

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena A. Živojinović

**UTICAJ MEHANIČKE AKTIVACIJE NA STRUKTURU I
SVOJSTVA STRONCIJUM-TITANATNE KERAMIKE**

doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena A. Živojinović

**THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON
THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF STRONTIUM
TITANATE CERAMICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

MENTORI:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vera Pavlović, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Rada Petrović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vladimir Pavlović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

Dr Darko Kosanović, viši naučni saradnik,
Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

U okviru doktorske disertacije ispitivan je uticaj mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopirane i dopirane stroncijum-titanatne keramike. Doktorska disertacija pod nazivom "Uticaj mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva stroncijum-titanatne keramike" osmišljena je i najvećim delom urađena u Institutu tehničkih nauka SANU i na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Multidisciplinarnost istraživanja zahtevala je korišćenje različitih eksperimentalnih metoda za sintezu i karakterizaciju materijala, pa je istraživanje realizovano u više laboratorija i uz pomoć drugih kolega kojima se ovim putem zahvaljujem.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod neposrednim rukovodstvom mentora dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Vere Pavlović, vanrednog profesora Mašinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kojima se neizmerno zahvaljujem na korisnim diskusijama i savetima tokom mog istraživačkog rada. Posebno se zahvaljujem dr Veri Pavlović na pomoći pri snimanju, tumačenju i interpretaciji Ramanovih spektara, kao i na korisnim sugestijama u završnoj fazi izrade doktorske disertacije koje su značajno uticale na njen finalni oblik.

Zahvalnost dugujem dr Vladimiru Blagojeviću, naučom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU i dr Vladimiru Pavloviću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na iscrpnim diskusijama i sugestijama koje su bile od velike pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije.

Srdačno se zahvaljujem na saradnji akademiku Antoniju Đorđeviću (SANU i Univerzitet u Beogradu – ETF), dr Nenadu Tadiću (Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet), dr Smilji Marković (ITN SANU), dr Nebojši Labusu (ITN SANU), dr Jugoslavu Krstiću (Univerzitet u Beogradu – IHTM), dr Jovani Ćirković (Univerzitet u Beogradu – IMSI), prof. dr Aleksi Maričiću (Univerzitet u Kragujevcu – FTN Čačak), kao i dr Stevi Leviću (Univerzitet u Beogradu – Poljoprivredni fakultet).

Dragim koleginicama i kolegi iz Instituta tehničkih nauka SANU, dr Darku Kosanoviću, Jeleni Vujančević i Adriani Peleš se zahvaljujem na stručnoj i prijateljskoj podršci tokom rada na doktorskoj disertaciji.

Ova doktorska disertacija urađena je u okviru projekta OII72057 "Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala", Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj porodici na stpljenju, pomoći i razumevanju. Najiskrenije se zahvaljujem svojoj majci Ljiljani, ocu Aci i braći, Nikoli i Milošu, na neizmernoj podršci i pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije. Posebnu inspiraciju uvek predstavlja moj sin Filip kome posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

UTICAJ MEHANIČKE AKTIVACIJE NA STRUKTURU I SVOJSTVA STRONCIJUM-TITANATNE KERAMIKE

Sažetak

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se analizira i sagleda uticaj mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopiranog i dopiranog SrTiO₃ praha, kao i uticaj na strukturu i svojstva keramike dobijene sinterovanjem ispresaka pomenutih prahova. U slučaju sinterovanih nedopiranih SrTiO₃ uzoraka dodatno su razmatrane promene u brzini densifikacije i kinetici sinterovanja. Uticaj mehaničke aktivacije i dopanta na električna svojstva stroncijum-titanatne keramike je analiziran merenjem frekventne zavisnosti relativne dielektrične permitivnosti i tangensa ugla dielektričnih gubitaka na sobnoj temperaturi. Magnetnim merenjima, kod dopiranih SrTiO₃ uzoraka dobijenih dodavanjem mangan(IV)-oksida, praćen je uticaj mehaničke aktivacije, koncentracije dopanta i jačine magnetnog polja na vrednost specifične magnetizacije.

Mehanička aktivacija SrTiO₃ praha je vršena u visoko-energetskom planetarnom mlinu sa kuglama, pri čemu je vreme aktivacije nedopiranog praha iznosilo: 5, 10, 30, 60, 90 i 120 minuta, dok je efekat dopiranja razmatran za aktivaciju od 10, 30 i 120 minuta. U cilju dobijanja SrTiO₃:Mn sistema, tipa Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ (SMnT) ili SrTi_{1-x}Mn_xO₃ (STMn), u polazni SrTiO₃ prah je dodat mangan(IV)-oksid (MnO₂), pri čemu su izabrane vrednosti za x bile: 0,03, 0,06 i 0,12. Raspodela veličina čestica je ukazala da je mehanička aktivacija dovela do usitnjavanja čestica polaznog praha, uz istovremenu pojavu šire raspodele veličina čestica pri dužim vremenima aktivacije. Skenirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom (SEM i TEM) analizirana je mikrostruktura i morfologija polaznog i mehanički aktiviranih prahova. BET metodom je utvrđeno da se najviša vrednost specifične površine kod nedopiranih prahova postiže pri aktivaciji u trajanju od 60 minuta, dok pri daljoj aktivaciji specifična površina ostaje približno konstantne vrednosti, usled povećane sekundarne aglomeracije. Pokazano je da je gustina ispreska kod praha aktiviranog tokom 10-30 minuta najveća. Zapaženo je sniženje intenziteta XRD pikova sa porastom vremena aktivacije, kao i širenje difrakcionih linija, usled smanjenja veličine kristalita i porasta mikronaprezanja. Primenjena mehanička aktivacija je omogućila formiranje kubnog nanokristalnog SrTiO₃ praha, pri čemu veličina kristalita opada i do ~20 nm sa uvećanjem vremena aktivacije. Uočena promena u vrednosti parametra kristalne rešetke *a* je posredno ukazala i na moguće promene u koncentraciji kiseonikovih vakancija. Analizom Ramanovih spektara je praćen uticaj mehaničke aktivacije na promene u fononskom spektru prahova, sa posebnim akcentom na polarne TO mode, čiji oblik i intenzitet bitno zavise od defekata kao što su kiseonikove vakancije. Analiza optičkih svojstava kristalnih materijala pomoću UV-Vis spektroskopije je ukazala na sniženje energije zabranjene zone sa uvećanjem vremena aktivacije. Primenom dilatometrije je ispitivan uticaj mehaničke aktivacije na početni stadijum sinterovanja dvostrano presovanih SrTiO₃ prahova. Uočeno je značajno smanjenje temperature početka skupljanja ispreska, kao i uticaj na brzinu skupljanja i na konačne gustine sinterovanih uzoraka. Primena Dornove metode je ukazala na značajno smanjenje efektivne energije aktivacije transporta mase u početnom stadijumu sinterovanja, sa porastom vremena mehaničke aktivacije polaznog praha. Za uzorke dobijene sinterovanjem do 1300 °C, uz izotermno zadržavanje na maksimalnoj temperaturi u trajanju od 2h, je izvršena korelacija između zapaženih strukturnih promena i promena u dielektričnim svojstvima, nastalim usled mehaničke aktivacije. Posebna pažnja je posvećena uticaju promena: gustine, poroznosti, veličine zrna i kristalita, kao i uticaju promena parametra kristalne rešetke, na dielektrična svojstva. Promene vrednosti relativne dielektrične permitivnosti su razmatrane i sa stanovišta promena u oblasti granice zrna, posebno imajući u vidu rezultate koji su ukazali na promenu koncentracije kiseonikovih vakancija.

Za dopirane prahove i keramičke uzorke je urađena analogna strukturalna analiza kao i kod nedopiranog SrTiO₃. Analiza raspodele veličina čestica je ukazala da za $x \leq 0,06$ veličina čestica opada u odnosu na nedopirane prahove sa istim vremenom mehaničke aktivacije. Primećeno je da za vreme aktivacije $t_A \leq 30$ minuta i koncentraciju dopanta $x \leq 0,06$ vrednost specifične površine raste sa porastom x , što se prema literaturnim podacima očekuje pri ugradnji dopanta u rešetku SrTiO₃. Pored izvesnog smanjenja vrednosti parametra kristalne rešetke a kod svih dopiranih prahova, za $t_A \leq 30$ minuta i $x \leq 0,06$ je došlo i do smanjenja veličine kristalita sa porastom x . Analizom Ramanovih spektara dopiranih SrTiO₃ prahova zapažene su promene sa porastom x , koje su ukazale na mogućnost ugradnje Mn jona u strukturu SrTiO₃ rešetke. Razmatranjem difuziono-refleksionih spektara konstatovano je da vrednost energije zabranjene zone opada sa uvećanjem koncentracije MnO₂, što se može smatrati prvenstveno posledicom narušavanja u periodičnosti Ti⁴⁺ jona. Sa aspekta promene gustine kod sinterovanih dopiranih uzoraka, kao generalni trend je uočeno da vrednosti gustina opadaju sa povećanjem koncentracije MnO₂, a rastu sa uvećanjem vremena aktivacije. Primećen je uticaj dopanta na mikrostrukturu dopiranih keramičkih uzoraka. Takođe je zapaženo da sa porastom x , za isto vreme mehaničke aktivacije, veličina zrna u keramičkom uzorku opada, što je protumačeno sve dominantnijom ugradnjom Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona. Stepenn promene parametra a sa uvećanjem vremena aktivacije je ukazao da u slučaju nižih koncentracija dopanta ($x=0,03$) postoji bitan relativni doprinos supstitucije Sr²⁺ jona Mn²⁺ jonima, dok sa uvećanjem vrednosti x , dominira zamena Ti⁴⁺ jona Mn⁴⁺ jonima u keramičkom uzorku. Takođe je konstatovano da je veličina kristalita dopirane aktivirane SrTiO₃ keramike manja u odnosu na veličinu kristalita nedopirane keramike. Zaključeno je da je taj niži stepen kristaliničnosti posledica dodatne distorzije kristalne strukture usled supstitucije jona u slučaju dopiranja. Na Ramanovim spektrima dopiranih keramičkih uzoraka je zapažena pojava pika čija promena sa porastom koncentracije dopanta ukazuje na ugradnju dopanta u SrTiO₃ rešetku, pri čemu proizilazi zaključak da sa porastom mehaničke aktivacije dolazi do efektivno veće ugradnje. U okviru dielektričnih merenja su primećene više vrednosti relativne dielektrične permitivnosti dopirane SrTiO₃ keramike za $x=0,03$, u odnosu na neaktiviranu i aktiviranu nedopiranu keramiku. Korelacijom sa ostalim rezultatima je procenjeno da se to može povezati ne samo sa većim gustinama uzoraka, već i sa doprinosom ugradnje Mn²⁺ jona na položajima Sr²⁺ jona u rešetki. Kod dopiranih neaktiviranih uzoraka i uzoraka sa aktivacijom $t_A \leq 30$ minuta je uočeno da se sa uvećanjem koncentracije dopanta iznad $x=0,03$ vrednosti permitivnosti snižavaju, a procenjeno je da je na to uticala ugradnja Mn⁴⁺ jona na položajima Ti⁴⁺ jona. Takođe je konstatovano da dopiranje SrTiO₃ manganom vodi ka promeni specifične magnetizacije, pri čemu ona raste sa uvećanjem: vremena mehaničke aktivacije, koncentracije dopanta i jačine magnetnog polja.

Utvrđeno je da mehanička aktivacija SrTiO₃ prahova posredno, ali bitno utiče na električna svojstva SrTiO₃ keramike. Pravilnim izborom vremena mehaničke aktivacije polaznog materijala moguće je uticati na razvoj mikrostrukture SrTiO₃ materijala u cilju postizanja određene strukture i odgovarajućih električnih svojstava. Takođe, dopiranjem stroncijum-titanata određenom količinom mangana, uz primenu mehaničke aktivacije, ostvaruje se promena dielektričnih i magnetnih svojstava polikristalne SrTiO₃ keramike. Rezultati i analize istraživanja u okviru ove doktorske disertacije daju bitan doprinos u razumevanju međusobne povezanosti strukture i svojstava mehanički aktiviranih SrTiO₃ i SrTiO₃:Mn materijala.

Ključne reči: stroncijum-titanat, mehanička aktivacija, sinterovanje, dopiranje, električna svojstva, magnetna svojstva

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF STRONTIUM TITANATE CERAMICS

Abstract

The aim of this doctoral dissertation is to analyze and evaluate the effect of mechanical activation on the structure and properties of undoped and doped SrTiO₃ powders, as well as the effect on the structure and properties of the ceramics obtained by sintering these powders. For the sintered undoped SrTiO₃ samples, changes in the densification rate were also analyzed. The effect of mechanical activation and dopant on the electrical properties of strontium titanate ceramics was analyzed by measuring the frequency-dependent relative dielectric permittivity and the loss tangent at room temperature. Magnetic measurements performed on the doped SrTiO₃ samples obtained by the addition of manganese(IV) oxide were used to monitor the influence of mechanical activation, dopant concentration and magnetic field strength on magnetization.

The mechanical activation of the SrTiO₃ powder was performed in a high-energy planetary ball mill; the activation times of the undoped powder were: 5, 10, 30, 60, 90, and 120 minutes, while the doping effect was analyzed for the activation periods of 10, 30, and 120 minutes. In order to obtain SrTiO₃:Mn systems belonging to Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ (SMnT) or SrTi_{1-x}Mn_xO₃ (STMn) compound types, manganese(IV) oxide (MnO₂) was added to the starting SrTiO₃ powder, where the values selected for x were: 0.03, 0.06 and 0.12. The particle size distribution indicated that mechanical activation resulted in the comminution of the starting powder particles, accompanied with a wider particle size distribution at longer activation times. The microstructural and morphological analysis of the starting and mechanically activated powders was performed using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). The BET method revealed that 60-minute activation resulted in the highest specific surface area in undoped powders, while further activation led to a relatively constant specific surface due to increased secondary agglomeration. The density of the powder activated for 10-30 minutes was the highest. The intensity of XRD peaks decreased with longer activation times and diffraction lines broadened due to decreased crystallite sizes and increased microstrain. Mechanical activation led to the formation of cubic nanocrystalline SrTiO₃ powder, with the minimum crystallite size of 20 nm. The observed change in the value of the crystal lattice parameter indirectly indicated possible changes in the concentration of oxygen vacancies. The analysis of Raman spectra revealed the effect of mechanical activation on the phonon spectrum of powders, with particular emphasis on polar TO modes which shape and intensity generally depend on defects such as oxygen vacancies. The analysis of the optical properties of crystalline materials by UV-Vis spectroscopy indicated a correlation between decreased band gap energy and increased activation times. The effect of mechanical activation on the initial stage of sintering of bilaterally pressed SrTiO₃ powders was investigated by dilatometry. A significant decrease in the temperature of the onset of densification was observed, as well as the effect of mechanical activation on the densification rate and on the final density of the sintered samples. The application of the Dorn method indicated a significant decrease in the effective activation energy of mass transport in the initial sintering stage, with a longer time of the mechanical activation of the starting powder. For the samples obtained by sintering up to 1300 °C, with isothermal retention at the maximum temperature for 2 h, a correlation between the structural changes and the changes in dielectric properties resulting from mechanical activation was observed. Particular attention was paid to the effect of changes: density, porosity, grain and crystallite size, as well as the effect of crystal lattice parameter changes on the dielectric properties. The changed values of the relative dielectric permittivity were analyzed in the context of the changes in the grain

boundary region, with special respect to the results indicating changes in the oxygen vacancy concentration.

An analogous structural analysis was performed for doped powders and ceramic samples. The particle size distribution analysis indicated that for $x \leq 0.06$ the particle size decreased, compared to the undoped powders activated for the same time. It was observed that for the activation time $t_A \leq 30$ minutes and the dopant concentration $x \leq 0.06$, the value of the specific surface area increased with increased x . According to the literature data, this is expected when a dopant is embedded in the SrTiO_3 lattice. In addition to a certain decrease in the value of the crystal lattice parameter a for all doped powders, for $t_A \leq 30$ minutes and $x \leq 0.06$, a decrease in the crystallite size occurred with increased x values. An analysis of the Raman spectra of the doped SrTiO_3 powders revealed changes associated with increased x values, indicating that Mn ions could have been incorporated into the structure of the SrTiO_3 lattice. Based on the analysis of the diffusion-reflection spectra, it was concluded that the energy value of the band gap decreased with an increased MnO_2 concentration, which can be interpreted primarily as a consequence of the disturbance in the periodicity of Ti^{4+} ions. As far as the density change in the sintered doped samples is concerned it was observed, as a general trend, that density values decreased with increased MnO_2 concentrations and increased with increased activation times. The effect of the dopant on the morphology of the doped ceramic specimens was noticed as well. With increased x , for the same time of mechanical activation, the grain size in the ceramic sample decreased. This is explained by the intensified incorporation of Mn^{4+} ions at the Ti^{4+} ion sites. The degree of change in parameter a at increased activation times indicated a significant relative contribution of the substitution of Sr^{2+} with Mn^{2+} ions at lower dopant concentrations ($x=0.03$). The results obtained for increased values of x indicated that the substitution of Ti^{4+} with Mn^{4+} ions in the ceramic sample was dominant. It was also found that the crystallite size of doped activated SrTiO_3 ceramics was smaller than the crystallite size of undoped ceramics. It can be concluded that the lower degree of crystallinity was a consequence of the additional distortion of the crystal structure due to the substitution of ions. The Raman spectra of doped ceramic specimens revealed a new peak; its change at increased concentrations of dopants indicated the incorporation of dopants into the SrTiO_3 lattice, pointing out that more intensive mechanical activation resulted in an effectively higher incorporation. Dielectric measurements revealed higher values of the relative dielectric permittivity for doped SrTiO_3 ceramics for $x=0.03$, than those in non-activated and activated undoped ceramics. Correlated with the other results, the values suggested that this could be brought into relationship not only with higher sample density, but also with the contribution of the incorporation of Mn^{2+} ions at the positions of Sr^{2+} ions in the lattice. In the doped nonactivated samples and the samples with $t_A \leq 30$ minutes, the permittivity values decreased when dopant concentrations were increased above $x=0.03$. It was explained by the incorporation of Mn^{4+} ions at the Ti^{4+} ion positions. It was also determined that doping of SrTiO_3 with manganese leads to a change in specific magnetization, which increased with: prolonged time of mechanical activation, increased dopant concentration and magnetic field strength.

The mechanical activation of SrTiO_3 powders has been found to indirectly but significantly affect the electrical properties of SrTiO_3 ceramics. By properly selecting the mechanical activation time of the starting material and sintering conditions, it is possible to influence the development of the microstructure of SrTiO_3 materials towards achieving a particular structure and targeted electrical properties. Also, by doping strontium titanate with a certain amount of manganese, accompanied with the application of mechanical activation, the dielectric and magnetic properties of polycrystalline SrTiO_3 ceramics can be changed. The results and analysis of research presented in this doctoral dissertation are an important contribution to the understanding of the connection between the structure and properties of mechanically activated SrTiO_3 and $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ materials.

Keywords: strontium titanate, mechanical activation, sintering, doping, electrical properties, magnetic properties

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Materials Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2. 1. Struktura stroncijum-titanata	3
2. 1. 1. Struktura perovskita	3
2. 1. 2. Kristalna struktura SrTiO ₃	5
2. 1. 3. Elektronska struktura SrTiO ₃	6
2. 2. Dielektrična svojstva stroncijum-titanata	7
2. 2. 1. Uticaj dopiranja na dielektrična svojstva SrTiO ₃	16
2. 3. Feromagnetna i multiferoična svojstva materijala.....	17
2. 3. 1. Indukovanje magnetnih svojstava u SrTiO ₃ procesom dopiranja.....	22
2. 4. Elektrokemika na bazi SrTiO ₃	23
2. 4. 1. Primena elektrokemike na bazi SrTiO ₃	23
2. 5. Mehanička aktivacija kao metod modifikovanja strukture materijala	24
2. 5. 1. Osnovni stadijumi i efekti procesa mehaničke aktivacije	24
2. 5. 2. Aktivacija SrTiO ₃ prahova u visoko-energetskim mlinovima.....	28
2. 6. Sinterovanje elektrokemike	30
2. 6. 1. Osnovni principi i stadijumi procesa sinterovanja.....	30
2. 6. 2. Sinterovanje sistema na bazi SrTiO ₃	34
3. EKSPERIMENTALNI DEO	37
3. 1. Mehanička aktivacija nedopiranog i dopiranog SrTiO ₃ praha	37
3. 1. 1. Presovanje SrTiO ₃ praha i sinterovanje u komornoj peći.....	38
3. 2. Karakterizacija strukture i svojstava mehanički aktiviranih nedopiranih i dopiranih SrTiO ₃ prahova i keramike	40
3. 2. 1. Ispitivanje raspodele veličine čestica laserskim analizatorom čestica (PSA)	40
3. 2. 2. Određivanje specifične površine praha BET metodom fizisorpcije azota.....	40
3. 2. 3. Ispitivanje mikrostrukture primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM).....	41
3. 2. 4. Ispitivanje strukture praha i sinterovanih uzoraka rendgenskom difraktometrijom.....	41
3. 2. 5. Ispitivanje prahova i sinterovanih uzoraka primenom Ramanove i UV-Vis spektroskopije	42
3. 2. 6. Dilatometersko ispitivanje procesa sinterovanja ispreska SrTiO ₃ praha	42
3. 2. 7. Ispitivanje dielektričnih svojstava nedopirane i dopirane keramike	43
3. 2. 8. Ispitivanje magnetnih svojstava dopirane keramike.....	43
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4. 1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopiranog SrTiO ₃ praha	45
4. 1. 1. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na raspodelu veličine čestica u SrTiO ₃ prahu analizom rezultata dobijenih primenom laserskog analizatora čestica (PSA)	45

4. 1. 2. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na vrednost specifične površine u SrTiO ₃ prahovima analizom rezultata fizisorpcije azota.....	46
4. 1. 3. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na mikrostrukturne promene u SrTiO ₃ prahu sa stanovišta skenirajuće i transmisione elektronske mikroskopije	48
4. 1. 4. Uticaj mehaničke aktivacije na gustinu ispiska SrTiO ₃ praha.....	52
4. 1. 5. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na strukturu SrTiO ₃ prahova rendgenskom difrakcionom analizom.....	53
4. 1. 6. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturne promene primenom Ramanove spektroskopije	55
4. 1. 7. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na optička svojstva SrTiO ₃ praha primenom difuziono-refleksione spektroskopije.....	58
4. 2. Dilatometrijska analiza uticaja mehaničke aktivacije na proces sinterovanja nedopiranog SrTiO ₃	59
4. 3. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopirane stroncijum-titanatne keramike	66
4. 3. 1. Analiza rezultata dobijenih SEM metodom i metodom rendgenske difraktometrije SrTiO ₃ keramike	66
4. 3. 2. Analiza Ramanovih spektara SrTiO ₃ keramike.....	70
4. 3. 3. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na dielektrična svojstva SrTiO ₃ keramike	72
4. 4. Proučavanje strukture i svojstava dopiranog SrTiO ₃ praha kod neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova	75
4. 4. 1. Analiza uticaja mangana na raspodelu veličina čestica.....	75
4. 4. 2. Analiza uticaja mangana na specifičnu površinu praha	76
4. 4. 3. Analiza uticaja mangana na mikrostrukturne promene u prahu	78
4. 4. 4. Analiza uticaja mangana na kristalnu strukturu praha.....	82
4. 4. 5. Analiza uticaja mangana na Ramanove spektre praha.....	86
4. 4. 6. Analiza uticaja mangana na širinu zabranjene zone.....	88
4. 5. Proučavanje uticaja dopiranja na strukturu i svojstva SrTiO ₃ keramike dobijene iz neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova	90
4. 5. 1. Analiza uticaja mangana na mikrostrukturu dopirane keramike	90
4. 5. 2. Analiza uticaja mangana na kristalnu strukturu dopirane keramike.....	95
4. 5. 3. Analiza uticaja mangana na Ramanove spektre dopirane keramike	98
4. 5. 4. Analiza uticaja mangana na dielektrična svojstva SrTiO ₃ keramike.....	100
4. 5. 5. Analiza uticaja mangana na magnetna svojstva SrTiO ₃ keramike	103
5. ZAKLJUČAK.....	107
6. LITERATURA	111
BIOGRAFIJA.....	129
PRILOG 1	131
PRILOG 2	133
PRILOG 3	135

1. UVOD

Elektrokeramika spada u kategoriju savremenih keramičkih materijala koji imaju širok spektar primene u električnim, optičkim i magnetnim uređajima. Za razliku od tradicionalne keramike, elektrokeramika je relativno noviji deo nauke o materijalima koja se aktivno razvija od drugog svetskog rata. Elektrokeramika koja ima nižu vrednost dielektrične permitivnosti (tj. nisku električnu otpornost) može se koristiti kao podloga kod integrisanih kola, dok se keramika sa visokom dielektričnom permitivnošću može koristiti kod kondenzatora. S druge strane, elektrokeramički materijali sa piezoelektričnim svojstvima pronalaze primenu kod pretvarača u mikrofonima, dok su keramički materijali koji poseduju dobra magnetna svojstva pogodni za transformatorska jezgra. Usled primene električnog polja može doći do promene u optičkim svojstvima keramičkih materijala, pa ovakvi materijali nalaze široku primenu kao modulatori, demodulatori i prekidači u optičkoj komunikaciji. Keramički materijali na bazi stroncijum-titanata (SrTiO_3), kao i ostala jedinjenja sa strukturom perovskitnog tipa, su od posebnog interesa zbog svojih jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava. SrTiO_3 na sobnoj temperaturi postoji u obliku kubne strukture perovskitnog tipa, pri čemu se uvođenjem dopanta u strukturu on može tretirati kao feroelektrični oksid koji može posedovati dobra nelinearna optička svojstva, visoku vrednost dielektrične permitivnosti, a može imati i ulogu fotokatalizatora. Kao materijal ima dobru mehaničku čvrstoću, nizak koeficijent toplotnog širenja, visoku temperaturu topljenja ($2080\text{ }^\circ\text{C}$) i dobru termičku i hemijsku stabilnost. Zbog svih navedenih svojstava, SrTiO_3 kao keramička komponenta se može koristiti kod: termistora, višeslojnih kondenzatora, elektro-optičkih uređaja, elektro-mehaničkih uređaja i dinamičke RAM memorije (DRAM).

Poslednjih godina dobijanje materijala sa unapred zadatim svojstvima postaje jedan od glavnih predmeta naučnih istraživanja. Cilj je uspostavljanje funkcionalne zavisnosti između parametra sinteze, strukturnih karakteristika i svojstava proučavanog materijala. SrTiO_3 se obično dobija reakcijama u čvrstom stanju kada se kao čvrsti prekursori najčešće koriste SrCO_3 i TiO_2 , na visokim temperaturama i pri dugim vremenima sinterovanja. Uslovi reakcije sinteze i sinterovanja u značajnoj meri mogu uticati na mikrostrukturu, što dalje može značajno uticati na električne karakteristike keramičkog materijala. U upotrebi je nekoliko različitih metoda za dobijanje SrTiO_3 jedinjenja kao što su to: sol-gel, hidrotermalna metoda, metoda taloženja (koprecipitacije) i metoda sprej pirolize. Međutim, sve ove metode su izuzetno skupe, zbog visokih cena prekursora i složenosti eksperimentalnih uslova, što ih čini neekonomičnim postupcima. Metoda koja se može iskoristiti za dobijanje što homogenije mikrostrukture i uže raspodele veličina čestica praškastih uzoraka, jeste mehanička aktivacija. Posledice mehaničke aktivacije su promena slobodne energije sistema, oslobađanje toplote, formiranje novih površina i iniciranje reakcija u čvrstom stanju. Povećanje reaktivnosti materijala, usled primene mehaničke aktivacije, može da dovede do snižavanja temperature sinterovanja materijala.

Imajući u vidu značaj ispitivanja uticaja parametara sinteze na proces dobijanja i svojstva funkcionalnih elektrokeramičkih materijala, a i značaj SrTiO_3 kao perovskitnog materijala, cilj ove doktorske disertacije je bio da se analizira i sagleda uticaj mehaničke aktivacije i dopiranja kao parametara sinteze, na: a) različite mikrostrukturne parametre polaznog praha, b) optička svojstva polaznog praha, c) odvijanje procesa sinterovanja, kao i na d) mikrostrukturne karakteristike, električna i magnetna svojstva sinterovane SrTiO_3 keramike. Proučavan je uticaj mehaničke aktivacije SrTiO_3 na: raspodelu veličina čestica i njihovu morfologiju, specifičnu površinu praha, raspodelu veličina pora i mezopora, veličinu kristalita i mikronaprezanja unutar rešetke, parametar kristalne rešetke i promene u fononskom spektru. Takođe, analiziran je i uticaj mehaničke aktivacije i dopiranja na širinu zabranjene zone i optička svojstva praha u UV-Vis oblasti, a kod sinterovanih uzoraka su pored promena u brzini densifikacije i kinetici sinterovanja bile razmatrane i strukturne

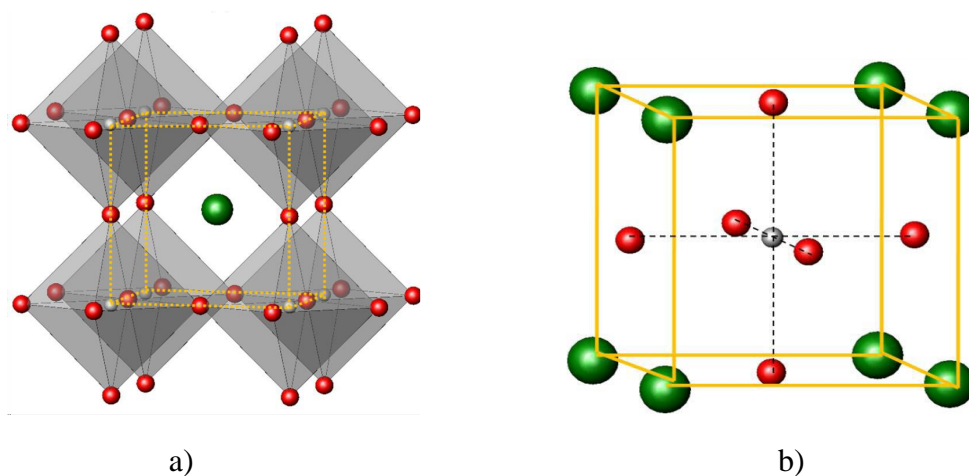
promene, kao i promene električnih i magnetnih svojstava. U okviru analize uticaja mehaničke aktivacije i dopanta na električna svojstva stroncijum-titanatne keramike posebna pažnja je bila posvećena analizi frekventne zavisnosti dielektrične permitivnosti i tangensa ugla dielektričnih gubitaka na sobnoj temperaturi. Kod analize uticaja dopiranja na magnetna svojstva SrTiO₃ keramike ispitivan je uticaj vremena mehaničke aktivacije na vrednost specifične magnetizacije, pri različitim koncentracijama dopanta i jačinama magnetnog polja. Istovremeno je praćen i uticaj vremena mehaničke aktivacije na vrednost specifične magnetizacije u režimu zagrevanja (od 25-200 °C) za datu koncentraciju dopanta i konstantnu jačinu magnetnog polja.

2. TEORIJSKI DEO

2. 1. Struktura stroncijum-titanata

2. 1. 1. Struktura perovskita

Perovskiti su jedinjenja sa hemijskom formulom ABX_3 , pri čemu su A i B katjoni dok je X anjon, a zajedno grade idealnu kubnu strukturu sa prostornom grupom simetrija $Pm\bar{3}m$. Anjon X je najčešće kiseonikov anjon, kada se gradi perovskitno jedinjenje tipa ABO_3 , mada X može biti i neki od elemenata iz šeste grupe periodnog sistema ili iz grupe halogenih elemenata [1-4]. Katjon A može da bude jednovalentni ili dvovalentni metal koji je okružen sa dvanaest anjona kiseonika, dok je katjon B najčešće četvorovalentan ili petovalentan i njega okružuje šest anjona kiseonika. Katjon A zauzima $1b$ Wyckoff-ov položaj sa koordinatama $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dok katjon B zauzima $1a$ Wyckoff-ov položaj sa koordinatama $(0,0,0)$, a anjon X zauzima $3d$ Wyckoff-ov položaj sa koordinatama $(\frac{1}{2}, 0,0)$ [1]. Katjoni A i B su različitih veličina (katjoni A su znatno veći od katjona B), pri čemu odnos veličine katjona i anjona određuje simetriju perovskita. Idealna perovskitna kristalna struktura se može opisati kao trodimenzionalna mreža BX_6 oktaedara međusobno povezanih preko rogljeva, koji zajedno čine dodekaedar (sl. 1 a). Tada se u centralnom delu prostora, koji grade BX_6 oktaedri, nalazi katjon A. S druge strane, perovskitna struktura se može posmatrati i kao kubno pakovanje A i X jona, pri čemu B joni zauzimaju oktaedarske intersticijalne položaje (sl. 1 b).



Slika 1. Struktura perovskita tipa ABX_3 : a) BX_6 oktaedri međusobno povezani preko rogljeva sa katjonom A (zelen) u intersticijalnom položaju i b) B katjon (siv) smešten u centralnom delu jedinične ćelije [5].

Struktura perovskita spada u stabilnije strukture što omogućava da se veći broj jona metala može smestiti na mestima katjona. Stabilnost same strukture zavisi od veličine jonskih radijusa i naelektrisanja jona koji su smešteni u odgovarajućim kristalografskim položajima. Radijus jona mora da odgovara koordinaciji položaja, dok naelektrisanje treba da obezbedi elektronsku neutralnost strukture kao celine. Zavisnost stabilnosti perovskitnih struktura i veličine jonskih radijusa koji ih grade primetili su Goldšmit i Hofman [6, 7]. U ovom slučaju, joni koji su prisutni u perovskitnoj strukturi posmatrani su kao sfere čiji radijus odgovara radijusu određenog jona. Za model idealne kubne strukture sa gustim pakovanjem, rastojanje centara jona B i X iznosi $\frac{a}{2}$, a rastojanje centara jona A i X je $\sqrt{2}\frac{a}{2}$, pri čemu je a parametar kristalne rešetke. Važi sledeći izraz:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (1)$$

gde su r_A , r_B i r_X jonski radijusi A, B i X jona, redom.

Poznato je da je idealna perovskitna struktura kubna, pri čemu većina ABX_3 jedinjenja sa idealnom perovskitnom strukturom prelazi iz kubne strukture u strukturu sa nižim stepenom simetrije (tetragonalnu, ortorombičnu, romboedarsku, heksagonalnu) na određenim temperaturama [8, 9]. U slučaju realnih perovskitnih kristalnih struktura definiše se faktor stabilnosti kristalne rešetke koji se zove Goldšmitov (geometrijski) faktor stabilnosti [10]:

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}. \quad (2)$$

Idealna kubna perovskitna struktura trebalo bi da ima vrednost Goldšmitovog faktora stabilnosti 1. Međutim, na osnovu eksperimentalnih istraživanja utvrđeno je da u većini slučajeva kubne perovskitne strukture faktor stabilnosti nema vrednost 1 ($0,8 < t_G < 0,9$), kao posledica distorzije jedinične ćelije i snižavanja stepena simetrije [11]. Distorzija kubne jedinične ćelije javlja se usled povećanja rastojanja između centara jona B i X i/ili smanjenja rastojanja između centara jona A i X unutar kristalne strukture perovskita kada dolazi do rotacije BX_6 oktaedra, pri čemu kubna struktura prelazi u strukturu sa nižim stepenom simetrije [12]. S druge strane, smanjivanje rastojanja između centara jona B i X i/ili povećanja rastojanja između centara jona A i X unutar kristalne strukture perovskita vodi ka uvećanju faktora stabilnosti t_G iznad jedinice, što je posledica prelaska strukture u stabilniju npr. heksagonalnu strukturu [12]. Ovaj faktor predstavlja samo grubu procenu stabilnosti perovskita, jer se uzimaju u obzir samo vrednosti jonskih radijusa. Međutim, ovo se može iskoristiti u slučaju katjonskih supstitucija, kako bi se izvršilo fino podešavanje prametara, što bi bilo od interesa za istraživanje u pogledu uticaja na svojstva (provodljivosti, dielektričnih svojstava itd.).

Distorzija kristalne rešetke i uvođenje dopanta u strukturu kristalne rešetke su odgovorni za prelaz iz kubne strukture u strukturu sa nižim stepenom simetrije. Pored efekta veličine jona, na distorziju kristalne rešetke utiče i odstupanje od idealnog sastava i Jan-Telerov efekat (Jahn-Teller effect). Retko se dešava da je samo jedan od ovih efekata odgovoran za pojavu distrozije kod perovskitne strukture. Tako se kod ABO_3 perovskita u prisustvu kiseonikovih vakancija formiraju strukture tipa $A_nB_nO_{3n-1}$ [13]. Perovskiti sa deficitom kiseonika se mogu formirati ako se valentnost B katjona promeni putem termičkog tretmana u oksidaciono/redukcionoj atmosferi ili dopiranjem u A-podrešetci. U skladu sa tim, količina kiseonika u sistemu varira, a kiseonikove vakancije se uređuju u odnosu na lokalnu strukturu (oktaedarska, tetraedarska, itd.) [14]. Kao primer, može se navesti jedinjenje tipa $SrFeO_n$ ($2,5 \leq n \leq 3$), gde se valentnost jona gvožđa (Fe) može promeniti zagrevanjem u oksidaciono/redukcionoj atmosferi [15]. Kao rezultat se javlja variranje sadržaja kiseonika čija se vrednost kreće između 2,5 i 3. Inače, veći broj perovskita sa deficitom kiseonika postaju dobri jonski provodnici sa porastom koncentracije kiseonikovih vakancija u sistemu [16].

Kao posledica distorzije elektronskog oblaka u nelinearnom molekulu, pod određenim uslovima dolazi do nastajanja Jan-Telerovog efekta. Teorema koja se odnosi na pomenuti efekat mogla bi se u najkraćim crtama svesti na sledeće: svaki nelinearni molekul u degenerisanom elektronskom stanju biće nestabilan i pretrpeće distorziju da bi napravio sistem niže simetrije i niže energije, i na taj način eliminisao degenerisanost [17]. Posledica Jan-Telerovog efekta drugog reda može biti pojava distorzije perovskitne strukture, koja se javlja usled feroelektrične distorzije d^o stanja kod katjona na poziciji B (npr. kod Ti^{4+} jona u $SrTiO_3$), kao i usled distorzije s^o stanja koja je posledica polarizacije jezgra kod katjona na poziciji A (npr. Pb^{2+} , Bi^{3+}) [18, 19]. U slučaju Jan-Telerovog efekta prvog reda doprinosi se distorziji pojedinačnog BX_6 oktaedra, i tada dolazi do nesimetričnog popunjavanja d orbitale (t_{2g} i e_g stanja) sa elektronima kod katjona na poziciji B (npr. kod $LaMnO_3$) [20]. U slučaju $LaMnO_3$ jedinjenja, sa prisutnim Mn^{3+} jonima čiji su $3d^4$ elektroni

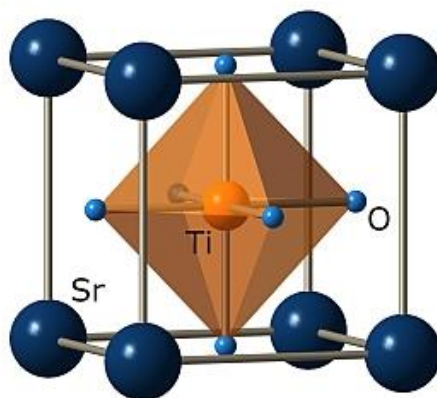
podeljeni na $3t_g$ i $1e_g$ stanja, neparan broj elektrona u e_g orbitali je uzrok izduživanja MnO_6 oktaedra [21].

Distorzija rešetke dovodi do naginjanja oktaedra, pri čemu se stepen simetrije snižava i dolazi do transformacije strukture perovskita iz kubne prostorne grupe ($Pm\bar{3}m$) u neku od 14 prostornih grupa [22]. Na osnovu Glazerove teorije ova distorzija se posmatra kroz rotaciju oktaedra oko sve tri ose [23]. Naime, rotacija jednog oktaedra uslovljava rotaciju i četiri susedna oktaedra za istu vrednost ugla, ali u suprotnom smeru. Za to vreme preostala dva oktaedra sa kojima je u vezi rotiraju nezavisno.

2. 1. 2. Kristalna struktura $SrTiO_3$

Stroncijum-titanat ($SrTiO_3$), kao predstavnik jedinjenja sa perovskitnom strukturom, postaje interesantan sa aspekta tehnološke primene, kao i za teorijska i eksperimentalna istraživanja u nauci, jer poseduje interesantne osobine kao što su: feroelektričnost, velika dielektrična permitivnost, fotoluminiscencija i hemijska stabilnost, pri čemu pod određenim uslovima postiže superprovodljivost [24-28].

Na sobnoj temperaturi $SrTiO_3$ postoji u obliku centralno-simetrične kubne perovskitne strukture, sa prostornom grupom simetrije $Pm\bar{3}m$ i veličinom parametra kristalne rešetke $a=0,3905$ nm ($a=b=c$) [29]. Teorijska vrednost gustine je $\rho=5,12$ g/cm³ [30]. U $SrTiO_3$ strukturi joni titana (Ti^{4+}) su okruženi sa šest jona kiseonika (O^{2-}), a svaki od jona stroncijuma (Sr^{2+}) je okružen sa osam TiO_6 oktaedra tj. svaki jon Sr^{2+} je koordiniran sa dvanaest O^{2-} jona (sl. 2). Za Vikofove (Wyckoff) položaje u $SrTiO_3$ perovskitu sa $Pm\bar{3}m$ grupom simetrije važi: jon Sr ima položaj $1a$ sa (0,0,0) koordinatama, jon Ti ima položaj $1b$ sa ($1/2, 1/2, 1/2$) koordinatama i jon O ima položaj $3c$ sa ($0, 1/2, 1/2$) koordinatama [31]. U TiO_6 oktaedru, hibridizacija O-2p orbitale sa Ti-3d orbitalom vodi ka kovalentnom vezivanju, dok Sr^{2+} i O^{2-} joni pokazuju vezivanje jonskog karaktera [32]. Posledica prisustva dve vrste hemijskih veza u $SrTiO_3$ strukturi je formiranje kristalne strukture koja predstavlja jedan od modela elektronskog materijala.



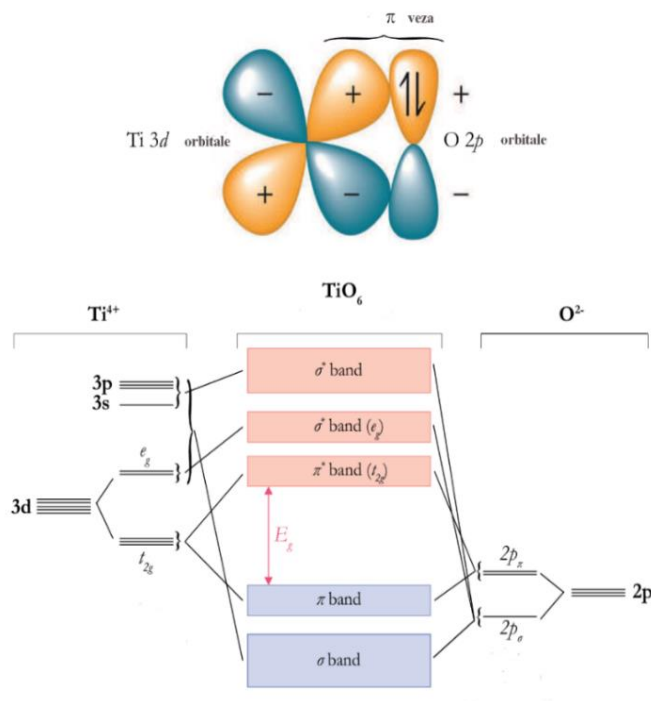
Slika 2. Kristalna struktura $SrTiO_3$ na sobnoj temperaturi [33].

Kod perovskitne strukture $SrTiO_3$ se dešavaju tri fazna prelaza sa snižavanjem temperature sistema (tj. hlađenjem). Pri hlađenju ispod 105-110 K dolazi do tzv. antiferodistorzivnog prelaza tj. dolazi do prelaza iz kubne u tetragonalnu strukturu ($a=b\neq c$; prostorna grupa simetrije postaje $I4/mcm$), koja ostaje stabilna do ≈ 65 K. Ovaj strukturni prelaz je posledica rotacije TiO_6 oktaedra oko glavne ose kubne rešetke. U susednim ćelijama smer rotacije je suprotan [34]. Tokom prelaska iz kubne u tetragonalnu simetriju, struktura pokazuje tendenciju za formiranjem domena [35, 36].

Istovremeno, tokom strukturnog prelaza dolazi do izmeštanja i anjona kiseonika, koji su manji u odnosu na prisutne katjone i poseduju manji broj elektrona. U radu Rimija (L. Rimai) i koautora pokazano je da dolazi do izmeštanja anjona kiseonika na temperaturi ~ 77 K [37]. Daljim snižavanjem temperature, na interval od 55 K do 35 K, dolazi do prelaza u ortorombičnu strukturu, a moguć je i prelaz u romboedarsku strukturu za temperature koje su ispod 10 K [38, 39]. Primećeno je da hlađenjem SrTiO₃ sistema on zadržava svoja paraelektrična svojstva, pri čemu na temperaturama ispod 37-40 K dielektrična permitivnost dostiže vrednost reda veličine 10⁴ koja pri daljem opadanju T postiže saturaciju tj. ostaje konstantna ispod ~ 4 K, što je uslovljeno postojanjem kvantnog paraelektričnog stanja, zbog čega je SrTiO₃ poznat i kao kvantni paraelektrik, tj. kao nesvojstveni feroelektrik [34].

2. 1. 3. Elektronska struktura SrTiO₃

Stehiometrijski SrTiO₃ (Sr/Ti = 1, O/Sr = 3) je izolator, sa širinom zabranjenje zone $E_g=3,25$ eV za indirektni prelaz i $E_g=3,75$ eV za direktni prelaz [40]. Priroda i karakter provodne i valentne zone u SrTiO₃ može se razumeti preko razmatranja molekulskih orbitala i energetskog dijagrama TiO₆ oktaedra (sl. 3). Molekulske orbitale se formiraju preklapanjem Ti 3*d* orbitala sa 2*p* orbitalama atoma O. U strukturi TiO₆ oktaedra, u odsustvu distorzije, Ti⁴⁺ katjoni imaju *d*⁰ elektronsku konfiguraciju. Usled delovanja kristalnog polja dolazi do razdvajanja degenerisanih Ti-3*d* nivoa na stanja Ti-3*d* *t*_{2g} i Ti-3*d* *e*_g [41]. Valentna zona u SrTiO₃ se dominantno formira od strane 2*p* stanja koja potiču od kiseonika, dok provodna zona potiče od Ti-3*d* *t*_{2g} stanja (sl 3). Ovo nagoveštava da bi eventualna modifikacija u Ti-O interakciji, posredstvom dopiranja i/ili formiranjem kiseonikovih vakancija, mogla da utiče na strukturu zabranjenje zone više nego ako bi došlo do supstitucije na Sr mestima. Međutim, često veličina jona koji supstituiše na Sr mestu igra značajnu ulogu u modifikaciji TiO₆ veza, pa samim tim utiče i na elektronsku strukturu SrTiO₃ [42].



Slika 3. Prikaz preklapanja Ti-3*d* i O-2*p* orbitala i šema energija zabranjenih zona TiO₆ oktaedra u SrTiO₃ [43].

Prisustvo sopstvenih strukturnih defekata (vakancija) i prisustvo primesnih defekata (dopanta) dovodi do promena u elektronskoj strukturi i električnoj provodljivosti materijala. Električna svojstva nedopiranog i dopiranog SrTiO₃ materijala su merena u širokom opsegu parcijalnih pritisaka kiseonika (p_{O_2}) i temperatura (600 °-1400 °C) [44-49]. Povećanje parcijalnog pritiska kiseonika, u slučaju čistog i akceptorski dopiranog SrTiO₃, je uzrok snižavanja električne provodljivosti u ovim materijalima. Nakon prolaska kroz minimum, električna provodljivost počinje da raste sa daljim porastom parcijalnog pritiska kiseonika [44, 47-49]. U radu Čana i koautora pokazano je da sa porastom p_{O_2} , u slučaju čistog SrTiO₃, dolazi do promene u provodljivosti materijala u smislu prelaza iz n -tipa u p -tip provodljivosti [48]. Isti efekat je primećen i u radu Erora i Balahandrana, samo što je u ovom slučaju analiziran akceptorski dopiran SrTiO₃ [49]. S druge strane, kod donorski dopiranih SrTiO₃ materijala, na osnovu eksperimentalnih podataka uočavaju se dva regiona parcijalnih pritisaka kiseonika [45, 46]. U regiji I, električna provodljivost je gotovo nezavisna od vrednosti parcijalnog pritiska kiseonika, pri čemu se za više koncentracije dopanta formira plato na krivoj zavisnosti provodljivosti od koncentracije dopanta. U drugoj regiji (regiji II), vrednost električne provodljivosti se naglo smanjuje, za sve prisutne vrste, sa porastom p_{O_2} . Ovakvo ponašanje je karakteristično za materijale koji poseduju provodljivost n -tipa. Na osnovu eksperimentalnih rezultata, predložen je i model kojim se mogu objasniti razlike u električnoj provodljivosti nedopiranog i dopiranog materijala [50]. S tim u vezi eksperimentalni rezultati Čana i koautora, kao i Erora i Balahandrana, su korelisani posredstvom modela koji uzima u obzir prisustvo kiseonikovih vakancija [50, 44, 48]. U osnovi ovog modela je pretpostavka da kiseonik prelazi iz kristalne rešetke u gasnu fazu, pri tom ostavljajući za sobom dvostruko jonizovanu vakanciju, $V_{\delta}^{\cdot\cdot}$. Dva elektrona koja su tada u višku prelaze u provodnu zonu. Na osnovu merenja koeficijenta samodifuzije anjona kiseonika, u slučaju monokristalnog SrTiO₃, zaključeno je da u temperaturnom intervalu 825-1525 °C kiseonikove vakancije predstavljaju primarne defekte kod nedopiranog SrTiO₃ [51]. Na osnovu predloženog modela primećeno je da u SrTiO₃ strukturni defekti pretežno potiču od kiseonikovih ($V_{\delta}^{\cdot\cdot}$) i stroncijumovih ($V_{Sr}^{\cdot\cdot}$) vakancija, dok su vakancije na mestima jona titana ($V_{Ti}^{\cdot\cdot}$) od manjeg značaja zbog velike energije formiranja [50].

2. 2. Dielektrična svojstva stroncijum-titanata

Na osnovu ranijih radova utvrđeno je da prisustvo defekata utiče na električna, mehanička i hemijska svojstva SrTiO₃ materijala i drugih titanata. Tačkasti defekti, u koje spadaju supstitucijski i intersticijski atomi, kao i vakancije, su bitni u slučaju analize defektne strukture čvrstih materijala. Kod SrTiO₃ strukture značajan uticaj na električna svojstva pokazuje prisustvo vakancija u Sr-, Ti- i O-podrešetci, u odnosu na prisustvo elektrona, šupljina i intersticija [52]. Sa aspekta primene, važnost titanatnih materijala je velika, pa je njihova hemija defekata interesantna za razmatranje.

U zavisnosti od termodinamičkih uslova, anjon kiseonika (O_o^x) može napustiti svoje mesto u rešetci, ostavljajući iza sebe upražnjeno mesto tj. vakanciju [53]. Kiseonikove vakancije se još nazivaju i *sopstveni donori* [53]. Na temperaturama koje su više od 1000 °C, kiseonikove vakancije predstavljaju pozitivne dvostruko jonzovane defekte ($V_o^{\cdot\cdot}$), pri čijem nastanku se događa prelaz dva elektrona u provodnu zonu materijala:



Uzimajući u obzir da je koncentracija jona kiseonika konstantna ($[O_o^x]$), zakon o dejstvu masa se može prikazati u obliku:

$$[V_{\ddot{O}}]n^2p_{O_2}^{1/2} = K_{red}(T) = K_{red}^o \exp\left(\frac{\Delta H_{red}}{kT}\right), \quad (4)$$

gde K_{red} predstavlja konstantu ravnoteže formiranja dvostruko jonizovane kiseonikove vakancije u uslovima termičke aktivacije, koja je posledica smanjenja entalpije (ΔH_{red}); K_{red}^o je predeksponencijalni faktor; p_{O_2} je parcijalni pritisak kiseonika, $[V_{\ddot{O}}]$ je koncentracija dvostruko jonizovanih kiseonikovih vakancija, n je broj nosioca naelektrisanja, a k -je Bolcmanova konstanta. Na nižim temperaturama kiseonikove vakancije mogu postati i jednostruko jonizovane ($V_{\dot{O}}$). Promena jonizacionog stanja se predstavlja izrazom:



a shodno reakciji formiranja jednostruko jonizovane vakancije može se definisati izraz zakona o dejstvu masa:

$$\frac{[V_{\ddot{O}}]n}{V_{\dot{O}}} = K_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}(T) = K_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}^o \exp\left(-\frac{E_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}}{kT}\right), \quad (6)$$

gde je $K_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}$ konstanta ravnoteže formiranja jednostruko jonizovane kiseonikove vakancije, $K_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}^o$ je predeksponencijalni faktor i $E_{V_{O^{1 \rightarrow 2}}}$ je energija aktivacije za proces formiranja. Takođe, moguće je formiranje i neutralnih oblika kiseonikovih vakancija ($V_{\dot{O}}^x$). Jednačina reakcije za formiranje ovakvih tipova vakancija je:

$$\frac{[V_{\dot{O}}]n}{V_{\dot{O}}^x} = K_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}(T) = K_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}^o \exp\left(-\frac{E_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}}{kT}\right), \quad (7)$$

gde je $K_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}$ konstanta ravnoteže formiranja neutralnog oblika kiseonikove vakancije, $K_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}^o$ je predeksponencijalni faktor i $E_{V_{O^{x \rightarrow 1}}}$ energija aktivacije za proces formiranja.

Termičkom ekscitacijom generišu se elektroni i šupljine, pri čemu se reakcija njihovog dobijanja definiše izrazom:



gde su e i h oznake za elektron i šupljinu, redom, dok oznaka nil predstavlja savršen kristal u odsustvu jonskih i elektronskih defekata [54]. Zakon o dejstvu masa je tada oblika:

$$np = K_i(T) = K_i^o \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (9)$$

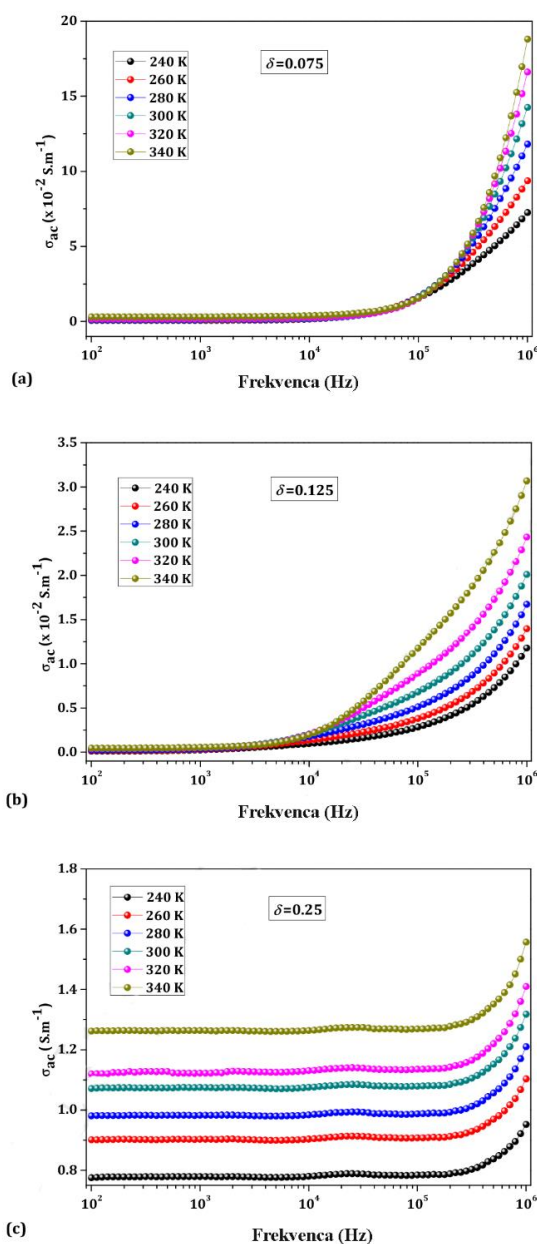
gde je K_i konstanta ravnoteže formiranja e i h , K_i^o je predeksponencijalni faktor i E_g je vrednost energije zabranjene zone koja je definisana izrazom:

$$E_g(T) = E_g(0K) - \beta_g T, \quad (10)$$

pri čemu je β_g temperaturski koeficijent zabranjene zone [53].

U radu Longa i Blumentala predložen je model za defektnu strukturu kod barijum-titanata ($BaTiO_3$), koji uzima u obzir prisustvo elektrona, šupljina, jednostruko i dvostruko jonizovanih kiseonikovih vakancija, kao i prisustvo akceptorske vrste dopanata [55]. Međutim, u Seuterovom modelu je pretpostavljeno da jednostruko jonizovane kiseonikove vakancije nemaju značajniji uticaj na defektnu strukturu [56]. Ovaj model, u odnosu na model Longa i Blumentala, uključuje i

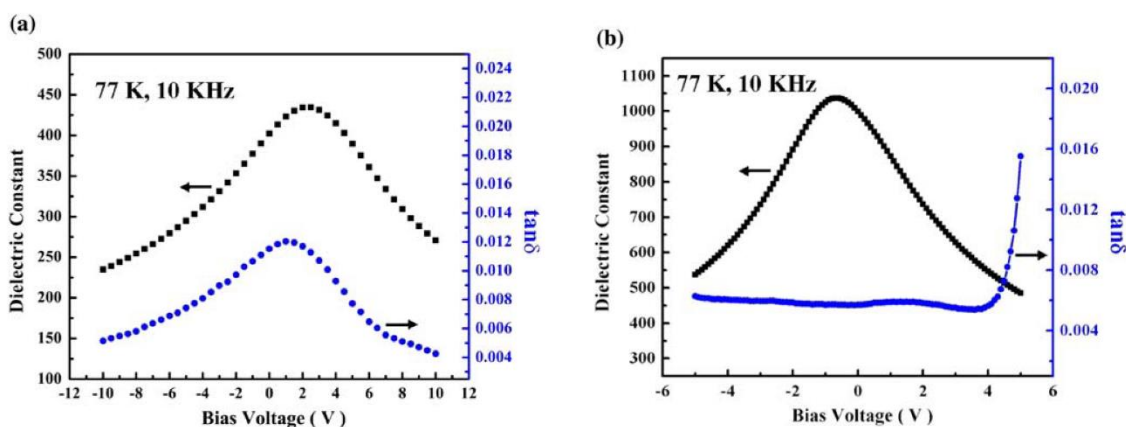
prisustvo negativnog naelektrisanja za koje se pretpostavlja da potiče od konstantne razlike u sadržaju barijuma i titana i/ili usled prisustva akceptorskog dopanta. Prisustvo ovog negativnog naelektrisanja su Čan i koautori takođe objasnili kao moguću posledicu inkorporiranog akceptorskog dopanta [57]. Mos i Hardi su proučavajući SrTiO_{3-δ} sistem dali pretpostavku da je naelektrisanje koje potiče od akceptora lokalizovano u vakanciji (metalnog jona), tako da nečistoće koji bi poticale od akceptorske vrste nisu bitne za razmatranje u hemiji defekata [53]. Svi navedeni modeli polaze od Brouverove aproksimacije koja se zasniva na pretpostavci da jednačina elektroneutralnosti uzima u obzir samo članove koji se odnose na dominantnu vrstu pozitivnih, odnosno negativnih, defekata [58]. Ova pretpostavka u kombinaciji sa zakonom o dejstvu masa omogućava da se utvrdi koncentracija tačkastih defekata koja je prisutna u materijalu, u funkciji parcijalnog pritiska kiseonika [52, 53].



Slika 4. Frekventna zavisnost provodljivosti SrTiO_{3-δ} uzoraka: a) $\delta = 0,075$, b) $\delta = 0,125$ i c) $\delta = 0,25$, u prisustvu kiseonikovih vakancija na nekoliko različitih temperatura [60].

Većina studija koja se odnosi na defektnu strukturu titanata je zasnovana na merenjima električne provodljivosti na višim temperaturama i u kontrolisanim uslovima parcijalnog pritiska kiseonika [56, 59]. U radu Trabelsija i koautora analiziran je uticaj prisutnih kiseonikovih vakancija na provodljivost $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ($\delta=0,075, 0,125$ i $0,25$) jedinjenja, koje je sintetisano metodom reakcije u čvrstom stanju, uz termički aktivirani proces pri kom su se formirale kiseonikove vakancije [60]. Na slici 4 uočava se da uzorak SrTiO_3 sa $\delta=0,25$ ima za dva reda veličine veću električnu provodljivost u poređenju sa preostala dva uzorka koja imaju nižu koncentraciju kiseonikovih vakancija. Ovo može biti posledica prisustva veće koncentracije kiseonikovih vakancija, jer se snižava energija aktivacije njihovog formiranja. Tada se uvećava broj nosioca naelektrisanja, kao i broj provodnih mesta, a kao posledica se javlja uvećanje provodljivosti [60].

Ispitivan je i uticaj koncentracije kiseonikovih vakancija na optimizovanje dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka, u slučaju SrTiO_3 tankih filmova na niskoj temperaturi (~ 77 K) i frekvenciji (~ 10 KHz) [61]. Primećeno je da je kod SrTiO_3 tankih filmova koji su dobijeni pod pritiskom kiseonika od ~ 10 Pa, uz jačinu električnog polja od ~ 200 kV/cm, procenat promene (modifikacije) dielektrične permitivnosti iznosio 47 %, dok je maksimalna vrednost dielektričnih gubitaka iznosila 1,2 % (sl. 5 a). Sa druge strane, kod SrTiO_3 tankih filmova koji su deponovani pod manjim pritiskom kiseonika (~ 2 Pa), uz manju jačinu električnog polja (~ 100 kV/cm), je procenat promene dielektrične permitivnosti iznosio 53 %, dok je maksimalna vrednost dielektričnih gubitaka iznosila 0,53 % (sl. 5 b). Pretpostavljeno je da SrTiO_3 tanki filmovi, čija je depozicija vršena na niskim pritiscima kiseonika, imaju višu koncentraciju kiseonikovih vakancija, u odnosu na one filmove čija je depozicija vršena na višim pritiscima kiseonika. Zaključeno je da prisustvo kiseonikovih vakancija utiče na najbliži susedni par katjon-anjon, tako što smanjuje dejstvo Kulonove privlačne sile između njih, što je uzrok uvećanja parametra rešetke i promene dielektrične permitivnosti [61].



Slika 5. Zavisnost relativne dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka SrTiO_3 filmova čija je depozicija vršena na vrednostima parcijalnih pritisaka kiseonika od: a) 10 Pa i b) 2 Pa [61]. Slika je objavljena u izvornoj formi, zbog ograničenja od strane izdavača.

Generalno je poznato da su dielektrična svojstva SrTiO_3 uslovljena karakteristikama niskofrekventnih optičkih moda u SrTiO_3 [65]. Dielektrični odgovor SrTiO_3 u terahercnom režimu dominato zavisi od najniže (tzv. „meke“) transverzalne optičke mode (Slejterova moda, TO_1), koja se javlja na $2,70$ THz (90 cm^{-1}). U radu Hošine (T. Hoshina) i koautora primećeno je da dielektrična permitivnost u terahercnom režimu opada u prisustvu kiseonikovih vakancija [62]. Smanjenje dielektrične permitivnosti je objašnjena kao posledica smanjenja udela jonske polarizacije usled

"očvršćavanja" tzv. Slejterove (Slater) "meke" mode, tj. usled porasta frekvencije meke mode sa porastom koncentracije kiseonikovih vakancija. Naime, u prisustvu kiseonikovih vakancija dolazi do smanjenja stepena kovalentnosti polarne (mešovite) Ti-O veze, što dovodi do porasta frekvencije Slejterove mode. Na slici 6 predstavljena je promena realnog i imaginarnog dela kompleksne relativne dielektrične permitivnosti (terahercni režim) sa frekvencijom, na različitim vrednostima parcijalnih pritisaka kiseonika. Uočava se da se kod sva tri uzorka pojavljuju tzv. Slejterova (Slater), Lestova (Last) i Eksova (Axe) optička moda u SrTiO₃ [63, 64]. U radu Hana (J. Han) je prikazano da se eksperimentalni rezultati frekventne zavisnosti relativne dielektrične permitivnosti mogu fitovati po klasičnom pseudoharmonijskom modelu. Tada se ispitivani sistem posmatra kao kompozit koji čine SrTiO₃ i okružujuća atmosfera (u ovom slučaju vazduh), pa se uvodi efektivna vrednost dielektrične permitivnosti, označena kao ϵ_{eff} . Disperzija dielektrične permitivnosti u terahercnom režimu se analizira upotrebom Brugemanove teorije, koja je jedna od najčešće korišćenih aproksimacija [66]:

$$f \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} \right) + (1 - f) \left(\frac{\epsilon_h - \epsilon_{eff}}{\epsilon_h + 2\epsilon_{eff}} \right) = 0, \quad (11)$$

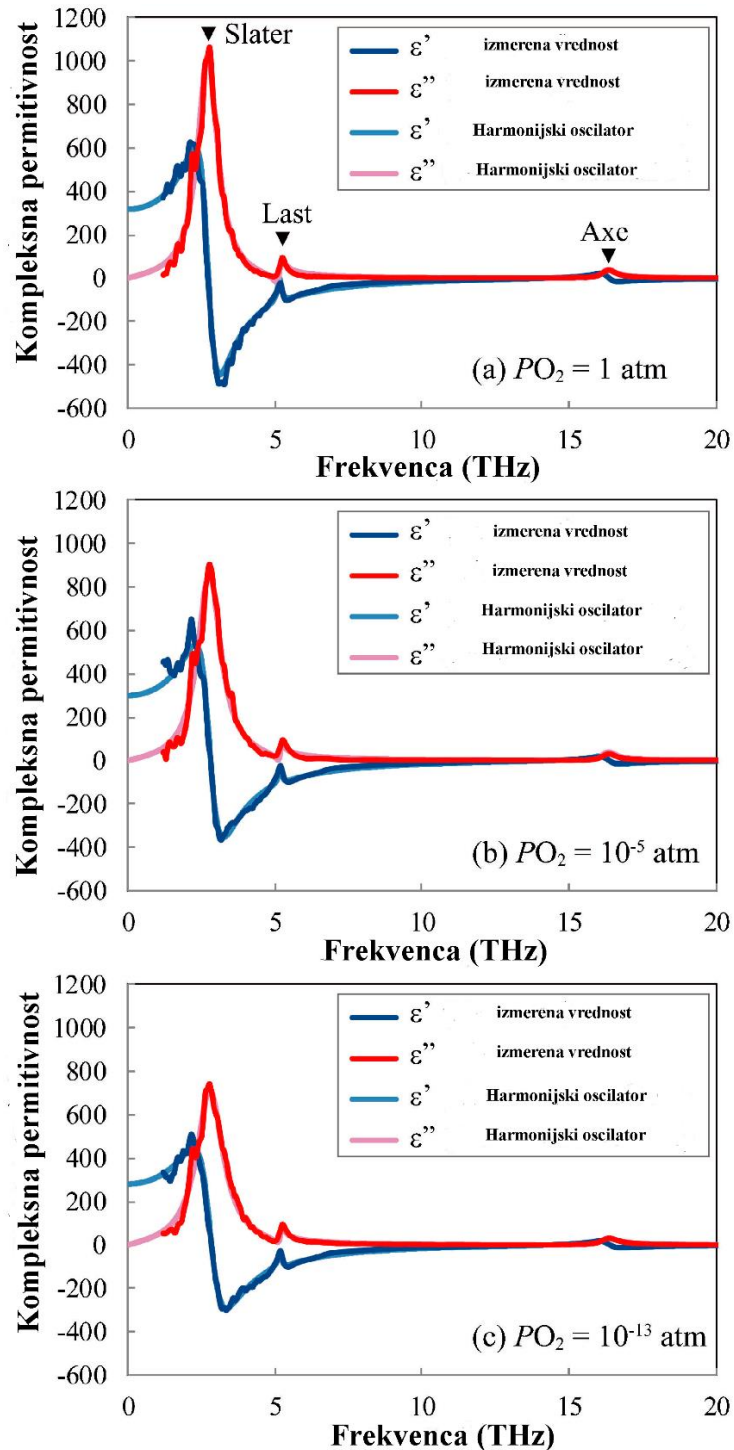
gde je f faktor punjenja koji definiše zapreminsku frakciju u SrTiO₃, ϵ_h i ϵ_m su dielektrične permitivnosti okružujuće atmosfere i čistog SrTiO₃, redom. U slučaju da je materijal u atmosferi vazduha uzima se da je vrednost $\epsilon_h = \epsilon_{air} = 1$. Dielektrična permitivnost ϵ_m za čist SrTiO₃ može da se izračuna pomoću klasičnog pseudoharmonijskog modela, pri čemu interakcija elektromagnetnog polja sa vibracijama rešetke vodi ka apsorpciji elektromagnetnog talasa, usled nastajanja ili anihilacije vibracija rešetke. U okviru ovog modela vrednost kompleksne funkcije dielektrične permitivnosti se može predstaviti kao [67]:

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \epsilon_{mr} + i\epsilon_{mi}, \quad (12)$$

pri čemu je ϵ_∞ dielektrična permitivnost na vrlo visokim frekvencijama, ϵ_0 je statička dielektrična permitivnost (aproksimativno se može uzeti i permitivnost na vrlo niskoj frekvenciji), ω_{TO} je ugaona frekvencija transverzalne optičke mode i γ je konstanta prigušenja.

