

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Jelena S. Mitrović

**Dobijanje provodne elektrokeramike na bazi
barijum-stanata dopiranog antimonom sa
linearnom strujno-naponskom
karakteristikom**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Jelena S. Mitrović

**Synthesis of conductive electroceramic
material based on antimony doped barium
stannate with linear current-voltage
characteristic**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Komisija:

dr Tamara R. Todorović

redovni profesor Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta (mentor)

dr Milica M. Počuča-Nešić

naučni saradnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja (mentor)

dr Katarina K. Anđelković

redovni profesor Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta (član)

dr Goran O. Branković

naučni savetnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja (član)

dr Slavica M. Savić

naučni savetnik Univerziteta u Novom Sadu – Instituta BioSens (član)

Datum odbrane: ____ ____ 2023. godine

Zahvalnica

Lista skraćenica

2D	Dvodimenzionalni materijali
AC	Naizmenična struja (engl. <i>alternating current</i>)
Ba_i	Joni Ba u intersticijskim položajima u rešetki BaSnO ₃
BSO	Barijum-stanat, BaSnO ₃
BSSO	Barijum-stanat dopiran antimonom
BTO	Barijum-titanat, BaTiO ₃
BZO	Barijum cirkonijum-titanat, BaZrTiO ₃
CPE	Element konstantne faze
DC	Jednosmerna struja (engl. <i>direct current</i>)
DJ	Dion-Jakobson slojeviti oksidi (engl. <i>Dion-Jacobson</i>)
EDS	Energetski disperziona rendgenska spektroskopija (engl. <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
E_g	Energetski procep (engl. <i>Band gap</i>)
FEG	Elektronski top sa uskim poljem emisije (engl. <i>Field-emission gun</i>)
FE-SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona poljem (engl. <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
FFT	Brza Furijeova transformacija (engl. <i>Fast Fourier transformation</i>)
HAGB	Visokougaona granica zrna (engl. <i>High angle grain boundary</i>)
HRTEM	Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (engl. <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
HS	Hladno sinterovanje (engl. <i>Cold sintering</i>)
ICP-OES	Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
I-U	Strujno-naponska karakteristika
JCPDS	Zajednički komitet za standarde difrakcije praha (engl. <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
KS	Konvencionalno sinterovanje
LAGB	Niskougaona granica zrna (engl. <i>Low angle grain boundary</i>)
LMO	Lantan-manganit
O_i	Kiseonik u intersticijskom položaju u rešetki BaSnO ₃
O_R	Kiseonik u rešetki BaSnO ₃ (engl. <i>lattice oxygen</i>)

PEG	Polietilen-glikol
PT	Provodna traka (engl. <i>Conduction band</i>)
PVA	Polivinil-alkohol
PZT	Olovo cirkonijum-titanat, $PbZrO_3$
RP	Rudlesden-Poper slojeviti oksidi (engl. <i>Ruddlesden-Popper</i>)
SAED	Elektronska difrakcija sa odabrane površine (engl. <i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SEM	Skaenirajuća elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SIMS	Masena spektrometrija sekundarnih jona (engl. <i>Secondary ion mass spectrometry</i>)
Sn_{Ba}	Joni Sn na mestu jona Ba u rešetki $BaSnO_3$
Sn_i	Joni Sn u intersticijskim položajima u rešetki $BaSnO_3$
SPS	Spark plazma sinterovanje (engl. <i>Spark plasma sintering</i>)
t faktor tolerancije	Goldšmitov faktor tolerancije (engl. <i>Goldschmidt tolerance factor</i>)
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija (engl. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UV-Vis DRS	UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija (engl. <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
V_{Ba}	Vakancije jona Ba u rešetki $BaSnO_3$
V_O	Vakancije kiseonika u rešetki $BaSnO_3$
V_{Sn}	Vakancije jona Sn u rešetki $BaSnO_3$
VT	Valentna traka (engl. <i>Valence band</i>)
WC	Volfram(IV)-karbid
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Metoda rendgenske analize na polikristalnom materijalu (engl. <i>X-Ray Powder Diffraction</i>)

Dobijanje provodne elektrokeramike na bazi barijum-stanata dopiranog antimonom sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom

SAŽETAK

U okviru ove disertacije ispitivani su uticaji koncentracije dopanta i parametara sinterovanja na strukturu i svojstva keramičkih uzoraka barijum-stanata dopiranog antimonom, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ (BSSO, $x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$) u cilju dobijanja provodne elektrokeramike sa linearnom strujno-naponskom ($I-U$) karakteristikom. Smeša prahova BaCO_3 , SnO_2 i Sb_2O_3 mehanički je aktivirana u izopropanolu, kalcinisana na $900\text{ }^\circ\text{C}$ i potom sinterovana koristeći tri različite metode: konvencionalno, spark plazma i hladno sinterovanje. Konvencionalno sinterovanje prahova vršeno je na $1200, 1400$ i $1600\text{ }^\circ\text{C}$, ali se na nižim temperaturama dobija keramički materijal niskih relativnih gustina. Sinterovanjem na $1600\text{ }^\circ\text{C}$ dobijeni su jednofazni uzorci kubne strukture BaSnO_3 (BSO). Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) ukazuju na značajno smanjenje veličine zrna nakon dopiranja, ali i na poroznost koja ometa električnu karakterizaciju uzoraka. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) ukazuje na prisustvo niskougonanih granica zrna u uzorku $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$. Pouzdana električna merenja izvršena na ovom uzorku ukazuju na njegova poluprovodnička svojstva karakteristična za materijale sa dvostrukom Šotkijevom barijerom (engl. *Schottky barrier*) na granici zrna. Spark plazma sinterovanje (SPS) vršeno je na temperaturama od $1000, 1100, 1200$ i $1250\text{ }^\circ\text{C}$, za vreme od $5, 10, 15$ i 30 min, pri pritisku od 60 MPa i sa brzinom zagrevanja od $100\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Za dobijanje guste keramike optimalni uslovi sinterovanja su 1100 i $1200\text{ }^\circ\text{C}$, tokom 5 min. Sinterovanjem na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dobijeni su jednofazni keramički uzorci kubne strukture BSO. Dopiranje antimonom dovodi do smanjenja veličine zrna, ali i do smanjenja specifične otpornosti u odnosu na nedopirani uzorak. Električna karakterizacija ukazuje na poluprovodnička svojstva svih keramičkih uzoraka, sa najnižom specifičnom otpornošću zabeleženom na uzorku $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$. SPS na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dobijaju se keramički uzorci koji osim kubne faze BSO, sadrže i sekundarnu fazu Ba_2SnO_4 , čija se količina u uzorku smanjuje dopiranjem. Na ovoj temperaturi pri visokom pritisku dolazi do reakcije SnO_2 iz kalcinisanog praha sa grafitom iz kalupa pri čemu se izdvaja elementarni kalaj i stvaraju uslovi za formiranje sekundarne faze bogate barijumom. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije emisijom elektrona poljem (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) ovih uzoraka potvrđuju da dopiranjem dolazi do smanjenja veličine zrna, ali i smanjenja koncentracije

dislokacija u keramičkim uzorcima. Svi uzorci osim $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ ispoljavaju nelinearnu strujno-naponsku karakteristiku, tipičnu za poluprovodnike sa potencijalnom barijerom na granici zrna. Veliki udeo niskougaonih granica u uzorku $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ dovodi do gubitka potencijalne barijere na granici zrna, što je potvrđeno i impedansnom spektroskopijom, pa ovaj uzorak pokazuje najnižu vrednost specifične otpornosti, konstantnu u temperaturnom opsegu 25–150 °C i linearnu strujno-naponsku karakteristiku. Za razliku od prethodne metode, hladno sinterovanje uzorka $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ nije dalo zadovoljavajuće rezultate po pitanju faznog sastava, gustine i električnih svojstava. Redukcioni uslovi tipični za spark plazma sinterovanje, uz koncentraciju dopanta od 8 % (mol.) Sb u uzorku BaSnO_3 doveli su do formiranja niskougaonih granica zrna, povećanja koncentracije vakancija kiseonika i promene valence Sn, što je dovelo do porasta koncentracije nosilaca naelektrisanja (elektrona) i posledično rezultovalo dobijanjem uzorka sa linearnom $I-U$ karakteristikom i konstantnom vrednosti specifične otpornosti u širem temperaturnom opsegu.

Ključne reči: Barijum-stanat, Dopiranje, Mehanička aktivacija, Spark plazma sinterovanje, Hladno sinterovanje; Specifična električna otpornost, Linearna strujno-naponska karakteristika, Temperaturno nezavisna električna otpornost, Impedansna spektroskopija.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Opšta i neorganska hemija

Synthesis of conductive electroceramic material based on antimony doped barium stannate with linear current-voltage characteristic

ABSTRACT

The main goal of this doctoral thesis was to investigate the influence of different dopant concentrations and sintering parameters on the structure and properties of antimony-doped barium stannate, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ (BSSO, $x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ and $0,10$) to obtain conductive electroceramic samples with linear current-voltage ($I-U$) characteristics. A mixture of BaCO_3 , SnO_2 and Sb_2O_3 powders was mechanically activated in isopropanol, calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and then sintered using three different methods: conventional, spark plasma and cold sintering. Conventional sintering at 1200 and $1400\text{ }^\circ\text{C}$ resulted in the preparation of low-density ceramic samples. By sintering at $1600\text{ }^\circ\text{C}$, single-phase material with a cubic BaSnO_3 (BSO) structure was obtained. The scanning electron microscopy results (SEM) indicate a significant decrease in grain size upon doping but also reveal porosity, which hinders the electrical characterization of the samples. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) indicates the presence of low-angle grain boundaries (LAGBs) in the $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ sample. Reliable electrical measurements performed on this sample indicate its semiconducting properties characteristic of materials with a double Schottky barrier at the grain boundary. Spark plasma sintering (SPS) was performed at temperatures $1000, 1100, 1200$ and $1250\text{ }^\circ\text{C}$, for $5, 10, 15$ and 30 min, at a pressure of 60 MPa and with a heating rate of $100\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The most optimal conditions for the preparation of dense ceramic materials, in terms of temperatures and sintering time, were 1100 and $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min. By sintering at $1100\text{ }^\circ\text{C}$, single-phase ceramic samples with a cubic BSO structure were obtained. In comparison to the undoped sample, doping with Sb leads to a decrease in both grain size and electrical resistivity. Electrical characterization shows semiconducting properties of all ceramic materials, with the lowest resistivity recorded for the $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ sample. Apart from the cubic BSO, the spark plasma sintered samples at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ contained Ba_2SnO_4 as a secondary phase, whose content decreases upon doping. High sintering temperature and applied pressure created conditions for the reaction of SnO_2 from the calcined powder with graphite from the mould, resulting in the evaporation of metallic tin and the formation of the barium-rich secondary phase. The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) results confirm that doping leads to a decrease in grain size and the concentration of dislocations in these ceramic samples. All samples except $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$ exhibit nonlinear current-voltage characteristics, typical for semiconductors with a

potential barrier at the grain boundary. As a consequence of higher amount of LAGBs present in it, the ceramic $\text{BaSn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{O}_3$, showed linear $I-U$ characteristics in the whole temperature measurement range (25–150 °C) and a significant drop in the electrical resistivity due to the loss of potential barrier at grain boundary. The impedance spectroscopy confirmed these assumptions. Unlike the previous method, cold sintering of the $\text{BaSn}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}\text{O}_3$ sample did not give satisfactory results either in phase composition and density or electrical properties. The reducing conditions typical for spark plasma sintering and the dopant concentration of 8 % (mol) Sb in the BaSnO_3 sample led to the formation of LAGBs, an increase in the concentration of oxygen vacancies and a change in the valence state of Sn, consequently leading to increase in the charge carriers (electrons) concentration and resulting in the ceramic sample with a linear $I-U$ characteristic and a constant value of electric resistivity in a wide temperature range.

Keywords: Barium-stannate, Doping, Mechanical activation, Spark plasma sintering, Electrical resistivity, Linear current-voltage characteristic, Temperature independent electrical resistivity, Impedance spectroscopy.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: General and Inorganic Chemistry

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	OPŠTI DEO	3
2.1	Svojstva i primena poluprovodničkih materijala na bazi oksida metala	3
2.2	Struktura, svojstva i primena perovskitnih materijala, ABX_3	6
2.3	Struktura, svojstva i primena barijum-stanata, $BaSnO_3$	10
2.3.1	Metode sinteze barijum-stanata, $BaSnO_3$	13
2.4	Sinterovanje keramičkih prahova	17
2.4.1	Konvencionalna metoda sinterovanja keramike – KS.....	18
2.4.2	Metoda spark plazma sinterovanja – SPS.....	22
2.4.3	Metoda hladnog sinterovanja – HS	25
3	CILJEVI	29
4	EKSPERIMENTALNI DEO	30
4.1	Sinteza keramičkih prahova.....	30
4.2	Metode karakterizacija polaznih komponenti i keramičkih prahova.....	31
4.2.1	Rendgenska analiza na polikristalnom materijalu (XRD).....	31
4.2.2	Metode analize elektronskom mikroskopijom.....	31
4.2.3	UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija (UV-Vis DRS).....	32
4.3	Presovanje i sinterovanje keramičkog materijala	32
4.3.1	Konvencionalna metoda sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-KS.....	33
4.3.2	Metoda spark plazma sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-SPS.....	33
4.3.3	Metoda hladnog sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-HS.....	34
4.4	Metode karakterizacije keramičkog materijala.....	35
4.4.1	Rendgenska analiza na polikristalnom materijalu (XRD).....	35
4.4.2	Metode analize elektronskom mikroskopijom.....	35
4.4.3	UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija (UV-Vis DRS).....	36
4.4.4	Električna karakterizacija keramičkih uzoraka.....	36
4.4.5	Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES)	37
4.4.6	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).....	37
4.4.7	Masena spektrometrija sekundarnih jona (SIMS)	38
5	REZULTATI I DISKUSIJA	39
5.1	Analiza strukturnih i morfoloških svojstava polaznih komponentata.....	39
5.2	Analiza strukturnih, morfoloških, mikrostrukturnih i optičkih svojstava keramičkih prahova	40
5.3	Analiza keramičkih uzoraka dobijenih konvencionalnom metodom sinterovanja (BSSO-KS).....	44
5.3.1	Strukturna i mikrostrukturna svojstva BSSO-KS uzoraka	44

5.3.2	Optička svojstva keramičkih BSSO-KS uzoraka	50
5.3.3	Električna svojstva BSSO-KS uzoraka.....	51
5.4	Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem (BSSO-SPS).....	54
5.4.1	Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem na 1100 °C (BSSO-1100-SPS)	55
5.4.2	Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem na 1200 °C (BSSO-1100-SPS)	61
5.4.3	Analiza keramičkih uzoraka dobijenih metodom hladnog sinterovanja (BSSO-HS).....	80
6	ZAKLJUČCI.....	88
7	LITERATURA.....	91
	BIOGRAFIJA.....	108

1 UVOD

Savremena industrija i tehnologija ističu potrebu za materijalima koji pokazuju pouzdanost i kontinuitet u radu u uslovima visokog napona, struje i energije, a kroz tesnu povezanost sa naukom o materijalima istovremeno podstiču njihov razvoj.

Iako je upotreba keramičkih materijala zasnovana prvenstveno na mehaničkoj, termičkoj i hemijskoj stabilnosti, njihova električna, optička i magnetna svojstva postala su veoma važna u naprednim tehnologijama, konverziji i skladištenju energije, komunikacionim tehnologijama, elektronici i automatici. Poseban akcenat stavljen je na elektroprovodne materijale koji ne pokazuju magnetna i induktivna svojstva, a koji bi se koristili u uslovima gde je upotreba metala i legura ograničena, pre svega u kiseljoj sredini i pri povišenoj vlažnosti vazduha. Elektrokeramički oksidni materijali sa lineranom strujno-naponskom ($I-U$) karakteristikom bi mogli da zadovolje prethodno navedene zahteve i zamene do sada najčešće korišćene karbidne i nitridne materijale.

Zahvaljujući svojim zanimljivim strukturnim, optičkim i električnim svojstvima, materijali perovskitnog tipa opšte formule ABO_3 su postali predmet mnogobrojnih istraživanja. Prednosti ovih keramičkih materijala u odnosu na binarnu metal-oksidnu keramiku su velike i ogledaju se pre svega kroz njihovu fleksibilnu strukturu, koja se lako modifikuje uvođenjem mnogobrojnih defekata prilikom dopiranja ili kroz kontrolisani proizvodni proces sinteze prahova, kalcinaciju, kao i odabir adekvatne metode sinterovanja. Barijum-stanat, ($BaSnO_3$, BSO) je materijal perovskitne strukture sa električnim svojstvima poluprovodnika. Širok opseg njegovog energetskeg procepa (3,1–3,4 eV) je pogodan za podešavanje i modifikaciju njegovih optičkih i električnih svojstava. Strukturna svojstva $BaSnO_3$ se mogu modifikovati dopiranjem jonima metala na mestu barijuma ili kalaja u kristalnoj rešetki, ali i uvođenjem prirodnih defekata kao što su kiseonične vakancije koje mogu da se formiraju tokom sinteze keramičkog materijala. U zavisnosti od koncentracije dopanta i uslova pripreme keramičkog uzorka prisustvo defekata u strukturi $BaSnO_3$ se u velikoj meri odražava na električna svojstva materijala i diktira njegovu dalju primenu.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije usmerena su na modifikaciju električnih svojstava barijum-stanata dopiranjem antimonom kako bi se dobio keramički materijal sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom i temperaturno nezavisnom električnom otpornošću u opsegu temperatura 25–150 °C. Imajući u vidu poteškoće koje se odnose na dobijanje gustih keramičkih materijala na bazi $BaSnO_3$ posebna pažnja je posvećena rešavanju ovog problema kroz optimizaciju uslova različitih metoda sinterovanja. Kako bi se snizila temperatura sinterovanja, pre procesa sinterovanja polazni prahovi su mehanički aktivirani u visokoenergetskom kugličnom mlinu. Pored konvencionalne metode, za dobijanje keramičkog materijala velike gustine na nižim temperaturama i tokom kraćeg vremenskog perioda, u ovoj doktorskoj disertaciji su bile ispitivane dve inovativne

metode sinterovanja potpomognute pritiskom i strujom: spark plazma sinterovanje (engl. *Spark Plasma Sintering*, SPS) i metoda hladnog sinterovanja (engl. *Cold sintering*, HS).

