BaTiO}_3$  powder obtained by a chemical route", *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 631-35.
263. M. Alvazzi Delfrate, J. Lemaitre, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni: "Slip casting of submicron  $\text{BaTiO}_3$  produced by low-temperature aqueous synthesis", *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 975-84.
264. N. Le Bars, P. Levitz, A. Messier, M. Francois, H. Van Damme: "Deagglomeration and dispersion of barium titanate and alumina powders in an organic medium", *J. Colloid Interf. Sci.* **175** (1995) 400-10.
265. M. del Carmen Blanco López, G. Fournalis, B. Rand, F.L. Riley: "Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (7) (1999) 1777-86.
266. X. Wei, X. Yao: "Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics", *Mat. Sci. Eng. B* **137** (2007) 184-88.
267. W.J. Merz: "The electrical and optical behavior of  $\text{BaTiO}_3$  single-domain crystals", *Phys. Rev.* **76**(8) (1949) 1221-25.
268. R. Clarke: "Phase transition studies of pure and flux-grown barium titanate crystals", *J. Appl. Cryst.* **9** (1976) 335-38.

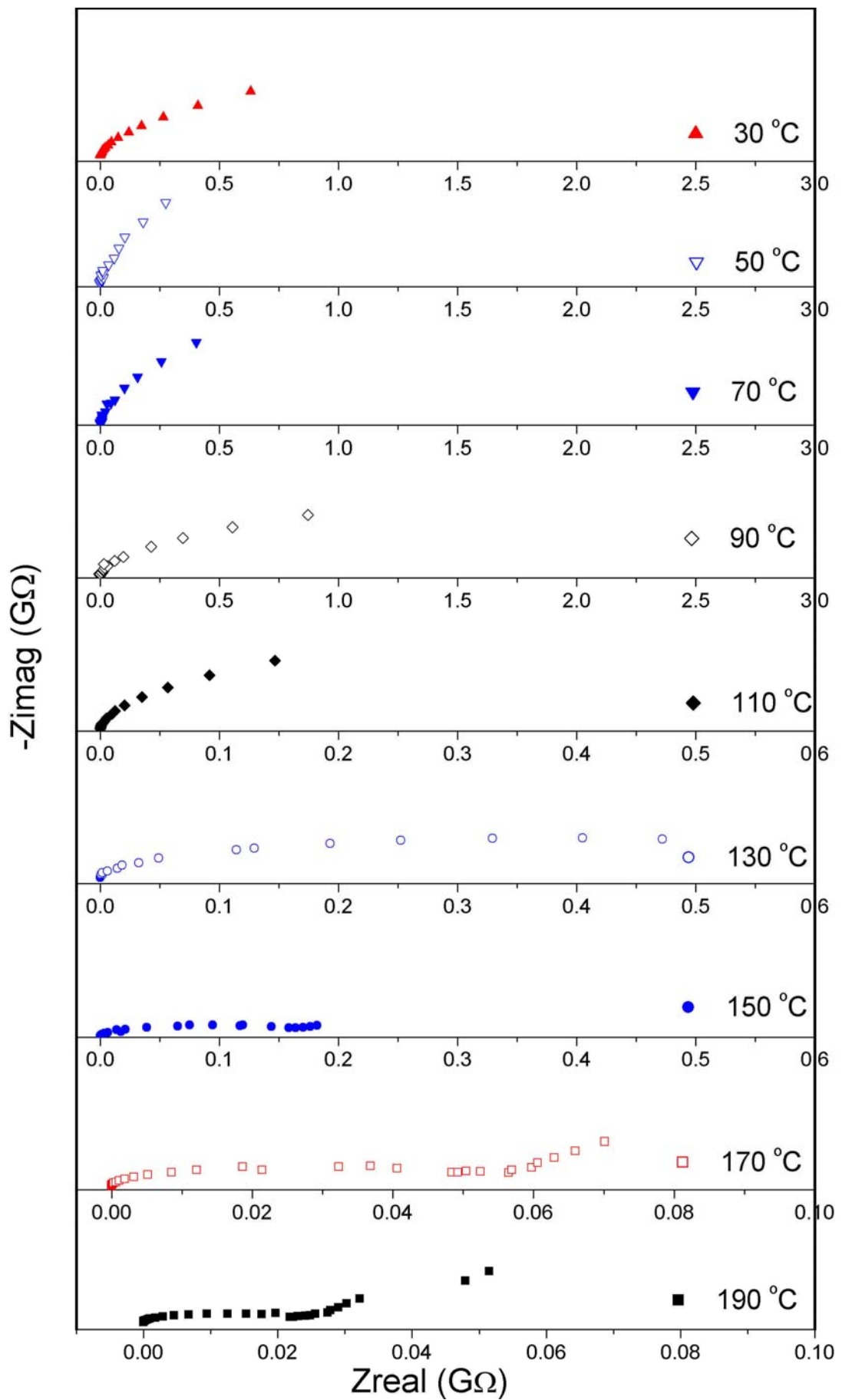
269. S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe: "Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> particles", *Phys. Rev. B* **62** (5) (2000) 3065-70.
270. M.H. Frey, D.A. Payne: "Grain size effect on structure and phase transformation for barium titanate", *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3158-68.
271. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Edition (John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1976).
272. "Science of Sintering: New Directions for Materials Processing and Microstructural Control", Eds. D.P. Uskoković, H. Palmour III and R.M. Spriggs (Plenum Press, New York and London 1989).
273. H. Schmelz, A. Meyer: "The evidence for anomalous grain growth below the eutectic temperature in BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Ceram. Forum Int.* **59** (8-9) (1982) 436-40.
274. A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose: "Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy", *J. Electroceram.* **1** (1) (1997) 65-71.

Prilog

Impedansni dijagrami uzorka BT (sinterovan na 1420 °C, 2h)