Često se dopiranje koristi u procesu modifikovanja električnih svojstava materijala. U slučaju kada se materijal dopira različitim vrstama dopanata, svojstva ispitivanog materijala će zavisiti od valentnog stanja dopanta i veličine njegovog jonskog radijusa. Na osnovu ranijih radova utvrđeno je da supstitucija Sr²⁺ jona trovalentnim jonom bizmuta (Bi²⁺) može da izazove pojavu polarne anomalije relaksorskog tipa, pri čemu je ova pojava povezana sa izmeštanjem Bi³⁺ jona, sa nevezujućim parom elektrona, u odnosu na ravnotežni položaj Sr²⁺ jona (pojava "off-centar" položaja) [68]. S druge strane, izmeštanje jona skandijuma (Sc³⁺) iz ravnotežnog položaja Sr²⁺ jona, pri čemu se javlja polarna dielektrična relaksacija, nije prouzrokovano prisustvom nevezujućeg para elektrona u dopantnom jonu, već manjom veličinom njegovog jonskog radijusa. Ova vrsta relaksacije je uočena i u slučaju supstitucije Sr²⁺ jona manjim jonima kalcijuma (Ca²⁺) i mangana (Mn²⁺), u SrTiO₃ rešetci [69, 70]. S druge strane, supstitucija Sr²⁺ jona trovalentnim jonom lantana (La³⁺), u perovskitnoj SrTiO₃ strukturi, indukuje pojavu nepolarne dielektrične relaksacije na temperaturi koja je bliska sobnoj [71]. Ova relaksacija je povezana sa prisustvom kiseonikovih vakancija, tako da se ona može potisnuti tretmanom zagrevanja, u prisustvu struje kiseonika [72]. U slučaju dopiranja SrTiO₃ manganom (Mn) primećeno je da se vrednost dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka mogu značajnije promeniti, u zavisnosti od toga da li dopant zauzima Sr i/ili

Ti mesto [73]. Kada Mn zauzima Ti mesto, SrTiO₃ zadržava paraelektrično stanje, kao što je to slučaj kod nedopiranog stroncijum-titanata, ali se dielektrična permitivnost smanjuje. S druge strane, ukoliko Mn zauzima mesto Sr, u prisustvu ili odsustvu Mn na mestima Ti, uočena je promena dielektričnih svojstava, tako što se uspostavlja relaksorsko ponašanje na niskim temperaturama, dok je u blizini sobne temperature dielektrična permitivnost uporediva sa vrednošću kod nedopiranog SrTiO₃, a može da bude i malo viša [73].



Slika 6. Realni i imaginarni deo relativne kompleksne dielektrične permitivnosti u THz režimu SrTiO₃ keramike sinterovane pod parcijalnim pritiscima kiseonika u iznosu od: a)1, b)10⁻⁵ i c)10⁻¹³ atm [62].

Primesni donori (D) mogu biti trovalentni joni koji okupiraju mesta Sr^{2+} jona, ili petovalentni joni koji supstituišu Ti^{4+} jone u rešetci. Njihova koncentracija ($[D]$) je određena početnim sastavom. Zbog njihove niske energije jonizacije, oni gotovo da ostaju potpuno jonizovani u oblasti ispitivanih temperatura [53], pa je:

$$[D] = [D']. \quad (13)$$

Kao primer „idealnog“ donorskog ponašanja u slučaju dopiranja $SrTiO_3$ može se uzeti primer La^{3+} jona koji zauzima mesto Sr^{2+} jona (La_{Sr}^{3+}), pri čemu nastaje jedinjenje tipa $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ [74]. Step en ugradnje jona lantana ne mestima Sr^{2+} jona ide do 50 %, pri čemu njegovo valentno stanje ostaje stabilno, a parametar rešetke pokazuje slabu zavisnost od količine lantana u materijalu [74, 75]. *Primesni akceptor (A)* bi predstavljao trovalentni jon koji okupira mesta Ti^{4+} jona. Zbog pojednostavljenja objašnjenja neće se uzeti u obzir dvostruko jonizovan dopant. Jednačina reakcije bi tada bila predstavljena izrazom:



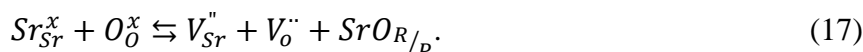
gde je A^x neutralni dopant, dok je A' jednostruko jonizovan jon dopanta. Izraz zakona o dejstvu masa je oblika:

$$\frac{[A']_p}{[A^x]} = K_A(T) = K_A^0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (15)$$

gde su: $[A^x]$ -koncentracija neutralnog dopanta, $[A']$ -koncentracija jednostruko jonizovanih jona dopanta, $K_A(T)$ -konstanta ravnoteže formiranja jednostruko jonizovanih dopanata koja zavisi od temperature, K_A^0 -predeksponencijalni faktor i E_A je energija aktivacije. Suma neutralnog i jonizovanog oblika akceptorskog dopanta mora ostati konstantna:

$$[A] = [A^x] + [A']. \quad (16)$$

Pošto se postojanje kiseonika u intersticijalnim položajima u $SrTiO_3$ može zanemariti, onda *sopstveni akceptor* postoje samo u obliku katjonskih vakancija. Utvrđeno je da u $SrTiO_3$ jedinjenjima dominiraju vakancije stroncijuma (V_{Sr}''), u odnosu na $BaTiO_3$ jedinjenje gde su dominantne vakancije koje potiču titana (V_{Ti}) [75-79]. U slučaju viška stroncijum-oksidge (SrO) faze nekoliko autora je istaklo veliku verovatnoću formiranja Rudlesen-Poperove defektne strukture, kada se dodatni slojevi $SrO_{R/P}$ nalaze između delova $SrTiO_3$ faze [80, 81]. U zavisnosti od ugla iz kog se posmatra ovakva struktura može biti izvor Sr ili njegovih vakancija. Kompletna reakcija formiranja jonizovanih vakancija stroncijuma i kiseonika je definisana izrazom:



Kada se uzme da je koncentracija faze $[SrO_{R/p}]$ konstantna, zakon o dejstvu masa se pojednostavljuje:

$$[V_{Sr}''][V_O''] = K_S(T) = K_S^0 \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right), \quad (18)$$

gde je $[V_{Sr}'']$ koncentracija dvostruko jonizovanih vakancija stroncijuma, $K_S(T)$ je konstanta ravnoteže formiranja koja zavisi od temperature, a E_S je energija aktivacije. Ova jednačina se može posmatrati i kao uprošćen oblik Šotkijeve jednačine, kada su zanemarene vakancije titana [82]. U tom slučaju, oznaka K_S se vrlo često naziva Šotkijeva konstanta, a E_S Šotkijeva energija. U slučaju da se jednačina 18 posmatra kao reakcija prvog reda, omogućeno da se odredi koncentracija vakancija stroncijuma, za koje se pretpostavlja da su većim delom dvostruko jonizovane u ispitivanom temperaturskom intervalu. Slično kao kiseonikove vakancije, i vakancije stroncijuma mogu menjati svoje jonizaciono stanje:

$$\frac{[V_{Sr}'']p}{[V_{Sr}']} = K_{V_{Sr^{1 \rightarrow 2}}}(T) = K_{V_{Sr^{1 \rightarrow 2}}}^0 \exp\left(-\frac{E_{V_{Sr^{1 \rightarrow 2}}}}{kT}\right), \quad (19)$$

$$\frac{[V_{Sr}']p}{[V_{Sr}^x]} = K_{V_{Sr^{x \rightarrow 1}}}(T) = K_{V_{Sr^{x \rightarrow 1}}}^0 \exp\left(-\frac{E_{V_{Sr^{x \rightarrow 1}}}}{kT}\right), \quad (20)$$

gde su $K_{V_{Sr^{x \rightarrow 1}}}$ i $K_{V_{Sr^{1 \rightarrow 2}}}$ konstante ravnoteže formiranja jednostruko i dvostruko jonizovanih vakancija stroncijuma, pri čemu ove konstante pokazuju temperatursku zavisnost. U poslednjim izrazima $E_{V_{Sr^{x \rightarrow 1}}}$ i $E_{V_{Sr^{1 \rightarrow 2}}}$ su energije aktivacije za proces formiranja jednostruko i dvostruko jonizovanih vakancija stroncijuma, redom.

Elektroneutralnost sistema zahteva ravnotežu između prisutnog naelektrisanja i defekata, pa se jednačina elektroneutralnosti za opisani sistem može predstaviti u obliku:

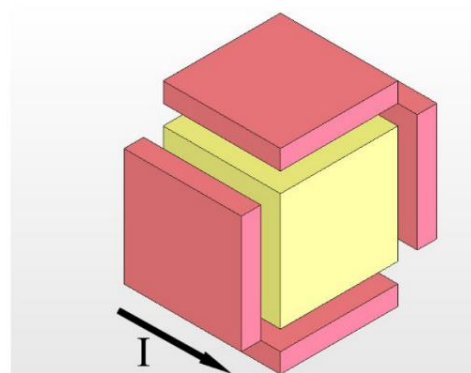
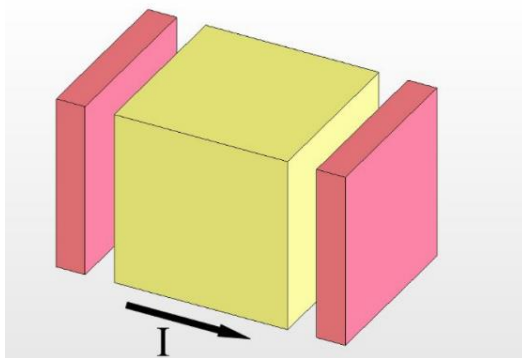
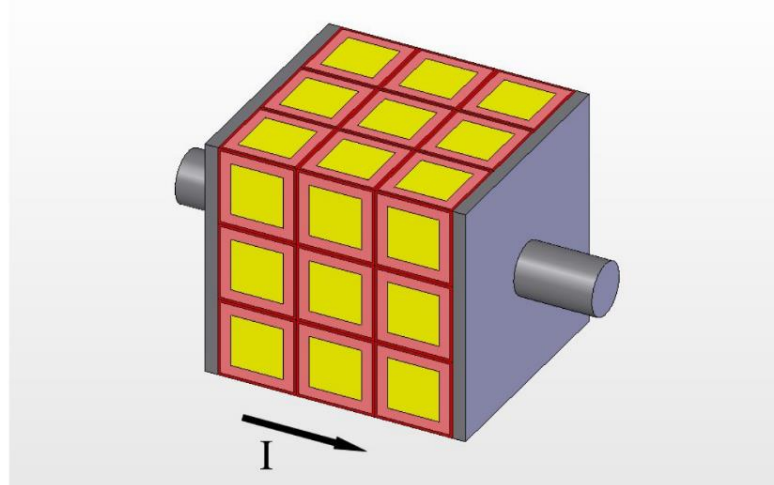
$$n + 2[V_{Sr}''] + [V_{Sr}'] + [A'] = p + 2[V_O''] + [V_O'] + [D'], \quad (21)$$

pri čemu su n i p koncentracije određenih tipova nosioca naelektrisanja. Međutim, u zavisnosti od termodinamičkih uslova i količine prisutnih dopanata, jednačina 19 se može pojednostaviti uzimajući u obzir samo defekte koji dominiraju. Inače, električna provodljivost materijala se teorijski definiše kao proizvod koncentracije nosilaca naelektrisanja (n , p), njihovog naelektrisanja (e) i njihove pokretljivosti (μ) [53]:

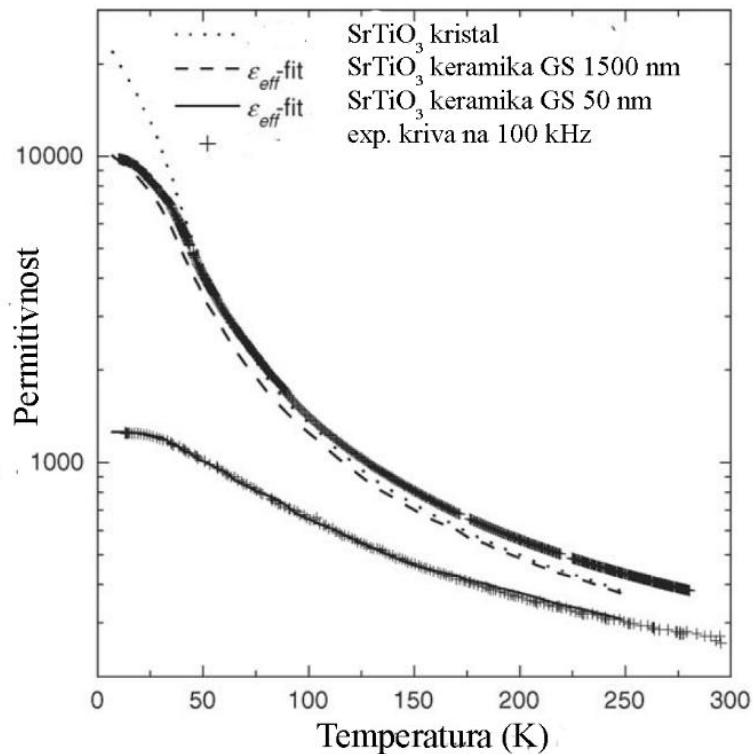
$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = en\mu_n + ep\sigma_p. \quad (22)$$

S mikrostrukturne tačke gledišta, na granici zrna (GZ) elektrohemijska situacija je drugačija u odnosu na unutrašnji deo materijala, tako da i električna svojstva materijala u blizini GZ mogu da variraju. Kako bi se bolje razumela ova veza polikristalni materijal se može posmatrati kao *brick wall* model (sl. 7), pri čemu su zrna predstavljena kao kockice koje su jedna od druge odvojene granicom zrna [83]. Ovako uprošćen model zrna omogućava razdvajanje različitih puteva provodljivosti materijala kad su u pitanju različiti nosioci naelektrisanja. Takođe, primećeno je da uticaj GZ dolazi do izražaja u slučaju nedopiranog i akceptorski dopiranog SrTiO₃ [84-86]. Sličan

model je primenjen prilikom analize dielektrične permitivnosti keramičkih materijala kada je ispitivani materijal tretiran kao dvokomponenti kompozit sa oštrim granicama i topologijom jezgro-ljuska [87]. Ovaj model se razlikuje od generalizovanog *brick wall* modela po tome što kod modifikovanog modela postoji mogućnost proizvoljnog oblika i veličine jezgra. U radu Pelzeta (J. Petzelt) i koautora ispitivan je uticaj GZ na dielektrična svojstva i Raman mode kod SrTiO_3 keramike sa veličinom zrna ~ 150 nm [87]. Dobijeni rezultati su upoređeni sa ranije dobijenim rezultatima za istu keramiku, ali sa veličinom zrna ~ 1500 nm [88]. Uočeno je da se vrednost dielektrične permitivnosti drastično smanjuje na niskim temperaturama (sl. 8), frekvencija tzv. "meke" mode raste, a u Ramanovim spektrima zabranjene vibracione mode postaju izraženije [87]. Ovi efekti su pripisani postojanju polarnih "mrtvih" slojeva ("*dead layers*") na granici zrna, koji imaju nižu vrednost permitivnosti u odnosu na SrTiO_3 [87]. Pretpostavljeno je da "mrtvi" sloj potiče od postojanja dipolnih momenata na granici zrna. Na osnovu ovog modela, procenjeno je da su debljine tih slojeva 1,2 nm na 120 K i 5.6 nm na 5 K, dok su vrednosti relativne dielektrične permitivnosti ~ 12 i ~ 56 , redom.



Slika 7. Šematski prikaz *brick wall* modela za kubni kristal. Zrna su predstavljena kao kockice (žute) koje su jedna od druge razdvojene granicama zrna (roze) [83].



Slika 8. Temperaturna zavisnost dielektrične permitivnosti SrTiO₃ keramike u oblasti niskih frekvencija [87].

2. 2. 1. Uticaj dopiranja na dielektrična svojstva SrTiO₃

Stroncijum-titanatna i srodna perovskitna oksidna keramika je veoma važna u oblasti elektrokeramika, a njeno ponašanje je interesantno sa teorijskog i tehničkog aspekta. Naročito pažnju privlači ispitivanje dielektričnih svojstava dopiranog SrTiO₃ zbog široke primene u elektrokeramičkoj industriji kao varistora, graničnih slojeva kondenzatora, kod visoko-naponskih kondenzatora, senzora, dinamičkih RAM memorija (DRAM), kod uređaja za skladištenje energije, višeslojnih keramičkih kondenzatora i dr. [89-95]. U komunikacionim sistemima i sistemima za obradu podataka zahteva se unapređivanje uređaja koji rade u mikrotalasnoj oblasti. U ovu svrhu se upotrebljavaju filteri, podesivi mikrotalasni fazni pomerači i rezonatori koji zahtevaju materijale sa visokim stepenom moguće modifikacije (npr. putem električnog polja) dielektrične permitivnosti i malim dielektričnim gubicima u oblasti mikrotalasnih frekvencija. Visok stepen moguće modifikacije podrazumeva veći interval za prilagođavanje radne frekvencije, a mali dielektrični gubici obezbeđuju nisku buku i visoku selektivnost [96]. U te svrhe nedopiran i dopiran SrTiO₃ je prepoznat kao obećavajući materijal. Nedopiran SrTiO₃ pokazuje male dielektrične gubitke zajedno sa visokim stepenom moguće modifikacije permitivnosti u prisustvu električnog polja, ali na niskim temperaturama [97]. Stoga jedan od ciljeva, u procesu dopiranja kod SrTiO₃ materijala, predstavlja i težnja da se uvećaju vrednosti temperatura na kojima bi dielektrična permitivnost bila podesiva. Dobijanje visokih vrednosti dielektrične permitivnosti i obezbeđivanje njene podesivosti, kod dielektričnih materijala, je privuklo pažnju zbog sve veće potražnje za bržim i manjim uređajima za skladištenje energije. U radu Tkača i koautora dopiranjem SrTiO₃ sa 1 % itrijuma (Y) i sinterovanjem u atmosferi azota, postiže se povećavanje dielektrične permitivnosti na $\sim 209 \cdot 10^3$ (10 kHz), dok nakon sinterovanja u atmosferi kiseonika vrednost relativne modifikacije

(podesivosti) dielektrične permitivnosti raste do $\sim 74\%$, za jačinu električnog polja od 20 kV/cm^{-1} i za niske radne temperature [98]. Na osnovu analize dopiranih SrTiO_3 sistema sa različitom količinom mangana utvrđeno je da vrednosti dielektrične permitivnosti i tangensa ugla gubitaka mogu takođe biti podesive ("*tunable*"), u zavisnosti od mesta (Sr- i/ili Ti-mesto) inkorporacije jona mangana u rešetki. U slučaju da Mn jon zauzima poziciju Ti jona (slučaj STMn jedinjenja) dolazi do smanjenja dielektrične permitivnosti, ali ovakav sistem ostaje paraelektrik, kao što je to u slučaju nedopiranog SrTiO_3 [99]. Ovde se kvantne fluktuacije stabilišu, pri čemu nisu uočene dielektrične anomalije. Nasuprot tome, kada Mn joni zauzimaju pozicije Sr jona (slučaj SMnT jedinjenja) usled brze kompresije jedinične ćelije oni izlaze iz ravnotežnih položaja Sr jona i zauzimaju van ravnotežne položaje ("*off-centar*" položaje). U ovom slučaju dielektrična svojstva na nižim temperaturama se menjaju i tada se uspostavlja relaksorsko ponašanje, dok se na temperaturama koje su bliske sobnoj permitivnost uvećava u odnosu na njenu vrednost kod nedopiranog SrTiO_3 [99]. U radu Tkača i koautora je primećeno da prilikom ugradnje Mn jona na mestima Sr jona dolazi do formiranja električnih dipola, pri čemu se uvećava temperaturski opseg u kojem je permitivnost podesiva ($\sim 150 \text{ K}$). Vrednost tog temperaturskog opsega je skoro duplo veća u odnosu na vrednost kod nedopirane SrTiO_3 keramike ($\sim 80 \text{ K}$) [100]. Povećanjem podesivosti za $\sim 70\%$ omogućeno je da se sistem SMnT uspešno koristi kod faznih pomerača. Naidua i koautori su analizirali ponašanje dielektrične permitivnosti kod SrTiO_3 dopiranog manganom tokom zagrevanja sistema od 25 do 390°C i sa uvećanjem frekvencije od $0,1 \text{ kHz}$ do 5 MHz [101]. Primećeno je da ϵ_r raste sa uvećanjem temperature, ali opada sa uvećanjem frekvencije, pri čemu je vrednost relativne permitivnosti iznosila 75 na sobnoj temperaturi i frekvenciji od $0,1 \text{ kHz}$ [101]. Istovremeno, tangens ugla gubitaka ima isti trend ponašanja sa porastom temperature i frekvencije, pri čemu je njegov maksimum, koji je iznosio $1,75$, registrovan na 400°C (5 kHz), dok je minimum ($0,05$) izmeren na 90°C (10 kHz). U slučaju dopiranja SrTiO_3 neodijumom (Nd), kada se gradi jedinjenje tipa $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, ustanovljeno je da sa porastom koncentracije dopanta ($x=0,08-0,14$) dielektrična permitivnost opada [102]. Korišćena je metoda reakcije u čvrstom stanju, a sinterovanje je rađeno na četiri različite temperature: 1380 , 1420 , 1460 i 1500°C . Najviša izmerena vrednost ϵ_r je iznosila 170 na temperaturi sinterovanja 1420°C i pri koncentraciji dopanta $x=0,08$. Dopiranje sa Nd predstavlja obećavajući put za unapređivanje dielektričnih svojstava SrTiO_3 keramike u mikrotalasnoj oblasti. Prilikom dopiranja SrTiO_3 bakrom (Cu), niklom (Ni) i gvožđem (Fe) utvrđeno je da su vrednosti relativne dielektrične permitivnosti bile $5,58 \cdot 10^4$, $5,08 \cdot 10^5$ i $1,64 \cdot 10^5$, redom [103]. Uzorci dopirani sa Ni i Fe su imali veća zrna, što je uzrok njihovih većih vrednosti permitivnosti, dok su uzorci dopirani sa Cu imali relativno male dielektrične gubitke.

2. 3. Feromagnetna i multiferoična svojstva materijala

Funkcionalni elektronski i magnetni materijali čine jako bitan deo u razvoju moderne tehnologije. Tako, feroelektrični materijali (materijali koji van spoljašnjeg električnog polja poseduju tzv. feroelektrične domene, tj. oblasti unutar kojih su sopstveni dipolni momenti orijentisani u istom pravcu i smeru, usled čega se javlja spontana električna polarizacija materijala u prisustvu spoljašnjeg električnog polja) imaju široku primenu kao podesivi kondenzatori i čine osnovu za proizvodnju feroelektričnih RAM memorija kod kompjutera [104]. S druge strane, feromagnetni materijali (materijali koji van spoljašnjeg magnetnog polja poseduju tzv. feromagnetne domene, tj. oblasti u kojima postoji spontana paralelna uređenost sopstvenih magnetnih momenata, usled čega se javlja spontana magnetizacija materijala u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja) se uveliko koriste kod snimanja i skladištenja podataka, kao što je to slučaj sa hard diskom.

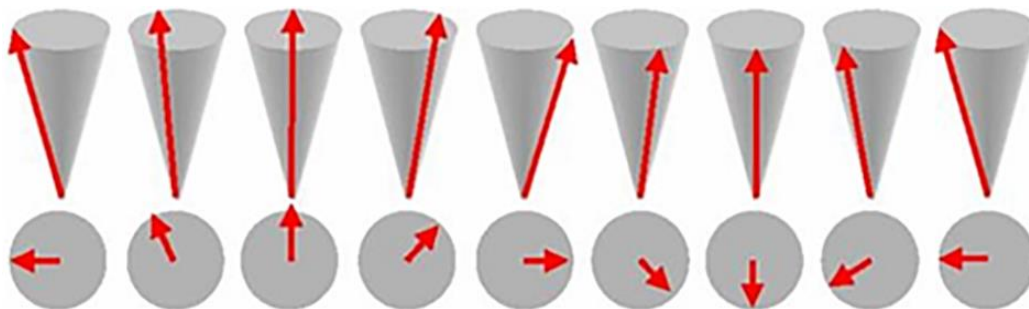
Uobičajna klasifikacija magnetnih materijala po svojstvima vrši se na osnovu vrednosti relativne magnetne permeabilnosti (μ_r) (tj. relativne magnetne susceptibilnosti ($\chi = \mu_r - 1$)) [105]. U tom slučaju, najopštija podela magnetnih materijala bi bila:

- Paramagnetici ($\mu_r > 1, \chi > 0$),
- Dijamagnetici ($\mu_r < 1, \chi < 0$),
- Feromagnetici ($\mu_r \gg 1, \chi \gg 0$).

Paramagnetici i dijamagnetici su materijali sa slabijim magnetnim svojstvima [106]. Kod materijala koji pripadaju grupi dijamagnetika, atomi ne poseduju magnetni moment kad materijal nije izložen dejstvu spoljašnjeg magnetnog polja. Međutim, u magnetnom polju atomi dijamagnetika stiču magnetne momente koji se usmeravaju suprotno od pravca dejstva polja, u cilju smanjenja jačine polja. S druge strane, atomi paramagnetnih materijala poseduju magnetne momente bez obzira da li je magnetno polje prisutno ili ne. Njihovi magnetni momenti su usled toplotnog kretanja orijentisani sa podjednakom verovatnoćom u svim mogućim pravcima, sve dok ne potpadnu pod uticaj spoljašnjeg magnetnog polja. U prisustvu polja magnetni momenti u paramagneticima se orijentišu tako da se spoljašnje magnetno polje pojačava. Usmerena orijentacija magnetnih dipola je prisutna sve dok je aktivno dejstvo magnetnog polja, a nakon njegovog isključenja magnetni momenti su ponovo nasumično orijentišu [106].

Materijali sa jakim magnetnim uređenjem su feromagnetici, ferimagnetici i antiferomagnetici. Antiferomagnetici nisu od većeg praktičnog značaja, jer su u njima sopstveni magnetni momenti susednih izgrađivača kristalne strukture međusobno suprotno (antiparalelno) orijentisani, tako da se međusobno kompenzuju) [106]. Međutim, kod fero- i ferimagnetika postoji takva uređenost sopstvenih magnetnih momenata, da se može govoriti o rezultujućem magnetnom momentu u elementarnoj magnetnoj rešetki. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ispoljavaju nelinearno i ireverzibilno namagnetisavanje i razmagnetisavanje, što se manifestuje histerezisnom petljom zavisnosti magnetne indukcije od jačine primenjenog magnetnog polja: $B(H)$. Nelinearnog karaktera je i relativna magnetna propustljivost ili permeabilnost (μ_r) kojom se karakterišu polarizaciona svojstva magnetika [106]. Ovi materijali, na temperaturi koja je viša od neke kritične vrednosti (T_{kr}), gube svoje magnetno uređenje i prelaze u paramagnetno stanje, u kom nema spontane magnetizacije.

Izmenska interakcija između susednih magnetnih momenata ima veoma važnu ulogu u objašnjenju magnetnog uređenja u magnetnim materijalima. Takođe, ona je odgovorna za pobuđivanje celokupnog sistema jonskih spinova, i poznata je još kao *spinski talas* (sl. 9) [107]. Radi lakšeg razumevanja uvode se kvazičestice koje su nazvane *magnoni* i koje predstavljaju elementarne ekscitacije, tj. kvante energije spinskih talasa u magnetnim materijalima.

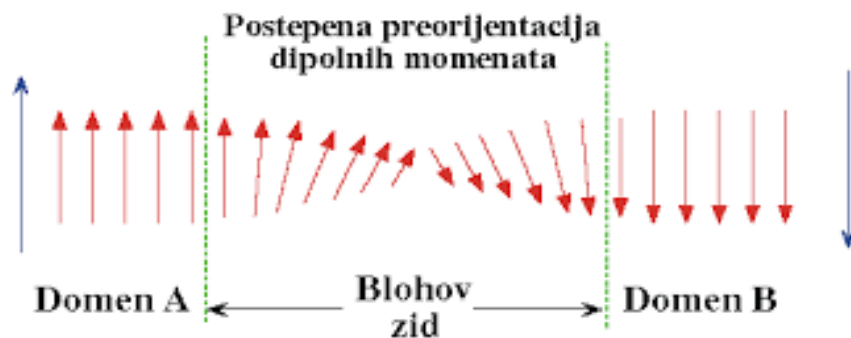


Slika 9. Spinski talas u linearnom feromagnetnom uređenju [108].

Pobuđivanje celokupnog sistema zavisi od osnovnog stanja magnetnih momenata. Ako su u osnovnom stanju materijala svi spinovi orjentisani u istom smeru tada se govori o feromagnetnim materijalima. Feromagnetni materijali u odsustvu magnetnog polja poseduju rezultujuće magnetne momente koji su orjentisani paralelno jedan u odnosu na drugi u pojedinim oblastima koje se nazivaju domeni [107]. Granice domena se nazivaju Blohovi zidovi, u okviru kojih magnetizacija menja svoj smer (sl. 10). Ako su u pitanju ferimagnetici i antiferomagnetici, kod njih su spinovi antiparalelni, s tim što su u prvom slučaju različiti po intezitetu, a u drugom slučaju su isti po intezitetu. Feromagnetizam postoji samo do određene vrednosti temperature koja se naziva Kirijeva temperatura (T_C). Ovo je temperatura feromagnetne transformacije. Zagrevanjem sistema iznad T_C , spontana magnetizacija nestaje, i feromagnetni materijal se nadalje ponaša kao paramagnetik [106]. U novonastalom sistemu susceptibilnost ($T > T_C$) se može približno opisati Kiri-Vajsovom zakonom:

$$\chi_p = \frac{C}{T - \theta}, \quad (23)$$

gde je χ_p vrednost paramagnetne susceptibilnosti, C je Kirijeva konstanta, a θ je Vajsova konstanta koja se uvodi kao korekcija unutrašnjeg magnetnog polja [106].



Slika 10. Postepena preorijentacija dipolnih momenata [109].

Feromagnetik ima savršeno uređenje na $T=0$ K gde se pretpostavlja da su svi spinovi paralelno orijentisani, odnosno da su projekcije (duž z ose) spinova svih atoma jednake maksimalnoj vrednosti spina S . Ali na temperaturi koja je različita od nule uređenje može biti narušeno jer toplotni kvanti smanjuju vrednost ranije pomenutih projekcija spinova, pri čemu se ovaj poremećaj prostire kroz magnetik u vidu tzv. spinskog talasa. Taj spinski talas je kvantovan, a kvant njegove energije je magnon. Kao i kod fonona, i energija magnona je određena iznosom $\hbar\omega(\vec{q})$, gde je $\omega(\vec{q})$ frekvencija mode spinskog talasa, sa talasnim vektorom \vec{q} . Kad god je narušena globalna kontinualna simetrija, moguće je proizvesti dugotalasnu ekscitaciju sa malim utroškom energije, i ovakve ekscitacije se još nazivaju Goldstoneove (Goldstone) mode [110].

Svaka moda magnona, koja je termički ekscitovana, redukuje ukupni spin duž pravca magnetizacije, pa redukuje i ukupnu magnetizaciju, pri čemu se na nižim temperaturama smanjenje spontane magnetizacije može definisati izrazom:

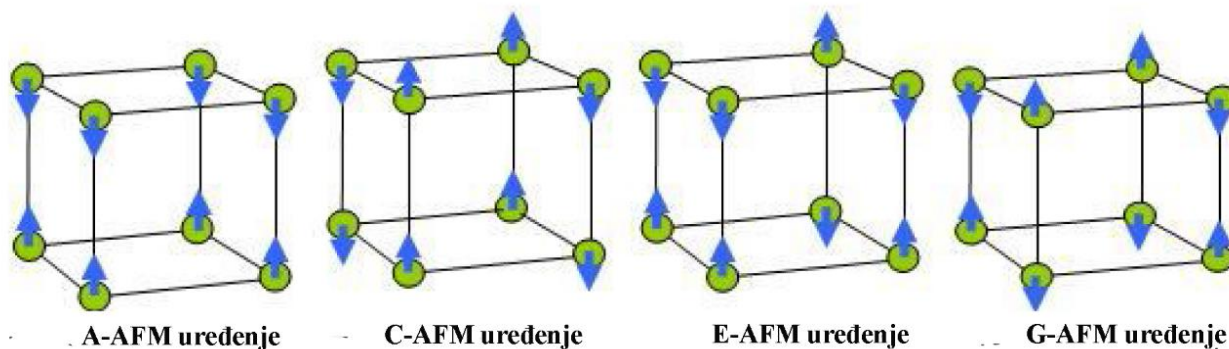
$$\frac{M(0)-M(T)}{M(0)} \propto T^{3/2}, \quad (24)$$

Ovaj izraz je poznat kao Blohov $T^{3/2}$ zakon, a koristi se za fitovanje eksperimentalno dobijenih podataka na niskim temperaturama. Prema jednom od modela u okviru teorije feromagnetizma, energija mode magnona je definisana izrazom:

$$E = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T)-1} \propto T^{5/2}, \quad (25)$$

gde izraz $n_{magnon} = \int_0^\infty \frac{g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T)-1}$ predstavlja broj magnona koji je ekscitovan na temperaturi T [110].

Antiferomagnetno (AFM) ponašanje je uočeno kod sistema koji imaju najmanje dve podrešetke koje prodiru jedna u drugu, pri čemu je prisutno antiparalelno uređenje magnetnih momenata [107]. U zavisnosti od vrste kristalne rešetke ovo uređenje može biti različito. Na slici 11 predstavljena su moguća uređenja magnetnih momenata u kubnoj rešetki. U perovskitnoj kubnoj strukturi je uobičajen G-tip AFM uređenja, jer se odvija interakcija super-izmene posredstvom atoma kiseonika, pri čemu svi magnetni atomi koji su u njihovom okruženju bivaju antiferomagnetno usklađeni. Međutim, postoji nekoliko izuzetaka kao što je to slučaj kod LaFeO_3 , LaCrO_3 i LaMnO_3 , koji iako imaju kubnu strukturu, pokazuju A-tip AFD uređenje [111].



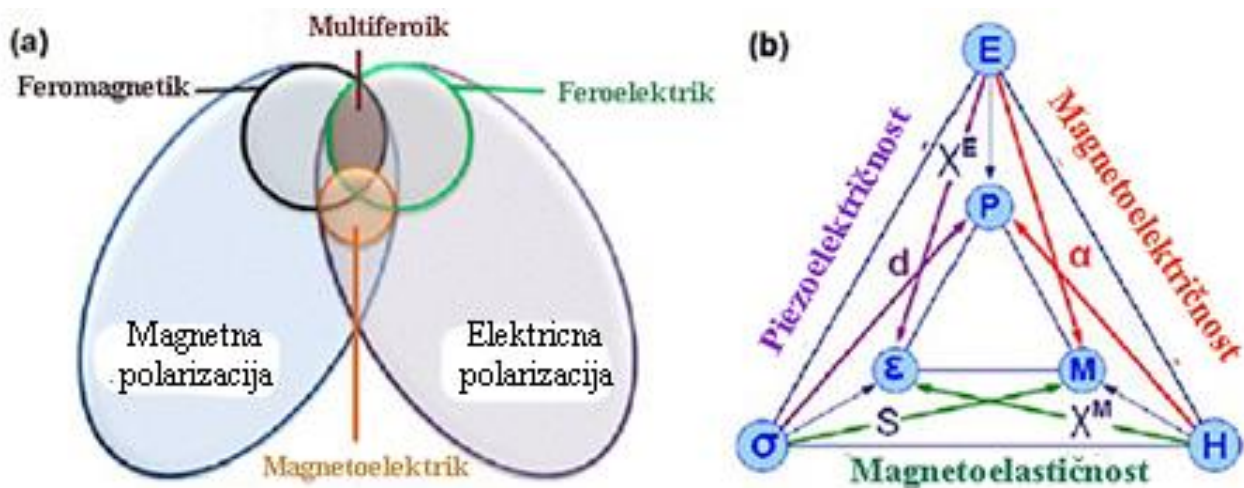
Slika 11. Četiri tipa antiferomagnetnog uređenja u kubnoj rešetki [110].

Posebnu klasu materijala u čvrstom stanju, u kojima koegzistiraju najmanje dva uređenja kao što je magnetno, električno ili piezo-elastično, čine multiferoici [112]. Npr., u multiferoike spadaju materijali kao što su feromagnetici koji pokazuju piezo-magnetna svojstva. Posebnu klasu multiferoika čine piezo-feroelektrici koji su okarakterisani magnetno-elastičnim ili elektro-elastičnim svojstvima. U oba slučaja, ovi materijali imaju bitnu ulogu u tehnološkoj primeni, usled toga što kuplovanje između fero-faza i piezo-elastičnih svojstava olakšava direktnu kontrolu feromagnetnih i ferolektričnih svojstava putem primene spoljašnje mehaničke sile, tj. napona. Pored toga, postoji obrnut efekat, kada primenom spoljašnjeg magnetnog i električnog polja dolazi do modifikacije oblika materijala usled indukovanja mehaničkog naprezanja. Može se zaključiti da postoji kompleksno kuplovanje između: 1) električne polarizacije, električnog polja i naprezanja, 2)

magnetizacije, magnetnog polja i naprezanja, kao i 3) mehaničkog napona, naprezanja, električne polarizacije i magnetizacije [112].

Khomski (D. Khomskii) predlaže generalnu podelu multiferoičnih materijala [107]:

- Multiferoici tipa I za koje je karakteristična prilično visoka vrednost feroelektrične polarizacije ($\sim 10\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), pri čemu se ta poalrizacija najčešće javlja na visokim temperaturama, dok se magnetno uređenje javlja na nižim temperaturama. U ovoj kategoriji razlikuju se četiri grupe jedinjenja: multiferoici sa perovskitnom strukturom, jedinjenja kod kojih je feroelektricitet indukovano posredstvom slobodnog para elektrona, materijali kod kojih feroelektricitet potiče od određenog uređenja naelektrisanja (npr. od nacentrosimetričnog rasporeda jona) i jedinjenja sa feroelektricitetom baziranim na efektu geometrijskog izobličenja.
- Multiferoici tipa I kod kojih specijalno uređenje spinova indukuje feroelektricitet sa prilično niskom polarizacijom što implicira jak magnetoelektrični efekat. Generalno, kod ovog tipa multiferoika feroelektricitet nastaje kao posledica određenog magnetnog uređenja, što indukuje narušavanje centralne simetrije, pomeranja nekih katjona i nastajanje električne polarizacije. Kod multiferoika tipa II postoje dve podklase: multiferoici sa tzv. spiralnim spinskim uređenjem i sa kolinearnom magnetnom strukturom.



Slika 12. a) Veza između magnetnih, feroelektričnih, multiferoičnih i magnetoelektričnih materijala i b) ilustracija različitih vrsta kuplovanja koja se mogu javiti u materijalu. Na slikama je dat fokus na kuplovanju između električnog i magnetnog uređenja, poznato još kao magnetoelektričnost [113, 114].

Pojava multiferoičnih materijala otvorila je vrata za mogućnost dobijanja novih funkcija kod uređaja. Jedna od težnji istraživača je kombinovanje feroelektričnosti i feromagnetizma u cilju dobijanja multiferoičnih memorija tzv. MeRAM [115-117]. Kod ovih uređaja magnetoelektrično kuplovanje otvara mogućnost za kontrolu kuplovanja na površini, između multiferoičnog i feromagnetnog sloja, putem kontrole primenjenog napona. Tada se binarni podaci čuvaju magnetizacijom donjeg feromagnetnog sloja, pri čemu se očitavaju praćenjem otpora magnetnog

trosloja, a zapisuju se primenom napona preko feroelektrično/antiferomagnetnog sloja [4]. Međutim, postoji mnogo drugih mogućnosti za upotrebu multiferoičnih materijala što ih čini korisnim materijalima, npr. magnetni senzori, mikrotalasni uređaji (uređaj za podešavanje, rezonatori i filteri) i transformatori [118-120].

2. 3. 1. Indukovanje magnetnih svojstava u SrTiO₃ procesom dopiranja

Poslednjih godina vlada veće interesovanje za proučavanje magnetnih svojstava onih kompozitnih materijala koji se mogu predstaviti kao sistem sastavljen od nemagnetnog medijuma unutar kojeg su inkorporirane dispergovane nanočestice sa magnetnim svojstvima. Ovakvi materijali imaju veliki potencijal za primenu u polju magnetoelektronike i spintronike, koji uključuju magnetna snimanja, magnetno-senzorsku elektroniku, magnetno-optičke uređaje i dr. [121]. Pored toga, ovakvi materijali obezbeđuju dobar model za eksperimentalno proučavanje osnovnih fenomena u nanomagnetizmu, pogotovo zbog postojanja zanimljivih pojava kada se nanočestice kupluju putem magnetnih interakcija [122-127].

SrTiO₃ je materijal koji poseduje povoljan skup fizičkih karakteristika. On je dijamagnetni materijal koji ima široku zabranjenu zonu ($E_g=3,25$ eV) i povoljna optička svojstva, kao što su visok indeks prelamanja ($n\sim 2,5$), i transparentnost u vidljivom i infracrvenom delu spektra (do talasne dužine $\sim 2,5$ μm) [128]. Pored toga, SrTiO₃ i materijali na bazi SrTiO₃ se uspešno koriste za izradu senzora za kiseonik [129]. Generalno, kombinacijom njegove visoke termičke i hemijske stabilnosti, SrTiO₃ postaje interesantan materijal sa aspekta upotrebe u mikroelektronici, kod magnetno-optičkih uređaja, superprovodne elektronike, u konverziji energije i kod gasnih senzora [130-132]. Takođe, poseduje pogodna tehnološka svojstva koja mu omogućavaju upotrebu kod izrade dielektričnih kondenzatora, kao i u izradi memorija za informacione sisteme (Dynamic Random Access Memory – DRAM) [133].

Poreklo magnetizma u SrTiO₃ materijalu je interesantno za izučavanje, pri čemu su kao moguća rešenja ponuđeni različiti mehanizmi, od strane različitih istraživača, kako bi se objasnila pojava feromagnetizma [134, 135]. Neki od predloženih mehanizama su objašnjeni preko: prisustva kiseonikovih vakancija, prenosa naelektrisanja posredstvom nosioca i posredne interakcije izmene magnetnih momenata [136]. Dobro poznata, i opšte prihvaćena teorija interakcije, pri čemu se feromagnetizam indukuje preko nosioca naelektrisanja, predložena je od strane Rudermana-Kitela-Kasuija-Ajosida (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, RKKY) [137]. Na osnovu ove teorije, pojava feromagnetizma se objašnjava tako što posredstvom provodnih elektrona dolazi do magnetne interakcije između lokalizovanih magnetnih momenata. U slučaju dopiranja SrTiO₃ azotom (N) i iterbijumom (Yb), na sobnoj temperaturi, uočena je pojava feromagnetizma koji je indukovano preko nosioca naelektrisanja [138, 139]. S druge strane, dopiranje SrTiO₃ manganom je ukazalo na prisutnu interakciju izmene magnetnih momenata između Mn³⁺ i Mn⁴⁺ jona, koja je uzrok feromagnetnog ponašanja SrTiO₃ materijala [140]. Inače, SrTiO₃ dopiran elementom prelaznog metala (PM) se vrlo često razmatra kao slučaj u kom se indukuje dugo-dometno magnetno uređenje u dielektričnim materijalima [141]. Tako dobijen magnetni oksid (MO) postaje tehnološki veoma važan [138]. S tim u vezi, dopiranje SrTiO₃ manganom je privuklo dosta pažnje zbog istovremenog postojanja dva različita staklasta stanja, što se može svesti na analogiju sa multiferoičnim materijalima u kojima koegzistiraju dugo-dometno električno i magnetno uređenje, s tim što je ovde obrnut slučaj, nema dugo-dometnog uređenja [142]. Supstitucija Sr²⁺ jona magnetnim Mn²⁺ ($S=5/2$) jonima je uzrok postojanja polarnog i spinskog staklastog stanja u Sr_{0,98}Mn_{0,02}TiO₃, gde su temperature staklastog prelaza $T_g\sim 38$ K i ≤ 34 K, redom [142, 143]. Naime, supstitucijom Mn²⁺ jona na mestima Sr²⁺ jona, na niskim temperaturama, aktiviraju se dva procesa. S jedne strane, Mn²⁺ joni preuzimaju ulogu električnih i elastičnih pseudospinova, i dolazi do prelaska u polarno 6-stanje po Pottsovom modelu (R. Potts) [144]. S druge strane, spinovi $S=5/2$, od Mn²⁺ jona, se kupluju putem antiferomagnetne interakcije superizmene, koja je ojačana magnetno-električnom spin-spin i pseudospin interakcijom. Sa snižavanjem temperature ispod ~ 38 K polarni stepeni slobode nestaju, i

nastaje spinsko staklasto stanje [142]. U radu Klemana (W. Kleemann) i koautora je takođe ukazano na postojanje staklastog stanja kod $\text{Sr}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{TiO}_3$ jedinjenja [145]. Nasumična zamena Sr^{2+} jona sa Mn^{2+} jonima u SrTiO_3 rešetki, kada on zauzima vanravnotežne položaje, izaziva formiranje nanopolarnih klastera. Prilikom hlađenja sistema dolazi do ometanja dipolarnih interakcija, pri čemu dolazi do nastajanja dipol staklastog stanja na temperaturama koje su ispod $T_g \sim 38$ K [145]. S druge strane, daljim snižavanjem temperature dolazi do ometanja $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$ superizemske interakcije, što je uzrok formiranja spin staklastog stanja na temperaturama $T_g \sim 34$ K [145].

SrTiO_3 uzorci dopirani sa Fe ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $x=0, 0,05, 0,1$ i $0,15$) su ukazali na postojanje feromagnetizma koji raste sa porastom koncentracije dopanta u uzorku [146]. Kod uzoraka sa x je $0,05, 0,1$ i $0,15$, vrednost feromagnetizma postiže saturaciju na vrednostima $0,53, 8,03$ i $12,84$ emu/g, redom. Magnetizacija uzoraka dopiranih sa $x=0,1$ i $x=0,15$, najverovatnije potiče od prisutnih nečistoća koje su od faza gvožđa, dok bi feromagnetizam, kod uzorka sa $x=0,05$, poticao od mehanizma F -centara [146]. U radu Lija i koautora je analizirano dopiranje SrTiO_3 kobaltom (Co), pri čemu je njegova koncentracija iznosila od 3 do 5 at% [147]. U dopiranom sistemu uspostavlja se magnetni poredak za temperature koje su veće od 250 K, pa sve do sobne temperature. Ovde se poreklo feromagnetizma objašnjava preko modela koji uzima u obzir interakciju između magnetnih polarona, kada su prisutne male gustine nosioca naelektrisanja ili velike gustine lokalizovanih nosioca naelektrisanja [147]. U slučaju dopiranog Mn- SrTiO_3 jedinjenja, u radu Midea i koautora, primećeno je da u prisustvu male koncentracije kiseonikovih vakancija sistem ima prirodu izolatora i mali broj vezanih polarona [140]. Uspostavljanje interakcije između ovih polarona je otežano i sistem ostaje paramagnetik sve do niskih temperatura. Ipak, u prisustvu viših koncentracija kiseonikovih vakancija sistem dobija metalnu prirodu i na nižim temperaturama se uspostavlja dugo-dometno magnetno uređenje (feromagnetno). Feromagnetizam u SrTiO_3 sistemu, indukovano prisustvom kiseonikovih vakancija, je potvrđen i na osnovu teorijskih proračuna [148]. Prilikom dopiranja perovskitnih struktura treba voditi računa o količini dopanta koji se ugrađuje u strukturu, jer ona utiče na količinu formiranih defekata.

2. 4. Elektrokeramika na bazi SrTiO_3

2. 4. 1. Primena elektrokeramike na bazi SrTiO_3

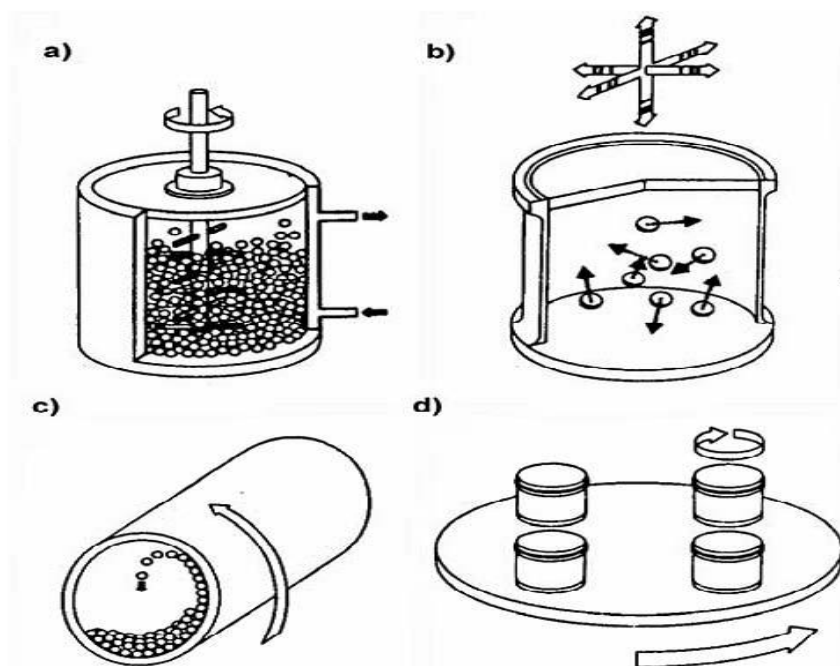
Mogućnost dopiranja SrTiO_3 različitim vrstama akceptorskih i donorskih primesa, daje širu mogućnost primene ovih materijala kao elektrokeramike. Primena materijala na bazi SrTiO_3 u mikroelektronskim uređajima je posledica velike upotrebe mikrotalasne oblasti kod radara (vojnih, policijski, aerodromski itd.), u komunikacionim sistemima (satelitski, mobilni uređaji, bežične mreže za internet itd.), kao i u radu kompjutera u gigahercnom režimu [149]. Dielektrični monokristali i keramike, cilindričnog i kubnog oblika, mogu da se upotrebe kao dielektrični rezonatori ili filteri [150]. Visoka vrednost dielektrične permitivnosti je jako bitna kod mobilnih i satelitskih komunikacionih sistema jer omogućava smanjenje dimenzija i mase kod dielektričnih rezonatora i filtera. Tokom dizajniranja novih mikrotalasnih dielektričnih materijala vodi se računa o tri bitna kriterijuma [150]. Prvi kriterijum je da materijal mora da poseduje visoku vrednost relativne dielektrične permitivnosti kako bi se umanjila veličina rezonatorske komponentne, pri čemu se ovaj kriterijum zasniva na odnosu $D \sim 1/\sqrt{\epsilon_r'}$ (D-faktor veličine). Drugi kriterijum bi bio definisan kao $Q \times f$ (merilo selektivnosti rezonatora za određenu frekvenciju) i on treba da bude što veći, pri čemu je Q recipročna vrednost tangensa ugla gubitaka ($\tan\delta$), a f je vrednost rezonantne frekvencije materijala [150]. I treći kriterijum bi bio da materijal ima temperaturni koeficijent rezonantne frekvencije (τ_f) što bliže nuli. Ovaj koeficijent određuje stabilnost dielektričnog ponašanja u funkciji temperature [150]. U materijalima visokog kapaciteta neophodno je da

vrednost dielektrične permitivnosti bude velika, i takvi materijali se nazivaju visoki- κ materijali. Ovo su materijali sa visokom relativnom dielektričnom permitivnošću u odnosu na siliciju-dioksid ($>3,9$), koji se koriste u proizvodnji poluprovodnika kada obično zamenjuju silicijum-dioksid ili neki drugi dielektrični sloj u uređaju [151]. Uvođenje ovakvih materijala predstavlja jednu od nekoliko strategija kako bi se nastavila dalja minijaturizacija mikroelektronskih komponenti. S druge strane, materijali sa nižim kapacitetom imaju niže vrednosti dielektrične permitivnosti, i takvi materijali se nazivaju niži- κ materijali. Ovo su materijali koji imaju manju relativnu dielektričnu permitivnost u odnosu na silicijum-dioksid ($<3,9$) [151]. Zamenom silicijum-dioksida dielektrikom koji je iste debljine, ali ima nižu permitivnost, može se postići smanjivanje "zalutalog" kapaciteta, veće brzine prebacivanja i manji stepen rasipanja toplote [151]. Ukoliko dielektrična permitivnost materijala pokazuje zavisnost od prednapona primenjenog električnog polja ovi elementi postaju podesivi [152-154]. Mogućnost podesivosti je karakteristična za feroelektrične materijale, pri čemu ona jača sa približavanjem paraelektrično-feroelektričnom faznom prelazu, i tada permitivnost dostiže svoj maksimum [155]. Primenom prednapona električnog polja na feroelektrični deo rezonatora, konačnih dimenzija, moguće je dobiti željenu rezonantnu frekvenciju. Čvrsti feroelektrici takođe mogu da se koriste kao podesive paralelne ploče kod kondenzatora ili varistora na radiofrekvenciji, kao pločaste elektrode kod antenskih sočiva i kao mikrotalasni fazni pomerači kod elektronskih antena za skeniranje [156-158]. Jedna od značajnijih primena elektrokeramike jeste u izradi memorija u informacionim sistemima (Dynamic Random Access Memory - DRAM), jer ona obezbeđuje uvećanje gustine memorije, niske napone i velike brzine za nepromenljive memorije [159]. Izmena geometrije kondenzatora da bi se povećao ili bar održao kapacitet je dostigao svoj maksimum, pa se javila potreba za zamenom SiO/SiN dielektrika koji poseduje manju relativnu dielektričnu permitivnost, materijalima koji poseduju veću. U tu svrhu obećavajući materijali su postali paraelektrični SrTiO₃ i (Ba,Sr)TiO₃ zbog svojih velikih vrednosti permitivnosti u gigahercnom režimu (GHz), termičke stabilnosti i dobrih izolatorskih svojstava [160, 162]. Još neke od tehnoloških primena perovskita na bazi titanata, posebno SrTiO₃, zasnivaju se na njihovoj upotrebi kao keramičkih nosača aktinida i produkata fisije. Aktinidi kao radioaktivni elementi emituju alfa čestice visokih energija, tako da oni moraju biti ugrađeni u neku pogodnu matricu [162].

2. 5. Mehanička aktivacija kao metod modifikovanja strukture materijala

2. 5. 1. Osnovni stadijumi i efekti procesa mehaničke aktivacije

Mehanička aktivacija (MA) je postupak putem kog se mogu dobiti visoko-disperzni nanostrukturni prahovi. Kao posledica delovanja mehaničkih sila dolazi do dezintegracije krupnozrnastih prahova do nanokristalnih ili amorfni. Cilj mehaničke aktivacije je da se promeni struktura i poveća reaktivnost materijala. Ova metoda se koristi u tehnologiji za dobijanje prahova, legura, nanokristalnih i amorfni materijala, intermetalnih jedinjenja. S druge strane, mehanička aktivacija podrazumeva dovođenje sistema u termodinamički i strukturno nestabilno stanje, uz prisustvo povišene vrednosti energije u odnosu na termodinamički stabilno stanje. Mehanička aktivacija se zasniva na primeni mehaničkog udara na tretiran sistem, pri čemu dolazi do niza promena u fizičkim i hemijskim svojstvima. Uočavaju se pojave kao što su: smanjenje srednje veličine čestica, morfološke modifikacije, naprezanja i niz strukturnih defekata, povećanje unutrašnje energije i specifične površine, amorfizacija, povećanje hemijske reaktivnosti sistema. Takođe, modifikacije parametara kristalne rešetke su neke od novonastalih promena. Za sprovođenje mehaničke aktivacije se najčešće koriste visoko-energetski mlinovi kao što su vibracioni, atricioni, planetarni itd. [163]. Na slici 13 su prikazani šematski tipovi mlinova.

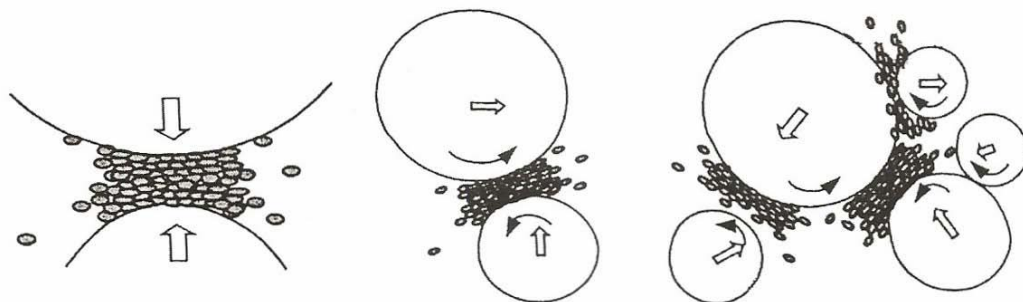


Slika 13. Šematski prikaz mlinova: a) atricioni, b) vibracioni, c) horizontalni kuglični i d) planetarni mlin [164].

Mlinovi mogu da sadrže kugle (čelične, keramičke ili od neke tvrde legure) kao radne elemente, ali i ne moraju kao što je to slučaj kod vibracionih mlinova koji mogu da imaju prstenove. Ono što treba imati u vidu jeste da mehanička aktivacija ne predstavlja samo proces mlevenja, jer se aktivacijom narušava i struktura materijala, a može doći i do generisanja novog materijala [165]. Promene u strukturi kristalne rešetke odražavaju se kroz pojavu defekata kao što su: tačkasti (vakancije, intersticijalni atomi, atomi nečistoća), linijski (dislokacije), zapreminski (pore i uključci) i elektronski (elektroni i šupljine) defekti [166, 167]. Pojava defekata je posledica nastajanja plastičnih i elastičnih deformacija usled mehaničke aktivacije. Novonastali defekti se mogu kretati i međusobno anihilirati, a kao posledica njihove anihilacije dolazi do oslobađanja energije koja se akumulira u zaostalim defektima. Pojavom defekata i njihovim umnožavanjem može doći do jonizacije defekata i pojave električnog polja, što će dovesti do promena u svojstvima materijala [168]. Imajući sve ovo u vidu može se reći da mehanička aktivacija predstavlja jedan od najznačajnijih procesa za sintezu novih materijala. Ona je uzrok pojave različitih strukturnih promena, kao i promena u reaktivnosti i hemijskom sastavu koje su direktna posledica unete veće količine energije u sistem [166, 169, 170].

Količina unete energije i promene koje se mogu javiti u materijalu kao posledica aktivacije u mlinu sa kuglama zavise od mnogo faktora kao što su: vreme mlevenja, maseni odnos kuglica i prahova, broj i veličina kugli, tvrdoća materijala kugli i posuda, brzina rotacije posuda sa kuglama oko svojih osa, itd. Energija uneta ovakvim mehaničkim procesiranjem sistema omogućava lakše kretanje atoma koji se uključuju u formiranje novih faza. Kao posledica može se javiti stimulisanje hemijskih reakcija na nižim temperaturama od uobičajenih [167]. Treba imati u vidu da je tokom mehaničke aktivacije vreme svakog pojedinačnog mehaničkog udara koje sistem trpi veoma kratko

(sl. 14). Tada se na kontaktnim delovima čestica sistema javljaju visoki pritisci i nagli skokovi temperatura reda veličine do $\sim 10^3$, u toku vremena koje je reda veličine 10^{-4} s [171, 172].



Slika 14. Šematski prikaz vrsta sudara do kojih dolazi tokom mehaničke aktivacije u planetarnim mlinovima: a) čeon, b) indirektni i c) sudar više kugli [173].

Kada tokom mehaničke aktivacije dolazi do hemijskih reakcija između komponenata posmatranog sistema, tada se govori o mehanohemijским efektima tj. o tribohemijским procesima, pri čemu su hemijski procesi generisani unetom količinom mehaničke energije [167]. S druge strane, ako mehanička aktivacija ne prouzrokuje pojavu hemijskih reakcija svodi se na tribofizičku aktivaciju [167]. Kod rezultujućeg dejstva mehaničke aktivacije treba uzeti u obzir veliki broj fizičko-hemijških procesa koji su prisutni, tako da se objašnjenje procesa aktivacije najčešće vrši aproksimacijom sa određenim skupom fizičkih procesa koji su najverovatniji, pri čemu uglavnom preovlađuje fenomenološki pristup [166, 174, 175].

Prilikom mehaničkog dejstva na čvrsto telo u toku procesa mehaničke aktivacije telu se predaje izvesna količina energije zbog koje dolazi do čitavog niza promena kao što su to [167, 171, 176-182]:

- morfološke promene (nastajanje finih disperznih čestica sa povišenom energijom, povećanje slobodne površine i površinske reaktivnosti materijala),
- plastične deformacije i narušavanje uređenosti kristalne strukture (distorzija rešetke), formiranje različitih defekata rešetke (tačkastih, linijskih, površinskih) što je praćeno povećanim naprezanjem rešetke i smanjivanjem veličine kristalita,
- fazne transformacije,
- stimulacija oscilovanja kristalne rešetke i lokalnog zagrevanja na kontaktnim mestima,
- hemijske reakcije, izmena jona, oksido-redukциони procesi, formiranje kompleksa itd.

Sekundarni efekti su takođe od značaja, a tu spada i interakcija između aktiviranog materijala i sredine u kojoj se proces odigrava.

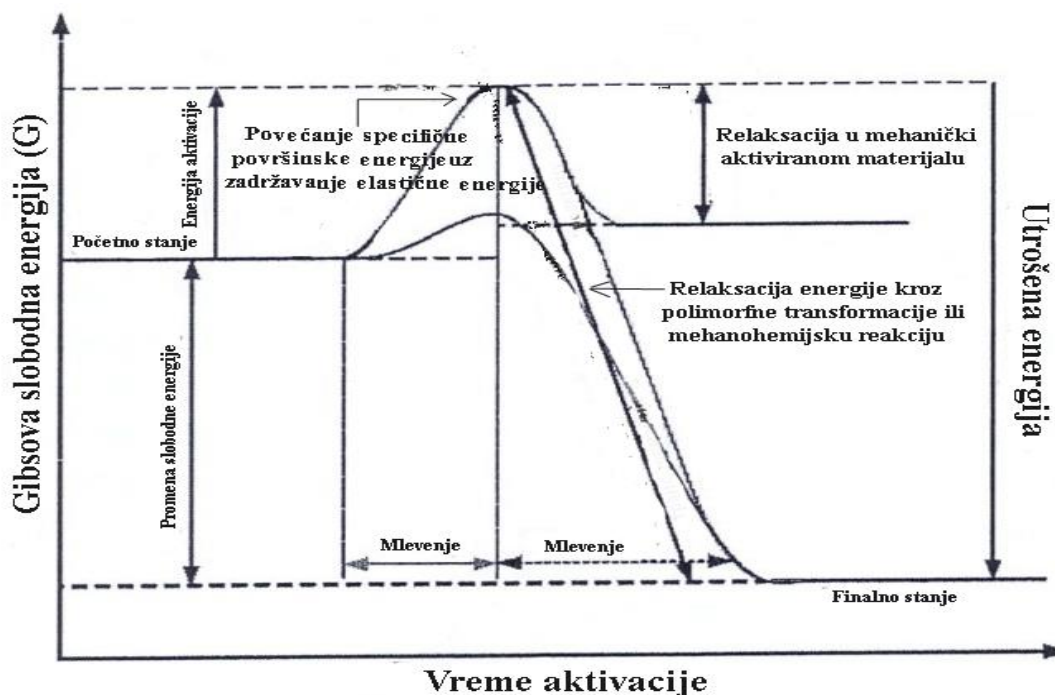
Mehanička aktivacija se može razmatrati kao proces koji se odvija u više stadijuma koji nisu međusobno oštro razdvojeni. U tim stadijuma se menja količina akumulirane energije i odgovarajući energetski parametri (slobodna energija, entalpija, entropija, itd.) [172].

Prvi stadijum mehaničke aktivacije podrazumeva narušavanje stabilne raspodele strukturnih elemenata, stvaranje, kretanje i interakciju defekata (prvenstveno tačkastih i linijskih, u površinskom sloju), formiranje zona zaostalih napona u okolini dugoživućih defekata, itd. U ovom stadijumu još uvek nema usitnjavanja čestica, pa samim tim ni promene u veličini specifične površine praha. Povećana reaktivnost sistema se javlja kao posledica njegove težnje da se vrati u stanje ravnoteže smanjujući svoju slobodnu energiju. Ovo se postiže preko smanjivanja koncentracije defekata i relaksacije polja naprezanja.

Drugi stadijum mehaničke aktivacije vodi ka promeni veličine kristalita, stvaranju pukotina i razaranju materijala, što dovodi do nastajanja nove površine, a praćeno je i transformacijom mehaničke energije u površinsku energiju materijala. Procesi stvaranja mikropukotina i fragmentacije ne dovode samo do povećanja Gibsove energije usled povećanja specifične površine celog sistema, već dovode i do stvaranja određenih elektronskih stanja na površini materijala. Usled kidanja hemijskih veza i narušavanja unutrašnje periodičnosti kristalnog uzorka dolazi do promene u površinskoj gustini naelektrisanja. Takođe dolazi i do oslobađanja prethodno akumulirane energije na površini pukotina, što stvara uslove za pojavu raznih fizičko-hemijskih procesa [163, 171, 172, 183].

Treći i četvrti stadijum mehaničke aktivacije označavaju fino i ultrafino mlevenje. U toku ovih stadijuma dolazi do značajnog povećanja novoformiranih površina, nastajanja izrazitih strukturnih promena, kao i do hemijskih promena u slučaju tribohemijske aktivacije. Novoformiran materijal se sastoji od ultradisperznih čestica, a u ekstremnim slučajevima može doći i do potpune amorfizacije materijala.

Reaktivnost materijala zavisi od strukturne relaksacije koja prati proces mehaničke aktivacije. Na slici 15 prikazana je promena Gibsove energije tokom mehaničke aktivacije. Može se reći da su za neuređenost i nestabilnost aktiviranog materijala odgovorna dva tipa defekata. Kod prvog tipa defekata uočljivo je veoma kratko vreme relaksacije (10^{-7} - 10^{-3} s), pa je i reaktivnost materijala manja, dok je kod drugog tipa defekata prisutno duže vreme života (10^{-3} - 10^6 s). Tada se misli na nestabilne defekte čija relaksacija dovodi do snižavanja slobodne energije sistema. Međutim, relaksacijom ovih defekata se ipak ne može postići početno stanje sistema (stanje pre mehaničke aktivacije) kada su defekti odsutni [184]. Primećuje se da mehanička aktivacija čvrstog tela, izvedena u visoko-energetskom mlinu, nije samo način za dobijanje disperznog materijala već predstavlja i mogućnost za generisanje strukturnih defekata različitog tipa i stvaranja novih oblika strukture [185].



Slika 15. Promena Gibsove slobodne energije tokom mehaničke aktivacije i relaksacije materijala [173].

Kristalna struktura se može ispitivati sa kristalografskog i termodinamičkog aspekta. Sa kristalografskog aspekta toplotno kretanje i prisustvo statistički raspoređenih defekata su posledica narušavanja periodičnog rasporeda atoma, dok sa termodinamičkog aspekta mehanička aktivacija narušava termodinamičku stabilnost sistema uz prisutan višak energije. Odstupanja atoma od svojih ravnotežnih položaja u kristalnoj strukturi dovodi do narušavanja međuatomskih rastojanja, što dalje stvara uslove za nastanak naprezanja i defekata unutar strukture kristala. Naprezanja i narušavanje unutrašnje strukture čvrstog tela zavisi od broja, vrste i rasporeda defekata. Treba imati u vidu da realne kristale čini veliki broj međusobno povezanih graničnih oblasti kristalita, tj. mozaičnih blokova i subzrna [186]. S druge strane, elektronski defekti narušavaju strukturu, ali ne dovode do promene u rasporedu atoma.