Ova disertacija se sastoji iz pet delova:

- Opšti deo – u ovom delu je dat osvrt na poluprovodničke i perovskitne materijale sa detaljnim pregledom literature koja se odnosi na sintezu i svojstva barijum-stanata. Takođe, dat je opis pojedinačnih metoda sinterovanja koje su korišćene tokom izrade ove disertacije.

- Ciljevi – u ovom delu su sumirani ciljevi doktorske disertacije.

- Eksperimentalni deo – u ovom delu disertacije su opisane metode sinteze prahova i keramičkog materijala antimonom dopiranog barijum-stanata. Detaljno su opisani uslovi mehaničke aktivacije prahova i njihovog termičkog tretmana, kao i uslovi sinterovanja dobijenih prahova. Takođe, predstavljene su sve metode koje su korišćene za strukturnu, morfološku, mikrostrukturnu, optičku i električnu karakterizaciju dobijenih materijala.

- Rezultati i diskusija – u ovom delu disertacije predstavljeni su rezultati strukturne, morfološke, mikrostrukturne i optičke karakterizacije dobijenih prekursorških prahova i keramičkih materijala sa posebnim osvrtom na njihova električna svojstva.

- Zaključci – u ovom delu su istaknuti najvažniji zaključci proistekli iz doktorske disertacije.

2 OPŠTI DEO

2.1 Svojstva i primena poluprovodničkih materijala na bazi oksida metala

Poluprovodnici su zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava predmet mnogih istraživanja, posebno u oblasti elektronike. Njihov razvoj je u direktnoj korelaciji sa napretkom u oblasti nauke i tehnologije [1]. Termin „poluprovodnik” prvi je upotrebio Alessandro Volta (*Alessandro Volta*) 1782. godine opisujući materijale čija se električna svojstva razlikuju od metala i dielektrika. O „poluprovodničkom efektu”, pojavi da otpor materijala opada sa povećanjem temperature, prvi je pisao Majkl Faradej (*Michael Faraday*) 1833. godine na osnovu istraživanja električnih svojstava srebro-sulfida (Ag_2S) [2–4]. Ipak, veliko interesovanje za poluprovodnike se javilo tek nakon otkrića prvog tranzistora 1947. godine, otkada su ovi materijali prošli kroz tri faze razvoja [2]. Prva faza je povezana sa razvojem mikroelektronike i pojavom integrisanih kola. Prvu generaciju ovih materijala činili su elementarni poluprovodnici poput silicijuma (Si) i germanijuma (Ge) [1, 5, 6]. Tokom druge faze razvoja poluprovodničkih materijala, kada su u fokusu istraživanja bile oblasti crvene i infracrvene optoelektronike, počinju da se koriste dvokomponentni poluprovodnici poput galijum(III)-arsenida (GaAs) i indijum(III)-fosfida (InP) [1, 7–9]. Poluprovodnici treće generacije, galijum(III)-nitrid (GaN), silicijum(IV)-karbid (SiC), cink(II)-oksid (ZnO) i mnogobrojna trokomponentna jedinjenja, našli su široku primenu u mikroelektronskim uređajima velike snage i visoke frekvencije, ali i u oblasti optoelektronike [1, 9]. Stoga se može reći da su poluprovodnici sa velikom širinom zabranjene zone, koje odlikuju dobra hemijska i termička stabilnost, prodrli u sve oblasti informacionih tehnologija i savremene industrije [1].

Električna svojstva poluprovodnika usko su povezana sa širinom zabranjene zone, tj. energetskim procepom u materijalu. Na osnovu teorije elektronskih traka, širina ove zone predstavlja minimalnu energiju potrebnu za prelazak elektrona iz valentne trake (engl. *valence band*, VT) u provodnu traku (engl. *conduction band*, PT) [10–12]. Kod sopstvenih poluprovodnika, čistih supstanci sa poluprovodničkim svojstvima, provodljivost zavisi od broja elektrona u provodnoj traci, širine zabranjene zone i temperature.

Na $T = 0$ K elektroni iz popunjene VT nemaju dovoljnu energiju da savladaju energetski procep i pređu u praznu PT, zbog čega je specifična otpornost materijala na ovoj temperaturi jednaka nuli [7, 10, 11]. S povećanjem temperature, deo elektrona iz VT dobija dovoljnu količinu toplotne energije i prelazi u PT. Daljim zagrevanjem broj ovih elektrona raste, što dovodi do povećanja

provodljivosti, odnosno smanjenja otpornosti materijala. Istovremeno sa prelaskom elektrona u PT, u VT se formiraju pozitivne šupljine, pa je ukupna specifična električna otpornost ρ_u data izrazom:

$$\rho_u = \rho_n + \rho_p \quad (1)$$

gde su ρ_n i ρ_p električne otpornosti negativnih nosilaca naelektrisanja (elektrona) i pozitivnih nosilaca naelektrisanja (šupljina), redom [7, 10].

Povećanje koncentracije elektrona u PT dovodi do povećanja specifične električne provodljivosti materijala (σ), odnosno smanjenja njegove specifične električne otpornosti (ρ). Temperaturna zavisnost specifične električne otpornosti kod poluprovodnika se može prikazati izrazom:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

gde je ρ_0 temperaturno nezavisni deo otpornosti, E_g energetski procep, dok je k_B Bolcmanova konstanta. Iz ovog izraza se vidi da se specifična električna otpornost poluprovodnika eksponencijano povećava sa smanjenjem temperature [7, 11].

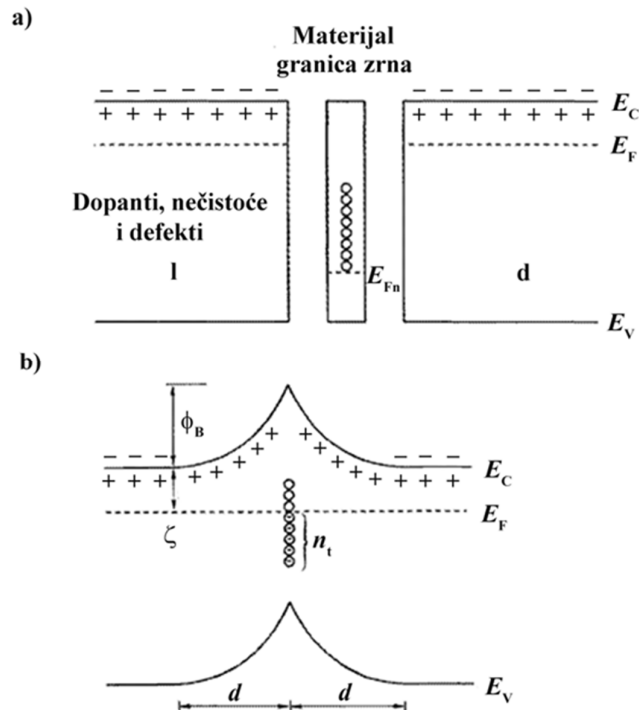
Kod sopstvenih poluprovodnika, generisanje nosilaca naelektrisanja (elektrona i šupljina) zavisi isključivo od temperature [7, 10, 13]. Ipak, kod ovih materijala može doći do narušavanja uređenosti strukture usled formiranja različitih defekata tokom njihove sinteze. Zbog toga sastav i fizička svojstva materijala u velikoj meri zavise od parametara sinteze kao što su parcijalni pritisak kiseonika i temperatura. U zavisnosti od tipa defekata u kristalnoj rešetki, materijali mogu imati različitu koncentraciju nosilaca naelektrisanja ($n \neq p$) i pokazivati n - ili p -tip provodljivosti na niskim temperaturama [10, 12]. ZnO [8, 14, 15], kalaj(IV)-oksid (SnO_2) [8, 14–16], titan(IV)-oksid (TiO_2) [8, 15, 16] i indijum(III)-oksid (In_2O_3) [8, 14, 15] su samo neki od binarnih oksida koji zbog prisustva kiseoničnih vakancija ili intersticijskih atoma pripadaju n -tipu poluprovodnika. Zbog svojih hemijskih i fizičkih svojstava, koja se mogu modifikovati promenom parametara sinteze, ovi poluprovodnički materijali nalaze primenu u proizvodnji varistora, katalizatora, fotovoltaike, baterija, elektroda, laserskih i svetlosno-emitujućih dioda, uređaja za detekciju gasova, itd [15, 16].

Osim promenom parametara sinteze svojstva poluprovodnika se lako mogu modifikovati dopiranjem, odnosno dodavanjem „primesa” ili dopanata [7, 10–12]. Dopanti predstavljaju atome ili jone koji ne ulaze u sastav čistog poluprovodnika, a čije prisustvo se odražava na njegova svojstva. Ukoliko se čistom poluprovodniku dodaju dopanti koji povećavaju broj elektrona (donori elektrona) u provodnoj traci, materijal će pokazivati n -tip provodljivosti, dok dodatak dopanta koji povećava

broj šupljina (akceptori elektrona) u valentnoj traci dovodi do toga da materijal ispoljava p -tip provodljivosti [7, 9, 10, 12, 17].

Za električna svojstva keramičkih poluprovodničkih materijala posebno je važna oblast granice zrna, gde se na spoju zrno-granica-zrno formira elektrostatička, tj. dvostruka Šotkijeva barijera (engl. *Schottky barrier*) koja sprečava neometano kretanje nosilaca naelektrisanja (elektrona) [6, 18–20]. U granicama zrna se formiraju tzv. „trapping“ akceptorska stanja koja formiraju p -sloj širok nekoliko atomskih slojeva. S obzirom na to da su zrna n -tip poluprovodnika, na sloju zrno-granica-zrno se formira n - p - n spoj. Akceptorska stanja se popunjavaju elektronima iz zrna formirajući negativan sloj, dok se u blizini granice zrna formira pozitivan sloj oslobođen od nosilaca naelektrisanja (ispražnjeni sloj, engl. *depletion layer*). Na ovaj način je u sloju između dva zrna nastalo elektrostatičko polje sa potencijalnom barijerom, (Slika 1a), što za posledicu ima dobijanje nelinearne I - U karakteristike u keramičkom materijalu. Prenos elektrona kroz granicu zrna zavisi od primenjenog spoljašnjeg napona i na naponima nižim od „polja proboja“ provođenje kroz potencijalnu barijeru se vrši putem termoelektronske emisije (Slika 1b) [19, 20].

Praćenjem I - U karakteristike dobijene na sobnoj temperaturi, kao i praćenjem njene promene na višim temperaturama utvrđuje se da li se ispitivani materijal ponaša kao poluprovodnik ili pokazuje metalni tip provodljivosti.



Slika 1. Shematski prikaz formiranja potencijalne barijere u oblasti granice zrna (l, d – zrna prikazana na levoj i desnoj strani sheme): a) energetski dijagram zrna i granice zrna u materijalu; b) transport elektrona kroz sloj zrno-granica-zrno i izjednačavanje Fermijevih nivoa (E_C – minimum energije provodne trake, E_V – maksimum energije valentne trake, E_F – Fermijev nivo, E_{Fn} – neutralni Fermijev nivo, ϕ_B – visina potencijalne barijere, ζ – udaljenost Fermijevog nivoa od E_C , d – debljina ispražnjenog sloja, n – površinska gustina sloja zarobljenog naelektrisanja koje postoji u granici zrna. Preuzeto iz [19, 20].

U poređenju sa binarnim oksidima, kod trostrukih oksida metala postoji više mogućnosti za modifikaciju fizičkih svojstava zamenom katjona odgovarajućim tipom i koncentracijom dopanta [7, 12, 21]. Mnogobrojne varijacije u strukturi i stehiometrijskom sastavu direktno se odražavaju na svojstva dobijenih materijala, čime se određuje i proširuje njihova dalja primena.

2.2 Struktura, svojstva i primena perovskitnih materijala, ABX_3

Materijali perovskitne strukture, opšte formule ABX_3 , predmet su mnogih istraživanja budući da ispoljavaju dielektrična, feroelektrična, piezoelektrična, ali i magnetna, multiferoična, termička i optička svojstva, koja su posledica njihovog raznovrsnog hemijskog sastava [21–23].

U formuli ABX_3 , A je katjon većeg jonskog radijusa, najčešće katjon alkalnih, zemnoalkalnih metala ili lantanoida. Na poziciji katjona B, koji ima manji jonski radijus, uglavnom se nalazi katjon prelaznog metala, dok je X najčešće anjon kiseonika, fluora ili azota [21–23]. Zbog uslova elektroneutralnosti, odnos naelektrisanja jona na pozicijama A (q_A), B (q_B) i X (q_X), može se izraziti kao [21]:

$$q_A + q_B = -3q_X \quad (3)$$

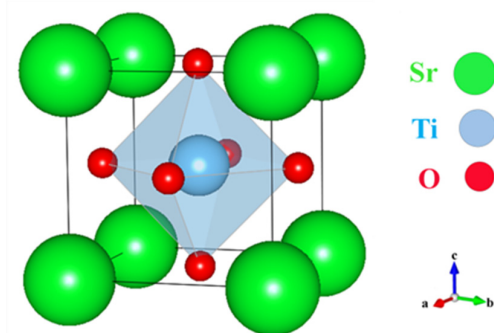
Različite kombinacije naelektrisanja jona A, B i X, koje proizilaze iz izraza (3) su prikazane u Tabeli 1.

Tabela 1. Moguće kombinacije naelektrisanja jona na pozicijama A, B, X u strukturi ABX_3 [21].

Naelektrisanje jona (q) u ABX_3			Primer
A (q_A)	B (q_B)	X (q_X)	
+1	+2	-1	KNiF ₃
+1	+5	-2	NaNbO ₃
+2	+4	-2	CaTiO ₃
+3	+3	-2	LaAlO ₃
+4	+5	-3	ThTaN ₃

U ovom poglavlju biće detaljnije objašnjena struktura perovskitnih oksida ABO_3 sa naelektrisanjima katjona $q_A = +2$ i $q_B = +4$.

Idealna struktura perovskitnih oksida je kubna, u kojoj se gusto pakovanje u kristalnoj rešetki ostvaruje preko anjona kiseonika, sa katjonima koji se nalaze na pozicijama A i B (Slika 2). Katjon većeg radijusa, A, se nalazi na rogljevima kocke i koordinovan je za 12 anjona kiseonika, dok je manji, katjon B smešten u oktaedarskim šupljinama i koordinovan je za šest anjona kiseonika gradeći BO_6 oktaedre. U ovakvoj strukturi svaki anjon kiseonika je okružen sa četiri A i dva B katjona [21–25].



Slika 2. Jedinična ćelija stroncijum-titanata ($SrTiO_3$) idealne perovskitne strukture

Preuzeto iz [22].

Veličina koja definiše stabilnost perovskitnih oksida i njihovu simetriju je geometrijski ili Goldšmitov faktor tolerancije t , (engl. *Goldschmidt tolerance factor*). Njegova vrednost zavisi od jonskih radijusa jona A, B i O (r_A, r_B, r_O) i definisana je izrazom [21–25]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

Vrednost faktora t kod idealnog perovskita, odnosno idealne kubne strukture, iznosi $t = 1$, kao u slučaju stroncijum-titanata (SrTiO_3). Kubna struktura se javlja kada je vrednost faktora tolerancije $0,8 \leq t \leq 1,0$. Svako odstupanje od navedenih vrednosti ukazuje na to da je došlo do deformacije rešetke i posledično snižavanja simetrije [21–23, 25].

Perovskiti opšte formule ABO_3 , predstavljaju proste perovskite. Nasuprot njima, postoje i složeni perovskiti koji se sastoje iz slojeva ABO_3 perovskita međusobno razdvojenih nekim strukturnim motivom. Opšta formula slojevitih perovskita je $\text{A}_{(n-1)}\text{B}_n\text{O}_{(3n+1)}$, gde n predstavlja broj međusobno povezanih BO_6 oktaedara u jednom sloju. Između slojeva perovskita može se nalaziti sloj oksida, katjon ili neka katjonska vrsta, na osnovu čega se ovi slojeviti oksidi međusobno razlikuju [21, 27, 28]. Podela slojevitih perovskita je izvršena na četiri klase jedinjenja, a to su: Dion-Jacobson (engl. *Dion-Jacobson*, DJ) – $\text{A}^+[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, Rudlesden-Poper (engl. *Ruddlesden-Popper*, RP) – $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, Aurivilijus (engl. *Aurivillius*) – $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}-\{\text{A}_{(n-1)}\text{B}_2\text{O}_7\}$ i Braunmillerit (engl. *Brownmillerite*) – $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_5$ [21, 27, 28].

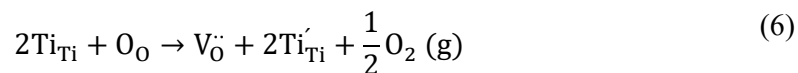
Sastav perovskitnih oksida zavisi od uslova sinteze, temperature i parcijalnog pritiska kiseonika, zbog čega su često nestehiometrijskog sastava [21]. Kao odgovor na nastalu nestehiometriju, u materijalu se formiraju mnogobrojni strukturni defekti, koji mogu biti tačkasti (katjonske i anjonske vakancije, intersticijski joni) i linijski defekti ili dislokacije (granice zrna) [7, 10–12, 21]. Njihovo prisustvo dovodi do promene u strukturi i mikrostrukturi materijala što se direktno odražava na njegova fizička svojstva [21, 22, 24, 26].

Prilikom sinteze materijala u uslovima niskog parcijalnog pritiska kiseonika [21], kada nema mogućnosti promene valence katjona A i B, kompenzacija naelektrisanja za postizanje elektroneutralnosti vrši se formiranjem kiseoničnih vakancija, V_O , uz oslobađanje dva elektrona:



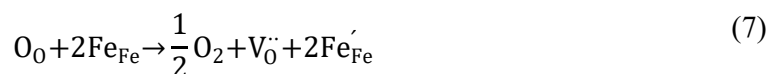
Ilustrativan primer je sinteza SrTiO_3 u vakuumu, kada uz zagrevanje nastaju V_O , a dobijeni kiseonik-deficitarni $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ispoljava n -tip provodljivosti [21].