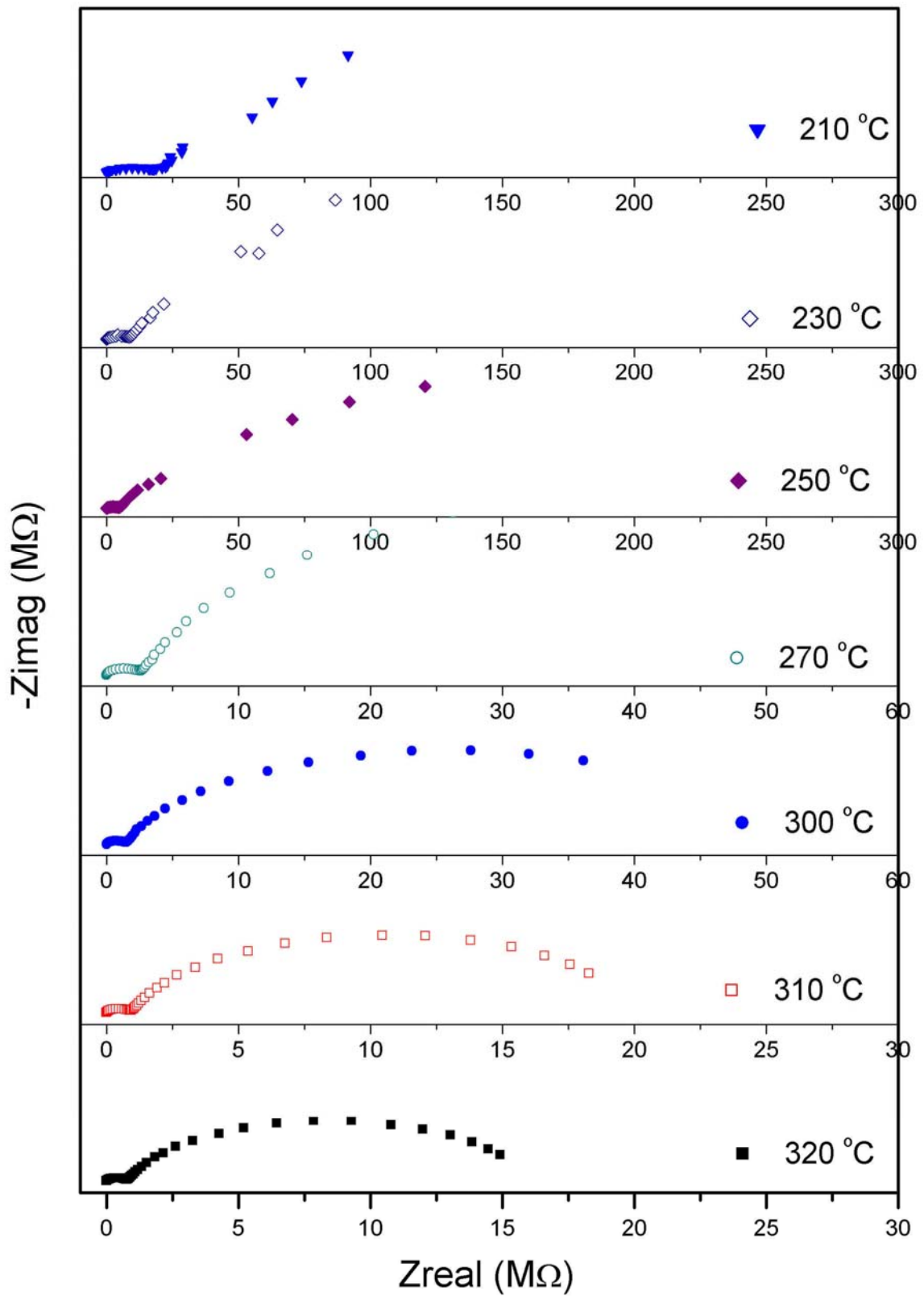


nastavak

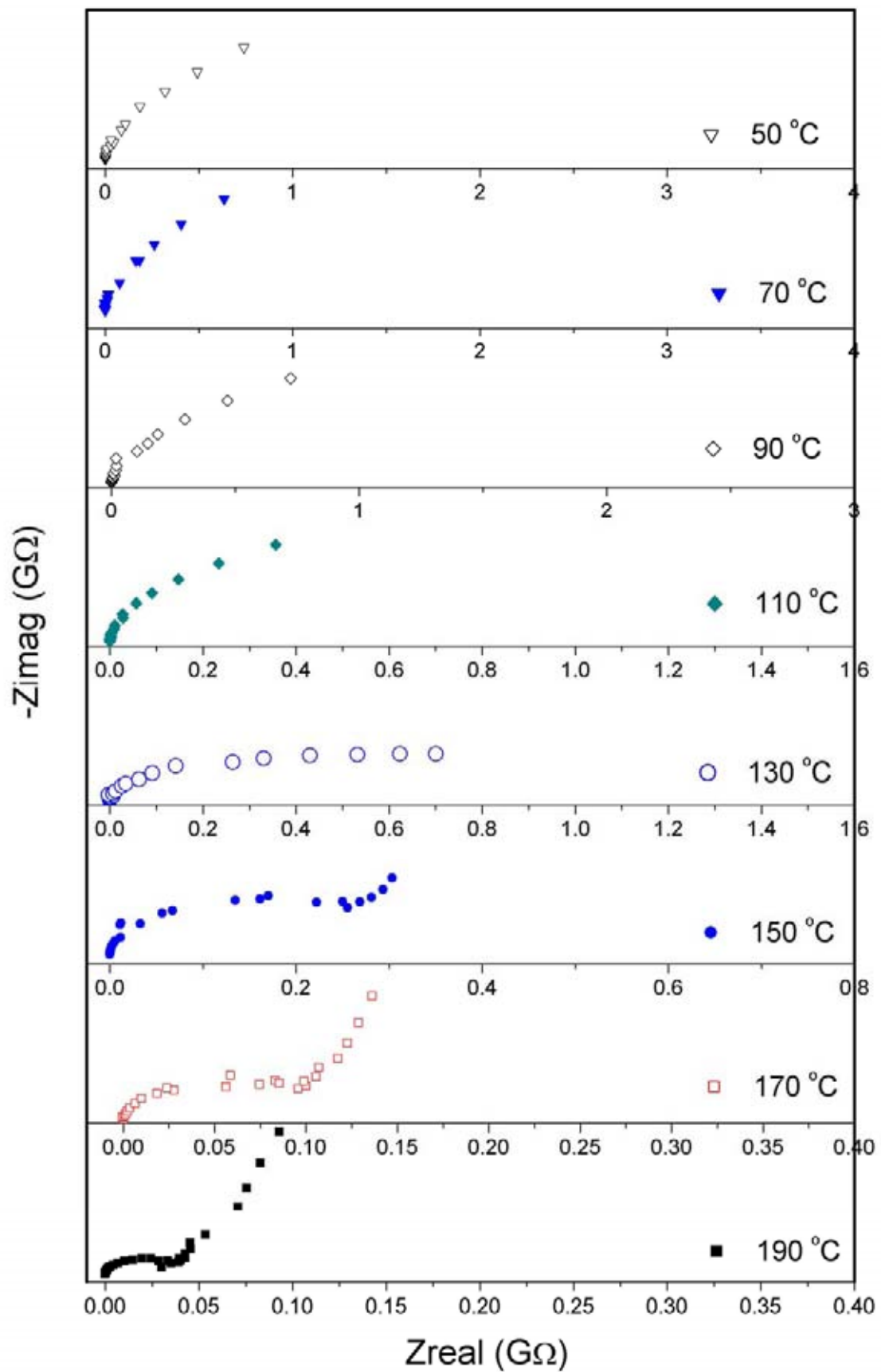




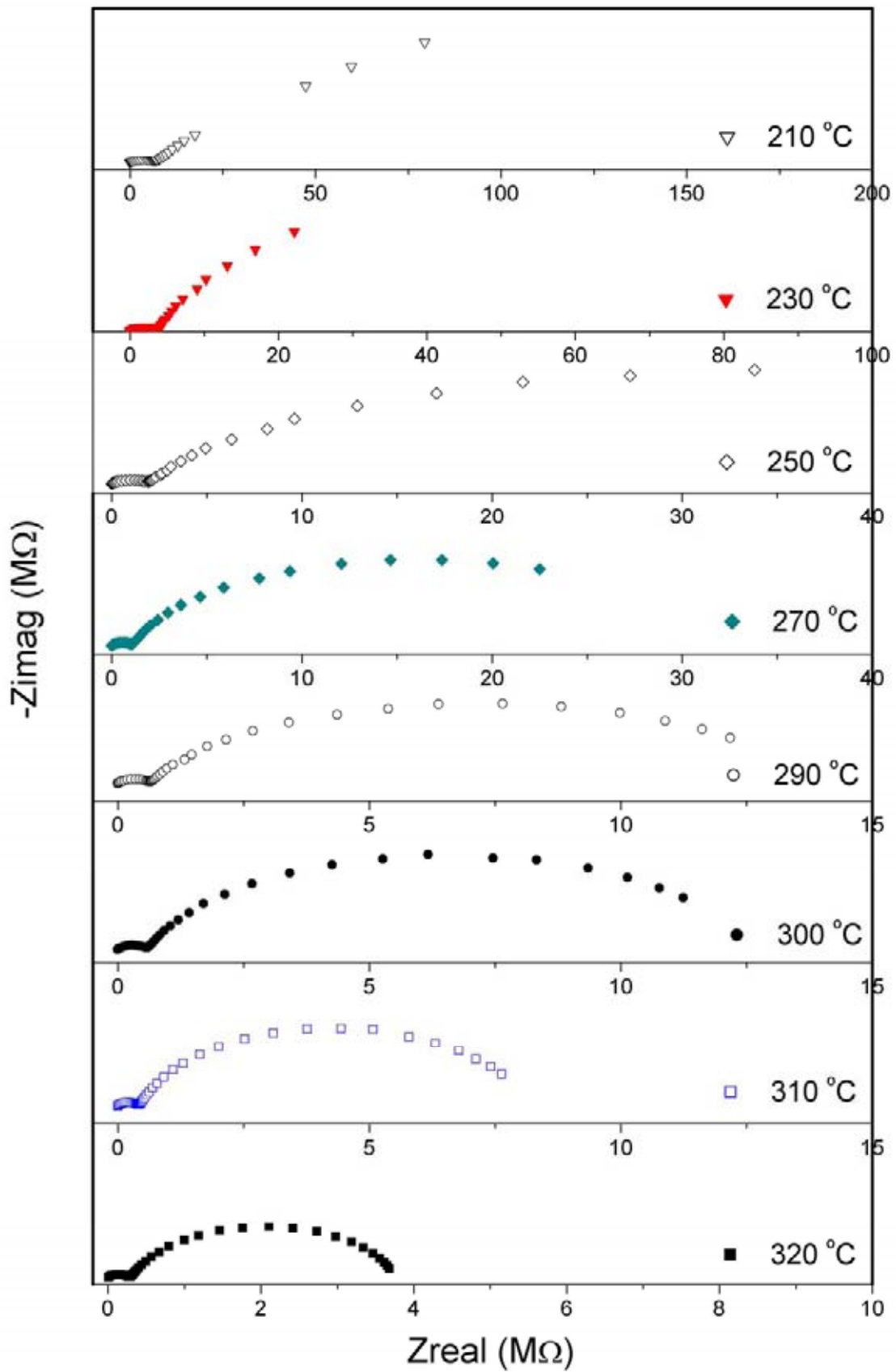
Impedansni dijagrami uzorka BTS2.5 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



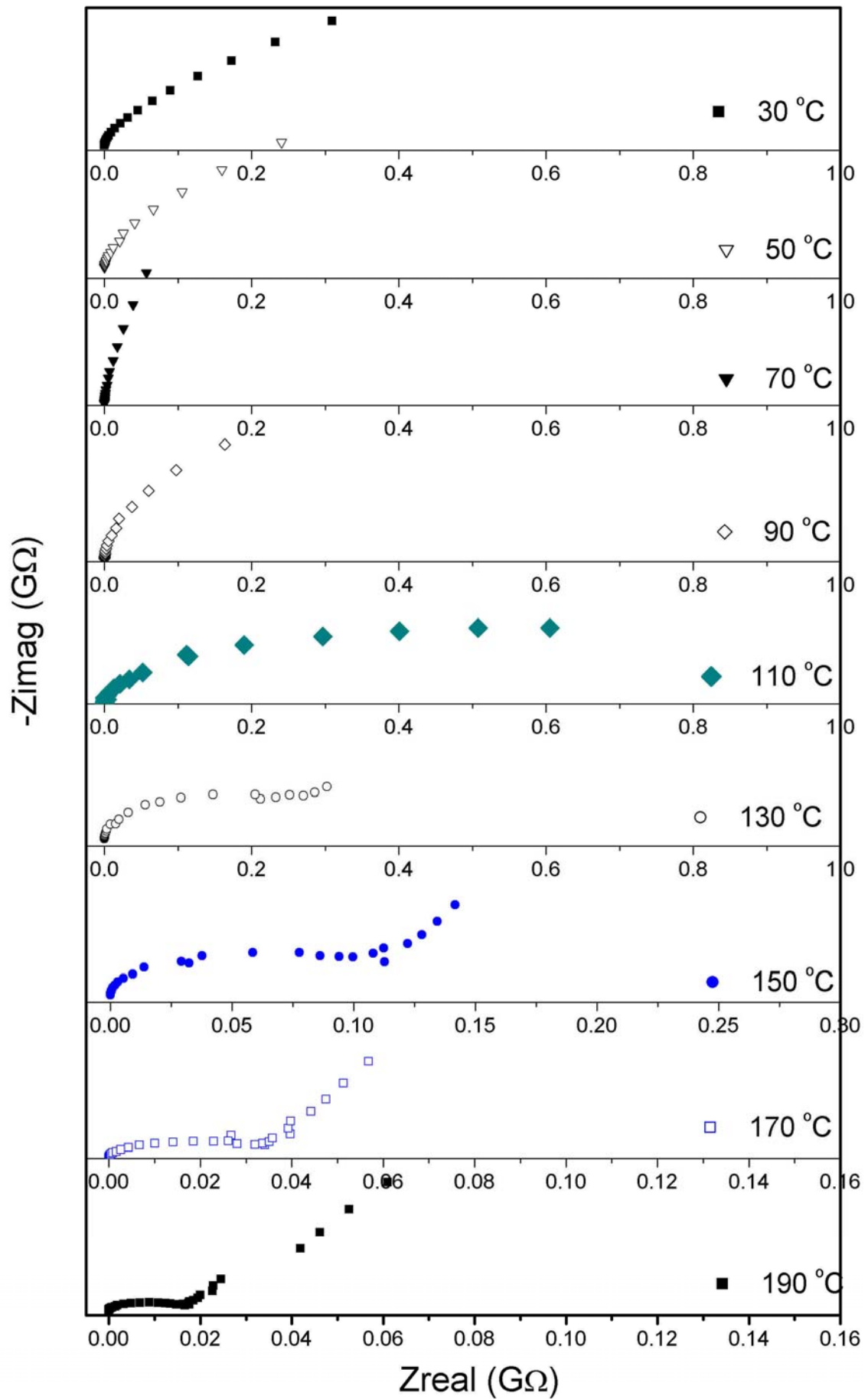
nastavak



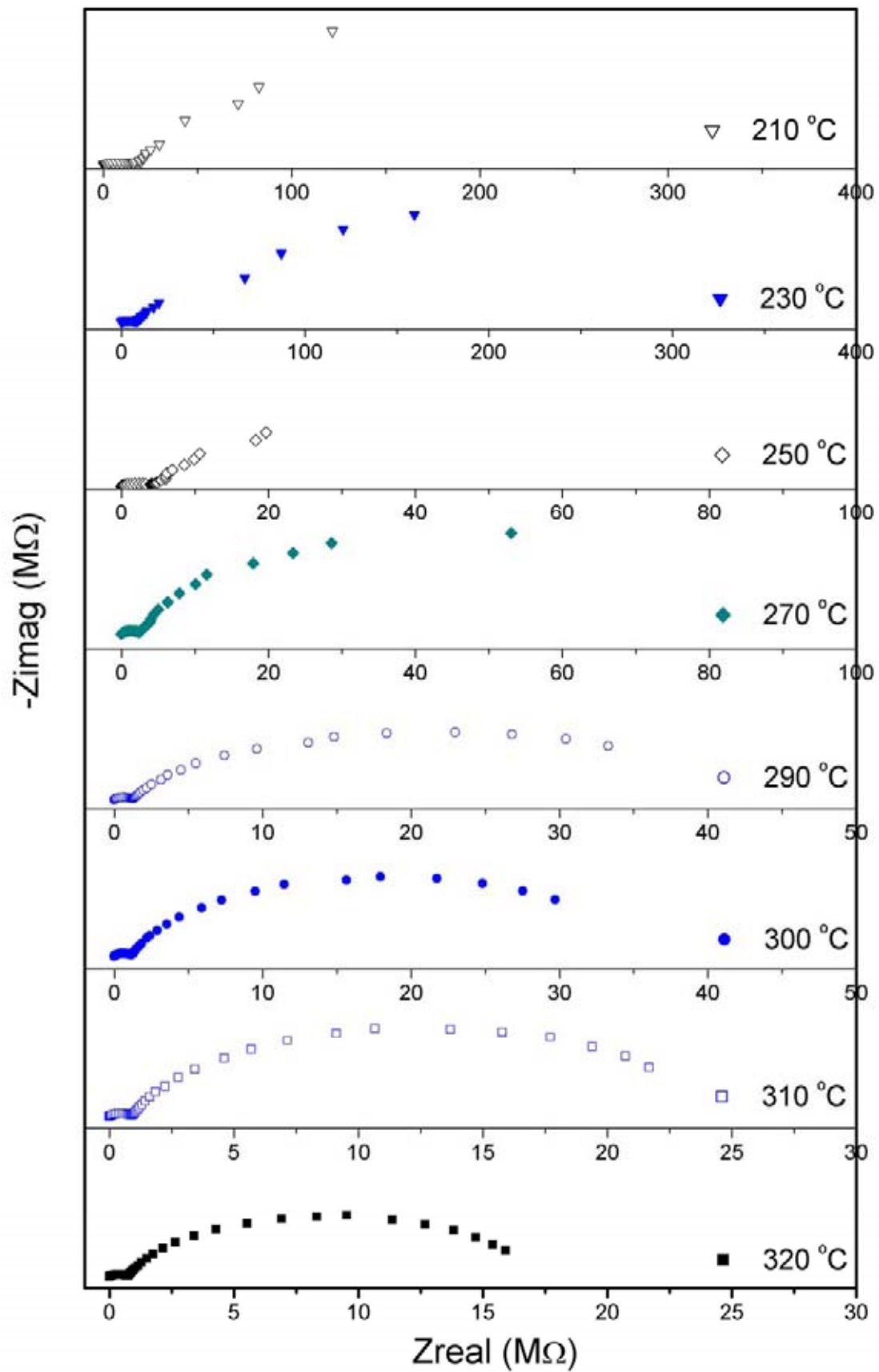
Impedansni dijagrami uzorka BTS5 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