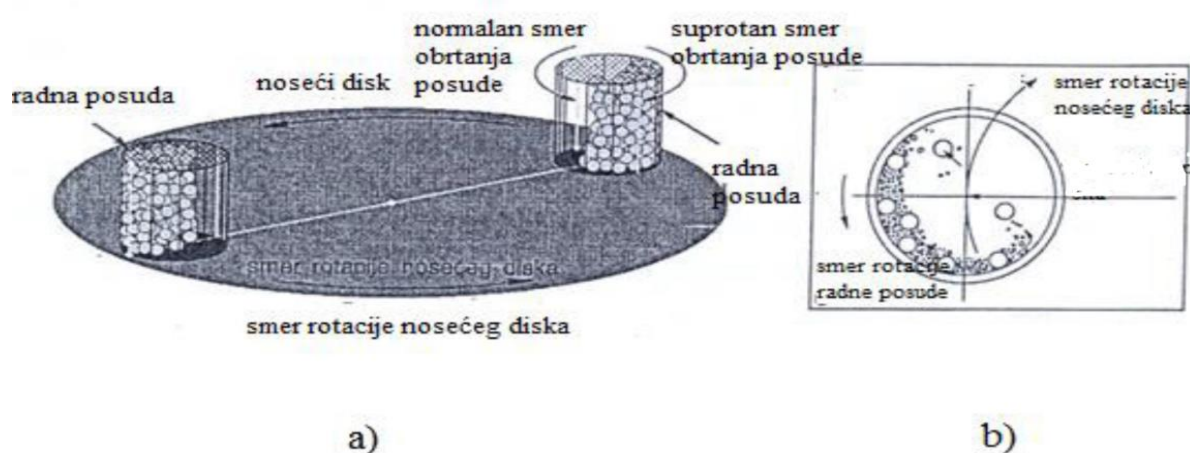
2. 5. 2. Aktivacija SrTiO₃ prahova u visoko-energetskim mlinovima

Najčešće korišćena metoda za dobijanje SrTiO₃ prahova je metoda reakcije u čvrstom stanju, kada se kao početni materijali najčešće koriste stroncijum-karbonat (SrCO₃) i titan-dioksid (TiO₂) [187]. Kod prahova dobijenih ovom metodom se uočava pojava aglomerisanih čestica praha što vodi prema široj raspodeli veličina čestica, hemijskoj nehomogenosti i pojavi sekundarnih faza koje ograničavaju upotrebu ovih prahova kod savremenih elektronskih materijala [188]. S tim u vezi, jedan od predmeta istraživanja se odnosi na pronalaženje novih vidova optimizacije sinteze kako bi se dobili prahovi sa česticama manjih dimenzija (nanometarskih veličina) i sa što homogenijom raspodelom po veličini. Čestice nanometarskih veličina su jako interesantne sa aspekta postizanja specifičnih svojstava, što je posledica mogućih promena nastalih na relaciji struktura-svojstva usled prisutnih kvantnih efekata. U ranijem periodu su razvijene mnoge metode za dobijanje nanokristalnih materijala, kao što su metoda: brzog očvršćivanja [189], depozicije iz parne faze [190], sprej pirolize [191] i reakcije u čvrstom stanju [192]. Među svim spomenutim metodama najčešće korišćena metoda je metoda reakcije u čvrstom stanju, ali uz primenu mehaničke aktivacije kako bi se dobili nanokristalni materijali. Mehanička aktivacija spada u jeftinije i brže metode, a može se izvoditi i na sobnoj temperaturi. Ova metoda omogućava izostavljanje procesa kalcinacije, što može znatno uprostiti proces sinteze.

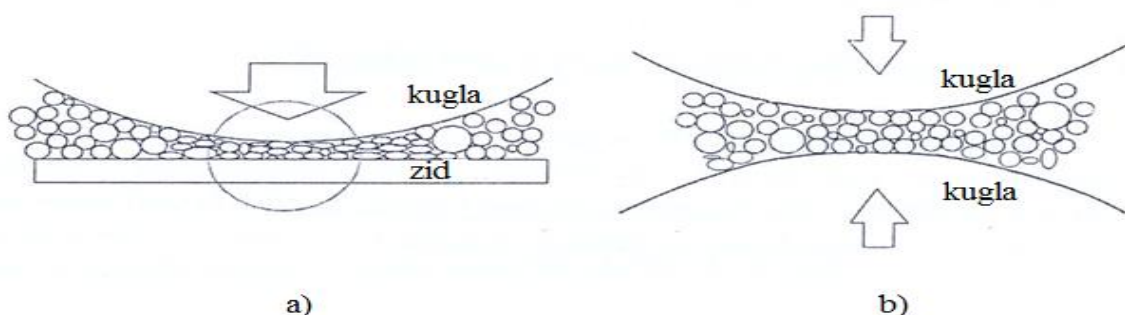
U radu Jenga (W.Y. Jeng) i koautora ispitivan je mehanički aktiviran SrTiO₃ sistem, pri čemu je uočeno da sa porastom vremena mehaničke aktivacije dolazi do smanjenja veličine čestica koje postižu nanometarske veličine [187]. Istovremeno, sa porastom vremena mehaničke aktivacije veličina kristalita opada sa 85 nm na 13 nm [187]. U slučaju mehaničke aktivacije smeše SrCO₃ i TiO₂ tokom 60 h primećeno je da veličina čestice opada na ~2 μm (veličina kristalita opada na ~17 i ~19 nm), dok aktivacija od 120 h smanjuje veličinu čestica na ~27 nm [193, 194]. S druge strane, smanjenje veličine čestica omogućava njihovo bolje pakovanje u SrTiO₃ ispresecima, čime se dobija manje porozan uzorak sa većom gustinom, a primećeno je da dolazi i do povećanja specifične površine čestica [195, 196]. Povećanje specifične površine može biti dodatno povezan sa uvećanjem odnosa Sr/Ti, do kojeg dolazi usled uticaja mehaničke aktivacije [196-198]. U ranijim istraživanjima je utvrđeno da se dobijanje stroncijum-titanata iz smeše SrCO₃ i TiO₂ ne može postići na temperaturama koje su niže od 1300 °C [199]. Međutim, u slučaju mehanički aktivirane smeše SrCO₃ i TiO₂ do formiranja SrTiO₃ dolazi već na temperaturama ~800-900 °C, u zavisnosti od vremena aktivacije [193, 199, 200]. Sa uvećanjem vremena aktivacije u SrTiO₃ sistemu primećeno je da porast koncentracije formiranih defekata (kiseonikove vakancije) vodi ka smanjenju širine zabranjene zone, što utiče na optička svojstva ispitivanog materijala [196, 201]. Takođe, eventualno prisutan višak TiO₂ faze može da dovede do snižavanja vrednosti zabranjene zone, jer titan-dioksidna faza ima nižu vrednost E_g u odnosu na SrTiO₃ fazu [202]. Pored uvećanja

koncentracije kiseonikovih vakancija mehanička aktivacija u slučaju dopiranih SrTiO₃ sistema sa 0 do 18 mas.% gvožđa (Fe) (STFO) vodi ka boljim karakteristikama u pogledu temperaturske stabilnosti otpora i odziva senzora kiseonika [203, 204]. U odnosu na neaktiviran STFO uzorak, najbolji senzorski odziv za detekciju kiseonika su pokazali uzorci koji su aktivirani tokom 60 min (STFO60) [204].

U visoko-energetskim mlinovima, kao što su kuglični planetarni mlinovi, proces dispergovanja vodi ka nastajanju finih ultradisperznih prahova. Može se reći da proces mlevenja vodi prema postepenom drobljenju čestica u mehaničkim reaktorima, pa se na osnovu dobijenih veličina čestica one mogu podeliti na: grube (0,1-1,0 mm), srednje (0,01-0,1 mm) i fine (<0,01 mm) čestice [205]. Tokom rada planetarnog mlina posude se okreću istovremeno određenom brzinom oko ose nosećeg diska, ali i oko sopstvene ose (sl. 16 a). Na kugle i prah koji se melje deluje centrifugalna sila koja nastaje usled rotacije posuda oko svoje sopstvene ose i ose nosećeg diska. Međutim, centrifugalna sila deluje tako da kuglice mlina padaju na unutrašnji zid posude i nastavljaju da se kreću preko njega, pri čemu se ispoljava efekat trenja. Ovo je posledica pojave rotacije u suprotnim smerovima radne posude i nosećeg diska. Nakon toga kuglice se odvajaju od zida i zajedno sa uzorkom se usmeravaju ka unutrašnjosti posude. Na kraju zajedno udaraju u suprotnu stranu zida posude, tako da materijal koji se melje trpi efekat udara (sl. 16 b).



Slika 16. Šematski prikaz rada planetarnog mlina: a) u prostoru i b) poprečni presek posude [206].



Slika 17. Efekat udara kugle o zid (a) i kugle o kuglu (b), koji vodi ka usitnjavanju materijala zarobljenog između kugle i zida, kao i između kugle i kugle [175].

Ako se posmatra aktivacija na mikro nivou, može se reći da u trenutku udara kuglica u mlinu, gde su površine materijala pozicionirane između kugle i zida ili između dve kugle (sl. 17), dolazi do kvaziadijabatske akumulacije energije u submikronskoj zoni deformacije kontakta. Za veoma kratko vreme nastaje triboplazma (visokopobuđeno stanje) koja razara rešetku. Dolazi do pobuđivanja fotona i formiranja lokalnih nivoa u zabranjenoj zoni materijala [163, 165, 172]. Na osnovu morfoloških ispitivanja o oblasti udara čestice utvrđeno je da usled elastične deformacije nastaje neuređena struktura, a nju karakteriše prisustvo dislokacija koje migriraju iz unutrašnjost čestice [168]. Nakon uvećanja inteziteta mehaničke aktivacije dalje razaranje materijala izaziva pojavu pukotina (jedan od osnovnih procesa u toku mehaničke aktivacije).

Konverzija mehaničke energije odvija se po stadijumima definisanim energetske stanjem sistema i dužinom trajanja procesa relaksacije po Tizenovoj (Thiessen) teoriji. Nastanak oblasti naprezanja i relaksacije se ne odvija stalno tokom aktivacije nego samo u momentu sudara i jedan kratak vremenski period nakon toga [207]. Podela po pomenutim stadijumima se može predstaviti na sledeći način:

- Prvi nivo ili triboplazma, koju karakteriše narušena struktura čvrstog tela usled prisustva visokopobuđenih jona i atoma, kao i pojava kratkog vremena relaksacije (10^{-11} - 10^{-7} s),
- Drugi nivo (post plazma ili granična plazma) nastaje kao posledica hlađenja sistema i generisanja dislokacija, pri čemu se odvijaju procesi rekombinacije produkata plazme, kao i relaksacija pobuđenih oscilacija kristalne rešetke,
- Treći nivo je energetski najniži, ali vremenski najduži. Prisutni su procesi koji se približavaju termodinamičkoj ravnoteži. Deo energije se zadržava u materijalu i koristi se za formiranje strukturnih defekata i pojavu pobuđenih elektronskih stanja (stabilnih na nižim temperaturama).

2. 6. Sinterovanje elektrokermike

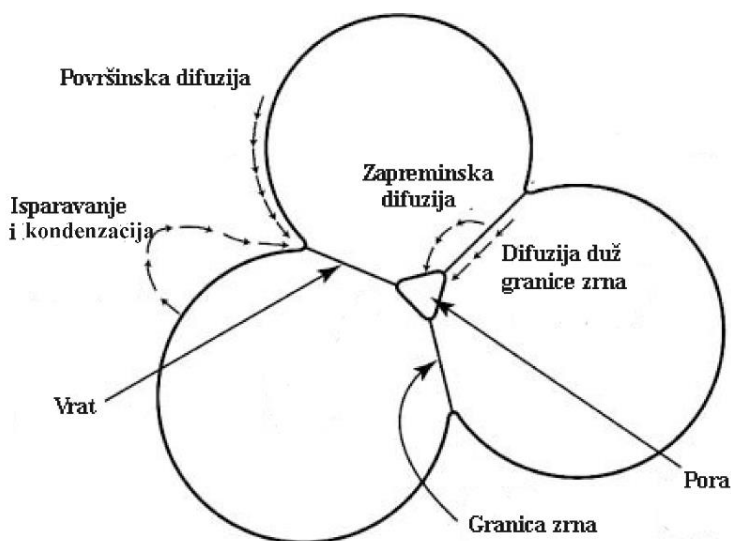
2. 6. 1. Osnovni principi i stadijumi procesa sinterovanja

U najopštijem smislu, može se reći da sinterovanje predstavlja vid termičkog tretiranja disperznih materijala, ili ispresaka dobijenih njihovim hladnim oblikovanjem, koji se odvija na temperaturama nižim od temperature topljenja jedne od bazičnih komponenti, a sprovodi se u cilju konsolidacije disperznog sistema i obezbeđivanja određenog skupa fizičko-hemijskih svojstava [208]. Tokom sinterovanja treba obratiti pažnju na tehnološke faktore koji značajno mogu uticati na: veličinu i oblik čestica prahova, čistoću polaznih prahova, gustinu ispresaka, pritisak presovanja, temperaturu sinterovanja, toplotni režim sinterovanja, hemijsku prirodu gasne sredine u kojoj se izvodi sinterovanje i dr. [209]. Pokretačku silu tokom sinterovanja čini višak slobodne energije tj. težnja sistema da smanji svoju slobodnu energiju. Smanjivanje slobodne energije sistema se može postići na više načina od kojih su najprisutniji:

- smanjenje ukupne slobodne površine, koje je praćeno smanjenjem površinske energije. Tada dolazi do "sferoidizacije" početnih čestica i njihovog međusobnog sraščivanja putem transporta materijala,
- proces "oporavljanja" kristalne rešetke, kada dolazi do preraspodele i anihilacije jednog broja defekata. Takođe, dolazi i do delimične relaksacije polja naprezanja u okolini dugoživećih defekata usled njihove veće pokretljivosti,
- pojava rekristalizacije,

- promena u blok-mozaičnoj strukturi (struktura subzrna), domenskoj i elektronskoj strukturi, itd.

Transport materijala u toku sinterovanja može se odvijati nekim od difuzionih mehanizama i viskoznom tokom, što podrazumeva kretanje dislokacija i difuziono-viskoznu transformaciju oblika mozaičnih blokova unutar zrna (pod uticajem termičke aktivacije i/ili naprežanja) [210-221]. Različite vrste difuzija u čvrstom stanju omogućavaju transport materije zahvaljujući razlici u koncentracijama na konveksnoj i konkavnoj površini. Čestice koje se sinteruju obrazuju vrat koji ima konkavnu površinu, dok same čestice koje se sinteruju imaju konveksnu površinu. Ilustracija elementarnih atomskih mehanizama transporta mase između susednih zrna u polikristalnom sistemu može se šematski prikazati na primeru modela dve sfere istih poluprečnika (sl. 18):



Slika 18. Šematski prikaz atomskih mehanizama transporta mase koji doprinose procesu sinterovanja [215].

Vrste transporta mase tokom sinterovanja [209-215]:

- **Površinska difuzija** - transport mase se vrši kao posledica difuzije atoma po površini, od konveksnih do konkavnih delova površine. Kod ovog mehanizma ne dolazi do povećanja gustine ispreska, već samo do povećanja stepena ostvarenog kontakta među česticama. Površinska difuzija se javlja na nižim temperaturama i kod čestica koje su manjih veličina, a karakteristična je za početni stadijum sinterovanja.
- **Zapreminska difuzija** - u zavisnosti od strukture materijala, u oblasti kontakta čestica zapreminska difuzija se može odvijati tokom kretanja atoma sa granice zrna ili sa konveksne površine sfera ka konkavnom delu površine. Na brzinu difuzije utiče koncentracija prisutnih vakancija, tako da će u slučaju dopiranih materijala količina vakancija biti zavisna od koncentracije dopanta. Samim tim dopant će uticati na koeficijent difuzije, kao i na transport mase.
- **Isparavanje i kondenzacija** - ovaj mehanizam se javlja kao posledica većeg napona pare čvrste faze na konveksnoj površini i manjeg napona pare na konkavnoj površini. Materija isparava sa konveksne površine i kreće se kroz gasnu fazu da bi se na kraju kondenzovala na konkavnoj površini vrata. Kao posledica toga dolazi do povećanja

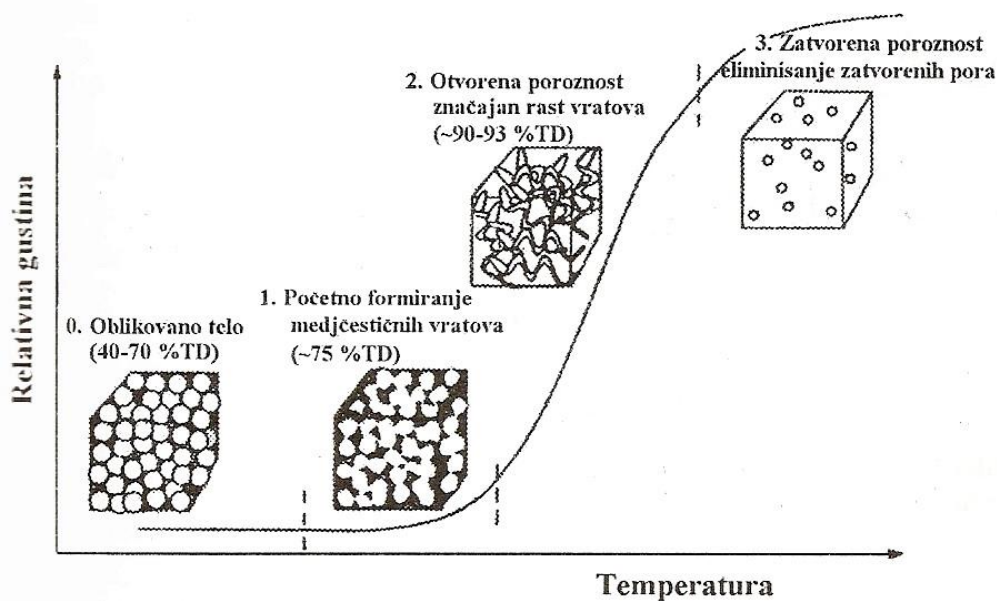
kontakata među česticama, ali se rastojanje među njihovim centrima ne menja, tako da ovaj proces difuzije ne doprinosi skupljanju sistema (menja se oblik ali ne i zapremina pora).

- **Difuzija po granici zrna** - transport mase se vrši sa graničnih oblasti između čestica ka površini vrata (difuzija duž same granice zrna), a kao posledica se javlja približavanje centara sfera. Treba spomenuti da u nanomaterijalima oblast granice zrna ima veliki značaj zbog malih dimenzija samog zrna (red veličine nekoliko nanometara). Granica zrna ima veliki zapreminski udeo, pa su svojstva nanomaterijala određena prirodom granice zrna i prirodom kristalne faze. Difuzija po granici zrna dovodi do promene oblika i veličine pora tj. do smanjenja poroznosti.
- **Difuzija iz dislokacije u površinu vrata** - javlja se kao posledica postojanja dislokacija u materijalu. Tada dolazi do transporta mase iz zapremine čestica u vrat. Ovaj mehanizam ne doprinosi značajno skupljanju proizvoda, zbog toga što u keramičkim materijalima nema dislokacija u značajnoj meri.

Proces sinterovanja se na osnovu promene geometrije i mikrostrukturnih parametara uslovno može podeliti na tri stadijuma [209-211, 215, 222]:

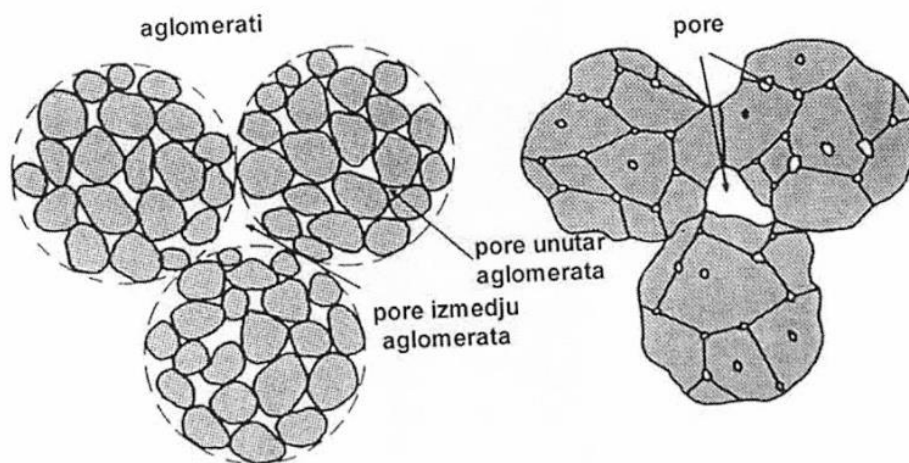
- I. Početni stadijum sinterovanja** - dolazi do preuređivanja čestica koje podrazumeva njihovo međusobno rearanžiranje u sistemu, a javlja se i početak rasta međučestičnog kontaktnog "vrata". U ovom stadijumu čestice zadržavaju svoju strukturnu individualnost i pore uglavnom imaju oblik kanala. Ova faza sinterovanja se završava po dostizanju oko 60-70 % teorijske gustine.
- II. Intermedijarni stadijum sinterovanja** - prisutan je rast zrna i tad dolazi do rasta kontaktnog vrata između dve čestice. Međučestični prostor se deformiše, usled čega nastaju međusobno povezani kanali pora otvorenih prema spoljašnjoj površini. Skupljanje ovih pora je intenzivno, a usled toga je za ovu fazu sinterovanja karakterističan najveći (najbrži) porast gustine.
- III. Završni stadijum sinterovanja** - prisutan je rast zrna. Otvorene pore usled skupljanja postaju suviše uske da bi bile stabilne, pa se transformišu u zatvorene pore. Prelaz iz otvorene u zatvorenu poroznost se dešava pri gustinama od oko 90-93 % od teorijske gustine. Sinterovanje ulazi u završnu fazu (sl. 19).

Kod industrijskog procesiranja keramičkih materijala bitna faza procesiranja se odnosi na proces sinterovanja, koji treba da je ekonomičan i da omogući dobijanje materijala sa unapred zadatim svojstvima [223, 224]. Kao što je već spomenuto, proces sinterovanja je uslovljen faktorima kao što su veličina i oblik čestica polaznih prahova, čistoća polaznih prahova, gustina ispreska, pritisak presovanja, temperatura sinterovanja, dužina sinterovanja, itd. Empirijski je utvrđeno da u opštem slučaju smanjenje veličine čestica utiče na uvećanje konstante brzine izotermnog sinterovanja uz nepromenenu energiju aktivacije [225, 226]. Čestice manjih dimenzija dovode do veće specifične površine disperznog sistema, tako da je prilikom kompaktiranja prahova potreban veći pritisak presovanja. U slučaju nehomogenih uzoraka sa prisustvom vrlo sitnih čestica, može se javiti problem raslojavanja ispreska. Ovo je direktna posledica nehomogenog pakovanja i zadržavanja gasa unutar ispreska, tako da se tokom sinterovanja mogu javiti pukotine. S druge strane, suviše krupne čestice mogu dovesti do prekomernog rasta zrna prilikom sinterovanja, što takođe nije poželjno.



Slika 19. Šematski prikaz promene relativne gustine i strukture keramičkog tela sa temperaturom sinterovanja [227].

Keramička tela koja sadrže velike pore se sporije densifikuju tokom sinterovanja, dok se manje pore mogu eliminisati već na nižim temperaturama. Drugim rečima, kada se obezbede uslovi pri kojima su veličine svih pora u materijalu manje od kritične veličine tek onda može doći do potpunog zgušnjavanja keramičkog tela. Aglomeracija je uzrok stvaranja pora različitih veličina u uzorku a njihovo prisustvo otežava proces sinterovanja. Veće pore se stvaraju između aglomerata, a manje unutar njih, tako da se prilikom sinterovanja manje pore skupljaju a veće rastu (sl. 20). Krajnji rezultat sinterovanja poroznog uzorka je dobijanje keramičkog materijala sa manjom gustinom. Dolazi se do zaključka da je u cilju dobijanja što kompaktnijeg keramičkog materijala veoma bitan izbor metode za njihovo dobijanje.



Slika 20. Uticaj aglomerata na proces sinterovanja [209].

2. 6. 2. Sinterovanje sistema na bazi SrTiO₃

Sinterovanje predstavlja važan deo u postupku dobijanja keramike, jer bitno utiče na evoluciju mikrostrukture, rast zrna i densifikaciju, koji dalje utiču na krajnja svojstva materijala [228, 229]. U cilju dobijanja što boljih fizičko-hemijskih svojstava keramičkih materijala jako je važno odabrati odgovarajuću metodu sinteze. Poslednja tehnološka dostignuća zahtevaju dobijanje homogenih sitno-zrnastih keramičkih materijala sa niskim stepenom prisutnih nečistoća, česticama manjih veličina i uže raspodele po veličini, pri tom otvarajući pitanje koja bi metoda bila najbolja za dobijanje SrTiO₃ keramike. Iako su razvijeni mnogi postupci za dobijanje SrTiO₃ keramike kao što je to sol-gel, hidrotermalna, polimer-prekusorska metoda i dobijanje iz rastopa soli, ipak se za dobijanje SrTiO₃ keramika dominantno koristi metoda reakcije u čvrstom stanju [230-233]. Najčešće korišćene početne komponente u ovoj metodi su čisti prahovi stroncijum-karbonata (SrCO₃) i titan-dioksida (TiO₂) koji se mešaju u stehiometrijskom odnosu. Dobijena smeša karbonata i oksida se zatim mehanički aktivira nakon čega se prah presuje u tablete koje se sinteruju na odgovarajućim temperaturama. U radu Kaoa i Janga (C.F. Kao, W.D. Yang) za sintezu SrTiO₃ je primenjena prekusorska metoda sa titanil-acilatom koji je reagovao sa stroncijumovim jonom u izrazito baznoj sredini (pH>13) na sobnoj temperaturi [234]. Kod ove metode vršena je prvo kalcinacija na 1000 °C, a zatim sinterovanje na 1400 °C u trajanju od 4 h. Postignute vrednosti veličina zrna su bile između 1-3 μm, dok je vrednost ϵ'_r iznosila 410 (1 kHz). Metoda reakcionog sinterovanja se takođe koristila u cilju dobijanja SrTiO₃ keramičkog materijala, s tim što se u ovom slučaju proces kalcinacije nije upotrebljavao [235]. Sinterovanje je vršeno na 1370 °C u trajanju od 2-6 h i tada su dobijene veličine zrna u intervalu od 2,5 do 3,3 μm, a vrednost ϵ'_r je iznosila od 290 do 310 (1kHz) [235]. Razlog dominantne upotrebe metode reakcije u čvrstom stanju leži u tome što se gore spomenute metode zasnivaju na složenijoj eksperimentalnoj proceduri i dosta su skuplje pošto zahtevaju hemikalije visokih čistoća, pa bi na nivou industrijske proizvodnje to bilo neisplativo. S druge strane, metoda reakcije u čvrstom stanju je dosta jednostavnija i isplativija.

Kako je već ranije spomenuto, sa porastom vremena mehaničke aktivacije kod SrTiO₃ materijala dolazi do smanjenja veličine zrna, pri čemu su za vremena aktivacije u trajanju od 8, 12 i 16 h, i nakon sinterivanja, dobijena zrna veličine 663, 527 i 453 nm, redom [187]. Istovremeno, sa smanjenjem veličine zrna uočeno je da dolazi i do opadanja vrednosti dielektrične permitivnosti sa 78,8 na 63 (1 MHz) [187]. Slično, kod dopirane SrTiO₃ keramike sa 0,5 mol % niobijuma (Nb) primećeno je da sa porastom vremena aktivacije od 0 do 96 h dolazi do opadanja veličine zrna i dielektrične permitivnosti sa ~6,2 na ~0,5 · 10⁴ [236]. U radu Jana (L.C. Yan) i koautora, u cilju dobijanja SrTiO₃ keramike sa što boljim dielektričnim svojstvima, korišćena je metoda reakcije u čvrstom stanju uz mehaničku aktivaciju praha, pri čemu je sinterovanje vršeno na pet različitih temperatura (1000-1400 °C) u trajanju od 10 h, u atmosferi vazduha [237]. Utvrđeno je da se sinterovanjem na 1000 °C dobija krupno-zrnasta keramika sa minimalnim procentom zgušnjavanja (~1 %) i prisutnim zaostatom SrCO₃. Daljim sinterovanjem na 1400 °C postiže se najveći procenat zgušnjavanja (10,4 %) i potpuno formiranje faze SrTiO₃. Takođe, primećeno je da sa porastom T sinterovanja dolazi do rasta zrna (veličine su manje od 1 μm), kao posledica intezivnijeg formiranja vratova među česticama. Uzorak sinterovan na 1200 °C ima najvišu vrednost ϵ'_r (50) pri čemu je veličina zrna 252 nm [237]. Istu metodologiju koriste Rangel (E. R. Rangel) i koautori s tim što je nakon mehaničke aktivacije (3 h) sinterovanje vršeno u intervalu temperatura od 1000-1300 °C, u trajanju od 2 h, u atmosferi vazduha [238]. Veličine zrna su i u ovom slučaju manje od 1 μm, ali je ovde najviša vrednost ϵ'_r postignuta kod uzorka sinterovanog na 1000 °C i iznosila je 686. Ovo je objašnjeno prisustvom zaostalih faza početnih komponenata SrCO₃ i TiO₂ u uzorku, jer njihovo prisutvo otežava prolaz naelektrisanja kroz njih. S druge strane, kod uzorka sinterovanog na 1300 °C uočena je najniža vrednost ϵ'_r (23), jer se u ovom slučaju u potpunosti formira faza SrTiO₃ koja ima karakteristike poluprovodnika, pa se vrednost permitivnosti snižava [238].

U zavisnosti od izbora metode sinteze uočeno je da u procesu dobijanja keramičkih materijala može doći do formiranja strukture jezgro-ljuska ("*core-shell*", CS) koja utiče na dielektrična svojstva materijala [239]. U osnovi ove strukture čestica je predstavljena kao dvofazni sistem koji se sastoji od jezgra, kao centralnog dela čestice, i ljuske koja ga okružuje. Faza koju predstavlja ljuska se jasno razlikuje od jezra po morfologiji i hemijskom sastavu. Utvrđeno je da je sa formiranjem ove strukture dielektrično ponašanje materijala u funkciji temperature poboljšano u smislu ostvarenja dovoljno visoke vrednosti dielektrične permitivnosti uz njenu dobru temperaturnu stabilnost (ostvarenje zaravnjene krive zavisnosti $\epsilon_r(T)$ u širem temperaturnom intervalu, kao što se to zahteva kod određenih industrijskih standarda tipa X7R dielektričnih materijala i sl.) [240-242]. Jedan od zadataka, u proučavanju strukture jezgro-ljuska, je optimizacija sistema i mikrostrukture kako bi se dobile željene dielektrično-temperaturne karakteristike materijala. U radu Kiata (J.M. Kiat) i koautora nastajanje CS strukture kod SrTiO₃ sistema je objašnjeno kao posledica unošenja defekata [243]. U ovom slučaju jezgro predstavlja ispitivani SrTiO₃ materijal u čvrstom stanju, dok ljusku oko jezgra čini povećana koncentracija defekata. Procenjeno je da je debljina ljuske reda veličine nekoliko nm i da je karakteriše niža vrednost dielektrične permitivnosti (reda veličine ~100) [243]. U Pezeltovom (J. Petzelt) radu je predložen model u kojem se CS struktura kod SrTiO₃ sastoji od jezgra i dve ljuske tj. dva sloja [244]. Prvi, spoljašnji sloj oko jezgra ima debljinu oko 1 nm i karakteriše ga narušena struktura na granici zrna i vrlo niska dielektrična permitivnost, dok se drugi sloj nalazi između jezgra i pomenutog površinskog sloja. Drugi sloj ima višu vrednost dielektrične permitivnosti (~500 za T<100K), deblji je i temperaturno je zavisno, pri čemu njegova debljina i polarizovanost rastu sa opadanjem temperature. Prisustvo tog drugog (srednjeg) polarnog sloja je, u slučaju veličine zrna ~80 nm, potvrđeno za širi opseg nižih frekvencija i temperatura, na osnovu razmatranja promena u vrednosti relativne dielektrične permitivnosti sa smanjenjem veličine zrna, kao i na osnovu promena u položaju tzv. meke mode na IC i Raman spektrima [245, 246]. Niska vrednost dielektrične permitivnosti unutar pomenutog dvosloja se uglavnom tumači izraženim deficitom kiseonikovih jona u toj oblasti [244, 247, 248]. Na osnovu ranijih istraživanja je uočeno da koncentracija kiseonikovih vakancija raste sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije, pa se može očekivati da će i CS struktura u SrTiO₃ jačati [249]. U slučaju dopiranih materijala količina naelektrisanja na granici zrna može da se menja i kao posledica formiranja segregacija dopanta [250].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna istraživanja su obuhvatila ispitivanje uticaja vremena mehaničke aktivacije SrTiO₃ praha na njegovu mikro- i kristalnu strukturu, kao i na strukturu i dielektrična svojstva stroncijum-titanatne keramike dobijene sinterovanjem ispresaka mehanički aktiviranih prahova. Takođe, praćen je i uticaj vremena mehaničke aktivacije na različite nivoe strukture dopiranog SrTiO₃ praha, kao i na strukturu, dielektrična i magnetna svojstva dopirane stroncijum-titanatne keramike, u zavisnosti od vrste i koncentracije dopanta. Eksperimentalnim radom su bile obuhvaćene sledeće faze:

- 1) Mehanička aktivacija SrTiO₃ praha;
- 2) Strukturna ispitivanja neaktiviranog i aktiviranih SrTiO₃ prahova;
- 3) Presovanje neaktiviranog i aktiviranih SrTiO₃ prahova i sinterovanje;
- 4) Ispitivanja strukture sinterovanih uzoraka i njihovih dielektričnih svojstava;
- 5) Mehanička aktivacija dopiranog SrTiO₃ praha, pri čemu je dopiranje izvršeno sa tri različite koncentracije mangan(IV)-oksida (MnO₂);
- 6) Strukturna ispitivanja neaktiviranog i aktiviranih dopiranih SrTiO₃ prahova;
- 7) Presovanje neaktiviranog i aktiviranih dopiranih SrTiO₃ prahova i sinterovanje;
- 8) Ispitivanja strukture dopiranih sinterovanih uzoraka, njihovih dielektričnih i magnetnih svojstava.

3. 1. Mehanička aktivacija nedopiranog i dopiranog SrTiO₃ praha

Prah SrTiO₃ čistoće 99,9% (Sigma-Aldrich), sa srednjom veličinom čestica $d < 5 \mu\text{m}$, je podvrgnut mehaničkoj aktivaciji u visoko-energetskom planetarnom mlinu (Planetary Ball Mill PM100, Retsch). Mehanička aktivacija je izvršena pri maksimalnoj brzini rotacije nosećeg diska od 400 rpm, u kontinualnom režimu, u trajanju od 5, 10, 30, 60, 90 i 120 minuta. Korišćene su volfram-karbidne (WC) posude zapremine 250 ml dok su kao radni elementi korišćene WC kugle prečnika 5 mm, a odnos mase kugli i mase uzorka u posudama je bio 20:1.

U cilju dobijanja stroncijum-titanatnih prahova dopiranih manganom, tipa Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ (SMnT) ili SrTi_{1-x}Mn_xO₃ (STMn), u polazni prah stroncijum-titanata je dodat mangan(IV)-oksid (Sigma-Aldrich, čistoće $\geq 99\%$), pri čemu su izabrane vrednosti za x bile: 0,03, 0,06 i 0,12. Nakon toga su prahovi mehanički aktivirani tokom 10, 30 i 120 minuta, a aktivacija je vršena u istim uslovima kao i za čist SrTiO₃, s tom razlikom što je kod dopiranih prahova dodat etanol. Količina etanola koja je korišćena tokom procesa aktivacije je bila 35 ml, a ona je određena iz odnosa mase praha i etanola koji je bio 30:40. Nakon aktivacije uzorci su sušeni u sušnici na 100 °C u trajanju od 3.5 h, kako bi sav etanol ispario. Oznake nedopiranih i dopiranih SrTiO₃ prahova date su u tabeli 2 i 4.

3. 1. 1. Presovanje SrTiO₃ praha i sinterovanje u komornoj peći

Jedna od nezaobilaznih i vrlo bitnih tehnoloških operacija prilikom dobijanja različitih komponenti sinterovanjem jeste presovanje prahova [251, 252]. Presovanje utiče na proces formiranja međučestičnih kontakata, koji dalje uslovljavaju vrednosti gustine uzorka. Početna gustina uzorka je jedan od osnovnih parametara u karakterizaciji prilikom procesa sinterovanja koji utiče na evoluciju i na finalnu mikrostrukturu sinterovanog uzorka. Presovanje praha je izvršeno dvostranim presovanjem u metalnom cilindričnom kalupu (Hydraulic press RING 14, VEB THURINGER) prečnika osnove 8/6 mm pri pritisku od $p=78,45$ MPa ($0,8$ t/cm²). Dvostrano presovanje je izvršeno zbog toga što je stepen sabijanja maksimalan na onoj strani sa koje se primenjuje početni pritisak. Vrednost pritiska, koja je korišćena za presovanje, je odabrana na osnovu potrebe za dobijanjem što kompaktnijih sinterovanih uzoraka sa boljim dielektričnim svojstvima, kao i sa ciljem da se izbegnu: velika nehomogenost u raspodeli gustine unutar uzorka, raslojavanje tableta i drugi neželjeni efekti uzrokovani većim pritiskom presovanja.

Sinterovanje je izvedeno u atmosferi vazduha, u komornoj peći "Electron", pri čemu je zagrevanje vršeno od sobne temperature do 1300 °C, uz zadržavanje od $t_{IZS}=2$ h na maksimalnoj postignutoj temperaturi. Brzina zagrevanja u neizotermnom režimu je bila $q_I=10$ °C/min. Oznake nedopiranih i dopiranih SrTiO₃ uzoraka dobijenih sinterovanjem u komornoj peći date su u tabelama 2, 4 i 5.

Promene relativnog skupljanja neaktiviranog i aktiviranih uzoraka u funkciji vremena aktivacije tokom neizoternskog i izoternskog dela sinterovanja su praćene na osnovu dilatometrijskih merenja (metoda je detaljnije opisana u odeljku 3. 2. 6.). Oznake nedopiranih SrTiO₃ uzoraka, dobijenih sinterovanjem u dilatometru date su u tabeli 3.

Gustine uzoraka su izračunate na osnovu merenja njihovih masa i dimenzija, korišćenjem relacije:

$$\rho = \frac{4m}{d^2 h \pi}, \quad (26)$$

gde je m -masa uzorka, d -srednji prečnik i h -visina uzorka. Vrednosti prečnika, visine i mase uzorka dobijene su korišćenjem mikrometarskog zavrtnja i analitičke vage. Teorijska vrednost gustine stroncijum-titanata je $\rho=5,12$ g/cm³. U tabeli 1 su date konačne gustine nedopirane SrTiO₃ keramike, izoternski sinterovane u komornoj peći i dilatometru na 1300 °C (2h) izračunate na osnovu jednačine 26.

Tabela 1. Konačne gustine nedopirane SrTiO₃ keramike, izoternski sinterovane u komornoj peći i dilatometru na 1300 °C (2h) izračunate na osnovu krajnjih dimenzija tableta.

	ρ (g/cm ³)			
Vreme aktivacije (min)	0	10	30	120
Nedopirana SrTiO ₃ keramika (peć)	3,96	4,34	4,28	4,04
Nedopirana SrTiO ₃ keramika (dilatometar)	3,59	4,08	4,04	3,96

Tabela 2. Oznake nedopiranih SrTiO₃ prahova i uzoraka dobijenih sinterovanjem u komornoj peći.

Vreme aktivacije (min)	0	5	10	30	60	90	120
Oznake nedopiranih uzoraka praha	STO0	STO5	STO10	STO30	STO60	STO90	STO120
Oznake nedopiranih sinterovanih uzoraka	STOS0	STOS5	STOS10	STOS30	STOS60	STOS90	STOS120

Tabela 3. Oznake nedopiranih SrTiO₃ uzoraka, dobijenih sinterovanjem u dilatometru.

Vreme mehaničke aktivacije (min)	q _I =10 °C/min.	q _{II} =20 °C/min.
0	STODI0	STODII0
5	STODI5	STODII5
10	STODI10	STODII10
30	STODI30	STODII30
60	STODI60	STODII60
90	STODI90	STODII90
120	STODI120	STODII120

Tabela 4. Oznake dopiranih SrTiO₃ prahova i uzoraka dobijenih sinterovanjem u komornoj peći.

Vreme aktivacije (min)	0	10	30	120	Vrednost x
Oznake dopiranih uzoraka praha	STOMI0	STOMI10	STOMI30	STOMI120	0,03
	STOMII0	STOMII10	STOMII30	STOMII120	0,06
	STOMIII0	STOMIII10	STOMIII30	STOMIII120	0,12
Oznake dopiranih sinterovanih uzoraka	STOMSI0	STOMSI10	STOMSI30	STOMSI120	0,03
	STOMSH0	STOMSH10	STOMSH30	STOMSH120	0,06
	STOMSHI0	STOMSHI10	STOMSHI30	STOMSHI120	0,12

3. 2. Karakterizacija strukture i svojstava mehanički aktiviranih nedopiranih i dopiranih SrTiO₃ prahova i keramike

3. 2. 1. Ispitivanje raspodele veličine čestica laserskim analizatorom čestica (PSA)

Laserski analizator veličine čestica (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK) je korišćen za određivanje raspodele veličina čestica neaktiviranih i aktiviranih, nedopiranih i dopiranih SrTiO₃ prahova. Za ovu analizu je korišćena vodena suspenzija, koja je dobijena posle 10 min ultrazvučnog razbijanja aglomerata. Vreme ultrazvučnog tretiranja je određeno na osnovu rezultata preliminarnih eksperimenata. Uređaj je pokrivaio interval veličine čestica od 20 nm do 2 mm.

3. 2. 2. Određivanje specifične površine praha BET metodom fizisorpcije azota

Fizisorpcija azota je ispitivana na -196 °C na uređaju Sorptomatic 1990, gde su automatski prikupljeni podaci obrađivani upotrebom programskog paketa Advanced Data Processing Version 5.13 Porotec. Adsorpciono-desorpcione izoterme koje su dobijene za prahove su iskorišćene za proračun vrednosti: specifične površine prahova (S_{BET}) BET metodom [253, 254], specifične zapremine mikropora (V_{mic}) po metodi Dubinin-Raduškevič (Dubinin-Radushkevich) [255], specifične zapremine mezopora (V_{meso}) po metodi Baret-Džojner-Halenda (Barrett-Joyner-Halenda) [256] upotrebom adsorpcione grane izoterme i standardne izoterme. Ukupna specifična zapremina pora (V_{tot}) određena je metodom Gureviča (Gurevich) [257] za vrednosti relativnog pritiska 0,98. Na osnovu oblika adsorpciono-desorpcionih krivih i njihovih histerezisa, procenjen je dominantni tip pora, kao i njihov oblik u analiziranim prahovima, u skladu sa IUPAC nomenklaturom i modifikacijama predloženim od strane F. Rouquerol i koautora [258].

BET (Brunauer-Emmett-Teller) metoda je adsorpciona metoda koja je našla široku primenu kao standardna procedura u određivanju specifične površine i poroznosti materijala. Ova metoda se odnosi na višeslojnu adsorpciju, a njene teorijske postavke predstavljaju proširenje i modifikaciju Lengmirove (Langmuir) teorije za monoslojnu adsorpciju. Rezultujuća BET jednačina je oblika:

$$\frac{p/p_0}{n[1-(p/p_0)]} = \frac{c-1}{n_m c} (p/p_0) + \frac{1}{n_m c}, \quad (27)$$

gde su p i p_0 ravnotežni pritisak i pritisak adsorbata pri zasićenju na temperaturi adsorpcije, n je ukupna količina adsorbovanog gasa i n_m je količina jednog adsorbovanog sloja (monosloja), dok je c BET konstanta:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right). \quad (28)$$

U jednačini 28 veličina E_1 predstavlja toplotu adsorpcije prvog sloja, a E_L toplotu adsorpcije ostalih slojeva (E_L je brojno jednaka toploti kondenzacije adsorbata). Iz jednačine 27 sledi da će zavisnost $\frac{p/p_0}{n[1-(p/p_0)]} = f(p/p_0)$ biti prava linija, pri čemu treba voditi računa da linearnost ove jednačine važi

za opseg $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Na osnovu vrednosti dobijenog nagiba prave (k) i odsečka (b) na y -osi dalje se mogu izračunati vrednosti n_m i konstanta c :

$$n_m = \frac{1}{b+k}, \quad (29)$$

$$c = 1 + \frac{k}{b}, \quad (30)$$

pomoću kojih se određuje S_{tot} definisana kao ukupna raspoloživa površina i S_{BET} definisana kao tražena specifična površina:

$$S_{tot} = n_m \sigma N_A, \quad (31)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{m}. \quad (32)$$

U jednačini 31 N_A je Avogadrov broj i σ je prosečna površina zauzeta od strane svakog molekula u popunjenom monosloju, a m je masa adsorbenta [259].

3. 2. 3. Ispitivanje mikrostrukture primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena za ispitivanje morfologije prahova i mikrostrukture keramike, a rađena je na uređaju JEOL JSM 6390LV, pri naponu 0,5-30 kV. Uređaj za skenirajuću elektronsku mikroskopiju je dopunjen opremom za EDS merenja (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Pre početka analize na ispitivane površine je procesom depozicije iz parne faze nanošen tanak sloj zlata debljine 15 nm (uređaj Sputter Coater BALTEC SCD 005). Prosečna veličina zrna i pora je određivana kao statistički prosek veličine najmanje 50 zrna (pora) sa 5 različitih mikrografija za svaki uzorak.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je rađena na uređaju JEM-1400 sa ubrzavajućim naponom od 120 kV. Uzorci su pre analize tretirani u ultra-zvučnom kupatilu (Bandelin Sonorex) u cilju razbijanja aglomerata, u trajanju od 1 časa.

3. 2. 4. Ispitivanje strukture praha i sinterovanih uzoraka rendgenskom difraktometrijom

Rendgensko-difrakciona analiza (XRD) je rađena na difraktometru "Philips PW-1010", na sobnoj temperaturi. Upotrebljeno je $\text{CuK}_{\alpha 1/2}$ zračenje (korišćena je Cu-anoda i pasivni filter koji propušta samo K_{α} zračenje, a intenziteti zračenja su mereni u opsegu uglova od $2\theta \in (10-90)^\circ$ u "step scan modu" sa korakom od $0,02^\circ$ i zadržavanjem detektora od 2 s. Na dobijenim difraktogramima je urađena identifikacija kristalnih faza na osnovu podataka iz kristalografske baze podataka (Crystallography Open Database). Utačnjavanje kristalne strukture, u smislu određivanja strukturnih parametara, kao i kvantifikovanja relativnog masenog udela prisutnih faza, izvršeno je Ritveldovom (Rietveld) analizom pomoću programskog paketa GSAS II [260].

3. 2. 5. Ispitivanje prahova i sinterovanih uzoraka primenom Ramanove i UV-Vis spektroskopije

Ramanovi spektri su snimljeni sa ciljem praćenja uticaja mehaničke aktivacije na promene u fononskom spektru uzoraka. U slučaju svih nedopiranih uzoraka i dopiranih prahova snimanje je vršeno na uređaju Horiba Jobin Yvon LabRam ARAMIS. Ekscitacija je vršena svetlošću He-Ne lasera talasne dužine 633 nm, sa snagom na objektivu od 1mW, pri čemu je interval razmatranog Ramanovog pomeraja iznosio 20-1200 cm^{-1} . Spektri dopiranih sinterovanih uzoraka su snimani pomoću uređaja XploRA, primenom laserske linije talasne dužine od 532 nm.

UV-Vis spektroskopija je iskorišćena za određivanje širine zabranjene zone, tj. širine energetskog procepa između valentne i provodne zone u materijalu. Difuzno-refleksioni spektri u UV-Vis oblasti izmereni su pomoću spektrometra "Nicolet Evolution 500", opremljenog komorom za merenje u difuziono-refleksionom režimu. Podaci o merenoj refleksiji (R_∞) transformisani su u pseudo-apsorpciju koja je poznata i kao Kubelka-Munk funkcija, $f(R_\infty)$ [261]. Svi uzorci su pre merenja sušeni preko noći na 110 °C, a zatim mereni u oblasti talasnih dužina od 250-800 nm, uz upotrebu SRS-99-010 "Lab sphere Spectralon" belog standarda kao referentnog materijala.

U cilju dobijanja vrednosti energije zabranjene zone, spektri $R_\infty=f(\lambda)$ su transformisani, prema Šuster-Kubelka-Munk (Shuster-Kubelka-Munk) teoriji, u funkciju sledećeg oblika:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} , \quad (33)$$

gde je $f(R_\infty)$ tzv. reemisiona ili Kubelka-Munkova funkcija, k je koeficijent apsorpcije uzorka, s je koeficijent rasejanja sredine i R_∞ je reflektansa dovoljno debelog uzorka, dobijena preko odnosa ukupnog intenziteta reflektujuće svetlosti od strane uzorka i standarda [261].

Primenjen je grafički postupak određivanja energije zabranjene zone prema Taukovojoj metodi (J. Tauc) [262], koja se zasniva na razmatranju zavisnosti Kubelka-Munk funkcije od energije fotona (E_f) upadnog zračenja:

$$[f(R_\infty) \cdot hv]^{\frac{1}{n}} = f(E_f). \quad (34)$$

U jednačini 34 h je Plankova konstanta ($\sim 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js), v je vrednost frekvencije, E_∞ je vrednost energije fotona, a vrednosti eksponenta $1/n$ zavise od vrste prelaza ($n=1/2$ se odnosi na direktno-dozvoljeni prelaz, $n=2$ na indirektno-dozvoljeni prelaz, $n=3/2$ na direktno-zabranjeni i $n=3$ na indirektno-zabranjeni prelaz). Imajući u vidu da literaturni podaci ukazuju da se širina zabranjene zone za SrTiO_3 kristal kreće od 3,21 do 3,25 eV [263], i na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je u pitanju indirektno-dozvoljeni prelaz.

3. 2. 6. Dilatometersko ispitivanje procesa sinterovanja ispreska SrTiO_3 praha

Preliminarno razmatranje uticaja mehaničke aktivacije na neizotermiski deo sinterovanja (od sobne temperature do 1300 °C) u atmosferi vazduha urađeno je u dilatometrijskom uređaju (Bahr Geratebau GmbH Typ 802) za brzine zagrevanja: $q_I=10$ °C/min i $q_{II}=20$ °C/min. Razmatranje izoternskog dela sinterovanja urađeno je tokom 2h na maksimalnoj temperaturi od 1300 °C. Uzorci za dilatometrijska merenja su pripremljeni dvostranim presovanjem neaktiviranog i aktiviranih

prahova u diskove prečnika 6 mm i debljine 4 mm. Gustine uzoraka su izračunate na osnovu jednačine koja je izvedena iz izraza definisanih u [264, 265]:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L(t)}{L_0}\right) \left(1 - \alpha \frac{\Delta L(t)}{L_0}\right)^2}, \quad (35)$$

gde je: L_0 - početna debljina uzorka, ρ_0 - početna gustina, $\Delta L(t)$ - promena debljine uzorka i α -faktor anizotropnog skupljanja, definisan izrazom:

$$\alpha = \frac{(\varphi_f - \varphi_0)L_0}{(L_f - L_0)\varphi_0}, \quad (36)$$

gde je L_f krajnja debljina uzorka dok su φ_f i φ_0 krajnji i početni prečnik uzorka, redom.

3. 2. 7. Ispitivanje dielektričnih svojstava nedopirane i dopirane keramike

Dielektričnih svojstava kao što su relativna dielektrična permitivnost (realna komponenta kompleksne relativne dielektrične permitivnosti, ε_r') i tangens ugla dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) su određena pomoću uređaja "Agilent E5061A network analyzer" u opsegu frekvencija 0,3 MHz-3 GHz, na sobnoj temperaturi, u atmosferi vazduha. Uzorci za dielektrična merenja su polirani, a na površinama je naneta srebrna pasta (elektroda) pre snimanja, u cilju dobijanja što boljeg odziva.

3. 2. 8. Ispitivanje magnetnih svojstava dopirane keramike

Magnetna merenja su izvršena Faradejevom metodom u režimu zagrevanja od sobne temperature do 200 °C (u atmosferi vazduha), pri čemu je uzet u obzir uticaj nehomogenog magnetnog polja na ispitivane dopirane neaktivirane i aktivirane SrTiO₃ uzorke. Merna osetljivost magnetne sile je bila 10⁻⁷ N, dok su odabrane jačine magnetnog polja iznosile H=40, 50 i 60 kA/m. Oznake sinterovanih dopiranih SrTiO₃ uzoraka korišćenih za magnetna merenja date su u tabeli 5.

Tabela 5. Oznake sinterovanih dopiranih SrTiO₃ uzoraka korišćenih za merenje magnetnih svojstava.

Jačina primenjenog magnetnog polja (kA/m)	Vrednost x		
	0,03	0,06	0,12
40	a _I	a _{II}	a _{III}
50	b _I	b _{II}	b _{III}
60	c _I	c _{II}	c _{III}

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4. 1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopiranog SrTiO₃ praha

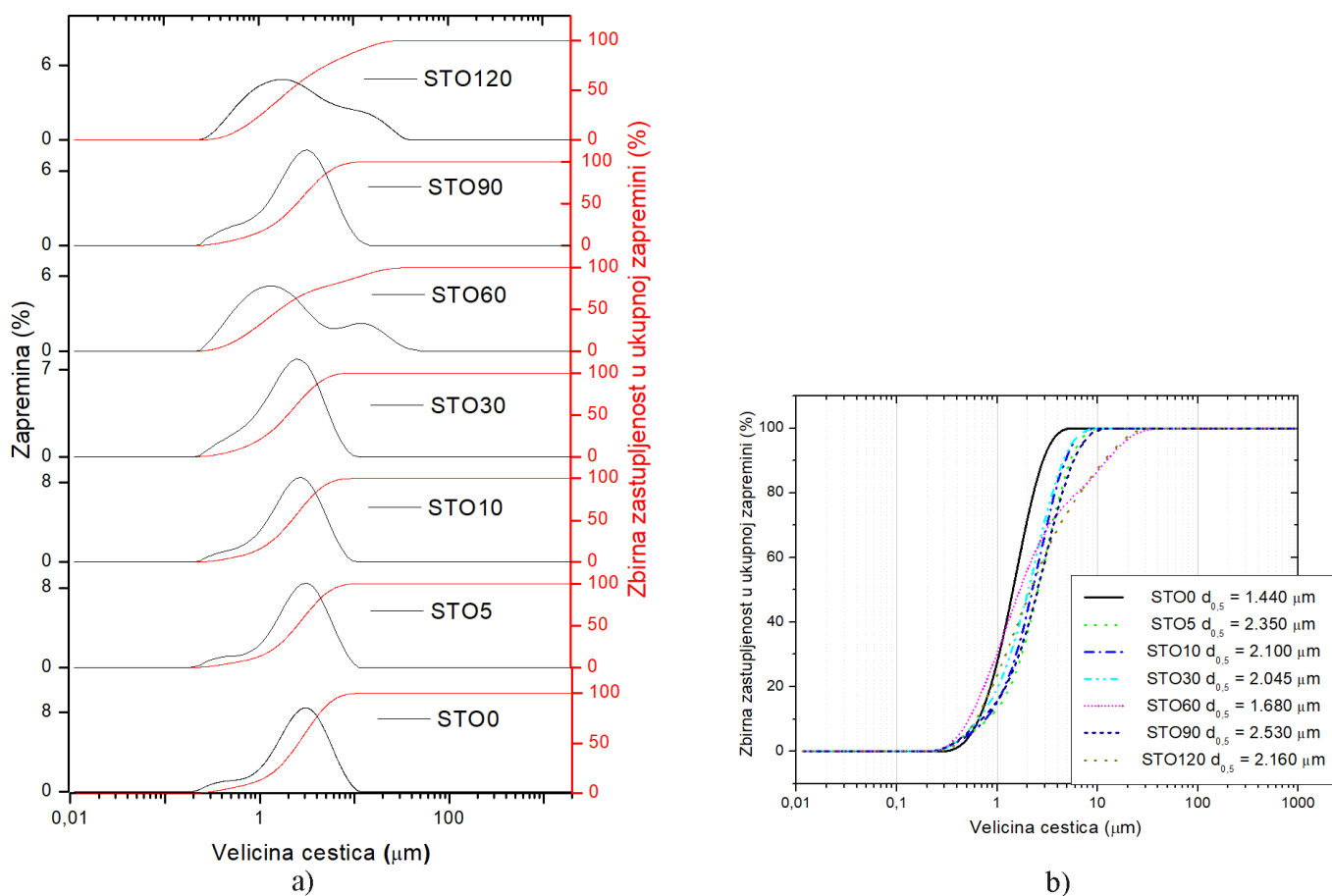
Mehanička aktivacija u planetarnom mlinu sa kuglama predstavlja proces u kojem dolazi do oslobađanja energije prilikom sudara kugli sa česticama ispitivanog praha i sa zidovima suda, kao i usled međusobnog sudara kugli. Oslobodena energija se jednim delom raspoređuje unutar zapremine čestice u obliku elastičnih naprezanja, a drugim delom se transformiše u neelastične procese čija priroda nije u potpunosti razjašnjena [266]. Deo nastalih neelastičnih procesa se manifestuje kroz pojavu plastičnih deformacija i visko-elastičnog toka, a drugi deo energije se akumulira u okolini pukotina, u dislokacijama i u drugim oblicima defekata [267]. Pri tome se defekti, nastali kao posledica plastičnih deformacija kristalne rešetke, mogu kretati, akumulirati, međusobno interagovati i anihilirati [16]. Generalno, procesi mehaničke aktivacije mogu biti praćeni fizičko-hemijskim promenama u uzorku, što obuhvata procese kao što su: promena morfologije i veličine čestica, stvaranje određenih površinskih elektronskih stanja, povećanje hemijske reaktivnosti materijala, modifikacija kristalne rešetke, povećanje specifične površine, pojava aglomeracije i amorfizacije, itd. [208].

4. 1. 1. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na raspodelu veličine čestica u SrTiO₃ prahu analizom rezultata dobijenih primenom laserskog analizatora čestica (PSA)

Imajući u vidu da srednja veličina čestica i raspodela veličina čestica, kao i srednja veličina eventualno prisutnih aglomerata (tvrdih i mekih), spadaju u osnovne karakteristike prahova, analizirana je raspodela veličina čestica primenom laserskog analizatora. Zapreminska raspodela veličina čestica prikazana je na slici 21a, dok su vrednosti veličina čestica na 50 % od kumulativne vrednosti ($d_{0,5}$) prikazane na slici 21b. Sumiranjem dobijenih rezultata uočeno je da mehanička aktivacija kod prahova aktiviranih 5, 10 i 30 minuta dominantno vodi ka usitnjavanju čestica polaznog praha, što uzrokuje pomeranje krive raspodele ka česticama manjih prečnika (sl. 21a).

Na osnovu korelacije rezultata PSA metode sa rezultatima SEM analize (poglavljje 4. 1. 3.), može se reći da se kod neaktiviranog praha primećuje prisutnost primarnih aglomerata, dok se kod dužih vremena mehaničke aktivacije (60 min) uočava pojava sekundarnih aglomerata. Veličina aglomerata je tada oko 15 μm , dok je srednja veličina čestica oko 1,3 μm i ovo rezultira u pojavi bimodalne raspodele veličina čestica po zapremini. Dalja mehanička aktivacija (90 min) uzrokuje razbijanje postojećih aglomerata (njihova srednja veličina opada na $\sim 2 \mu\text{m}$), pri čemu se primećuje da je njihova zastupljenost u zapremini uzorka veća u odnosu na neaglomerisane čestice. Iako je intenzivnija fragmentacija aglomerata primećena kod uzoraka aktiviranih tokom 120 minuta, takođe je prisutno i nastajanje novih aglomerata.

Na kraju treba istaći da je na osnovu PSA metode utvđeno da mehanička aktivacija dovodi do usitnjavanja čestica početnog praha, uz istovremenu pojavu šire raspodele veličina čestica pri dužim vremenima aktivacije.



Slika 21. a) Raspodela veličina čestica po zapremini i b) zbirna zastupljenost čestica određene veličine u ukupnoj zapremini neaktiviranog i aktiviranih nedopiranih SrTiO₃ prahova [195].

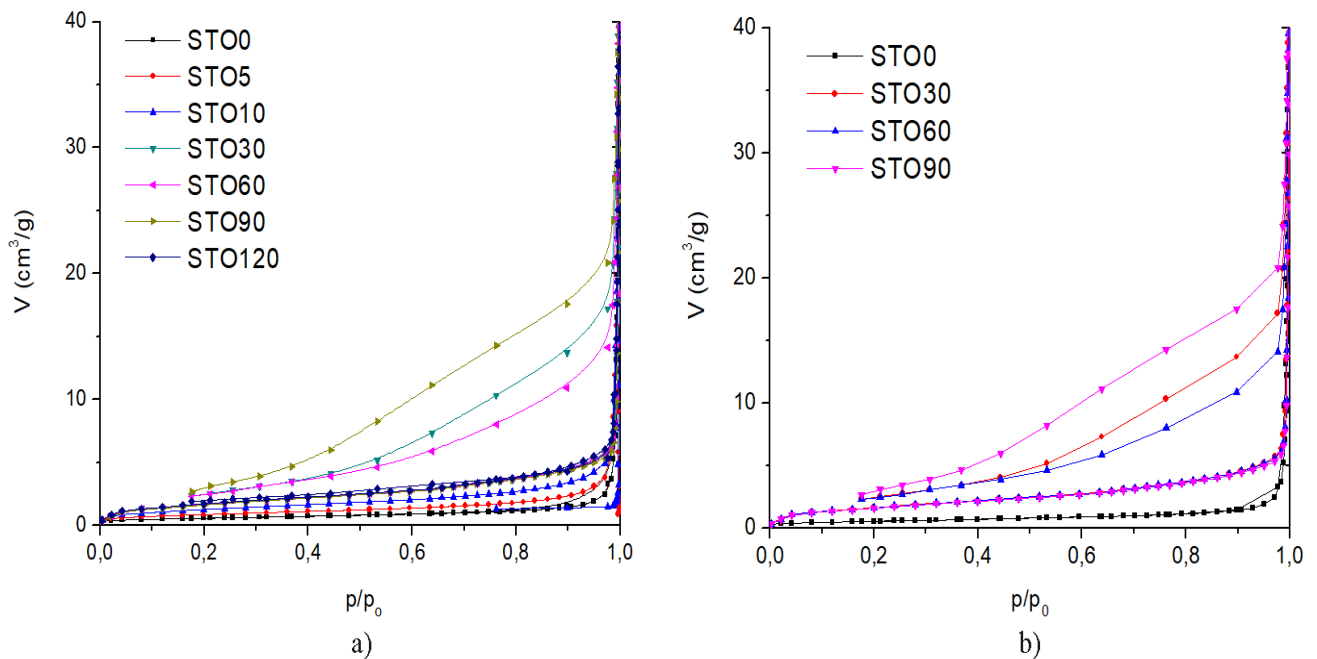
4. 1. 2. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na vrednost specifične površine u SrTiO₃ prahovima analizom rezultata fizisorpcije azota

Podaci o površinskim karakteristikama ispitivanog praha mogu se dobiti na osnovu određivanja vrednosti specifične površine praha, vrste prisutnih pora i njihove ukupne zapremine. Postoje tri grupe pora: mikropore (≤ 2 nm), mezopore (2-50 nm) i makropore (≥ 50 nm) i njihova klasifikacija je izvršena na osnovu dimenzija njihovih prečnika po IUPAC nomenklaturi [268]. Specifična površina se definiše kao ukupna slobodna površina po jedinici mase, koja pored spoljašnje površine obuhvata i unutrašnju površinu pora.

Adsorpciono/desorpcione izoterme neaktiviranog i mehanički aktiviranih SrTiO₃ prahova su snimljene za opseg $0 < p/p_0 < 1$ (sl. 22 a, b). Snimljene izoterme po svom izgledu odgovaraju izotermama tipa IV, što ukazuje na dominantno prisustvo mezopora u uzorku, a oblik histerezisne petlje, u oblasti $0,18 < p/p_0 < 1$, odgovara tipu H₃ [269]. Histerezisna petlja tipa H₃ je povezana sa prisustvom čestica koje su pločastog oblika, a koje mogu da formiraju agregate na visokim vrednostima za odnos p/p_0 [269].

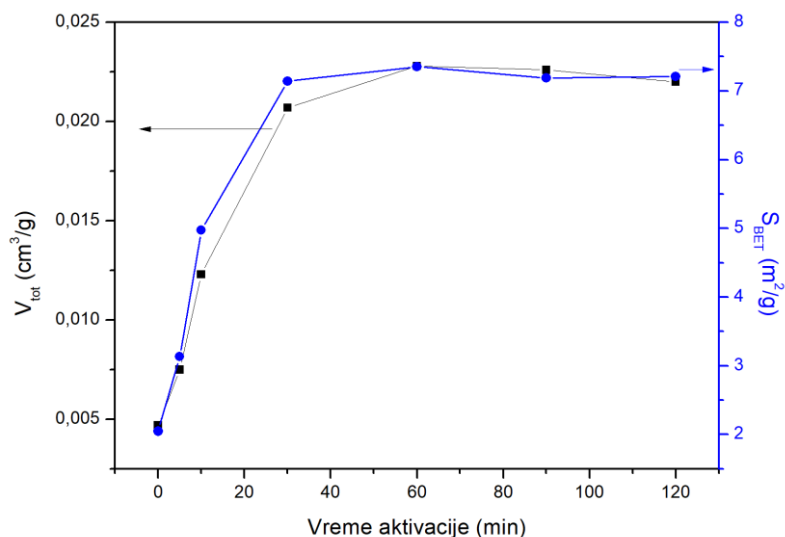
Vrednosti specifične površine praha su dobijene BET metodom (Brunauer-Emmett-Teller method) i tada je korišćen linearni deo zavisnosti na osnovu BET jednačine za interval $0,05 < p/p_0 < 0,35$, dok je ukupna specifična zapremina pora dobijena pomoću metode po Gureviču za vrednost relativnog pritiska 0,98. Promene ukupne specifične zapremine pora (V_{tot}) i vrednosti specifične površine prahova (S_{BET}) su prikazane na slici 23. Kod neaktiviranog praha SrTiO₃ specifična

površina ima vrednost $2,05 \text{ m}^2/\text{g}$, a sa uvećanjem vremena aktivacije do 60 minuta ova vrednost raste do $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Pri daljoj mehaničkoj aktivaciji specifična površina ostaje približno konstantne vrednosti, što može biti posledica formiranja aglomerata. Promena ukupne specifične zapremine pora je sličnog trenda kao i promena specifične površine sa porastom vremena mehaničke aktivacije. Aktivacijom do 60 minuta uočava se uvećanje ukupne specifične zapremine pora, što uključuje ne samo doprinos pora između neaglomerisanih čestica, već i doprinos međuaglomeratnih pora nastalih tokom procesa sekundarne aglomeracije. Daljom aktivacijom od 90 i 120 minuta dolazi do razbijanja postojećih aglomerata, pri čemu se veličine međučestičnih pora smanjuju, što dalje vodi ka blagom smanjenju ukupne specifične zapremine pora.

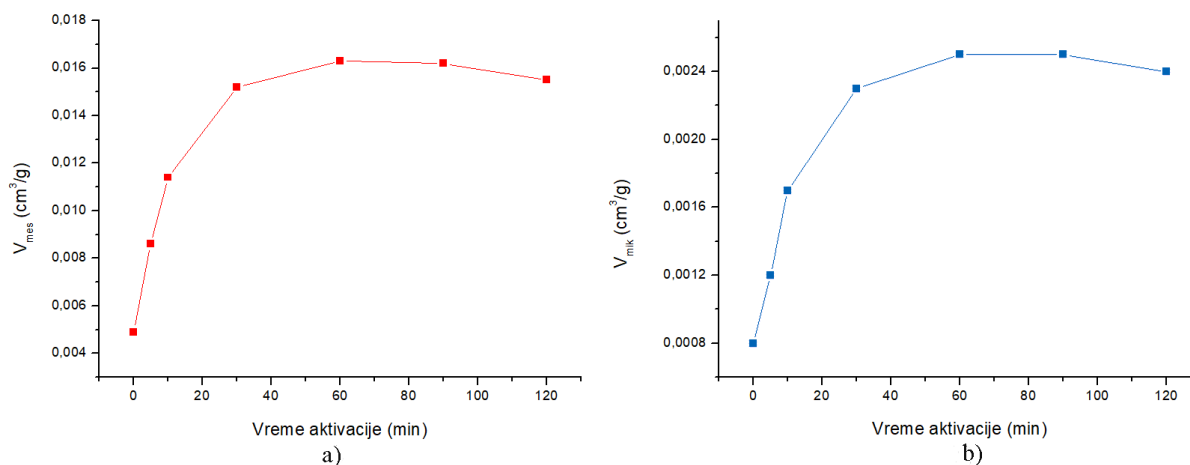


Slika 22. a) Adsorpciono/desorpcione izoterme za neaktivirani i mehanički aktivirane nedopirane SrTiO_3 prahove i b) adsorpciono/desorpcione izoterme za neaktivirani prah i prahove aktivirane tokom 30, 60 i 90 min [195].

Vrednosti specifične zapremine mezopora, izračunate po Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodi, kao i specifične zapremine mikropora izračunate po metodi Dubinin-Radushkevich (DR) prikazane su na slici 24 [255, 256]. Sa grafika se uočava porast vrednosti specifičnih zapremine mezopora sa povećanjem vremena aktivacije prahova do 60 minuta u odnosu na neaktivirani SrTiO_3 prah. Na početku procesa mehaničke aktivacije dolazi do uvećanja vrednosti površinske energije, što dalje vodi ka formiranju aglomerata kako bi se snizila ukupna energija u sistemu. Njihovim nastajanjem stvaraju se uslovi za izraženije prisustvo međuaglomeratnih pora među kojim dominiraju mezopore (sl. 24 a, b). Opadanje vrednosti specifičnih zapremine pora za aktivacije duže od 60 minuta može se objasniti kao posledica razbijanja sekundarnih aglomerata, kada se stvaraju grupacije koje čine sitniji aglomerati uz smanjenje zapremine međuaglomeratnih pora.