Kod zemnoalkalnih titanata CaTiO_3 , SrTiO_3 i BaTiO_3 , koji su po svojim električnim svojstvima izolatori, takođe se vidi uticaj parcijalnog pritiska kiseonika tokom sinteze na njihova električna svojstva. Prilikom sinteze BaTiO_3 , u uslovima niskog parcijalnog pritiska kiseonika dolazi do nastanka $\text{BaTiO}_{2,75}$ faze koja ima deficit kiseonika i pokazuje metalni tip provodljivosti [21]. Budući da su formirane kiseonične vakancije V_{O} , kompenzacija naelektrisanja se vrši uz formiranje dva Ti^{3+} katjona, tj. Ti'_{Ti} :



Elektroni sa Ti^{3+} ($3d^1$) prelaze u provodnu traku, što dovodi do povećanja električne provodljivosti. Slično je primećeno i kod sinteze SrTiO_3 i BaTiO_3 dopiranih niobijumom u uslovima niskog parcijalnog pritiska kiseonika [21].

U slučajevima kada se pri sniženom parcijalnom pritisku kiseonika na niskim temperaturama vrši sinteza perovskitnih oksida, u kojima katjoni A i B mogu da menjaju valentna stanja, kao rezultat se dobija materijal koji ima elektronsku provodljivost. Primer ovakve sinteze je $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (RP slojeviti perovskit, $n = 3$) gde su elektroni oslobođeni prilikom stvaranja V_{O} lokalizovani na dva jona Fe^{4+} , uz nastanak dva Fe^{3+} jona:



Za ispoljavanje n -tipa provodljivosti ovog materijala odgovoran je prelazak elektrona sa Fe^{3+} na Fe^{4+} [21].

U uslovima sinteze pri visokom parcijalnom pritisku kiseonika kompenzacija naelektrisanja može se vršiti tako što dodatni joni kiseonika zauzimaju intersticijske položaje, O_i . Ipak, višak kiseonika u perovskitima se uglavnom kompenzuje nastajanjem katjonskih vakancija, najčešće na poziciji A u strukturi ABO_3 , pa se retko nailazi na perovskite sa viškom kiseonika $\text{ABO}_{3+\delta}$ [21].

Prisustvo svih tačkastih defekata (katjonske i anjonske vakancije, intersticijski joni) se direktno odražava na električna svojstva materijala, tj. na jonsku i elektronsku provodljivost. U slučajevima gde je došlo do formiranja kiseoničnih vakancija, na ukupnu provodljivost utiču i provodljivosti kiseoničnih jona, elektrona ali i šupljina [10, 11, 21]. Osim promenom parametara sinteze, svojstva perovskitnih materijala mogu lako da se modifikuju dopiranjem na mestu A i/ili B uz pažljiv odabir katjona [21, 29]. Prilikom dopiranja potrebno je voditi računa o jonskom radijusu katjona dopanta, jer njegova vrednost utiče na Goldšmitov faktor tolerancije, ali i o njegovom koordinacionom broju

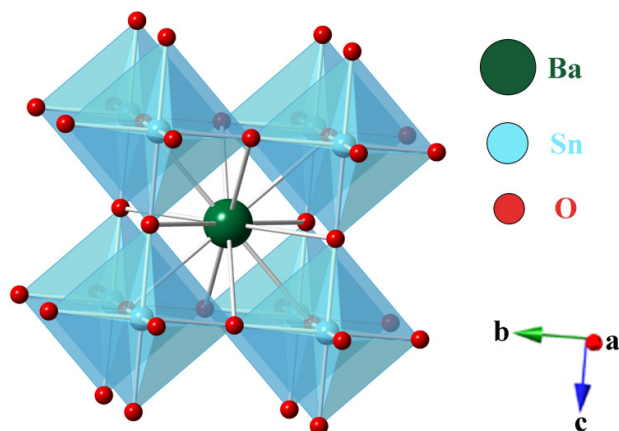
i geometrijskom okruženju, koji ukazuju na mogućnost njegove ugradnje u matičnu rešetku [11, 21].

Budući da se veliki broj katjona može naći na mestima A i B u strukturi perovskita, ovi materijali pokazuju raznovrsna električna svojstva [21, 22, 24, 26, 29, 30]. Perovskitni oksidi mogu biti izolatori (SrTiO_3) [21, 26], poluprovodnici (barijum-stanat, BaSnO_3) [14, 29, 30], elektronski (lantan-kobaltit, LaCoO_3) [21] i jonski provodnici (lantan-galat, LaGaO_3) [22, 25], ali i superprovodnici (itrijum barijum-kuprat, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) [21, 22, 25].

2.3 Struktura, svojstva i primena barijum-stanata, BaSnO_3

BSO se prvi put pominje u američkom patentu iz 1944. godine, kao sredstvo za povećanje otpornosti staklenih emajla prema alkalijama [31]. Prvo razmatranje njegovih poluprovodničkih svojstava zabeleženo je 1976. godine kada je Prokopalo (*Prokopalo*) u časopisu „*Ferroelectrics*“ objavio rezultate ispitivanja električnih svojstava različitih perovskita svrstavajući BSO u *n*-tip poluprovodnika [32, 33]. Od tada do danas BSO je predmet mnogobrojnih istraživanja zahvaljujući svojim hemijskim i fizičkim svojstvima koja mu omogućavaju široku primenu, ali i zbog netoksičnosti, ekonomičnosti i jednostavnog načina sinteze [29, 30, 34–38]. Bilo da se radi o prahovima, filmovima ili keramici, ovaj materijal nalazi široku primenu kao dielektrik [38–41], anodni materijal [42–45], fotokatalizator [41, 42, 44, 46, 47], senzor za mnoge toksične gasove [29, 35, 42–44, 46, 48–50], transparentni provodni oksid [29, 34, 42, 51, 52] i materijal za izradu toplotnih uređaja [53].

BSO pripada grupi zemnoalkalnih stanata perovskitne strukture [29, 30, 35, 38, 49, 54]. Katjoni većeg jonskog radijusa, Ba^{2+} , nalaze se na rogljevima kocke, dok su u njenom centru, smešteni katjoni manjeg jonskog radijusa, Sn^{4+} , koji su okruženi kiseonikovim jonima gradeći SnO_6 oktaedre (Slika 3). Vrednost Goldšmitovog faktora tolerancije za ovaj materijal je $t = 1,02$. Ovo ukazuje na to da BSO ima skoro idealnu kubnu kristalnu rešetku, čija je prostorna grupa $Pm\bar{3}m$ [14, 55, 56].



Slika 3. Jedinična ćelija kubnog BaSnO_3 sa označenim jonima Ba, Sn i O, i SnO_6 oktaedrima.

BSO je poluprovodnik širokog energetskeg procepa u opsegu 3,1–3,4 eV [14, 29, 45–48, 51, 54] i nelinearne strujno-naponske karakteristike tipične za materijale sa dvostrukom Šotkijevom barijerom na granici zrna [35, 46, 50]. U zavisnosti od uslova sinteze, u BSO može da dođe do narušavanja stehiometrijskog odnosa prisutnih elemenata pa može da ispoljava svojstva i *n*- i *p*-tipa poluprovodnika [29–31, 42, 50, 52, 57].

Kiseonične vakancije, kao najčešće prisutni defekti u oksidima perovskitne strukture, imaju presudnu ulogu na svojstva BSO [50, 52, 57–60]. Kada kiseonik napusti kristalnu rešetku BSO, nastaju kiseonična vakancija i dva elektrona, koji prelaskom u provodnu traku poboljšavaju električnu provodljivost materijala. Na ovaj način BSO postaje *n*-tip poluprovodnika [57–61]. Pored kiseoničnih vakancija, čist BSO sa *n*-tipom provodljivosti može u rešetki da ima i defekte kao što su joni Sn na mestu Ba jona (Sn_{Ba}), kao i jone Sn i Ba u intersticijskim položajima (Sn_i i Ba_i) [32, 52]. S druge strane, pojava *p*-tipa provodljivosti kod čistog BSO dovodi se u vezu sa sledećim defektima: vakancije Ba (V_{Ba}) i Sn (V_{Sn}), joni Ba na mestu Sn jona (Ba_{Sn}) i prisustvo intersticijskog kiseonika (O_i) [32, 52].

Defektna struktura BSO dobija se i dopiranjem pogodnim katjonima na mestima Ba i/ili Sn [51, 52, 54, 59, 62, 63]. U literaturi se nailazi na radove koji se odnose na dopiranje BaSnO_3 lantanom (La) [29, 32, 34, 36, 37, 63–67], gadolinijumom (Gd) i itrijumom (Y) na katjonskom mestu A [68, 69]. Dopiranje na mestu B je više ispitivano, a obuhvata veći broj dopanata kao što su antimon (Sb) [34, 36, 51, 53, 54, 59, 62, 70–73], niobijum (Nb) [74], gvožđe (Fe) [68], kobalt (Co) [29], nikal (Ni) [30, 75] i hrom (Cr) [30]. Koncentracija dopanta je veoma važan parametar kod čvrstih rastvora, budući da rastvorljivost njegovih katjona u matičnoj rešetki zavisi od jonskih radijusa prisutnih katjona, pa visoke koncentracije dopanta mogu da dovedu do formiranja sekundarnih faza

koje posleđično utiču na svojstva dobijenog materijala [73]. Najzanimljiviji rezultati koji se odnose na strukturna i električna svojstva BSO dobijeni su dopiranjem antimonom na mestu kalaja i lantanom na mestu barijuma u kristalnoj strukturi BaSnO₃. Herman (*Herrmann*) i saradnici [73] su 1982. godine prvi dopirali BSO antimonom i zaključili da se antimon na mestu kalaja ugrađuje u oksidacionom stanju Sb(V), tj. da se ponaša kao donor elektrona. U istoj studiji je ukazano na to da dopiranje antimonom do koncentracije od 0,17 mol dovodi do ugradnje Sb(V) na mesto Sn(IV) u rešetki BaSnO₃, a da se daljim povećanjem koncentracije antimona u sistemu formira sekundarna faza Ba₂Sb₂O₇. Do sličnog zaključka su došli Lu (*Lu*) i saradnici [53] koji su u BSO keramičkim uzorcima sa 0,16 mol antimona potvrdili prisustvo sekundarnih faza BaSb₂O₆ i β-SnO. Istraživanja Kave (*Cava*) i saradnika [71] su ukazala na to da je granica rastvorljivosti antimona na mestu Sn(IV) u kristalnoj rešetki BSO oko 0,20 mol, dok su Mizoguchi (*Mizoguchy*) i saradnici ukazali na to da se jednofazni sistem može dobiti sa maksimalnom koncentracijom od 0,15 mol antimona [51].

Jasukava (*Yasukawa*) i saradnici su ispitujući granicu rastvorljivosti La³⁺ na mestu Ba²⁺ u kristalnoj rešetki BSO, zaključili da se iznad koncentracije lantana od 0,03 mol formira sekundarna faza La₂Sn₂O₇ [37]. Ovi rezultati ukazuju da je granica rastvorljivosti lantana na mestu Ba(II) znatno niža u odnosu na rastvorljivost antimona na mestu Sn(IV), zbog čega se pretpostavlja da se dopiranjem antimonom mogu dobiti materijali na bazi BaSnO₃ sa raznovrsnijim strukturnim i električnim svojstvima. Pored pomenutih sekundarnih faza koje nastaju usled dodatka velike koncentracije dopanta (antimona ili lantana), sintezu jednofaznog proizvoda, tj. kubnog BaSnO₃, može da oteža i prisustvo RP slojevitog faze Ba₂SnO₄. Ovu slojevitu fazu karakterišu široka zabranjena zona i visoka električna otpornost koja je uzrokovana prisustvom slojeva BaO između slojeva BaSnO₃ [38, 44, 47, 49, 76, 77].

Na osnovu električnih merenja sprovedenih kako na čistom, tako i na dopiranom BSO, najbolji rezultati su dobijeni za ovaj materijal u formi monokristala. Najmanje vrednosti za električnu otpornost, pokretljivost i koncentraciju nosilaca naelektrisanja od 0,4 mΩ cm, $\mu = 320 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $n = 8,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, redom, zabeležene su kod BSO dopiranog lantanom [59]. Kod monokristala na bazi BSO dopiranog antimonom, najmanja postignuta vrednost za električnu otpornost je 0,66 mΩ cm, dok su pokretljivost i koncentracija nosilaca naelektrisanja bile 79,4 cm² V⁻¹ s⁻¹ i 1,02 x 10²⁰ cm⁻³, redom [59].

2.3.1 Metode sinteze barijum-stanata, BaSnO₃

U literaturi postoji veliki broj radova koji se odnose na metode sinteze čistog i dopiranog BSO. Među najzastupljenijim su metode reakcije u čvrstom stanju [29, 30, 38, 44, 50, 51, 53, 59, 62, 72, 73] i hemijske metode sinteze [35, 37, 39, 41–43, 54, 76, 78–80]. Izborom sinteze i njenim modifikacijama mogu da se modeluju svojstva keramičkog materijala poput mikrostrukture, gustine, prisustva različitih defekata, itd [48, 50].

Pre odabira najpogodnije metode sinteze prahova u cilju dobijanja keramičkih materijala visokog kvaliteta i zadatih svojstava, posebnu pažnju treba obratiti i na karakteristike polaznih komponenti koje treba da odlikuje visok stepen čistoće, homogena raspodela veličine čestica, kao i mali stepen njihove aglomeracije [81].

- **Sinteza reakcijom u čvrstom stanju**

Sinteza reakcijom u čvrstom stanju (engl. *Solid state reaction*) je najjednostavnija i najčešće korišćena metoda za dobijanje keramičkih materijala. Prednosti ove metode u odnosu na druge su jednostavni uslovi rada i mogućnost dobijanja veće količine proizvoda. Ipak, metoda reakcije u čvrstom stanju pokazuje i određene nedostatke kao što su dugotrajno procesiranje materijala na visokim temperaturama, dobijanje višefaznih proizvoda usled zaostatka male količine polaznih komponenti u konačnom proizvodu ili izdvajanja sekundarne faze tokom sinteze. Najčešće korišćeni polazni prahovi u ovim reakcijama su oksidi ili karbonati [30, 44, 50, 51, 53, 59, 71–73, 82, 83].

Veliki broj radova posvećen je dobijanju BSO, čistog ili dopiranog, reakcijom sinteze u čvrstom stanju [29, 30, 36, 38, 44, 50, 51, 53, 59, 62, 71–73, 82, 83]. Prekursorski prahovi se najpre homogenizuju, sa ili bez prisustva medijuma. Homogenizacija se najčešće vrši u etanolu [51], acetonu [29, 50, 60, 61, 75] ili izopropanolu [38]. Nakon homogenizacije, prahovi se suše i termički tretiraju – kalcinišu kako bi se dobili keramički prahovi za sinterovanje. Slaba reaktivnost homogenizovanih prahova prilikom sinteze materijala na bazi BSO zahteva korišćenje visokih temperatura kalcinacije, a dalje tokom procesa sinteze i visoke temperature sinterovanja keramičkog materijala [38, 51, 61]. Ipak, jedan od osnovnih nedostataka sinteze BSO leži u činjenici da su kalcinacija i sinterovanje najčešće podeljeni u nekoliko međufaza pa celokupan proces sinteze traje po nekoliko dana, a nakon završetka u većini slučajeva se ne dobija gusta keramika [38, 51]. Azad (*Azad*) i saradnici su u sintezi BSO kao polazne komponente koristili SnO₂ i barijum-nitrat (Ba(NO₃)₂) [38]. Smeša je kalcinisana dvostepeno, prvo na 800 °C, a zatim na 1000 °C, tokom 8 h i 24 h, redom. Sinterovanje ovih prahova je vršeno na temperaturama do 1600 °C u trajanju od 12 h,

uz dodatak 10 % (mas.) polivinil-alkohola (PVA), ali dobijeni keramički uzorci su imali malu gustinu, svega 70–80 % teorijske vrednosti (ρ_t) [38].

Polifunkcionalna organska jedinjenja, kao što su PVA i polietilen-glikol (PEG), često se dodaju prahovima radi postizanja bolje disperzije i povezanosti čestica prilikom pripreme za sinterovanje. Ova jedinjenja imaju ulogu vezivnih agenasa i lubrikanata držeći čestice bliže jedne drugoj tokom presovanja i kasnije sinterovanja. Zahvaljujući njima, mogu se dobiti keramički materijali viših vrednosti gustina i unapređenih mikrostrukturnih svojstava, ali treba voditi računa o odnosu masa praha i aditiva, budući da aditivi dodati u većoj količini mogu ostaviti poroznu mikrostrukturu nakon sagorevanja prilikom termičkog tretmana. U literaturi je opisano da su prahovi, nakon višesatne homogenizacije u acetonu, kalcinirani na temperaturama od 1000 do 1300 °C u trajanju od 4 do 12 h, a potom višestepeno sinterovani na različitim temperaturama od 1000 do 1350 °C [29, 50, 60, 61, 75]. Pod pojmom višestepeno sinterovanje u ovim slučajevima se podrazumeva lomljenje keramičkih uzoraka nakon sinterovanja na nižoj temperaturi, njihovo sprášivanje, homogenizovanje i ponovno presovanje, pre sinterovanja na višoj temperaturi. Mizoguchi (*Mizoguchy*) i saradnici [51] su u sintezi antimonom dopirane keramike na bazi BaSnO₃ kao polazne prahove koristili SnO₂, barijum-karbonat (BaCO₃) i antimon(III)-oksid (Sb₂O₃), koje su homogenizovali u etanolu, a zatim sušili i kalcinirali na 1200 °C tokom 10 h. Nakon ponovne homogenizacije, kalcinirani prahovi su sinterovani na temperaturama od 1450 do 1550 °C u trajanju od 15 h u atmosferi vazduha, a gustine ovako dobijenih keramičkih materijala su bile male i dostizale su svega 49–83 % ρ_t (kod veoma dopiranog sistema – 0,15 mol antimona). Treba istaći da primena visokih temperatura tokom sinterovanja može da izazove narušavanje stehiometrijskog odnosa elemenata u uzorku usled otparavanja oksida nekog od konstitutivnih katjona, ali i nekontrolisan rast zrna tokom sinterovanja, čime se sprečava dobijanje materijala željenih svojstava [38].