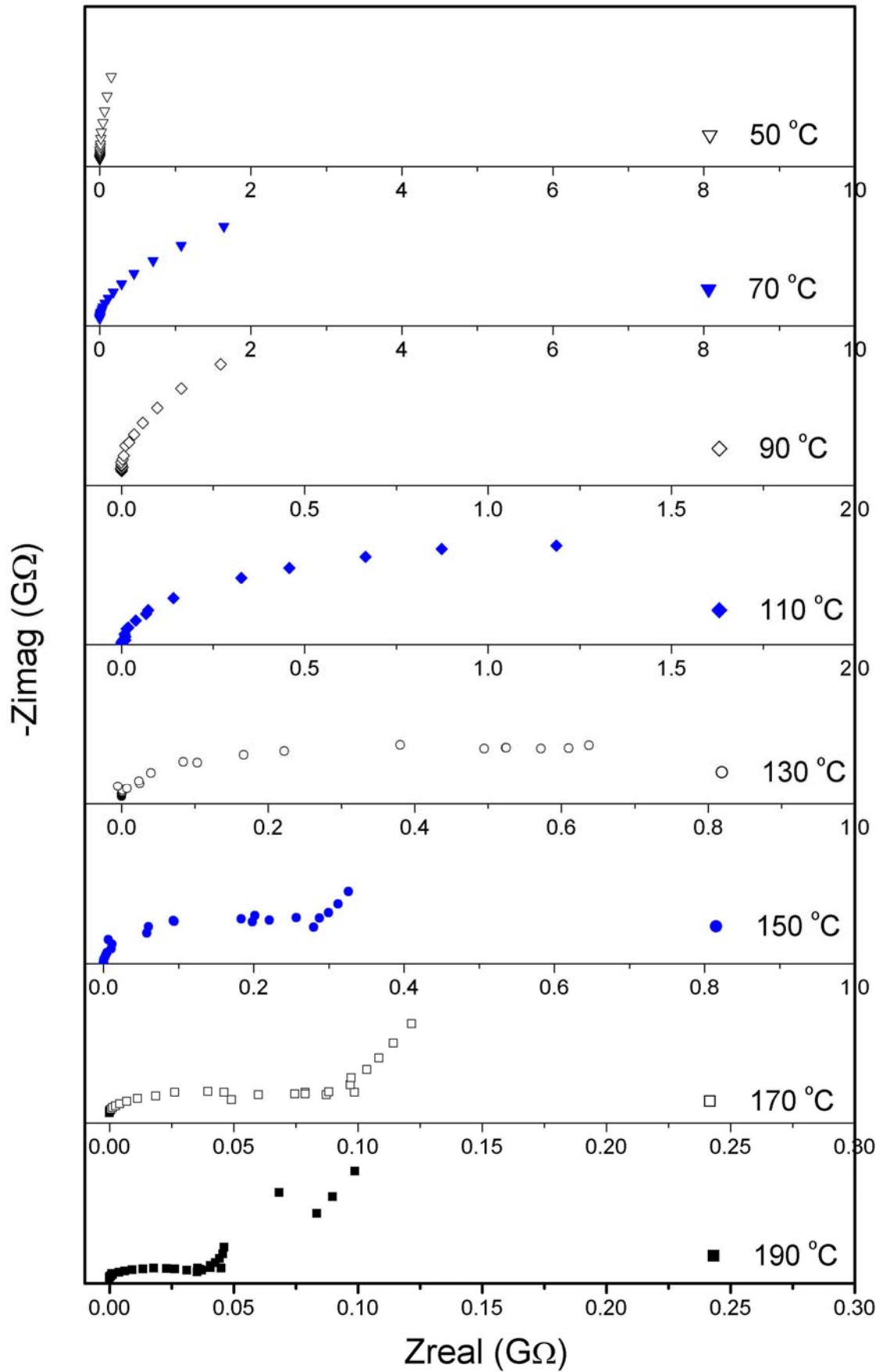
nastavak



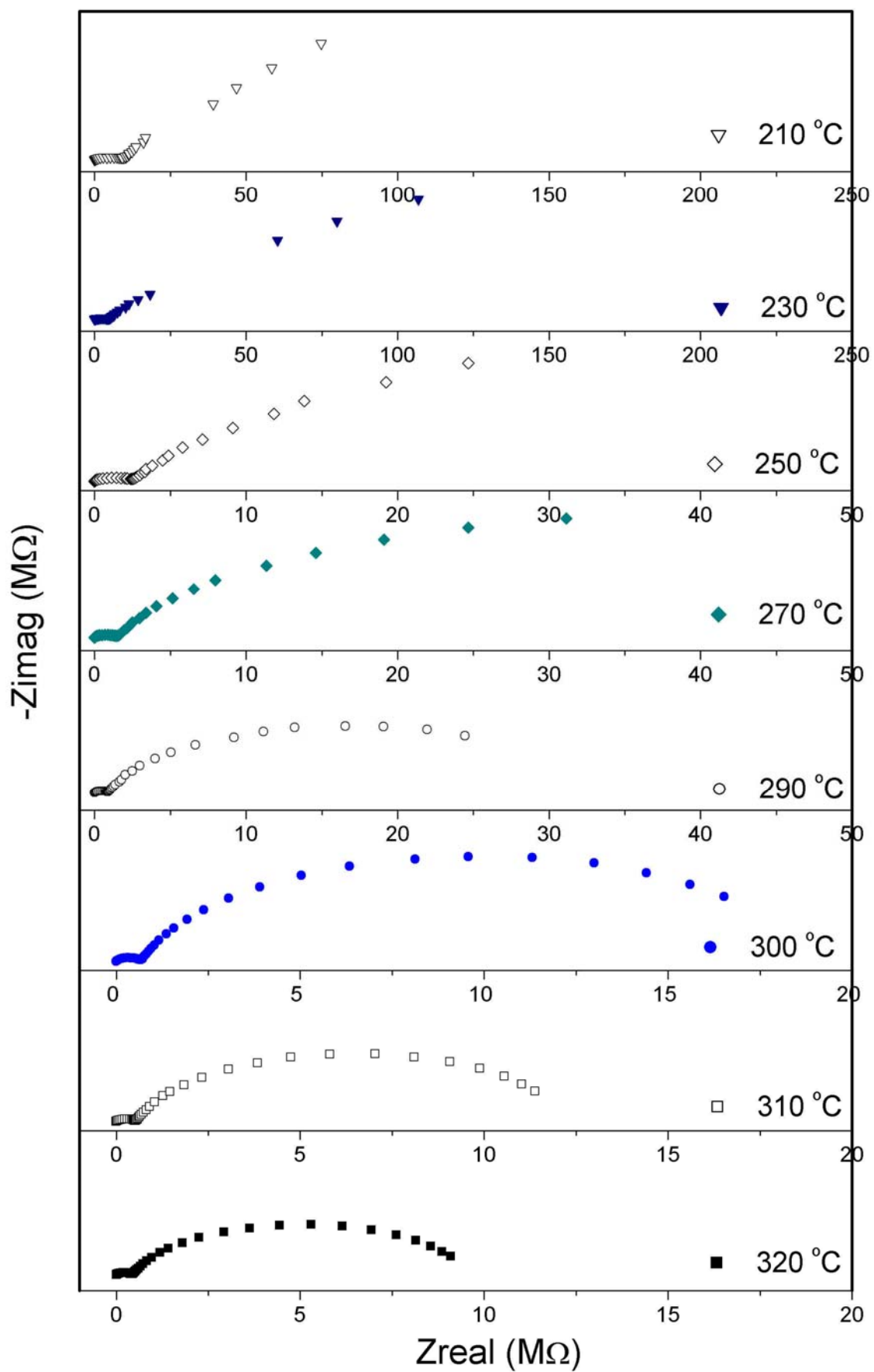
Impedansni dijagrami uzorka BTS7(sinterovan na 1420 °C, 2h)



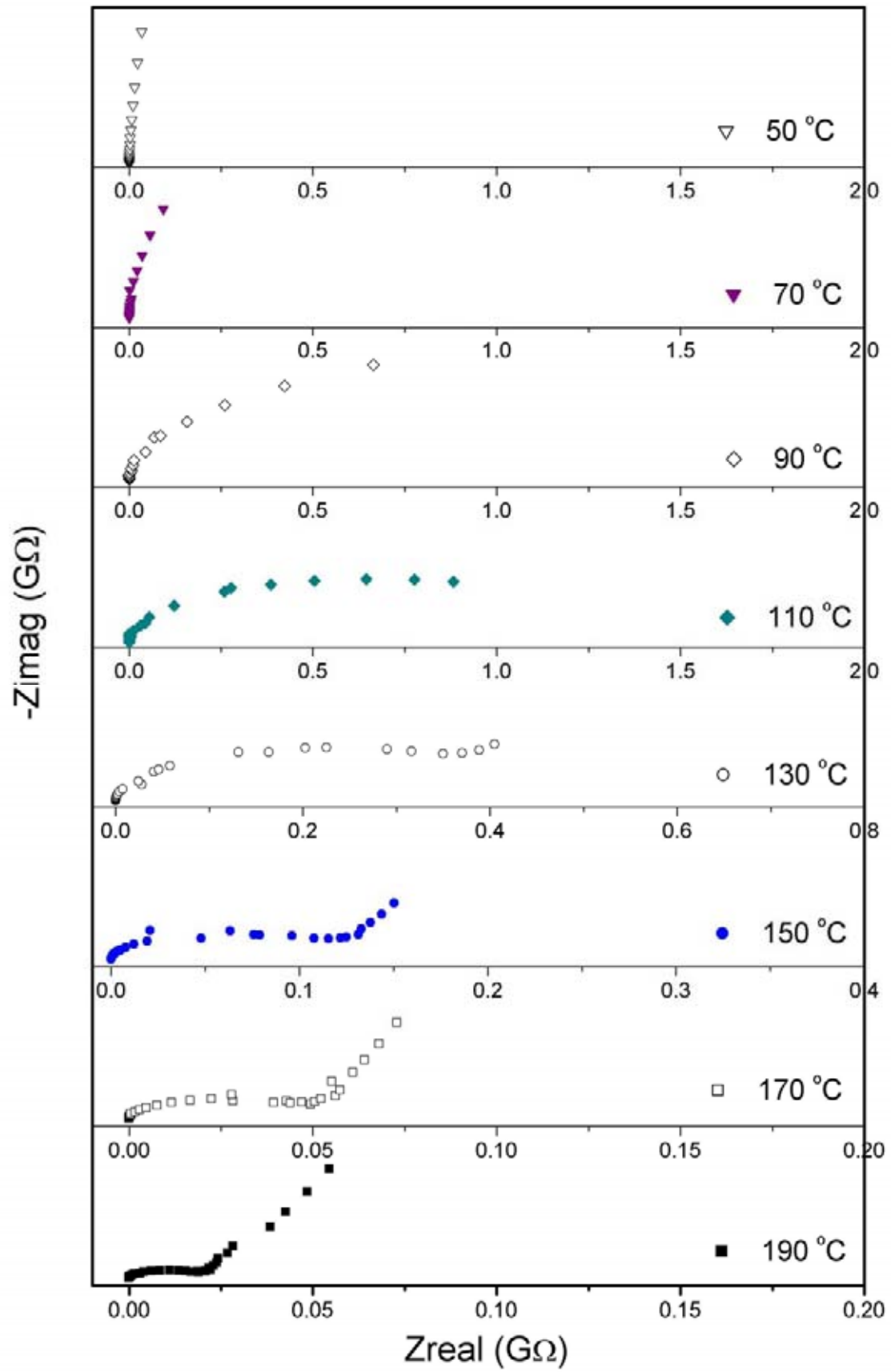
nastavak



Impedansni dijagrami uzorka BTS10 (sinterovan na 1420 °C, 2h)