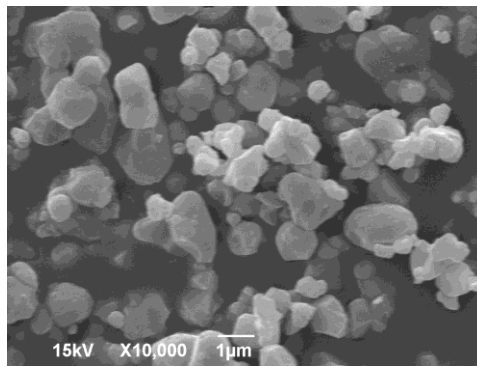
Slika 23. Zavisnost ukupne specifične zapremine pora i specifične površine praha od vremena mehaničke aktivacije nedopiranog SrTiO₃ praha [195].



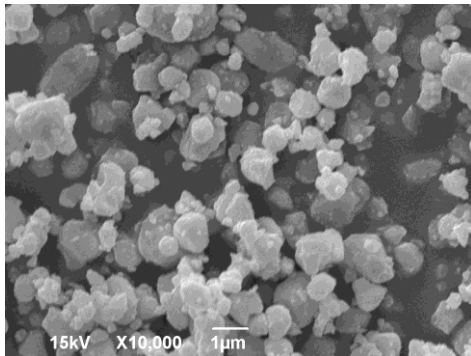
Slika 24. Uticaj mehaničke aktivacije nedopiranog SrTiO₃ praha na vrednost specifične zapremine: a) mezopora i b) mikropora [195].

4. 1. 3. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na mikrostrukturne promene u SrTiO₃ prahu sa stanovišta skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije

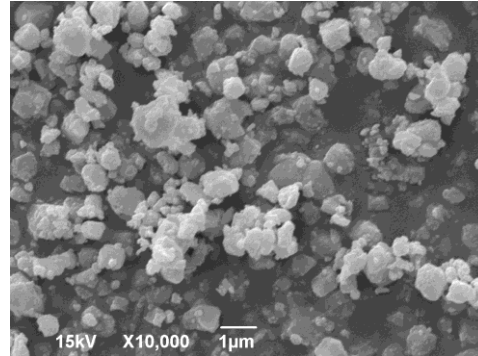
U cilju proučavanja uticaja mehaničke aktivacije na morfologiju mikrostrukturnih konstituenata korišćena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Praćen je uticaj mehaničke aktivacije na proces usitnjavanja čestica polaznog praha, na eroziju površina čestica, na pojavu aglomerata i njihovo ojačavanje i usitnjavanje. Rezultati SEM analize za neaktivirani i mehanički aktivirani nedopirani prahovi (STO5, STO10, STO30, STO60, STO90 i STO120) ukazuju na razliku u njihovim mikrostrukturama.



a)

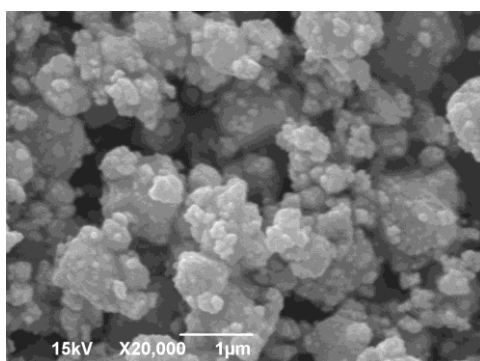


b)

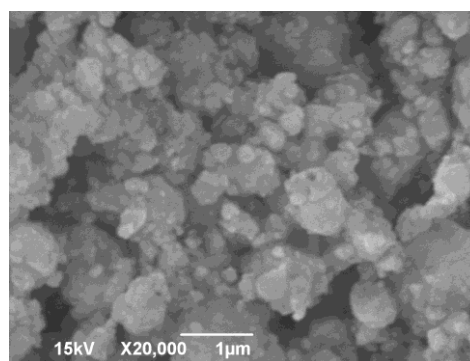


c)

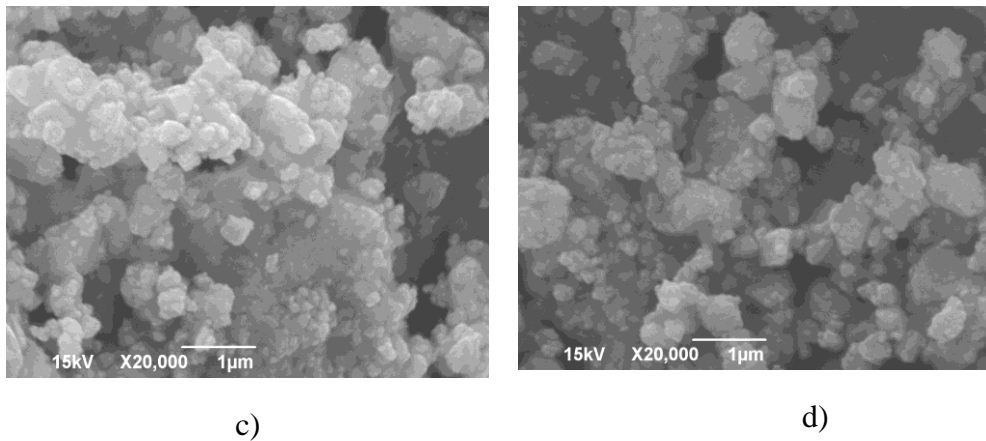
Slika 25. Uticaj mehaničke aktivacije na promenu mikrostrukture kod SrTiO₃: a) neaktiviranog praha i b, c) prahova aktiviranih tokom 5 i 10 minuta (dat je prikaz sa uvećanjem na mikrografijama od $1 \cdot 10^4$) [195].



a)



b)

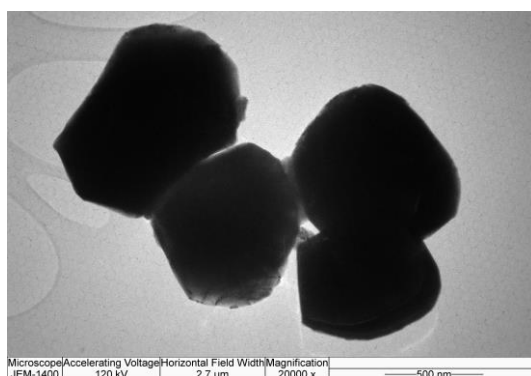


Slika 26. Uticaj mehaničke aktivacije SrTiO_3 praha na promenu veličine čestica i promenu veličine sekundarnih aglomerata, za prahove aktivirane tokom 30, 60, 90 i 120 minuta (a-d) (pri uvećanju od $2 \cdot 10^4$) [195].

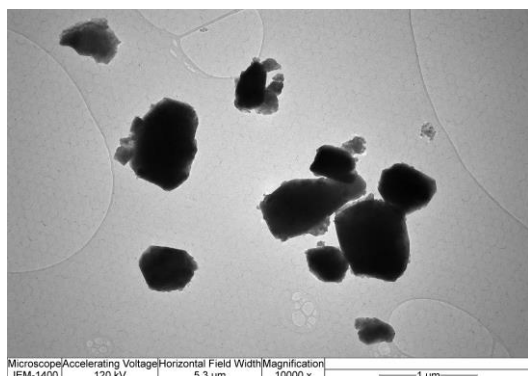
Neaktivirani prah dominantno čine čestice poligonalnog oblika sa veličinom od $0,2 \mu\text{m}$ do $1,2 \mu\text{m}$ i jasno izraženim granicama među njima (sl. 25 a). Usled dejstva mehaničke aktivacije veličina čestica opada (sl. 25 b, c), ali dolazi i do aglomeracije čestica. Kod dužih vremena mehaničke aktivacije (sl. 26) indukuje se veći stres koji je uzrok formiranja defektne strukture u širem sloju čestica praha, pa se stoga može govoriti o većoj energiji koja se akumulira na površini čestica praha. Ovo se primećuje tokom formiranja manjih čestica, a javlja se posredstvom dilatacije granice zrna kod pojedinačnih čestica [270]. Kao rezultat ovih procesa, kod uzorka aktiviranog tokom 60 minuta i duže (90 i 120 minuta) je vidljiva erozija površina čestica i pojava aglomerata (sl. 26 b-d). Naime, povećana površinska aktivnost vodi ka procesu "slepljivanja" čestica odnosno ka aglomeraciji [271]. Pri tome je ovde reč o tzv. sekundarnim aglomeratima (u odnosu na primarne aglomerate u polaznom, neaktiviranom prahu), koji po konzistenciji mogu biti meki i čvrsti [163, 206, 272, 273].

Pri dužim procesima kontinuirane mehaničke aktivacije, kao što je to kod uzoraka STO90 i STO120, pojava različitih vidova deformacija dovodi do dva međusobno suprotna procesa: densifikacije jednog broja aglomerata, ali i loma odnosno fragmentacije drugih (mekih) aglomerata usled zamora materijala praćenog pojavom mikropukotina i njihovim širenjem (sl. 26 c, d). Kod ispitivanih uzoraka, za mehaničku aktivaciju od 90 minuta uočava se povećano prisustvo sekundarnih aglomerata, ali uz konstantan proces usitnjavanja čestica praha. Mehanička aktivacija u trajanju od 120 minuta uzrokuje razbijanje većih sekundarnih aglomerata na manje, uz istovremeno formiranje novih. Ovo potvrđuje i PSA analiza.

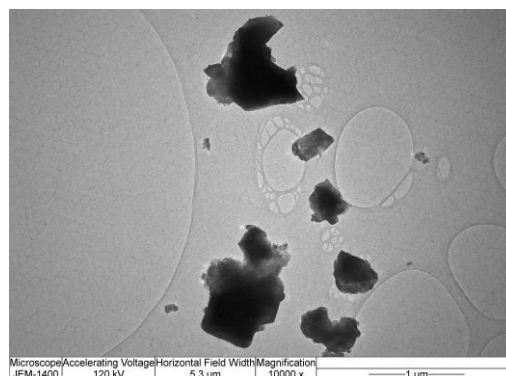
TEM analiza (sl. 27 a) pokazuje da se uzorak STO0 pretežno sastoji od relativno velikih čestica poligonalnog oblika, dimenzija od nekoliko stotina nanometara u prečniku. Mehanička aktivacija od 5 minuta i 10 minuta izaziva usitnjavanje i lomljenje ovih čestica, a nakon 30 minuta aktivacije uočava se i pojava aglomeracije uz nastavljanje procesa smanjenja veličine čestica početnog praha (veličine su od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara) (sl. 27 b, c i sl. 28 a).



a)



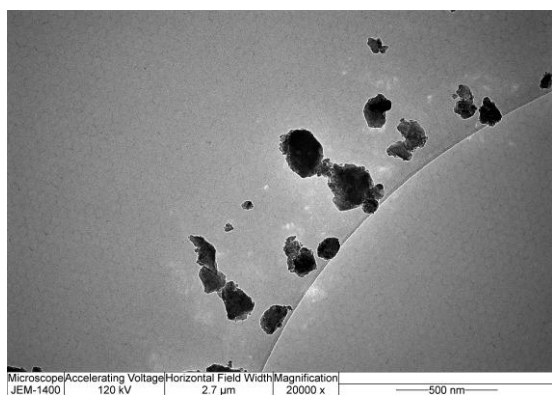
b)



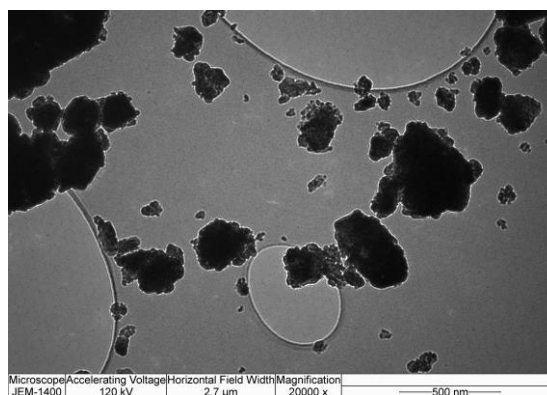
c)

Slika 27. TEM analiza uzoraka: a) STO0, b) STO5 i c) STO10 [195].

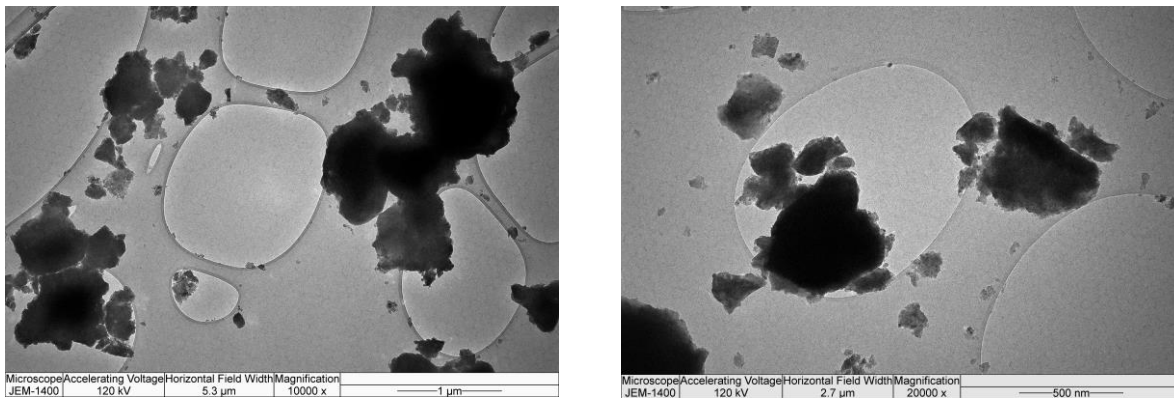
Nastavkom kontinuirane mehaničke aktivacije u trajanju od 60 i 90 minuta dolazi do uvećanja aglomerata (sl. 28 b, c), a nakon 120 minuta aktivacije uočava se njihovo smanjenje i razbijanje (sl. 28 d). Tokom mlevenja prisutni aglomerati se i međusobno spajaju i sjedinjuju, ali ih dodatna mehanička aktivacija razbija i usitnjava. Sve izloženo je u skladu sa SEM i PSA analizom.



a)



b)



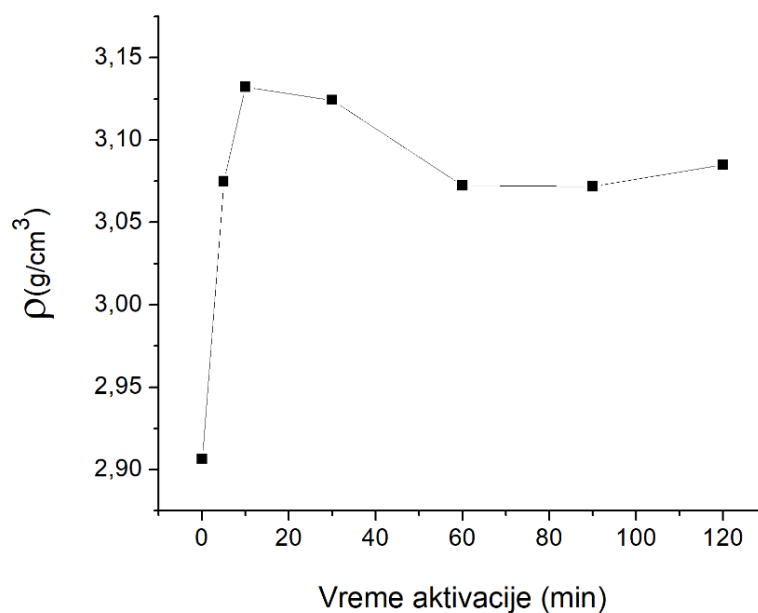
c)

d)

Slika 28. TEM analiza uzoraka: a) STO30, b) STO60, c) STO90 i d) STO120 [195].

4. 1. 4. Uticaj mehaničke aktivacije na gustinu ispreska SrTiO₃ praha

Na slici 29 predstavljen je uticaj vremena mehaničke aktivacije na gustinu ispresaka SrTiO₃ prahova. Sa grafika se vidi da mehanička aktivacija u trajanju do 10 minuta dovodi do povećanja gustine ispresaka, kada dominira efekat usitnjavanja čestica praha. Nakon toga vrednost gustine počinje da opada, pri čemu se nagli pad događa tokom aktivacije od 60 min. Kod ovog uzorka je uočena prisutnost aglomerata usled sekundarne aglomeracije koja je posledica uvećane površinske energije u sistemu. Usled prisustva aglomerata formiraju se interaglomeratne pore, koje zbog svoje veličine uzrokuju smanjenje gustine uzorka. Nakon aktivacije od 90 i 120 minuta primećuje se blagi porast u vrednostima gustina ispresaka kao posledica daljeg osipanja i razbijanja formiranih sekundarnih aglomerata, kada se udeo pora u sistemu smanjuje. Ovo je u skladu sa BET, SEM i TEM analizom.

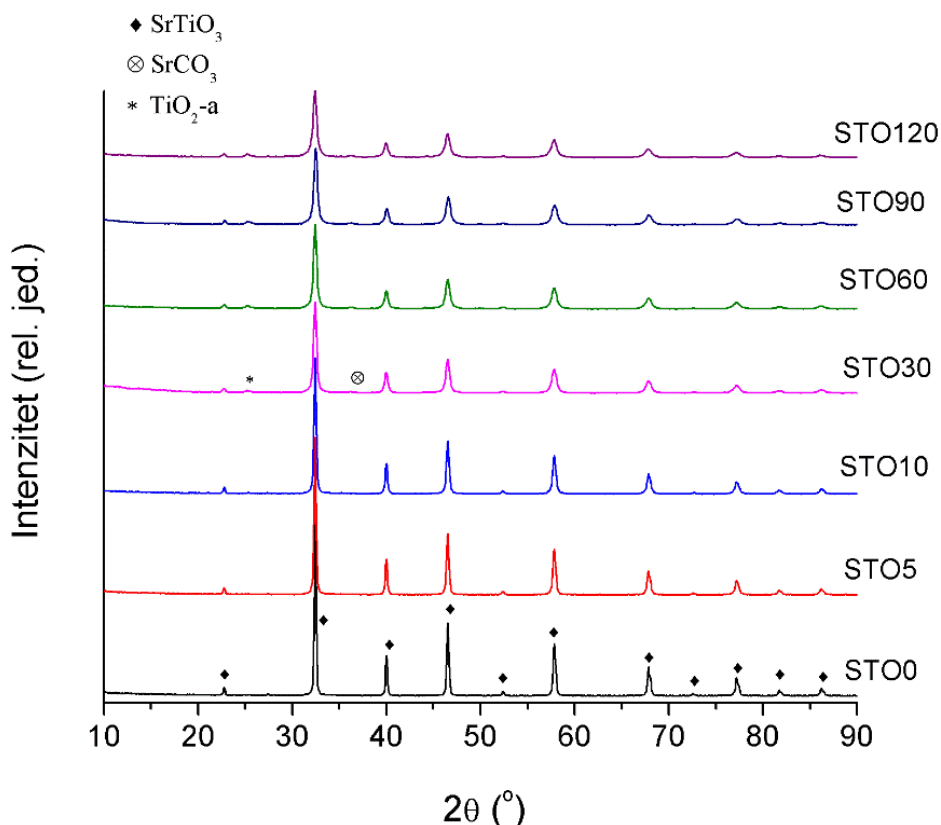


Slika 29. Uticaj vremena mehaničke aktivacije na gustine ispresaka nedopiranih SrTiO₃ prahova.

4. 1. 5. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na strukturu SrTiO₃ prahova rendgenskom difrakcionom analizom

Kao što je već pomenuto, neki od efekata mehaničke aktivacije su i promena parametara jedinične ćelije kristalne rešetke, kao i pojava defekata (vakancija, dislokacija i sl.) i zaostalih mikronapreznja unutar rešetke [166]. U cilju praćenja uticaja mehaničke aktivacije na neke od ovih efekata urađena je rendgensko-difrakciona analiza. Poređenjem eksperimentalno dobijenih difraktograma sa difraktogramima kubnog i tetragonalnog stroncijum-titanata iz kristalografske baze podataka, zaključeno je da je u pitanju kubna struktura SrTiO₃ (br. kartica COD ID: 15121214 i 2310687), ne samo kod neaktiviranog već i kod mehanički aktiviranih prahova. Prikaz identifikovanih pikova je dat na slici 30.

Primećuje se da sa porastom vremena mehaničke aktivacije dolazi do opadanja intenziteta XRD pikova, kao i do njihovog širenja. Ovo može biti posledica smanjivanje veličine kristalita, kao i pojave mikronapreznja i amorfizacije, usled mehaničke aktivacije [274, 275]. Nakon 30 minuta i duže mehaničke aktivacije, na difraktogramu se uočava vrlo slabo izraženo prisustvo ortorombičnog stroncijum-karbonata i tetragonalnog titan-dioksida (br. XRD kartica COD ID: 5000093 i 1530150), što je najverovatnije posledica reakcije SrTiO₃ sa atmosferskim CO₂, do koje je moglo doći tokom mehaničke aktivacije u atmosferi vazduha.



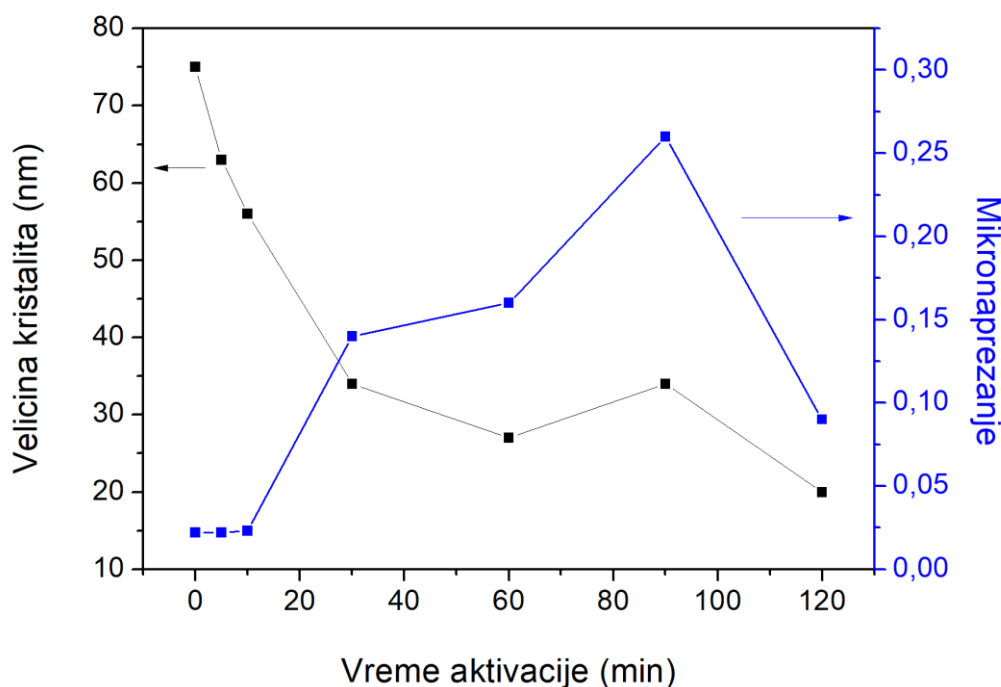
Slika 30. Difraktogrami neaktiviranog i nedopiranih SrTiO₃ prahova mehanički aktiviranih tokom 5, 10, 30, 60, 90 i 120 minuta [195].

Procena uticaja mehaničke aktivacije SrTiO₃ praha na veličinu parametra rešetke ($a=b=c$), kao i na veličinu kristalita i mikronaprezanja izvršena je na osnovu Ritveldove (Rietveld) analize XRD pikova (tab. 6). Vrednosti date u tabeli 6 ukazuju na to da je u prvih 10 minuta mehaničke aktivacije došlo do smanjenja veličine kristalita, od 75 nm do 56 nm, sa neznatnim uvećanjem veličine mikronaprezanja, od 0,022 do 0,023. Ovo je posledica dominantnog efekta erozije površine čestica na početku aktivacije. Povećanje parametra kristalne rešetke a ukazuje na uvećanje koncentracije kiseonikovih vakancija, dok relativno malo uvećanje mikronaprezanja ukazuje na to da su formirane vakancije pretežno na površini čestice [276, 277]. Zahvaljujući relativno velikim kristalitima, kristalna rešetka je u stanju da novonastale defekte na površini prihvati bez pojave većih mikronaprezanja. Nakon aktivacije od 30 minuta, veličina kristalita opada do vrednosti 34 nm ali se javlja i nagli porast mikronaprezanja koji ide do vrednosti od 0,14, a sve zajedno je praćeno smanjenjem i parametra rešetke (sl. 31). Ovo ukazuje na to da zbog manje veličine kristalita, kristalna struktura čestica počinje da se napreže kako bi se kompenzovalo postojanje površinskih defekata i povećana površinska slobodna energija. Produžavanje vremena mehaničke aktivacije vodi ka znatnijem formiranju sekundarnih aglomerata, usled težnje sistema ka smanjenju površinske energije. Veličina kristalita je tada u opsegu od 34 nm do 20 nm. Vrednosti naprezanja rešetke se kreću od 0,09 do 0,26, sa maksimumom na 0,26 za vreme mehaničke aktivacije od 90 minuta i veličinom kristalita od 34 nm. Mikronaprezanja u uzorku aktiviranom 120 minuta su znatno manja od mikronaprezanja u bilo kom drugom uzorku aktiviranom više od 10 minuta.

Na kraju se može reći da primenom mehaničke aktivacije može se uspešno formirati kubni nanokristalni SrTiO₃ prah sa veličinom kristalita oko 20 nm.

Tabela 6. Mikrostrukturni parametri kod nedopiranih SrTiO₃ prahova, dobijeni Ritveldovom analizom.

Vreme aktivacije (min)	Parametar rešetke (Å)	Fazni sastav (%) SrTiO ₃ SrCO ₃ TiO ₂	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanja
0	3,9057±0,0001	100 0 0	75±5	0,022±0,001
5	3,9085±0,0001	100 0 0	63±5	0,022±0,001
10	3,9102±0,0001	100 0 0	56±5	0,023±0,001
30	3,9079±0,0001	96±1 3±1 1±1	34±5	0,140±0,001
60	3,9066±0,0001	95±1 5±1 1±1	27±5	0,160±0,001
90	3,9085±0,0001	92±1 6±1 2±1	34±5	0,260±0,001
120	3,9067±0,0001	92±1 6±1 2±1	20±5	0,090±0,001



Slika 31. Zavisnost srednje veličine kristalita i mikronaprezanja određenih Ritveldovom metodom od vremena mehaničke aktivacije kod nedopiranih SrTiO₃ prahova [195].

4. 1. 6. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturne promene primenom Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija je u ovim istraživanjima primenjena u cilju potpunijeg razumevanja strukturnih promena u prahu, nastalih usled mehaničke aktivacije. Za razliku od slučaja rendgenske difraktometrije, Ramanovom spektroskopijom se mogu detektovati promene na tzv. lokalnom nivou, odnosno u razmerama koje su reda veličine nekoliko jediničnih ćelija kristalne rešetke. Promene u načinu vezivanja atoma, zbog postojanja sopstvenih i primesnih defekata, kao i zbog postojanja lokalne distorzije rešetke, mogu znatno uticati na vibracione modove, a samim tim i na položaj, oblik i širinu Ramanovih pikova. U tom smislu se i prisustvo vrlo malih koncentracija druge kristalne faze može lakše uočiti na Ramanovom spektru nego na XRD spektru. Iako se zbog svega navedenog u literaturi ponekad ističe da je Ramanova spektroskopija osetljivija metoda u odnosu na XRD metodu [278-281], ipak treba imati u vidu da efekti detektovani u Ramanovom spektru mogu biti prvenstveno uzrokovani promenama koje su prisutne samo u kratkodometnom uređenju, dok XRD metoda daje uvek uvid u promene u dugodometnom uređenju.

Poznato je da SrTiO₃ na sobnoj temperaturi postoji u obliku centralno-simetrične kubne modifikacije koja pripada prostornoj grupi simetrije Pm $\bar{3}$ m sa pet atoma po elementarnoj ćeliji. Ovu modifikaciju karakterišu vibracione mode: 4F_{1u}+F_{2u}, pri čemu je jedna F_{1u} moda akustička, a F_{2u} moda je neaktivna ("silent"), pa kubna faza ima 3IC-aktivne mode (3F_{1u}). Na osnovu selekcionih pravila, u okviru teorije grupe simetrije, u idealnoj kubnoj perovskitnoj strukturi nema Ramanovih aktivnih moda prvog reda, tako da Ramanov spektar odgovara rasejanju drugog reda [282]. U realnosti, u materijalu često postoji izvesna neuređenost tj. deformacija unutar kristalne rešetke, dovoljna da se primeti prisustvo nekih Ramanovih moda prvog reda, čak i na temperaturama na kojima je normalno stabilna kubna faza. Tada govorimo o uticaju faktora kao što su: 1) prisustvo nečistoća, dopanata i drugih defekata (kiseonikove vakancije), 2) prisustvo spoljašnjeg električnog

polja i 3) prisustvo naprežanja, koji narušavaju centralnu simetriju idealne kubne strukture SrTiO₃ [282, 283].

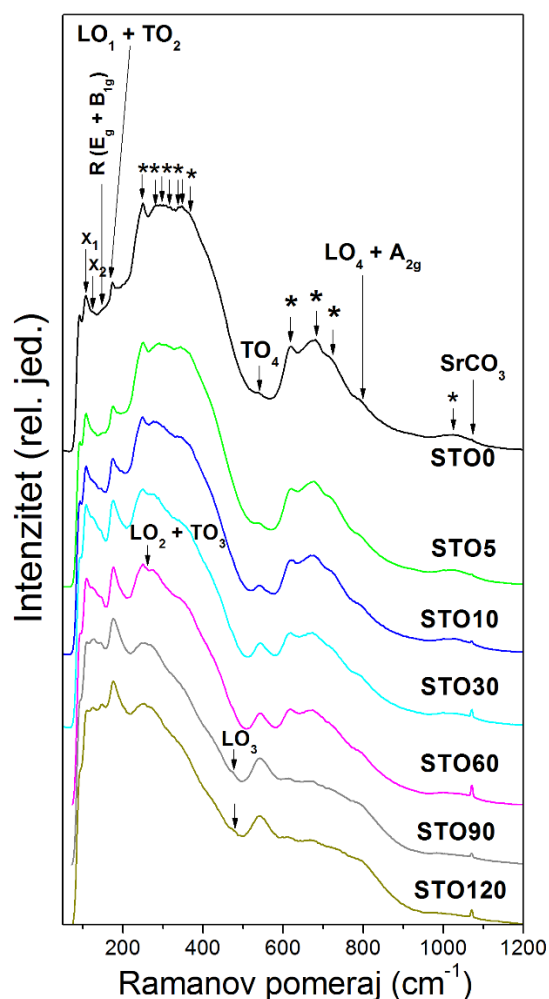
Uticaj vremena mehaničke aktivacije na Ramanov spektar SrTiO₃ praha je razmatran u opsegu Ramanovog pomeraja od 20 cm⁻¹ do 1200 cm⁻¹ (sl. 32). U spektru neaktiviranog SrTiO₃ praha dominiraju dva široka Ramanova efekta, od kojih se prvi pojavljuje u oblasti od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹, a drugi u oblasti od 590 cm⁻¹ do 760 cm⁻¹. Ovi efekti potiču prvenstveno od Ramanovog rasejanja drugog reda [282]. Oba ova široka pika sastoje se od većeg broja moda i imaju izgled koji je uobičajen za krupno-zrnasti SrTiO₃ prah, keramiku ili film na 300 K. Takođe, drugog reda je i moda zapažena na 1026 cm⁻¹. Doprinos moda prvog reda se zapaža u vidu pikova na: 174 cm⁻¹, 540 cm⁻¹ i 790 cm⁻¹. Ovi pikovi su pridruženi: dubletu (LO₁+TO₂) koji se odnosi na Sr-TiO₃ vibracije, TO₄ modi koja je određena uglavnom Ti-O istežućim vibracijama i dubletu (LO₄ + A_{2g}), redom [275, 284]. Prisustvo tzv. (E_g+B_{1g}) pika na 152 cm⁻¹, koji potiče od R tačke na granici Brillueneve zone, tek se nazire. Poreklo mode na ~107 cm⁻¹, koja je na grafiku označena sa X₁, nije sasvim jasno, kao ni poreklo jedva primetne mode na ~126 cm⁻¹, označene sa X₂. Imajući u vidu analize drugih autora, može se pretpostaviti da se druga traka, a eventualno i prva, mogu pripisati postojanju feroelektričnih regiona indukovanih postojanjem defekata [285]. Ramanov spektar neaktiviranog SrTiO₃ praha ukazuje da je prisutna i vrlo mala količina SrCO₃, što se može zaključiti na osnovu jedva primetne mode na 1071 cm⁻¹. Ova moda spada u najjače mode SrCO₃ a uočeno je da se njen intenzitet uvećava sa porastom vremena mehaničke aktivacije i to je u skladu sa XRD analizom.

Kod aktivacije od 10 min dolazi do izrazitijeg izdvajanja (LO₁+TO₂) pika, koji ima karakterističan "Fano" oblik. Intenzitet ovog pika bitno raste sa porastom vremena aktivacije. Uzrok Fano-oblika tog pika se obično pripisuje efektu interferencije polarne TO₂ mode sa nisko-energetskim širokim dvo-fononskim kontinuumom koji se javlja usled polarizacionih fluktuacija u polarnim mikro- ili nanoregionima, a koji u slučaju materijala na bazi SrTiO₃ mogu biti indukovani defektima [282, 286]. Stoga, Fano-oblik linije koja odgovara TO₂ fononima otkriva postojanje polarnih mikroregiona u materijalu, a intenzitet TO₂ mode je proporcionalan ukupnoj zapremini polarnih mikroregiona [283, 287]. Eksperimentalni rezultati drugih autora su ukazali da je pojava TO₂ fonona u SrTiO₃ obično praćena pojavom remanentne polarizacije [287]. Pored toga što pri porastu vremena aktivacije raste intenzitet polarne TO₂ mode u okviru dubleta (LO₁+TO₂), znatno raste i intenzitet polarne TO₄ mode, koja je u neaktiviranom prahu jedva primetna, dok je u duže aktiviranim prahovima dosta izraženija. To takođe ukazuje na porast zapremine lokalnih polarnih regiona, koji koegzistiraju sa dominantnom paraelektričnom fazom [288].

Od moda prvog reda, pri porastu vremena aktivacije raste i doprinos LO₄ mode, a tek u najduže aktiviranim prahovima (za aktivaciju iznad 60 min) se uočava i doprinos LO₃ mode na ~475 cm⁻¹ [289, 290].

Intenzitet celog Ramanovog efekta u intervalu od 220 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹ generalno opada sa daljim uvećanjem vremena aktivacije, a ovo se naročito odnosi na mode drugog reda na višim frekvencijama. Za prahove aktivirane tokom 90 i 120 min taj široki Ramanov efekat postaje niži od pika (LO₁+TO₂), a istovremeno se zapaža i znatno slabljenje intenziteta Ramanovih moda drugog reda u opsegu od 590 do 760 cm⁻¹. S druge strane, intenzitet R-mode (E_g+B_{1g}), (LO₁+TO₂) dubleta i TO₄ mode kontinualno raste. Takođe se može uočiti i uvećanje X₁ i X₂ moda, posebno za aktivaciju do 60 minuta. Iako je ponašanje X₁ i X₂ mode sa porastom vremena aktivacije do 60 minuta analogno ponašanju TO₂ i TO₄ moda, njihov položaj ne upućuje na zaključak da je reč o Ramanovim modama prvog reda u SrTiO₃. Primećen je i povećan doprinos LO₄ mode za duža vremena aktivacije, dok LO₃ moda postaje uočljiva samo za aktivaciju dužu od 60 minuta. Kod moda drugog reda je za aktivaciju od 60 minuta primećen vrlo slab pik dubleta (LO₂+TO₃) na ~258 cm⁻¹, što ukazuje na moguću relaksaciju inverzione simetrije u polikristalnom SrTiO₃ sa uvećanjem koncentracije defekata i mikronaprežanja [287]. Iako se u najduže aktiviranim

prahovima (STO120) događa blagi porast intenziteta pika nepolarne "silent" mode, on ipak ostaje slabo izražen, što znači da dugodometna strukturna distorzija nije uspostavljena, kao i da je broj polarnih mikroregiona mali i još uvek nema preklapanja susednih polarnih mikroregiona [287].



Slika 32. Uticaj vremena mehaničke aktivacije na Ramanov spektar neaktiviranog i mehanički aktiviranih nedopiranih SrTiO₃ prahova [195].

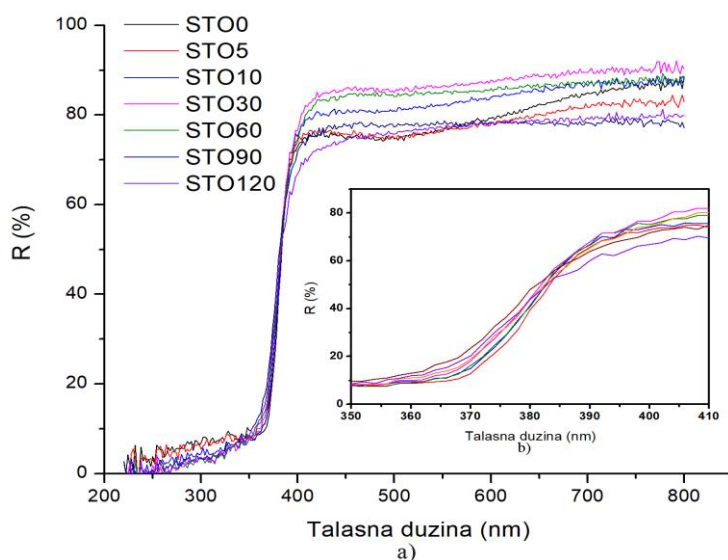
Raman spektroskopija ukazuje na pomeranje pikova TO₄ mode, X₁ mode i (LO₁+TO₂) dubleta prema višim frekvencijama. Moda X₁ se pomera sa pozicije 107 cm⁻¹ na 109,8 cm⁻¹. Dublet (LO₁+TO₂) za vreme aktivacije od 90 minuta se pomera sa položaja 174,2 cm⁻¹ na 176,2 cm⁻¹. Analogno ponašanje pokazuje i TO₄ moda koja se pomera sa položaja 539,5 cm⁻¹ u neaktiviranom prahu na 542,7 cm⁻¹ u spektru prahova aktiviranih tokom 30-90 minuta, tj. na 542 cm⁻¹ u spektru praha aktiviranog tokom 120 min. Zapaženo pomeranje polarnih TO₂ i TO₄ moda je prvenstveno posledica unošenja mikronapreznja u SrTiO₃ rešetku, ali i posledica smanjenja veličine kristalita. Promene u intenzitetu tih moda, koje se dešavaju sa porastom vremena aktivacije su analogne promenama njihovog intenziteta koje su u literaturi konstatovane sa opadanjem temperature [287]. Ovakvo međusobno slično ponašanje TO₂ i TO₄ moda, u pogledu promene njihovih intenziteta i položaja u spektru, je u saglasnosti sa promenama uočnim u literaturi pri opadanju veličine čestica [291]. S druge strane, R-strukturna moda pokazuje pomeranje prema nižim frekvencijama sa porastom vremena aktivacije.

Pojava Ramanove linije jedinjenja SrCO_3 u prahu aktiviranom 10 minuta i uvećanje intenziteta te linije sa produžavanjem aktivacije praha ukazuju na formiranje SrCO_3 na površini čestica, što je u skladu i sa rezultatima XRD analize. Formiranje SrCO_3 je posledica uvećanja površinske aktivnosti aktiviranih prahova i činjenice da je aktivacija vršena u vazduhu.

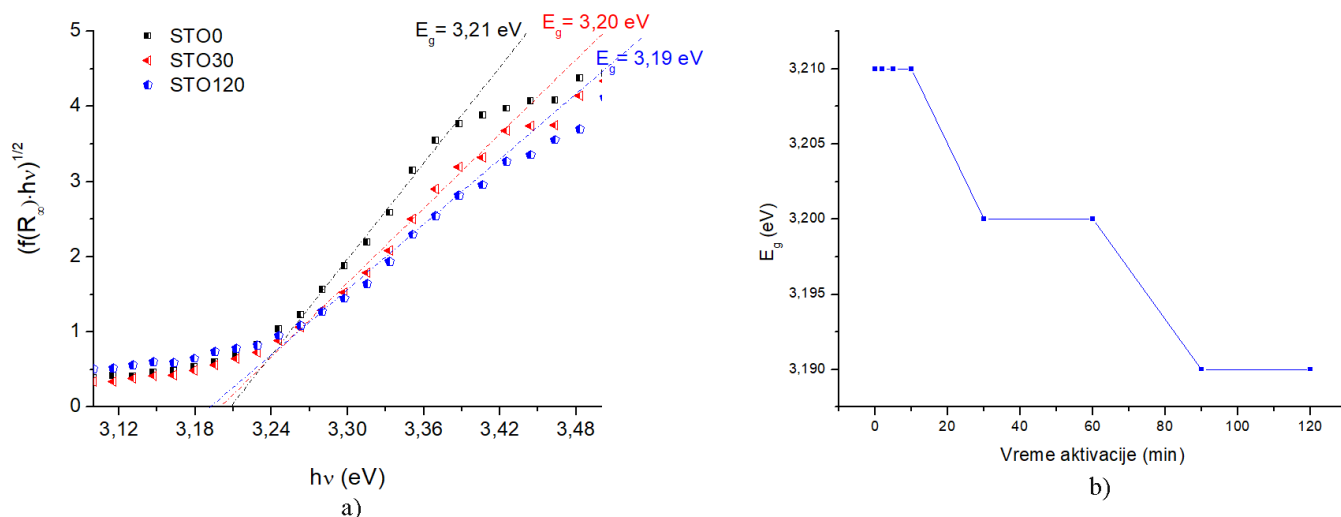
4. 1. 7. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na optička svojstva SrTiO_3 praha primenom difuziono-refleksione spektroskopije

Analiza optičkih svojstava kristalnih materijala pomoću UV-Vis dela spektra elektromagnetnog zračenja predstavlja praktičan način dobijanja informacija o elektronskoj strukturi materijala i elektronskim prelazima. Optička svojstva neaktiviranog i mehanički aktiviranih nedopiranih SrTiO_3 uzoraka su ispitivana pomoću UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije, gde se nakon ozračivanja materijala analizira spektar elektromagnetnog zračenja reflektovanog sa površine materijala u funkciji od talasne dužine primenjenog (upadnog) zračenja (sl. 33).

Slika 34a prikazuje grafik zavisnosti $[f(R_\infty/h\nu)]^{1/2}$ u funkciji $h\nu$ gde je linearni deo krive produžen kako bi se dobio presek sa x -osom u cilju dobijanja vrednosti energije zabranjene zone kod indirektno-dozvoljenog prelaza, za neaktiviran prah i prahove koji su aktivirani tokom 30 i 120 minuta. Na slici 34b predstavljena je zavisnost vrednosti veličine energije zabranjene zone od vremena mehaničke aktivacije. Uočava se pomeranje energije zabranjene zone prema nižim vrednostima sa porastom vremena mehaničke aktivacije, od 3,21 eV do 3,19 eV. Pomenuto pomeranje energije zabranjene zone može prvenstveno biti posledica dva efekta: a) uvećanja količine TiO_2 u sistemu, koje se javlja sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije (videti sliku na kojoj je prikazan XRD), i b) uvećanja koncentracije kiseonikovih vakancija u sistemu. Naime, TiO_2 jedinjenje pokazuje nešto nižu vrednost energije zabranjene zone u odnosu na SrTiO_3 , i njegovo prisustvo na površini čestica može dovesti do postepenog smanjenja ukupne širine zabranjene zone posmatranog sistema [202]. Takođe, *ab initio* proračuni vezani za defekte (vakancije) u stroncijum-titanatu ukazuju na blago opadanje vrednosti energije zabranjene zone sa porastom koncentracije kiseonikovih vakancija [201]. Na osnovu XRD analize (odjeljak 4. 1. 5.) primećen način promene parametra rešetke a sa uvećanjem vremena aktivacije može da ukazuje na fluktuacije u koncentraciji kiseonikovih vakancija.



Slika 33. a) UV-Vis difuziono-refleksioni spektar za neaktivirani i mehanički aktivirane nedopirane SrTiO_3 prahove i b) uvećani deo grafika za početak apsorpcije [195].



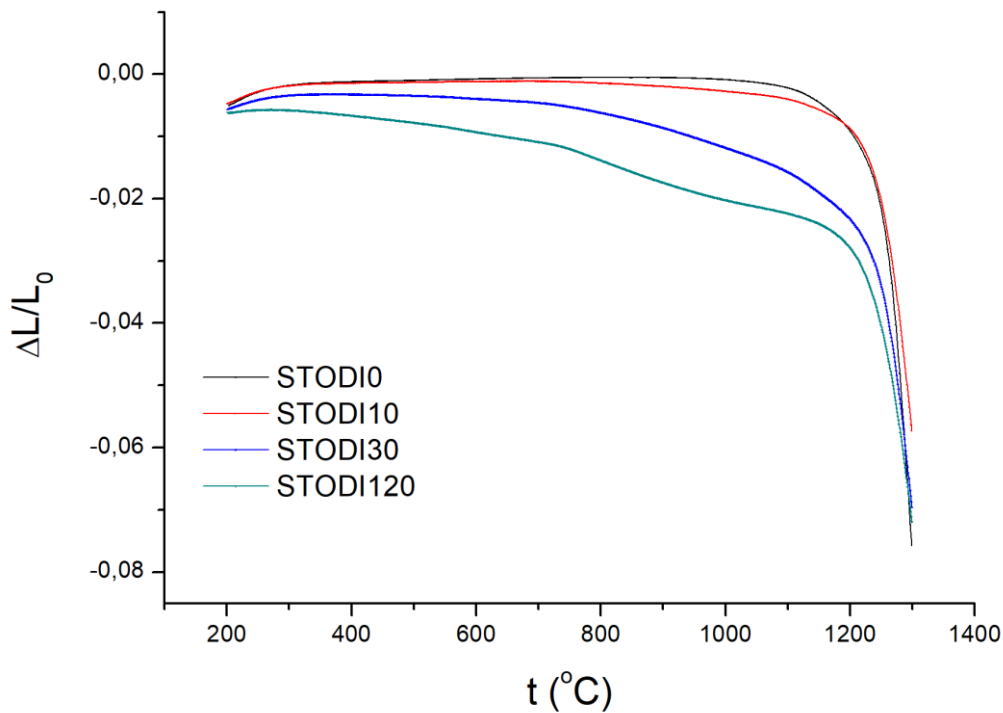
Slika 34. a) Modifikovana Kubelka-Munk funkcija i vrednost energije zabranjene zone kod neaktiviranog, 30 minuta i 120 minuta aktiviranog uzorka SrTiO₃ (Taukova metoda) i b) zavisnost vrednosti veličine energije zabranjene zone od vremena mehaničke aktivacije [195].

4. 2. Dilatometrijska analiza uticaja mehaničke aktivacije na proces sinterovanja nedopiranog SrTiO₃

Tokom mehaničke aktivacije dolazi do promena u strukturi i veličini čestica, što je uzrok morfološke i strukturne nestabilnosti početnog praha. Kao posledica nastalih promena u prahu dolazi do izmenjene sinterabilnosti presovanih uzoraka za dati režim sinterovanja, kao i do promene u njihovoj konačnoj strukturi. U cilju praćenja novonastalih promena uzrokovanih mehaničkom aktivacijom, urađena je dilatometrijska analiza nedopiranih SrTiO₃ uzoraka.

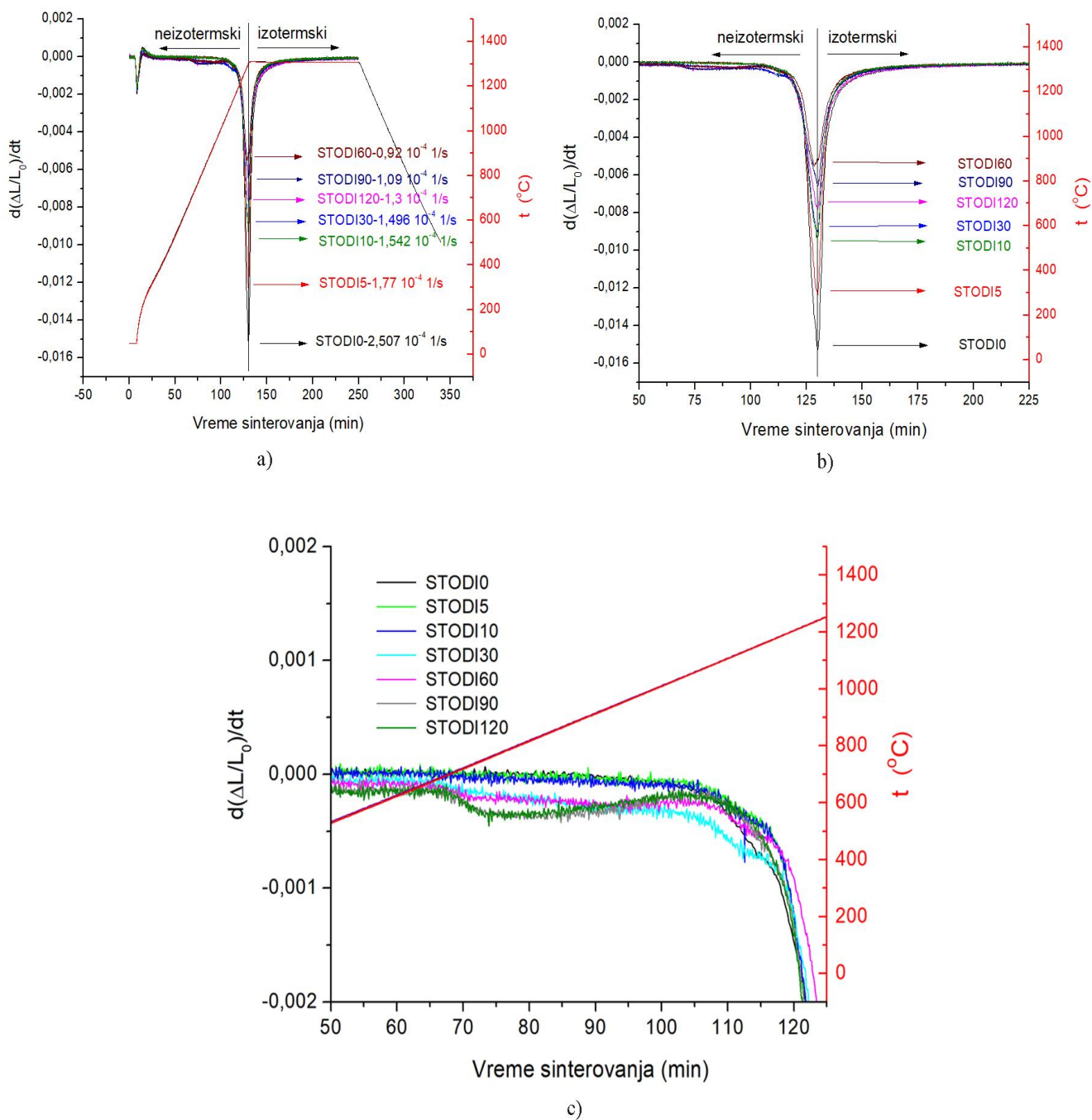
Dilatometrijska analiza je pokazala da mehanička aktivacija ima značajan uticaj na proces skupljanja tokom sinterovanja. Na slici 35 koja predstavlja rezultate merene pri konstantnoj brzini zagrevanja od 10 °C/min, za četiri vremena mehaničke aktivacije (0, 10, 30 i 120 minuta), primećeno je da kako vreme mehaničke aktivacije raste tako se temperature početka skupljanja uzoraka značajno smanjuju.

U različitim temperaturnim regionima oblik dilatometrijskih krivih i njihovi nagibi se takođe značajno menjaju usled izvršene aktivacije (naročito za aktivaciju od 30 minuta i duže), ukazujući da mehanička aktivacija dovodi do skraćivanja difuzionih puteva i do postepenijeg skupljanja unutar šireg opsega temperatura, u poređenju sa neaktiviranim uzorkom. Naime, kod neaktiviranog uzorka se primećuje naglo skupljanje nakon postizanja neke karakteristične temperature sinterovanja. Ovo ukazuje da bi moglo da se očekuje da mehanička aktivacija dovede do homogenijeg i gušće sinterovanog uzorka.



Slika 35. Relativno linearno skupljanje u funkciji temperature pri dilatometrijskom ispitivanju uzoraka STODI0, STODI10, STODI30 i STODI120, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min [292].

Uticaj mehaničke aktivacije na brzinu skupljanja uzorka tokom procesa sinterovanja predstavljen je na slici 36a. Kao što je ranije pomenuto, mehanička aktivacija je dovela do većih gustina ispresaka, pri čemu je primećeno povećanje gustine od 10-20 % u odnosu na neaktivirane ispreske (sl. 29). U skladu sa tim uočeno je da su maksimumi brzina skupljanja aktiviranih uzoraka tokom procesa sinterovanja nižih vrednosti u odnosu na neaktivirani uzorak (sl. 36 b). Na slici 36c su istaknuta dva efekta koja se javljaju u temperaturnim intervalima od 600-1000 °C i od 1100-1200 °C. Ovi efekti mogu poticati: od kretanja dislokacija, čije stvaranje je bilo podstaknuto tokom mehaničke aktivacije, i b) od stvaranja vakancija (naročito kiseonikovih vakancija) tokom zagrevanja. Inače, smatra se da je SrTiO₃ generalno podložan formiranju dislokacija i kiseonikovih vakancija [293]. Stoga se može smatrati da je smanjenje veličine čestica tokom mehaničke aktivacije bilo praćeno formiranjem različitih defekata, pri čemu su dislokacije mogle biti relativno lako formirane zbog niske vrednosti energije aktivacije. Tokom zagrevanja dolazi do kretanja dislokacija i struktura materijala se oporavlja, dok se u isto vreme povećava broj vakancija, što je praćeno njihovom migracijom od mesta nastajanja do mesta njihove rekombinacije. Ovi procesi određuju dominantne mehanizme transporta mase tokom sinterovanja prilikom konstantne brzine zagrevanja, a moglo bi se očekivati da sa porastom temperature prisutne kiseonikove vakancije postanu veoma važan kinetički parametar u transportu mase. Iako je interakcija između pojedinačnih dislokacija i vakancija u monokristalu pretežno pod uticajem preusmeravanja putanje vakancije duž dislokacije, u polikristalnim sistemima situacija je kompleksnija zbog toga što koncentracija dislokacija igra bitnu ulogu. Prilikom interakcije dislokacija sa vakancijama, može doći do pojave njihovog penjanja, formiranja parcijalnih dislokacija, tzv. preskakanja, ili anihilacije [294]. Vrsta interakcije zavisice od koncentracije dislokacija i vakancija, kao i od energije unete u sistem, putem zagrevanja ili uvođenjem napreznja. Dislokacije mogu kliziti kroz kristal, nagomilavati se i/ili formirati niskougaone granice zrna [295]. Kako se veliki broj defekata može indukovati mlevenjem, očekuje se da tokom zagrevanja dolazi do anihilacije vakancija i različitih oblika organizovanih dislokacija, kao i do formiranja niskougaonih granica zrna [295].

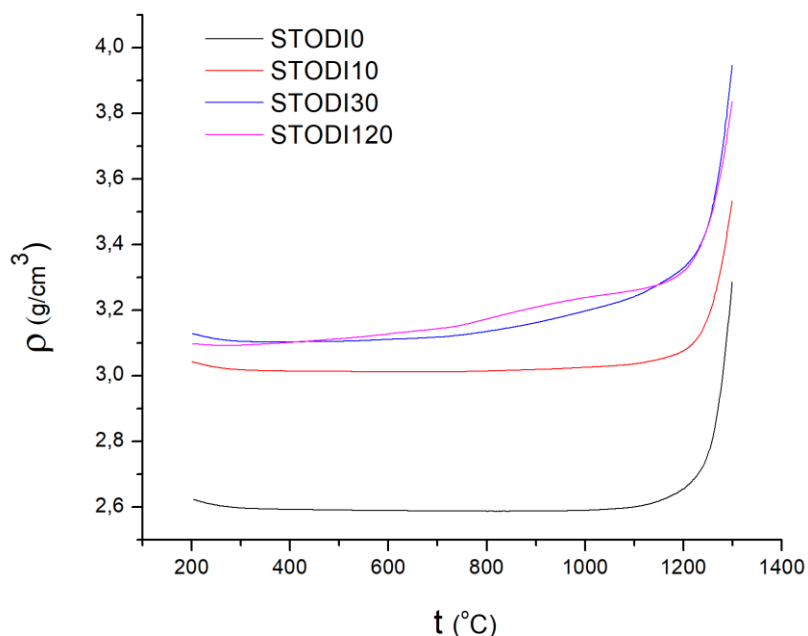


Slika 36. a) Brzina sinterovanja u funkciji vremena sinterovanja, sa prikazanim profilom zagrevanja tokom sinterovanja. Strelicama su istaknute pozicije maksimalnih brzina skupljanja uzoraka sa različitim vremenom aktivacije, b) uvećani deo položaja maksimalnih brzina skupljanja uzoraka i c) uvećani deo grafika a [292].

Na slici 36b brzina skupljanja pri zagrevanju od 600 °C do 800 °C je veća za prahove koji su aktivirani više od 10 minuta, što se može povezati sa kretanjem dislokacija, izrazitijom pojavom dislokacionog penjanja i anihilacijom dislokacija sa vakancijama. Za interakciju između dislokacija je potrebna niža energija u slučaju mehanički aktiviranih uzoraka, jer je u tim uzorcima koncentracija dislokacija relativno visoka na nižim temperaturama žarenja uzoraka [296]. Sa porastom koncentracije kiseonikovih vakancija, interakcija dislokacija sa vakancijama postaje izraženija, utičući i na difuzione procese [297-299]. Pri razmatranju dilatometrijskog efekta u

oblasti 1100-1200 °C primećuje se dodatno skupljanje, što može biti posledica formiranja niskougaoanih granica zrna koje su uzrokovane nagomilavanjem dislokacija i promenama u procesu difuzije kiseonikovih vakancija [295]. Nakon neizoternskog sinterovanja, svi uzorci pokazuju početak procesa rekristalizacije koji nastaje istovremeno sa promenom režima zagrevanja iz neizoternskog u izoternski. Ovo se manifestuje pojavom oštrog pika maksimuma brzine sinterovanja, što ukazuje da antagonizam između rekombinacija različitih tipova defekata provocira relaksaciju sistema kroz proces rekristalizacije, pri čemu se centri rekristalizacije teže formiraju i nestabilniji su. Imajući u vidu da početak izoternskog intervala sinterovanja dovodi do smanjenja koncentracije kiseonikovih vakancija i do brzog početka procesa rekristalizacije, primena tzv. "Master Sintering" krive nije pogodna za određivanje energije aktivacije. Međutim, za određivanje energije aktivacije se može koristiti konvencionalnija metoda koja se odnosi na početni stadijum sinterovanja.

Zavisnost gustine uzoraka (jed. 35) od temperature sinterovanja sve do 1300 °C je predstavljena na slici 37. Slika potvrđuje da vrednosti gustina nakon neizoternskog sinterovanja rastu sa porastom vremena aktivacije. Gustine STODI0 i STODI10 uzoraka se ne menjaju značajno sve dok temperatura ne dostigne vrednost oko 1100 °C, a sa dostizanjem temperature oko 1230 °C dolazi do njihovog naglog uvećanja. U slučaju STODI30 i STODI120 uzoraka uočava se postepeno uvećanje gustina na nižim temperaturama (~750 °C i ~550 °C, redom), uz nagli porast na temperaturama iznad 1200 °C. Razmatrajući vrednosti krajnjih gustina uzoraka (jed. 26) nakon neizoternskog i izoternskog režima sinterovanja, može se zaključiti da su gustine uzoraka aktiviranih tokom 10 ($\rho \sim 4,08 \text{ g/cm}^3$) i 30 minuta ($\rho \sim 4,04 \text{ g/cm}^3$) više u odnosu na gustine neaktiviranog uzorka ($\rho \sim 3,59 \text{ g/cm}^3$) i uzorka aktiviranog tokom 120 minuta ($\rho \sim 3,96 \text{ g/cm}^3$) (tab. 1). Ovakve vrednosti gustina se mogu korelisati sa pojavom različite mikrostrukture uzoraka analizirane SEM metodom (sl. 38 a, c, d, g) i različitim difuzionim putevima unutar i van aglomerata.

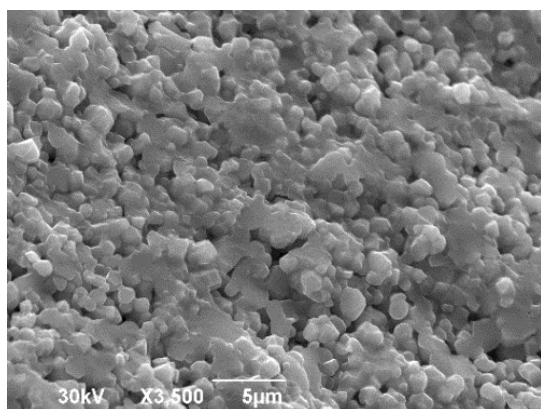


Slika 37. Zavisnost gustine STODI0, STODI10, STODI30 i STODI120 presovanih prahova od temperature tokom neizoternskog sinterovanja, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min [292].

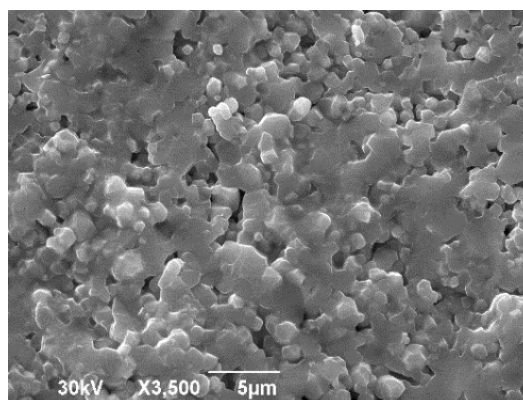
Mikrostrukturna analiza STOS0 uzorka (sl. 38 a) ukazuje na dominantnu pojavu zrna poliedarskog oblika sa zaobljenim ivicama i poliedarskih zrna međusobno spojenih, uz prisustvo

pora. Uzorci STOS10 i STOS30 imaju gušću i manje poroznu mikrostrukturu, tako da pokazuju veće vrednosti gustina nakon procesa sinterovanja, mada je uočeno i prisustvo sekundarnih aglomerata u uzorku STOS30 (sl. 38 d). Kod uzorka STOS120 se primećuju regioni koje čine sinterovana poliedarska zrna i regioni sa relativno sferičnim aglomeratima (sl. 38 g). Prisustvo aglomerata može značajno usporiti proces densifikacije uzorka tokom sinterovanja i samim tim voditi ka nižim vrednostima krajnjih vrednosti gustina [300]. Ovo može biti posledica manje efikasnog i kasnije započetog procesa sinterovanja koje se javlja među aglomeratima, u poređenju sa sinterovanjem unutar aglomerata, ili u poređenju sa procesom densifikacije koji se odvija među gusto pakovanim česticama koje okružuju aglomerate. Inače, literaturni podaci sugerišu da aglomerati mogu biti podvrgnuti dejstvu kompresivnog pritiska, dok se naprezanja javljaju u okolnoj matrici, pri tom inhibirajući proces densifikacije u isprescima [301].

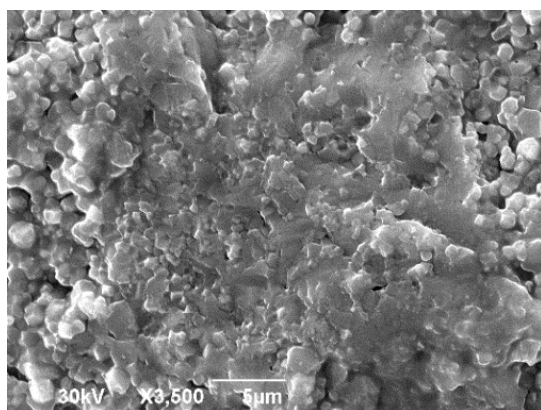
Sinterovani uzorak aktiviran tokom 5 minuta ima veću gustinu i nešto manju srednju veličinu pora, u poređenju sa neaktiviranim uzorkom (sl. 38 a, b, tab. 7). Mehanička aktivacija pojačava procese transporta i to rezultuje u dobijanju manje porozne mikrostrukture. Takođe, kod STOS5 uzorka se uočava uniformnija raspodela čestica po veličini u odnosu na STOS10 uzorak (sl. 38 b, c). Za aktivacije veće od 30 minuta uočava se pojačano sinterovanje zrna unutar aglomerata i tada aglomerati postaju znatno kompaktniji, a dolazi do istovremenog porasta interaglomeratnih pora (sl. 38 e). U uzorcima aktiviranim duže od 60 minuta nisu uočene pore sferičnog oblika, što sugeriše da sinterovanje nije dostiglo svoj krajnji stadijum, ali se uočava prisustvo manjih čestica, kao posledica produžene aktivacije (sl. 38 f, g).



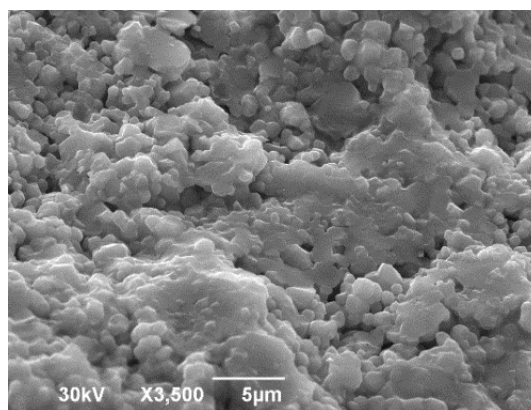
a)



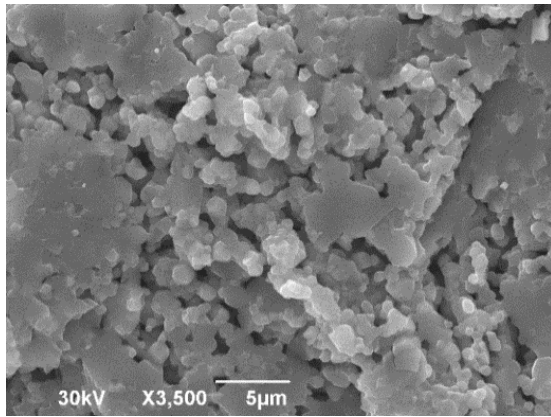
b)



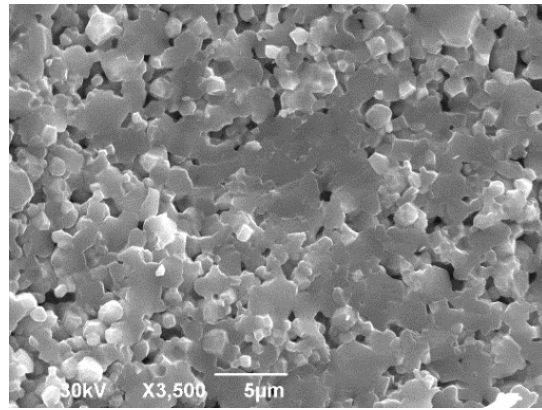
c)



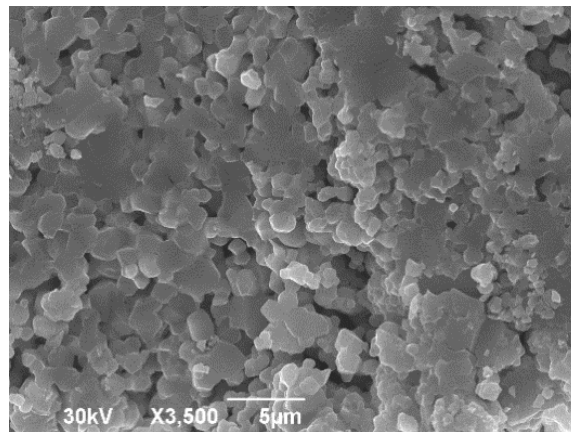
d)



e)



f)



g)

Slika 38. SEM analiza: a) neaktiviranog i b)-g) 5, 10, 30, 60, 90 i 120 minuta aktiviranih SrTiO₃ uzoraka sinterovanih na 1300 °C, vreme izoternskog sinterovanja 2 h [292].