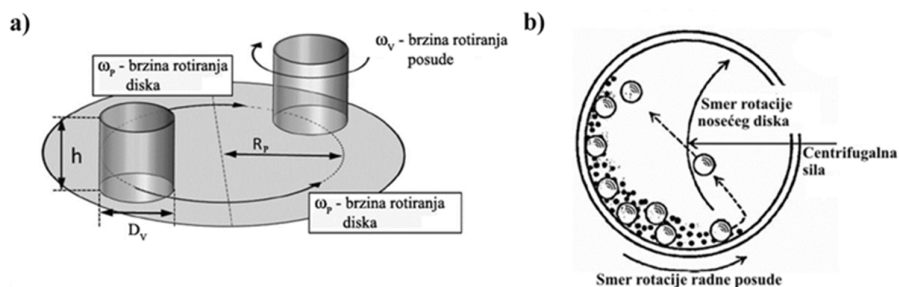
- **Mehanička aktivacija prahova u planetarnom kugličnom mlinu**

Mehanohemija je grana hemije koja se bavi fizičko-hemijskim promenama u supstancama svih agregatnih stanja nastalih usled unošenja mehaničke energije u sistem [84]. Mehanohemijskim postupkom nastaju proizvodi koji se mogu u velikoj meri razlikovati od proizvoda nastalih reakcijama u čvrstom stanju na visokim temperaturama [85]. Usled toga, ove reakcije našle su veliku primenu u nauci o materijalima, sintezi naprednih funkcionalnih materijala, katalizatora, u metalurgiji u procesima legiranja, organskim sintezama, u medicini i kozmetici [86–88].

Procesi sinteze materijala koji ne mogu da se odigraju reakcijom u čvrstom stanju ili je za njih neophodna izuzetno visoka temperatura, mogu da otpočnu unošenjem mehaničke energije u sistem

procesom koji se zove *mehanička aktivacija* [86]. Prilikom mehaničke aktivacije dolazi do homogenog raspoređivanja polaznih komponenata u sistemu, redukovanja veličine čestica i povećanja specifične površine prekursorskog praha [84]. Na ovaj način se povećava reakciona sposobnost prahova, što dovodi do snižavanja temperature i skraćivanja termičkog tretmana mehanički aktiviranog praha. Jedna od glavnih karakteristika mehaničke aktivacije se ogleda u uvođenju mnogobrojnih defekata u sistem, jer se procesom mlevenja formiraju vakancije i intersticije, uz istovremeno povećavanje broja dislokacija i granica zrna [84, 89, 90]. Nastale dislokacije su osnovni izvor lokalnih naprezanja u strukturi, zbog čega može doći do promene u dužinama veza, kao i u uglovima između njih, deformacije rešetke i narušavanja strukture. Takođe, tokom mehaničke aktivacije dolazi do strukturnih transformacija kao što su polimorfni prelazi, amorfizacija i rekristalizacija, što može dovesti i do promene faznog sastava [84].

Mehanička aktivacija se najčešće vrši u visokoenergetskim mlinovima, koji mogu biti atricioni, vibracioni i planetarni. Budući da je u ovoj disertaciji korišćen planetarni mlin, biće objašnjen princip njegovog rada (Slika 4).



Slika 4. a) Princip rada planetarnog kugličnog mlina u prostoru. Preuzeto iz [91]. b) Poprečni presek posude sa kuglicama i prahom. Preuzeto iz [90, 92].

U ovakvim mlinovima radne posude sa kuglicama i prahom se nalaze na nosećem disku i tokom mlevenja rotiraju istovremeno i oko svoje ose i oko ose nosećeg diska (Slika 4a). Tokom mlevenja, efekat trenja se javlja kada kuglice, usled dejstva centrifugalne sile koja nastaje rotiranjem posude i nosećeg diska u suprotnim smerovima, padaju na unutrašnji zid posude i kreću se po njemu (Slika 4b). Efekat udara na materijal se javlja kada se kuglice i prah odvajaju od zida posude, prelaze u unutrašnjost posude i padaju na suprotnu stranu zida (Slika 4b). Tokom mlevenja, prilikom svakog sudara kuglice predaju deo energije okolini što dovodi do povećanja temperature u sistemu. Zahvaljujući ovoj pojavi, tokom mehaničke aktivacije se dešavaju svi prethodno pomenuti procesi, a ukoliko je količina energije dovoljna odvijaju se i mehanohemijske reakcije. Pored svojstava materijala koji se melje, kao i svojstava materijala od kojeg su napravljene kuglice i posuda,

parametri koji tokom mlevenja utiču na reakcioni proizvod su brzina i vreme mlevenja, odnos masa praha i kuglica, popunjenost posude, vrsta i zapremine medijuma u kome se vrši mlevenje, kao i atmosfera u kojoj se radi [90–92]. Prednosti mehaničke aktivacije su jednostavnost, mogućnost dobijanja materijala sa nanometarskim veličinama čestica, ali i ekonomičnost s obzirom na to da se dobijaju veće količine praha za relativno kratko vreme. Posebno treba istaći da ova metoda pruža mogućnost nastanka reaktivnijeg materijala koji može da se sinteruje na nižim temperaturama, čime se snižava ukupan utrošak energije [90–92].

Na osnovu pregleda dostupne literature, zaključuje se da proces mehaničke aktivacije polaznih komponenti nije u velikoj meri zastupljen u procesima sinteze BSO, osim u nekolicini radova gde su polazni prahovi aktivirani u različitim vrstama mlinova [38, 53, 61, 71]. U ovoj disertaciji, u pokušaju da se snizi temperatura i smanji vreme sinterovanja $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$), kao i da se poveća reakciona sposobnost prahova, kao prekursorska tehnika za sintezu praha je korišćena mehanička aktivacija.

- **Hemijske metode sinteze**

Hemijske metode sinteze obuhvataju niz hemijskih reakcija koje se dešavaju najčešće u tečnoj fazi, pri čemu se nakon termičkog tretmana dobijaju homogeni prahovi velike čistoće [93]. Prednost ovih metoda, u odnosu na sintezu reakcijom u čvrstom stanju, se ogleda u raznovrsnom izboru polaznih komponenti, jednostavnim i ekonomičnim uslovima sinteze, ali prvenstveno u mogućnosti stroge kontrole stehiometrijskog sastava proizvoda, što je veoma važno u sintezi dopiranih sistema. Najveći nedostatak hemijskih metoda sinteze leži u tome što je sintetisane prahove neophodno naknadno termički tretirati, iako se upotrebom hemijskih metoda temperatura sinterovanja može sniziti.

Kada su u pitanju hemijske metode primenjivane za dobijanje keramičkih prahova na bazi BSO, u istraživanjima opisanim u literaturi korišćena je solvotermalna sinteza, metoda koprecipitacije, kao i mnoge modifikacije sol-gel sinteze [35, 41–43, 48, 66, 76, 79, 80]. Ipak, najčešće je korišćena metoda sinteze iz polimernih prekursora (engl. *Polymeric Precursor Method*) [37, 39, 66, 78–80]. Ova metoda je zasnovana na reakciji građenja kompleksnih jedinjenja limunske kiseline i jona metala, ali i na reakciji poliestifikacije limunske kiseline i etilen-glikola. Limunska kiselina se koristi zbog mogućnosti građenja stabilnih helatnih kompleksa sa mnogim katjonima, dobre rastvorljivosti u vodi, dobre reaktivnosti sa etilen-glikolom, ali i zbog njene netoksičnosti i relativno niske cene. U prvoj fazi ovog procesa vrši se sinteza kompleksnih jedinjenja limunske kiseline i jona metala. U drugoj fazi, slobodne karboksilne grupe limunske kiseline iz koordinacione sfere kompleksa učestvuju u reakciji poliestifikacije sa hidroksilnim grupama etilen-glikola, gradeći

poliestarsku mrežu unutar koje su joni metala raspoređeni na atomskom nivou. Tokom termičkog tretmana, iz rastvora najpre isparavaju voda i etilen-glikol, a na višim temperaturama dolazi do sagorevanja organskog materijala iz poliestarske mreže. U završnoj fazi, prah dobijen nakon procesa pirolize organskog materijala, dalje se termički tretira (kalciniše i sinteruje) kako bi se dobio oksid unapred definisanog hemijskog sastava.

Jasukava (*Yasukava*) i saradnici [37] su sintetisali čist i lantanom dopiran BSO ovom metodom koristeći kao polazne reagense hloride i nitrate metala, etilen-glikol i alkoholni rastvor limunske kiseline. Nakon termičkog tretmana na nižim temperaturama, kalcinacija je vršena najpre na temperaturi od 900 °C tokom 3 h, a onda i na 1200 °C tokom 10 h. Spark plazma sinterovanjem uzoraka na temperaturi od 1000 °C tokom 5 min dobijen je keramički materijal gustine do 97 % ρ_t . Pored limunske kiseline i etilen-glikola, hemijske metode sinteze BSO obuhvataju korišćenje različitih polaznih regenasa uključujući karbonate [39], acetate i hloride [41, 48], dok su prekursorski prahovi kalcinirani na temperaturama od 400 do 900 °C u trajanju od 2 h [39, 41, 48]. U toku hemijske sinteze BSO vlažnim hemijskim postupkom, Kumar (*Kumar*) [42] i saradnici su kao polazne reagense koristili natrijum-stanat trihidrat ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i barijum-hidroksid oktahidrat ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ali je kalcinacija prekursorskih prahova vršena na temperaturama do 1400 °C u trajanju od 4 h. Na osnovu pregleda literature, može se zaključiti da, nezavisno od svih prednosti koje hemijske metode imaju, prilikom sinteze keramičkih materijala na bazi BSO prednosti ne dolaze do izražaja, jer sinterovanje hemijski sintetisanih prahova zahteva visoke temperature [42, 76].

2.4 Sinterovanje keramičkih prahova

Sinterovanje predstavlja ireverzibilan proces tokom koga se „čestični kompakt” pri zagrevanju transformiše u gust keramički uzorak [7, 12, 81]. Čestični kompakt ili zeleni ispresak (engl. *green body*) dobija se presovanjem, odnosno sabijanjem praha u kalupu odgovarajućeg oblika i dimenzija pod dejstvom pritiska. Tokom sinterovanja dolazi do povezivanja i rasta zrna, smanjenja površine otvorenih i zatvorenih pora i do povećanja gustine materijala, a kao rezultat procesa nastaje keramički materijal konačnih dimenzija.

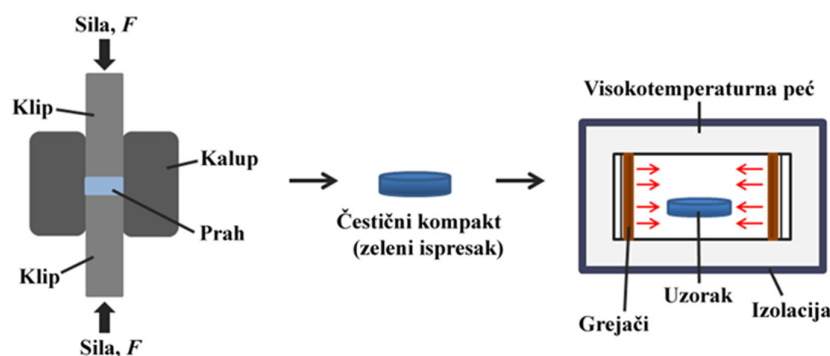
Nezavisno od metode koja se koristi, na proces sinterovanja utiču dve grupe faktora – morfološka svojstva sinterovanog praha i uslovi sinterovanja. U prvu grupu spadaju hemijski sastav zelenog ispreska, oblik, veličina i raspodela veličina čestica u njemu, kao i stepen aglomerisanosti praha. Od ovih veličina zavisi sinterabilnost praha, tj. proces zgušnjavanja

materijala i rasta zrna u njemu. Druga grupa faktora se odnosi na uslove sinterovanja poput temperature i vremena sinterovanja, brzine zagrevanja, pritiska i atmosfere u kojoj se sinterovanje vrši [7, 12, 81].

Na izbor metode sinterovanja utiču svojstva prekursorskih prahova i očekivana svojstva konačnog keramičkog materijala. Među najzastupljenijim metodama je svakako konvencionalna metoda sinterovanja, ali se sve više pažnje posvećuje energetski povoljnijim metodama koje značajno snižavaju temperaturu i vreme sinterovanja keramičkih materijala [94]. U ovoj doktorskoj disertaciji, u cilju dobijanja gustog keramičkog materijala na bazi BSO dopiranog antimonom ispitivana je konvencionalna metoda sinterovanja, kao i dve strujom i pritiskom potpomognute metode: spark plazma sinterovanje i hladno sinterovanje.

2.4.1 Konvencionalna metoda sinterovanja keramike – KS

Kod konvencionalne metode sinterovanja, čiji je proces prikazan na Slici 5, faza presovanja je odvojena od samog termičkog tretmana i smatra se početnom fazom sinterovanja. Priprema uzorka za presovanje obuhvata odmeravanje odgovarajuće mase kalcinisanog praha i njegovo ubacivanje u kalup, nakon čega se na kalup primenjuje sila koja stvara pritisak (jednoosni ili izostatiki) i dovodi do sabijanja praha. U ovoj fazi sinterovanja dolazi do preraspodele i preuređenja čestica i formiranja međučestičnih kontakata u ispresku, čija gustina obično raste sa povećanjem pritiska [81, 95]. Primenjeni pritisak je usko povezan sa veličinom čestica praha, što je najočiglednije kod presovanja nanoprahova gde je znatno veća površina kontakta po jedinici zapremine, u odnosu na prahove sa krupnijim česticama. Veća kontaktna površina smanjuje pogonsku silu za preuređenje čestica, pa je nanoprahove često potrebno presovati na znatno višim pritiscima. S duge strane, sklonost nanoprahova ka aglomeraciji može da oteža njihovo oblikovanje u čestični kompakt [94, 96]. U poglavlju 2.3.1 je navedeno da se često pre presovanja prahovima dodaje mala količina polifunkcionalnih organskih jedinjenja (PVA, PEG) koja bi obložila čestice praha, omogućila podmazivanje i stvaranje privremenih međučestičnih veza tokom procesa presovanja, čineći ispresak kompaktnijim. Presovanje praha primenom jednoosnog pritiska može da dovede do pojave pukotina izazvanih trenjem čestica sa zidom kalupa, kao i neravnomernog skupljanja ispreska, što za posledicu ima neravnomerno zgušnjavanje keramičkog materijala.



Slika 5: Mehanički sistem za presovanje prahova, zeleni ispresak i prikaz visokotemperaturne peći u kojoj se vrši sinterovanje.

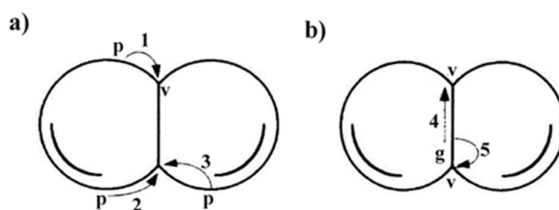
Proces sinterovanja se najčešće prikazuje preko modela dve kugle, tj. praćenjem smanjenja linearnih dimenzija modela i povećanjem dodirne površine između njih, tj. kontaktnog vrata (Slika 6) [12]. Kod konvencionalne metode proces sinterovanja se odvija u tri stadijuma:

1. U početnom se uspostavljaju kontakti između čestica praha kada započinje formiranje kontaktnih vratova i jačanje veza između njih. Ovaj stadijum karakteriše povećanje relativne gustine uzorka do 60 do 65 % teorijske vrednosti.
2. U srednjem stadijumu dolazi do rasta vratova i promene prvobitnih oblika čestica. Ovaj stadijum karakteriše prisutvo otvorene poroznosti i pomeranje granica zrna usled čega zrna počinju da rastu. U ovoj fazi započinje stvaranje zatvorenih pora u materijalu i dolazi do značajnog porasta relativne gustine uzorka sa 65 % na oko 90 % teorijske vrednosti.
3. Poslednji stadijum sinterovanja karakteriše intenzivan rast zrna, kao i prelazak otvorene poroznosti u zatvorenu. Završno uklanjanje pora, koje se vrši difuzijom vakancija duž granice zrna, efikasnije je ukoliko su pore bliže granici zrna. U ovom stadijumu, usled intenzivnog rasta zrna, pokretljivost granice zrna postaje veća u odnosu na pokretljivost pora, zbog čega se može desiti da pore ostanu zarobljene unutar zrna.

Posmatrano sa makroskopskog nivoa, pokretačka snaga sinterovanja je snižavanje slobodne površinske energije praškastog materijala, što se postiže povećanjem srednje veličine čestica i/ili uklanjanjem međupovršina i formiranjem granica zrna, što posledično dovodi do rasta zrna i zgušnjavanja materijala.

Ukoliko su temperature sinterovanja dovoljno velike, transport mase, koji se ogleda kroz formiranje, odnosno porast vratova, može se dešavati kroz pet mehanizama: (1) *isparavanje-kondenzacija* – transport mase se dešava kroz gasnu fazu sa površine čestica u kontaktni vrat; (2) *površinska difuzija* – difuzija sa površine kugle u kontaktni vrat; (3) *zapreminska*

difuzija – transport mase se vrši sa površine kugli ili iz granice zrna ka kontaktnom vratu (mehanizmi 1–3, Slika 6a); (4) *difuzija po granici zrna* – transport mase se dešava iz oblasti granice zrna ka površini; (5) *viskozni tok* – tokom koga se dešava transport atoma iz zapremine kugli u kontaktni vrat (mehanizmi 4 i 5, Slika 6b) [12]. Treba istaći da povećanju gustine materijala ne doprinose procesi kod kojih se transport mase vrši sa površine čestica u kontaktne vratove, jer oni ne dovode do smanjenja rastojanja između centara čestica. Tokom ovih procesa stvaraju se vratovi i jačaju veze između susednih čestica, što može da utiče na promenu morfologije pora, ali ne i na smanjenje njihove zapremine [12, 81]. Pokretačka snaga sinterovanja kod procesa 1, 2 i 3 (Slika 6a) je razlika u parcijalnom pritisku u tačkama prenosa materije čvrste faze u različito zakrivljenim delovima sistema (konkavna ili konveksna površina). Čestice koje se sinteruju imaju konveksnu površinu, dok se između njih obrazuje vrat konkavne površine. U slučaju mehanizma isparavanje-kondenzacija, napon pare na konveksnoj površini u tački p je veći nego na konkavnoj površini u tački v (Slika 6a), zbog čega dolazi do prenosa mase sa konveksne na konkavnu površinu, pri čemu se povećava kontakt između čestica. Od ponuđenih mehanizama transporta mase, povećanju gustine doprinose difuzija po granici zrna (4) i difuzija iz granice zrna ka kontaktnom vratu, tj. viskozni tok (5). Ovi procesi dovode do smanjenja veličine pora i njihovog potpunog nestanka, što se manifestuje kroz skupljanje uzorka. Pokretačka snaga sinterovanja kod oba procesa se dovodi u vezu sa koncentracijom vakancija u različito zakrivljenim delovima sistema, pri čemu se veća koncentracija vakancija nalazi u čestičnom vratu nego u predelu između zrna. Do eliminacije pora dolazi usled istovremenog odvijanja dva procesa: difuzije atoma prema porama i difuzije vakancija od pora do mesta njihovog ponora, što mogu biti granice zrna, dislokacije ili spoljašnja površina kristala [12].