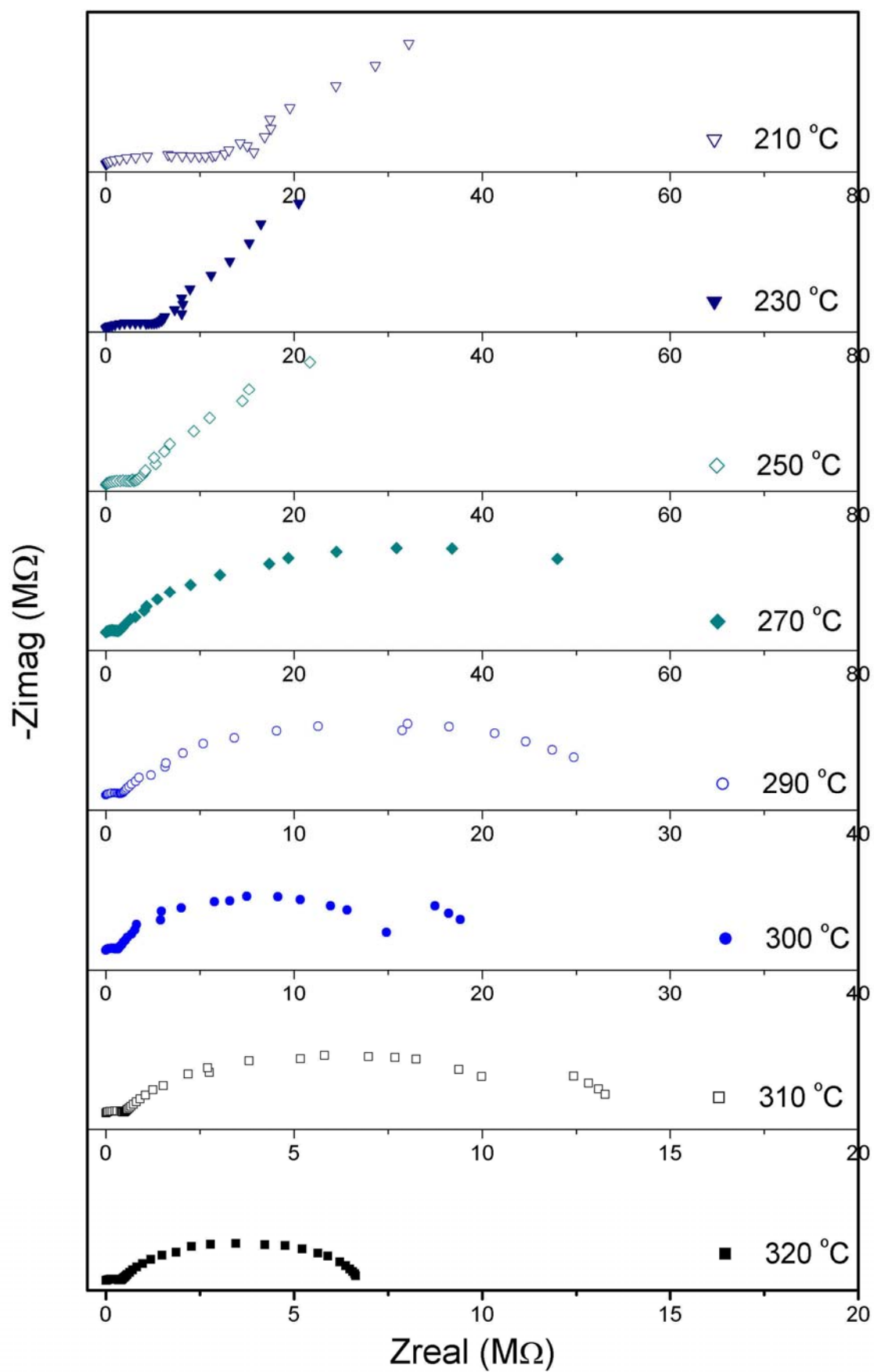


nastavak

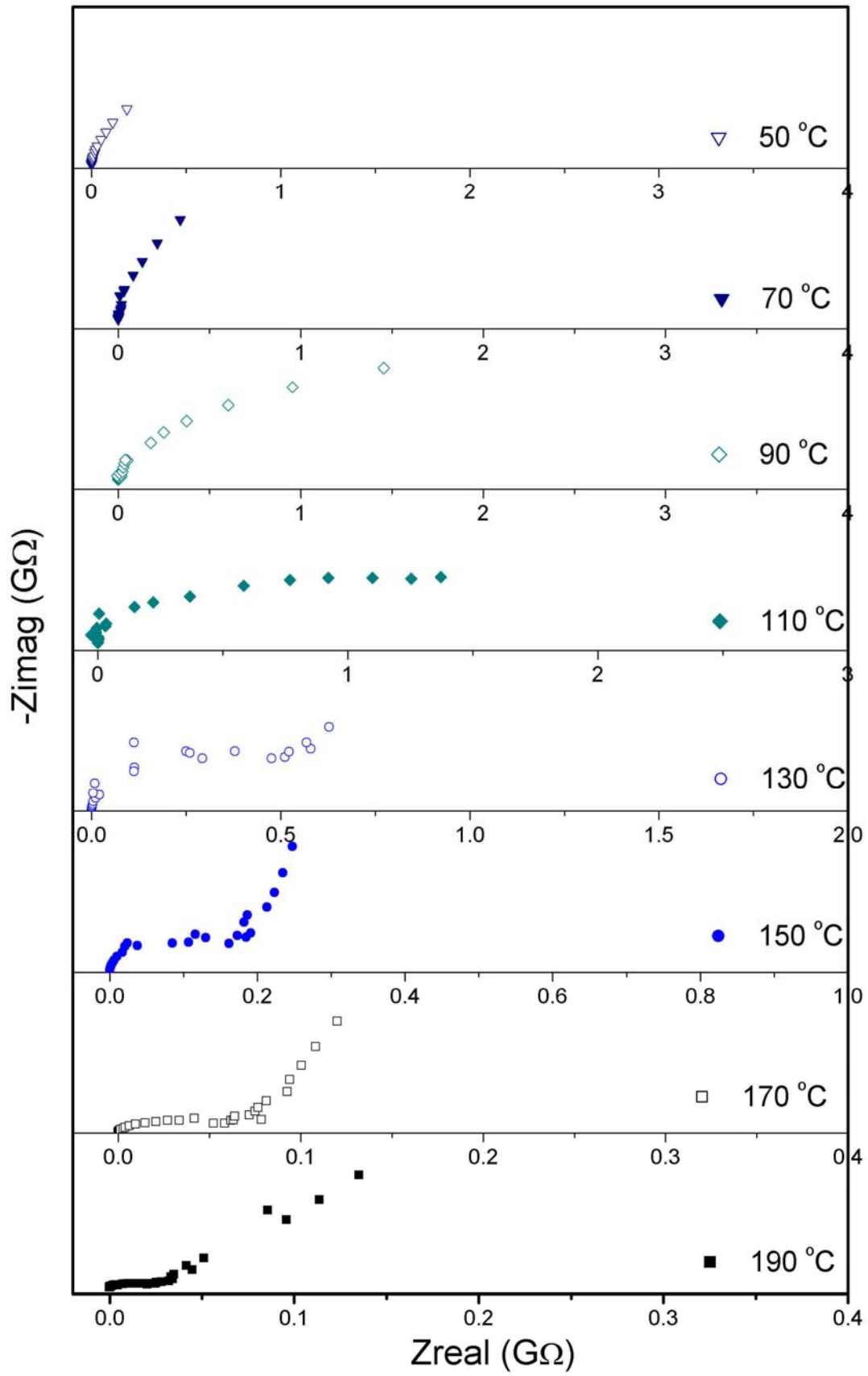




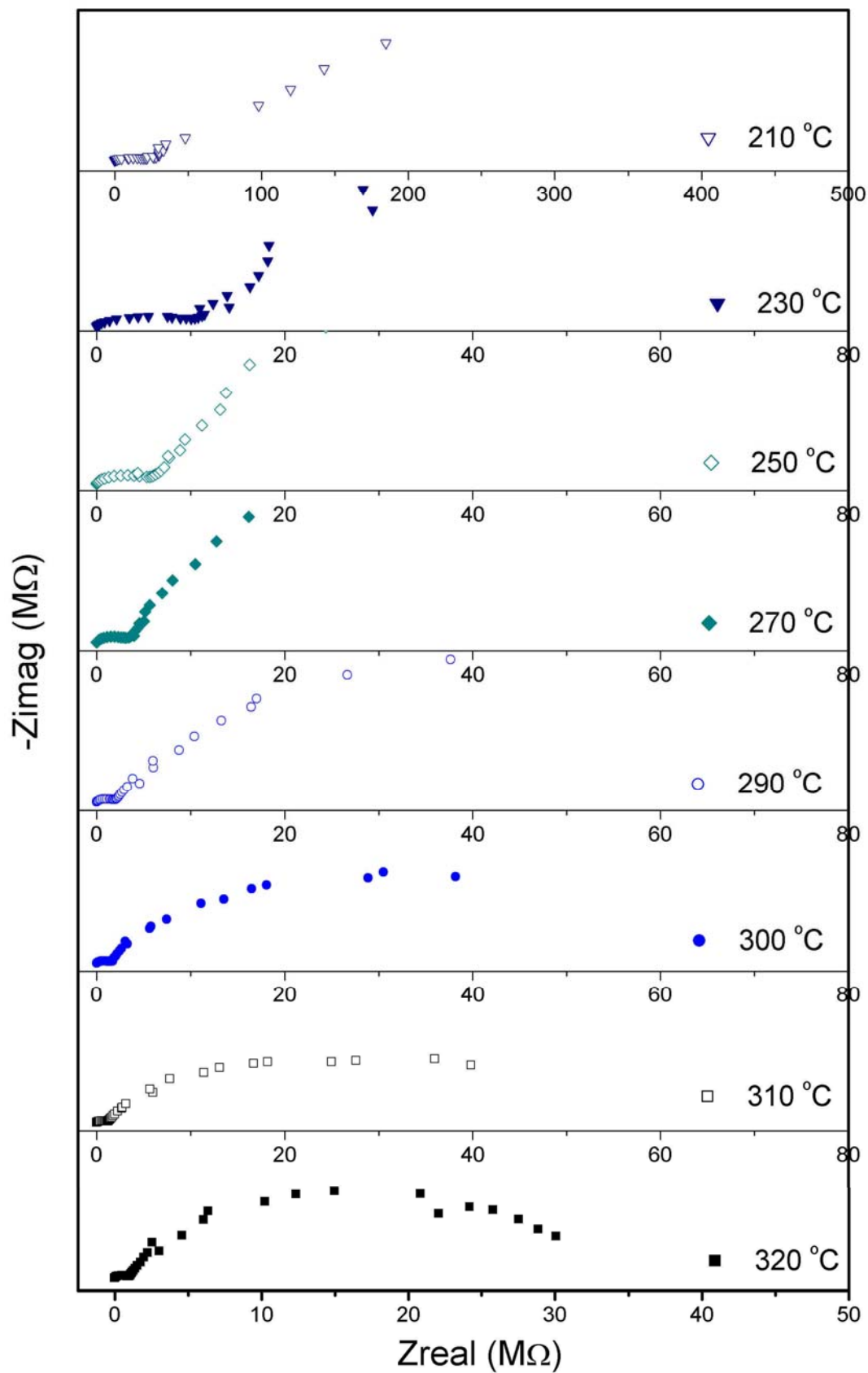
Impedansni dijagrami uzorka BTS12 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