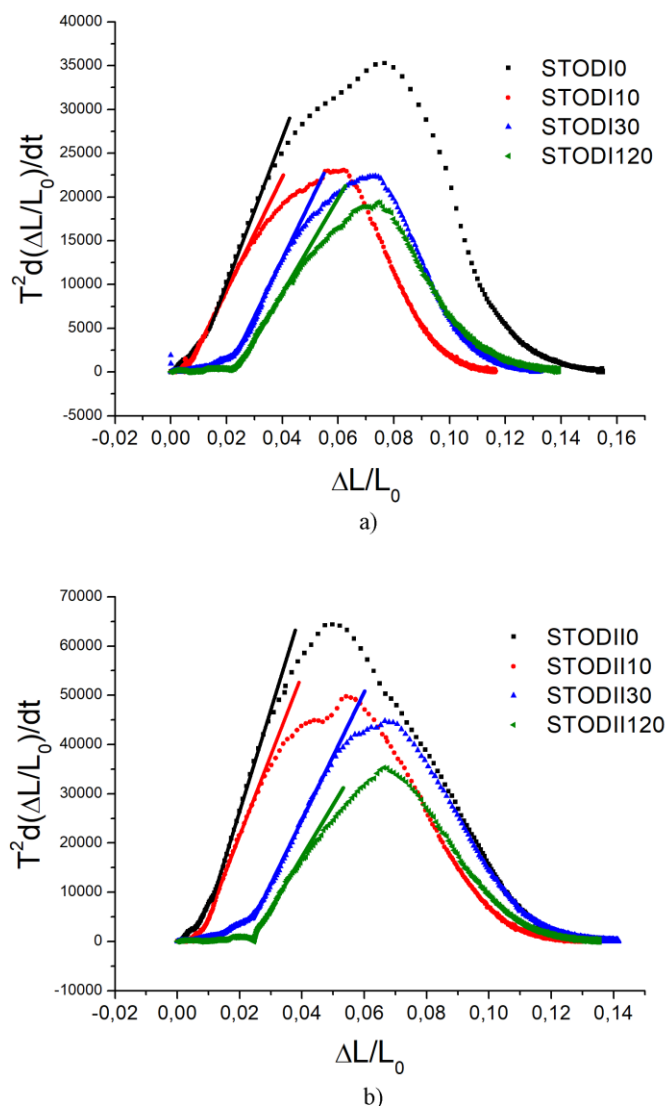
Za dalju procenu uticaja mehaničke aktivacije na kinetiku početnog stadijuma neizoternskog sinterovanja primenjena je jednačina koju su predložili Vulfri i Banister (Woolfrey and Bannister) [302], a koja se zasniva na posmatranju brzine skupljanja ispreska pri konstantnoj brzini zagrevanja:

$$T^2 \frac{d(\frac{\Delta L}{L_0})}{dt} = \frac{aQ}{(m+1)R} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right), \quad (37)$$

gde je: T - vrednost temperature u Kelvinima, a - brzina zagrevanja, Q - vrednost efektivne energije aktivacije ("apparent activation energy") procesa koji su odgovorni za skupljanje i sinterovanje, m - parametar čija vrednost karakteriše dominantni mehanizam transporta mase, dok je R - univerzalna gasna konstanta. Na slici 39 je prikazana zavisnost $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$ od $(\Delta L/L_0)$ i uticaj mehaničke aktivacije na nagib dobijenog grafika kod početnog stadijuma sinterovanja, za dve brzine zagrevanja q_I i q_{II} .

Sa grafika se vidi da vrednost odnosa $Q/(m+1)$ opada sa porastom vremena aktivacije, što ukazuje da vrednost energije aktivacije opada i/ili da parametar m raste sa primenom mehaničke aktivacije, a to se obično povezuje sa promenom u dominantnom mehanizmu transporta mase. Oblik

krive na sl. 39, za svaki od uzoraka, ukazuje na kompleksnost procesa sinterovanja (sastoji se od dva ili tri preklapajuća jednostepena procesa).



Slika 39. Kriva zavisnosti $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$ u funkciji $(\Delta L/L_0)$, za brzine zagrevanja: a) 10 °C/min i b) 20 °C/min [292].

Dornov metod je korišćen kako bi se ispicao uticaj mehaničke aktivacije na vrednost efektivne energije aktivacije (Q) za početni stadijum sinterovanja. Budući da su uslovi zagrevanja različitih SrTiO₃ uzoraka bili isti, može se dobiti relativno pouzdana procena uticaja mehaničke aktivacije [302, 303], na osnovu izraza:

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right), \quad (38)$$

gde su v_1 i v_2 brzine skupljanja na temperaturama T_1 i T_2 , redom. Dobijeni rezultati za brzinu zagrevanja od 10 °C/min pokazuju da se vrednost Q smanjuje, od 720 KJ/mol za neaktivirani uzorak, do vrednosti od ~520 KJ/mol za uzorke STODI10 i STODI30 i do 420 KJ/mol za uzorak STODI120. Vrednost Q kod neaktiviranog uzorka je veoma bliska vrednosti energije aktivacije

sinterovanja kod komercijalno dobijenih oksidnih jedinjenja, uključujući i perovskitne okside [304]. Iz literaturnih podataka sledi da je Dornova metoda primenjena kod titanatne keramike čak i za veće brzine zagrevanja kao što je 45 °C/min [305], u ovom istraživanju dobijeni su i analizirani rezultati pri brzini zagrevanja od 20 °C/min (maksimalna brzina zagrevanja pri sinterovanju koja je korišćena u ovim istraživanjima). Vrednosti Q dobijene na osnovu dilatometrijskih merenja za datu brzinu zagrevanja opadaju kontinualno sa produženjem vremena mehaničke aktivacije, sa vrednosti od 840 kJ/mol na vrednosti: 650, 510 i 420 kJ/mol za uzorke STODII0, STODII10, STODII30 i STODII120, redom. Ovim je potvrđen trend smanjenja vrednosti Q sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije. Dobijene niže vrednosti energije aktivacije kod mehanički aktiviranih uzoraka, u odnosu na neaktivirani uzorak, se mogu korelisati sa zapažanjem da linearno skupljanje uzorka počinje na znatno nižim temperaturama nego u neaktiviranom uzorku.

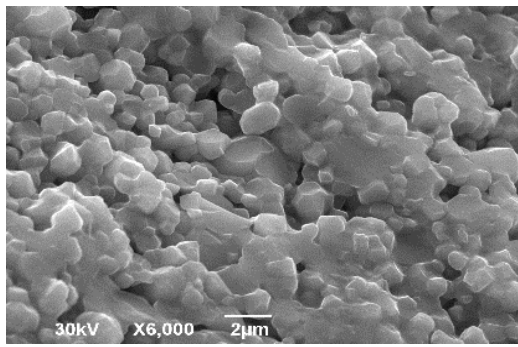
4. 3. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopirane stroncijum-titanatne keramike

Veličina i oblik čestica, gustine ispresaka, režim i atmosfera sinterovanja, kao i prisustvo nečistoća, imaju veoma značajnu ulogu prilikom dobijanja keramičkih materijala sa unapred zadatim svojstvima putem procesa sinterovanja. Značajnu ulogu ima i mehanička aktivacija kao proces koji može predhoditi sinterovanju, a sa kojom se dobijaju čestice manjih dimenzija, što dalje vodi uvećanju specifične površine i povećanoj reaktivnosti materijala [306]. Mehanička aktivacija može biti pogodna metoda kako bi se izveo što kvalitetniji proces sinterovanja u cilju dobijanja homogene i guste keramike. S tim u vezi veličina čestica je jako bitna jer u slučaju prisustva veće količine jako sitnih čestica moglo bi doći do raslojavanja ispreska tokom kompaktiranja praha kao posledica nehomogenog pakovanja čestica i zadržavanja gasa što dalje vodi ka formiranju pukotina. S druge strane, u slučaju prisustva suviše krupnih čestica dolazilo bi do prekomernog rasta zrna tokom sinterovanja [173].

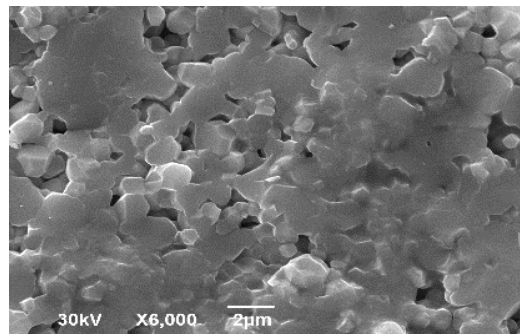
Korišćenjem aktiviranih prahova može se uticati na snižavanje temperature i skraćivanje vremena sinterovanja, kao i na dobijanje keramike sa boljim svojstvima [225].

4. 3. 1. Analiza rezultata dobijenih SEM metodom i metodom rendgenske difraktometrije SrTiO₃ keramike

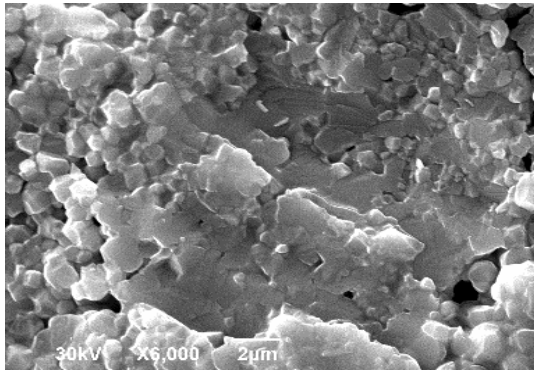
SEM analiza STOS0 uzorka ukazuje na relativno poroznu mikrostrukturu, gde čestice zadržavaju svoj oblik (sl. 40 a). Ovo je tipično za početni stadijum sinterovanja. Pore su nejednakog oblika sa prosečnom veličinom ~1,63 μm, dok je prosečna veličina zrna ~1,23 μm (tab. 7). Ponašanje uzorka tokom procesa sinterovanja dosta zavisi od morfologije polaznih prahova, a ona je uslovljena: količinom energije koja je unesena procesom mehaničke aktivacije, korišćenim pritiskom presovanja, temperaturom i atmosferom u kojoj se vrši sinterovanje. Takođe, jedan od bitnih faktora kod procesa sinterovanja jeste i gustina ispresaka. U sinterovanim uzorcima STOS5, STOS10 i STOS30 uočava se manje porozna mikrostruktura i prisustvo većih zrna, što može biti posledica inteziviranja transportnih procesa usled uvođenja mehaničke aktivacije (sl. 40 b-d, tab.7). Naime, tokom mehaničke aktivacije dolazi do smanjenja veličine čestica, a time i do uvećanja njihove slobodne površine koja tokom procesa sinterovanja omogućava inteziviranje procesa difuzije duž granice zrna koja predstavlja bitan mehanizam transporta mase tokom densifikacije nanokristalnih keramičkih materijala [307]. Veličine zrna kod sinterovanih uzoraka aktiviranih 5, 10 i 30 minuta se kreću u intervalu 1,34-1,67 μm (tab. 7).



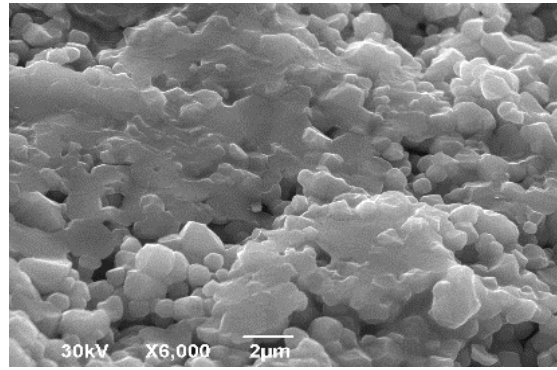
a)



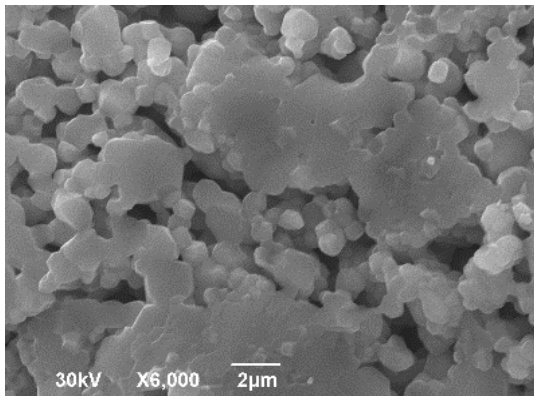
b)



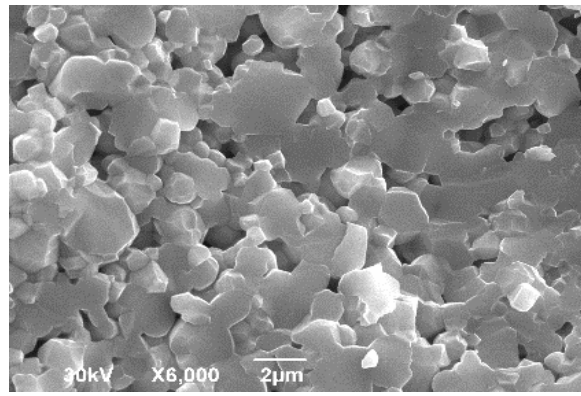
c)



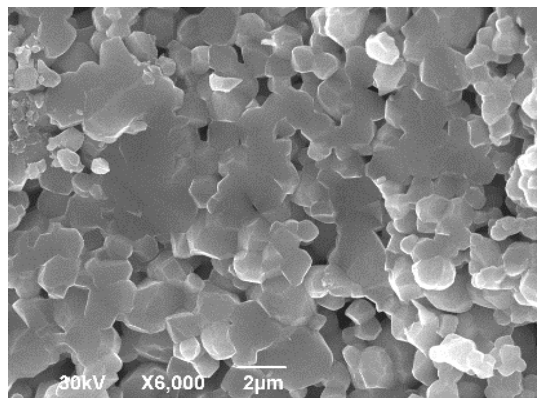
d)



e)



f)

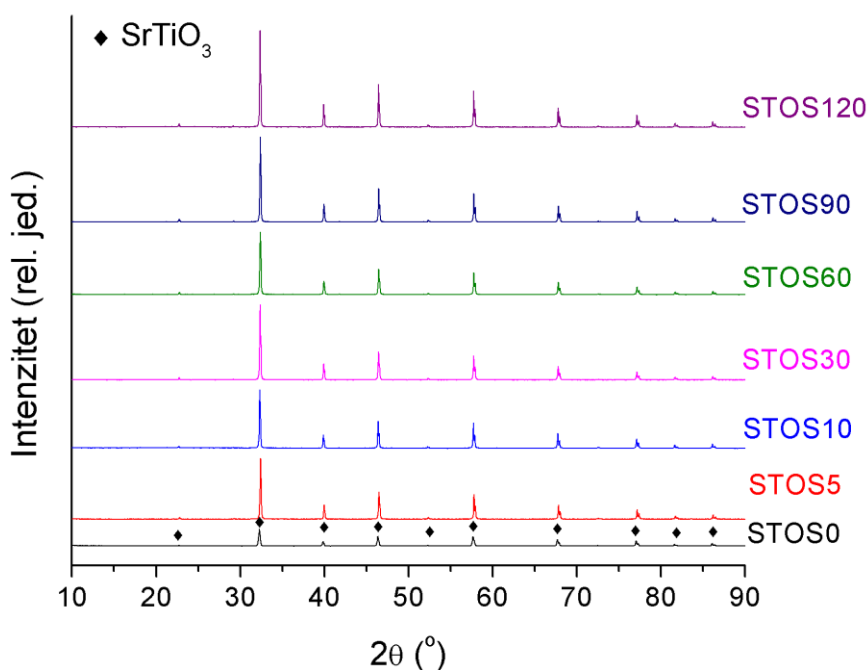


g)

Slika 40. SEM mikrografije: (a) neaktiviranog i (b-g) aktiviranih 5, 10, 30, 60, 90 i 120 min nedopiranih SrTiO₃ uzoraka sinterovanih na 1300 °C (2h).

U ispresku dobijenom od praha koji je aktiviran tokom 60 minuta primećeno je prisustvo aglomerata. Vrsta aglomerata, njihova raspodela po veličini i relativna gustina su usko povezane sa nastankom mikronaprezanja i formiranjem mikrostrukturnih defekata, kao i sa pojačanim rastom zrna tokom sinterovanja [308]. U skladu sa tim zapažen je pojačan rast zrna kod STOS60 uzorka (veličina zrna $\sim 2,02 \mu\text{m}$) kao posledica pojačanog sinterovanja unutar aglomerata, i tada se javlja uvećana poroznost među aglomeratima, pri čemu je sinterovanje između zrna koja su u okruženju slabije (sl. 40 e) [309, 310]. Nesferični oblik pora, čak i kod uzoraka aktiviranih duže od 60 minuta, ukazuje na to da sinterovanje nije postiglo krajnji stadijum (sl. 40 f, g). Analize praha, izložene u prethodnim poglavljima, su pokazale da su pri produženju vremena mehaničke aktivacije (do 90 i 120 min) u prahu bili prisutni procesi razbijanja aglomerata, kao i procesi stvaranja novih. Sa tog aspekta se može tumačiti pojava snižavanja veličina zrna i pora u sinterovanim uzorcima STOS90 i STOS120, u odnosu na uzorke STOS60 (tab. 7). Ovo je u skladu sa PSA i SEM analizom za STOS90 i STOS120 uzorke (sl. 21 a, sl. 26 c, d, tab. 7).

Kvalitativnom analizom XRD spektara, uočeno je prisustvo jedne faze perovskitnog SrTiO_3 jedinjenja (sl. 41). Položaji pikova stroncijum-titanatne faze dobijeni eksperimentalnim putem se u potpunosti poklapaju sa položajima pikova na difraktogramu koji se nalazi u kristalografskoj bazi podataka (br. kartica COD ID: 15121214), a koji odgovara kubnom SrTiO_3 sa prostornom grupom simetrije $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Ne uočava se prisustvo sekundarne faze u uzorcima.



Slika 41. XRD difraktogrami neaktiviranog i aktiviranih nedopiranih SrTiO_3 uzoraka sinterovanih na 1300°C (2h).

Ritveldovo utičnjavanje profila difrakcionih linija, izvedeno na XRD spektrima sinterovanih uzoraka, je urađeno u cilju kvantitativnog određivanja promene parametara kristalne rešetke a i mikrostrukturnih parametara kao što su srednja veličina kristalita i mikronaprezanja. U tabeli 7 su prikazani rezultati dobijeni Ritveldovim utičnjavanjem i SEM analizom.

Sinterovanje je proces tokom kojeg dolazi do rasta zrna i anihilacije defekata, pri čemu se javlja oporavak kristalne strukture. U uzorcima STOS5 i STOS10 je primećeno opadanje veličine kristalita do vrednosti $\sim 230 \text{ nm}$ i 210 nm , što može biti posledica usitnjavanja čestica polaznog praha usled mehaničke aktivacije, uz istovremeni porast mikronaprezanja sa vrednosti 0,015 na

0,019 što je posledica veće koncentracije zaostalih defekata u sistemu. Kod sinterovanih uzoraka aktiviranih 30 i 60 minuta veličine kristalita se uvećavaju na vrednosti od 280 nm i 500 nm, što je direktna posledica pojačanog sinterovanja unutar prisutnih čvrstih sekundarnih aglomerata u isprescima. Veličina kristalita kod STOS60 uzorka je znatno veća u odnosu na uzorak STOS30, tako da se može reći da u ovom uzorku proces rekristalizacije počinje na nižoj temperaturi, a rezultat toga je nastajanje većih kristalita (novi mozaični blokovi) po postizanju određene vrednosti temperature sinterovanja. Kod STOS90 i STOS120 uzoraka veličina kristalita opada na 460 nm i 300 nm, a uzrok može biti prisustvo manjih čestica u isprescima sa nehomogenom raspodelom po veličini, nastalih tokom procesa aktivacije (sl. 21 a). Vrednosti mikronaprezanja kod ovih uzoraka su u intervalu 0,021-0,022, što ukazuje na niže koncentracije defekata, naročito dislokacija, koje su se većim delom eliminisale tokom sinterovanja.

Primećuje se da je vrednost parametra a kod sinterovanih SrTiO₃ uzoraka manja u odnosu na uzorke SrTiO₃ prahova, što je posledica smanjenja koncentracije defekata tokom procesa sinterovanja pri kojem se sistem relaksira (tab. 7).

Tabela 7. Mikrostrukturni parametri nedopirane SrTiO₃ keramike, dobijeni Ritveldovom i SEM analizom.

Vreme aktivacije (min)	Parametar rešetke (Å)	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanja	Prosečna veličina zrna (µm)	Prosečna veličina pora (µm)
0	3,9045±0,0001	345±10	0,011±0,001	1,23	1,63
5	3,9049±0,0001	230±10	0,015±0,001	1,34	1,37
10	3,9054±0,0001	210±10	0,019±0,001	1,49	0,96
30	3,9048±0,0001	280±10	0,034±0,001	1,67	1,56
60	3,9044±0,0001	500±10	0,024±0,001	2,02	2,5
90	3,9056±0,0001	460±10	0,021±0,001	1,45	1,67
120	3,9060±0,0001	300±10	0,022±0,001	1,75	1,16

U slučaju sinterovanih uzoraka vrednost parametra rešetke a se menja sa uvećanjem vremena mehaničke aktivacije na sledeći način: aktivacija od 5 i 10 minuta vodi ka uvećanju

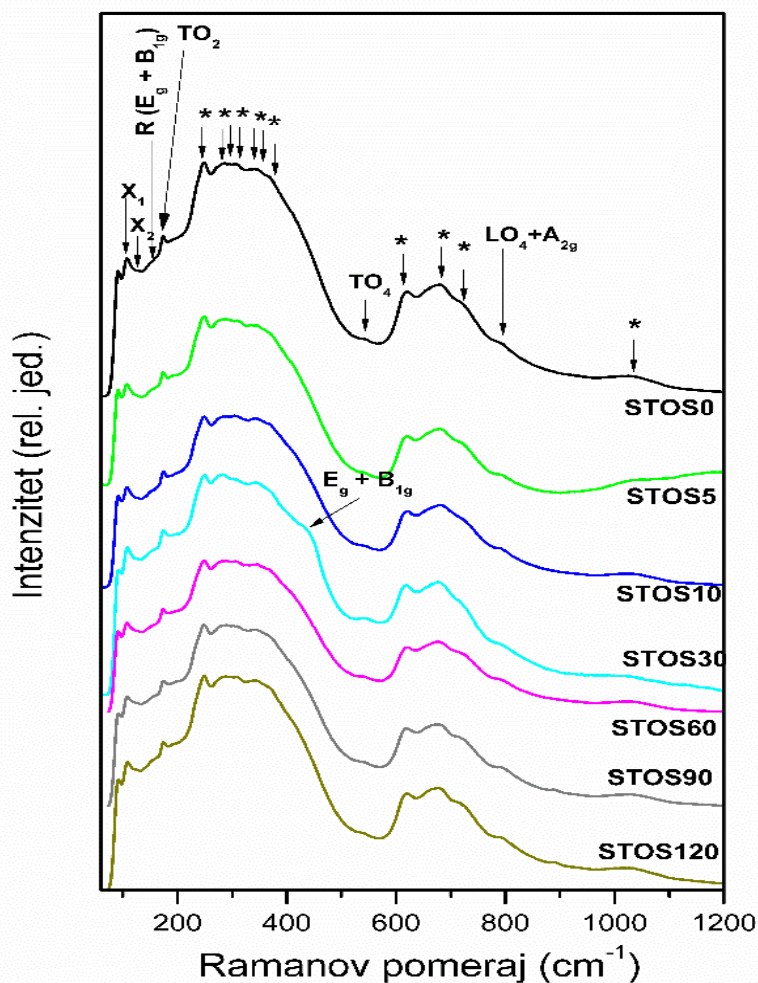
vrednost a , nakon čega sa produženom aktivacijom do 60 minuta njena vrednost opada, da bi ponovo rasla sa aktivacijom od 90 i 120 minuta (tab. 7). Imajući u vidu literaturne podatke, procenjeno je da je uvećanje parametra a kod STOS5 i STOS10 uzoraka prvenstveno posledica prisustva zaostalih kiseonikovih vakancija koje su pozitivno naelektrisane i kao takve se odbijaju sa okolnim katjonima rešetke, a rezultat toga je smanjenje kovalentnosti Ti-O veze [311]. Ovo odbijanje dovodi do smanjenja efektivnog privlačenja između katjona i anjona koji se nalaze u neposrednoj blizini kiseonikove vakancije, usled čega se zapremina jedinične ćelije povećava [61, 62]. Najviše vrednosti parametra a se uočavaju kod uzoraka aktiviranih tokom 90 i 120 minuta, što posredno ukazuje na prisutnost većih koncentracija kiseonikovih vakancija. Uzorci aktivirani tokom 30 i 60 minuta pokazuju opadanje vrednosti parametra a (u odnosu na kraća vremena aktivacije), pri čemu je najniža vrednost uočena kod uzorka STOS60, što može biti posledica dominantnog sinterovanja unutar aglomerata, kada se defekti sa površine intraaglomeratnih zrna znatno brže eliminišu.

4. 3. 2. Analiza Ramanovih spektara SrTiO₃ keramike

Prisustvo kiseonikovih vakancija i drugih defekata može da naruši centralnu simetriju SrTiO₃, što dovodi do pojavljivanja moda prvog reda u stroncijum-titanatu, čak i na temperaturama koje su mnogo više od temperature faznog prelaza [282, 283]. Ramanovi spektri za sinterovane nedopirane stroncijum-titanatne uzorke su prikazani u opsegu Ramanovog pomeraja od 60 cm⁻¹ do 1200 cm⁻¹ (sl. 42). Uočavaju se dva široka Ramanova efekta, koja se sastoje od velikog broja moda koje potiču od rasejanja drugog reda, a nalaze se u intervalima od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹ i 590 cm⁻¹ do 760 cm⁻¹, redom. Dodatna moda drugog reda se uočava na 1026 cm⁻¹ [282]. Mode prvog reda su zapažene na položajima 174 cm⁻¹, 540 cm⁻¹ i 790 cm⁻¹ i pripisuju se TO₂, TO₄ modi i dubletu (LO₄+A_{2g}), redom. Jedva primetan pik uočen je na 150 cm⁻¹ i pripisuje se R(E_g+B_{1g}) modi, koja potiče od R-tačke na granici Brillueneve zone. Mode X₁ i X₂, uočene na 107 cm⁻¹ i 127 cm⁻¹, se mogu pripisati postojanju polarnih domena koji su indukovani postojanjem određenih defekata (npr. kiseonikovih vakancija) unutar kristalne rešetke [285, 312].

Intenzitet širokog Ramanovog efekta u opsegu od 220 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹ neznatno opada sa porastom vremena mehaničke aktivacije do 60 minuta, nakon čega je uočen porast istih. Širenje ovog efekta sa aktivacijom do 30 minuta je praćeno pojavom mode (E_g+B_{1g}) na 430 cm⁻¹, i izvesnim pojačanjem TO₄ mode u STOS30 uzorku.

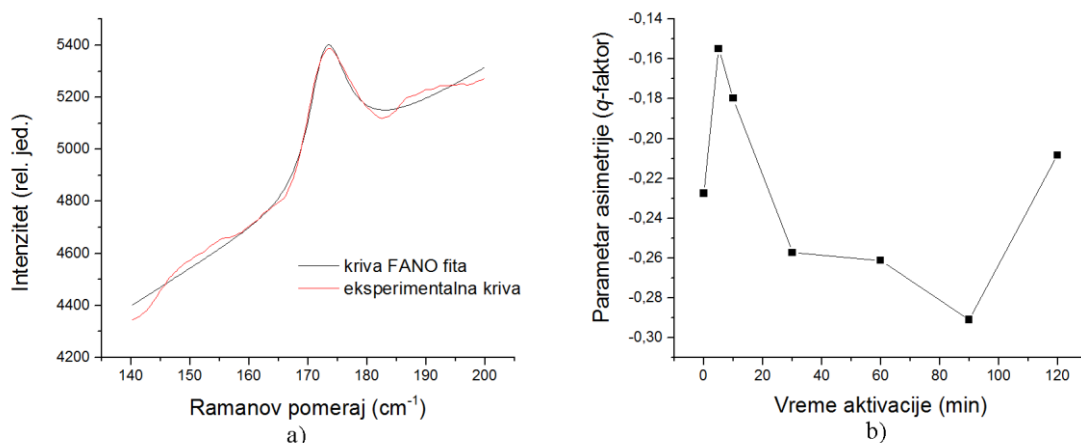
Kod sinterovanih uzoraka, TO₄ i TO₂ mode pokazuju zanemarljivo malo (do 1 cm⁻¹) pomeranje prema višim frekvencijama sa porastom vremena mehaničke aktivacije, u odnosu na pomeranje kod prahova. Međutim, uočene su promene u širenju i asimetriji pika TO₂ mode. Ova moda pokazuje tzv. Fano oblik asimetrije (sl. 43 a), a to se može pripisati njenoj interakciji sa fluktuirajućom polarizacijom u lokalnim nanopolarnim regionima tipično izazvanim prisustvom kiseonikovih vakancija [286, 313, 314]. Stvaranje kiseonikovih vakancija je podstaknuto još tokom mehaničke aktivacije praha, jer naprezanja uneta aktivacijom mogu dovesti do smanjenja energije formiranja tih defekata [315]. Međutim, pri aktivaciji se formiraju i dislokacije, sa kojima se kiseonikove vakancije mogu anihilirati, što je obično izraženo tokom procesa sinterovanja. Stoga se ne može očekivati da trend promene koncentracije kiseonikovih vakancija sa porastom mehaničke aktivacije kod sinterovanih uzoraka ostane isti kao trend koji je bio prisutan u prahovima.



Slika 42. Ramanovi spektri neaktiviranog i aktiviranih nedopiranih SrTiO₃ uzoraka sinterovanih na 1300 °C, uz izotermno zadržavanje tokom 2h.

Pri analizi Ramanovih spektara je urađeno fitovanje TO₂ mode i izvršen je proračun parametra asimetrije te mode, q faktora, u skladu sa postupkom opisanim u literaturi [282]. Prema literaturnim podacima, parametar asimetrije TO₂ mode (q) se može smatrati merom interakcije dielektričnog kontinuuma sa ovim polarnim fononom, što je posledica polarizacionih fluktuacija u nanopolarnim regionima čiji nastanak je indukovano defektima [286]. Zapaženo je da pomenuti faktor asimetrije TO₂ pika (q) ima negativnu vrednost, što je tipično za slučaj interferencije sa elektronskim kontinuumom [282] (sl. 43 b). Uvećana vrednost faktora q ukazuje na jaču interakciju TO₂ mode sa dipolnim momentima u lokalnim polarnim regionima, a time posredno ukazuje na veće prisustvo tih regiona i defekata koji indukuju stvaranje pomenutih lokalnih regiona. Zbog toga se na sobnoj temperaturi mogu očekivati više vrednosti dielektrične permitivnosti u uzorcima sa većom vrednošću q faktora [286, 313], što je i detektovano tokom dielektričnih merenja koja su prikazana u narednom poglavlju 4. 3. 3. Sa grafika (sl. 43 b) se vidi da parametar q ima najviše vrednosti za sinterovane uzorke aktivirane tokom 5 i 10 minuta, nakon čega on opada. Dobijeni rezultati ukazuju da su kod ovih uzoraka prisutne najviše koncentracije kiseonikovih vakancija koje su zaostale nakon sinterovanja. Kod uzoraka koji su aktivirani tokom 30 minuta i duže, prisustvo sekundarnih aglomerata je uticalo na razlike u transportu mase pri inter- i intra-aglomeratnom sinterovanju, što se odrazilo i na dinamiku defekata i njihovu eliminaciju tokom sinterovanja. Nagla promena u trendu zavisnosti na grafiku 43b može biti posledica dostizanja onog stadijuma mehaničke aktivacije u kojem se javlja intenzivno razbijanje sekundarnih aglomerata u prahovima,

što je uticalo i na površinsku aktivnost praha, pa i na dalji transport mase i eliminaciju defekata tokom sinterovanja.

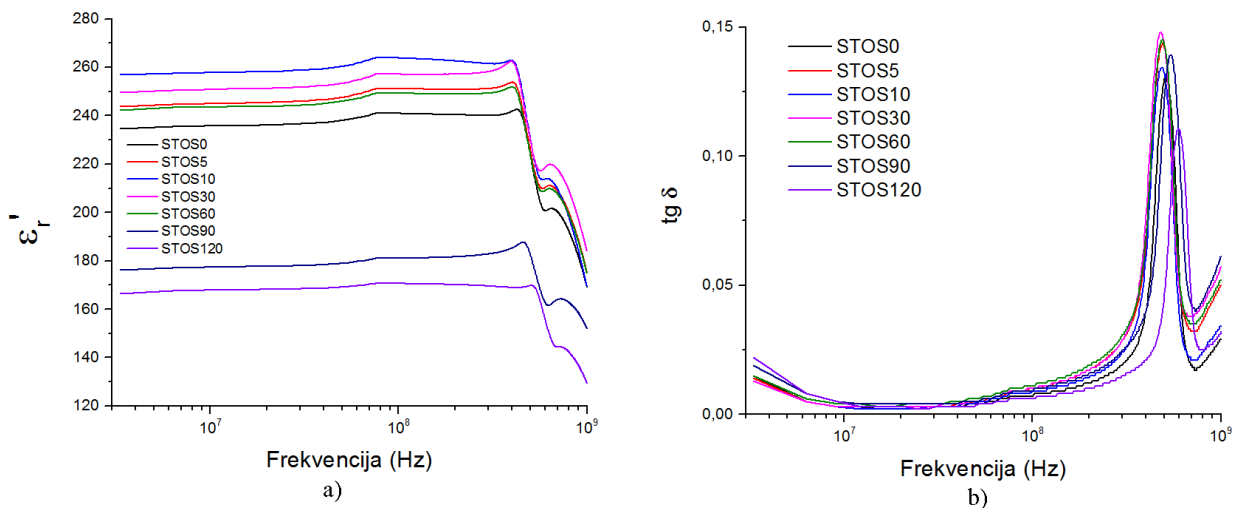


Slika 43. a) FANO fit TO₂ pika kod uzorka STOS5 i b) zavisnost faktora asimetrije (q) tog pika od vremena mehaničke aktivacije.

4. 3. 3. Proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na dielektrična svojstva SrTiO₃ keramike

Uprkos velikom broju publikacija koje razmatraju dielektrična svojstva stroncijum-titanatne keramike, samo je mali broj radova posvećen uticaju mehaničke aktivacije na vrednost realne komponente kompleksne relativne dielektrične permitivnosti (u daljem tekstu: relativna dielektrična permitivnost, ϵ'_r) i tangensa ugla dielektričnih gubitaka ($tg \delta$) [187, 238]. Mehanička aktivacija utiče na veličinu zrna, ali i na koncentraciju zaostalih defekata i mikronaprezanja, naročito u površinskim slojevima zrna kod sinterovanih uzoraka, pri čemu svi ovi faktori utiču na vrednost relativne dielektrične permitivnosti. Kod perovskitnih materijala je do sada vrlo često ispitivan uticaj veličine zrna na vrednost relativne dielektrične permitivnosti i na pomeranje vrednosti Kiri temperature. Utvrđeno je da smanjenje veličine zrna do vrednosti $\sim 1 \mu\text{m}$ kod nekih perovskita dovodi do povećanja vrednosti ϵ'_r , dok dalje smanjenje veličine zrna dovodi do redukcije u vrednosti ϵ'_r [316, 317]. Takođe, vrednost gustina različito aktiviranih sinterovanih uzoraka tj. različita poroznost dodatno utiče na vrednosti relativne dielektrične permitivnosti. Uzorak koji ima visok stepen poroznosti tj. manju gustinu, imaće niže vrednosti relativne dielektrične permitivnosti [309].

U cilju analize uticaja vremena mehaničke aktivacije na dielektrična svojstva stroncijum-titanatne keramike, merena je vrednost relativne dielektrične permitivnosti i tangensa ugla gubitaka neaktiviranog i mehanički aktiviranih sinterovanih nedopiranih SrTiO₃ uzoraka. Na slici 44 je predstavljena zavisnost relativne dielektrične permitivnosti i tangensa ugla gubitaka od frekvencije, na sobnoj temperaturi. Svi uzorci pokazuju dielektričnu disperziju relaksacionog tipa na oko 0,4 GHz. Kod SrTiO₃ monokristala dielektrična disperzija se očekuje tek u oblasti reda veličine teraherca (THz) i odnosi se na rezonantnu disperziju povezanu sa jonskom polarizacijom [62]. S druge strane, u keramičkim uzorcima se može očekivati i izvesna dielektrična disperzija relaksacionog tipa u mikrotalasnoj oblasti, zbog postojanja polarnog sloja u oblasti granice zrna tj. zbog uticaja defekata i fluktuacije polarizacije unutar granica zrna [88]. Uz smanjenje relativne dielektrične permitivnosti usled zaostajanja u uspostavljanju dipolne polarizacije na pomenutim frekvencijama, takođe se mogu očekivati i dodatni dielektrični gubici.

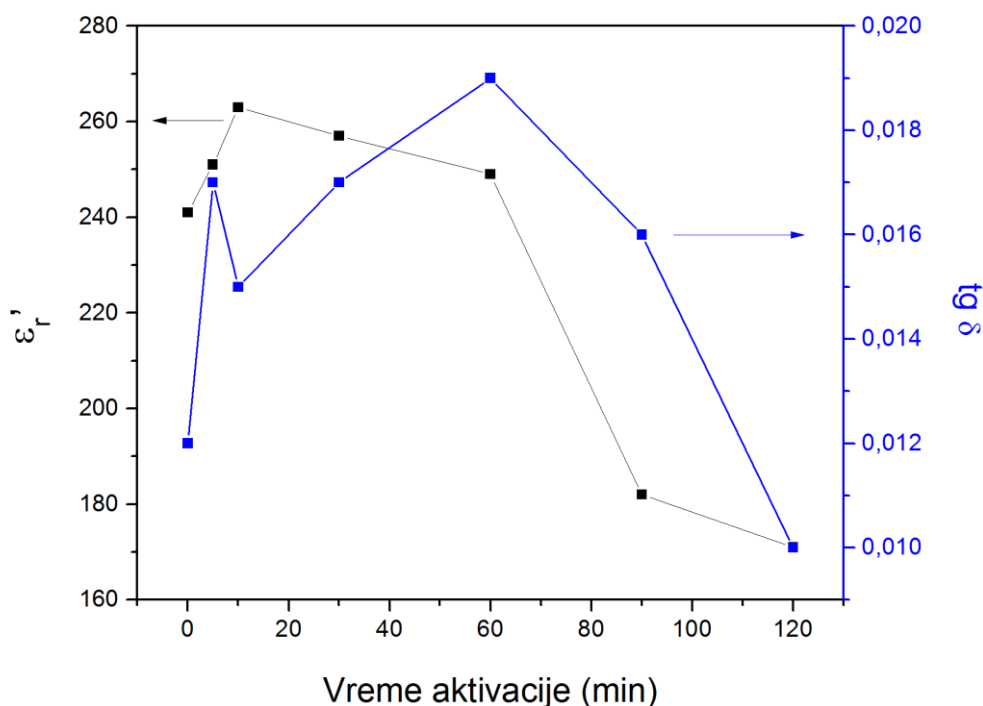


Slika 44. Prikaz frekventne zavisnosti: a) ϵ_r' i b) tangensa ugla dielektričnih gubitaka, uzoraka STOS0, STOS5, STOS10, STOS30, STOS60, STOS90 i STOS120, na 25 °C.

Istraživanja koja su vršili Petzelt i koautori za keramiku sa srednjom veličinom zrna od 150-1500 nm su ukazala da se može govoriti o dvostrukom sloju oko jezgra zrna [318]. Svojstva spoljašnjeg sloja u granici zrna su okarakterisana približno konstantnom vrednošću odnosa ϵ_s' i d_s (ϵ_s' , d_s - permitivnost i debljina pomenutog sloja), gde je za keramiku sa srednjom veličinom zrna od 1,5 μm najbolje fitovanje bilo postignuto za $d_s=10$ nm i $\epsilon_s'=100$. Autori su istakli ulogu unutrašnjeg sloja sa slabo izraženom distorzijom perovskitne strukture, pri čemu taj sloj pokazuje polarna svojstva koja opadaju u smeru prema centru zrna. Tu je ukazano da polarizacija i/ili debljina unutrašnjeg polarnog sloja rastu sa opadanjem temperature, naročito ispod temperature faznog prelaza. Prisustvo ovakvog polarnog sloja na granici zrna, čak i u nominalno čistoj SrTiO₃ keramici, koja nije podvrgnuta jačim naperaznjima i unošenju defekata, bi moglo objasniti i pojavu Raman moda prvog reda koje ukazuju na postojanje lokalne distorzije kubne strukture.

Zapaženo je da se vrednost relativne dielektrične permitivnosti sa vremenom mehaničke aktivacije menja na sledeći način: na početku se uočava njen porast sve do aktivacije u trajanju od 10 minuta, nakon čega ona počinje da opada sa produžavanjem vremena aktivacije, pri čemu je dalje snižavanje relativne dielektrične permitivnosti zapaženo za vremena aktivacije veća od 60 minuta (sl. 45). Smanjenje vrednosti relativne dielektrične permitivnosti može biti direktna posledica postojanja aglomerata u uzorcima, jer njihovo prisustvo u uzorku ograničava polarizaciju jona koji su smešteni na granici zrna i između zrna [319]. Generalno, iz literaturnih podataka sledi da kod SrTiO₃ keramike sa porastom veličine zrna raste i vrednost ϵ_r' , u slučaju kada su zrna veličine dijametara do 1,5 μm [318]. Takođe, mnogi istraživači su prilikom ispitivanja drugih sistema perovskitne strukture uočili veliki uticaj veličine zrna na vrednost relativne dielektrične permitivnosti [320, 321]. Kod nekih perovskitnih materijala sa veličinom zrna do 10 μm (krupnozrnasta struktura) je na sobnoj temperaturi primećeno da se sa smanjenjem veličine zrna vrednost ϵ_r' povećavala, sve do vrednosti veličine zrna $\sim 1\mu\text{m}$ [320]. Dalje smanjenje veličine zrna je vodilo prema snižavanju vrednosti relativne dielektrične permitivnosti, što se može povezati sa unutrašnjim naprežanjima i strukturnim promenama nastalim usled smanjenja veličine zrna [320, 321]. Trend u promeni vrednosti relativne dielektrične permitivnosti se može opisati preko promene veličine zrna dobijene na osnovu SEM analize sinterovanih uzoraka (tab. 7). Kod uzoraka STOS5 i STOS10 srednja veličina zrna je veća nego kod STOS0, ali je i dalje manja od 1,5 μm , što može biti posledica uniformnije raspodele veličina čestica, kao i manjeg stepena poroznosti u isprescima kratko aktiviranih prahova. Kod sinterovanih uzoraka aktiviranih tokom 30 i 60 minuta primećuje se dalje uvećanje srednje veličine zrna, ali dolazi do opadanja vrednosti dielektrične permitivnosti. Tada je srednja veličina zrna veća od 1,5 μm i stoga se javlja suprotni trend u zavisnosti relativne dielektrične permitivnosti od veličine zrna. Kao što je već rečeno, ovo može biti posledica prisutne

aglomeracije u prahovima aktiviranim tokom 60 minuta, što je, nakon evolucije mikrostrukture tokom sinterovanja, uzrokovalo otežanu polarizaciju u sinterovanim uzorcima, ali takođe može biti i posledica nižih vrednosti gustina i veće poroznosti kod pomenutih sinterovanih uzoraka (sl. 29, tab. 7). Trend opadanja relativne dielektrične permitivnosti je konstatovan i kod uzoraka STOS90 i STOS120. Ovo je najverovatnije posledica dodatnog uticaja njihove mikrostrukture koja utiče na smanjenje stepena polarizacije jona unutar zrna i/ili unutar oblasti granice zrna.



Slika 45. Zavisnost relativne dielektrične permitivnosti i tangensa ugla dielektričnih gubitaka od vremena mehaničke aktivacije, kod uzoraka STOS0, STOS5, STOS10, STOS30, STOS60, STOS90 i STOS120, na 200 MHz.

Promene relativne dielektrične permitivnosti se mogu povezati i sa zapaženim promenama u Ramanovim spektrima. Naime, uvećanje vrednosti faktora q kod uzoraka STOS5 i STOS10 ukazuje na jaču interakciju TO_2 mode sa dipolnim momentima u lokalnim polarnim regionima, tako da je mogla biti očekivana i veća vrednost relativne dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi u tim uzorcima [286, 313]. Na osnovu promene q faktora se moglo očekivati i dalje sniženje vrednosti relativne dielektrične permitivnosti sa porastom aktivacije do 90 min, što je i izmereno. Ova zapažanja su u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju da na pojavu Ramanovih moda prvog reda u keramici, kao i na vrednost relativne dielektrične permitivnosti, bitno utiču i granice zrna, jer koncentracija lokalizovanih tačkastih defekata (kao što su kiseonikove vakancije), može na granicama zrna biti mnogo veća od prosečne. Naime, kao što je ranije već pomenuto, u oblasti granice zrna se može očekivati postojanje lokalizovanih ("zamrznutih") dipola prisutnih ne samo na niskim temperaturama već i na sobnoj T , što utiče i na Ramanove spektre i na vrednost relativne dielektrične permitivnosti. Međusobna neusaglašenost u trendu promene faktora q i trendu promene relativne dielektrične permitivnosti, za uzorke sa aktivacijom od 120 minuta, ukazuje da se kod tih uzoraka uticaj drugih faktora (gustine, poroznosti, veličine zrna) na vrednost relativne dielektrične permitivnosti može smatrati dominantnijim od uticaja lokalizovanih tačkastih defekata i sa tim povezanih lokalizovanih dipola na granicama zrna.

4. 4. Proučavanje strukture i svojstava dopiranog SrTiO₃ praha kod neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova

4. 4. 1. Analiza uticaja mangana na raspodelu veličina čestica

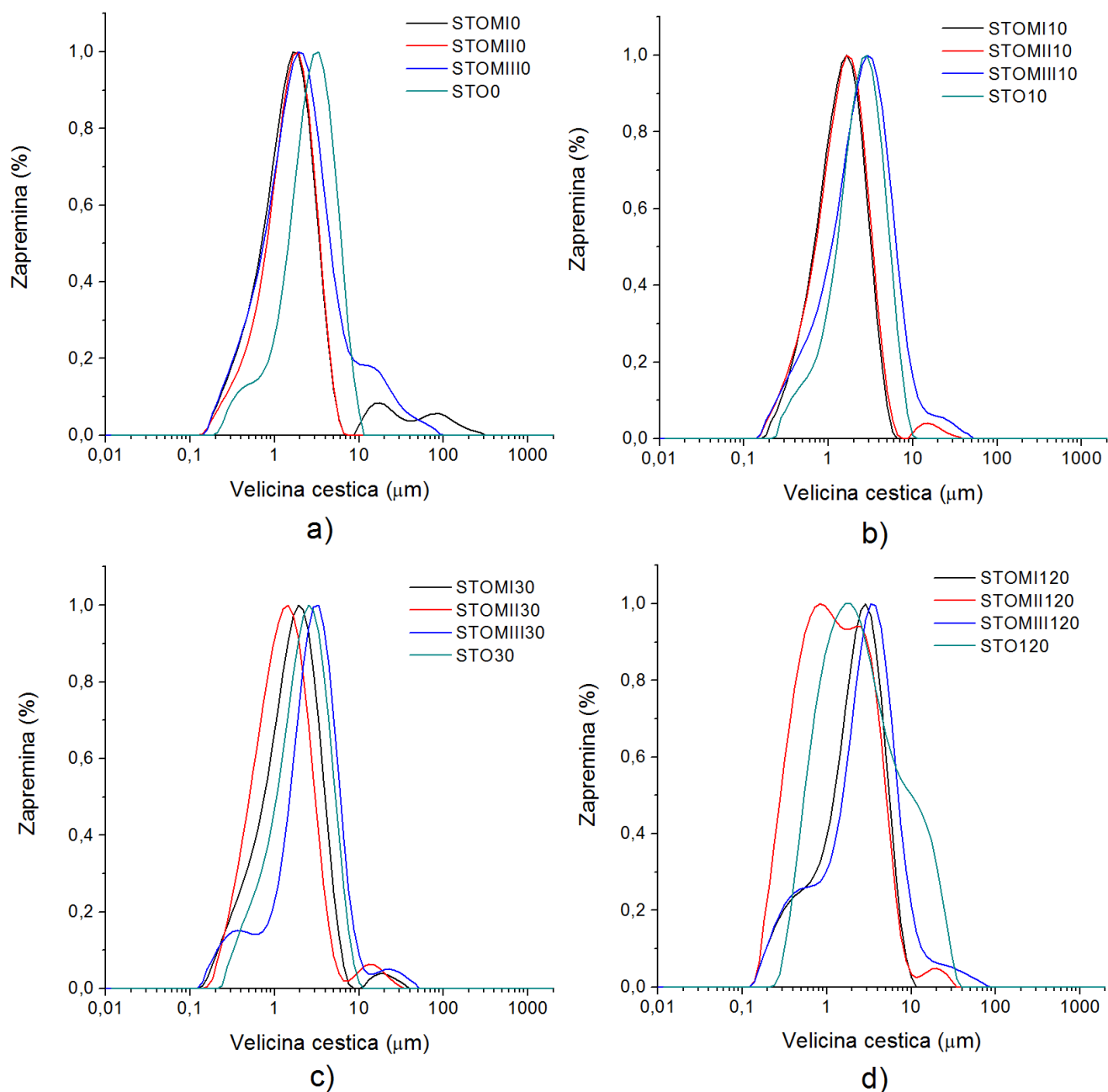
Prosečna veličina čestica u dopiranim SrTiO₃ prahovima i raspodela njihovih veličina određene su pomoću laserskog analizatora veličine čestica. Na slici 46 prikazana je raspodela veličina čestica za dopirane stroncijum-titanatne prahove, pri čemu je reč o raspodeli po zapremini. Vrednosti veličine čestica na 50 % od kumulativne vrednosti ($d_{0,5}$) predstavljene su u tabeli 8. Može se uočiti da je prosečna veličina čestica $d_{0,5}$ najveća kod uzorka STOMIII120 i iznosi ~3,06 μm , dok se kod ostalih dopiranih SrTiO₃ prahova njene vrednosti kreću u intervalu: $1,29 \mu\text{m} < d_{0,5} < 2,94 \mu\text{m}$ (tab. 8).

Tabela 8. Raspodela veličina čestica po zapremini u dopiranim neaktiviranim i aktiviranim SrTiO₃ prahovima.

Uzorak	STOMI0	STOMI10	STOMI30	STOMI120
	STOMII0	STOMIII10	STOMII30	STOMIII120
	STOMIII0	STOMIII10	STOMIII30	STOMIII120
$d_{0,5}$ (μm)	1,68	1,52	1,74	2,35
	1,66	1,59	1,34	1,29
	2,10	2,66	2,94	3,06

Kod neaktiviranih dopiranih uzoraka krive raspodele veličina čestica su pomerene prema nižim vrednostima veličina čestica u odnosu na neaktiviran nedopirani prah (sl. 46 a). Maksimumi tih raspodela su na položajima ~1,66 μm , ~1,79 μm i ~2,0 μm za uzorke STOMI0, STOMII0 i STOMIII0, redom. Uočava se prisutnost frakcija čestica većih dimenzija, između 12 μm i 85 μm , za koje se pretpostavlja da su segregacije koje potiču od čestica MnO₂, jer je prisustvo MnO₂ faze potvrđeno rendgenskom analizom (sl. 50)

Uvođenjem mehaničke aktivacije od 10 minuta zastupljenost segregacija u uzorcima se smanjuje, kao i veličina MnO₂ čestica. Sa slike 46b sledi da za $x \leq 0,06$ veličina čestica opada u odnosu na nedopirane prahove sa istim vremenom aktivacije, pri čemu se i maksimum krive raspodele pomera ka nižim vrednostima veličina čestica, dok se za $x=0,12$ javlja blago povećanje širine krive raspodele i pomeranje maksimuma krive raspodele ka višim vrednostima veličina čestica. Sa grafika 46c se vidi da, slično situaciji na grafiku 46b, za $x \leq 0,06$ sa porastom koncentracije dopanta dolazi do pomeranja maksimuma krive raspodela ka nižim vrednostima veličina čestica, dok se za najveću koncentraciju dopanta javlja suprotni pomeraj. Pri tome, u uzorku STOMIII30 dolazi do formiranja frakcije novih, sitnijih čestica nastalih kao posledica produžene aktivacije. Međutim, primetno je i da aktivacijom od 30 minuta dolazi do formiranja aglomerata kod sva tri uzorka. Uzorci aktivirani 120 minuta imaju bimodalnu raspodelu veličina čestica za sve tri koncentracije dopanta. Prva prevojna tačka se zapaža u intervalu 0,45-0,85 μm i ona odgovara česticama koje su posledica produžene aktivacije u sistemu. Takođe, prisutni su i aglomerati veličine od 19 μm do 23 μm , ali je njihova zastupljenost u uzorcima manja u odnosu na nedopirani uzorak STO120. Na osnovu dobijenih rezultata je vrlo teško uočiti trend porasta ili smanjenja veličine čestica usled dopiranja manganom, zbog nepravilnog oblika čestica i široke raspodele (nehomogenosti) u veličinama čestica prahova. Generalno se može konstatovati da je pomeranje maksimuma krive raspodele ka manjim veličinama čestica najizraženije za $x=0,06$, za sva vremena aktivacije, dok se za $x=0,12$ pomeraj vrši u suprotnom smeru.

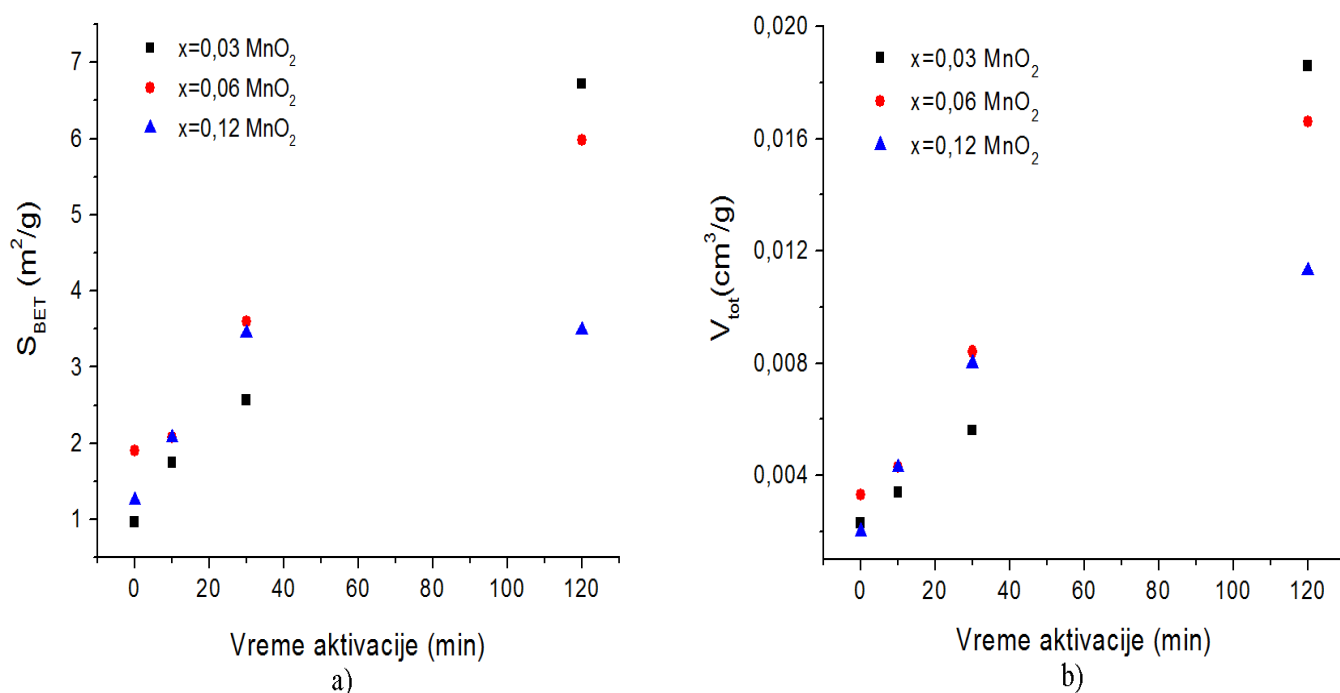


Slika 46. Raspodela veličina čestica po zapremini u dopiranim neaktiviranim i aktiviranim stroncijum-titanatnim prahovima.

4. 4. 2. Analiza uticaja mangana na specifičnu površinu praha

Kako bi se ispitala poroznost uzoraka i pratila promena specifične površine, kao posledica dopiranja uz mehaničku aktivaciju, korišćena je metoda fizisorpcije sa azotom. Zapaženo je da se kod neaktiviranog dopiranog praha vrednosti specifične površine kreću do $\sim 1,9 \text{ m}^2/\text{g}$, dok sa porastom vremena aktivacije na 120 minuta ova vrednost raste do $\sim 6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (tab. 9). Sa slike 47 se primećuje da je trend promene specifične površine praha (S_{BET}) i ukupne specifične zapremine pora (V_{tot}) sa uvećanjem vremena mehaničke aktivacije vrlo sličan, tj. njihove vrednosti rastu sa

uvećanjem vremena aktivacije. Kao i kod nedopiranih prahova, za kratka vremena mehaničke aktivacije (do 30 min) uvećanje specifične površine praša sa porastom aktivacije ukazuje da dominira proces usitnjavanja čestica, kada se ujedno javlja i porast ukupne energije u sistemu [163, 166]. Naime, kao posledica delovanja mehaničkih sila formiraju se područja naprezanja čije prisustvo stvara uslove za procese razaranja, dispergovanja i obrazovanja novih slobodnih površina praša. Pri aktivaciji od 120 minuta ($x=0,12$) zapažen je manji nagib krive tokom trenda rasta vrednosti specifične površine sa vremenom aktivacije (sl. 47), što se može povezati sa pojačanim prisustvom sekundarne aglomeracije.



Slika 47. Zavisnost: a) specifične površine i b) ukupne specifične zapremine pora, od vremena mehaničke aktivacije dopiranih $SrTiO_3$ prahova.

Primećeno je da su vrednosti S_{BET} i V_{tot} dopiranih $SrTiO_3$ prahova manje nego kod nedopiranih $SrTiO_3$ prahova, što se može objasniti prisustvom većih MnO_2 čestica u sistemu i većim stepenom aglomerisanosti. Ovo tumačenje je podržano i rezultatima SEM analize dopiranih prahova.

U sistemu nije uočen jednoznačni trend promene S_{BET} i V_{tot} sa promenom koncentracije dopanta. Ipak, primećuje se da za aktivaciju $t_A \leq 30$ min i koncentraciju dopanta $x \leq 0,06$ vrednost specifične površine raste sa porastom x , što se prema literaturnim podacima očekuje pri ugradnji dopanta u rešetku $SrTiO_3$ [322]. Naime, Ksi (T. Xie) i koautori su detektovali uvećanje specifične površine sistema pri dopiranju $SrTiO_3$ cerijumom (Ce^{4+}), što je protumačeno kao posledica inkorporiranja Ce^{4+} na položajima Sr^{2+} jona, pri čemu je razlika u jonskim radijusima pomenutih jona uzrokovala bitnu kontrakciju zapremine jedinične ćelije, što je vodilo i ka smanjenju zapremine čestice, a time i ka povećanju specifične površine. U tom smislu bi se moglo pretpostaviti da u ovim istraživanjima aktivacija do 30 min podstiče i usitnjavanje čestica MnO_2 i ugradnju dopanta. Pri najvećoj vrednosti koncentracije dopanta ($x=0,12$) je zapažena niža vrednost S_{BET} (u odnosu na $x=0,06$) za sva vremena aktivacije, što je verovatno posledica većih zaostalih segregacija MnO_2 . Pri

najdužem vremenu aktivacije (120 min) se, usled izraženije sekundarne aglomerizacije čestica obe faze (osnovne SrTiO₃ matrice i zaostalog MnO₂), javlja opadanje vrednosti S_{BET} sa porastom koncentracije dopanta.

Tabela 9. Vrednosti specifične površine praha i specifične zapremine pora dobijene BET analizom dopiranih SrTiO₃ prahova.

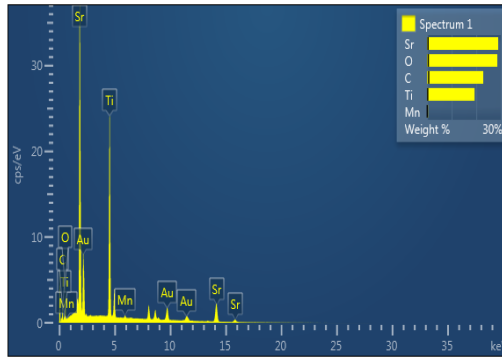
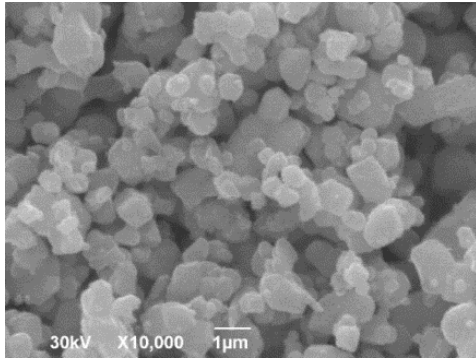
Uzorak	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
STOM0I	0,9627	0,0023	0,0022	0,0006
STOM0II	1,9026	0,0033	0,0027	0,0007
STOM0III	1,2506	0,0020	0,0018	0,0005
STOM10I	1,7500	0,0034	0,0029	0,0009
STOM10II	2,0798	0,0043	0,0036	0,0006
STOM10III	2,0772	0,0043	0,0037	0,0006
STOM30I	2,5650	0,0056	0,0048	0,0009
STOM30II	3,5963	0,0084	0,0076	0,0012
STOM30III	3,4501	0,0080	0,0071	0,0012
STOM120I	6,7183	0,0186	0,0172	0,0024
STOM120II	5,9842	0,0166	0,0153	0,0016
STOM120III	3,4861	0,0113	0,0100	0,0015

4. 4. 3. Analiza uticaja mangana na mikrostrukturne promene u prahu

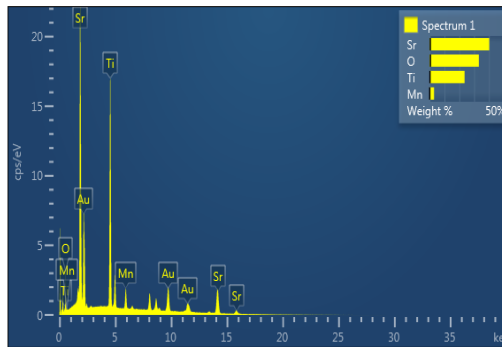
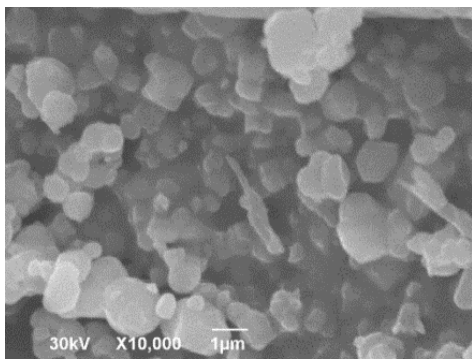
Ustanovljeno je da se tokom procesa aktivacije promena veličine čestice odigrava kroz tri stadijuma [163, 166, 172]. Prvi stadijum vodi ka smanjenju veličine čestica, u drugom stadijumu postaje izražen i proces aglomerizacije čestica, dok se u trećem stadijumu može uslovno govoriti o uspostavljanju ravnoteže, kada se veličina čestica ne menja bitno. Mikrografije dopiranih SrTiO₃ prahova ukazuju na postojanje razlike u odnosu na nedopirane SrTiO₃ prahove. Analizom SEM mikrografija dopiranih SrTiO₃ prahova primećuje se prisustvo čestica poligonalnog oblika i većih čestica MnO₂ koje su oblika štapića, uz prisustvo većeg ili manjeg stepena aglomerisanosti i poroznosti (sl. 48 (a-f) i 49 (a-f)). Posledica mehaničke aktivacije je smanjenje veličine čestica, što uvećava verovatnoću za pojavu aglomerata i agregata [166].

U dopiranim uzorcima neaktiviranih prahova uočava se prisustvo segregacija koje potiču od MnO₂ čestica, tj. uočava se nehomogena mikrostruktura (sl. 48 a-c). Uvođenjem mehaničke aktivacije dolazi do usitnjavanja čestica i do razbijanja dela segregacija, međutim čestice MnO₂ ostaju prisutne i dalje, zbog njihove veće tvrdoće (sl. 48 d-f). Pri daljoj aktivaciji usitnjene čestice pokazuju tendenciju da se aglomerišu usled povećane površinske aktivnosti i adhezivnih sila (u cilju smanjenja površinske energije). Ovo postaje primetno kod uzoraka aktiviranih tokom 30 minuta (sl. 49 a-c). Stepent aglomeracije koji se javlja kod dopiranih prahova aktiviranih tokom 30 i 120 minuta je veći u odnosu na uzorke nedopiranih prahova STO30 i STO120. Ovo se može objasniti na sledeći

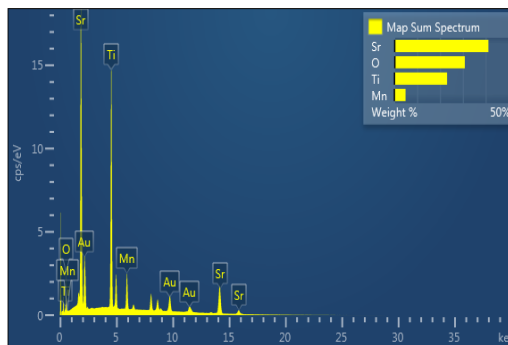
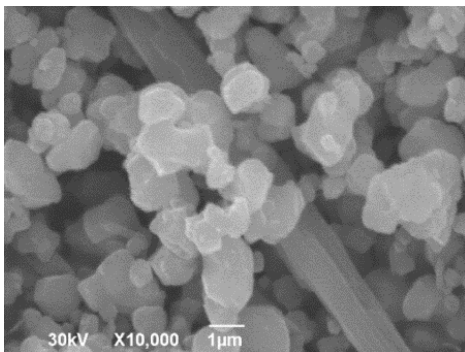
način: čestice MnO_2 se teže razbijaju tokom mehaničke aktivacije, a sa uvećanjem vremena aktivacije povećava se i udeo sitnijih čestica u sistemu koje imaju tendenciju da se slepljuju sa većim, zaostalim segregacijama MnO_2 jedinjenja. Kao posledica toga, dolazi do pojave veće zastupljenosti aglomerata kod dopiranih prahova aktiviranih tokom 30 i 120 minuta, u odnosu na nedopirane uzorke. Ovo je u skladu sa PSA i BET analizom.



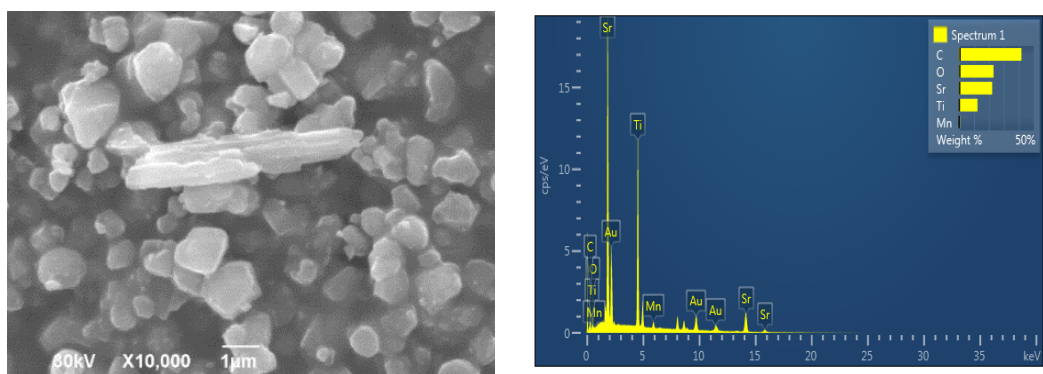
a)



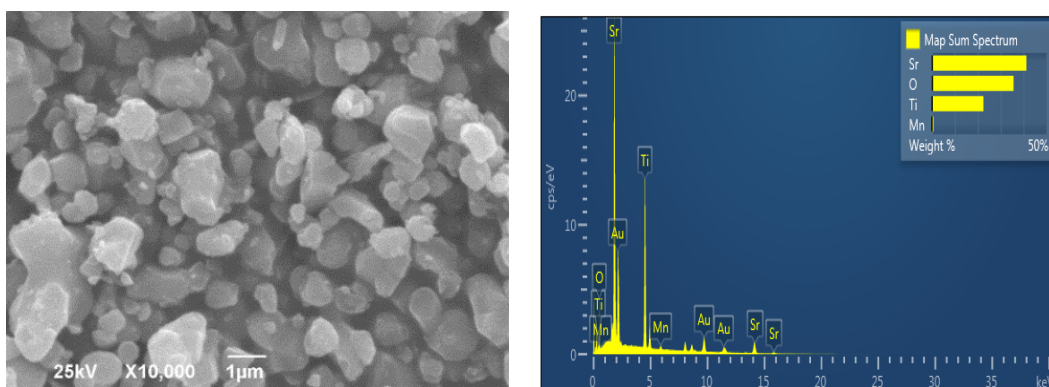
b)



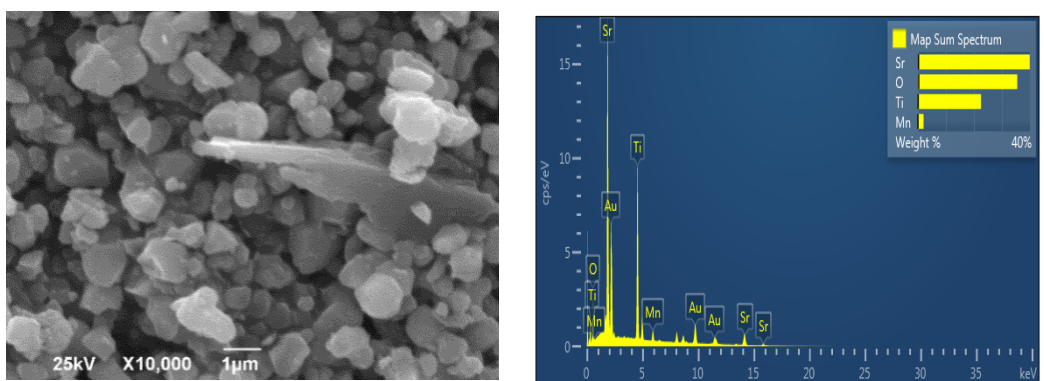
c)



d)



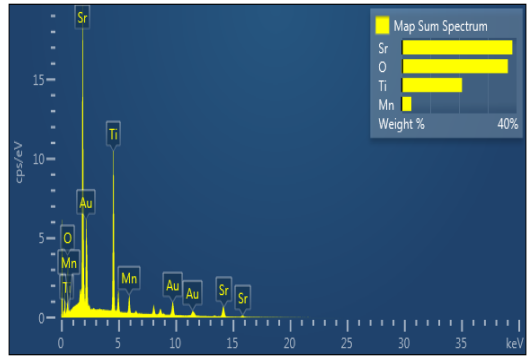
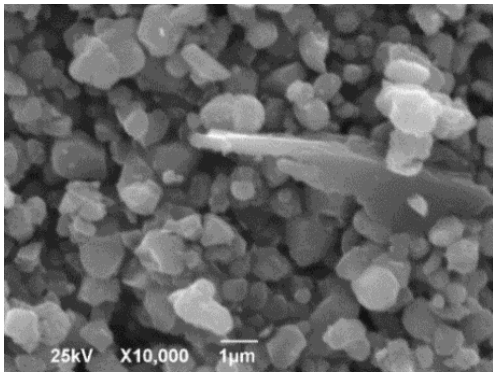
e)



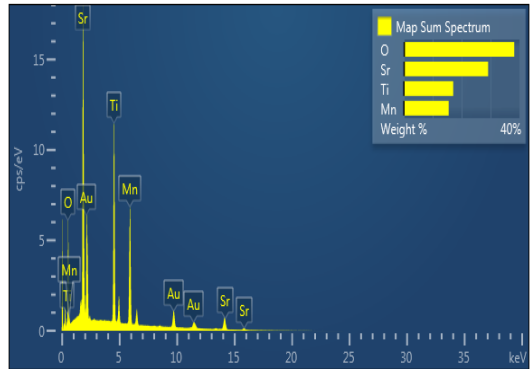
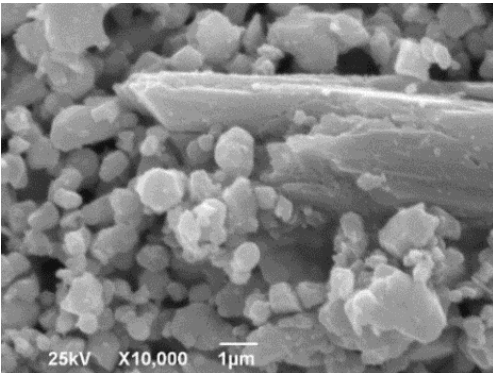
f)

Slika 48. SEM mikrografije i EDS spektri dopiranog neaktiviranog: STOMI0, STOMI0 i STOMI0 (a-c) i 10 min aktiviranog (d-f) SrTiO₃ praha.