Slika 6. Osnovni mehanizmi transporta mase koji dovode do: a) formiranja vratova između čestica i promene u obliku i zapremini pora (p – površina čestice, v – kontaktni vrat); i b) zgušnjavanja uzorka (g – oblast granice zrna). Preuzeto iz [12].

Na kinetiku sinterovanja utiču karakteristike prahova koji se sinteruju, kao što su veličina i stepen aglomeracije čestica, mogućnost njihovog kompaktiranja, prisustvo nečistoća, ali i temperatura i atmosfera u kojoj se sinterovanje vrši [12]. Pošto se pokretačka snaga sinterovanja ogleda kroz smanjenje površinske energije, najveća pokretačka snaga se očekuje kod prahova sa

velikom površinskom energijom, odnosno sa sitnim česticama. Međutim, u ovim prahovima je izražena pojava aglomerata koji tokom zagrevanja pokazuju dodatnu težnju za grupisanjem u veće čestice. Posledice ovog procesa su smanjenje pokretačke snage sinterovanja, kao i zaostajanje velikih pora između delimično sinterovanih aglomerata. Distribucija veličine čestica u prahovima je od posebne važnosti za poslednju fazu sinterovanja, pa je kod prahova koje odlikuje uska distribucija veličine zrna suzbijen abnormalni rast zrna. Pakovanje čestica prahova utiče na zelenu gustinu kompakta, pa je kod ispresaka veće zelene gustine omogućeno lakše eliminisanje pora. Nečistoće mogu biti sredstva koja se dodaju prahovima kako bi potpomogli sinterovanje. Ove primese omogućavaju formiranje tečne faze tokom procesa sinterovanja na nižim temperaturama, kao i smanjenje stope isparavanja, površinske difuzije i pokretljivosti granice zrna, što suzbija rast zrna i povećava brzinu zgušnjavanja materijala (dodatak dopanta). Povećanje temperature aktivira difuziju koja pokreće proces sinterovanja, uz dominaciju mehanizma zapreminske difuzije. Atmosfera u kojoj se sinterovanje vrši može da bude od presudne važnosti za zgušnjavanje materijala. Povoljan uticaji atmosfere se ogleda kroz poboljšavanje stope difuzije i efikasnije zgušnjavanje, kao i stvaranje defektne strukture u materijalu. S druge strane, neki gasovi mogu da pospešuju ukupnjavanje čestica i suzbiju zgušnjavanje materijala. Rastvorljivost gasa u čvrstoj fazi je posebno važna, pošto pritisak gasa u porama raste tokom skupljanja uzorka, zbog čega je potrebno sinterovanje vršiti u atmosferi gde bi se gas brzo rastvorio u čvrstoj fazi [12].

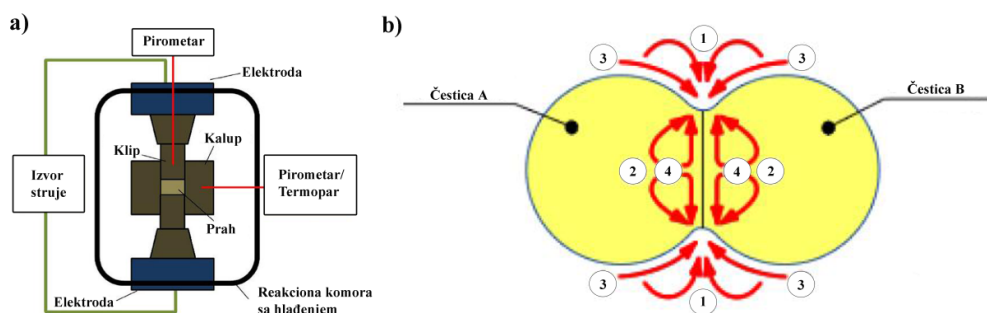
Najveći broj radova u dostupnoj literaturi u kojoj se razmatra dobijanje keramičkog materijala na bazi BSO odnosi se na metodu konvencionalnog sinterovanja. Primenom ove metode čist ili dopiran BSO je sinterovan na izuzetno visokim temperaturama, od 1350 do 1600 °C, u trajanju od 12 do 15 h, pri čemu gustina sinterovanih uzoraka nije prelazila 83 % ρ_t , čak i uz dodatak vezivnog agensa PVA [38, 49].

Nedostaci konvencionalne metode sinterovanja se ogledaju u visokim temperaturama sinterovanja koje se kreću do 1600 °C za BSO, ali i do 1800 °C za barijum-titanat (BTO), barijum cirkonijum-titanat (BZT) i olovo cirkonijum-titanat (PZT), [38, 94, 97, 98, 99]. Pored toga, procesi su dugotrajni što može dovesti do abnormalnog rasta zrna i otežane mogućnosti održavanja stehiometrijskog odnosa elemenata u uzorku, što je zapaženo u slučajevima keramike koja sadrži neke isparljive faze (alkalni metali, kao i isparljive okside Bi_2O_3 , Sb_2O_3) [38]. Zbog pomenutih nedostataka, ali i zbog smanjenja potrošnje energije, u cilju dobijanja gustih keramičkih materijala zadovoljavajućih svojstava koriste se metode sinterovanja potpomognute pritiskom i/ili strujom, koje značajno snižavaju temperature i vreme sinterovanja.

2.4.2 Metoda spark plazma sinterovanja – SPS

Ideju o spark plazma sinterovanju predložili su Inoue (*Inoue*) i saradnici početkom 60-ih godina XX veka. Pretpostavili su da bi kombinacija plazme i uređaja za sinterovanje električnim pražnjenjem (tada korišćenim za dobijanje metala i keramičkih uzoraka) bila od velike pomoći za sintezu materijala sa unapređenim svojstvima [100, 101]. Iako je uređaj za SPS patentiran u Americi 1966., tek kasnih 80-ih godina prošlog veka kompanije su počele da proizvode opremu za ovu vrstu sinterovanja baziranu na originalnim tehnikama [101].

Metoda spark plazma sinterovanja se zasniva na formiranju plazme tokom propuštanja pulsne električne struje velike gustine kroz uzorak koji je konstantno izložen dejstvu visokog pritiska. Zahvaljujući ovakvom principu i velikim brzinama zagrevanja, za veoma kratko vreme dolazi do brzog zgušnjavanja materijala uz ograničen rast zrna [94, 97–111], što je i najveća prednost ove metode. Celokupni sistem za SPS čine set za kompaktiranje prahova (kalup i klipovi), izvor struje i elektrode, kao i sistem za regulaciju temperature (Slika 7a). Klipovi i kalup su najčešće napravljeni od elektroprovodnih materijala poput grafita [100, 102–106, 108–111] ili volfram(IV)-karbida (WC) [94, 100, 105], čija fizička svojstva određuju maksimalnu vrednost pritiska i temperature koji se mogu primeniti tokom procesa sinterovanja. U slučaju grafitnog seta, maksimalne vrednosti pritiska i temperature su od 100 do 150 MPa [104, 105] i 2400 °C [103–105, 110], redom. Čitav sistem je postavljen u strogo kontrolisanu atmosferu, najčešće vakuum, argon, vodonik ili vazduh, a svi delovi koji se greju su osigurani i nalaze se u komori koja se hladi vodom (Slika 7a) [105].



Slika 7. a) Izgled mehaničkog sistema za spark plazma sinterovanje uzoraka. Preuzeto iz [105].

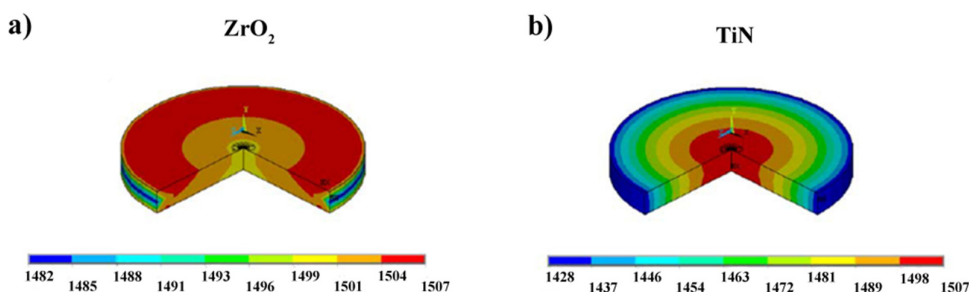
b) Mehanizmi transporta mase koji se dešavaju tokom spark plazma sinterovanja.

Preuzeto iz [98].

Mehanizmi kojima se odigrava transport mase u materijalu tokom spark plazma sinterovanja prikazani su na Slici 7b. Velika brzina zagrevanja omogućava „preskakanje” faze u kojoj su dominantni mehanizmi transporta mase kod kojih ne dolazi do zgušnjavanja materijala (faza koja

se u konvencionalnom sinterovanju odigrava na niskim temperaturama), već se direktno prelazi na režim u kome su svi mehanizmi prisutni, ali dominiraju zapreminska difuzija (difuzija atoma unutar kristalne rešetke) (Proces 2, Slika 7b) i difuzija granice zrna (Proces 4, Slika 7b) [98, 104, 105]. Zahvaljujući ovome, zgušnjavanje materijala se dešava u kratkom vremenskom periodu uz ograničavanje rasta zrna u poslednjoj fazi sinterovanja [98, 101, 102, 104–106]. Konstantno dejstvo visokog pritiska ima višestruku ulogu: povećavaju se gustina zelenog ispreska i stepen uređenosti čestica u materijalu, a smanjuju se rastojanja između čestica i samim tim skraćuje put prenosa mase kroz uzorak. Primenom visokog pritiska uz suzbijanje rasta zrna, utiče se na zatvaranje pora, uklanjanje aglomerata i potpomaže se plastična deformacija u toku procesa zgušnjavanja [94, 104, 105]. Kod čvrstih keramičkih uzoraka kod kojih nema plastične deformacije, preuređivanje čestica i njihovo klizanje je potpomognuto omekšavanjem površine, plazmom ili topljenjem koje se javlja na pojedinim mestima na površini čestica [98, 104].

Kod SPS-a, od posebne važnosti su raspodela struje, njen uticaj na distribuciju stvorene toplote u sistemu, kao i efekti struje na transport mase i ostale procese koji se tokom sinterovanja odvijaju u materijalu [98, 103–105, 107, 112]. Na raspodelu struje i toplote kroz uzorak utiču prvenstveno električna svojstva seta za kompaktiranje, budući da se zagrevanje sistema vrši preko Džulovog efekta prolaska struje kroz kalup i klipove. Ipak i termička i električna provodljivost uzorka doprinose raspodeli struje kroz sistem. Kod sinterovanja izolatorskih materijala, najveća gustina struje je skoncentrisana sa unutrašnje površine kalupa, preko koje se uzorak zagreva na nižim temperaturama. Sa porastom temperature i povećanjem električne provodljivosti uzorka sistem se dodatno greje Džulovim efektom električne struje koja prolazi i kroz uzorak (Slika 8a) [104, 105, 112]. S druge strane, kod sinterovanja provodnih materijala, nezavisno od temperature, zagrevanje se vrši dvostrukim Džulovim efektom – prolaskom električne struje kroz set za kompaktiranje i kroz sam uzorak (Slika 8b) [104, 105, 107, 112].



Slika 8. Prolazak struje tokom spark plazma sinterovanja kroz: a) izolator; i b) provodnik. Preuzeto iz [112].

Na raspodelu struje kroz sistem utiče i mikrostruktura uzorka. Kroz uzorak sa nehomogenom mikrostrukturuom struja ne prolazi ravnomerno, već se formiraju mreže koje predstavljaju putanju struje duž koje se dešava zagrevanje uzorka. U tačkama sa velikom gustinom struje temperatura može da prelazi zadatu vrednost, što dovodi do lokalnog pregrevanja u uzorku i nehomogene raspodele energije. Na tim mestima u uzorku može doći do delimičnog topljenja, rekristalizacije i bržeg zgušnjavanja [104, 105, 109].

Atmosfera u kojoj se vrši spark plazma sinterovanje ima veliki uticaj na proces difuzije materijala, rast zrna, brzinu zgušnjavanja uzorka, prisustvo defekata u materijalu, valentno stanje prisutnih jona, faznu stabilnost i stehiometrijski odnos elamenata [99, 104, 105, 109, 113]. Uloga atmosfere u procesima difuzije se ogleda kroz smanjenje površinske energije čestica usled adsorbovanja eventualno prisutnih gasova, vodene pare ili gasovite organske faze. Adsorbovani gasovi mogu biti zarobljeni unutar zatvorenih pora, što dodatno može da oteža zgušnjavanje materijala. Budući da se SPS najčešće izvodi u uslovima niskog vakuuma (od 10^{-4} do 10^{-5} bara), inertnom gasu (argon ili azot) ili u redukcionoj atmosferi koju čini smeša vodonika i azota, prilikom sinterovanja oksidnih materijala grafit iz alata može da reaguje sa kiseonikom iz uzorka uz oslobađanje ugljenik(II)-oksida (CO) stvarajući pritom atmosferu koja može da dovede do redukcije prisutnih elemenata i promene faznog sastava materijala [99, 100, 105, 109, 113]. Prilikom ovih procesa, u keramičkim materijalima se javlja nestehiometrija kiseonika kao posledica formiranja kiseoničnih vakancija [97, 99, 104–106, 109, 110, 113–116].

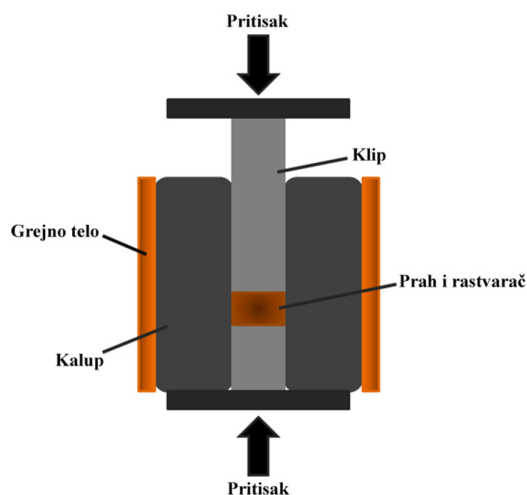
I pored nedostataka koje pokazuje, spark plazma sinterovanje se pokazalo kao efikasna metoda za postizanje visokih vrednosti gustina u materijalima kao što su metali (Cu, Al), karbidi (SiC, Ti_3SiC_2 , WC i ZrC), nitridi (Si_3N_4 , AlN), boridi (ZrB_2 , HfB_2), binarni oksidi (ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2), ali i perovskiti ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$), [94, 100, 102, 105, 106, 109, 112–114]. Kod SPS metode nije potrebno dodavati vezivne agense radi boljeg kompaktiranja uzorka [110], jer istovremeno dejstvo struje, pritiska i temperature povećava sinterabilnost prahova i stopu difuzije u zonama kontakata zrna [105, 108, 110, 114]. Primenom spark plazma sinterovanja može se postići potpuno zgušnjavanje keramičkog materijala uz ograničen rast zrna [94, 96, 104–106, 109], što je posebno značajno za sintezu kompozita, metastabilnih faza materijala, kao i sinterovanja prahova čija se morfološka svojstva ne mogu zadržati klasičnim metodama sinterovanja [84]. Ovom metodom je moguće sinterovanje kompozitnih materijala homogenije mikrostrukture, koji su hemijski i termodinamički stabilniji na višim temperaturama [94]. Prednosti ove metode nad konvencionalnom metodom su velike: zahvaljujući velikim brzinama zagrevanja i hlađenja – višesatno sinterovanje je skraćeno na svega nekoliko minuta, dok je temperatura sinterovanja snižena i za nekoliko stotina stepeni [94, 103, 105, 106, 108, 109].

Jasukava (*Yasukawa*) i saradnici [37] su jedini koji su do sada spark plazma sinterovanje koristili za dobijanje čistog i lantanom dopiranog BSO. Keramički prahovi dobijeni sintezom iz polimernih prekursora su kalcinirani na 900 °C u trajanju od 3 h i zatim termički tretirani na 1200 °C tokom 10 h. Ovako dobijeni prekursorski materijal je sinterovan SPS metodom na temperaturi od 1000 °C, 10 minuta u vakuumu, a gustine keramičkih uzoraka su se kretale od 93 do 97 % ρ_t .

2.4.3 Metoda hladnog sinterovanja – HS

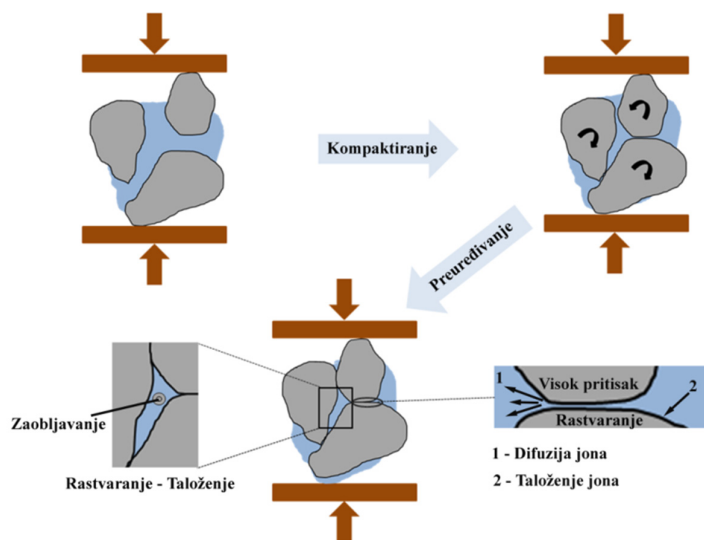
Rendal (*Randall*) je sa svojim istraživačkim timom na Državnom univerzitetu Pensilvanije 2016. godine patentirao proces hladnog sinterovanja čistih i kompozitnih keramičkih materijala [117]. Ova nova napredna metoda izazvala je veliko interesovanje, pre svega zbog velike uštede energije tokom sinterovanja, koja se ogleda kroz rad u niskotemperaturnom režimu (od 25 do 300 °C) u trajanju od samo nekoliko minuta, pri čemu se dobija keramički materijal velike gustine i uređene mikrostrukture [117–129].