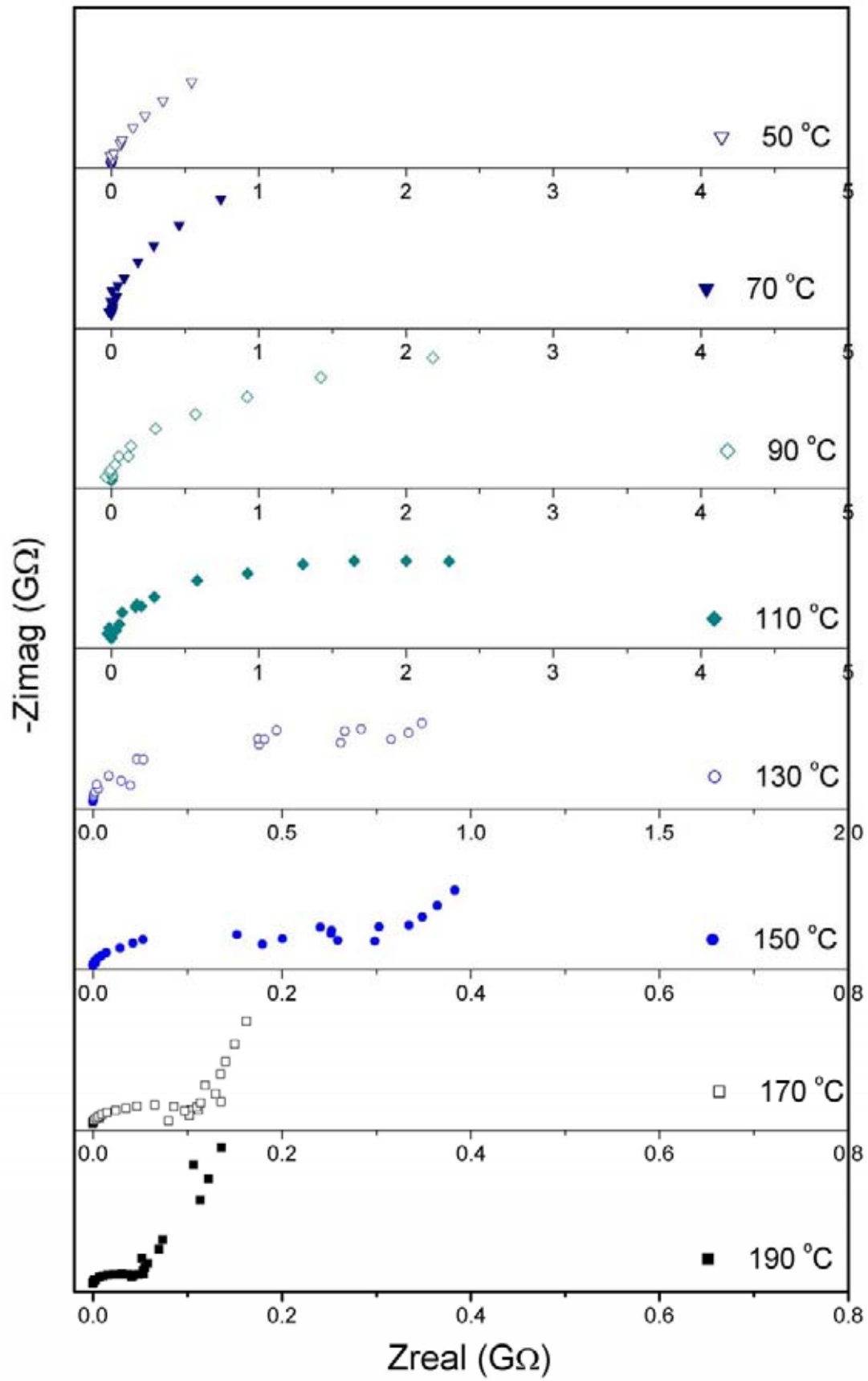
nastavak



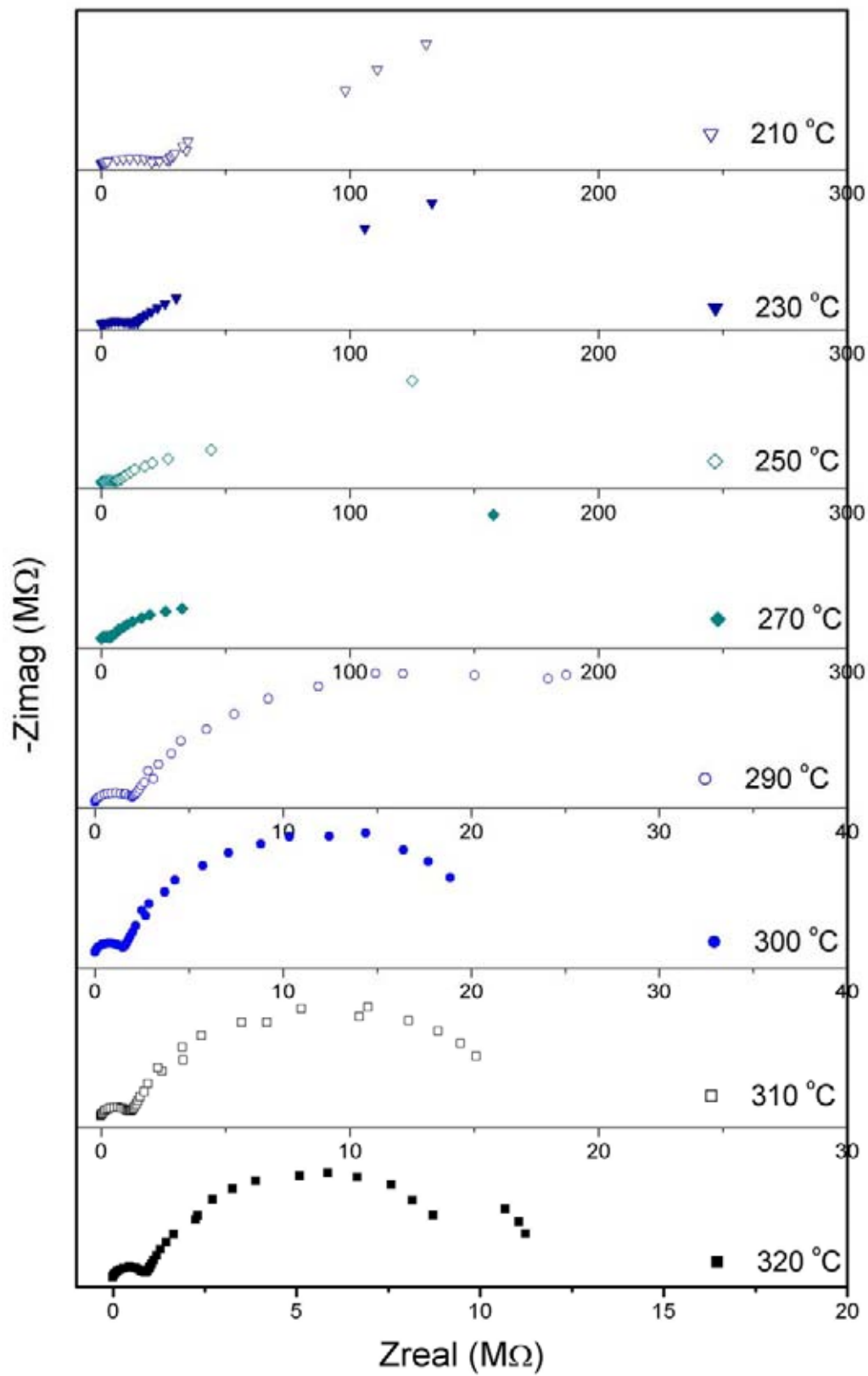
Impedansni dijagrami uzorka BTS15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



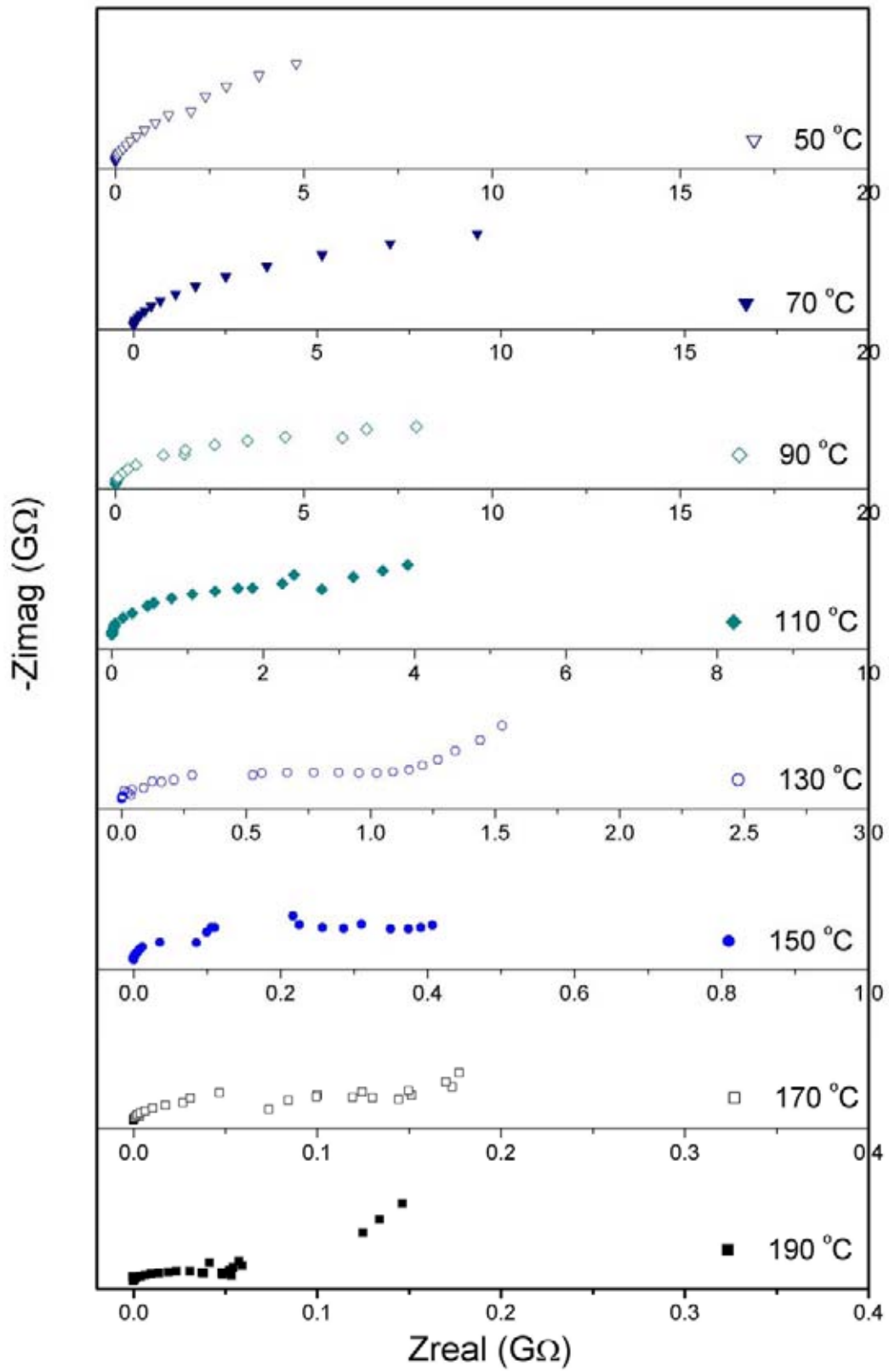
nastavak



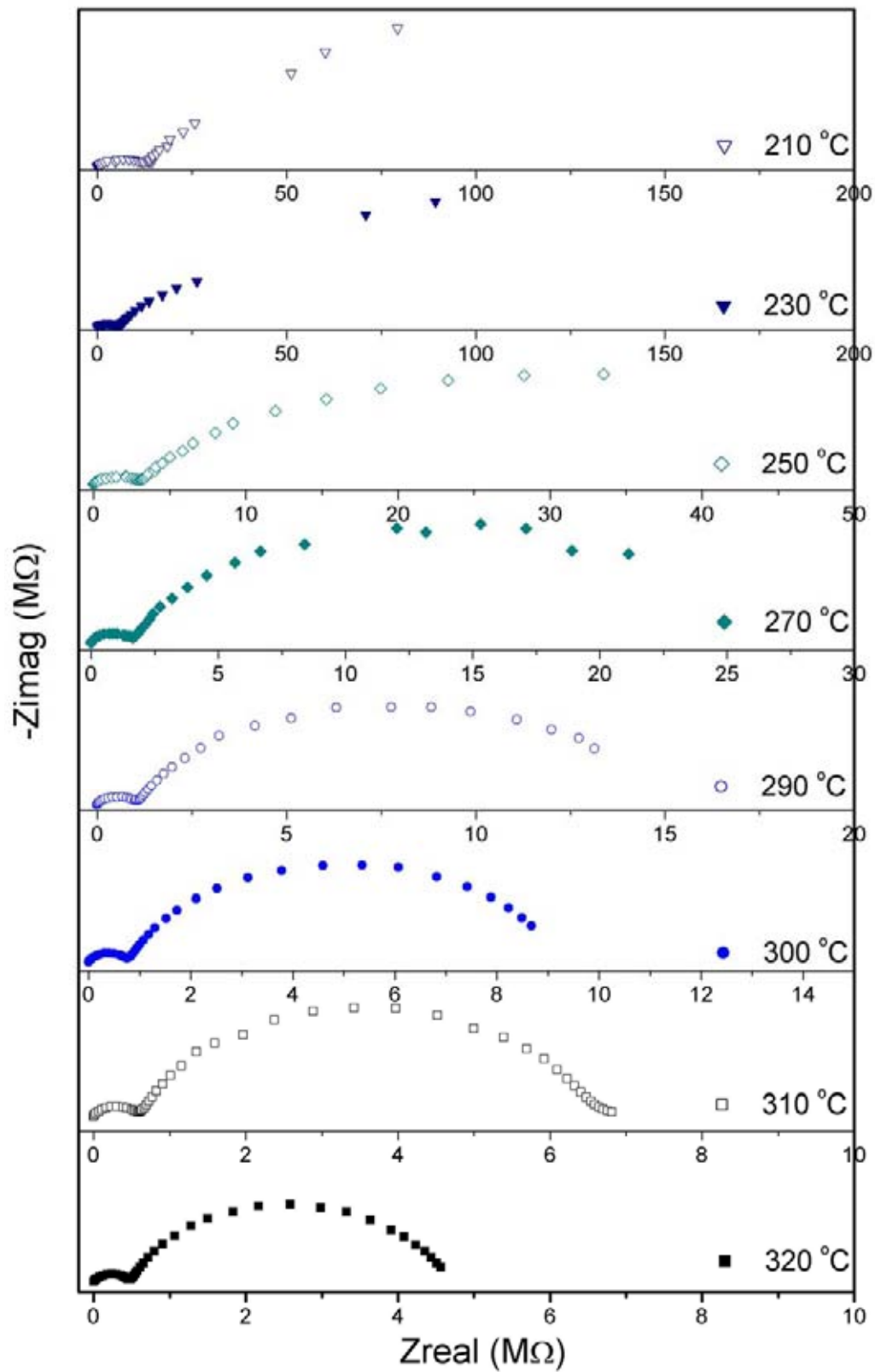
Impedansni dijagrami uzorka 2.5-15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)  
brzina grejanja 2 °/min