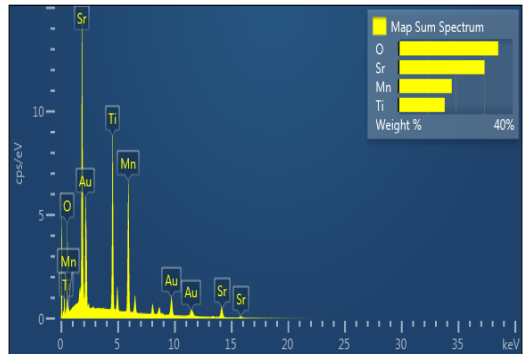
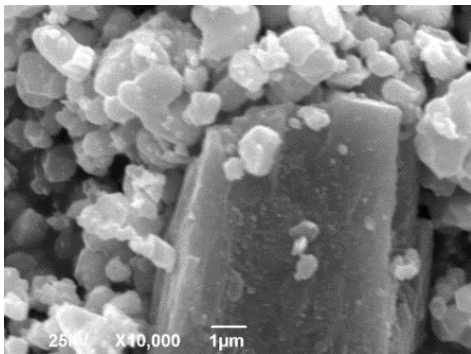
EDS analiza je urađena na svim uzorcima, u cilju procene stepena zastupljenosti prisutnih elemenata. Kao ilustracija ovih rezultata, predstavljeni su EDS spektri selektovanih površina mikrografija uzoraka, na slikama 48 (a-f) i 49 (a-f). Analizom EDS spektara neaktiviranih i aktiviranih dopiranih prahova pokazano je prisustvo: Sr, Ti, O, Mn i Au. Pik zlata (Au) je prisutan kao rezultat nanošenja sloja depozicijom iz parne faze kako bi se obezbedila provodljivost uzorka.



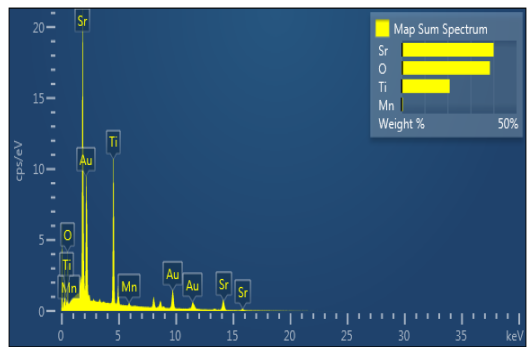
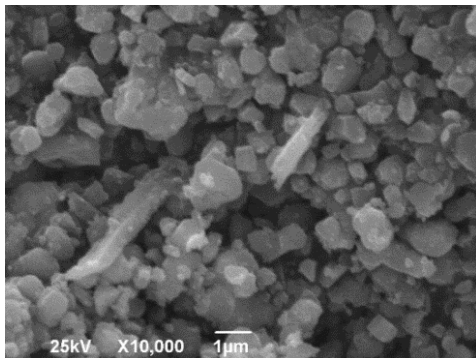
a)



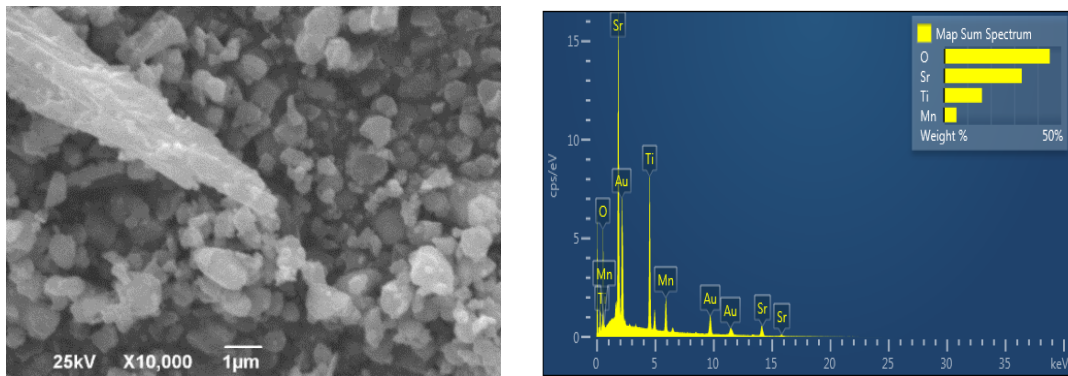
b)



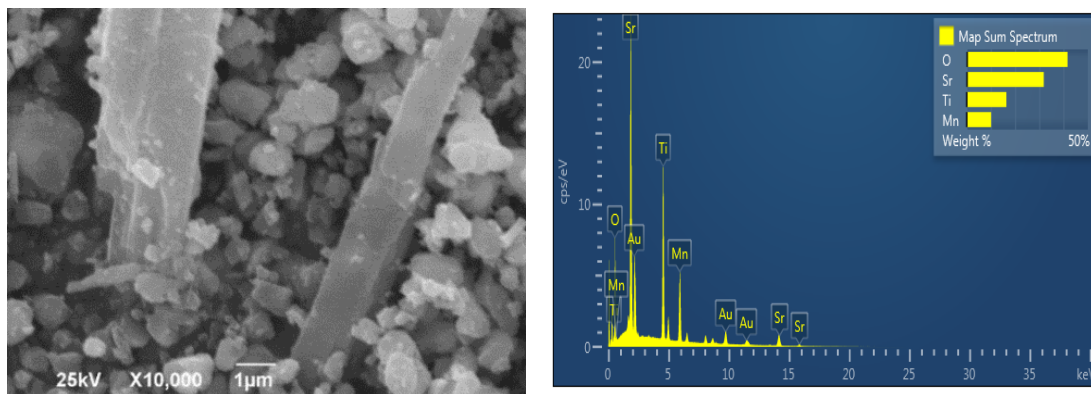
c)



d)



e)



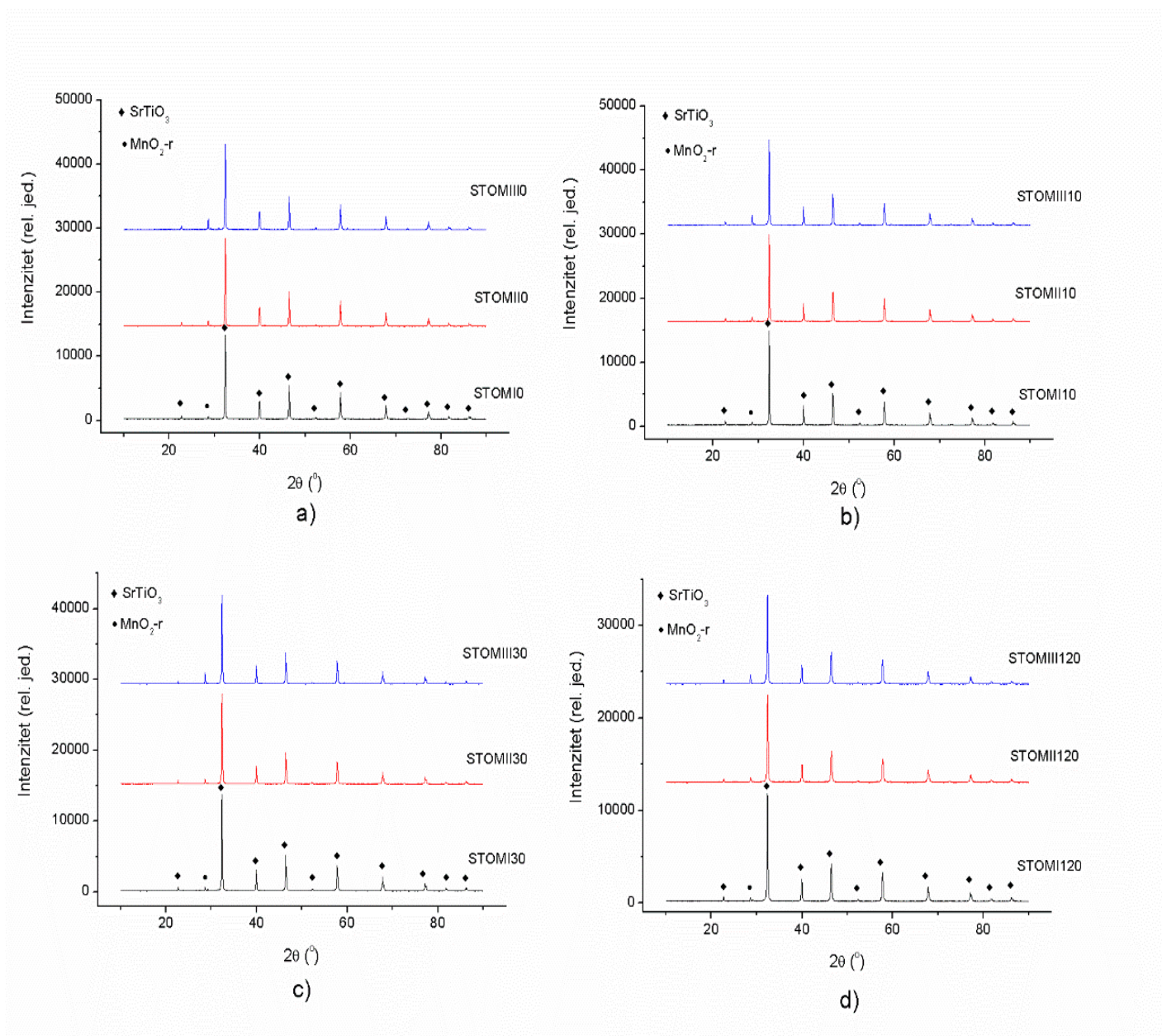
f)

Slika 49. SEM mikrografije i EDS spektri dopiranog SrTiO_3 praša aktiviranog tokom 30 min (a-c) i 120 min (d-f).

4. 4. 4. Analiza uticaja mangana na kristalnu strukturu praša

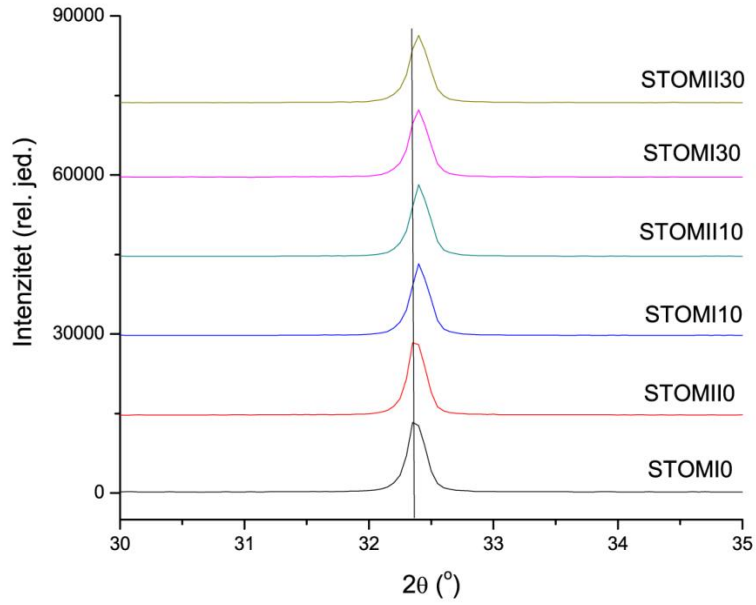
Difraktogrami neaktiviranih i aktiviranih dopiranih SrTiO_3 uzoraka mangan(IV)-oksidom su predstavljeni na slici 50. Poređenjem eksperimentalno dobijenih difraktograma sa difraktogramima kubnog i tetragonalnog SrTiO_3 iz kristalografske baze podataka (COD ID 15121214 i COD ID 2310687) zaključeno je da je u pitanju kubna struktura dopiranog SrTiO_3 praša. Zbog dopiranja stroncijum-titanatnog praša mangan(IV)-oksidom poređeno je i sa difraktogramima MnO_2 ortorombične i rutilne strukture (COD ID 1514101 i COD ID 1514102). U spektru je potvrđeno prisustvo druge faze koja odgovara MnO_2 jedinjenju sa strukturom rutila.

Veličina parametra rešetke, kao i veličina kristalita i mikronapreznja dopiranih SrTiO_3 uzoraka, dobijeni su na osnovu Ritveldove metode kojom se vrši analiza celokupnog difraktograma, omogućavajući poređenje intenziteta izmerenog i izračunatog difraktograma u svakoj tački (tab. 10).

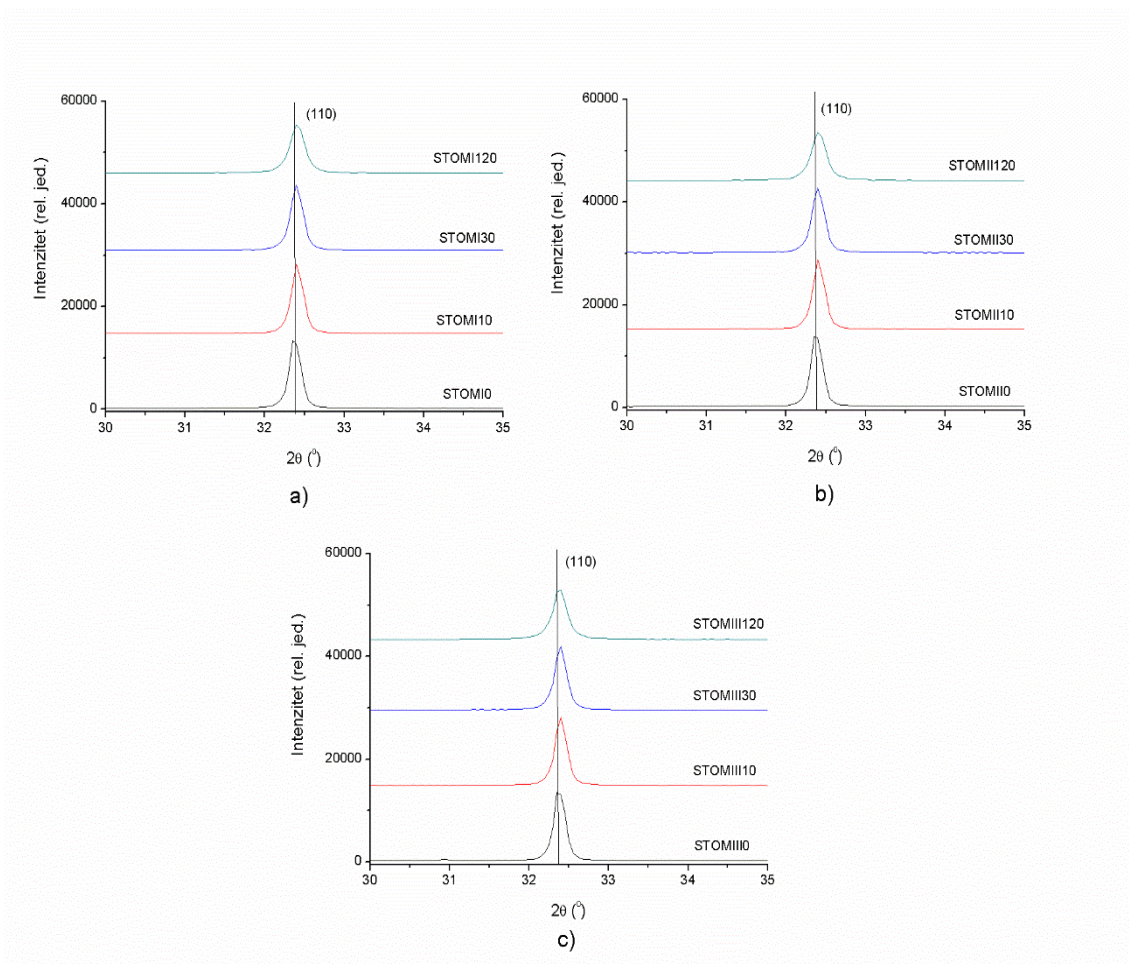


Slika 50. XRD spektri neaktiviranog i mehanički aktiviranih SrTiO₃ prahova dopiranih različitim koncentracijama MnO₂ (a-d).

Kod svih dopiranih prahova (neaktiviranog i aktiviranih) je primećeno jasno smanjenje vrednosti parametra kristalne rešetke a u odnosu na nedopirane prahove, mada je to smanjenje manje od očekivanog za slučaj ugradnje dopanta po celoj zapremini uzorka, a ne samo u površinskom sloju čestica. Ovde treba imati u vidu da se i u slučaju ugradnje Mn⁴⁺ jona (jonski radijus: $r \approx 0,053$ nm) na mestima Ti⁴⁺ jona ($r \approx 0,061$ nm) u rešetki SrTiO, kao i u slučaju ugradnje Mn²⁺ jona (jonski radijus: $r \approx 0,127$ nm) na mestima Sr²⁺ jona ($r \approx 0,144$ nm), očekuje znatno smanjenje parametra kristalne rešetke a , kao i smanjenje zapremine jedinične ćelije, usled razlike u veličinama radijusa Mn⁴⁺ i Ti⁴⁺ jona, odnosno Mn²⁺ i Sr²⁺ jona [100, 323]. I pored jasne razlike u parametrima kristalne rešetke između nedopiranih i dopiranih SrTiO₃ prahova, smanjenje parametra a sa povećanjem koncentracije dopanta ostaje nedovoljno izraženo da bi se moglo zaključiti da je došlo do ugradnje dopanta u rešetku osnovne matrice. Naime, iz tabele 10 i sa slike 51 se može videti da za $t_A \leq 30$ min i $x \leq 0,06$ proračuni ukazuju na smanjenje parametra a sa porastom x , ali to smanjenje ostaje u granicama greške rezultata fitovanja.



Slika 51. Uticaj koncentracije dopanta i vremena mehaničke aktivacije na položaj i širinu pika (110) stroncijum-titanata, za $t_A \leq 30$ min i $x \leq 0,06$.



Slika 52. Uticaj mehaničke aktivacije na položaj i širinu pika (110) SrTiO₃ uzorka sa istom koncentracijom MnO₂, kada je x: a) 0,03, b) 0,06 i c) 0,12.

Tabela 10. Mikrostrukturni parametri dopiranih SrTiO₃ prahova, dobijeni Ritveldovom analizom.

Uzorak	Parametar rešetke (Å)	Fazni sastav (%) SrTiO ₃ MnO ₂	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje
STOMI0	3,9049±0,0005	98,6±0,2 1,4±0,2	141±10	0,020±0,002
STOMII0	3,9047±0,0005	97,1±0,2 2,9±0,2	131±10	0,020±0,002
STOMIII0	3,9045±0,0005	94,2±0,2 5,8±0,2	125±10	0,015±0,002
STOMI10	3,9044±0,0005	98,6±0,2 1,4±0,2	115±10	0,015±0,002
STOMII10	3,9043±0,0005	97,2±0,2 2,8±0,2	114±10	0,015±0,002
STOMIII10	3,9042±0,0005	94,2±0,2 5,8±0,2	105±10	0,015±0,002
STOMI30	3,9044±0,0005	98,7±0,2 1,3±0,2	87±10	0,030±0,002
STOMII30	3,9040±0,0005	97,5±0,2 2,5±0,2	76±10	0,029±0,002
STOMIII30	3,9043±0,0005	94,6±0,2 5,4±0,2	92±10	0,032±0,002
STOMI120	3,9036±0,0001	98,6±0,2 1,4±0,2	70±10	0,040±0,002
STOMII120	3,9037±0,0001	96,7±0,2 2,3±0,2	74±10	0,040±0,002
STOMIII120	3,9036±0,0001	94,9±0,2 5,1±0,2	65±10	0,040±0,002

Primećeno je da za $t_A \leq 30$ min i $x \leq 0,06$ dolazi i do očekivanog smanjenja veličine kristalita sa porastom x , mada su ove vrednosti generalno više nego kod nedopiranih uzoraka.

Na slici 52 je predstavljena zavisnost položaja i širine pika (110) SrTiO₃ od vremena aktivacije, kod uzoraka sa istom koncentracijom MnO₂. Uvećanje vremena aktivacije, za istu koncentraciju MnO₂ u uzorcima, dovodi do pomeranja njegovog položaja prema višim vrednostima 2θ i širenja. Dok na položaj pikova utiče vrednost parametra a , širenje pikova sa porastom aktivacije je uslovljeno smanjenjem veličine kristalita i povećanjem mikronaprezanja. Pri tome su veća mikronaprezanja posledica veće gustine defekata i veće površinske energije, koji su uneti u sistem tokom mehničke aktivacije.

Iako Ritveld analiza difraktograma nije pokazala dovoljno izraženo smanjenje parametra rešetke a sa porastom koncentracije dopanta, da bi se moglo govoriti o ugradnji po celoj zapremini čestica u praškastom uzorku, rezultati Ramanove spektroskopije prezentovani u sledećem poglavlju

su ipak ukazali na mogućnost ugrađivanja jona Mn u površinskim slojevima čestica. Takvo ugrađivanje je moglo izazvati lokalne promene u strukturi, koje su se odrazile na Ramanove spektre, a nisu mogle biti jasno detektovane putem XRD metode.

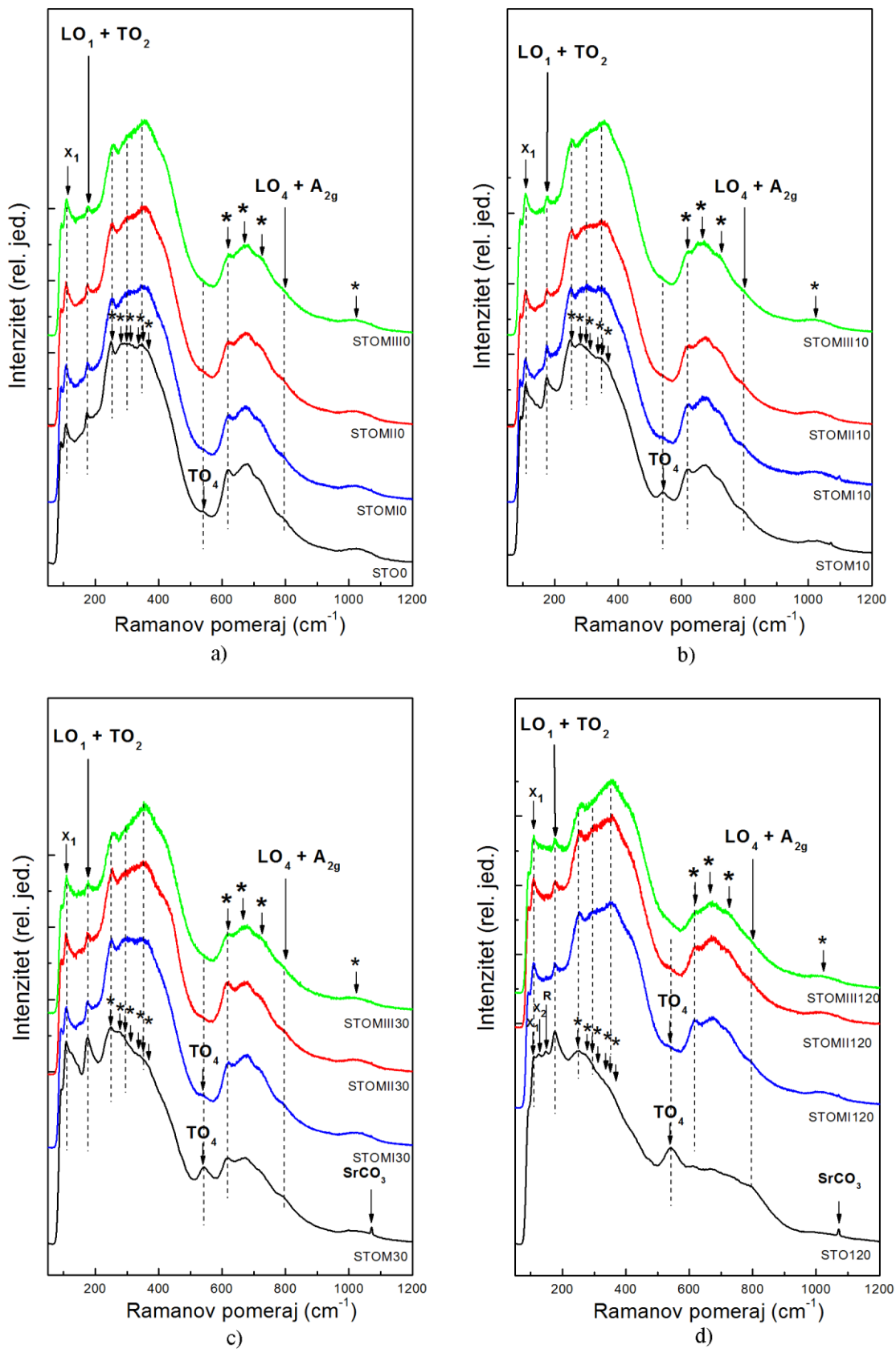
4. 4. 5. Analiza uticaja mangana na Ramanove spektre praha

U Ramanovim spektrima dopiranih SrTiO₃ prahova zapaža se promena u delu spektra koji se odnosi na široki Ramanov efekat u oblasti od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹ (sl. 53). Naime, sa porastom koncentracije dopanta dolazi do promene u obliku tog širokog efekta, pri čemu intenzitet moda na nižim frekvencijama opada, dok se intenzitet moda na višim frekvencijama pojačava. Rast koncentracije dopanta dovodi i do blagih promena u obliku efekta koji se javlja u oblasti od 590 cm⁻¹ do 760 cm⁻¹. Tada intenzitet moda na ~670-680 cm⁻¹ raste u odnosu na modu na ~620 cm⁻¹, kako kod neaktiviranog tako i kod aktiviranih prahova. Uočene promene u intenzitetima pomenutih moda, unutar posmatranih širokih Ramanovih efekata, veoma podsećaju na promene koje su pojedini autori registrovali pri povećanju pritiska, od ambijentalnog do 3 GPa ili do 5 GPa [324, 325].

M. Guennou i koautori [324] ističu da njihova istraživanja ukazuju da promene koje su zapazili sa povećanjem pritiska nisu povezane sa promenama u usrednjenoj kristalnoj strukturi, već su pre povezane sa lokalnim strukturnim promenama, kao što je to diskutovano od strane J. P. Itie i koautora [326]. Generalno, u literaturi se najčešće ističe da oba pomenuta široka Ramanova efekta (u oblasti Ramanovog pomeraja od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹ i od 590 cm⁻¹ do 760 cm⁻¹) potiču prvenstveno od Ramanovog rasejanja drugog reda [282]. Ipak, pojedini autori smatraju da te mode mogu da se pojave kao rezultat "statičkog" nereda katjonske ili anjonske podrešetke (tj. kvazistatičkog nereda, posmatrano relativno u odnosu na "*vibrational time-scale*"), što onda može rezultirati u pojavi Ramanovog rasejanja prvog reda [325]. Takođe se smatra da je intenzivan spektar drugog reda povezan sa visokim stepenom anharmoničnosti u vibracijama unutar SrTiO₃ rešetke, posebno u pogledu TiO₆ istežućih i savijajućih moda. Npr. postepena promena oblika širokog Ramanovog efekta u oblasti od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹, sa povećanjem pritiska, može ukazati na to da se menja anharmoničnost Ti-O istežućih i/ili savijajućih vibracija, odnosno da se menja uređenost na tim položajima.

Pošto su sa porastom koncentracije dopanta u spektrima primećene i promene u obliku dva pomenuta široka Ramanova efekta, pri čemu su te promene analogne onima koje su u literaturi prezentovane kao posledica promene pritiska, moglo bi se očekivati da je došlo do ugrađivanja jona Mn u strukturu SrTiO₃ rešetke i da je to izazvalo lokalne promene u strukturi sličnog tipa kao što je to navedeno u gornjem tekstu.

Razlika između spektara dopiranih i nedopiranih mehanički aktiviranih prahova je još uočljivija nego kod neaktiviranih prahova. Interesantno je primetiti da je postupak dopiranja uz mehaničku aktivaciju rezultirao u pojavi suprotnog efekta na Ramanove spektre, u poređenju sa uticajem same mehaničke aktivacije u odsustvu dopiranja. To je naročito vidljivo u pogledu promene oblika širokog Ramanovog efekta u oblasti od 220 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹. Pored toga, kod dopiranih aktiviranih uzoraka, sa porastom koncentracije Mn jona izrazito opada intenzitet dubleta (LO₁+TO₂), pa i intenzitet TO₄ mode. Zato su kod prahova koji su dopirani i aktivirani tokom 10 i 30 min, pri najmanjoj koncentraciji dopanta dobijeni spektri koji su vrlo slični spektru neaktiviranog nedopiranog praha, što je posledica pomenutog suprotnog efekta uticaja mehaničke aktivacije i dopiranja. Stiče se utisak da u proceduri kombinovanja dopiranja sa mehaničkom aktivacijom, efekat dopiranja ima dominantniji uticaj na Ramanove spektre.

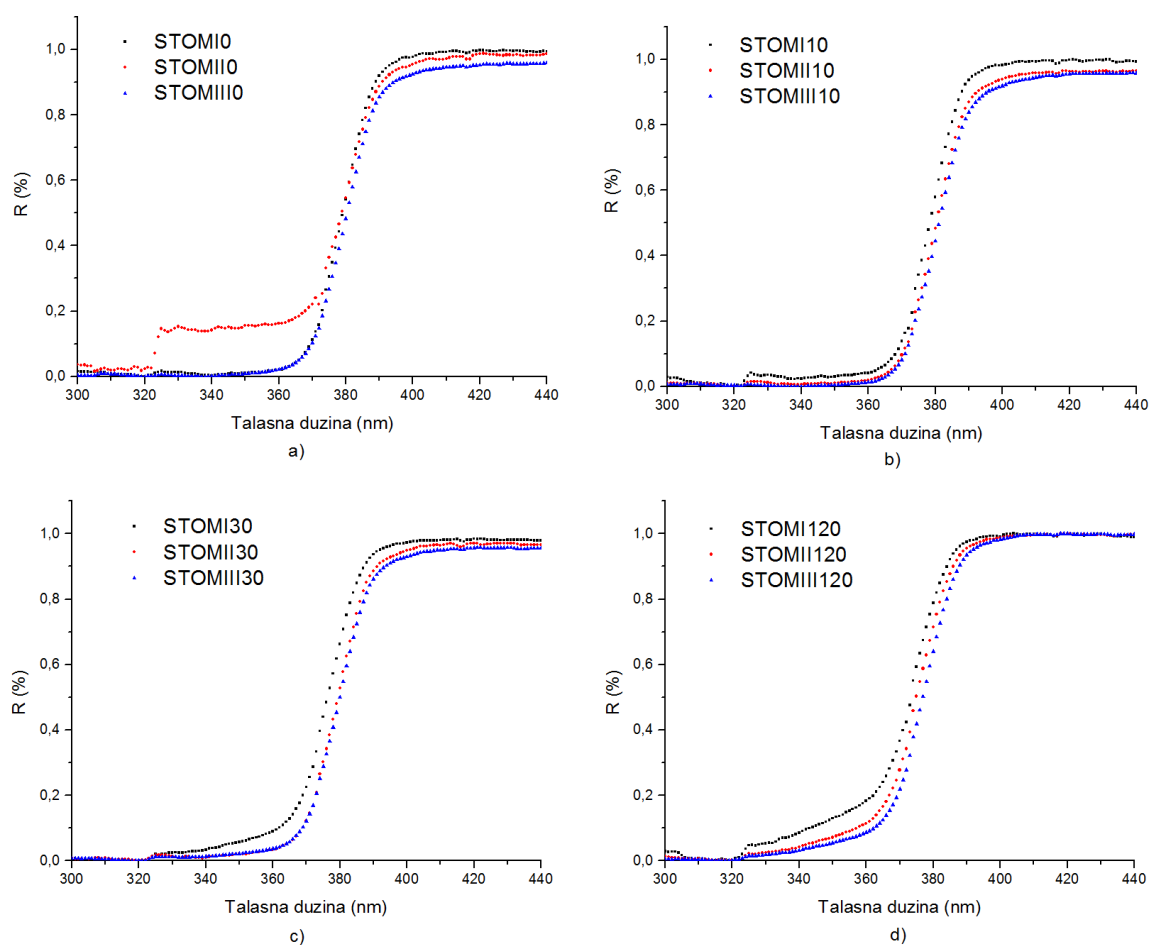


Slika 53. Ramanovi spektri neaktiviranih (a) i mehanički aktiviranih 10, 30 i 120 min (b-d) SrTiO₃ prahova dopiranih sa MnO₂ (x=0,03, 0,06 i 0,12).

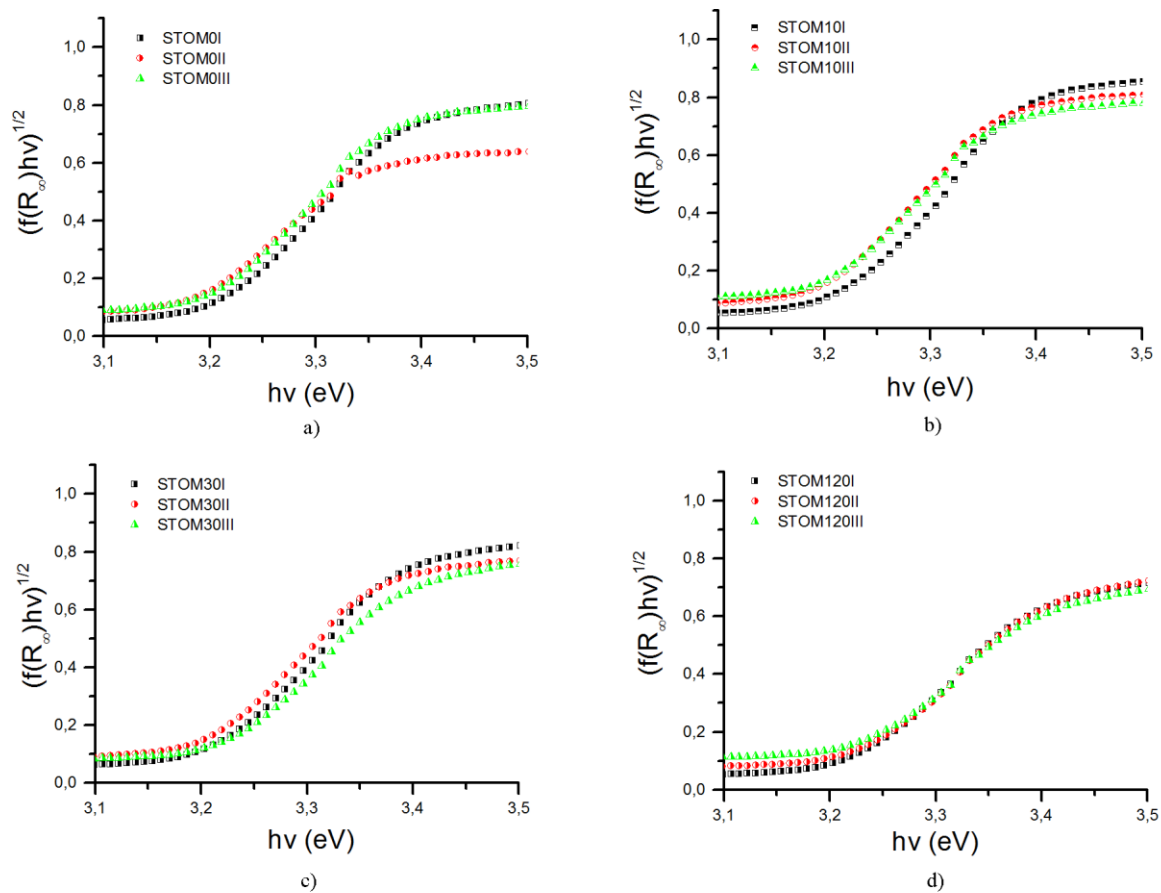
4. 4. 6. Analiza uticaja mangana na širinu zabranjene zone

Na slici 54 su predstavljeni UV-Vis difuziono-refleksioni spektri neaktiviranih i aktiviranih SrTiO₃ prahova dopiranih različitim koncentracijama MnO₂. Kod neaktiviranog dopiranog praha granica apsorpcije je na talasnoj dužini ~368 nm, ali se ona pomera ka višim vrednostima talasnih dužina sa aktivacijom i sa uvećanjem koncentracije dopanta u sistemu, da bi kod najduže aktiviranih prahova (120 minuta) kriva refleksije postala i kraća. Ovakav trend pomeranja apsorpcione granice dobijen je i u radu Sana (X. Sun) i koautora, pri čemu su korišćene vrednosti za x bile 0,025 i 0,05 kod jedinjenja tipa SrTi_{1-x}Mn_xO₃ [323]. Oni su pretpostavili da supstitucija Mn⁴⁺ jona (i eventualno prisutnih Mn³⁺ jona) na mestima Ti⁴⁺ jona ima značajan uticaj na apsorpcione karakteristike SrTiO₃ materijala. Tada sa povećanjem koncentracije Mn jona u sistemu dolazi do pomeranja granice apsorpcije ka višim talasnim dužinama i skraćivanja krive refleksije, kao što je to i u slučaju ispitivanih dopiranih SrTiO₃ uzoraka [323, 327].

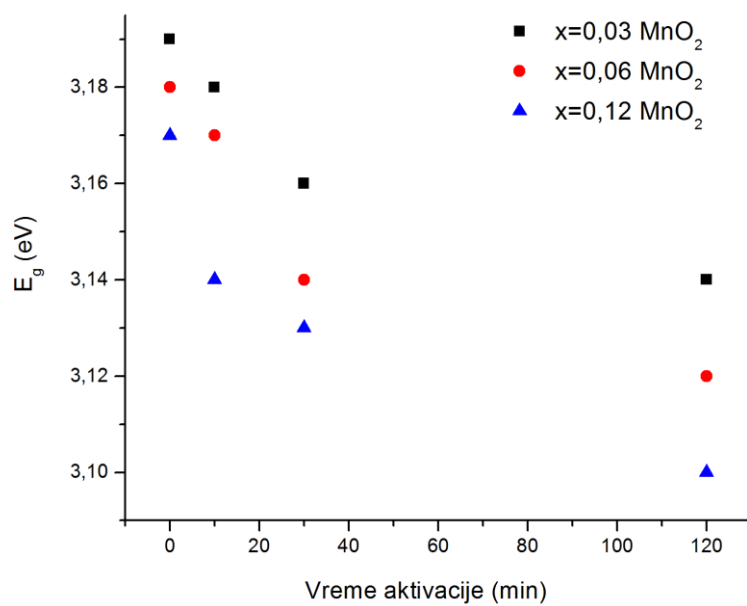
Grafici predstavljeni na slici 55 prikazuju modifikovani oblik Kubelka-Munk funkcije u zavisnosti od energije fotona ($h\nu$) upadnog zračenja za neaktivirane i aktivirane dopirane SrTiO₃ prahove. Pomoću Taukove metode (J. Tauc) određene su vrednosti energija zabranjenih zona koje su potom predstavljene u funkciji vremena mehaničke aktivacije (sl. 56) [262].



Slika 54. UV-Vis difuziono-refleksioni spektri neaktiviranih (a) i mehanički aktiviranih 10, 30 i 120 min (b-d) SrTiO₃ prahova dopiranih sa MnO₂ (x=0,03, 0,06 i 0,12).



Slika 55. Zavisnost modifikovane Kubelka-Munk funkcije od energije fotona upadnog zračenja, za neaktivirane i aktivirane dopirane SrTiO₃ prahove (a-d).



Slika 56. Zavisnost vrednosti energije zabranjene zone od vremena mehaničke aktivacije za dopirane SrTiO₃ prahove.

Sa grafika se može uočiti trend u promeni vrednosti energija zabranjenih zona sa povećanjem koncentracije dopanta i vremena mehaničke aktivacije (sl. 56). Vrednost energije zabranjene zone opada sa uvećanjem vremena aktivacije, a dodatno se njena vrednost smanjuje i sa uvećanjem koncentracije MnO₂ u uzorku. Najniža vrednost energije zabranjenje zone ($E_g=3,10$ eV) je registrovana kod najduže aktiviranog dopiranog praha STOMIII120, dok je ta vrednost kod nedopiranog praha aktiviranog 120 minuta bila $E_g=3,19$ eV. Ako se posmatra međusobna razlika u vrednostima energije zabranjene zone (ΔE_g) kod uzoraka sa istom koncentracijom dodatog MnO₂, ali sa različitim vremenom aktivacije, onda se može konstatovati da je ta razlika najveća kod dopiranih prahova STOMIII0 i STOMIII120 (sa najvišom koncentracijom dopanta), gde ona iznosi 0,07 eV. Sa druge strane, kod nedopiranih uzoraka STO0 i STO120 je ta razlika iznosila 0,02 eV. Pojava veće razlike u vrednostima E_g sa primenom mehaničke aktivacije kod dopiranih prahova bi se mogla smatrati posledicom narušavanja u periodičnosti Ti⁴⁺ jona. Npr., na osnovu teorijskih studija, u radu C. Janga (C. Yang) i koautora je pretpostavljeno da samo supstitucija Mn⁴⁺ na mestima Ti⁴⁺ jona uzrokuje smanjenje vrednosti energije zabranjenje zone, dok supstitucija na mestima Sr²⁺ jona ne dovodi do promene u tim vrednostima, što je posledica različitog načina popunjavanja *d*-orbitala u prisustvu Mn⁴⁺ i Mn²⁺ jona [328]. Takođe, na osnovu proračuna iz teorije funkcionala gustine naelektrisanja (Density functional theory, DFT) dobijeno je da je zamena Ti⁴⁺ jona Mn⁴⁺ jonima energetski favorizovanija zbog bliskih jonskih radijusa i predstavlja uzrok pomeranja apsorpcione granice ka većim talasnim dužinama (*red shift*) u dopiranom SrTiO₃ [329]. Na osnovu eksperimentalnih istraživanja, u radu Wua (G. Wu) i koautora, je potvrđeno da je supstitucija Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona uzrok snižavanja energije zabranjenje zone, u odnosu na supstituciju na Sr²⁺ mestima u SrTiO₃ [330].

4. 5. Proučavanje uticaja dopiranja na strukturu i svojstva SrTiO₃ keramike dobijene iz neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova

U SrTiO₃ kristalnoj rešetki dopant može da izvrši supstituciju na mestima katjona: Sr (A-mesto) i Ti (B-mesto). Mangan u ulozi dopanta ima poseban značaj zbog posedovanja različitih oksidacionih stanja (+2 do +4), što mu omogućava da zauzme A i/ili B mesta u SrTiO₃ kristalnoj rešetki. U tom slučaju Mn⁴⁺ joni će imati tendenciju da zauzimaju mesta Ti⁴⁺ jona u rešetki, uz očuvanje odnosa (Ti+Mn)/Sr=1, dajući jedinjenje SrTi_{1-x}Mn_xO₃ (STMn), dok će Mn²⁺ joni lakše zauzimati mesta gde se nalaze Sr²⁺ joni dajući jedinjenje Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ (SMnT, gde važi (Sr+Mn)/Ti=1). Ovakvo ponašanje je podržano razmatranjima koja se odnose na veličinu jonskih radijusa [331]. U slučaju supstitucije Sr²⁺ jona manjim Mn²⁺ jonima značajnija količina Mn²⁺ jona može da zauzme van ravnotežne položaje Sr²⁺ jona (tzv. "*off-centar*" položaje). Ovo može voditi ka modifikaciji svojstava u smislu pojave: velikog odziva na polarizaciju, dielektrične relaksacije na nižim temperaturama, polarnog ponašanja, slabijeg magnetnog i magnetno-električnog odziva [332-335]. S druge strane, supstitucija Ti⁴⁺ jona Mn⁴⁺ jonima dovodi do slabije distorzije u bliskoj okolini jona mangana, što je posledica njihovih sličnih radijusa. U ovom slučaju se može očekivati smanjenje dielektrične permitivnosti [336].

4. 5. 1. Analiza uticaja mangana na mikrostrukturu dopirane keramike

U procesu dobijanja keramike željenih svojstava veliki uticaj imaće: izabrana metoda sinteze prahova, stepen aglomeracije koji direktno utiče na početnu gustinu ("*green density*") ispreska praha i na krajnju gustinu keramike, i uslovi u kojima se vrši sinterovanje (atmosfera, temperatura i vreme). Vrsta dopanta takođe ima veliki uticaj na proces densifikacije keramike, kao i na njena

dielektrična i magnetna svojstva. Kao posledica ugradnje dopanata u rešetku ispitivanog materijala može doći do skraćivanja veze između atoma, kao i do pojave defekata, a to dalje utiče na strukturne, mikrostrukturne, dielektrične i magnetne promene [100, 337].

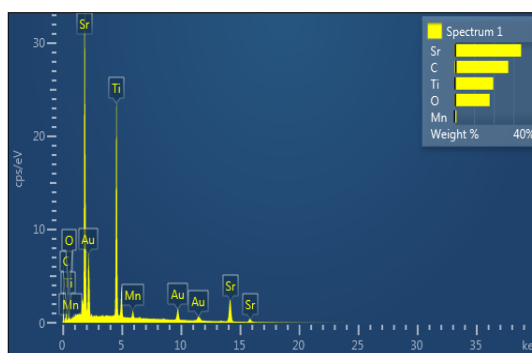
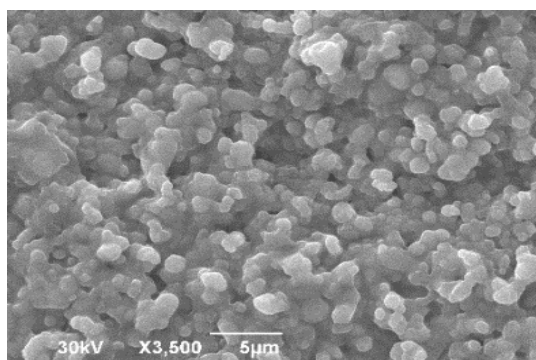
SEM i EDS analiza dopiranih neaktiviranih i aktiviranih SrTiO₃ uzoraka sinterovanih na 1300 °C (2 h) su predstavljeni na slikama 57 i 58 (a-f). Primećuje se da na mikrostrukturu dopiranih uzoraka, pored mehaničke aktivacije utiče i prisustvo dopanta, a jačina tog uticaja zavisi od koncentracije dopanta (MnO₂) u uzorku. Kod dopiranih neaktiviranih uzoraka zrna većim delom zadržavaju svoj oblik. Uočava se nehomogenost u strukturi, pri čemu je prosečna veličina zrna u intervalu od 1,10 do 1,25 μm, dok se veličina pora kreće od 1,8 do 2,20 μm (tab. 13). Kod uzoraka aktiviranih 10 minuta primećeno je da sa uvećanjem koncentracije MnO₂ u sistemu dolazi do smanjenja veličine zrna sa 1,37 na 1,18 μm, a veličina pora je u intervalu 1,36-1,60 μm. Ovaj trend smanjenja veličine zrna sa porastom koncentracije dopanta u sistemu je prisutan i kod uzoraka aktiviranih tokom 30 minuta i 120 minuta. Na osnovu ranjih radova utvrđeno je da narušavanje stehimetrijskog odnosa (pojava Sr/Ti≠1) dovodi do smanjivanja veličine zrna i to u slučaju kada je ovaj odnos veći od 1, što bi značilo da su Sr²⁺ joni u višku, tj. da je prisutan manjak Ti⁴⁺ jona [100, 338]. L. Amaral i koautori [338] su primetili da progresivno sa porastom odnosa Sr/Ti dolazi do opadanja veličine zrna. Jedan od glavnih uzroka smanjenja količine Ti⁴⁺ jona u SrTiO₃ keramici je zamena Mn⁴⁺ jonima [100]. Granica za ugradnju Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona, kod jedinjenja tipa SrTi_{1-x}Mn_xO₃, je pomerena ka višim vrednostima i iznosi do 15 % u odnosu na granicu za ugradnju Mn²⁺ jona na mestima Sr²⁺ jona u rešetki, kod jedinjenja tipa Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ koja je ograničena na x<3 % [96]. Takođe, u slučaju akceptorskih primesa može doći do njihovog izdvajanja (tj. formiranja segregacija) na granici zrna, pri čemu se stvaraju barijere koje sprečavaju dalji rast zrna tokom sinterovanja, jer se utiče na jonski kompenzacioni mehanizam, što posredno deluje na pokretljivost granice zrna [339]. Na osnovu svega navedenog, može se pretpostaviti da postojanje trenda smanjenja veličine zrna sa porastom koncentracije MnO₂ kod dopiranih neaktiviranih i aktiviranih SrTiO₃ uzoraka može biti posledica sve dominantnije ugradnje Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona, kao i prisustva manganovih segregacija na površini granice zrna.

Tabela 12. Gustine dopirane neaktivirane i aktivirane SrTiO₃ keramike sinterovane na 1300 °C (2h), izračunate na osnovu jednačine (1).

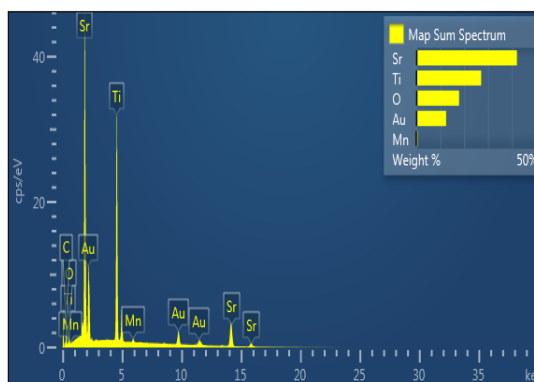
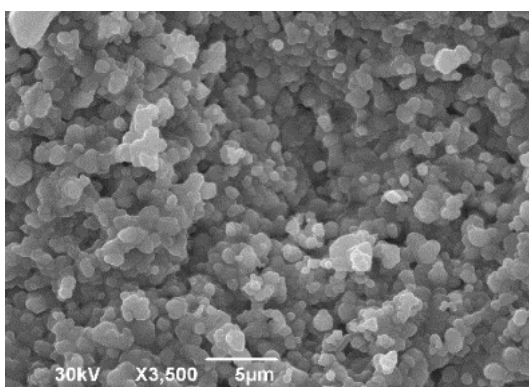
ρ (g/cm ³)				
Aktivacija (min)	0	10	30	120
Dopirana SrTiO ₃ keramika sa x=0,03, 0,06 i 0,12	4,50	4,73	4,62	5,03
	4,06	4,36	4,30	4,92
	3,46	3,87	4,09	4,78

Sa aspekta promene gustine kod sinterovanih dopiranih uzoraka, može se reći da njihove vrednosti opadaju sa povećanjem koncentracije MnO₂, a rastu sa uvećanjem vremena aktivacije (tab. 12). Izuzetak su dopirani uzorci STOMSII30 i STOMSIII30 (sa x=0,03 i x=0,06, aktivirani tokom 30 min), koji imaju nešto niže vrednosti gustina u odnosu na uzorke aktivirane tokom 10 minuta. Kod STOMSII30 i STOMSIII30 uzoraka, manja efikasnost u densifikaciji je posledica prisustva aglomerata čije je prisustvo potvrđeno na osnovu PSA analize (sl. 46). Veličina zrna kod uzoraka aktiviranih tokom 30 minuta se kreće u opsegu 1,27-1,43 μm, dok je veličina pora od 1,65 do 1,82 μm (Tab. 13). Pojava opadanja gustine sa povećanjem koncentracije dopanta u uzorcima

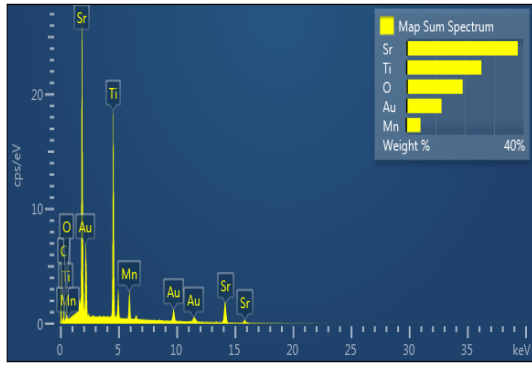
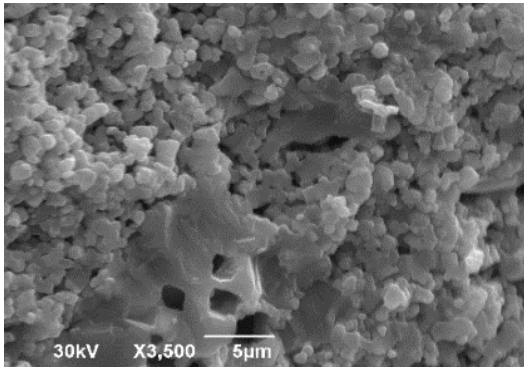
može biti posledica nastajanja viška Sr^{2+} jona, jer u tom slučaju dolazi do usporavanja procesa transporta mase tokom sinterovanja [338]. Generalno, mehanizam transporta mase dosta zavisi od Sr/Ti stehiometrije [100, 338]. Veće veličine zrna i veće brzine skupljanja su prisutne u slučaju kada je odnos $\text{Sr}/\text{Ti} < 1$ (veličine zrna mogu biti i nekoliko desetina mikrometara) [100, 338/]. U radu Tkača i koautora je utvrđeno da u početnom stadijumu sinterovanja za $\text{Sr}/\text{Ti}=1,02$ zapreminska difuzija dominira u procesu transporta mase tokom sinterovanja, a sa smanjenjem vrednosti ovog odnosa i difuzija po granici zrna daje svoj doprinos [340]. U našem slučaju najviše vrednosti gustina su postignute kod dopiranih uzoraka aktiviranih tokom 120 minuta i njihove vrednosti se kreću u intervalu od 4,7800 do 5,0307 g/cm^3 , pri čemu je prosečna veličina zrna u ospegu 1,46-1,64 μm (tab. 13). Uzorci koji su najduže aktivirani (120 minuta) imaju bolji način rearanžiranja zrna u odnosu na druge uzorke, tako da se dobija manje porozna i gušća keramika [341]. Takođe treba reći i da MnO_2 jedinjenje ima nisku tačku topljenja ($\sim 530^\circ\text{C}$), pa se može pretpostaviti da dolazi do sinterovanja u prisustvu tečne faze. U tom slučaju se formira viskozna tečnost dopanta koja ispunjava prostor u porama, i tada se proces zgušnjavanja odvija uglavnom procesom rastvaranja i ponovnim taloženjem čvrste supstance. Time je omogućen brži transport mase i efikasnije sinterovanje, što je uzrok pojave generalno većih vrednosti gustina kod dopirane keramike u odnosu na nedopiranu [341].



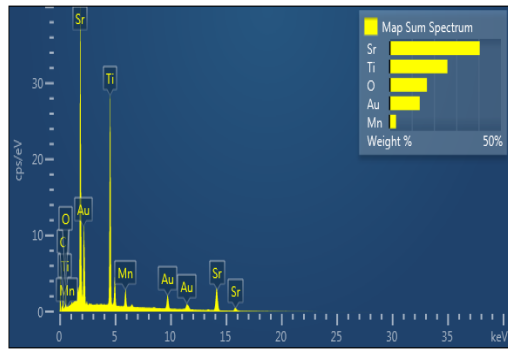
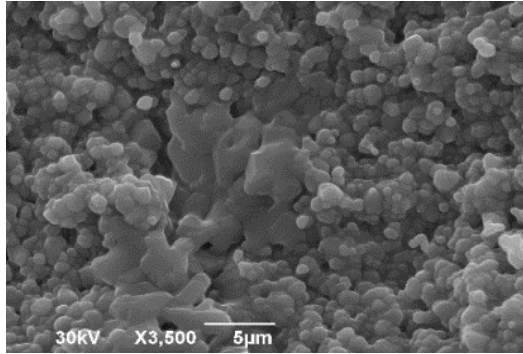
a)



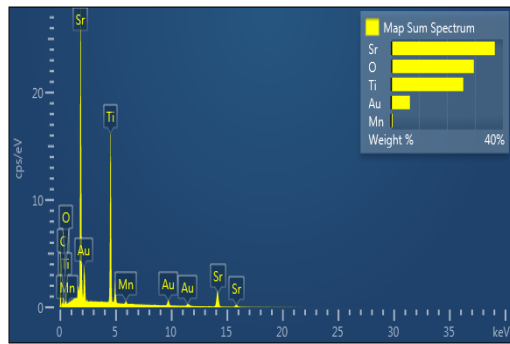
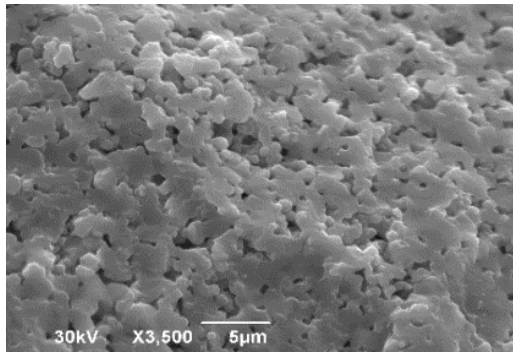
b)



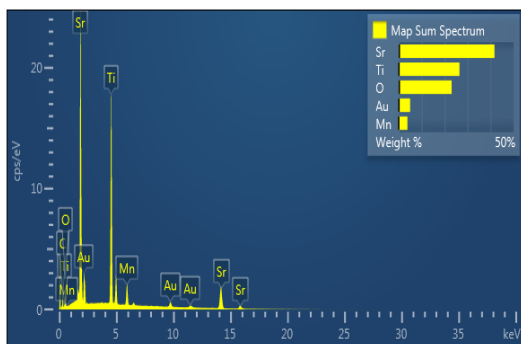
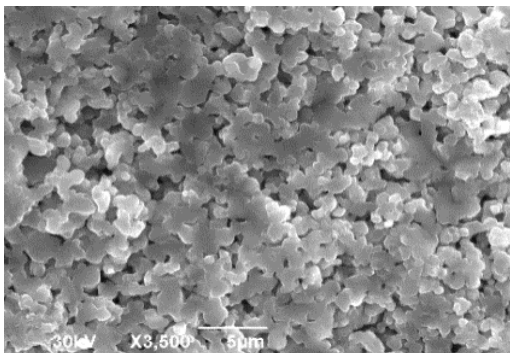
c)



d)

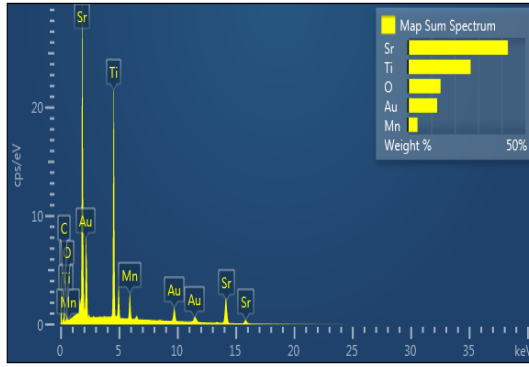
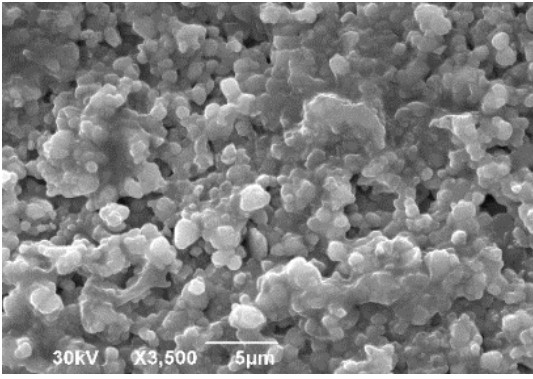


e)

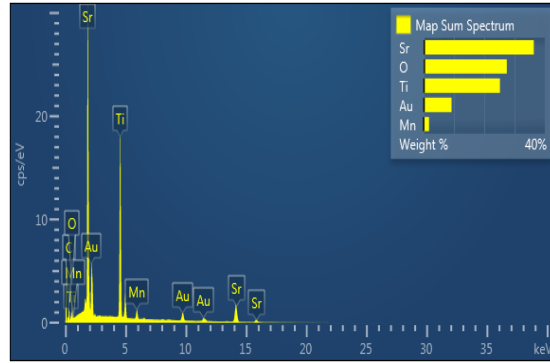
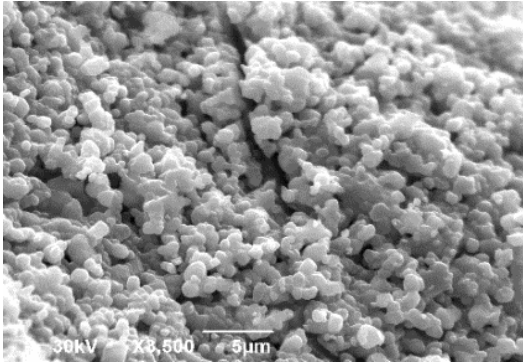


f)

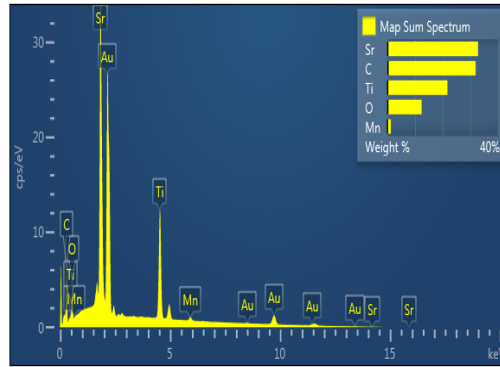
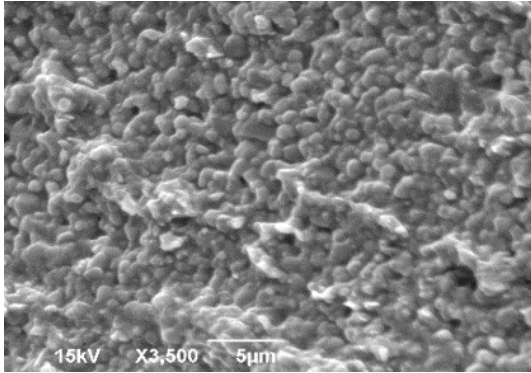
Slika 57. SEM mikrografije i EDS spektri dopirane neaktivirane (a-c) i 10 min aktivirane (d-f) SrTiO₃ keramike.



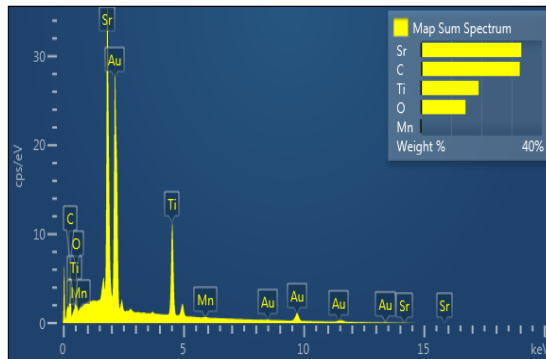
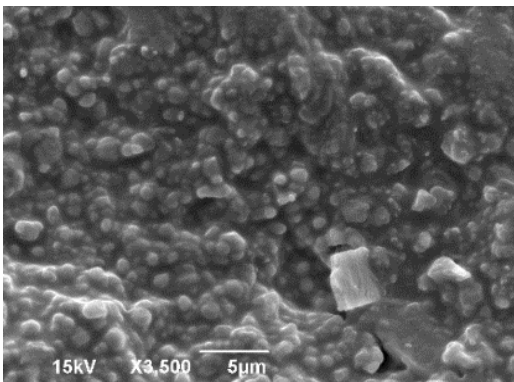
a)



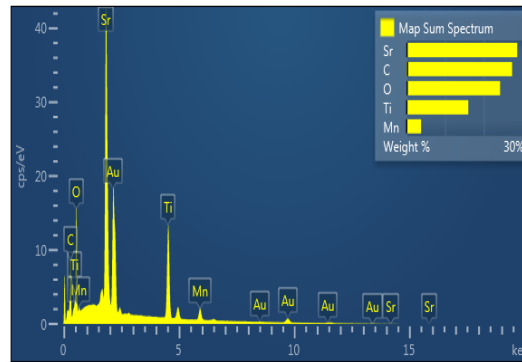
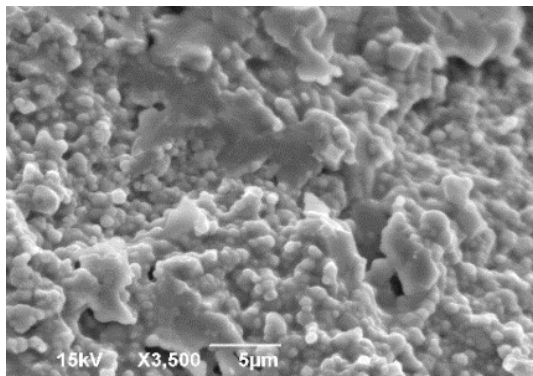
b)



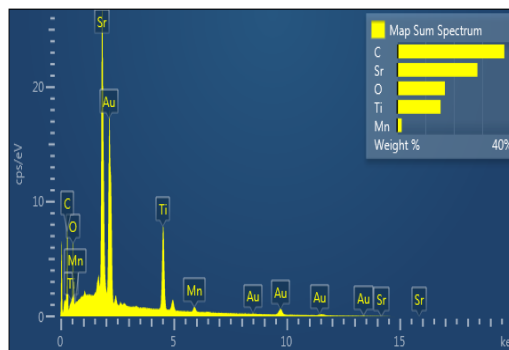
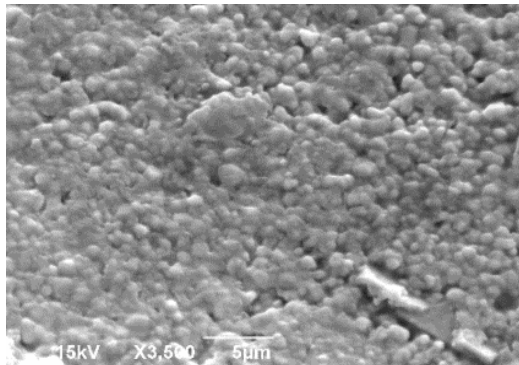
c)



d)



e)



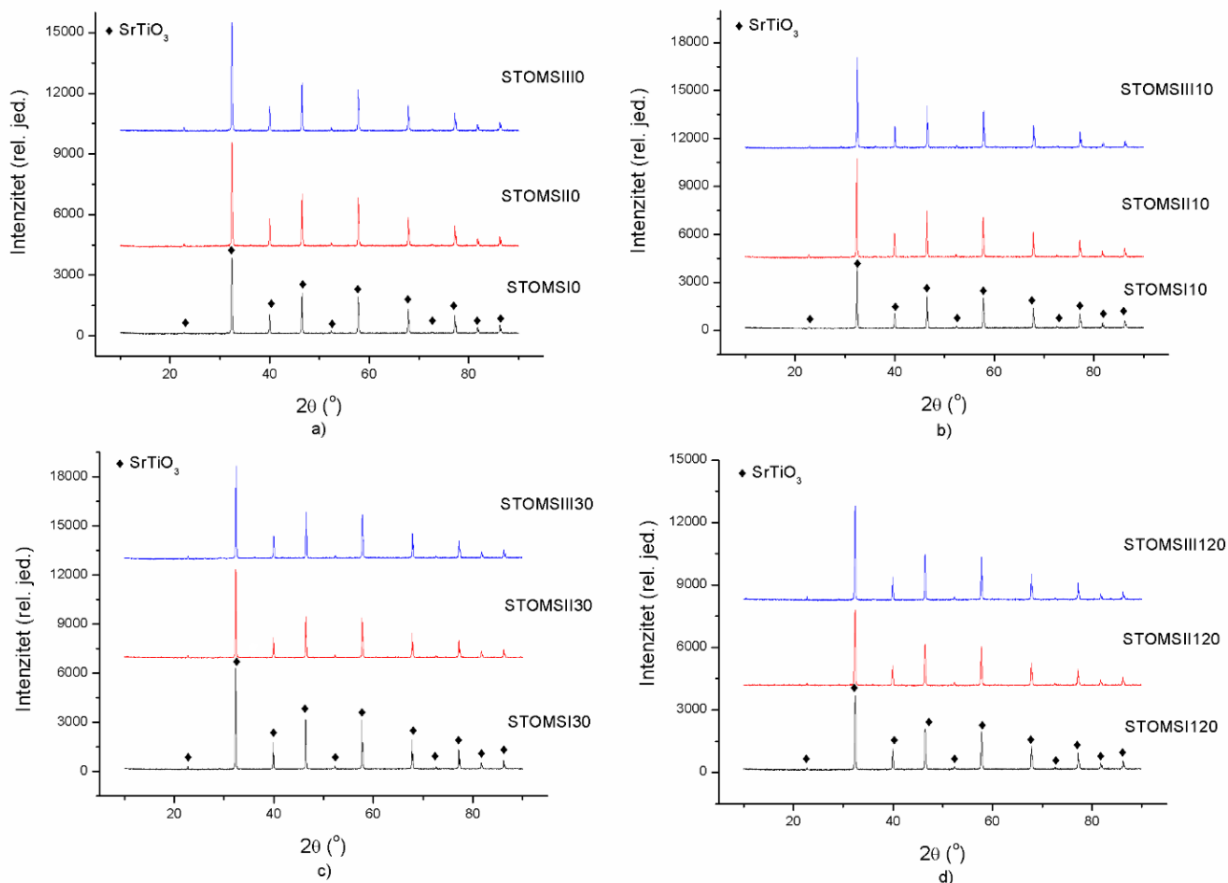
f)

Slika 58. SEM mikrografije i EDS spektri dopirane SrTiO₃ keramike aktivirane tokom 30 min (a-c) i 120 min (d-f).