U ovom procesu, polazni prah se kombinuje sa „kratkotrajnim” rastvaračem kako bi se stvorila vlažna smeša koja se prvo izlaže dejstvu pritiska, a zatim zagreva na niskim temperaturama na kojima dolazi do zgušnjavanja materijala [117–131]. Veoma jednostavan mehanički sistem za hladno sinterovanje je prikazan na Slici 9, a sastoji se od kalupa (oko koga se nalazi grejno telo) i klipova (na koje se pomoću hidraulične prese primenjuje jednoosni pritisak). Uzorak se nalazi između klipova, pa je i u ovoj metodi, kao i kod spark plazma sinterovanja, izbegnut korak presovanja materijala pre samog sinterovanja [123, 127, 131].



Slika 9. Izgled uređaja za hladno sinterovanje. Preuzeto iz [131].

Rastvarač nosi epitet „kratkotrajan” jer tokom procesa veoma brzo dolazi do njegovog isparavanja. Kao rastvarači u postupku hladnog sinterovanja najčešće se koriste dejonizovana voda i vodeni rastvor kiseline (najčešće sirćetne kiseline) [117, 119–121, 123–125, 127–137]. Ukoliko se radi o reakcionom sinterovanju, tada se koriste suspenzije soli koje sadrže katjone prisutne u sinterovanom prahu [117, 118, 120–129, 133, 134, 136, 137]. Udeo rastvarača u prahu se kreće u opsegu od 5 do 30 % (mas.) [117, 118, 120, 123, 125–127, 130–137]. Kratkotrajnom homogenizacijom praha i rastvarača u avanu ili izlaganjem praha kontrolisanoj vlažnoj atmosferi, dobija se ravnomerno navlažen prah koji se zatim postavlja u kalup i presuje [117, 118, 120, 122, 123–126, 130–137]. U ovoj fazi procesa sinterovanja uloga rastvarača je fizičke prirode, jer on u tankom sloju oblaže čestice i ima ulogu lubrikanta koji omogućava da čestice lakše klize jedna preko druge i preuređuju se, što olakšava kompaktiranje uzorka [118, 120–124, 127–135]. Prosečna gustina u ovoj fazi sinterovanja može da bude i do 60 % ρ_t . Prodirlanjem tečnosti između čestica dolazi do rastvaranja njihovih oštih ivica (zaobljavanje), čime započinje druga faza sinterovanja, „rastvaranje-taloženje”, tokom koje gustina materijala može da dostigne i vrednost od 95 % ρ_t [117–120, 123, 128, 134, 137]. Pritisak koji se primenjuje na uzorak se tokom ove faze dodatno povećava u kontaktnim tačkama između čestica, što dovodi do rastvaranja materijala na ovim mestima. Rastvoreni joni se talože u porama, a tečna faza se ponovo distribuira i popunjava prostor između čestica [117–124, 127–130, 132]. Istovremeni porast temperature dovodi do isparavanja rastvarača, zbog čega tečna faza postaje zasićen rastvor iz koga dolazi do taloženja materijala na površine čestica. Dejstvo pritiska dovodi do stvaranja naprezanja u sistemu i do približavanja čestica, a prisustvo tečne faze značajno olakšava transport mase čime se ubrzava proces povećanja gustine [117–124, 128–137]. Proces koji se dešavaju tokom hladnog sinterovanja u uzorku su prikazani na Slici 10.



Slika 10. Osnovni mehanizmi koji se dešavaju tokom hladnog sinterovanja. Preuzeto iz [137].

Proces rastvaranja-taloženja igra ključnu ulogu u procesu povećanja gustine keramičkog materijala [117, 118, 120–123, 130–134, 137]. Ukoliko na niskim temperaturama dolazi do kongruentnog rastvaranja materijala u rastvaraču, omogućeno je brzo odvijanje procesa rastvaranje-taloženje što vodi ka brzom zgušnjavanju uzorka, a sinterovani materijal će imati isti stehiometrijski sastav kao i polazni prah [117, 120, 123, 130, 136]. Kongruentno rastvaranje je primećeno prilikom sinterovanja keramičkog materijala na bazi Li_2MoO_4 , KH_2PO_4 , NaNO_2 , ZnO , ZrO_2 , itd [120, 121, 123, 131, 135].

Nasuprot tome, nekongruentno rastvaranje materijala u rastvaraču može da dovede do formiranja sekundarnih faza koje mogu značajno da promene fizička svojstva materijala [117, 120, 123, 128, 132]. Ovakvo rastvaranje je zapaženo prilikom sinterovanja prahova čije su čestice veličine nekoliko mikrometara, ali i kod prahova sklonih aglomeraciji, kao što je slučaj kod višekomponentnih materijala, spinela i perovskita (otežano rastvaranje u vodi) [117, 120, 122, 123, 125, 132, 137]. Primer nekongruentnog rastvaranja zapažen je prilikom sinterovanja BTO uz upotrebu destilovane vode kao kratkotrajnog rastvarača [117, 120, 122, 123]. Fizički faktori čija uloga je od posebne važnosti u toku procesa hladnog sinterovanja su temperatura, vreme zadržavanja, pritisak, brzina sinterovanja, kao i atmosfera u kojoj se sinterovanje odvija [117, 118, 121–123, 131, 133, 134]. Potrebno je napomenuti da je hladno sinterovanje dinamički proces, jer je uzorak podvrgnut visokim pritiscima i temperaturama koje su više od tačke ključanja vode pa mala količina tečnosti može da izađe napolje preko kalupa ili isparavanjem [120, 123, 131, 133, 136]. Iako je visok pritisak od presudnog značaja za dobijanje guste keramike, previsoke vrednosti pritiska mogu da izazovu pojavu pukotina u uzorku. Na osnovu pregleda dostupne literature, optimalne vrednosti pritiska su od 350 MPa (ZnO) do 500 MPa (lantan-manganita, LMO) [129], dok je vremenski period sinterovanja do 60 min [117, 118, 120, 123, 126, 127, 129, 131, 137]. Isparavanje rastvarača može da dovede do smanjene pokretljivosti granica zrna što dovodi do suzbijanja rasta zrna [131, 133], ali i do formiranja amorfnе faze u oblasti granice zrna. Zbog navedenog je nakon HS potrebno uraditi dodatni termički tretman materijala na višim temperaturama [117–121, 123, 125, 126, 130, 133, 134, 137].

Metoda HS se može primeniti i kod higroskopskih supstanci koje lako reaguju sa vodom, kao što su: NaCl , NaF , KH_2PO_4 , NaNO_2 , CsBr , alkalni molibdati i fosfati. Takođe, ovom metodom se mogu uspešno praviti i neorganski materijali, kvantne tačke, tečni kristali, polimeri, biometerijali, dvodimenzionalni (2D) materijali, metal-organske umrežene strukture (engl. *Metal Organic Frameworks*, MOFs), kao i oksidi, jodidi, i karbonati [117–121, 123, 127, 129, 132, 134]. Ova metoda posebnu primenu nalazi kod sinterovanja sledećih materijala: BaTiO_3 , ZnO , V_2O_5 , ZrO_2 , Li_2MoO_4 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, PZT, KH_2PO_4 , pri čemu se postižu velike gustine od 90

do 98 % ρ_t [117, 118, 120, 122, 125, 127, 129]. I pored mogućnosti sinterovanja velikog broja materijala, na osnovu pregleda dostupne literature, ova metoda nije korišćena za sinterovanja materijala na bazi BSO.

3 CILJEVI

Kao što je već pomenuto, BSO je poluprovodnik širokog energetskeg procepa sa nelinearnom $I-U$ karakteristikom, tipičnom za materijale sa dvostrukom Šotkijevom barijerom na granici zrna.

Osnovni cilj ove disertacije je modifikacija električnih svojstava BSO dopiranjem antimonom na mestu kalaja i dobijanje materijala sa linearnom $I-U$ karakteristikom i konstantnom specifičnom otpornošću u širokom temperaturnom opsegu. Da bi se postigao ovaj cilj, neophodno je prevazići probleme koji se odnose na dobijanje materijala velike gustine na bazi BSO. U tom smislu, jedan od glavnih ciljeva ove disertacije je i utvrđivanje optimalnih uslova sinterovanja kako bi se dobila gusta keramika na bazi BSO dopiranog antimonom. Da bi se postigli navedeni ciljevi, istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji podeljena su u više faza koje imaju svoje posebno definisane ciljeve:

- Dobijanje keramičkih prahova, nakon kalcinacije mehanički aktiviranih polaznih komponenti, kao i strukturna i mikrostrukturna karakterizacija keramičkih prahova koji će se naknadno sinterovati različitim metodama sinterovanja.

- Pronalaženje optimalnih uslova za konvencionalno sinterovanje keramičkih prahova čistog i BSO dopiranog antimonom; strukturna, mikrostrukturna, optička i električna karakterizacija dobijenog keramičkog materijala. Ispitivanje korelacije dobijenih svojstava sa parametrima sinteze.

- Ispitivanje uticaja uslova spark plazma sinterovanja na strukturna, mikrostrukturna, optička i električna svojstva čistog BSO i dopiranog antimonom; optimizacija procesa sinterovanja u cilju dobijanja gustog keramičkog materijala sa linearnom $I-U$ karakteristikom na nižim temperaturama i za kraći vremenski period sinterovanja.

- Ispitivanje mogućnosti sinterovanja čistog i dopiranog BSO novijom metodom hladnog sinterovanja; ispitivanja uticaja različitih tečnih faza na svojstva dobijenog keramičkog materijala.

- Budući da električna svojstva u velikoj meri zavise od defektne strukture keramičkog materijala, od interesa je bilo ispitati uticaj metoda sinterovanja na strukturne defekte, kao i uticaj strukturnih defekata na svojstva keramičkih materijala.

Ispitivanje uticaja koncentracije dopanta na svojstva sinterovanih keramičkih uzoraka, sa posebnim osvrtom na električna svojstva; utvrđivanje optimalne koncentracije dopanta u materijalu sa najboljim električnim svojstvima.

4 EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo istraživanja ove doktorske disertacije obuhvata sintezu i karakterizaciju keramičkih materijala opšte formule $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$). Prva faza istraživanja predstavlja dobijanje prekursorkih prahova mehaničkom aktivacijom polaznih komponenti, kalcinaciju mehnički aktiviranih prahova i njihovu karakterizaciju. Druga faza u istraživanju obuhvata sinterovanje kalciniranih prahova i karakterizaciju dobijenih keramičkih materijala. U ovoj fazi ispitan je uticaj različitih metoda sinterovanja – konvencionalnog, spark plazma i hladnog sinterovanja, na svojstva krajnjih keramičkih materijala.

4.1 Sinteza keramičkih prahova

Kao polazne komponente za sintezu prahova opšte formule $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$) korišćeni su komercijalni prahovi BaCO_3 (Alfa Aesar, 99,95 %), SnO_2 (Alfa Aesar, 99,90 %) i Sb_2O_3 (Merck, 99,00 %), a kao homogenizacioni medijum korišćen je izopropanol (Centrohem, 99,50 %). Smeše polaznih komponenti ($m = 5$ g) su mehanički aktivirane u planetarnom kugličnom mlinu (engl. *Fritsch Pulverisette 5*) u posudama od WC zapremine 250 mL, koristeći WC kugle prečnika 10 mm. Odnos mase pojedinačno aktiviranih prahova i kugli je bio 1 : 25, a u svaku šaržu je dodavano po 8 mL izopropanola. Vreme aktivacije je bilo 8 h.

U Tabeli 2 su prikazane odmerene mase polaznih komponenti kako bi se dobila masa praha od 5 g za mehaničku aktivaciju.

Tabela 2. Odmerene mase polaznih komponenti za sintezu prahova opšte formule $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$), ukupna masa praha i zapremna izopropanola.

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ x [mol] Sb	Masa polaznih komponenti, m [g]			Ukupna masa praha, m [g]	Zapremina izopropil alkohola, V [mL]
	BaCO_3	SnO_2	Sb_2O_3		
$x = 0,00$	2,835	2,165	/	5	8
$x = 0,04$	2,837	2,079	0,084	5	8
$x = 0,06$	2,838	2,037	0,125	5	8
$x = 0,08$	2,838	1,994	0,168	5	8
$x = 0,10$	2,839	1,951	0,210	5	8

Da bi se uklonio izopropanol, smeše aktiviranih prahova su sušene na temperaturi od 80 °C, a zatim kalcinirane u posudama od aluminiju(III)-oksida (Al_2O_3) na temperaturama: 800 , 900 i

1000 °C u trajanju od 4 h u cevnoj peći (*Electron*), pri brzini zagrevanja od 5 °C min⁻¹ u atmosferi vazduha.

U daljem tekstu, kalcinirani prahovi su obeleženi opštom formulom BSSO_{x-t}, gde BSSO označava konstitutivne elemente koji ulaze u sastav prahova (Ba-B, Sn-S, Sb-S i O), *x* predstavlja molni udeo Sb (0, 4, 6, 8 i 10 %), dok *t* predstavlja temperaturu kalcinacije prahova (800, 900 i 1000 °C).

4.2 Metode karakterizacija polaznih komponenti i keramičkih prahova

4.2.1 Rendgenska analiza na polikristalnom materijalu (XRD)

Metoda rendgenske analize na polikristalnom materijalu (engl. *X-Ray Powder Diffraction*, XRD) korišćena je za faznu identifikaciju polaznih komponenti i kalciniranih prahova.

Difraktogrami prahova snimljeni su na dva difraktometra: *Rigaku Ultima IV* (Japan) sa CuK α zračenjem ($\lambda = 0,154$ nm), gde su eksperimentalni podaci prikupljeni u intervalu ugla 2θ od 20 do 90° sa korakom od 0,02° i brzinom od 0,2° min⁻¹; kao i na *Rigaku® RINT 2000* difraktometru sa CuK α zračenjem u istom intervalu ugla 2θ , sa korakom od 0,02° i brzinom od 1° min⁻¹.

4.2.2 Metode analize elektronskom mikroskopijom

Ispitivanje morfologije i mikrostrukturnih svojstava uzoraka vršeno je sledećim metodama:

- Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) na mikroskopu *TESCAN Vega TS5130MM* opremljenim uređajem za energetski disperzionu rendgensku spektroskopiju (engl. *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDS, *Oxford Instruments*, model *INCA (PentaFETx3)*). Za ovu analizu prahovi su u ultrazvučnom kupatilu raspršeni u etanolu nakon čega je kap suspenzije naneta na silicijumski supstrat, Si(100).

- Transmisiona elektronska mikroskopija (engl. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) i elektronska difrakcija sa odabrane površine (engl. *Selected Area Electron Diffraction*, SAED) na mikroskopu *JEM 2010 F*, *Jeol*, Japan. Za ovu analizu prahovi su u ultrazvučnom kupatilu raspršeni u etanolu, nakon čega je kap suspenzije naneta na Ni-foliju pokrivenu tankom ugljeničnom mrežom. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) i SAED analiza vršene su pomoću

elektronskog topa sa uskim poljem emisije (engl. *Field – emission gun*, FEG) na transmisionom elektronskom mikroskopu ultra visoke rezolucije koji radi na 200 keV.

4.2.3 UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija (UV-Vis DRS)

Optička svojstva kalciniranih prahova ispitivana su UV-Vis difuziono-refleksionom spektroskopijom (engl. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, UV-Vis DRS). Spektri su snimani na sobnoj temperaturi na *Shimadzu UV-2600* UV-Vis-NIR spektrofotometru sa integrisanom sferom koja omogućava analizu reflektancije čvrstih uzoraka. Prikupljanje spektralnih podataka je vršeno u oblasti talasnih dužina 200–800 nm, sa korakom od 1 nm i pri brzini snimanja od $\approx 2 \text{ nm s}^{-1}$. Kao referentni standard za kalibraciju bazne linije korišćen je prah barijum-sulfata (BaSO_4 , *Wako Chemicals*, Japan). Određivanje širine zabranjene zone, odnosno energetskog procepa (E_g) za ispitivane uzorke vršeno je korišćenjem Taukovog (*Tauc*) grafika transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R)hv]^{1/2} = f(hv)$, pri čemu je ova funkcija data izrazom $F(R) = [(1 - R)^{1/2}]/2R$, gde je R izmerena reflektancija (%) u odnosu na referentni uzorak. Kubelka-Munk postupak predstavlja vezu između apsorpcionog koeficijenta a i širine zabranjene zone E_g , i može se izraziti preko sledeće jednačine:

$$(ahv)^s = hv - E_g \quad (8)$$

gde je hv – energija upadnog fotona, dok je s – koeficijent rasejanja; za poluprovodnike sa indirektnom zabranjenom zonom, kao što je BSO, važi da je $s = 1/2$. E_g vrednosti su dobijene kao tačke preseka tangente na *Tauc* grafiku $[(F(R)hv)^{1/2}]$ i x -ose.

4.3 Presovanje i sinterovanje keramičkog materijala

Optimizacija uslova svih metoda sinterovanja obuhvatala je analizu sledećih parametara: brzina zagrevanja, primenjeni pritisak, temperatura i vreme sinterovanja, kao i količinu i vrstu dodate tečne faze kod metode hladnog sinterovanja. Pored ispitivanja uticaja pomenutih metoda sinterovanja, istovremeno je ispitivan i uticaj koncentracije antimona kao dopanta na svojstva keramičkog materijala.

4.3.1 Konvencionalna metoda sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-KS

U postupku konvencionalnog sinterovanja, prva faza je presovanje kalciniranih prahova u posebno konstruisanom alatu od WC u jednoosnoj presi. Zbog niskih početnih, tj. zelenih gustina ispresaka (engl. *green density*), koje su bile ispod 50 % ρ_t , u prah je dodat PVA kao vezivni agens. Odgovarajuća masa ($m = 0,15$ g) kalciniranih BSSO-900 prahova, uz dodatak PVA ($V = 2$ mL, 2 % (mas.) homogenizovana je u ahatnom avanu, osušena i kompaktirana u kalupu ($2r = 6$ mm) pod pritiskom od 780 MPa. Za određivanje relativne gustine uzoraka korišćena je vrednost teorijske gustine (ρ_t) BaSnO₃ od 7,24 g cm⁻³ (JCPDS kartica broj: 89-2488) preuzeta iz baze Zajedničkog komiteta za standarde difrakcije praha (engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS). U komornoj peći (*Electron*) uzorci su zagrevani prvo brzinom od 2 °C min⁻¹ do temperature od 600 °C na kojoj se uzorci zadržavaju 3 h da bi se obezbedilo ravnomerno sagorevanje organske materije iz PVA. Nakon toga, temperatura je brzinom od 5 °C min⁻¹ povećana do temperatura sinterovanja uzoraka, tj. do 1200, 1400 i 1600 °C na kojima su uzorci zadržavani 3 h.