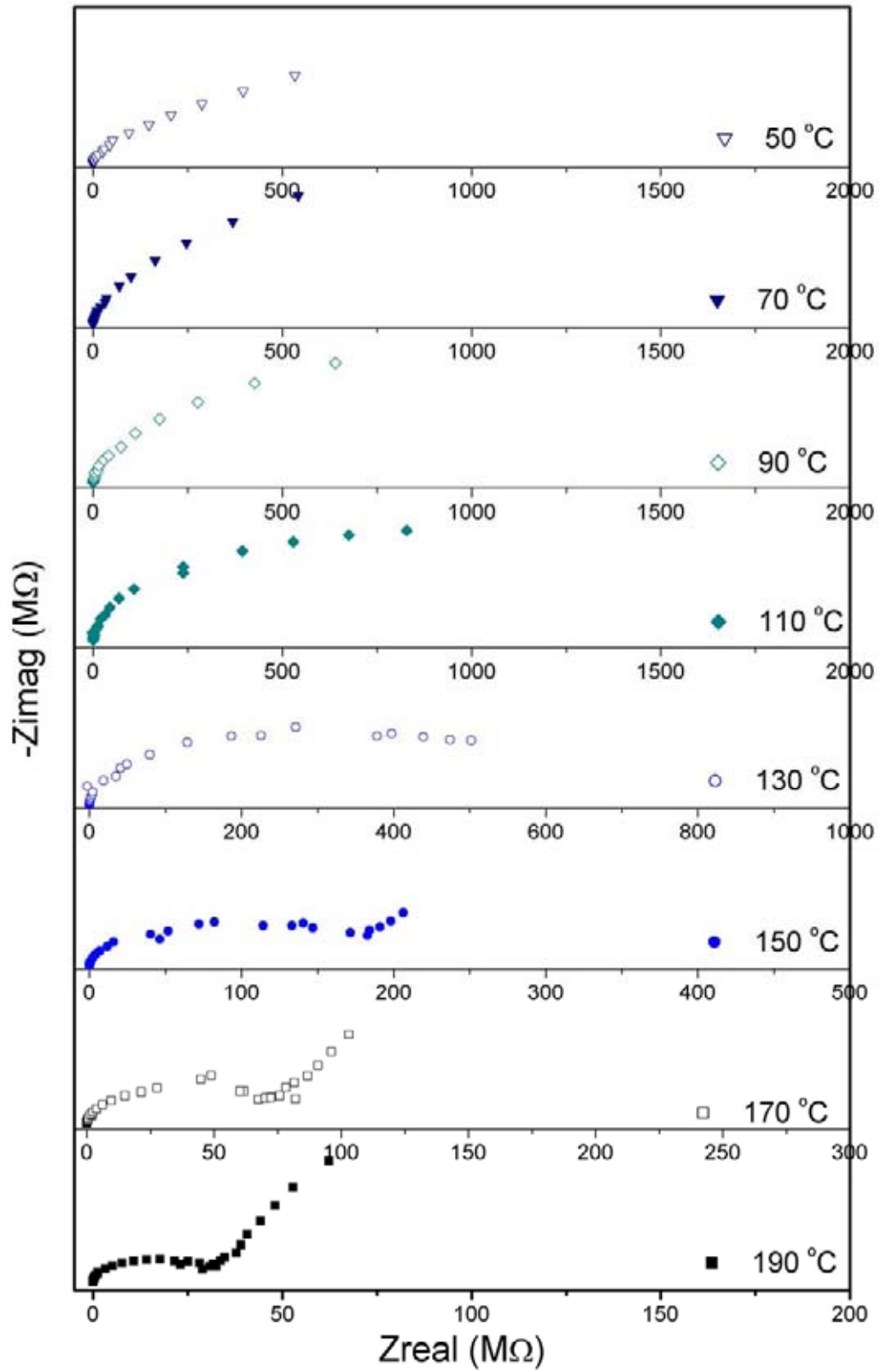
nastavak



Impedansni dijagrami uzorka 2.5-15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)  
brzina grejanja 5 °/min