EDS analiza lokalizovanih površina dopiranih sinterovanih uzoraka ukazuje na prisustvo Sr, Ti, O, Mn i Au. Količina Mn kod dopiranih sinterovanih uzoraka je manja posmatrano u odnosu na dopirane prahove (sl. 48 (a-f) i 49 (a-f)). Mnogi dopanti se veoma lako ugrađuju na površinama ispitivanog materijala gde je kristalna struktura već narušena. Takođe, dopanti veoma često mogu da formiraju i segregacije na površinama zrna. U prisustvu većih koncentracija dopanata na površini materijala može doći do promena u koncentraciji tačkastih defekata kao što su kiseonikove vakancije, kao i do promene u pokretljivosti tih defekata.

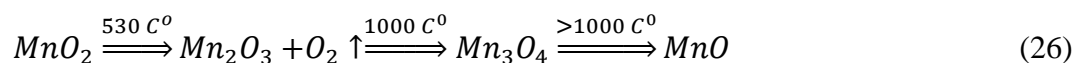
4. 5. 2. Analiza uticaja mangana na kristalnu strukturu dopirane keramike

Svi difraktogrami dopirane sinterovane SrTiO₃:Mn keramike pokazuju da je prisutna kubna faza koja odgovara čistom stroncijum-titanatu (sl. 59). Prisustvo druge faze u uzorku nije uočeno. Na osnovu tabelarnih podataka koji su dobijeni analizom difraktograma putem Ritveldove metode, uočava se opadanje vrednosti parametra rešetke *a* sa uvećanjem koncentracije MnO₂ i vremena aktivacije (tab. 13).

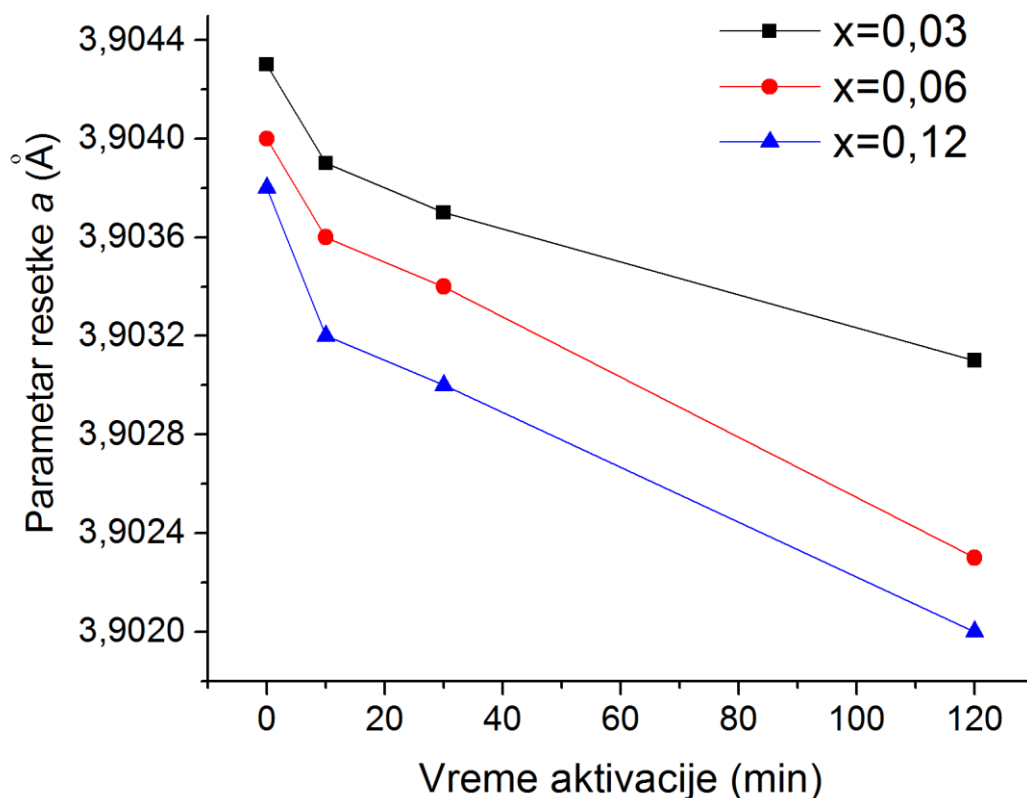


Slika 59. Difraktogrami dopirane SrTiO₃ keramike dobijene od neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova.

Postepena transformacija mangan(IV)-oksida (MnO₂) u mangan(II)-oksid (MnO) prilikom zagrevanja se može opisati sledećom reakcijom:



Naime, dostizanjem temperature od 530 °C MnO₂ prelazi u mangan(III)-oksid (Mn₂O₃) jedinjenje uz oslobađanje kiseonika (O₂↑), pri čemu se Mn⁴⁺ jon redukuje u Mn³⁺ jon. Daljim zagrevanjem i podizanjem temperature na ~1000 °C dolazi do prelaza iz oksidne faze Mn₂O₃ u mangan(II,III)-oksid (Mn₃O₄). Na još višim temperaturama (>1000 °C) formira se mangan(II)-oksid (MnO) i tada je valentnost Mn jona +2 (Mn²⁺). Na osnovu literaturnih podataka u okviru kojih su analizirana jedinjenja tipa Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ i SrTi_{1-x}Mn_xO₃ uočeno je da se sinterovanjem u atmosferi vazduha na temperaturama ≥1000 °C obezbeđuje prisustvo Mn²⁺ jona, ali je takođe primećeno i prisustvo Mn⁴⁺ jona [96, 342-344]. U radu Tkača i koautora SrTiO₃ dopiran manganom je sinterovan na 1500 °C u atmosferi vazduha, pri čemu je primećeno da prilikom zamene Sr²⁺ jona (r_{Sr²⁺} ~0,144 nm) manjim Mn²⁺ jonom (r_{Mn²⁺} ~0,127 nm) dolazi do kontrakcije jedinične ćelije, tj. do smanjenja parametra rešetke *a* [100]. Isti autori su uočili još izrazitiju kontrakciju jedinične ćelije pri zameni Ti⁴⁺ jona (r_{Ti⁴⁺} ~0,061 nm) jonima Mn⁴⁺ (r_{Mn⁴⁺} ~0,053 nm) [100].



Slika 60. Zavisnost parametra rešetke a od vremena aktivacije kod neaktivirane i aktivirane SrTiO_3 keramike dopirane MnO_2 , za $x=0,03$, $0,06$ i $0,12$.

Sa grafika 60 se vidi način promene parametra rešetke a sa uvećanjem vremena aktivacije kod dopirane SrTiO_3 keramike, u prisustvu tri različite koncentracije MnO_2 ($x=0,03$, $0,06$ i $0,12$). Zapaža se da za proizvoljno izabrano vreme aktivacije, vrednost parametra rešetke opada sa porastom koncentracije dopanta, što je u skladu sa literaturnim razmatranjima uticaja koncentracije dopanta kod neaktivirane keramike. Takođe se može konstatovati da je kod aktiviranih uzoraka opadanje parametra a sa porastom koncentracije dopanta izraženije nego kod neaktiviranih, a pomenuti efekat je najizraženiji kod najduže aktiviranih uzoraka. Na osnovu literaturnih podataka koji slede iz radova Tkača i koautora [100] bi se moglo zaključiti da mehanička aktivacija polaznih prahova doprinosi favorizovanju zamene Ti^{4+} jona Mn^{4+} jonima. Dodatno je uočeno da je u slučaju najnižih koncentracija MnO_2 ($x=0,03$) stepen promene parametra a sa uvećanjem vremena aktivacije manji u odnosu na uzorke sa većim koncentracijama dopanta ($x=0,06$ i $0,12$), naročito za najduže vreme aktivacije. To bi moglo ukazati da u slučaju nižih koncentracija ($x=0,03$) postoji bitan relativni doprinos supstitucije Sr^{2+} jona jonima Mn^{2+} , dok sa uvećanjem koncentracije MnO_2 u uzorku dominira zamena Ti^{4+} jona Mn^{4+} jonima.

Srednja veličina kristalita dopirane SrTiO_3 keramike je manja u odnosu na vrednost nedopirane keramike aktivirane tokom istog vremenskog perioda, a to važi i za neaktivirane keramičke uzorke (tab. 7, 13). Uočeno je da sa uvećanjem vremena aktivacije i koncentracije dopanta (od $0,03$ do $0,12$) dolazi do opadanja veličine kristalita, što ukazuje na uticaj dopanta i mehaničke aktivacije. Naime, kao posledica postojanja razlike u veličinama jonskih radijusa jona dopanta i jona koji se supstituišu dolazi do dodatne distorzije kristalne strukture, a kao rezultat se javlja snižavanje stepena kristaliničnosti [345].

Tabela 13. Mikrostrukturni parametri dopirane SrTiO₃ keramike, dobijeni Ritveldovom i SEM analizom.

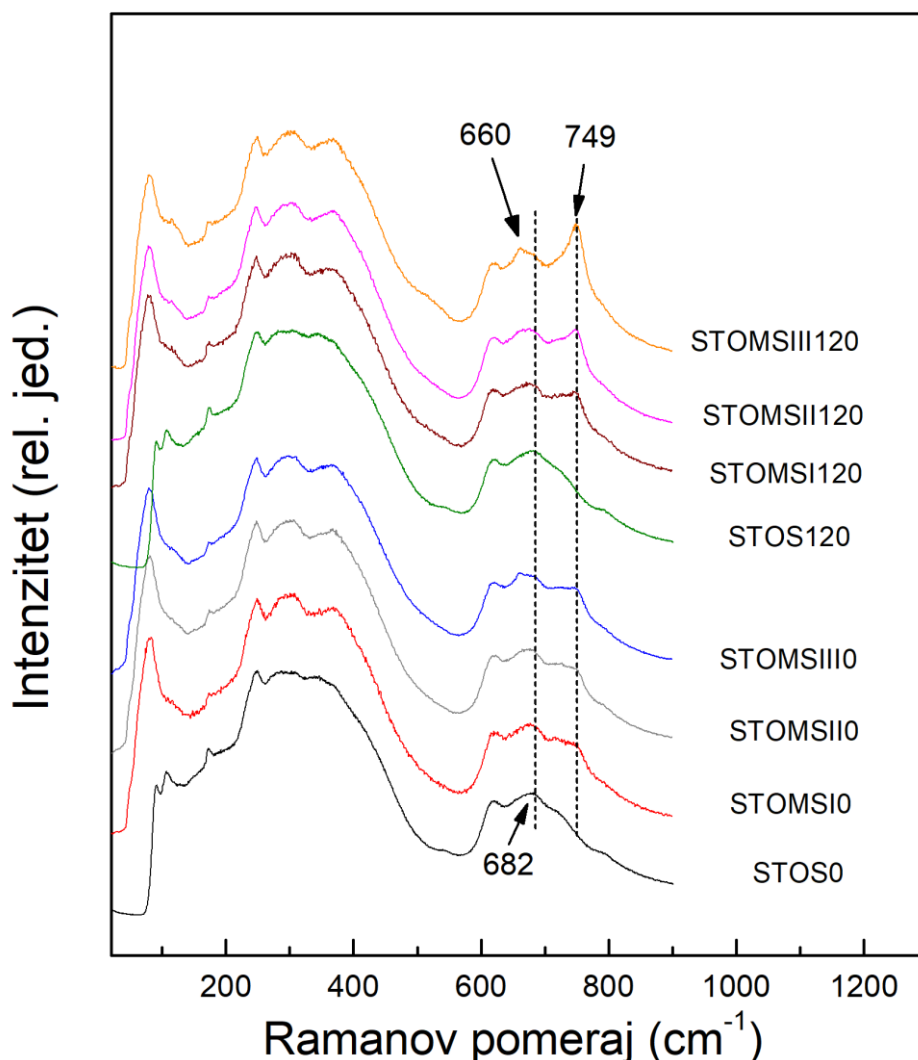
Uzorak	Parametar rešetke (Å)	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje	Prosečna veličina zrna (µm)	Prosečna veličina pora (µm)
STOMSI0	3,9043±0,0005	150±10	0,017±0,002	1,25	1,80
STOMSII0	3,9040±0,0005	141±10	0,016±0,002	1,16	2,00
STOMSIII0	3,9038±0,0005	138±10	0,018±0,002	1,10	2,20
STOMSI10	3,9039±0,0005	117±10	0,011±0,002	1,37	1,36
STOMSII10	3,9036±0,0005	115±10	0,012±0,002	1,21	1,55
STOMSIII10	3,9032±0,0005	111±10	0,011±0,002	1,18	1,60
STOMSI30	3,9037±0,0005	169±10	0,017±0,002	1,43	1,74
STOMSII30	3,9034±0,0005	162±10	0,017±0,002	1,35	1,82
STOMSIII30	3,9030±0,0005	156±10	0,018±0,002	1,27	1,65
STOMSI120	3,9031±0,0001	145±10	0,024±0,002	1,64	0,97
STOMSII120	3,9023±0,0001	139±10	0,024±0,002	1,53	1,18
STOMSIII120	3,9020±0,0001	131±10	0,028±0,002	1,46	1,20

4. 5. 3. Analiza uticaja mangana na Ramanove spektre dopirane keramike

Na slici 61 su prikazani Ramanovi spektri za sinterovan nedopiran SrTiO₃, kao i sinterovan SrTiO₃ dopiran mangan(IV)-oksidom, pri čemu su razmatrani uzorci dobijeni iz neaktiviranog praha i praha sa najdužim vremenom aktivacije (120 minuta), dok su vrednosti koncentracije dopanta iznosile x=0,03, 0,06 i 0,12. Ramanovi spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi, primenom laserske linije talasne dužine 532 nm.

Generalno se može zapaziti da su kod dopiranih sinterovanih uzoraka pikovi u spektru drugog reda jasnije međusobno izdiferencirani, što se odnosi ne samo na jasno zapažanje pikova na položajima ~249-251 cm⁻¹, ~295-305 cm⁻¹ i ~350-370 cm⁻¹ (u okviru prvog širokog Ramanovog efekta drugog reda), već i na jasnije izdvajanje pikova u okviru drugog širokog Ramanovog efekta u oblasti 590-760 cm⁻¹ (sl. 61). Primetno je da je dopiranje posebno uticalo na oblik pomenutog drugog širokog Ramanovog efekta, naročito u oblasti iznad 720 cm⁻¹. Naime, kod dopiranih uzoraka

se primećuje pojava pika na $\sim 750\text{ cm}^{-1}$, pri čemu njegov intenzitet raste sa porastom koncentracije dopanta. U literaturi [346, 347] je takođe primećen uticaj promene koncentracije mangana na visokofrekventni deo širokog Ramanovog efekta drugog reda u oblasti iznad 590 cm^{-1} u SrTiO_3 , u sistemu $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ i $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Pri tome, treba imati u vidu podatke [348-350] iz kojih sledi da položaj pomenutog pika na $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ ne odgovara položaju ni jedne od jaćih moda oksida mangana (MnO , MnO_2 ili Mn_3O_4). Naime, tog pika nema kod Mn_3O_4 , a jedva je primetan kod nekih kristalnih modifikacija MnO_2 . S obzirom da je na spektrima dopiranih uzoraka pik na 749 cm^{-1} jasno uoćljiv, pri čemu njegov intenzitet raste sa porastom koncentracije dopanta, a to nije praćeno pojavom ili porastom intenziteta dve najjaće mode MnO_2 , moţe se zaključiti da ponašanje ovog pika ukazuje na ugradnju dopanta u SrTiO_3 rešetku. Pri tome bi se, na osnovu prethodno navedenog, moglo oćekivati da pomenuti pik potiče od promene okruţenja Mn^{4+} jona (a ne od promene okruţenja Mn^{2+} jona), tj. moglo bi se oćekivati da on ukazuje na ugradnju Mn^{4+} jona na mestima Ti^{4+} jona. Međutim, treba imati u vidu da se taj pik pojavljuje u radovima više autora, od kojih neki govore o $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, a drugi o $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ sistemu [346, 347], pa stoga nije moguće jednoznaćno preko Ramanovog spektara odrediti valentno stanje Mn u dopiranom SrTiO_3 .



Slika 61. Poređenje Ramanovih spektara neaktiviranih i najduţe (120 min) aktiviranih dopiranih sinterovanih uzoraka.

Što se tiče uticaja mehaničke aktivacije, sa slike 61 se može konstatovati da primenom aktivacije dolazi do izraženijeg porasta intenziteta pika na $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, tj. da aktivacija dovodi do efektivno veće ugradnje dopanta u rešetku stroncijum-titanata.

Razmatranjem pika koji se kod nedopiranih uzoraka nalazi na oko 682 cm^{-1} (sl. 61), može se konstatovati da se njegov oblik pri dopiranju menja i da se za molske koncentracije dopanta od 6 i 12 % zapaža pomeranje tog pika ka nižim vrednostima Ramanovog pomeraja (do 660 cm^{-1}), pri čemu se za najveću koncentraciju dopanta primećuje asimetrija tog pika sa vrhom na položaju koji odgovara položaju najjače mode oksida Mn_3O_4 . To ukazuje da je pri većim koncentracijama dopanta došlo do zaostajanja oksida Mn_3O_4 dobijenog iz MnO_2 pri sinterovanju.

Pri razmatranju gore navedenih rezultata treba imati u vidu da je tokom sinterovanja u atmosferi vazduha, na temperaturama na kojima je moguć prelaz MnO_2 u Mn_3O_4 moguća i ugradnja Mn^{2+} jona unutar SrTiO_3 rešetke, prvenstveno na mestima Sr^{2+} jona. Poređenjem sa literaturnim podacima [96, 99, 283] i sa ostalim analizama koje su proistekle iz ovog istraživanja, procenjeno je da je doprinos takve ugradnje bio značajan u uzorcima sa koncentracijom dopanta od $x=0,03$, pored takođe prisutne ugradnje Mn^{4+} jona na mestima Ti^{4+} jona. Sa druge strane, za veće x je dominirala ugradnja Mn^{4+} jona na mestima Ti^{4+} jona, pa je u Ramanovim spektrima tih uzoraka zapažena veća zaostala količina Mn_3O_4 faze nego u slučaju najmanjeg x . Ipak, koncentracija zaostalog Mn_3O_4 je bila suviše mala da bi se detektovala putem rendgenske difraktometrije.

4. 5. 4. Analiza uticaja mangana na dielektrična svojstva SrTiO_3 keramike

Dielektrična svojstva materijala su u velikoj meri uslovljena prirodom mikrostrukture, prvenstveno veličinom zrna i svojstvima oblasti granice zrna. U tom smislu, posebnu ulogu ima oblast granice zrna kod kondenzatora [351-353]. Relativna dielektrična permitivnost dosta zavisi od stepena nehomogenosti materijala, gustine i poroznosti, kao i od doprinosa granice zrna, što je sa druge strane uslovljeno mestom inkorporiranja dopanta u strukturi ispitivanog materijala [354]. S tim u vezi, kao posledica dopiranja mogu se javiti velike promene u dielektričnim svojstvima koje zavise od toga da li se supstitucija jonom dopanta vrši na A- ili B-mestu u kristalnoj rešetki ispitivanog materijala. Kao što je već pomenuto u prethodnom odeljku, mangan poseduje više valentnih stanja, tako da je prilikom dopiranja njegova ugradnja moguća na mestima Sr i/ili Ti jona u SrTiO_3 rešetki. U slučaju supstitucije na mestima Ti jona materijal ostaje paraelektrik, pri čemu se relativna dielektrična permitivnost smanjuje na temperaturama koje su bliske sobnoj [96, 100]. S druge strane, supstitucija na mestima Sr jona dovodi do poboljšanja u relaksorsko-feroelektričnim svojstvima na temperaturama koje su niže od 150 K, dok se na temperaturama koje su bliske sobnoj relativna dielektrična permitivnost uvećava u odnosu na njenu vrednost koja je dobijena kod nedopirane SrTiO_3 keramike [99, 283, 355, 356]. Dielektrično ponašanje SMnT sistema je povezano sa formiranjem električnih dipola i formiranih polja koja su posledica pozicioniranja Mn^{2+} jona u "off-centar" položajima Sr^{2+} jona [100]. S druge strane, kod STMn sistema izražena kompresija jedinične ćelije sa povećanjem koncentracije mangana u rešetki ne dozvoljava Mn^{4+} jonima da okupiraju položaje između Ti mesta [100]. U ovom slučaju može doći do narušavanja dugodomentne Ti-Ti interakcije usled zamene Ti^{4+} jona više polarizovanim Mn^{4+} jonima, što dalje vodi prema smanjenju dielektričnog odziva [100].

Iz podataka prikazanih u tabeli 14 se vidi da se vrednost relativne dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi kod dopiranih neaktiviranih i aktiviranih SrTiO_3 uzoraka, menja sa uvećanjem vremena mehaničke aktivacije i uvećanjem koncentracije dopanta. Za $x=0,03$ se primećuje da je relativna dielektrična permitivnost neaktiviranog uzorka i uzorka aktiviranih tokom

10 i 120 minuta veća u odnosu na vrednosti nedopirane SrTiO₃ keramike sa istim vremenima mehaničke aktivacije. Vrednost relativne dielektrične permitivnosti STOMSI30 uzorka je neznatno niža u odnosu na uzorak STOS30. Dalje uvećanje koncentracije dopanta ($x=0,06$ i $0,12$) vodi prema snižavanju vrednosti relativne dielektrične permitivnosti kod neaktiviranih uzoraka i uzoraka aktiviranih tokom 10 i 30 minuta, pri čemu ove vrednosti opadaju ispod vrednosti koje su dobijene kod nedopiranih STOS0, STOS10 i STOS30 uzoraka (sl.45). Kod dopiranih uzorka aktiviranih tokom 120 minuta dolazi do izvesnog odstupanja koje se manifestuje kroz pojavu viših vrednosti relativne dielektrične permitivnosti za sve tri koncentracije dopanta posmatrano u odnosu na nedopiran STOS120 uzorak.

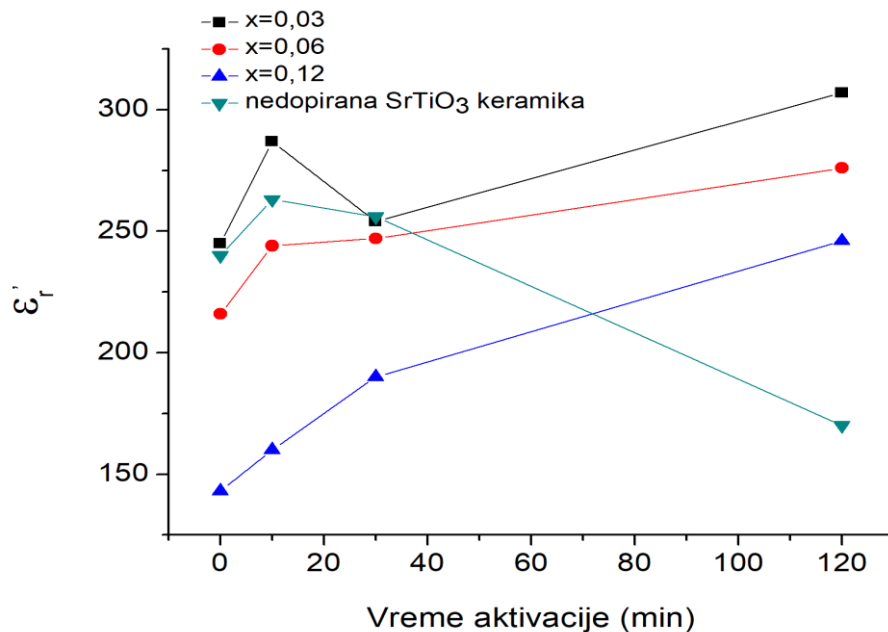
Tabela 14. Vrednosti relativne dielektrične permitivnosti dopiranih neaktiviranih i aktiviranih SrTiO₃ keramičkih uzoraka.

Uzorak	ϵ_r'	Uzorak	ϵ_r'
STOMSI0	250	STOMSI30	254
STOMSII0	216	STOMSII30	247
STOMSIII0	143	STOMSIII30	190
STOMSI10	287	STOMSI120	307
STOMSII10	243	STOMSII120	276
STOMSIII10	160	STOMSIII120	246

Sa grafika 62 se vidi da je pri porastu vremena aktivacije do 30 min, trend promene vrednosti relativne dielektrične permitivnosti sinterovanih dopiranih uzoraka sa $x=0,03$ sličan kao kod nedopiranih SrTiO₃ keramičkih uzoraka. Pri tome su kod dopiranih SrTiO₃ keramičkih uzoraka sa $x=0,03$ uočene više vrednosti relativne dielektrične permitivnosti u odnosu na nedopiranu keramiku, što se pripisuje uticaju većih gustina. U radu Bauera i koautora analizirani su uzorci SrTiO₃ dopirani manganom koji su sinterovani u nisko-temperaturskom 1100-1200 °C i visoko-temperaturskom 1250-1350 °C režimu [198]. Uzorci sa viškom Sr imali su bržu densifikaciju u nisko-temperaturskom režimu, pri čemu je dominantni mehanizam transporta mase bio difuzija duž granice zrna [198]. S druge strane, u intervalu temperatura od 1250 do 1350 °C veće skupljanje su imali uzorci sa viškom Ti, pri čemu je bio pojačan mehanizam transporta mase putem zapreminske difuzije [198, 338]. Ovakvo ponašanje je objašnjeno kao posledica prisutnih defekata čija koncentracija zavisi od toga da li je Ti ili Sr u višku [198]. Višak Ti vodi ka formiranju Sr i O vakancija preko kojih se podstiče zapreminska difuzija, dok višak Sr ne utiče na stvaranje defekata koji su pogodni za pojačavanje difuzije [198]. Uzorci sa viškom Sr imaju sporiju brzinu densifikacije na višim temperaturama kao posledica prisustva većih zrna koja su se formirala na nižim temperaturama [198]. Imajući u vidu te i druge ranije pomenute literaturne podatke [100], kao i vrednosti dielektrične permitivnosti i gustina kod nedopiranih i dopiranih keramičkih uzoraka, a takođe i rezultate XRD analiza (tab. 7, 13), može se pretpostaviti da je u slučaju nižih koncentracija dopanta u našim istraživanjima ($x=0,03$) postojao bitan doprinos supstitucije Sr²⁺ jona jonima Mn²⁺. Inače, literaturni podaci ukazuju da Mn²⁺ joni imaju dominantnu tendenciju da se ugrađuju na mestima Sr²⁺ jona [357], kao i da stepen ugradnje Mn²⁺ jona na mestima Sr²⁺ jona ide do $x < 3\%$ [100].

Razmatranjem relativne dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi, kod dopiranih neaktiviranih uzoraka i uzoraka sa aktivacijom $t_A \leq 30$ min je uočeno da sa uvećanjem koncentracije dopanta iznad $x=0,03$ dolazi do smanjenja vrednosti ϵ_r' . Smanjenje ϵ_r' prati ranije diskutovani trend smanjenja gustine i veličine zrna, a te promene se mogu objasniti mogućom ugradnjom Mn⁴⁺ jona

na mestima Ti^{4+} jona. Povećanjem koncentracije MnO_2 u sistemu povećava se i stepen supstitucije Ti^{4+} jona Mn^{4+} jonima [100]. Prema literaturnim podacima, u dopiranoj $SrTiO_3$ keramici kada je $Sr/Ti < 1$ veličine zrna mogu biti približne veličinama zrna kao kod nedopirane $SrTiO_3$ keramike, dok je za odnos $Sr/Ti > 1$ veličina zrna manja [197]. Prisutan višak Sr jona u rešetki usporava mehanizam transpota mase, pa se dobijaju manja zrna, što dalje dovodi do smanjenja relativne dielektrične permitivnosti materijala što je i primetno na osnovu rezultata iz tabela 13 i 14 [197]. Na osnovu XRD analize neaktiviranih i aktiviranih dopiranih uzoraka sa $x=0,06$ i $0,12$, uočeno je da kod uzoraka aktiviranih tokom 10 i 30 minuta dolazi do smanjenja parametra rešetke a u odnosu na vrednosti kod nedopiranih STOS10 i STOS30 uzorka (tab. 7, 13).



Slika 62. Zavisnost relativne dielektrične permitivnosti od vremena mehaničke aktivacije kod dopiranih neaktiviranih i aktiviranih $SrTiO_3$ uzoraka za $x=0,03$, $0,06$ i $0,12$, na 200 MHz.

Treba imati u vidu da je moguća i ugradnja Mn^{2+} jona na mestima Ti^{4+} jona, pri čemu se stvara višak naelektrisanja koje se može kompenzovati prisutnim kiseonikovim vakancijama. Tada se formiraju dipoli tipa $\{Mn_{Ti}^{2+} - O^{-}\}$ koji su odgovorni za dielektričnu relaksaciju na nižim temperaturama [100]. Nastajanje ovih dipola je veoma moguće zbog visoke stabilnosti anjonskih defekata u perovskitnoj strukturi [358]. Međutim, ugradnja Mn^{2+} jona na mestima Ti^{4+} jona bi dovela do porasta vrednosti parametra kristalne rešetke (zbog odnosa jonskih radijusa), a to nije detektovano u ovim istraživanjima.

Dielektrična svojstva polikristalnih materijala dosta zavise od prirode granice zrna, jer se u oblastima granica zrna mogu formirati nehomogene regije dopanata, dok je struktura pod jakim uticajem koncentracije kiseonikovih vakancija [359-361]. Prisustvo segregacija dopanta na površini granice zrna mogu da inhibiraju proces difuzije na kontaktnim delovima zrna pa se javljaju niže vrednosti gustina, što dalje vodi ka nižim vrednostima realne dielektrične permitivnosti [340]. Uticaj veličine zrna, gustine i zamene Mn jona na mestima Sr i Ti jona u rešetki nisu dovoljni kako bi se objasnila promena relativne dielektrične permitivnosti sa porastom koncentracije dopanta, već se mora uzeti u obzir mogućnost formiranja strukture zrna koja se zove: jezgro-ljuska ("core-shell", CS) [362]. Jezgro bi tada predstavljao ispitivani materijal u čvrstom stanju ($SrTiO_3$), dok bi ljusku oko jezgra činio sloj sa povišenom koncentracijom defekata, pri čemu je debljina ljuske reda veličine nekoliko nanometara i karakteriše je niža vrednost relativne dielektrične permitivnosti

(~100) u poređenju sa jezgrom [362]. U mnogim feroelektričnim materijalima, kao posledica unošenja dopanta u sistem može doći do nastajanja CS strukture, pri čemu prisutni joni dopanta slabije difunduju unutar zrna, pa se većim delom zadržavaju na površini ili bivaju obloženi od strane druge komponente sa mnogo manjom relativnom dielektričnom permitivnošću [363]. Skorašnja teorijska istraživanja su ukazala na činjenicu da se kod dopiranja SrTiO₃ manganom na granici zrna može javiti elektronska konfiguracija koja odgovara Mn²⁺ jonu [364-366]. Niska vrednost relativne dielektrične permitivnosti ljuske kod CS strukture doprinosi smanjenju ukupne vrednosti ϵ'_r perovskitne keramike, tako da se trendu smanjenja relativne dielektrične permitivnosti sa uvećanjem koncentracije dopanta u sistemu kod neaktiviranih i aktiviranih uzoraka tokom 10 i 30 minuta može pridodati i ovaj uticaj [367].

Dopirani uzorci STOMSI120, STOMSII120 i STOMSIII120 imaju više vrednosti relativne dielektrične permitivnosti u odnosu na nedopiran STOS120 uzorak, ali je primećeno da se one smanjuju sa povećanjem koncentracije dopanta u sistemu (tab. 14). U dopiranim uzorcima aktiviranim tokom 120 minuta uočene su i najviše vrednosti gustina i veličine zrna u odnosu na ostale dopirane uzorke (tab. 12, 13). Više vrednosti relativne dielektrične permitivnosti, koje su zapažene kod dopiranih uzoraka aktiviranih tokom 120 minuta, u odnosu na nedopiran STOS120 uzorak, ukazuju na to da pri najdužem vremenu aktivacije, simultani uticaj dopiranja i mehaničke aktivacije dovodi do bitnih promena u svojstvima sistema.

Sumiranjem svih izloženih rezultata u ovom odeljku, može se još jednom istaći da je na pojavu viših vrednosti relativne dielektrične permitivnosti, dobijenih kod dopirane SrTiO₃ keramike za x=0,03, u odnosu na nedopiranu keramiku, najverovatnije uticala ugradnja Mn²⁺ jona na mestima Sr²⁺ jona u rešetki. Sa povećanjem koncentracije dopanta (sa porastom vrednosti x do 0,06 i 0,12), vrednosti relativne dielektrične permitivnosti se snižavaju, pod uticajem dominantne ugradnje Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona, pri čemu uporedo sa ugradnjom tih jona u unutrašnjosti zrna dolazi i do raspoređivanja dopanta na granici zrna, kada se formira tzv. CS struktura [368]. Dodatno se može konstatovati i da tokom sinterovanja na 1300 °C u atmosferi vazduha dolazi do smanjenja koncentracije kiseonikovih vakancija u sistemu, pa se reakcije supstitucije dopanta odvijaju pretežno u blizini granice zrna [369].

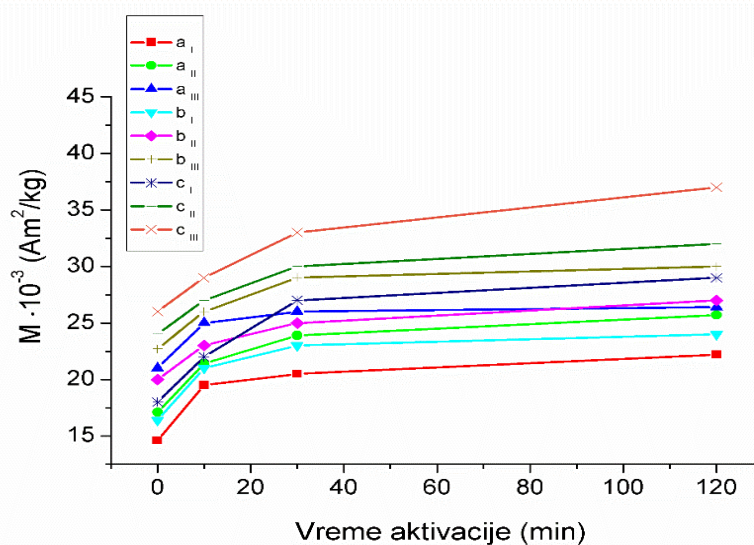
4. 5. 5. Analiza uticaja mangana na magnetna svojstva SrTiO₃ keramike

Poznato je da nasumična supstitucija, kao i prisutnost drugih vrsta defekata, mogu imati jak uticaj na elektronska i magnetna svojstva oksida prelaznih metala [370, 371]. Postavlja se pitanje da li prilikom dopiranja jonima prelaznih metala, koji poseduju lokalni magnetni moment, materijal SrTiO₃ može postati magnetizovan. Ovo otvara pitanje postojanja multiferoičnog stanja kod SrTiO₃ materijala, imajući u vidu njegovu feroelektričnu nestabilnost. Na osnovu skorašnjih istraživanja, predložen je model postojanja staklastog magnetnog i staklastog dipolarnog stanja na niskim temperaturama ($T_g^m < 34$ K i $T_g^e < 38$ K, redom) u SrTiO₃ sistemu dopiranom sa Mn, pri čemu se ti sistemi označavaju kao tzv. multiferoična stakla ("*multiglass*") [372, 373]. Poređenjem ovih sistema sa konvencionalnim multiferoicima, može se konstatovati da kod multiferoika postoji dugodometni magnetni i polarni poredak, dok je kod staklastog stanja, koje predstavlja zamrznuto metastabilno stanje, zastupljen kratko-dometni poredak [372]. U radu Švarcmana (V.V. Shvartsman) i koautora utvrđeno je istovremeno postojanje polarnih klastera i magnetnih spinova u staklastom stanju kod jedinjenja tipa Sr_{1-x}Mn_xTiO₃, pri čemu dolazi do njihovog međusobnog magnetno-električnog kuplovanja [372]. Takođe, kod jedinjenja tipa SrTi_{1-x}Mn_xO₃ potvrđena je prisutnost multiferoičnosti [347]. Kao što je ranije već spomenuto, Mn joni mogu da izvrše supstituciju na Sr i/ili Ti mestima u SrTiO₃ rešetki pri čemu nastaju Mn_{Sr}²⁺ i Mn_{Ti}⁴⁺ centri, redom. U tom slučaju u Mn_{Ti}⁴⁺ centrima se nalaze Mn⁴⁺ joni i njima odgovara vrednost spina S=3/2, dok se u Mn_{Sr}²⁺ centrima nalaze Mn²⁺ joni koji imaju vrednost spina S=5/2 [355]. Izmeštanje Mn²⁺ jona van ravnotežnih položaja Sr²⁺ jona je

uzrok formiranja polarnih klastera u SrTiO_3 rešetki [333]. Ranija istraživanja su ukazala na činjenicu da prilikom nastajanja ovih centara, pored električnih, dolazi do formiranja i magnetnih dipola [374, 375]. Međutim, prisustvo $\text{Mn}_{\text{Sr}}^{2+}$ centara koji se nalaze van ravnotežnih položaja Sr^{2+} jona je neophodno, ali ne i dovoljno, kako bi se izazvalo multiferoično ponašanje, pri čemu se magnetna interakcija pripisuje postojanju $\text{Mn}_{\text{Ti}}^{4+}$ centara [376].

Magnetno ponašanje materijala je i pod velikim uticajem granice zrna. To se može manifestovati u obliku intragranularnog (u zrnju) i intergranularnog (između zrna) efekta [377]. Intragranularni efekti potiču od nekompezovanih spinova unutar zrna koji se mogu naći oko vakancija, ili drugih prisutnih defekata kristalne rešetke, kao i od promene koordinacije jona u okolini granice zrna, a kao posledica ovih efekata se javlja otežano usmeravanje magnetnih dipola u pravcu polja [378]. Pored ovih efekata postoje i intergranularni efekti koji vode ka sparivanju površinski nekompezovanih slobodnih spinova, što za posledicu može imati uvećanje magnetizacije. Ako je udeo granice zrna veliki, onda materijali koji su po definiciji dijamagnetici mogu pokazati slabo feromagnetno ponašanje, što može biti posledica prisutne velike količine površinski nekompezovanih spinova i površinskih efekata [379]. Efekti koji potiču od uticaja granice zrna, u kombinaciji sa magnetizacijom koja potiče od unutrašnjeg kristalnog dela zrna mogu da daju različit odgovor materijala u odnosu na materijal čija magnetizacija potiče samo od promena u unutrašnjem delu zrna [377]. U tom slučaju bi ugradnja Mn jona u SrTiO_3 rešetku predstavljala unutrašnji uticaj na vrednost magnetizacije, dok bi uticaj eventualno zaostale faze mangana (npr. Mn_xO_y) predstavljao spoljašnji efekat na magnetni odgovor dopiranog SrTiO_3 materijala [99, 139]. Neka istraživanja su ukazala na činjenicu da u SrTiO_3 materijalu dopiranom manganom ne postoji magnetni poredak, pa posledično ne postoji ni magnetno-elektronsko kuplovanje pri čemu bi magnetni odgovor poticao samo od spoljašnjeg izvora tj. prisutne oksidne faze mangana [99, 139]. Generalno, SrTiO_3 sistem dopiran sa Mn vrlo često ima prisutne Mn-segregacije ili Mn-oksidne faze na površini zrna, koje daju svoj doprinos ukupnoj magnetizaciji [380].

Mn se drugačije ugrađuje na granici zrna u odnosu na njegovu ugradnju unutar kristalne strukture SrTiO_3 [381]. Prilikom ugradnje Mn^{2+} jona, on se pretežno inkorporira unutar granice zrna na Sr^{2+} mestima, ali i u intersticijskim položajima. Kao rezultat prisutnih Mn^{2+} segregacija javlja se jači magnetni uticaj od strane oblasti granice zrna, posmatrano u odnosu na unutrašnjost zrna SrTiO_3 materijala [381].



Slika 63. Zavisnost specifične magnetizacije, merene na sobnoj temperaturi, od vremena aktivacije i koncentracije dopanta za tri vrednosti primenjenog magnetnog polja: $H_1 = 40 \text{ kA/m}$ (krive označene slovom a), $H_2 = 50 \text{ kA/m}$ (krive označene slovom b) i $H_3 = 60 \text{ kA/m}$ (krive označene slovom c).

Na grafiku 63 je prikazana zavisnost specifične magnetizacije od vremena aktivacije kod dopiranih neaktiviranih i aktiviranih SrTiO₃ uzoraka tokom 10, 30 i 120 minuta za tri različite jačine magnetnog polja ($H_1=40$ kA/m, $H_2=50$ kA/m i $H_3=60$ kA/m). Primećeno je da vrednost magnetizacije raste sa uvećanjem: vremena aktivacije, koncentracije dopanta i jačine magnetnog polja (tab. 15, 16, 17). Kod dopiranih neaktiviranih i aktiviranih uzoraka sa $x=0,03$ primećene su niže vrednosti magnetizacije u odnosu na dopirane uzorke kod kojih x ima vrednost 0,06 i 0,12. Niže vrednosti magnetizacije mogu biti posledica dominantne ugradnje Mn²⁺ jona na mestima Sr²⁺ jona [382]. Sa druge strane, na osnovu literaturnih podataka i istraživanja izloženih u prethodnim poglavljima, može se očekivati da porast koncentracije MnO₂ u polaznom sistemu dovodi do dominantne ugradnje Mn⁴⁺ jona na mestima Ti⁴⁺ jona, što je uzrok nastajanja Mn_{Ti}⁴⁺ centara koji su odgovorni za magnetnu interakciju [376, 383]. Navedene pretpostavke su u skladu sa literaturnim podacima u kojima se uočava da je vrednost magnetizacije kod jedinjenja tipa MnTiO₃ manja, u nekim slučajevima i za jedan red veličine, u odnosu na njenu vrednost kod jedinjenja tipa SrMnO₃ [382-384].

Tabela 15. Vrednosti specifične magnetizacije dopirane neaktivirane i aktivirane SrTiO₃ keramike, za jačinu primenjenog magnetnog polja 40 kA/m.

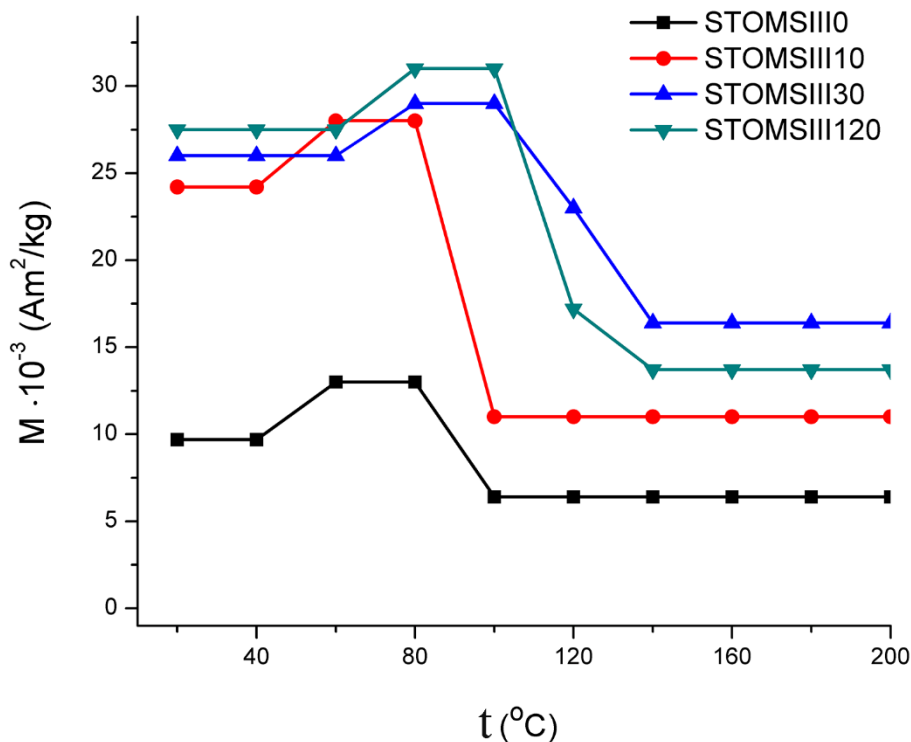
Uzorak	Specifična magnetizacija (Am ² /kg)	Vreme aktivacije (min)			
		0	10	30	120
a _I	M·10 ⁻³	14,6	19,5	20,5	22,2
a _{II}	M·10 ⁻³	17,1	21,4	23,9	25,7
a _{III}	M·10 ⁻³	21	25	26	26,4

Tabela 16. Vrednosti specifične magnetizacije dopirane neaktivirane i aktivirane SrTiO₃ keramike, za jačinu primenjenog magnetnog polja 50 kA/m.

Uzorak	Specifična magnetizacija (Am ² /kg)	Vreme aktivacije (min)			
		0	10	30	120
b _I	M·10 ⁻³	16,4	21	23	24
b _{II}	M·10 ⁻³	20	23	25	27
b _{III}	M·10 ⁻³	22,7	26	29	30

Tabela 17. Vrednosti specifične magnetizacije dopirane neaktivirane i aktivirane SrTiO₃ keramike, za jačinu primenjenog magnetnog polja 60 kA/m.

Uzorak	Specifična magnetizacija (Am ² /kg)	Vreme aktivacije (min)			
		0	10	30	120
c _I	M·10 ⁻³	18	22	27	29
c _{II}	M·10 ⁻³	24	27	30	32
c _{III}	M·10 ⁻³	26	29	33	37



Slika 64. Zavisnost specifične magnetizacije od temperature kod STOMSIII0, STOMSIII10, STOMSIII30 i STOMSIII120 uzoraka pri jačini magnetnog polja $H = 45 \text{ kA/m}$.

Na slici 64 je prikazana promena specifične magnetizacije dopiranih uzoraka STOMSIII0, STOMSIII10, STOMSIII30 i STOMSIII120 tokom zagrevanja od sobne temperature do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Sa grafika se uočava nagla promena vrednosti specifične magnetizacije ($\sim 60\%$) koja počinje na temperaturama od $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (za neaktiviran uzorak) do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (za najduže aktiviran uzorak). Tumačenje pojave ovog efekta bi se najpre moglo povezati sa eventualnom pojavom SrMnO_3 faze, prisutne u vrlo malim koncentracijama, koje su znatno ispod limita detekcije konvencionalnim metodama koje su korišćene u ovim istraživanjima. Naime, iz literaturnih podataka za SrMnO_3 [385, 386], sledi da pri zagrevanju iznad $80 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do strukturnog faznog prelaza iz ortorombične modifikacije ($\text{C}222_1$) u čistu heksagonalnu ($\text{P}6_3/\text{mmc}$) modifikaciju. Pomenutu ortorombičnu modifikaciju karakteriše vrlo mala (slabo primetna) devijacija u odnosu na regularnu heksagonalnu strukturu, bar kada su u pitanju temperature od sobne do $\sim 350\text{K}$. Kod efekta pada magnetizacije, koji se uočava na slici 64, je primećeno da temperature naglog pada magnetizacije bitno rastu sa porastom vremena mehaničke aktivacije do 30 minuta.

Iako se poslednjih godina vrše intenzivna istraživanja u pogledu utvrđivanja dominantnog faktora koji određuje pojavu magnetizacije u dopiranom SrTiO_3 , pregled literature ukazuje na različita, često protivurečna tumačenja, čak i nakon primene vrlo sofisticiranih metoda analize [387, 388]. Ovde prikazani rezultati koji se odnose na razmatranje specifične magnetizacije ukazuju na značaj Mn-supstitucije na A ili B mestu pri dopiranju SrTiO_3 , ali i na uticaj sekundarnih faza, čije prisustvo je, prema literaturnim podacima [99, 389] često neizbežno.

5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije je proučavan uticaj mehaničke aktivacije na strukturu i svojstva nedopiranog i dopiranog SrTiO₃ praha, kao i uticaj na strukturu i svojstva keramike dobijene sinterovanjem ispresaka ovih prahova. Strukturne promene su sagledavane sa stanovišta analize: mikrostrukture, kristalne strukture, vibracionih spektara i promena u vrednosti energije zabranjene zone. Proučavan je i uticaj mehaničke aktivacije na proces sinterovanja, pri čemu je posebna pažnja posvećena analizi brzine densifikacije presovanog praha tokom početnog stadijuma sinterovanja u neizotermnom režimu, kao i analizi uticaja mehaničke aktivacije na efektivnu vrednost energije aktivacije ("*apparent activation energy*") procesa koji su odgovorni za transport mase i skupljanje u početnom stadijumu sinterovanja. Pored ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije i dopanta na gustinu i dielektrična svojstva keramike, ispitivana su i magnetna svojstva dopiranih keramičkih uzoraka dobijenih iz neaktiviranih i mehanički aktiviranih prahova.

Prah stroncijum-titanata (SrTiO₃) je mehanički aktiviran u visoko-energetskom planetarnom mlinu u trajanju od: 5, 10, 30, 60, 90 i 120 minuta. Raspodela veličina čestica je ukazala da je mehanička aktivacija dovela do usitnjavanja čestica polaznog praha, uz istovremenu pojavu šire raspodele veličina čestica pri dužim vremenima aktivacije. Skenirajućom (SEM) i transmissionom (TEM) elektronskom mikroskopijom je urađena mikrostrukturna i morfološka analiza polaznog i mehanički aktiviranih prahova. Ove analize su pokazale da postoji razlika u stepenu homogenosti, poroznosti i veličini čestica uz prisutnost sekundarnih aglomerata kod prahova aktiviranih tokom $t_A \geq 60$ minuta. BET metodom je utvrđeno da se najviša vrednost specifične površine postiže kod aktivacije u trajanju od 60 minuta, dok pri daljoj mehaničkoj aktivaciji specifična površina ostaje približno konstantne vrednosti, usled povećane sekundarne aglomerizacije. Pokazano je da je gustina ispreska praha aktiviranog tokom 10-30 minuta najviša. Detaljna analiza difraktograma aktiviranih prahova je ukazala na sniženje intenziteta XRD pikova sa porastom vremena aktivacije, kao i na širenje difrakcionih linija. Zaključeno je da je ovo posledica smanjivanja veličine kristalita i pojave mikronaprezanja usled mehaničke aktivacije. Primenjena mehanička aktivacija je omogućila formiranje nanokristalnog praha SrTiO₃ kubne strukture, sa veličinom kristalita koja opada do ~20 nm pri najdužem vremenu aktivacije. Uočena je i promena u vrednosti parametra kristalne rešetke a , što je posredno ukazalo i na moguće promene u koncentraciji kiseonikovih vakancija. Nakon aktivacije u trajanju od 30 minuta uočeno je formiranje vrlo male količine ortorombičnog stroncijum-karbonata i tetragonalnog titan-dioksida, što je protumačeno povećanom površinskom aktivnošću praha, odnosno odvijanjem reakcije SrTiO₃ sa atmosferskim ugljen-dioksidom (CO₂), do koje je moglo doći tokom mehaničke aktivacije u atmosferi vazduha. Primećen je blagi porast koncentracije ovih faza sa porastom vremena aktivacije. U cilju daljeg sagledavanja strukturnih promena, primenjena je i Ramanova spektroskopska analiza, kojom je praćen uticaj mehaničke aktivacije na promene u fononskom spektru prahova. Pored Ramanovih moda drugog reda, uočeno je postojanje i Ramanovih moda prvog reda. Već pri aktivaciji od 10 minuta došlo je do izrazitijeg izdvajanja (LO₁+TO₂) pika, koji ima karakterističan "Fano" oblik, što je ukazalo na postojanje polarnih mikro- i nanoregiona u materijalu, indukovanih prisustvom defekata. Pri porastu vremena aktivacije rastao je intenzitet polarne TO₂ mode u okviru pomenutog dubleta (LO₁+TO₂), a takođe je znatno rastao i intenzitet polarne TO₄ mode koja je u neaktiviranom prahu jedva primetna. To je takođe ukazalo na porast zapremine lokalnih polarnih regiona, koji koegzistiraju sa dominantnom paraelektričnom fazom. Iako se u najduže aktiviranim prahovima događa blagi porast intenziteta pika nepolarne "silent" mode, on ipak ostaje slabo izražen, na osnovu čega je zaključeno da dugodometna strukturna distorzija nije uspostavljena, kao i da broj polarnih mikroregiona ostaje mali, pa nema preklapanja susednih polarnih mikroregiona. Analiza optičkih svojstava materijala pomoću UV-Vis spektroskopije je ukazala na pojavu snižavanja vrednosti energije zabranjene zone (E_g) sa uvećanjem vremena mehaničke aktivacije. Najniža vrednost je uočena kod najduže

aktiviranog praha (za aktivaciju od 120 minuta). Konstatovano je da se snižavanje E_g vrednosti može pripisati povećanju koncentracije TiO_2 u sistemu i/ili uvećanju koncentracije kiseonikovih vakancija tokom mehaničke aktivacije.

Dvostranim presovanjem neaktiviranog i aktiviranih SrTiO_3 prahova i njihovim sinterovanjem u komornoj peći do $1300\text{ }^\circ\text{C}$, uz izotermno zadržavanje na maksimalnoj temperaturi u trajanju od 2h, dobijeni su keramički materijali, gde su najveće vrednosti gustine zapažene kod uzorka dobijenog od praha koji je aktiviran tokom 10 minuta. Nakon morfoloških i drugih strukturnih analiza keramičkih uzoraka, izvršeno je i ispitivanje njihovih dielektričnih svojstava, tj. praćena je zavisnost relativne dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka od frekvencije na sobnoj temperaturi. Pri tome je izvršena korelacija između zapaženih strukturnih promena i promena u svojstvima. Na osnovu SEM analize je primećen intenziviran rast zrna kod uzoraka aktiviranih tokom 60 minuta, kao posledica intenzivnijeg sinterovanja unutar aglomerata. Analizirana je i promena veličine zrna pri dužoj aktivaciji. XRD analizom je potvrđeno prisustvo samo SrTiO_3 faze. Primećeno je da je vrednost parametra kristalne rešetke a kod sinterovanih SrTiO_3 uzoraka manja u odnosu na tu vrednost kod prahova, što je posledica smanjenja koncentracije defekata tokom procesa sinterovanja, usled relaksacije sistema. Konstatovano je da se vrednost relativne dielektrične permitivnosti (realne komponente kompleksne relativne dielektrične permitivnosti) keramičkih uzoraka na sobnoj temperaturi menja u skladu sa kombinovanim uticajem promena gustine uzoraka, veličine zrna, kao i promena u oblasti granice zrna. Maksimalna vrednost relativne dielektrične permitivnosti je uočena kod uzorka aktiviranog tokom 10 minuta. Promene relativne dielektrične permitivnosti su korelisane i sa zapaženim promenama u Ramanovom spektru keramičkih uzoraka. Naime, povećana asimetrija polarne TO_2 mode i sa tim povezane veće vrednosti faktora q kod uzoraka STOS5 i STOS10 su ukazali na jaću interakciju TO_2 mode sa dipolnim momentima u lokalnim polarnim regionima, usled čega je mogla biti očekivana i veća vrednost relativne dielektrične permitivnosti na sobnoj temperaturi u tim uzorcima. Na osnovu zapažene promene q faktora se moglo očekivati i dalje sniženje vrednosti relativne dielektrične permitivnosti sa porastom aktivacije do 90 min, što je i izmereno. Međusobna neusaglašenost u trendu promene faktora q i relativne dielektrične permitivnosti za uzorke aktivirane tokom 120 minuta je ukazala na to da se kod ovih uzoraka uticaj drugih faktora (gustina, poroznost, veličina zrna) na vrednost dielektrične permitivnosti može smatrati dominantnijim od uticaja lokalizovanih tačkastih defekata.

Dilatometrijska analiza je urađena kako bi se ispitaio uticaj mehaničke aktivacije na početni stadijum sinterovanja kod presovanih SrTiO_3 prahova. Uočeno je da se pri porastu vremena mehaničke aktivacije temperatura početka skupljanja ispreska značajno smanjuje. Zapažene su i promene u brzini skupljanja, što je diskutovano sa stanovišta uticaja mehaničke aktivacije na početnu gustinu ispreska, kao i na prisustvo linijskih i tačkastih defekata, čije kretanje i međusobna interakcija utiče na difuzione procese tokom sinterovanja. Najveće konačne gustine, nakon izoternskog dela sinterovanja u dilatometru, izmerene su kod uzoraka aktiviranih tokom 10 i 30 minuta, pri čemu su njihove vrednosti ukazale da krajnji stadijum sinterovanja ipak nije dostignut. Analizom brzine skupljanja u neizoternskom režimu zagrevanja, pri konstantnoj brzini zagrevanja, utvrđeno je da se neizoternski deo sinterovanja kod svih uzoraka sastojao od dva ili više preklapajuća jednostepena procesa. Primena Dornove metode je ukazala na značajno smanjenje vrednosti efektivne energije aktivacije transporta mase u početnom stadijumu sinterovanja sa porastom vremena mehaničke aktivacije polaznog praha.

Drugi deo istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je bio usmeren na proučavanje uticaja mehaničke aktivacije na proces dopiranja i uticaj dopanta na strukturu i svojstva SrTiO_3 prahova i keramike. U cilju dobijanja $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ sistema, tipa $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ ili $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ jedinjenja, u polazni prah stroncijum-titanata je dodat mangan(IV)-oksid, pri čemu su izabrane vrednosti za x bile: 0,03, 0,06 i 0,12. Prahovi su mehanički aktivirani tokom 10, 30 i 120 minuta u prisustvu etanola, a zatim su sušeni u sušnici na $100\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3.5 h, kako bi sav etanol ispario. Analiza

raspodele veličine čestica je ukazala da za $x \leq 0,06$ veličina čestica opada u odnosu na nedopirane prahove sa istim vremenom aktivacije, pri čemu se i maksimum krive raspodele pomera ka nižim vrednostima veličina čestica, dok se za $x=0,12$ javlja blago povećanje širine krive raspodele i pomeranje maksimuma krive raspodele ka višim vrednostima veličina čestica. BET analiza je pokazala da su vrednosti specifičnih površina kod dopiranih SrTiO_3 prahova manje nego kod nedopiranih prahova, što je, imajući u vidu SEM rezultate, protumačeno prisustvom većih MnO_2 čestica i većim stepenom aglomerisanosti. Iako u sistemu nije uočen jednoznačni trend promene specifične površine sa promenom koncentracije dopanta, ipak se primećuje da za vreme aktivacije $t_A \leq 30$ minuta i koncentraciju dopanta $x \leq 0,06$ vrednost specifične površine raste sa porastom x , što se prema literaturnim podacima očekuje pri ugradnji dopanta u rešetku SrTiO_3 . Difraktogrami aktiviranih SrTiO_3 uzoraka dopiranih mangan(IV)-oksidom su pokazali prisutnost kubne strukture dopiranog stroncijum-titanata, uz jedva primetno prisustvo najjačeg pika MnO_2 sa strukturom rutila. Kod svih dopiranih prahova (neaktiviranog i aktiviranih) je primećeno jasno smanjenje vrednosti parametra kristalne rešetke a u odnosu na nedopirane prahove, mada je to smanjenje manje od očekivanog za slučaj ugradnje dopanta po celoj zapremini uzorka (a ne samo u površinskom sloju čestica). Primećeno je da je za $t_A \leq 30$ minuta i $x \leq 0,06$ došlo i do očekivanog smanjenja veličine kristalita sa porastom x , mada su ove vrednosti generalno više nego kod nedopiranih uzoraka. Analizom Ramanovih spektara dopiranih SrTiO_3 prahova zapažene su promene sa porastom koncentracije dopanta, koje su ukazale na mogućnost ugradnje Mn jona u strukturu SrTiO_3 rešetke. Razmatranjem difuziono-refleksionih spektara konstatovano je da vrednost energije zabranjene zone opada sa uvećanjem koncentracije MnO_2 , kao i sa uvećanjem vremena aktivacije. Na osnovu literaturnih podataka je zaključeno da bi se te uočene razlike u vrednostima E_g kod dopiranih prahova mogle smatrati prvenstveno posledicom narušavanja u periodičnosti Ti^{4+} jona.

Za dobijanje dopiranih keramičkih uzoraka je primenjen isti postupak presovanja i sinterovanja kao i kod nedopiranih. Sa aspekta promene gustine sinterovanih dopiranih uzoraka, kao generalni trend je uočeno da vrednosti gustina opadaju sa povećanjem koncentracije MnO_2 u polaznim smešama, a rastu sa uvećanjem vremena aktivacije. SEM analizom je primećeno da na mikrostrukturu dopiranih uzoraka pored mehaničke aktivacije utiče i prisustvo dopanta. Takođe je zapaženo da sa porastom koncentracije dopanta u uzorku, za isto vreme mehaničke aktivacije, veličina zrna opada, što je protumačeno sve dominantnijom ugradnjom Mn^{4+} jona na mestima Ti^{4+} jona. Na osnovu izvršene Ritveldove analize, uočeno je opadanje vrednosti parametra rešetke a sa uvećanjem koncentracije dopanta i vremena mehaničke aktivacije. Zapažanje da je u slučaju najnižih koncentracija dopanta ($x=0,03$) stepen promene parametra a sa uvećanjem vremena aktivacije manji u odnosu na uzorke sa većim koncentracijama dopanta ($x=0,06$ i $0,12$), je protumačeno time da u slučaju nižih koncentracija ($x=0,03$) postoji bitan relativni doprinos supstitucije Sr^{2+} jona Mn^{2+} jonima, dok sa porastom x u uzorku dominira zamena Ti^{4+} jona Mn^{4+} jonima. Takođe je konstatovano da je veličina kristalita kod dopirane aktivirane SrTiO_3 keramike manja u odnosu na veličinu kristalita kod nedopirane keramike. Zaključeno je da je taj niži stepen kristaliničnosti posledica dodatne distorzije kristalne strukture usled supstitucije jona u slučaju dopiranja. Na Ramanovim spektrima dopiranih keramičkih uzoraka je zapažena pojava pika čija promena sa porastom koncentracije dopanta ukazuje na ugradnju dopanta u SrTiO_3 rešetku. Konstatovano je da mehanička aktivacija dovodi do izraženijeg porasta intenziteta pomenutog pika, tj. da aktivacija dovodi do efektivno veće ugradnje dopanta u rešetku stroncijum-titanata. Analiza Ramanovih spektara je takođe ukazala da je pri većim koncentracijama dopanta došlo do zaostajanja veće količine Mn_3O_4 dobijenog iz MnO_2 pri sinterovanju.

U okviru dielektričnih merenja su primećene više vrednosti relativne dielektrične permitivnosti dopirane SrTiO_3 keramike za $x=0,03$, u odnosu na neaktiviranu i aktiviranu nedopiranu keramiku. Na osnovu svih prethodnih analiza, kao i na osnovu literaturnih podataka, procenjeno je da se to može povezati ne samo sa većim gustinama uzoraka, već i sa doprinosom ugradnje Mn^{2+} jona na položajima Sr^{2+} jona u rešetki. Kod dopiranih neaktiviranih uzoraka i

uzoraka sa aktivacijom $t_A \leq 30$ minuta je uočeno da se sa uvećanjem koncentracije dopanta iznad $x=0,03$ vrednosti permitivnosti snižavaju, a procenjeno je da je na to uticala ugradnja Mn^{4+} jona na položajima Ti^{4+} jona. Takođe je konstatovano da dopiranje $SrTiO_3$ manganom vodi ka promeni specifične magnetizacije, pri čemu ona raste sa uvećanjem: vremena mehaničke aktivacije, koncentracije dopanta i jačine magnetnog polja.

Na osnovu svega izloženog može se reći da mehanička aktivacija $SrTiO_3$ prahova dovodi do strukturnih promena po svim hijerarhijskim nivoima, tako da su funkcionalna svojstva ovako dobijenih keramičkih materijala direktna posledica ovih promena. Optimalna električna svojstva se mogu postići pravilnim izborom vremena mehaničke aktivacije. Primećeno je da su kod nedopirane $SrTiO_3$ keramike vrednosti relativne dielektrične permitivnosti u radio-frekventnoj oblasti (0,3 MHz-3 GHz) stabilne, što je bitno za izradu elektronskih komponenti. Dopiranjem $SrTiO_3$ određenom količinom dopanta, kao što je mangan, može se kontrolisati evolucija mikrostrukture, što može značajno uticati na promene električnih i magnetnih svojstava i dovesti do formiranja multiferoičnih materijala. Utvrđeno je da je pod optimalnim uslovima moguće dobiti materijal sa određenim magnetnim svojstvima bez značajnog gubitka dielektričnih svojstava. Ovo ukazuje da se ovom metodologijom mogu dobiti multiferoični materijali kod kojih se dopiranjem indukuju magnetna svojstva bez značajnijeg narušavanja dielektričnih svojstava.

6. Literatura

- [1] C. J. Howard, H. T. Stokes, "Structures and phase transitions in perovskites - a group-theoretical approach", *Acta Cryst.* A61 (2005) 93-111.
- [2] G. Zang, J. Zhang, P. Zheng, J. Wang, C. Wang, "Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", *J. Phys.: D Appl. Phys.* 38 (2005) 1824-1827.
- [3] N.G. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka editors, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics", Springer, 2016.
- [4] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, "Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS", *Acta Cryst.* B57 (2001) 725-738.
- [5] Lj. M. Veselinović, "Kristalna struktura i električne karakteristike $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ i $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ perovskitnih materijala", Doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [6] V.M. Goldsmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477-485.
- [7] A. Hoffman, "Untersuchungen über Verbindungen mit Perowskitstruktur", *Phys. Chem.* B28 (1935) 65.
- [8] P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Cryst.* B53 (1997) 32-43.
- [9] P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces, *Acta Cryst.* B53 (1997) 44-66.
- [10] T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, S. Orimo, "Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds", *Sci. Rep.* 6 (2016) 23592.
- [11] H. Zhang, N. Li, K. Li, D. Xue, "Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds", *Acta Crystallogr.* B63 (2007) 812-818.
- [12] J.B. Goodenough, "Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites", *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004) 1915-1993.
- [13] A.M. Abakumov, J. Hadermann, M. Batuk, H. D'Hondt, H. Tan, O.A. Tyablikov, M. G. Rozova, K.V. Pokholok, D.S. Filimonov, D.V. Sheptyakov, A.A. Tsirlin, G Van Tendeloo, E.V. Antipov, "Crystallographic shear and anion deficiency in perovskites: the $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ homologous series", *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9508.
- [14] P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, B. Keimer, "Magnetoresistance Effect in SrFeO_3 -G: Dependence on Phase Composition and Relation to Magnetic and Charge Order", *Phys. Rev.* B73 (2006) 9.
- [15] H.P. Wu, K.M. Ming, W.S. Tan, C.Y. Xiao, F-L. Hu, Q.X. Li, "The structural, electronic and magnetic properties of SrFeO_n ($n=2$ and 2.5): a GGA + U study", *Chin. Phys.* B18 (2009) 5008-5014.
- [16] M. A. Korotin, V. M. Zainullina, V. L. Kozhevnikov, "Electronic structure of the High-Temperature Cubic Phase of $\text{SrFeO}_{2.5}$ ", *JETP Letters* 102 (2015) 307-311.
- [17] E. Dagotto, "Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [18] H.F. Folkerts, G. Blasse, "Luminescence of Pb^{2+} in SrTiO_3 ", *Chem. Mater.* 6 (1994) 969-972.
- [19] M. Guennou, M. Viret, J. Kreisel, "Bismuth-based perovskites as multiferroics", *CR Phys.* 16 (2015) 182-192.
- [20] H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada, "Jahn-Teller distortion and magnetic structures in LaMnO_3 ", *Phys. Rev.* B56 (1997) 12154-60.
- [21] M. Johnsson, P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites", John Wiley and Sons Ltd, 2012.
- [22] J. Zagorac, D. Zagorac, A. Zarubica, J.C. Schon, K. Djuris, B. Matovic, "Prediction of possible CaMnO_3 modifications using an *ab initio* minimization data-mining approach", *Acta Cryst.* B70 (2014) 809-819.