Keramički uzorci sinterovani konvencionalnom metodom u daljem tekstu će biti obeleženi opštom formulom BSSO_x-KS-*t*, gde *x* predstavlja molski udeo Sb ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10), KS predstavlja metodu konvencionalnog sinterovanja, dok *t* predstavlja temperaturu sinterovanja keramičkog materijala ($t = 1200, 1400$ i 1600 °C).

4.3.2 Metoda spark plazma sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-SPS

Sinterovanje BaSn_{1-x}Sb_xO₃ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i 0,10) uzoraka je vršeno na uređaju SPS-615E, Dr. SINTER; SPS Syntex Inc., Kawasaki, Japan. Ispitivane su četiri temperature sinterovanja: 1000, 1100, 1200 i 1250 °C, za vreme od 5, 10, 15 i 30 min, pri pritisku od 60 MPa i sa brzinom zagrevanja od 100 °C min⁻¹. Svi delovi aparature, kalup, klipovi i folija u koju se sipa prah su od grafita, a ceo proces je rađen u vakuumu. Nakon završetka procesa sinterovanja, BSSO-SPS uzorci su se prirodno hladili u alatu, nakon čega im je odmotavana grafitna folija, dodatno su sečeni sa spoljašnjih strana i šmirglani kako bi se uklonio sav grafit i sprečila moguća kontaminacija.

Sinterovani BSSO-SPS uzorci podvrgnuti su naknadnom termičkom tretmanu, tj. žarenju (engl. *annealing*), kako bi se nadomestio gubitak kiseonika i kako bi se oksidovale vrste koje su se u toku

procesa sinterovanja u vakuumu redukovale. BSSO-SPS uzorci su termički tretirani na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2 h, uz brzinu zagrevanja od 5 °C min⁻¹ u atmosferi vazduha.

SPS keramički uzorci su u daljem tekstu obeleženi opštom formulom BSSO_x-SPS-*t*, pri čemu *x* predstavlja molski udeo Sb (*x* = 0, 4, 6, 8 i 10 %), SPS predstavlja metodu sinterovanja, dok *t* predstavlja temperaturu sinterovanja keramičkog materijala (*t* = 1000, 1100, 1200 i 1250 °C).

4.3.3 Metoda hladnog sinterovanja BSSO uzoraka, BSSO-HS

Kod ove metode sinterovanja ispitivan je uticaj udela i vrste „kratkotrajnog” rastvarača, kao i primenjenih pritisaka i temperatura na svojstva keramičkog uzorka BaSn_{0,92}Sb_{0,08}O₃. Kao rastvarači su korišćeni destilovana voda, sirćetna kiselina (Sigma Aldrich, 99,5–102,0 %), limunska kiselina (Alfa Aesar, 99,5–102,0 %) i PVA (Sigma Aldrich, 99 %). Da bi se razbili postojeći aglomerati i dobile fino dispergovane čestice, kalcinisanom prahu (*m* = 1,2 g) dodat je etanol (*V* = 1,5 mL, Honeywell, Riedel-de Haen, 99,9 %), nakon čega je uzorak tretiran na ultrazvučnoj sondi (*Bandelin Electronic UW 2070*) tokom 3 min. Uzorak je zatim sušen na 80 °C, nakon čega mu je dodata odgovarajuća količina (15, 20, 30 % (mas.)) „kratkotrajnog” rastvarača i smeša je homogenizovana u ahatnom avanu.

Hladno sinterovanje je vršeno na uređaju čiji su kalup i klipovi prečnika 13 mm napravljeni od legiranog čelika (Cr12MoV). Pritisci primenjivani na uzorke su bili 200, 350, 400 i 420 MPa, a temperature sinterovanja 200, 250 i 310 °C. Ispitivana vremena sinterovanja su bila 5, 10, 15 i 30 min. Nakon prvobitnog postizanja pritiska, ceo sistem sa uzorkom se na datom pritisku stabilizuje pola sata na sobnoj temperaturi kako bi se ravnomerno rasporedila tečna faza među česticama praha. Nakon toga počinje zagrevanje od sobne do zadate temperature sinterovanja.

Po završetku procesa sinterovanja, BaSn_{0,92}Sb_{0,08}O₃ uzorci su se prirodno hladili u alatu, nakon čega su im izmerene gustine koje su se kretale od 53 do 78 % ρ_t . Termički tretman, tj. žarenje, za BaSn_{0,92}Sb_{0,08}O₃ uzorke je obuhvatao dva koraka: prvi korak je podrazumevao zagrevanje do temperature od 600 °C u trajanju od 3 h, sa brzinom zagrevanja od 2 °C min⁻¹, kako bi došlo do razgradnje organske materije i njenog ravnomernog otparavanja kroz uzorak. Drugi korak je podrazumevao nastavak termičkog procesa zagrevanja od 600 °C do temperature od 900, 1200 i 1250 °C, tokom 4 i 10 h, uz brzinu zagrevanja od 5 °C min⁻¹ u atmosferi vazduha.

Keramički uzorci dobijeni metodom hladnog sinterovanja u daljem tekstu će biti obeleženi opštom formulom $BSSO_x\text{-HS-}t$, gde x predstavlja molski udeo Sb ($x = 8\%$), HS predstavlja metodu hladnog sinterovanja, dok t predstavlja temperaturu žarenja keramičkog uzorka.

4.4 Metode karakterizacije keramičkog materijala

4.4.1 Rendgenska analiza na polikristalnom materijalu (XRD)

Kvalitativna i kvantitativna analiza faznog sastava, kao i strukturna analiza keramičkih uzoraka urađena je uz pomoć XRD metode. Za ovu analizu tablete su sprašene kako bi se preferentna orijentacija svela na minimum i kako bi se dobili jasniji i oštrij difraktogrami. Snimanje difraktograma je vršeno na uređaju *Rigaku Ultima IV*, (Japan) sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem talasne dužine $\lambda = 0,154$ nm pod istim uslovima kao i za kalcinisanе prahove. Fazni sastav i veličina kristalita dobijenih uzoraka određeni su uz pomoć *PowderCell* programa [138], dok su parametar jedinične ćelije (a) i zapremina jedinične ćelije (V) izračunati metodom najmanjih kvadrata primenom *LSUCRI* programa.

4.4.2 Metode analize elektronskom mikroskopijom

Mikrostrukturalna svojstva keramičkih uzoraka, ispitivana su primenom već pomenutih metoda: SEM, TEM, HRTEM i SAED, kao i skenirajućom elektronskom mikroskopijom emisijom elektrona poljem (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy* FE-SEM) na mikroskopima *MIRA3 FEG-SEM TESCAN* i *FEG-SEM, JEOL JSM 7600 F, JEOL INC.*, Tokyo, Japan. FE-SEM analiza sinterovanih uzoraka obuhvatala je posmatranje preloma tablete, kao i ispoliranog i termički nagriženog preseka tablete u cilju razotkrivanja mikrostrukture uzoraka.

Priprema uzoraka za TEM analizu obuhvatala je bušenje sinterovane tablete na diskove prečnika 3 mm pomoću ultrazvučnog rezača (*SONICUT380, SBT ltd*, California, USA). Dobijeni diskovi su mehanički brušeni i stanjivani do debljine ≈ 100 μm i zatim fino polirani dijamantskom pastom. U cilju dobijanja tanke folije za TEM analizu, diskovi su dodatno stanjivani do debljine od 20 μm korišćenjem točka za izdubljivanje (*Dimple grinder 656, Gatan Inc.*, Pennsylvania, USA). Jonsko nagrizanje je vršeno sa Ar^+ jonima (*PIPS 691, Gatan Inc.*, California, USA) pod upadnim uglom od 8° da bi se dobila elektronski provodna područja za TEM ispitivanja.

Određivanje prosečne veličine zrna kod svih ispitivanih BSSO keramičkih uzoraka vršeno je metodom srednjeg linearnog preseka (engl. *The mean linear intercept method*) uz pomoć *ImageJ* programa.

4.4.3 UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija (UV-Vis DRS)

Optička svojstva sprasanih keramičkih $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$) uzoraka ispitivana su UV-Vis difuziono-refleksionom spektroskopijom pri istim uslovima kao i kod kalciniranih prahova.

4.4.4 Električna karakterizacija keramičkih uzoraka

Priprema BSSO-KS, BSSO-SPS i BSSO-HS keramičkih uzoraka za električna merenja pri jednosmernoj (DC, engl. *direct current*) i naizmeničnoj struji (AC, engl. *alternating current*) obuhvatala je šmirglanje njihove površine i nanošenje tankog sloja zlatne (Au) paste sa obe strane uzorka. Nakon kratkotrajnog sušenja na sobnoj temperaturi, nanešeni kontakti, odnosno zlatne elektrode, sušene su 30 min na $360\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je brzina zagrevanja bila $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

I - U karakteristike BSSO-KS, BSSO-SPS, BSSO-HS keramičkih uzoraka određivane su DC električnim merenjima na uređaju *Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit* na temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$. Na osnovu rezultata strujno-naponske karakteristike, merene u temperaturnom opsegu od 50 do $150\text{ }^\circ\text{C}$, sa korakom od $25\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha, dobijene su vrednosti za specifične otpornosti uzoraka. Pre merenja na uzorke su nanešeni kontakti – zlatne elektrode i zlatne žice.

AC impedansna merenja su vršena u frekventnom opsegu od 5 kHz do 5 MHz za BSSO-SPS uzorke, dok je kod BSSO-KS i BSSO-HS uzoraka frekventni opseg bio od 80 Hz do 8 MHz . Električna merenja su rađena na impedansnom analizatoru *HIOKI 3532-50* na temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha. Za analizu impedansnih spektara keramičkih uzoraka, odnosno utačnjavanje eksperimentalnih podataka, korišćen je softver *EIS Spectrum Analyzer*.

Holova merenja su urađena na temperaturi od 290 K pri magnetnim poljima od -5 do 5 T . Da bi se dobila odgovarajuća geometrija, uzorci su sečeni na dimenzije $10\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. Napravljena su tri dvokontaktna para za Holova merenja pomoću *DuPont 4929N* srebrne (Ag) paste. Holova otpornost, $R_{yx} = V_{yx} / I$ je pokazivala linearnu zavisnost od magnetnog polja B za ispitivane BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) uzorke. Holov koeficijent je dobijen iz izraza: $R_H = V_{yx} t / (IB)$, gde je V_{yx} Holov napon, I je struja, a t je debljina uzorka.

Zbog zanimljivih električnih svojstava BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) keramičkih uzoraka dodatno su urađena ispitivanja na nižim temperaturama i to u opsegu od sobne (298 K) do temperature tečnog helijuma (4 K). Ova preciznija četvorokontaktna merenja rađena su na uređaju *Keithley 6221* koji je predstavljao izvor struje, dok je merenje napona vršeno pomoću nanovoltmetra *Keithley 2182a*. Za ova merenja, na uzorke su nanošene srebrne elektrode pomoću srebrne paste *DuPont 4929N*.

4.4.5 Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES)

Molski odnos elemenata u pojedinim uzorcima je određen uz pomoć induktivno kuplovane plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) na uređaju *Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP* (*Thermo Fisher Scientific*, Cambridge, United Kingdom) metodom kvantitativne analize. Mikrotalasno rastvaranje 50 mg uzorka vršeno je na uređaju *Advanced Microwave Digestion System* (ETHOS 1, Milestone, Italy) pod visokim pritiskom, u smeši 10 mL HCl (37 %, ACS reagent, Sigma Aldrich) i 1 mL HF (≥ 40 %, puriss. p.a., reag. ISO, reag. Ph. Eur., Sigma Aldrich), na temperaturi od 160 °C uz odgovarajuće razblaženje dejonizovanom vodom. Pre ICP-OES merenja je urađena kalibracija aparata korišćenjem sertifikovanog multielementarnog ICP-OES standarda, Multi-Element Plasma Standard Solution 4, *Specpure*®, proizvođača Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany.

4.4.6 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) je površinska spektroskopska metoda korišćena za određivanje elementalnog sastava, kao i valentnog stanja prisutnih elemenata u BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzorcima. Površina uzoraka je očišćena naparavanjem pomoću jona argona. XPS analiza uzoraka je rađena u ultra-visokom vakuumu (10^{-8} – 10^{-11}) mbar, a spektri su prikupljeni na elektronskom spektrometru (*SPECS*) opremljenim sa *Phoibos MCD 100* analizatorom elektrona. Uzorci su ozračeni AlK α (1486,74 eV) rendgenskim zracima koji prodiru u uzorak maksimalno do 1 μm [139]. Kao standard za određivanje energije veza korišćena je 1s linija XPS spektra ugljenika (285,0 eV). Utačnjavanje dobijenih profila vršeno je pomoću Pseudo-Fojkt (engl. *Pseudo-Voigt*) profilne funkcije u *Python* programu [140].

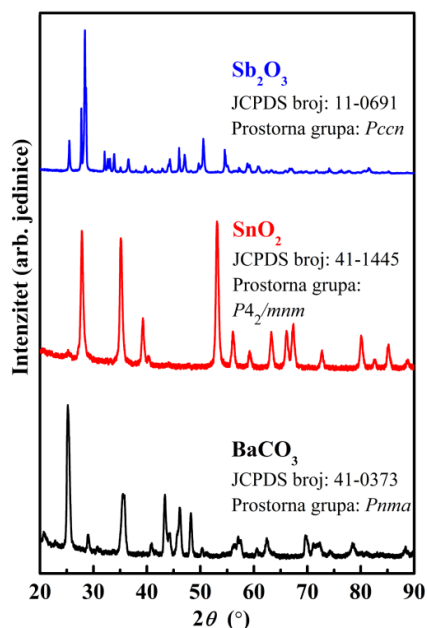
4.4.7 Masena spektrometrija sekundarnih jona (SIMS)

Masena spektrometrija sekundarnih jona (engl. *Secondary ion mass spectrometry* SIMS) je veoma osetljiva površinska metoda čijom se primenom mogu detektovati svi elementi u koncentracijama od 1 ppm do 1 ppb [141]. Zasniva se na bombardovanju površine uzorka primarnim jonima, što dovodi do „erozije” nekoliko površinskih slojeva uzorka. Manji procenat ovako izbačenih atoma ili molekula se jonizuje, a formirani sekundarni joni se analiziraju pomoću masenog spektrometra. U odnosu na XPS metodu kod koje rendgenski zraci maksimalno prodiru u uzorak do 1 μm , kod SIMS metode je zabeležena prodornost jona u uzorak od 1 nm do 10 μm [139]. Za određivanje elementalnog sastava u BSSO $_x$ -SPS-1200 uzorcima ($x = 0$ i 8) u ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je uređaj *Hidden SIMS workstation* opremljen sa kvadrupolnim masenim analizatorom. Uzorci su bombardovani 3 keV O $_2^+$ primarnim jonima pod uglom od 45 ° kako bi se sakupili pozitivni sekundarni joni.

5 REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Analiza strukturnih i morfoloških svojstava polaznih komponenata

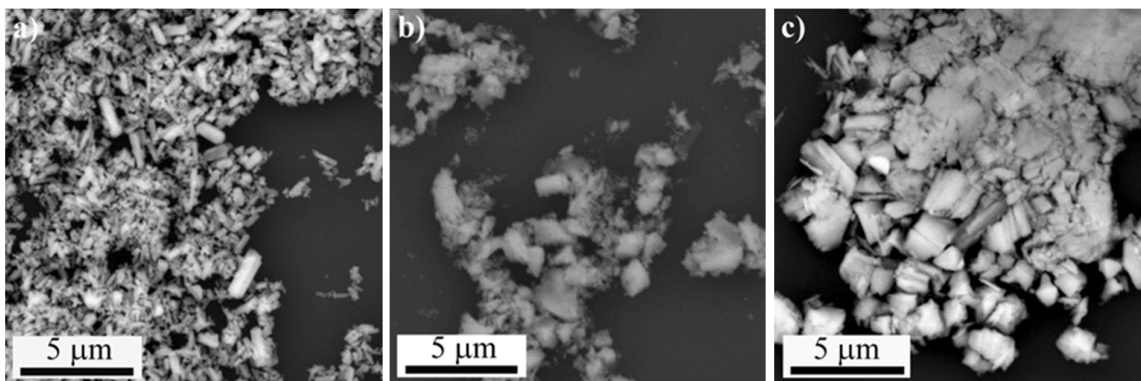
Poznato je da se strukturna i morfološka svojstva polaznih komponenata odražavaju na svojstva konačnog sinterovanog materijala, zbog čega su pre mehaničke aktivacije u planetarnom kugličnom mlinu, polazni prahovi BaCO_3 , SnO_2 i Sb_2O_3 analizirani XRD i SEM metodama. Na osnovu položaja difrakcionih maksimuma na difraktogramima (Slika 11), utvrđeno je da su polazne komponente jednofazni ortorombični BaCO_3 (prostorna grupa: $Pnma$, JCPDS kartica broj: 41-0373), tetragonalni SnO_2 (prostorna grupa: $P4_2/mnm$, JCPDS kartica broj: 41-1445) i ortorombični Sb_2O_3 (prostorna grupa: $Pccn$, JCPDS kartica broj: 11-0691).



Slika 11. Difraktogrami komercijalnih prahova BaCO_3 , Sb_2O_3 i SnO_2 koji su korišćeni kao polazne komponente.

Mikrografije polaznih komponenata (Slika 12a–c) ukazuju na razliku u njihovoj morfologiji: čestice prahova su različitog oblika, sa veličinama koje ne prelaze $5\ \mu\text{m}$, uz prisustvo aglomerata u prahovima SnO_2 i Sb_2O_3 . Aglomeracija je pojava koja se javlja kao posledica snižavanja površinske energije u prahovima. Čestice praha međusobnim spajanjem grade aglomerate, skupove povezanih čestica koje karakterišu veće dimenzije i manja slobodna površina. U zavisnosti od toga da li su nastali aglomerati meki ili tvrdi, primenjuju se različite tehnike njihovog uklanjanja. Meke aglomerate je moguće ukloniti mlevenjem u mlinovima, tretmanom u ultrazvučnom kupatilu ili

primenom pritiska u fazi presovanja prahova, dok se čvrsti aglomerati teže uklanjaju i to uz pomoć specijalno dizajniranih mlinova i korišćenjem odgovarajućeg tečnog medijuma [81, 142].