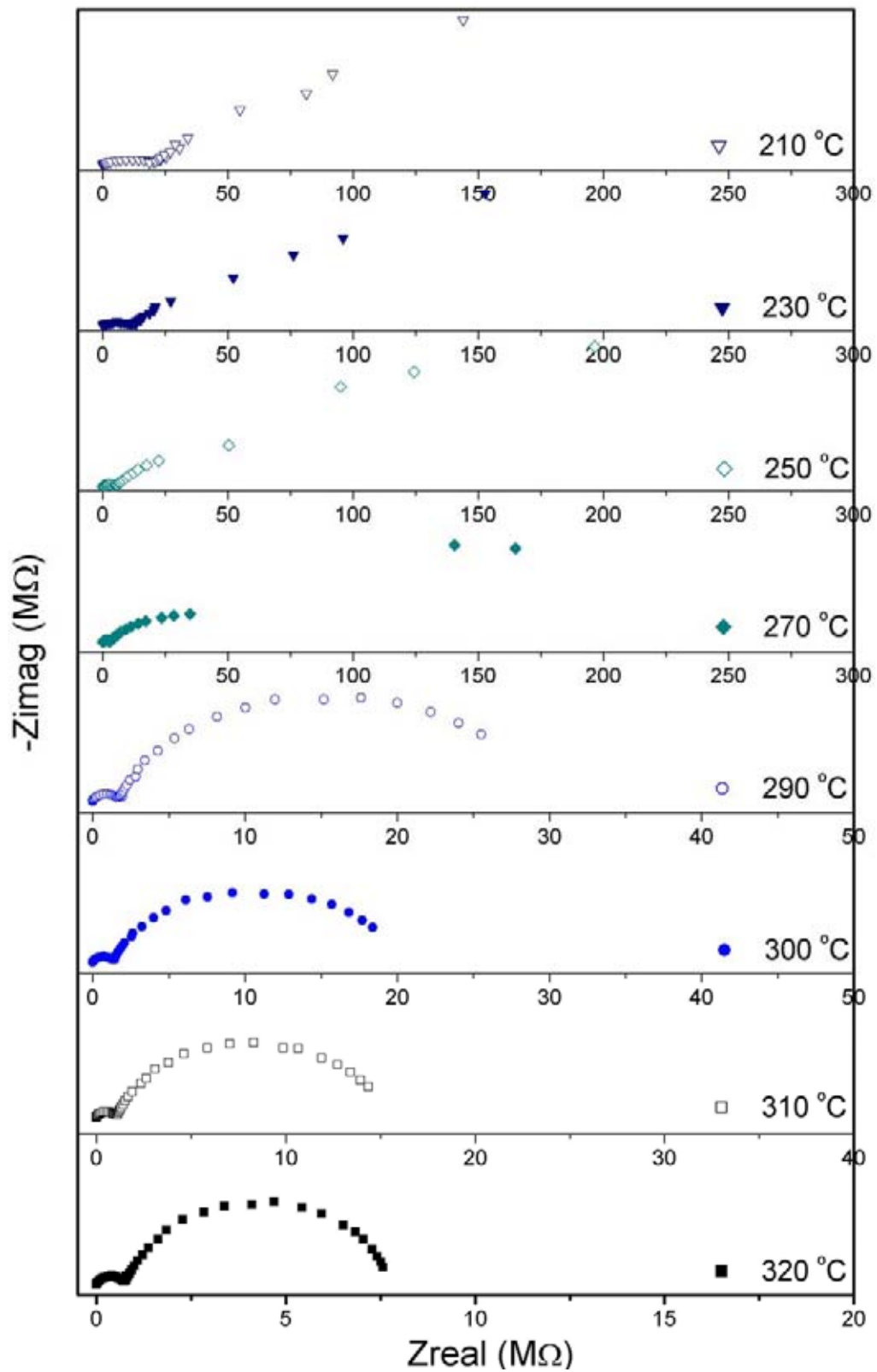


nastavak

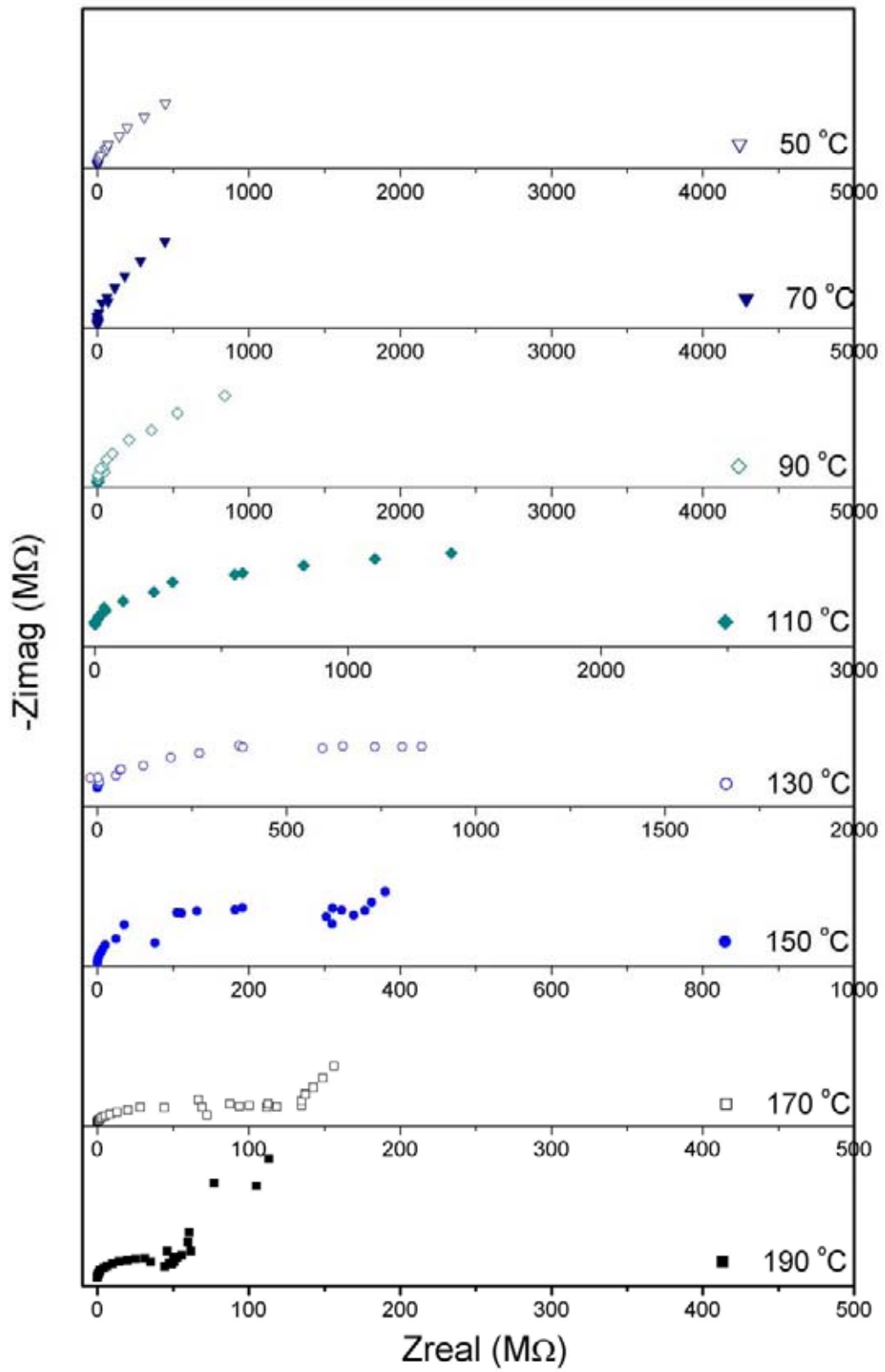




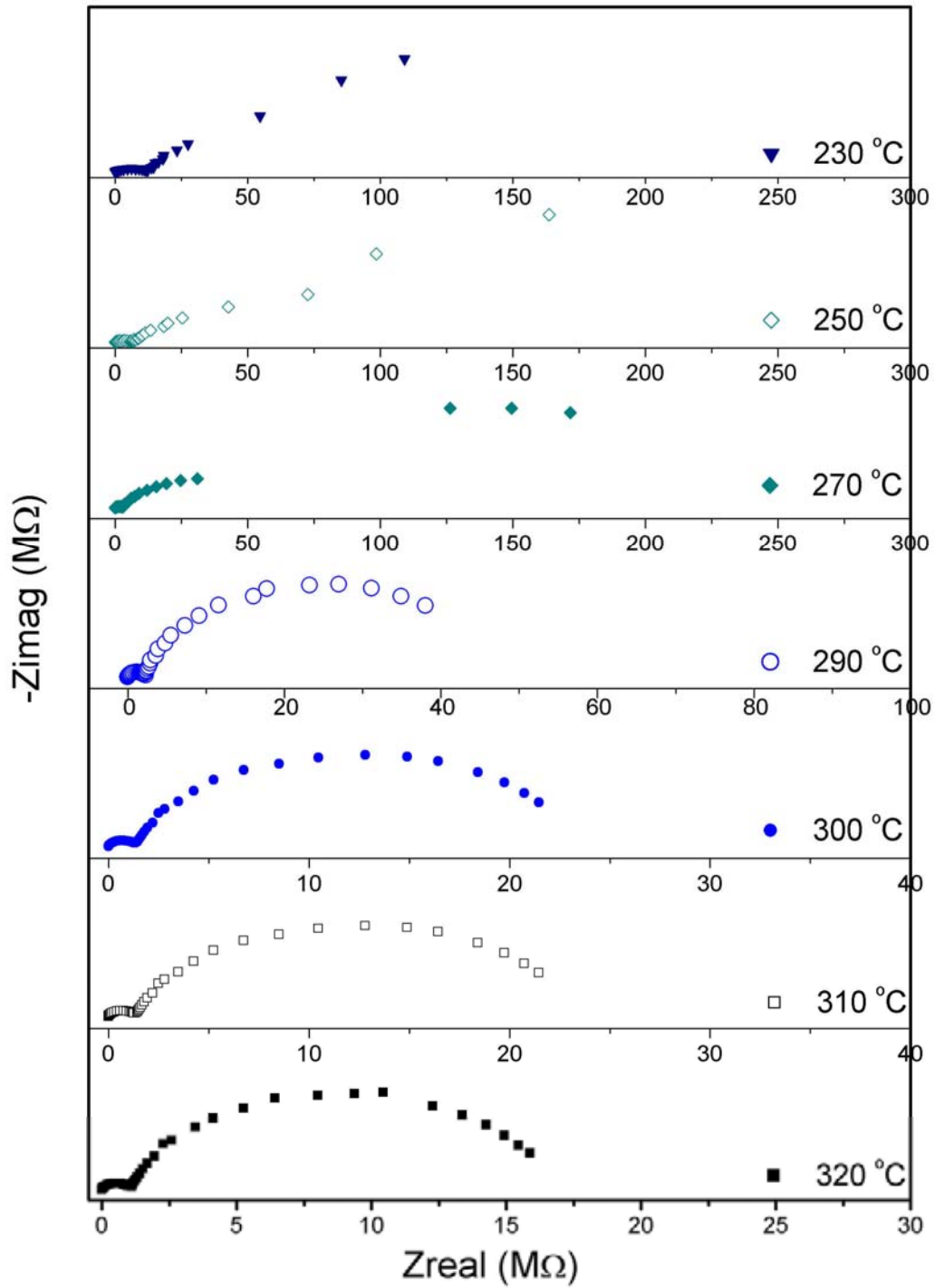
Impedansni dijagrami uzorka 2.5-15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)  
brzina grejanja 10 °/min



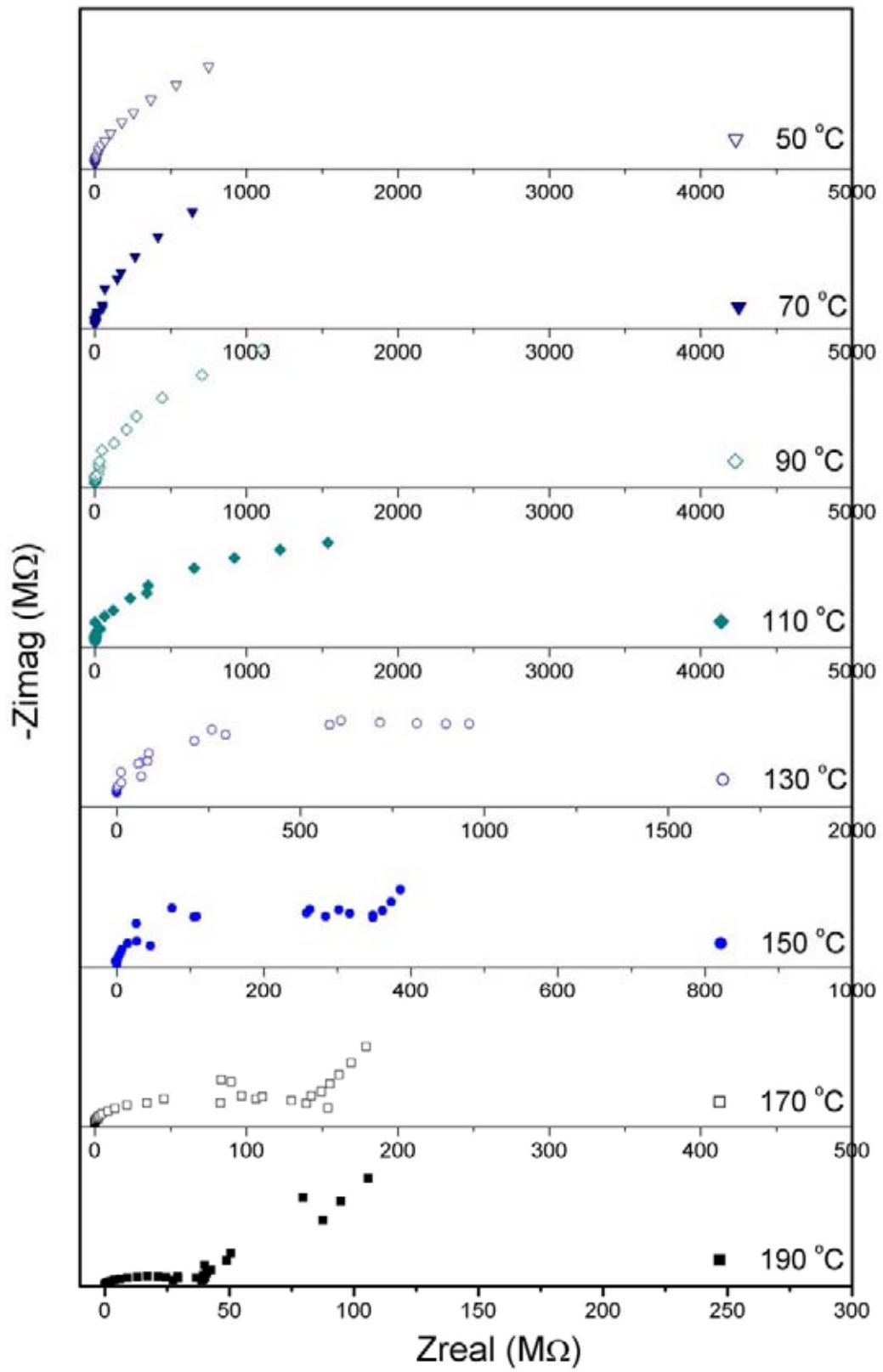
nastavak



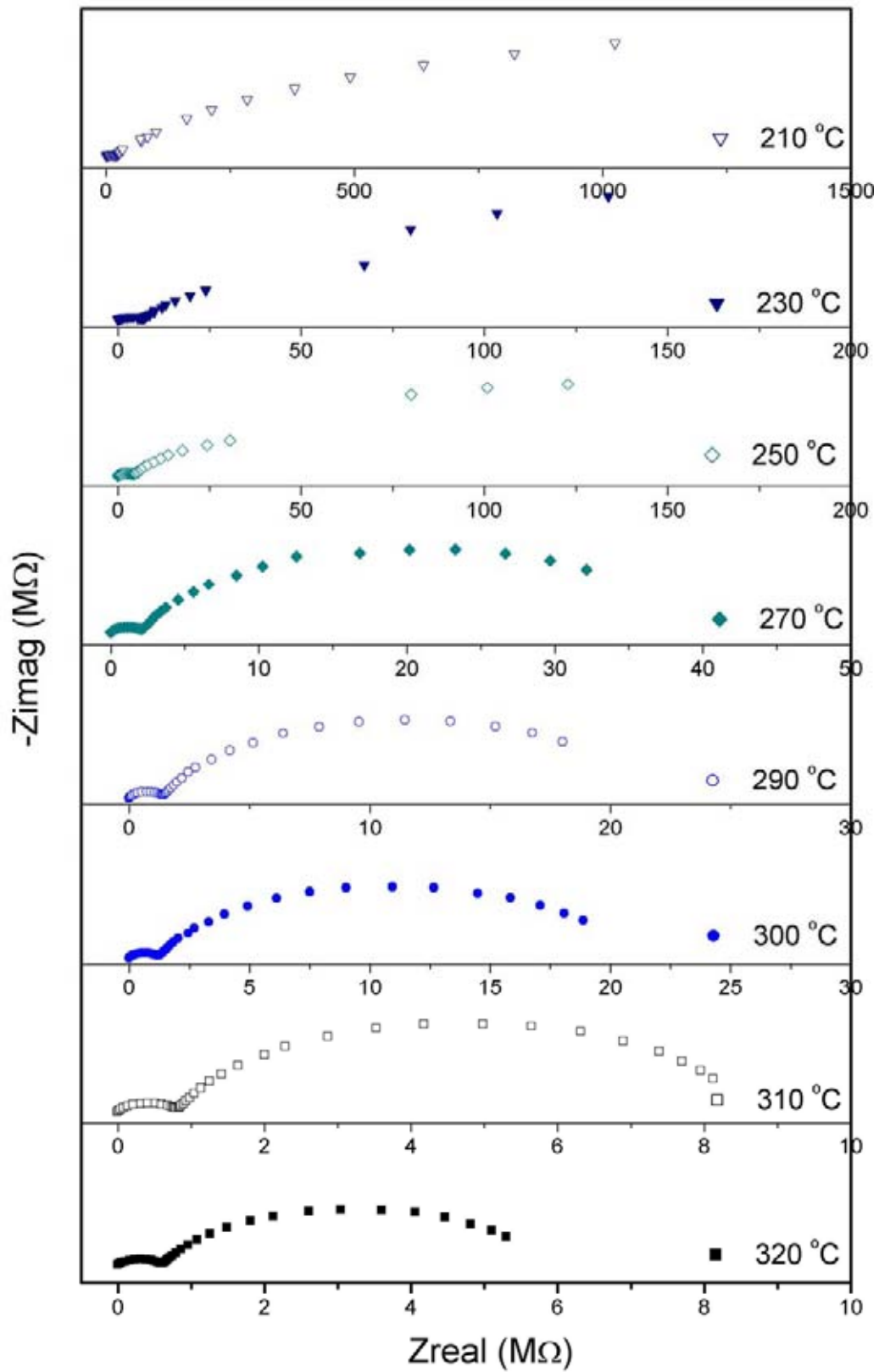
Impedansni dijagrami uzorka 2.5-15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)  
brzina grejanja 20 °/min