- [23] G. King, P.M. Woodward, "Cation ordering in perovskites", *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5785–5796.
- [24] K. Ahadi, L. Galletti, Y. Li, S.S. Rezaie, W. Wu, S. Stemmer, "Enhancing superconductivity in SrTiO₃ films with strain", *Sci. Adv.* 5 (2019) 1-5.
- [25] M. Itoh, R. Wang, "Quantum Ferroelectricity in SrTiO₃ induced by oxygen isotope exchange", *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 221-223.
- [26] Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, Q. Zhang, Z. Song, W. Hu, Q. Xu, H. Hao, H. Liu, Z. Yu, "Giant permittivity and low dielectric loss of SrTiO₃ ceramics sintered in nitrogen atmosphere", *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1755-1760.
- [27] A.E. Souza, G.T.A. Santos, B.C. Barra, W.D. Macedo Jr., S.R. Teixeira, C.M. Santos, A.M.O.R. Senos, L.Amaral, E. Longo, "Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology", *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5671-5679.
- [28] J. Meng, Y. Huang, W. Zhang, Z. Du, Z. Zhu, G. Zou, "Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃", *Phys. Lett. A* 205 (1995) 72-76.
- [29] M. Schmidbauer, A. Kwasniewski, J. Schwarzkopf, "High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals", *Acta Crystall. Section B* 68 (2012) 8-14.
- [30] M.L. Crespillo, J.T. Graham, F. Agullo-Lopez, Y. Zhang, W.J. Weber, "Recent Advances on Carrier and Exciton Self-Trapping in Strontium Titanate: Understanding the Luminescence Emissions", *Crystals* 9 (2019) 95.
- [31] A.M. Dehkordi, "An Experimental Investigation Towards Improvement of Thermoelectric Properties of Strontium Titanate Ceramics", Dissertation, Clemson University, 2014.
- [32] R. D. Leapman, L. A. Grunes, P. L. Fejes, "Study of the L₂₃ edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory", *Phys. Rev. B* 26 (1982) 614 – 635.
- [33] T. Leisegang, H. Stöcker, A.A. Levin, T. Weißbach, M. Zschornak, E. Gutmann, K. Appel, S. Gemming, D.C. Meyer, "Switching Ti valence in SrTiO₃ by a dc Electric Field", *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 087601.
- [34] X. Fang, "Phase Transitions in Strontium Titanate", Department of Physics, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [35] T. Koga, Z. Lu, K. Munakata, M. Hatakeyama, Y. Soejima, A. Okazaki, "Domain Population in SrTiO₃ below the cubic-to-tetragonal phase transition", *Phase Transit.* 54 (1995) 109-116.
- [36] A. Okazaki, M. Ono, "Determination of the Crystal Structure of Perovskites with the Space Group I4/mcm", *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (1978) 206–211.
- [37] L. Rimai, G.A. deMars, "Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates", *Phys. Rev.* 127 (1962) 702–710.
- [38] B. R. Kalkhoran, "Microstructural Studies on the Reoxidation Behavior of Nb -doped SrTiO₃ Ceramics", Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 2004.
- [39] F. W. Lytle, "X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate", *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2212.
- [40] K. Benthem, C. Elsasser, R.H. French, "Bulk Electronic Structure of SrTiO₃: Experiment and Theory", *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 6156.
- [41] N. Tsuda, K. Siratori, A. Yanase, K. Nasu, *Electronic conduction in oxides*, Springer, 1991.
- [42] S. Thiel, "Interface Structure and Electronic Properties of SrTiO₃ and Crystals and Thin Films", Dissertation, Hamburg University, 2007.
- [43] 22.2: The Elements of Group 14 [WWW Document], Chemistry LibreTexts, 2013.
- [44] W. Balachandran, N.G. Eror, "Electrical Conductivity in Strontium Titanate," *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 351-59.
- [45] U. Balachandran, N.G. Eror, "Electrical Conductivity in Lanthanum-Doped Strontium Titanate", *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1021-26.

- [46] B. Odekirk, U. Balachandran, N. G. Eror, J. S. Blakemore, "Electronic Conduction in Quenched Ceramic Samples of Highly Reduced Lanthanum Doped SrTiO₃", *Muter. Res. Bull.* 17 (1982) 199-208.
- [47] L.C. Walters, R. E. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 23944.
- [48] N. H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO₃", *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 176249.
- [49] N.G. Eror, U. Balachandran, "High-Temperature Defect Structure of Acceptor-Doped Strontium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 426-31.
- [50] M.J. Akhtar, Z.N. Akhtar, R.A. Jakson, C.R.A. Catlow, "Computer simulation studies of strontium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 421-28.
- [51] A.E. Paladino, L.G. Rubin, J.S. Waugh, "Oxygen Ion Diffusion in Single Crystal SrTiO₃", *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 391-97.
- [52] D.M. Smyth, *The defect chemistry of metal oxides*, New York: Oxford University Press, Inc. 2000.
- [53] R. Moos, K.H. Härdlt, "Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2549-62.
- [54] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, "Optical investigation of oxygen incorporation in SrTiO₃" *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 578–582.
- [55] S.A. Long, R.N. Blumenthal, "Ti-rich nonstoichiometric BaTiO₃: II, Analysis of defect structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 515-19.
- [56] A.M.J.H. Seuter, "Defect chemistry and electrical transport properties of barium titanate", Philips Research Laboratories, 1974.
- [57] N.H. Chan, R.K. Sharma, D.M. Smyth, "Nonstoichiometry in undoped BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 64(1981) 556-62.
- [58] K. Sasaki, J. Maier, "Low-temperature defect chemistry of oxides. I, General aspects and numerical calculations", *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5422.
- [59] S.A. Long, R.N. Blumenthal, "Ti-rich nonstoichiometric BaTiO₃: I, Hightemperature electrical conductivity measurements", *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 515-519.
- [60] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, K. Khirouni, P.R. Prezas, B.M.G. Melo, M.A. Valente, M.P.F. Graca, "Effect of oxygen vacancies on SrTiO₃ electrical properties", *J. Alloy. Comp.* 723 (2017) 894-903.
- [61] X.Z. Liu, B.W. Tao, Y.R. Li, "Effect of oxygen vacancies on nonlinear dielectric properties of SrTiO₃ thine films", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 389-392.
- [62] T. Hoshina, R. Sase, J. Nishiyama, H. Takeda, T. Tsurumi, "Effect of oxygen vacancies on intrinsic dielectric permittivity of strontium titanate ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 126 (2018) 263-268.
- [63] K. Kanehara, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, "Measurement of ionic polarization of SrTiO₃ single crystal by far-infrared spectroscopic ellipsometry", *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 042901.
- [64] K. Kamaras, K. Barth, F. Keilmann, R. Henn, M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, "The low-temperature infrared optical functions of SrTiO₃ determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry", *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1235-1240.
- [65] J. Han, "Dielectric response of soft mode in ferroelectric SrTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 031104.
- [66] T. Yamaguchi, M. Sakai, N. Saito, "Optical properties of well-defined granular metal systems", *Phys. Rev. B* 32 (1985) 2126.
- [67] F. Abels, "Optical Properties of Solids", Amsterdam, North-Holland Pub. Co.: New York, American Elsevier, 1972.

- [68] C. Ang, Z. Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, "Bi:SrTiO₃: A quantum ferroelectric and a relaxor", *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7403-7406.
- [69] J.G. Bednorz, K.A. Müller, "Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness", *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2289-2292.
- [70] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin, "Polar behavior in Mn-doped SrTiO₃ ceramics", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 172902.
- [71] D. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions", *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 2828-2833.
- [72] Z. Yu, C. Ang, L.E. Cross, "Oxygen-vacancy-related dielectric anomalies in La:SrTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3044-3046.
- [73] L.G. Escrig, M. Prades, H. Beltran, E. Cordoncillo, N. Maso, A.R. West, "Voltage-Dependent Bulk Resistivity of SrTiO₃:Mg Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2815-2824.
- [74] R. Moos, A. Gnudi, K.H. Hardtl, "Thermopower of Sr_{1-x}La_xTiO₃ Ceramics", *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 5042-47.
- [75] T.Y. Tien, F.A. Hummel, "Solid Solutions in the System SrTiO₃- (La₂O₃:3TiO₂)", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 66 (1967) 233-45.
- [76] R. Moos, "Donator Dotierungen im Strontiumtitanat. Elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung (Donor-Doped Strontium Titanate: Electrical Properties and Model Calculations)", VDI-Verlag, Dusseldorf, FRG, 1994.
- [77] R. Moos, T. Bischoff, W. Menesklou, K. H. Hardtl, "Solubility of Lanthanum in Strontium Titanate in Oxygen-Rich Atmospheres", *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4247-52.
- [78] D. Makovec, Z. Samardzija, U. Delalut, D. Kolar, "Defect Structure and Phase Relations of Highly Lanthanum-Doped Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2193-97.
- [79] W. Menesklou, "Kompensationsmechanismen der Überschubladung in lanthanum dotiertem Barium- und Strontium Titanat (Compensation of the Excess Charge in Lanthanum-Doped Barium Titanate and Strontium Titanate)", Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [80] S. N. Ruddlesden, P. Popper, "The Compound Sr₃Ti₂O₇ and Its Structure", *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 54-55.
- [81] C. Xu, H. Du, Aj. van der Torren, C.L. Jia, R. Dittmann, "Formation mechanism of Ruddlesden-Popper-type antiphase boundaries during the kinetically limited growth of Sr rich SrTiO₃ thin films", *Sci. Rep.* 6 (2016) 38296.
- [82] J. Daniels, K.H. Hardtl, "Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics", *Philips Res. Rep.* 31 (1976) 489-504.
- [83] P. Lupetin, "Charge carrier defect chemistry of nanoscopic SrTiO₃", Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.
- [84] J. Maier, "Nano-ionics: Trivial and non-trivial size effects on ion conduction in solids", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 217 (2003) 415-436.
- [85] J. Fleig, J. Maier, "The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: Validity and limits of the brick layer model", *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 693.
- [86] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, "Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1603-1609.
- [87] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, M. Savinov, D. Chvostova, J. Liu, Z. Shen, "Grain boundary effects on dielectric, infrared and Raman response of SrTiO₃ nanograin ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2855-2859.
- [88] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorny, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vanek, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A. Volkov, M. Dressel, R. Waser, "Dielectric, infrared and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics: Evidence of polar grain boundaries", *Phys. Rev. B* 64 (2001) 184111.

- [89] Y.M. Chiang, T. Takagi, "Grain-boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate: II, origin of electrical barriers in positive-temperature-coefficient thermistors", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3286-3291.
- [90] D.S. Krueger, R.V. Shende, S.J. Lombardo, "Effect of porosity on the electrical properties of Y_2O_3 -doped $SrTiO_3$ internal boundary layer capacitors", *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4310-4315.
- [91] Z.Y. Shen, H. Liu, Z. Wu, Z. Yao, M. Cao, D. Luo, "Preparation and dielectric properties of $Sr(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ ceramics doped with $CaO-TiO_2-SiO_2(CTS)$ ", *Mater. Sci. Eng. B136* (2007) 11-14.
- [92] G. Vats, R. Vaish, "Piezoelectric material selection for transducers under fuzzy environment", *J. Adv. Ceram.* 2 (2013) 141-148.
- [93] M. A. Peña, J. L. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides", *Chem. Inform.* 101 (2001) 1981-2017.
- [94] N. Nuraje, K. Su, "Perovskite ferroelectric nanomaterials", *Nanoscale.* 5 (2013) 8752-80.
- [95] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeike, D.W. Johnson Jr., "Rare-earth manganites: catalysts with low ammonia yield in the reduction of nitrogen oxides", *Sci.* 180 (1973) 62-64.
- [96] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin, "Dependence of dielectric properties of manganese-doped strontium titanate ceramics on sintering atmosphere", *Acta Mater.* 54 (2006) 5385-5391.
- [97] S.S. Gevorgian, E.L. Kollberg, "Do We Really Need Ferroelectrics in Paraelectric Phase Only in Electrically Controlled Microwave Devices", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 49 (2001) 2117-2123.
- [98] A. Tkach, O. Okhay, A. Almeida, P.M. Vilarinho, "Giant dielectric permittivity and high tunability in Y-doped $SrTiO_3$ ", *Acta Mater.* 130 (2017) 249-260.
- [99] D. Choudhury, S. Mukherjee, P. Mandal, A. Sundaresan, U.V. Waghmare, S. Bhattacharjee, R. Mathieu, P. Lazor, O. Eriksson, B. Sanyal, P. Nordblad, A. Sharma, S.V. Bhat, O. Karis, D.D. Sarma, "Tuning of dielectric properties and magnetism of $SrTiO_3$ by site-specific doping of Mn", *Phys. Rev. B* 84 (2011) 125124.
- [100] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin, "Structure-microstructure-dielectric tunability relationship in Mn-doped strontium titanate ceramics", *Acta Mater.* 53 (2005) 5061-5069.
- [101] K.C.B. Naidu, T.S. Sarmash, T. Subbarao, "Synthesis and Characterization of Mn doped $SrTiO_3$ ceramics", *IJERT* 3 (2014) 2587-2591.
- [102] W. Bian, X. Lu, Y. Li, C. Min, H. Zhu, Z. Fu, Q. Zhang, "Influence of Nd doping on microwave dielectric properties of $SrTiO_3$ ceramics", *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 29 (2018) 2743-47.
- [103] N. Wang, S. Shay. Ma, "Influence of Doped Mn, Cu, Ni and Fe on Electrical Properties of $SrTiO_3$ Ceramics", *Adv. Mater. Resea.* 79-82 (2009) 1603-06.
- [104] M. Nandang, "Magnetic and electric response in multiferroic manganites", Dissertation, University of Groningen, Nederland, 2008.
- [105] D. Raković, "Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala", Akademska misao, Beograd, 2000.
- [106] D.M. Petrović, S.R. Lukić, "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije", Univerzitet, Beograd, 2000.
- [107] V. Goian, "Infrared spectroscopy of multiferroics", Dissertation, Charles University, Prague, 2011.
- [108] <https://www.uni-muenster.de/Physik.AP/Demokritov/en/Forschen/Forschungsschwerpunkte/mBECwam.html>
- [109] <http://mikroelektronika.elfak.ni.ac.rs/files/materijali-za-elektroniku/08-dielektrici-vezbe.pdf>
- [110] St. Blundell, "Magnetism in Condensed matter", Oxford Master Series in Condensed Master Physics, Oxford University Press Inc. New York, 2014.
- [111] T. Okugawa, K. Ohno, Y. Noda, S. Nakamura, "Weakly spin-dependent band structures of antiferromagnetic perovskite $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Fe$)", *J. Phys.: Condens. Matter.* 30 (2018) 075502.
- [112] M.M. Vopson, "Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications", *Crit. Rev. Solid State. Mater. Sci.* 40 (2015) 223.

- [113] L.W. Martin, "Engineering functionality in the multiferroic BiFeO₃ – controlling chemistry to enable advanced applications", *Dalton Trans.* 39 (2010) 10813–10826.
- [114] A.L. Aransay, "Magnetoelectric metallic glass/polymer laminated composites: from fabrication to applications", Dissertation, Universidad del Pais Vasco, 2015.
- [115] K.L. Wang, H. Lee, P.K. Amiri, "Magnetoelectric Random Access Memory (MeRAM) based circuit design by Voltage-Controlled Magnetic Anisotropy in Magnetic Tunnel Junctions", *IEEE T. NANOTECHNOL.* 14 (2015) 1-1.
- [116] J. F. Scott, "Data storage: Multiferroic memories", *Nature Mater.* 6 (2007) 256-257.
- [117] M. Bibes, A. Barthelemy, "Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory" *Nat. Mater.* 7 (2008) 425-426.
- [118] G. Sreenivasulu, P. Qu, V. Petrov, H. Qu, G. Srinivasan, "Sensitivity Enhancement in Magnetic Sensors Based on Ferroelectric-Bimorphs and Multiferroic Composites", *Sensors* 16 (2016) 262.
- [119] V. Sharma, P. Rani, B. Kuanr, "Multiferroic Based Microwave Devices", *Adv. Mater. Proc.* 1 (2016) 65-70.
- [120] L. Kozielski, F. Clemens, "Multiferroics application-Magnetic controlled piezoelectric transformer", *Process. Appl. Ceram.* 6 (2016) 15-20.
- [121] T. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar, "Multifunctional magnetoelectric materials for device applications", *J. Phys.: Condens. Matter.* 27 (2015) 504002.
- [122] J.F. Loffler, H.B. Braun, W. Wagner, "Magnetic Correlations in Nanostructured Ferromagnets", *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1990-93.
- [123] R.V. Chamberlin, J. Hamberger, A. Loidl, K.D. Humfeld, D. Farrell, S. Yamamuro, Y. Ijiri, S.A. Majetich, "Percolation, relaxation halt, and retarded van der Waals interaction in dilute systems of iron nanoparticles", *Phys. Rev. B* 66 (2002) 172403.
- [124] R. P. Cowburn, M.E. Welland, "Room temperature magnetic quantum cellular automata", *Science* 287 (2000) 1466-68.
- [125] W. Kleemann, O. Petravic, Ch. Binek, G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, "Interacting ferromagnetic nanoparticles in discontinuous Co₈₀Fe₂₀/Al₂O₃ multilayers: From superspin glass to reentrant superferromagnetism", *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134423.
- [126] S. T. Chui, L. Hu, "Theoretical investigation on the possibility of preparing left-handed materials in metallic magnetic granular composites", *Phys. Rev. B* 65 144407.
- [127] P.J. Jensen, G.M. Pastor, "Scaling behavior of the dipole-coupling energy in two-dimensional disordered magnetic nanostructures", *Phys. Rev. B* 68 (2003) 184420.
- [128] H.S. Kim, L. Bi, G.F. Dionne, C.A. Ross, "Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped SrTiO₃ films", *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 092506.
- [129] T. Hara, T. Ishiguro, "SrTiO₃-Based Microfabricated Oxygen Sensors", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 09KA17.
- [130] S.K. Hodaku, C.T. Rogers, "Microstructure and dielectric response of SrTiO₃/NdGaO₃ interdigitated capacitors", *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 444-451.
- [131] S. Hoda, T. Supasai, A. Wisitsoraat, J.H. Hodak, "Design of low cost gas sensor based on SrTiO₃ and BaTiO₃ films", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (1010) 7236-8.
- [132] W.D. Rice, P. Ambwani, M. Bombeck, J.D. Thompson, G. Haugstad, C. Leighton, S.A. Crooker, "Persistent optically induced magnetism in oxygen-deficient strontium titanate", *Nat. Mater.* 13 (2014) 481-487.
- [133] D. Choudhury, B. Pal, A. Sharma, S.V. Bhat, D.D. Sarma, "Magnetization in electron- and Mn-doped SrTiO₃", *Sci. Rep.* (2013) 1433.
- [134] P. Moetakef, J. R. Williams, D. G. Ouellette, A. Kajdos, D. G. Gordon, S. J. Allen, S. Stemmer, "Carrier-controlled ferromagnetism in SrTiO₃", *Phys. Rev. X* 2 (2012) 021014.
- [135] Z. Q. Liu, W. M. Lu, S. L. Lim, X. P. Qiu, N. N. Bao, M. Motapothula, J. B. Yi, M. Yang, S. Dhar, T. Venkatesan, Ariando, "Reversible room-temperature ferromagnetism in Nb-doped SrTiO₃ single crystals", *Phys. Rev. B* 87 (2013) 220405(R).

- [136] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides" *Phys. Rev. B* 74 (2006) 161306(R).
- [137] M.A. Ruderman, C. Kittel, "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons", *Phys. Rev.* B96 (1954) 99–102.
- [138] C.M. Liu, X. Xiang, X.T. Zu, "Magnetic Properties of Nitrogen Doped SrTiO₃", *Chin. J. Phys.* 47 (2009) 893-900.
- [139] M. Muralidharan, V. Anbarasu, A. Elaya Perumal, K. Sivakumar, "Carrier induced ferromagnetism in Yb doped SrTiO₃ perovskite system", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 4078–4087
- [140] S. Middey, C. Meneghini, S. Ray, "Evidence of oxygen-vacancy-induced ferromagnetic order in single crystal Mn-doped SrTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 042406.
- [141] M. Valant, T. Kolodiazhnyi, I. Arc, F. Aguesse, A.K. Axelsson, N.M. Alford, "The origin of magnetism in Mn-doped SrTiO₃", *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2114–2122.
- [142] V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P. M. Vilarinho, "(Sr,Mn)TiO₃: A Magnetoelectric Multiglass", *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 165704.
- [143] C. Garg, J. Kumar, S. Nair, "Absence of multiglass state in some transition metal doped quantum paraelectrics", *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 094409.
- [144] F.Y. Wu, "The Potts model", *Rev. Mod. Phys.* 54 (1982) 235.
- [145] W. Kleemann, P. Borisov, V.V. Shvartsman, S. Bedanta, "Multiferroic and magnetoelectric materials-Developments and perspectives", *EPJ Web of Conferences* 29 (2012) 00046.
- [146] A. Karaphun, S. Hunpratub, E. Swatsitang, "Effect of annealing on magnetic properties of Fe-doped SrTiO₃ nanopowders prepared by hydrothermal method", *Microelectron. Eng.* 126 (2014) 42-48.
- [147] J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, D.P. Norton, N.A. Theodoropoulou, A.F. Hebard, J.D. Budai, L.A. Boatner, S.J. Pearton, R.G. Wilson, "Magnetic properties of Co- and Mn-implanted BaTiO₃, SrTiO₃ and KTaO₃", *Solid State Electron.* 47 (2003) 2225-2230.
- [148] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, "First Principle Prediction of Vacancy-Induced Magnetism in Non-Magnetic Perovskite SrTiO₃", *Phys. Lett. A* 371 (2009) 155–159.
- [149] A. W. Scott, "Understanding Microwaves", Wiley, New York, 1993.
- [150] R.L. MEng, "Structural and Microwave Dielectric Properties of Ceramics of Ca_(1-x)Nd_{2x/3}TiO₃", Dissertation, The University of Manchester, 2012.
- [151] J. Yuan, S. Yao, P. Poulin, "Dielectric Constant of Polymer Composites and the Routes to High-k or Low-k Nanocomposite Materials", Chapter 1 in book: *Polymer Nanocomposites*, 2016.
- [152] I. Wooldridge, C. W. Turner, P. A. Warburton, E. J. Romans, "Electrical tuning of passive HTS microwave devices using single crystal strontium titanate", *IEEE T. Appl. Supercond.* 9 (1999) 3220-3223.
- [153] D. Fuchs, C.W. Schneider, R. Schneider, H. Rietschel, "High dielectric constant and tunability of epitaxial SrTiO₃ thin film capacitors", *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7362.
- [154] M. Misra, H. Murakami, M. Tonouchi, "Electrically tunable compact high-T_c superconducting CPW resonator", *Electron. Lett.* 39 (2003) 990-991.
- [155] M.E. Lines, A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials", Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [156] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications", *J. Electroceram.* 11 (2003) 5-66.
- [157] V.K. Varadan, D.K. Ghodgaonkar, V.V. Varadan, J.F. Kelly, P. Gilkerdas, "Ceramic phase shifters for electronically steerable antenna systems", *Microwave J.* 35 (1992) 116-120.
- [158] R.W. Babbitt, T.E. Kosciwa, W.C. Drach, "Planar microwave electro-optic phase shifters", *Microwave J.* 35 (1992) 63-70.

- [159] P.C. Joshi, S.B. Krupanidhi, "Structural and electrical characteristics of SrTiO₃ thin films for dynamic random access memory applications", *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 7627.
- [160] P.Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, Y. Miyasaka, H. Watanabe, H. Ono, M. Yoshida, "SrTiO₃ Thin Films by MOCVD for 1 Gbit DRAM Application", *Integr. Ferroelectr.* 8 (1995) 201-225.
- [161] N. Setter, "Electroceramics: looking ahead", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1279-1293.
- [162] A. Gunhold, L. Beiermann, M. Frerichs, "Island formation on 0.1 at.% La-doped SrTiO₃(100) at elevated temperatures under reducing conditions", *Surf. Sci.* 523 (2003) 80.
- [163] K. Tkačova, "Mechanical activation of Minerals", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- [164] M.V. Zdujić, "Mehanohemijski termini neorganskih materijala", *Hemijska industrija* 55 (2001) 191-206.
- [165] D. L. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling", *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 537-560.
- [166] G. Heinicke, "Tribochemistry", Academic-Verlag, Berlin, 1984.
- [167] П. Ю. Бутягин, "Кинетика и природа механохимических реакций", *Успехи химии* 40 (1971) 1935-1959.
- [168] P. Yu. Butyagin, "Mechanochemical reactions of solids with gases", *Reactivity of Solids* 1 (1986) 345-359.
- [169] C. Suryanarayana, C.C. Koch, "Nanocrystalline materials – Current research and future directions", *Hyperfine Interact.* 130 (2000) 5-44.
- [170] C.C. Koch, "Top-down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 91-99.
- [171] G.G. Avakumov, "Mekhanicheskie metody aktivacii khimicheskikh processov", Nauka, Novosibirsk, 1986.
- [172] M.M. Ristić, S. Milošević, "Mechanical Activation of inorganic materials", SANU, Monographs, Vol. DCXXXIX, Department of Technical Sciences, Belgrade, 1998.
- [173] D. Kosanović, "Uticaj parametara sinteze i strukture na električna svojstva Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃ keramike", Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Kragujevcu, Čačak, 2013.
- [174] T.V. Srećković, "Uticaj tribofizičke aktivacije na svojstva sinterovanog cink-oksida", Doktorska disertacija, Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, 1999.
- [175] A.A. Nuždin, A.P. Petrov, "Melkokristaličeskie poroškovie materiali", Viniti, Moskva, 1991.
- [176] V.V. Болдырев, Е.Г. Аввакумов, "Механохимия твердых неорганических веществ", *Успехи химии* 40 (1971) 1835–1856.
- [177] M.M. Ristić, "Kinetika i mehanizam mehanohemijskih procesa", *Hemijski prehled* 32 (1991) 75-82.
- [178] V.V. Boldyrev, "Mechanochemistry of inorganic solids", *Thermochim. Acta* 110 (1987) 303–317.
- [179] В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов, "Активация минералов при измельчении", Москва: Недра, 1988.
- [180] M. Senna, "Finest grinding and mechanical activation for advanced materials", In 7th European Symposium on Comminution: 422nd Event of the European Federation of Chemical Engineering: Ljubljana, YU, June 12-14, Ljubljana: Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo - VTOZD Montanistika, 1990.
- [181] R. Schrader, B. Hoffmann, "Über die Mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 369 (1969) 41–47.
- [182] В.В. Болдырев, "Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ", Новосибирск: Наука, 1983.
- [183] G.S. Hodakov, "Fizika izmel'cheniya", Nauka, Moskva, 1972.
- [184] K. Meyer, "Physikalisch-chemische Kristallographie", Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1968) 302-320.
- [185] G. Gorrasi, A. Sorrentino, "Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites", *Green Chem.* 17 (2015) 2610-2625.

- [186] Г.В. Самсонов, "Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении", Наукова Думка, Киев, (1977).
- [187] W.Y. Jeng, J. Hassan, M. Hashim, W.S. Yin, L.C. Yan, "Effect of Milling Time on Microstructure, Crystallite Size and Dielectric Properties of SrTiO₃ Ceramics Synthesized Via Mechanical Alloying Method", *Adv. Mater. Res.* 364 (2011) 388-392.
- [188] D.W. Jr. Johnson, "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 60 (1981) 221-224.
- [189] C. Suryanarayana, H. Jones, "Formation and characteristics of quasicrystalline phases-A review", *Int. J. Rapid Solidif.* 3 (1988) 253-293.
- [190] C. Suryanarayana editor, "Non-equilibrium Processing of Materials", Pergamon Press, Oxford, UK (1999), 438.
- [191] J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943-2951.
- [192] Z. Zhang, L. Zhao, X. Wang, J. Yang, "The Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃-Based Capacitor-Varistor Double-Function ceramics", *J. Sol-gel Sci. Techn.* 32 (2004) 367-370.
- [193] R.D. Widodo, A. Manaf, V.R.R. Vekky, D.H. Al-Janan, "The Effect of Milling Times and Annealing on Synthesis of Strontium Titanate Ceramics", *IJIRAE* 2 (2015) 66-70.
- [194] Y. Hu, O. Kiang, "Fabrication and Characterization of Nano-Sized SrTiO₃-Based Oxygen Sensor for Near Room-Temperature Operation", *IEEE Sensors Journal* 5 (2005) 825-832.
- [195] J. Živojinović, V.P. Pavlović, D. Kosanović, S. Marković, J. Krstić, V.A. Blagojević, V.B. Pavlović, "The Influence of Mechanical Activation on Structural Evolution of Nanocrystalline SrTiO₃ Powders", *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 863-870.
- [196] B. Psiuk, J. Szade, R. Wrzalik, M. Osadnik, T. Wala, "Milling-induced phenomena in SrTiO₃", *Ceram. Inter.* 40 (2014) 6957-6961.
- [197] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.M.R. Senos, A.L. Kholkin, "Effect of nonstoichiometry on the microstructure and dielectric properties of strontium titanate ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2769-2772.
- [198] M. Baurer, H. Kungl, M.J. Hoffmann, "Influence of Sr/Ti Stoichiometry on the Densification Behavior of Strontium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 601-606.
- [199] T.T. Parlak, F. Apaydin, K. Yildiz, "Formation of SrTiO₃ in mechanically activated SrCO₃-TiO₂ system", *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 63-69.
- [200] V. Berbenni, A. Marini, G. Bruni, "Effect of mechanical activation on the preparation of SrTiO₃ and Sr₂TiO₃ ceramics from the solid state system SrCO₃-TiO₂", *J. Alloys Compd.* 329 (2001) 230-238.
- [201] M. Djermouni, A. Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs, "Vacancy defects in strontium titanate: Ab initio calculation", *Comput. Mater. Sci.* 49 (2010) 904-909.
- [202] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C. Richard, A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂", *Nat. Mater. Lett.* 12 (2013) 798-801.
- [203] R. Licheri, R. Orru, G. Cao, G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, "Oxygen Sensing Properties of Fe Doped-SrTiO₃ Powders Obtained By Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) and Treated by Ball Milling (BM)", *Chem. Eng. Trans.* 11 (2007) 845-850.
- [204] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, R. Licheri, R. Orru, G. Cao, "Resistive λ -sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO₃ nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)", *Sens. Actuators B* 126 (2007) 258-265.
- [205] N. Obradović, "Uticaj aditiva na sinterovanje sistema Zn-TiO₂ saglasno trijadi sinteza-struktura-svojstva", *Doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu*, 2007.
- [206] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- [207] W.W. Boldyrew, "Der Mechanismus der tribochemischen Zerlegung anorganischer Salze", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 256 (1975) 342-348.

- [208] V. Pavlović, "Strukturne promene i fizička svojstva tribofizički aktiviranog BaTiO₃", Doktorska disertacija, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2011.
- [209] J. D. Bobić, "Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatne keramike", Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, 2012.
- [210] M. M. Ristić, Z.S. Nikolić, "Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja", SANU, Posebna izdanja, Vol. DLXXIV, Odeljenje tehničkih nauka, Knjiga 27, Beograd 1987.
- [211] V.A. Ivensen, "Fenomenologiya spekaniya i nekotorye voprosy teorii", Metallurgiya, Moskva, 1985.
- [212] Ya.E. Geguzin, "Fizika spekaniya", Nauka, Moskva, 1984.
- [213] G.C. Kuczynski, "Science of Sintering", The Serbia Academy of Sciences and Arts, Monographs Vol. DIX, No 17, The section for Technical Sciences, Beograd, 1978.
- [214] R.L. Coble, "Sintering-Theory and Praticce", ed. D Kolar et. al., Material Science Monograph, Volume 14, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 1982, 145-151.
- [215] R.M. German, "Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems", Crit. Rev. Solid State 35 (2010) 263–305.
- [216] H.L. Hsieh, T.T. Fang, "Effect of Green States on Sintering Behavior and Microstructural Evolution of High-Purity Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 1566-1573.
- [217] H.U. Anderson, "Influence of Ba/Ti Ratio on the Initial Sintering Kinetics of BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 605-6.
- [218] H.U. Anderson, "Initial Sintering of BaTiO₃ Compacts", J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 118-121.
- [219] J. Katanić-Popović, M. Mitkov, Lj. Nikolić, J. Petković, M.M. Ristić, G.V. Samsonov, A. Stepančuk, D. Uskoković, B. Živanović, M. Živković, "Metalurgija praha", Fizički i fizičko hemijski osnovi, Elektronski fakultet Univerziteta u Nišu, 1973.
- [220] Z.S. Nikolić, "Matematičko-fizička analiza difuzionih mehanizama tokom procesa sinterovanja", Magistarski rad, Univerzitet u Nišu, 1977.
- [221] M. Živković, "Analiza transportnih procesa u završnim stadijumima sinterovanja", Magistarski rad, Univerzitet u Nišu, 1973.
- [222] A. Maričić, S.M. Radić, M.M. Ristić, "Fizički i fizičko-hemijski princip tehnologije keramičkih materijala", Monografije nauke o materijalima 37, CMS, Univerziteta u Beogradu, 1998.
- [223] Z. Radmanović, "Mikrotalasna tehnika: BST kondenzator", seminarski rad, Elektrotehnički fakultet, Banja Luka, 2001.
- [224] M.M. Ristić, "Principi nauke o materijalima", Beograd, SANU, 1993, Odeljenje tehničkih nauka knj.36.
- [225] Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко, "Конфигурационная модель вещества", Киев: Наукова думка, 1971
- [226] Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля, Н.Н. Киселева, М.М. Ристич, З. Николич, З. Стойилкович, М. Живкович, И.П. Арсентьева, "Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ", Москва: Наука, 1990.
- [227] V.V. Srdić, "Procesiranje novih keramičkih materijala", Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.
- [228] M.N. Rahman, Ceramic Processing and Sintering. CRC Press 2003.
- [229] C.R.K. Mohan, P.K. Bajpai, "Effect of sintering optimization on the electrical properties of bulk Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics", Physica B: Condensed Matter. 403 (2007) 2173-2188.
- [230] K. Xu, M. Yao, J. Chen, P. Zou, Y. Peng, F.Li, X. Yao, "Effect of crystallization on the band structure and photoelectric property of SrTiO₃ sol-gel derived thin film", J. Alloys Compd. 653 (2015) 7-13.
- [231] G. Wu, P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, C. Liu, "Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes", Appl. Surf. Sci. 333 (2015) 39–47.

- [232] L.F. da Silva, L.J.Q. Maia, M.I.B. Bernardi, J.A. Andrés, V.R. Mastelaro, "An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 168–173.
- [233] T. X. Wang, S. Z. Liu, J. Chen, "Molten salt synthesis of SrTiO₃ nanocrystals using nanocrystalline TiO₂ as a precursor", *Powder Technol.* 205 (2011) 289–291.
- [234] C.F. Kao, W.D. Yang, "Preparation and Electrical Characterisation of Strontium Titanate Ceramic from Titanyl Acylate Precursor in Strong Alkaline Solution", *Ceram. Inter.* 22 (1996) 57–66.
- [235] Y.C. Liou, C.T. Wu, T.C. Chung, "Synthesis and microstructure of SrTiO₃ and BaTiO₃ ceramics by a reaction-sintering process", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3580–87.
- [236] C. Bae, J.G. Park, Y.H. Kim, "Effect of Powder Characteristics on the Microstructure and Electrical Property of Nb-doped SrTiO₃", *J. Korean Phys. Soc.* 32 (1998) 296–298.
- [237] L.C. Yan, J. Hassan, M. Hashim, W.S. Yin, T.F. Khoo, W.Y. Jeng, "Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃", *World Appl. Sci. J.* 14 (2011) 1091–1094.
- [238] E. Rocha-Rangel, J. Lopez-Hernandez, J.A. Rodriguez-Garcia, A.N. Armendariz-Mireles, C.A. Calles-Arriaga, W.J. Pech-Rodriguez, J.A. Castillo-Robles, "Dielectric properties of strontium titanate synthesized by means of solid state reactions activated mechanically", *J. Ceram. Process. Res.* 18 (2017) 590–593.
- [239] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, D.S. Sinn, Y.T. Kim, K.H. Hur, "Effects of milling condition on the formation of core-shell structure in BaTiO₃ grains", *J. Europ. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2589–2596.
- [240] H. Chazono, H. Kishi, "Sintering characteristics in BaTiO₃–Nb₂O₅–Co₃O₄ ternary system: I, Electrical properties and microstructure", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2689–2697.
- [241] C.C. Chou, C.S. Chen, I.N. Lin, W.C. Yang, H.F. Cheng, "Development of X7R type base-metal-electroded BaTiO₃ capacitor materials by co-doping of MgO/Y₂O₃ additives", *Ferroelectrics* 332 (2006) 35–39.
- [242] Z. Tian, X. Wang, H. Gong, T.H. Song, K.H. Hur, L. Li, "Core-shell structure in nanocrystalline modified BaTiO₃ dielectric ceramics prepared by different sintering methods", *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 973–977.
- [243] J.M. Kiat, B. Hehlen, M. Anoufa, C. Bogicevic, A. Curfs, B. Boyer, A. Al-Sabbagh, F. Porcher, A. Al-Zein, "Lowering of ground state induced by core-shell structure in strontium titanate", *Phys. Rev. B* 93 (2016) 144117.
- [244] J. Petzelt, "Dielectric Grain-Size Effect in High-Permittivity Ceramics", *Ferroelectrics* 400 (2010) 117–134.
- [245] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, P. Kuzel, J. Liu, Z. Shen, "Infrared and Raman studies of the dead grain-boundary layers in SrTiO₃ fine-grain ceramics", *J. Phys. Cond. Matter.* 19 (2007) 196222–1/16
- [246] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, D. Nuzhnyy, I. Rychetsky, K. Maca, Z. Shen, "Grain Boundary and Size Effect on the Dielectric, Infrared and Raman Response of SrTiO₃ Nanograin Ceramics", *Ferroelectrics* 363 (2008) 227–244.
- [247] Y.H. Lin, M. Li, C.W. Nan, J. Li, J. Wu, J. He, "Grain and grain boundary effects in high-permittivity dielectric NiO-based ceramics", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032907.
- [248] R. Shao, M. F. Chisholm, G. Duscher, D. A. Bonnell, "Low-Temperature Resistance Anomaly at SrTiO₃ Grain Boundaries: Evidence for an Interface-Induced Phase Transition", *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 197601
- [249] J. B. Veliotti editor, "New Research on Solid State Chemistry", Nova Science Publishers, Inc. New York, 2006.
- [250] J.A.S. Ikeda, Y.M. Chiang, "Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I, Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2437–46.
- [251] J.K. Beddow, *Particulate science and technology*, New York, Chemical Pub. Co, 1980.

- [252] J.S. Reed, Introduction to the principles of ceramic processing, Singapore: J. Wiley, 1989, 158.
- [253] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers", Journal of the American chemical society, 60 (1938) 309-319.
- [254] M.R. Bhambhani, P.A. Cutting, K.S.W. Sing, D.H. Turk. "Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α s methods." Journal of Colloid and Interface Science, 38 (1972) 109-117.
- [255] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, "Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal", Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section USSR 55 (1947) 331-333
- [256] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [257] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press: London and New York (1967) 228.
- [258] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders & Porous Solids - Principles, Methodology and Applications - Academic Press 1999.
- [259] Jelena Purenović, "Svojstva i primena multifunkcionalne mikrolegirane kompozitne aluminosilikatne keramike kao aktivnog dielektrika sa nanostrukturnim metalnim filmovima na amorfno-kristalnoj matrici, uz fraktalnu prirodu granice zrna", Monografija, Univerzitet u Kragujevcu, 2016.
- [260] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, J. Appl. Crystallogr. 46 (2013) 544-549.
- [261] M. Pal, U. Pal, J.M. Gracia, Y. Jimenez, F. Perez-Rodriguez, "Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂: Eu nanophosphors", Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1-12.
- [262] J. Torrent, V. Barron, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [263] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, K. Müller, "Ferroelectric relaxation of the SrTiO₃(100) surface", Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2009-2011.
- [264] D. Lance, F. Valdivieso, P. Goeriot, "Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha", J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2749-2761.
- [265] O. Gillia, D. Bouvard, "Phenomenological analysis of densification kinetics during sintering: application to WC-co mixture", Mat. Sci. and Eng. A 279 (2000) 185-191.
- [266] K.S. Venkataraman, K.S. Narayanan, "Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects", Powder Technol. 96 (1998) 190-201.
- [267] A.Z. Juhasz, "Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory", Colloids Surf. A141 (1998) 449-462.
- [268] S. Shahabuddin, N.M. Sarih, S. Mohamad, J.J. Ching, "SrTiO₃ Nanocube-Doped Polyaniline Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light", Polym. 8 (2016) 27.
- [269] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [270] H.J. Fecht, "Nanostructure formation by mechanical attrition", Nano. Struct. Mater. 6 (1995) 33-42.
- [271] M.G. Kakazey, L.A. Klockov, I. I. Timofeeva, T.V. Srećković, B.A. Marinković, M.M. Ristić, "Evolution of the Defect Structure of Zinc-Oxide as a Consequence of Tribophysical Activation", Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 859-866.
- [272] F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J. C. Niepce, "Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system", Mater. Sci. Eng. A262 (1999) 279-288.

- [273] A. Peleš, V.P. Pavlović, S. Filipović, N. Obradović, L. Mančić, J. Krstić, M. Mitrić, B. Vlahović, G. Rašić, D. Kosanović, V.B. Pavlović, "Structural investigation of mechanically activated ZnO powder", *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 971-979.
- [274] Y. Hu, O.K. Tan, J.S. Pan, X. Yao, "A New Form of Nanosized SrTiO₃ Material for Near-Human-Body Temperature Oxygen Sensing Applications", *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11214-11218.
- [275] V.P. Pavlović, J. Krstić, M.J. Šćepanović, J. Dojčilović, D.M. Minić, J. Blanuša, S. Stefanović, V. Mitić, V.B. Pavlović, "Structural investigation of mechanically activated nanocrystalline BaTiO₃ powders", *Ceram. Int.* 37 (2011) 2513-2518.
- [276] M. Hiratani, Y. Tarutani, T. Fukazawa, M. Okamoto, K. Takagi, "Growth of SrTiO₃ thin films by pulsed-laser deposition", *Thin Solid Films* 227 (1993) 100-104.
- [277] M. Hiratani, K. Imagawa, K. Takagi, "Orientation and Crystal Structure of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 254-260.
- [278] S.Y. Kuo, W.Y. Liao, W.F. Hsieh, "Structural ordering transition and repulsion of the giant LO-TO splitting in polycrystalline Ba_xSr_{1-x}TiO₃", *Phys. Rev. B* 64 (2001) 224103.
- [279] S.W. Lu, B.I. Lee, Z.L. Wang, W.D. Samuels, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals", *J. Cryst. Growth* 219 (2000) 269-276.
- [280] X. Wei, N.P. Padture, "Hydrothermal synthesis of tetragonal Ba_xSr_(1-x)TiO₃ powders", *J. Ceram. Process. Res.* 5 (2004) 175-178.
- [281] I.J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori, D.C. Sinclair, "Hydrothermal synthesis and characterisation of BaTiO₃ fine powders: precursors, polymorphism and properties", *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 83-91.
- [282] S. Banerjee, D.I. Kim, R.D. Robinson, S.S. Wong, I. Herman, "Observation of Fano Asymmetry in Raman Spectra of SrTiO₃ and Related Perovskite Nanocubes", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 223130.
- [283] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin, A. Pashkin, S. Veljko, J. Petzelt, "Broad-band dielectric spectroscopy analysis of relaxational dynamics in Mn-doped SrTiO₃ ceramics", *Phys. Rev. B* 73 (2006) 104113.
- [284] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, A. Pashkin, J. Pokorny, I. Drbohlav, R. Kuzel, D. Rafaja, B.P. Gorshunov, M. Dressel, Ch. Ohly, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser, "Origin of soft-mode stiffening and reduced dielectric response in SrTiO₃ thin films", *Phys. Rev. B* 66 (2002) 235406.
- [285] P. Ranson, R. Ouillon, J.P. Pinan-Lucarre, Ph. Pruzan, S.K. Mishra, R. Ranjan, D. Pandey, "The Various Phases of the System Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: A Raman Scattering Study", *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 898-911.
- [286] A.A. Sirenko, I.A. Akimov, J.R. Fox, A.M. Clark, H.C. Li, W. Si, X.X. Xi, "Observation of the First-Order Raman Scattering in the SrTiO₃ Thin Films", *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4500-4503.
- [287] Y.L. Du, G. Chen, M.S. Zhang, "Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO₃ thin films by Raman spectroscopy", *Solid State Commun.* 130 (2004) 577.
- [288] A.B. Shi, W.Z. Shen, H. Wu, "Phase transition temperature of SrTiO₃ ultrathin films: An annealing study by ultraviolet Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 112910.
- [289] V.I. Merkulov, J.R. Fox, H.C. Li, W. Si, A.A. Sirenko, X.X. Xi, "Metal-oxide bilayer Raman scattering in SrTiO₃ thin films" *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3291-3293.
- [290] W. Luo, Z. Li, X. Jiang, T. Yu, L. Liu, X. Chen, J. Ye, Z. Zou, "Correlation between the band position of (SrTiO₃)_{1-x}(LaTiO₂N)_x solid solutions and photocatalytic properties under visible light irradiation", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6717-6723
- [291] X.W. Wu, D. J. Wu, X. J. Liu, "Negative pressure effects in SrTiO₃ nanoparticles investigated by Raman spectroscopy", *Solid State Commun.* 145 (2008) 225-258.
- [292] J. Živojinović, V.P. Pavlović, N.J. Labus, V.A. Blagojević, D. Kosanović, V.B. Pavlović, "Analysis of the Initial-Stage Sintering of Mechanically Activated SrTiO₃", *Sci. Sinter.* 51 (2019) 199-208.

- [293] A. Nakamura, K. Yasufuku, Y. Furushima, K. Toyoura, K.P.D. Lagerlof, K. Matsunaga, "Room-Temperature Plastic Deformation of Strontium Titanate Crystals Grown from Different Chemical Compositions", *Crystals* 7 (2017) 351-1-9.
- [294] P. Hirel, P. Carrez, E. Clouet, P. Cordier, "The electric charge and climb of edge dislocations in perovskite oxides: The case of high-pressure MgSiO₃ bridgmanite", *Acta Mater.* 106 (2016) 313-321.
- [295] P. Moretti, "Depinning transition of dislocation assemblies: Pileups and low-angle grain boundaries", *Phys. Rev. B* 69 (2004) 214103.
- [296] R. Enzinger, Chr. Neubauer, "Kinetics of vacancy annealing upon time-linear heating applied to dilatometry", *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 2758–2765.
- [297] W.H. Rhodes, W.D. Kingery, "Dislocation Dependence of Cationic Diffusion in SrTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 521-526.
- [298] M. Broseghini, L. Gelisio, M. D’Incau, C.L. Azanza Ricardo, N.M. Pugno, P. Scardi, "Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders", *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2205–2212.
- [299] D. Marrocchelli, L. Sun, B. Yildiz, "Dislocations in SrTiO₃: Easy To Reduce but Not so Fast for Oxygen Transport", *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4735–4748.
- [300] H. Ferkel, R.J. Hellmig, "Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behavior", *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 617-622.
- [301] M. Ciftcioglu, "Measurement of agglomerate strength distributions in agglomerated powders", Dissertations, Iowa State University, 1987.
- [302] J.L. Woolfrey, M.J. Bannister, "Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 390-394.
- [303] M.V. Nikolić, V.P. Pavlović, V. B. Pavlović, M.M. Ristić, "Analysis of Early Stage Sintering Mechanisms of Mechanically Activated BaTiO₃", *Sci. Sinter.* 38 (2006) 239-245.
- [304] D.P. Uskokovic, *Science of Sintering: New Directions for Materials Processing and Microstructural Control*, edited by H. Palmour III, R.M. Spriggs, published in Boston, MA Springer US 1989.
- [305] Z.S. Macedo, A.C. Hernandez, "A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics", *Mater. Lett.* 59 (2005) 3456 – 3461.
- [306] С.Я. Гордеев, "Физико-химические основы керамической технологии", ИХТИ, Иваново, (1979).
- [307] E. Biazar, A. Beitollahi, S.M. Rezayat, T. Forati, A. Asefnejad, M. Rahimi, R. Zeinali, M. Ardeshir, F. Hatamjafari, A. Sahebalzamani, M. Heidari, "Effect of the mechanical activation on size reduction of crystalline acetaminophen drug particles", *Int. J. Nanomedicine* 4 (2009) 283-287.
- [308] Lj. Andrić, Z. Aćimović Pavlović, N. Pavlović, V. Milošević, S. Milicević, "Mechanical activation of talc in high-energy speed rotary mechanoactivator", *Ceram. Int.* 38 (2012) 2913–2920.
- [309] R.L. Coble, "Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering." *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 461–466.
- [310] B.J. Kellest, F.F. Lange. "Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage." *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 725–734.
- [311] R. Sase, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, "Effect of atomic vacancies on ionic polarization of nonstoichiometric strontium titanate ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 10PB11.
- [312] D.A. Tenne, I.E. Gonenli, A. Soukiassian, D.G. Schlom, S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, X.X. Xi, "Raman study of oxygen reduced and re-oxidized strontium titanate", *Phys. Rev. B* 76 (2007) 024303.
- [313] S. Gupta, R.S. Katiyara, "Temperature-dependent structural characterization of sol-gel deposited strontium titanate (SrTiO₃) thin films using Raman spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 885-891.

- [314] Y.L. Du, G. Chen, M.S. Zhang, S.Z. Yang, "Phonon Characteristics of Polycrystalline Cubic SrTiO₃ Thin Films", *Chin. Phys. Lett.* 20 (2003) 1561-1564.
- [315] S.Y. Choi, S.D. Kim, M. Choi, H.S. Lee, J. Ryu, N. Shibata, T. Mizoguchi, E. Tochigi, T. Yamamoto, S.J. Kang, Y. Ikuhara, "Assessment of Strain-Generated Oxygen Vacancies Using SrTiO₃ Bicrystals", *Nano. Lett.* 10 (2015) 4129-4134.
- [316] L. Wu, M.C. Chure, K.K. Wu, W.C. Chang, M.J. Yang, W.K. Liu, M.J. Wu, "Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size", *Ceram. Int.* 35 (2009) 957-960.
- [317] S. Neogi, U. Chowdhury, A.K. Chakraborty, J. Ghosh, "Effect of mechanical milling on the structural and dielectrical properties of BaTiO₃ powders", *Micro Nano Lett.* 10 (2015) 109-114.
- [318] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, D. Nuzhnyy, I. Rychetsky, K. Maca, Z. Shen, "Grain Boundary and Size Effect on the Dielectric, Infrared and Raman Response of SrTiO₃ Nanograin Ceramics", *Ferroelectrics* 363 (2008) 227-244.
- [319] L.C. Yan, J. Hassan, M. Hashim, W.S. Yin, T.F. Khoon, W.Y. Jeng, "Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃", *World Appl. Sci. J.* 14 (2011) 1091-1094.
- [320] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics", *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1619-1625.
- [321] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, "Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics", *Nanotechnology* 15 (2004) 1113-1117.
- [322] T. Xie, Y. Wang, C. Liu, L. Xu, "New Insights into Sensitization Mechanism of the Doped Ce (IV) into Strontium Titanate", *Materials* 11 (2018) 646.
- [323] X. Sun, J. Lin, "Synergetic Effects of Thermal and Photo-Catalysis in Purification of Dye Water over SrTi_{1-x}Mn_xO₃ Solid Solution", *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4970-4975.
- [324] M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, D. Machon, "Pressure-temperature phase diagram of SrTiO₃ up to 53 GPa", *Phys. Rev. B* 81 (2010) 054115.
- [325] A. Grzechnik, G.H. Wolf, P.F. McMillan, "Raman Scattering Study of SrTiO₃ at High Pressure", *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 885-889.
- [326] J.P. Itie, B. Couzinet, A.C. Dhaussy, A.M. Flank, N. Jaouen, P. Lagarde, A. Polian, "X-ray absorption spectroscopy on titanate perovskites at the Ti K edge", *High Pressure Res.* 26 (2006) 325-330.
- [327] H. Yang, K. Kan, J. Ouyang, Y. Li, "Solvothermal synthesis and optical properties of Mn²⁺-doped SrTiO₃ powders", *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 351-355.
- [328] C. Yang, T. Liu, Y. Cheng, H. Gan, J. Chen, "Study on Mn-doped SrTiO₃ with first principle calculation", *Phys B: Condens. Matter.* 407 (2012) 844-848.
- [329] X. Zhou, J. Shi, C. Li, "Effect of Metal Doping on Electronic Structure and Visible Light Absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal=Mn, Fe and Co)", *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8305-8311.
- [330] G. Wu, P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, C. Liu, "Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes", *Appl. Surf. Sci.* 333 (2015) 39-47.
- [331] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.* 32 (1976) 751-767.
- [332] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht, "Dielectric Relaxation in SrTiO₃: Mn", *Phys. Solid State* 46 (2004) 1442-1448.
- [333] I. Levin, V. Krayzman, J.C. Woicik, A. Tkach, P.M. Vilarinho, "X-ray absorption fine structure studies of Mn coordination in doped perovskite SrTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 052904.
- [334] A. Tkach, P.M. Vilarinho, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, "Sr- and Ti-site substitution, lattice dynamics and octahedral tilt transition relationship in SrTiO₃:Mn ceramics", *Acta Mater.* 58 (2010) 577-582.

- [335] I. Fongkaew, J.T. Thienprasert, S. Limpijumng, "Identification of Mn site in Mn-doped SrTiO₃: First principles study", *Ceram. Int.* 43 (2017) S381-S385.
- [336] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin, "Structural and dielectric properties of Mn-doped strontium titanate ceramics", *Ferroelectrics* 304 (2004) 87–90.
- [337] W. Luan, L. Gao, J. Guo, "Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ ceramics", *Ceram. Int.* 25 (1999) 727-729.
- [338] L. Amaral, A.M.R. Senos, P.M. Vilarinho, "Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics", *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 263-270.
- [339] V. Paunović, Lj. Vracar, Lj. Zivkovic, "Fazna transformacija u dopiranoj BaTiO₃ keramici", *Zbornik radova* 49 (2005) tom IV.
- [340] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin, "Effect of Mg doping on the structural and dielectric properties of strontium titanate ceramic", *Appl. Phys.* A79 (2004) 2013-2020.
- [341] H.E. Mgbemere, R.P. Herber, G.A. Schneider, "Effect of MnO₂ on the dielectric and piezoelectric properties of Alkaline Niobate based lead free piezoelectric ceramics", *J Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1729-1733.
- [342] A. Tkach, P.M. Vilarinho, W. Kleemann, V.V. Shvartsman, P. Borisov, S. Bedanta, "Comment on "The Origin of Magnetism in Mn-Doped SrTiO₃"", *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 2229-2230.
- [343] N.T. Dang, P.T. Long, D.P. Kozlenko, D.N. Petrov, T.A. Ho, N. Tran, D.S. Yang, "Electronic structure and magnetism of SrTi_{1-x}Mn_xO₃ ceramics", *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 163908.
- [344] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, A. Erko, V.F. Kozlovskii, "Direct Evidence for Off-Centering of Mn Impurity in SrTiO₃", *JETP Letters* 89 (2009) 457-460.
- [345] S.D. Senol, "Influence of Mg doping on the structural, optical and electrical properties of Zn_{0.95}Li_{0.05}O Nanoparticles", *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* 16 (2019) 138-145.
- [346] K.R.S. Preethi Meher, C. Bogicevic, P.E. Janolin, K.B.R. Varma, "Synthesis dependent characteristics of Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ (x=0.03, 0.05, 0.07 and 0.09)", *J. Solid State Chem.* 192 (2012) 296-304.
- [347] V. Trepakov, M. Makarova, O. Stupakov, E.A. Tereshina, J. Drahoukoupil, M. Cernanský, Z. Potucek, F. Borodavka, V. Valvoda, A. Lynnyk, A. Jäger, L. Jastrabik, A. Dejneka, "Synthesis, structure and properties of heavily Mn-doped perovskite-type SrTiO₃ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 570-577.
- [348] P.Y. Kuang, M.H. Liang, W.Y. Kong, Z.Q. Liu, Y.P. Guo, H.J. Wang, N. Li, Y.Z. Su, S. Chen, "Anion-assisted one-pot synthesis of 1D magnetic α - and β -MnO₂ nanostructures for recyclable water treatment application", *New J. Chem.* 39 (2015) 2497-2505.
- [349] Y. Xie, Y. Yu, X. Gong, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, "Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of MnO₂ for the total oxidation of propane", *CrystEngComm.* 17 (2015) 3005-3014.
- [350] B.J. Rani, M. Ravina, G. Ravi, S. Ravichandran, V. Ganesh, R. Yuvakkuma, "Synthesis and characterization of Hausmannite (Mn₃O₄) nanostructures", *Surfaces and Interfaces* 11 (2018) 28-36.
- [351] S.B. Desu, D.A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: I–IV", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3391–21.
- [352] S. Chung, B. Lee, S. L. Kang, "Core-Shell Structure Formation in Nb₂O₅- Doped SrTiO₃ by Oxygen Partial Pressure Change", *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3016–18.
- [353] M. Fujimoto, W. D. Kingery, "Microstructures of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties", *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 169–73.
- [354] I. Rychetský, J. Petzelt, "Dielectric Spectra of Grainy High-Permittivity Materials", *Ferroelectrics* 303 (2004) 137-140.
- [355] K. A. Muller, H. Burkard, "SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K", *Phys. Rev.* B19 (1979) 3593.
- [356] D. Choudhury, "Site-specific doping, tunable dielectric properties and intrinsic paramagnetism in Mn-doped SrTiO₃", *Pramana-J. Phys.* 84 (2015) 987-997.

- [357] V.V. Laguta, I.V. Kondakova, I.P. Bykov, M.D. Glinchuk, A. Tkach, P.M. Vilarinho, L. Jastrabik, "Electron spin resonance investigation of Mn^{2+} ions and their dynamics in Mn-doped $SrTiO_3$ ", *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054104.
- [358] F.S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon, Oxford 1969.
- [359] K.W. Blazey, J.M. Cabrera, K.A. Muller, "Oxygen vacancy-transition metal-ion impurity association in $SrTiO_3$ ", *Solid State Commun.* 45 (1983) 903-906.
- [360] K.W. Blazey, H. Weibel, "Optical absorption spectra of reduced transition-metal ion-doped $SrTiO_3$ ", *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 917-922.
- [361] H.J. Hagemann, H. Ihrig, "Valence change and phase stability of 3d-doped $BaTiO_3$ annealed in oxygen and hydrogen", *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3871-78.
- [362] J.M. Kiat, B. Hehlen, M. Anoufa, C. Bogicevic, A. Curfs, B. Boyer, A. Al-Sabbagh, F-Porcher, A. Al-Zein, "Lowering of ground state induced by core-shell structure in strontium titanate", *Phys. Rev. B* 93 (2016) 144117.
- [363] A.V. Kimmel, J. Iniguez, M.G. Cain, V.P. Sushko, "Neutral and Charged Oxygen Vacancies Induce Two-Dimensional Electron Gas Near $SiO_2/BaTiO_3$ Interfaces", *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 333-337.
- [364] R.P. Rodrigues, H. Chang, D.E. Ellis, V.P. Dravid, "Electronic structure of pristine and solute-incorporated $SrTiO_3$: I, perfect-crystal-geometry and acceptor doping", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2373-2384.
- [365] R.P. Rodrigues, H. Chang, D.E. Ellis, V.P. Dravid, "Electronic structure of pristine and solute-incorporated $SrTiO_3$: II, grain-boundary geometry and acceptor doping", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2385-2394.
- [366] R.P. Rodrigues, D.E. Ellis, V.P. Dravid, "Electronic structure of pristine and solute-incorporated $SrTiO_3$: III, perfect-crystal grain-boundary geometry, and acceptor doping", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2395-2401.
- [367] T. Hiramatsu, T. Tamura, N. Wada, H. Tamura, Y. Sakabe, "Effects of grain boundary on dielectric properties in fine-grained $BaTiO_3$ ceramics", *Mater. Sci. Eng. B* 120 (2005) 55-58.
- [368] Mirjana M. Vijatovic Petrovic, "Uticaj dopanata na strukturu i svojstva barijum-titanatne keramike i filmova dobijenih iz organometalnih kompleksa", Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [369] N. Wang, Z. Wen, "Effects of Doped Cu, Mn on Electrical Properties of $SrTiO_3$ -Based Varistor Ceramics", *Adv. Mater. Res.* 399 (2012) 783-787.
- [370] D. D. Sarma, A. Chainani, S. R. Krishnakumar, E. Vescovo, C. Carbone, W. Eberhardt, O. Rader, C. Jung, C. Hellwig, W. Gudat, H. Srikanth, A. K. Raychaudhuri, "Disorder Effects in Electronic Structure of Substituted Transition Metal Compounds", *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4004-4007.
- [371] S. Ray, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro, N. Zema, "Electronic and Magnetic Structures of Sr_2FeMoO_6 ", *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 097204.
- [372] V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleeman, A. Tkach, P.M. Vilarinho, " $(Sr,Mn)TiO_3$: A Magnetoelectric Multiglass", *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 165704.
- [373] W. Kleeman, V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, A. Tkach, P.M. Vilarinho, " $(Sr,Mn)TiO_3$ -a magnetoelectrically coupled multiglass", *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 434216.
- [374] I.V. Kondakova, R.O. Kuzian, L. Raymond, R. Hayn, V.V. Laguta, "Evidence for impurity-induced polar state in $Sr_{1-x}Mn_xTiO_3$ from density functional calculations", *Phys. Rev. B* 79 (2009) 134117.
- [375] O.E. Kvyatkovskii, "Ab Initio Calculations of the Geometry and Electronic Structure of Point Defects in Ferroelectrics with a Perovskite Structure", *Phys. Solid State* 51 (2009) 982-939.
- [376] R.O. Kuzian, V.V. Laguta, A.M. Dare, I.V. Kondakova, M. Marysko, L. Raymond, E.P. Garmash, V.N. Pavlikov, A. Tkach, P.M. Vilarinho, R. Hayn, "Mechanisms of magnetoelectricity in manganese-doped incipient ferroelectrics", *EPL* 92 (2010) 17007.

- [377] B. Bajac, "Sinteza, mikrostruktura i funkcionalna karakterizacija multiferoičnih BaTiO₃/NiFe₂O₄ višeslojnih tankih filmova", doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2017.
- [378] R.B. Kamble, V. Varade, K.P. Ramesh, V. Prasad, "Domain size correlated magnetic properties and electrical impedance of size dependent nickel ferrite nanoparticles", *AIP Adv.* 5 (2015) 0–13.
- [379] J. Shah, R. K. Kotnala, "Induced magnetism and magnetoelectric coupling in ferroelectric BaTiO₃ by Cr-doping synthesized by a facile chemical route", *J. Mater. Chem. A1* (2013) 8601–8608.
- [380] G.F. Macini, P. Ghigna, M.C. Mozzati, P. Galinetto, M. Makarova, P. Syrnikov, L. Jastrabik, V.A. Trepakov, "Structural Investigation of Manganese Doped SrTiO₃ Single Crystal and Ceramic", *Ferroelectrics* 463 (2014) 31-39.
- [381] H. Yang, P.G. Kotula, Y. Sato, M. Chi, Y. Ikuhara, N.D. Browning, "Segregation of Mn²⁺ Dopants as Interstitials in SrTiO₃ Grain Boundaries", *Mater. Res. Lett.* 2 (2014) 16-22.
- [382] N. Mufti, G.R. Blake, M. Mostovoy, S. Riyadi, A.A. Nugroho, T.T.M. Palstra, "Magnetoelectric coupling in MnTiO₃", *Phys. Rev. B* 83 (2011) 104416.
- [383] P.D. Battle, T.C. Gibb, C.W. Jones, "The Structural and Magnetic Properties of SrMnO₃", *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 60-66.
- [384] Y. Syono, S.I. Akimoto, Y. Ishikawa, Y. Endoh, "A new high pressure phase of MnTiO₃ and its magnetic property", *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 1665-1672.
- [385] A. Daoud-Aladine, C. Martin, L.C. Chapon, M. Hervieu, K.S. Knight, M. Brubelli, P.G. Radaelli, "Structural phase transition and magnetism in hexagonal SrMnO₃ by magnetization measurements and by electron, X-ray, and neutron diffraction studies", *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104417.
- [386] I.N. Gonzalez-Jimenez, E. Climent, A. Torres-Pardo, M. Hernando, A.E. Sanchez-Pelaez, F. Fernandez-Martinez, M.T.F. Diaz, J.M. Gonzalez-Calbet, A. De Andres, A. Varela, M. Parras, "SrMnO₃ Thermochromic Behavior Governed by Size-Dependent Structural Distortions", *Inorg. Chem.* 55 (2016) 3980-3991.
- [387] D.P. Norton, N.A. Theodoropoulou, A.F. Hebard, J.D. Budai, L.A. Boatner, S.J. Pearton, R.G. Wilson, "Properties of Mn-Implanted BaTiO₃, SrTiO₃ and KTaO₃", *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) G19-G21.
- [388] D.D. Sarma, S.R. Barman, H. Kajueter, G. Kotliar, "Spectral functions in doped transition metal oxides", *Europhys. Lett.* 36 (1996) 307-312.
- [389] H. Yang, P.G. Kotula, Y. Sato, M. Chi, Y. Ikuhara, N.D. Browning, "Segregation of Mn²⁺ Dopants as Interstitials in SrTiO₃ Grain Boundaries", *Mater. Res. Lett.* 2 (2014) 16-22.

BIOGRAFIJA

Jelena Živojinović rođena je 19.03.1982. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Fakultet za fizičku hemiju upisala je šk. 2001/2002. godine, gde je i diplomirala na temi "EPR detekcija biomarkera za ALS". Od oktobra 2011/2012. godine upisuje doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na odseku Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju.

Od novembra 2011. godine zaposlena je u Institutu tehničkih nauka SANU kao istraživač pripravnik. Angažovana je na projektu OI172057 "Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala", rukovodioca dr Vladimira Pavlovića, redovnog profesora na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pod pokroviteljstvom Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživača saradnika izabrana je oktobra 2012. godine. Na trudničkom i porodijskom bolovanju je bila u periodu od 2014. godine do 2015. godine, u trajanju od 19 meseci.

U okviru istraživačkih aktivnosti na projektu OI172057 kandidatkinja se bavila ispitivanjem uticaja mehaničke aktivacije na evoluciju strukture i funkcionalnih svojstava nedopiranog i dopiranog praha i keramike na bazi stroncijum titanata (SrTiO_3).

Autor je i koautor dva objavljena rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), tri rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), kao i rada u časopisu od nacionalnog značaja (M52). Ima šest učešća na međunarodnim konferencijama.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima kategorije M21 i M22, koji se odnose na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji su:

1. **J. Živojinović**, V.P. Pavlović, D. Kosanović, S. Marković, J. Krstić, V.A. Blagojević, V.B. Pavlović, "*The Influence of Mechanical Activation on Structural Evolution of Nanocrystalline SrTiO_3 Powders*", J. Alloys. Compd. 695 (2017) 863-870.

(IF 3.779) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.159>

2. **J. Živojinović**, V. P. Pavlović, N. J. Labus, V. A. Blagojevic, D. Kosanović, V. B. Pavlovic, "*Analysis of the Initial-Stage Sintering of Mechanically Activated SrTiO_3* ", Sci. Sinter. 51 (2019) 199-208.

(IF 0.736) <http://ojs.itn.sanu.ac.rs/index.php/scisint/article/view/380>

ПРИЛОГ 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Јелена А. Живојиновић**

Број индекса **4062/2011**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

"Утицај механичке активације на структуру и својства стронцијум-титанатне керамике"

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 03.03.2020.

ПРИЛОГ 2

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Јелена А. Живојиновић**

Број индекса **4062/2011**

Студијски програм **Инжењерство материјала**

Наслов рада: **"Утицај механичке активације на структуру и својства стронцијум-титанатне керамике"**

Ментори:

1. Др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет,

2. Др Вера Павловић, ванредни професор, Универзитет у Београду, Машински факултет.

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 03.03.2020.

ПРИЛОГ 3

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"Утицај механичке активације на структуру и својства стронцијум-титанатне керамике"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 03.03.2020.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.