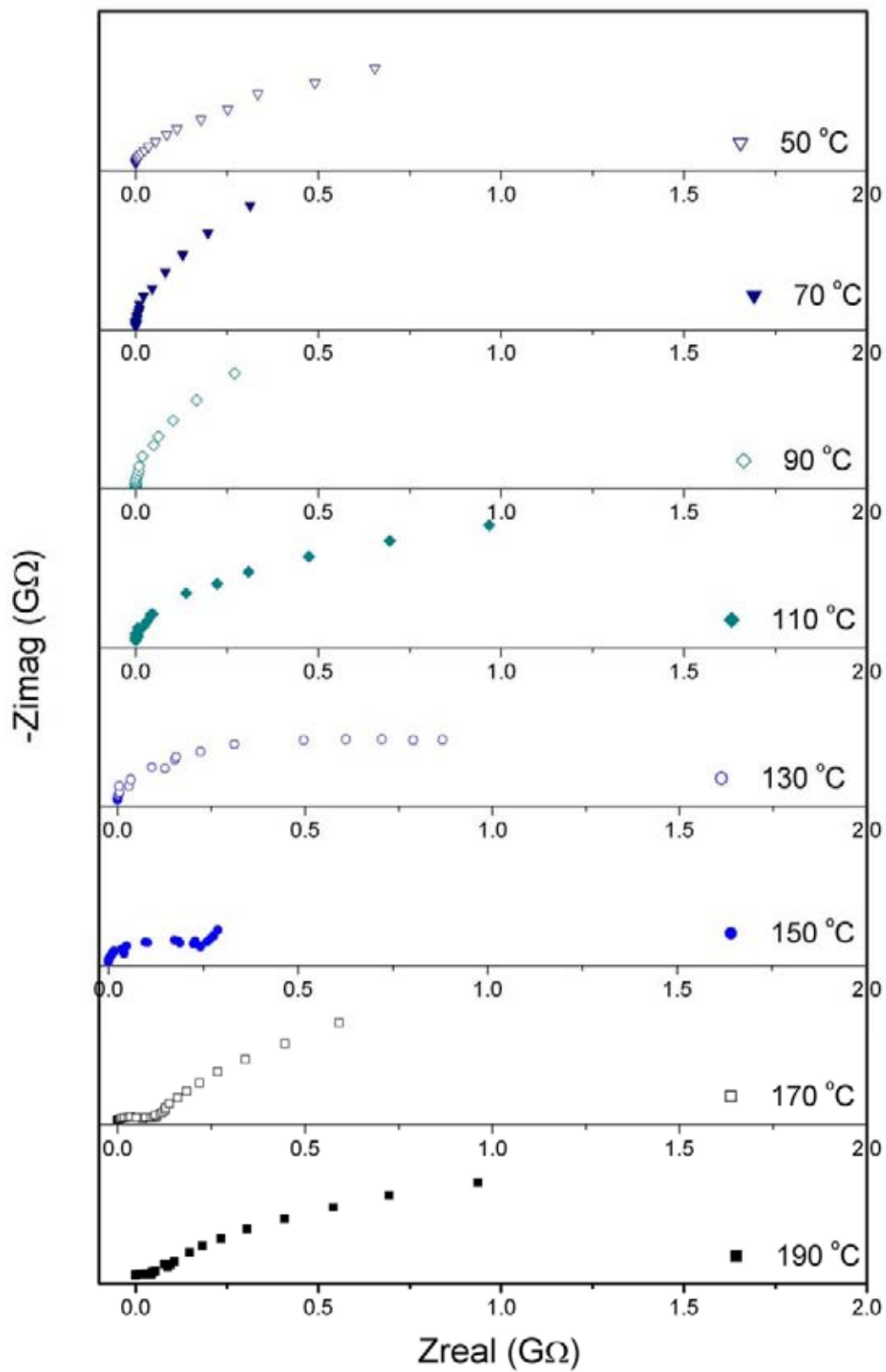
nastavak



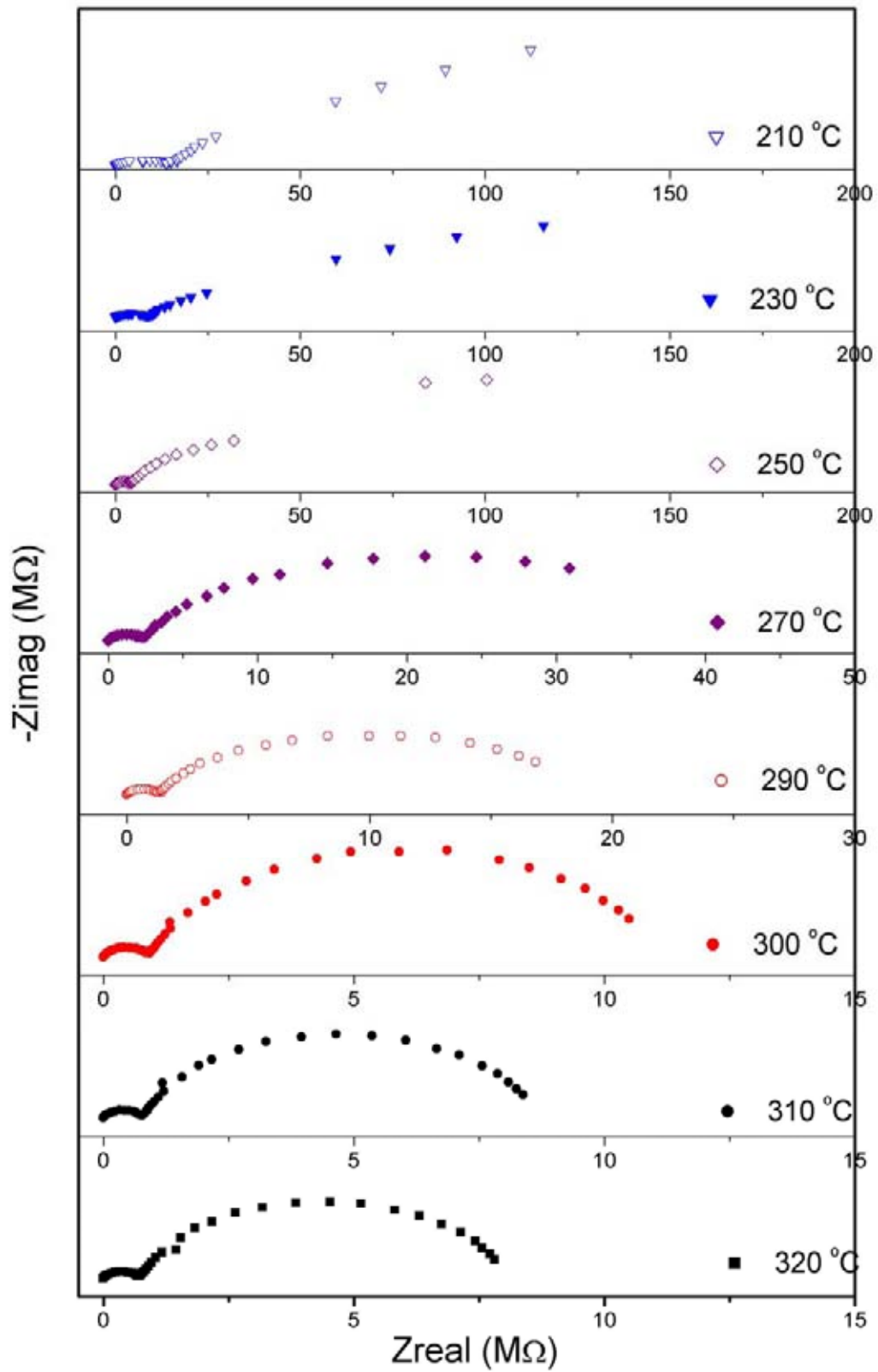
Impedansni dijagrami uzorka 2.5-5-7 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



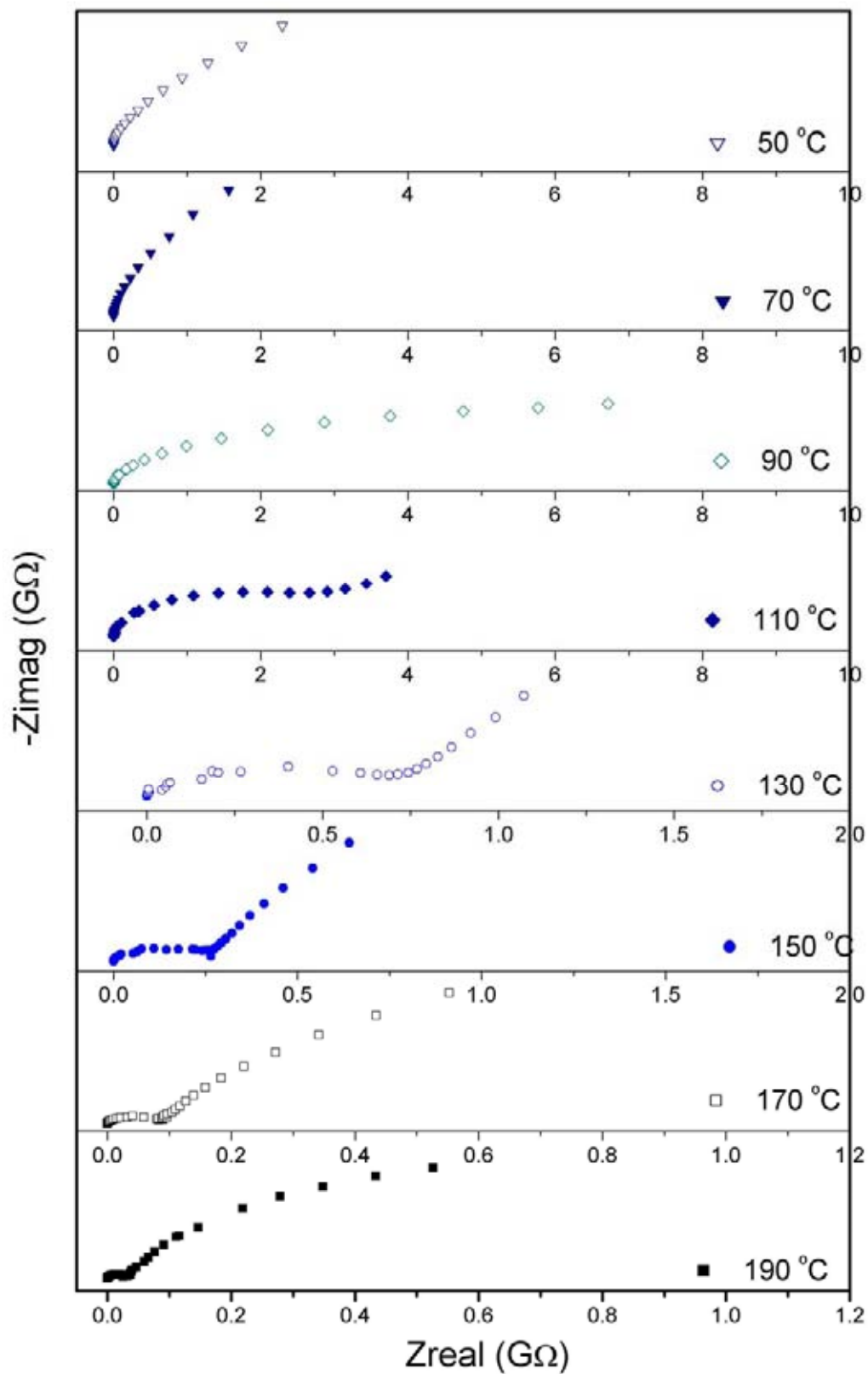
nastavak



Impedansni dijagrami uzorka 7-5-15 (sinterovan na 1420 °C, 2h)

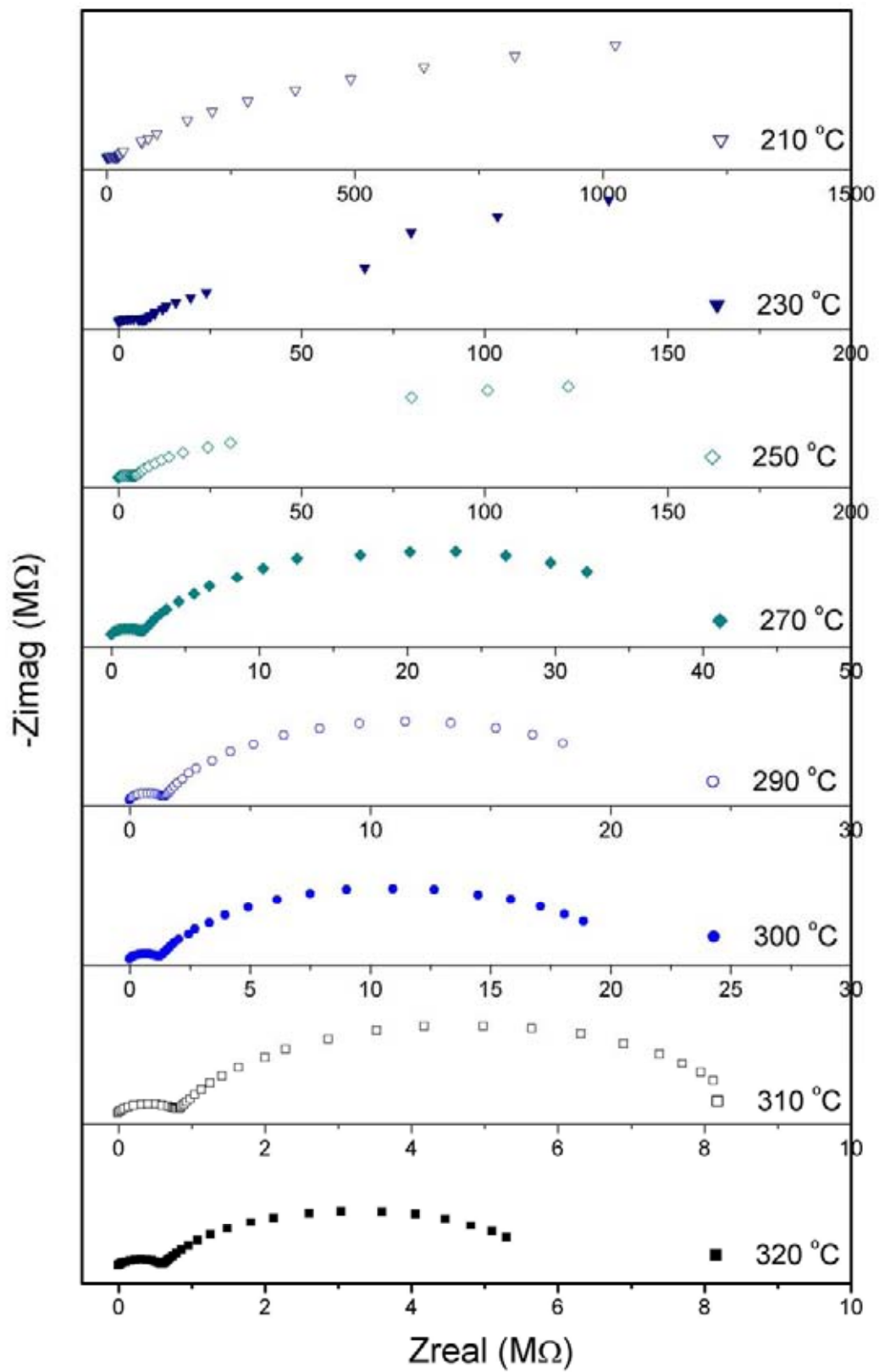


nastavak





Impedansni dijagrami uzorka 2.5-5-7-10 (sinterovan na 1420 °C, 2h)



nastavak