Slika 12. SEM mikrografije polaznih komponentata: a) BaCO_3 ; b) Sb_2O_3 ; i c) SnO_2 .

U ovoj doktorskoj disertaciji, u cilju razbijanja mekih aglomerata i postizanja homogenosti u veličini čestica polaznih prahova, vršena je mehanička aktivacija polaznih prahova u planetarnom kugličnom mlinu koristeći izopropanol kao homogenizacioni medijum.

5.2 Analiza strukturnih, morfoloških, mikrostrukturnih i optičkih svojstava keramičkih prahova

Kalcinisani prahovi su okarakterisani primenom sledećih metoda: XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED i UV-Vis DRS.

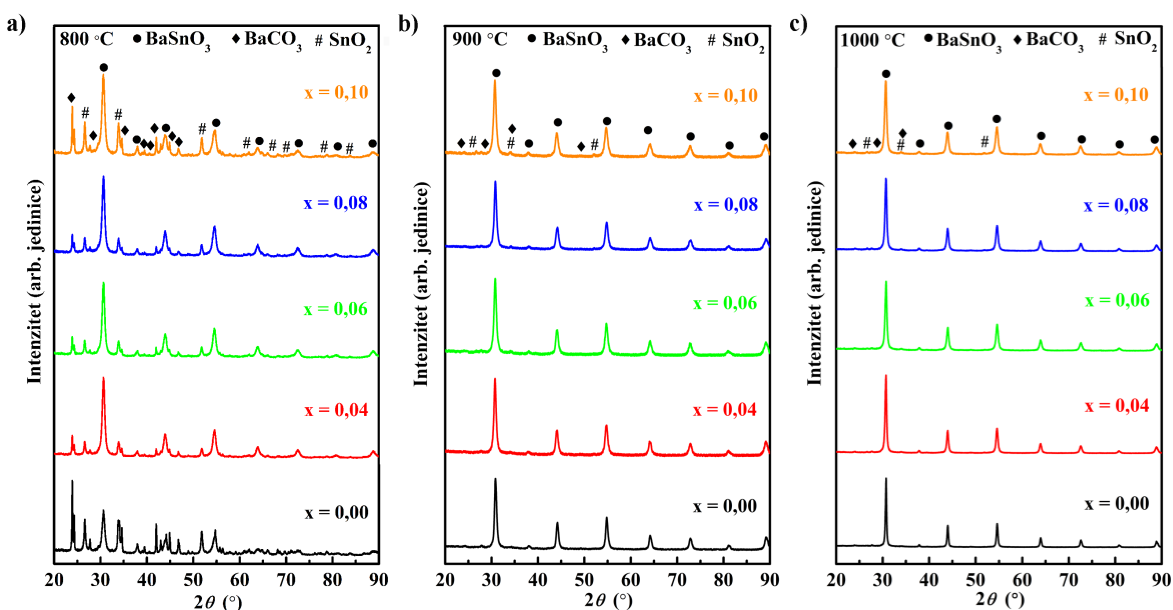
Kvalitativna analiza sastava kalcinisanih BSSO_x - t prahova vršena je XRD analizom. Na osnovu difraktograma prikazanih na Slici 13, zaključuje se da je već na $800\text{ }^\circ\text{C}$ u svim uzorcima došlo do formiranja kubne faze BaSnO_3 (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, JCPDS kartica broj: 89-2488). Osim ove faze, na osnovu refleksija prisutnih na difraktogramima u uzorcima BSSO_x -800 potvrđeno je i prisustvo neizreagovalih polaznih komponenti, tetragonalnog SnO_2 (prostorna grupa: $P4_2/mnm$, JCPDS kartica broj: 41-1445) i ortorombičnog BaCO_3 (prostorna grupa: $Pnma$, JCPDS kartica broj: 41-0373). Na problem zaostatka karbonatne faze u prahovima termički tretiranim na temperaturama ispod $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je već ukazano u literaturi [42, 44, 46, 76] i očekuje se njeno razlaganje tokom procesa sinterovanja na temperaturama višim od $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [143].

Povećanje temperature kalcinacije na $900\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do promene u izgledu pikova kubne faze, koji postaju uži i oštriji, što ukazuje na bolju kristaliničnost ovih prahova. Iako prisutni na difraktogramima, pikovi koji potiču od SnO_2 i BaCO_3 su znatno slabijeg intenziteta u poređenju sa

istim refleksijama na difraktogramima prahova BSSO_x-800, što ukazuje na nižu koncentraciju ovih komponenti u uzorku, tj. da je povećanje temperature kalcinacije ubrzalo reakciju formiranja kubne faze.

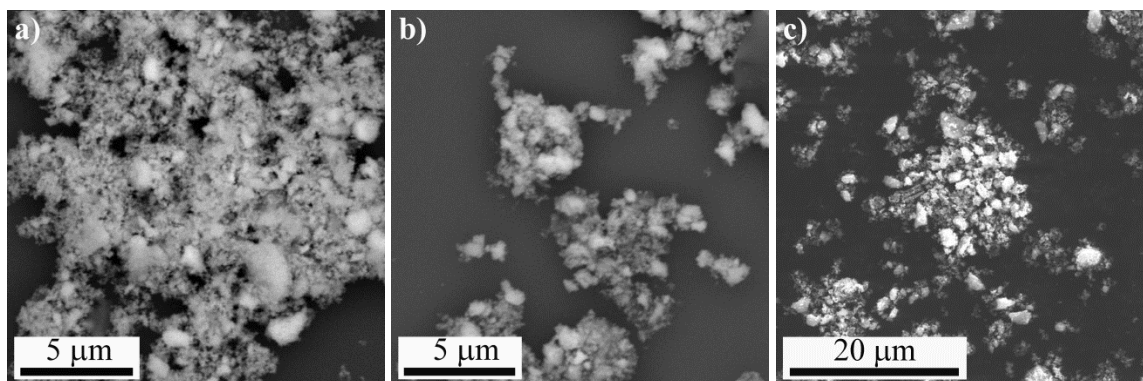
Potvrda ugradnje antimona u rešetku barijum-stanata u svim dopiranim uzorcima je uočeno blago pomeranje pikova glavne faze ka nižim vrednostima ugla 2θ kod BSSO_x ($x = 4, 6, 8$ i 10) prahova kalciniranih na svim temperaturama.

Poređenjem difraktograma BSSO prahova istog sastava kalciniranih na 900 i 1000 °C ne uočava se velika razlika koja se odnosi na položaj i intenzitet pikova bilo koje faze. Ovi difraktogrami deluju identično, što ukazuje na to da je ove prahove dovoljno kalcinirati na temperaturi od 900 °C.



Slika 13. Difraktogrami BSSO_x ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) prahova kalciniranih tokom 4 h u atmosferi vazduha na: a) 800 °C; b) 900 °C; i c) 1000 °C.

Uticaj mehaničke aktivacije, temperature kalcinacije i koncentracije dopanta na morfološka svojstva BSSO_x-800, BSSO_x-900 i BSSO_x-1000 prahova ispitivan je SEM metodom. Na Slici 14 su prikazane mikrografije za odabrane uzorke. Analizom dobijenih mikrografija zaključuje se da su u svim kalciniranim prahovima, nezavisno od temperature kalcinacije i koncentracije antimona, prisutne čestice neuniformnog oblika i veličine, koje su grupisane u aglomerate. Najizraženija aglomeracija je kod uzoraka kalciniranih na 800 °C (Slika 14a), dok su aglomerati najmanji u seriji prahova kalciniranih na 900 °C (Slika 14b).

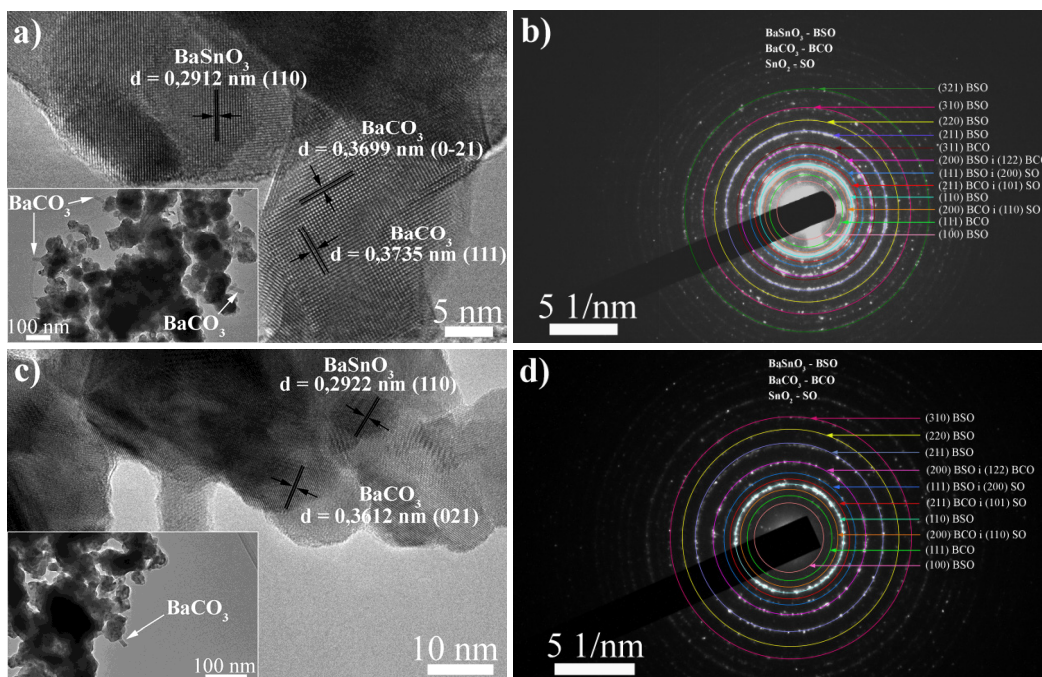


Slika 14. SE mikrografije BSSO0-*t* prahova kalciniranih tokom 4 h u atmosferi vazduha na:
a) 800 °C; b) 900 °C; i c) 1000 °C.

Na osnovu analize faznog sastava i morfoloških svojstava kalciniranih prahova, za dalja istraživanja korišćeni su prahovi kalcinirani na 900 °C. Prahovi BSSO_{*x*}-900 su dalje okarakterisani različitim metodama elektronske mikroskopije, a rezultati ovih analiza za uzorke BSSO0-900 i BSSO6-900 su prikazani na Slici 15.

Detaljnija karakterizacija prahova transmissionom elektronskom mikroskopijom potvrđuje prisustvo sitnih čestica nedefinisanog oblika kubne faze BSO, ali su i uočljive izdužene čestice BaCO₃ (Slike 15a i 15c, umetnute TEM mikrografije).

HRTEM je potvrdio fazni sastav kalciniranih BSSO_{*x*}-900 (*x* = 0 i 6) prahova, pretpostavljen na osnovu rezultata XRD analize. U ispitivanim prahovima, na osnovu izračunatih vrednosti za međuravanska rastojanja, identifikovano je prisustvo BaSnO₃ kubne, BaCO₃ ortorombične i SnO₂ tetragonalne faze.



Slika 15. HRTEM i TEM (umetak) mikrografije BSSO_x-900 prahova: a) $x = 0$; i c) $x = 6$. SAED snimci sa identifikovanim refleksijama sa odgovarajućih kristalografskih ravni prisutnih faza za BSSO_x-900 prahove: b) $x = 0$; i d) $x = 6$. Na HRTEM mikrografijama su obeležena međuravnska rastojanja za BaSnO₃ i BaCO₃ faze. Na TEM mikrografijama su označene izdužene čestice BaCO₃ ortorombične strukture.

Na osnovu SAED snimaka uzoraka prahova BSSO₀-900 i BSSO₆-900 je utvrđeno da najizraženiji krugovi odgovaraju refleksijama sa kristalografskih ravni (100), (110), (111), (200), (211), (220) i (310) BaSnO₃. Izračunate vrednosti za međuravnska rastojanja (d) se u potpunosti poklapaju sa podacima iz kartice korišćene za identifikaciju kubne strukture BaSnO₃ (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, JCPDS kartica broj: 89-2488) (Slika 15b i 15d).

Na istim snimcima uočavaju se difrakcioni krugovi za koje je utvrđeno da odgovaraju refleksijama sa (111), (122), (200), (211) i (311) kristalografskih ravni ortorombične BaCO₃ faze (prostorna grupa: $Pnma$, JCPDS kartica broj 41-0373), kao i refleksijama sa (110), (101), (200) kristalografskih ravni koje odgovaraju tetragonalnoj SnO₂ fazi (prostorna grupa: $P4_2/mnm$, JCPDS kartica broj: 41-1445).

5.3 Analiza keramičkih uzoraka dobijenih konvencionalnom metodom sinterovanja (BSSO-KS)

Kao što je navedeno u opštem delu disertacije (poglavlje 2.4.1), glavni nedostatak konvencionalne metode sinterovanja čistog i dopiranog barijum-stanata su male gustine keramičkih uzoraka, čak i nakon višestepenog sinterovanja na visokim temperaturama uz ponovno mlevenje uzoraka između dve faze sinterovanja. U ovoj disertaciji ispitivane su tri različite temperature sinterovanja 1200, 1400 i 1600 °C, sa i bez dodatka PVA. Uzorci sinterovani na nižim temperaturama postizali su gustine ispod 60 % ρ_t , zbog čega su isključeni iz daljeg ispitivanja. Samo su keramički uzorci BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10), presovani uz dodatak 2 % (mas.) PVA, postigli gustine preko 75 % ρ_t (Tabela 3). Poređenjem ovih vrednosti sa literaturnim, uočava se da je gustina nedopiranog uzorka bliska literaturnim podacima [38, 51], dok su za dopirane uzorke postignute bolje gustine pri sličnim temperaturama sinterovanja [51]. Posebno se ističe uzorak BSSO8-KS-1600, sa gustinom od 96 % ρ_t koja prevazilazi literaturne vrednosti gustine uzoraka sa bliskom koncentracijom antimona [51]. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da mehanička aktivacija polaznih komponenti nije doprinela snižavanju temperature sinterovanja, ali je omogućila skraćanje trajanja procesa sinterovanja, a uz pomoć PVA doprinela poboljšanju gustine ovih uzoraka.

Tabela 3. Izračunate vrednosti gustina keramičkih uzoraka BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) sinterovanih na 1600 °C tokom 3 h uz dodatak 2 % (mas.) PVA.

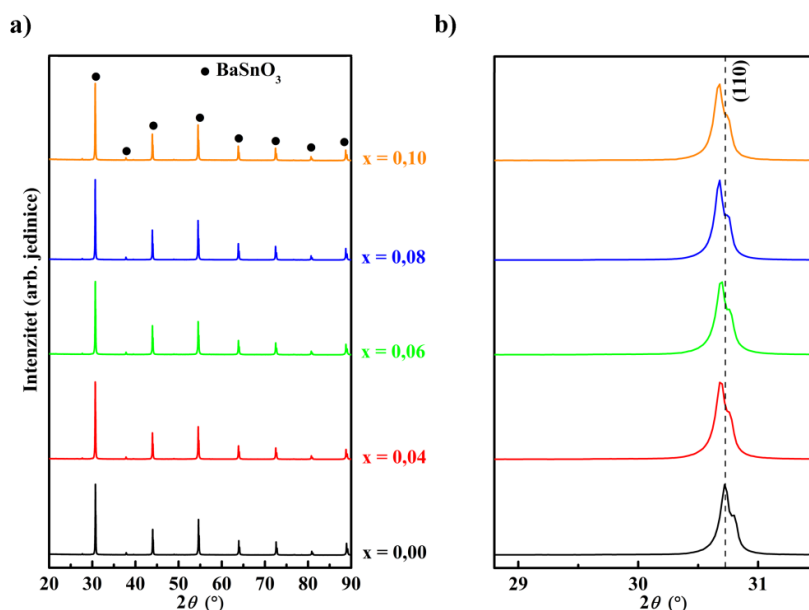
BaSn$_{1-x}$Sb$_x$O$_3$ x [% (mol.)] Sb	Gustina, ρ [% ρ_t]
$x = 0$	79
$x = 4$	75
$x = 6$	77
$x = 8$	96
$x = 10$	85

5.3.1 Strukturna i mikrostrukturna svojstva BSSO-KS uzoraka

Strukturna analiza BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka je vršena pomoću XRD metode koristeći programe *PowderCell* i *LSUCRI*. Na prikazanim difraktogramima sprasjenih uzoraka (Slika 16a) uočavaju se jasni i oštri pikovi koji odgovaraju refleksijama karakterističnim za kubnu strukturu BaSnO $_3$ (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, JCPDS kartica broj: 89-2488), bez prisustva pikova sekundarnih faza. Poređenjem difraktograma keramičkih uzoraka sa odgovarajućim

difraktogramima kalciniranih prahova primećuje se odsustvo pikova koji potiču od BaCO_3 i SnO_2 , što ukazuje na to da je tokom procesa sinterovanja završena reakcija sinteze BSSO i da je dobijen jednofazni keramički materijal. Kao i u slučaju kalciniranih prahova, kod dopiranih keramičkih uzoraka blagi pomeraj pikova ka nižim vrednostima ugla 2θ u odnosu na nedopiran ($x = 0$) uzorak, ukazuje na ugradnju antimona u rešetku BaSnO_3 (Slika 16b).

Na predstavljenim difraktogramima (Slika 16b) uočeno je cepanje pikova na svim uglovima 2θ , što nije rezultat snižavanja simetrije, odnosno narušavanja kubne strukture BaSnO_3 , već je posledica korišćenja $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenja bliskih vrednosti talasne dužine: $\lambda (\text{K}\alpha_1) = 1,5405 \text{ nm}$ i $\lambda (\text{K}\alpha_2) = 1,5443 \text{ nm}$ [144].



Slika 16. a) Difraktogrami sprašenih $\text{BSSO}_x\text{-KS-1600}$ ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) keramičkih uzoraka sinterovanih na $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 3 h u atmosferi vazduha; b) Pomeranje pikova najjače (110) refleksije ka nižim vrednostima ugla 2θ .

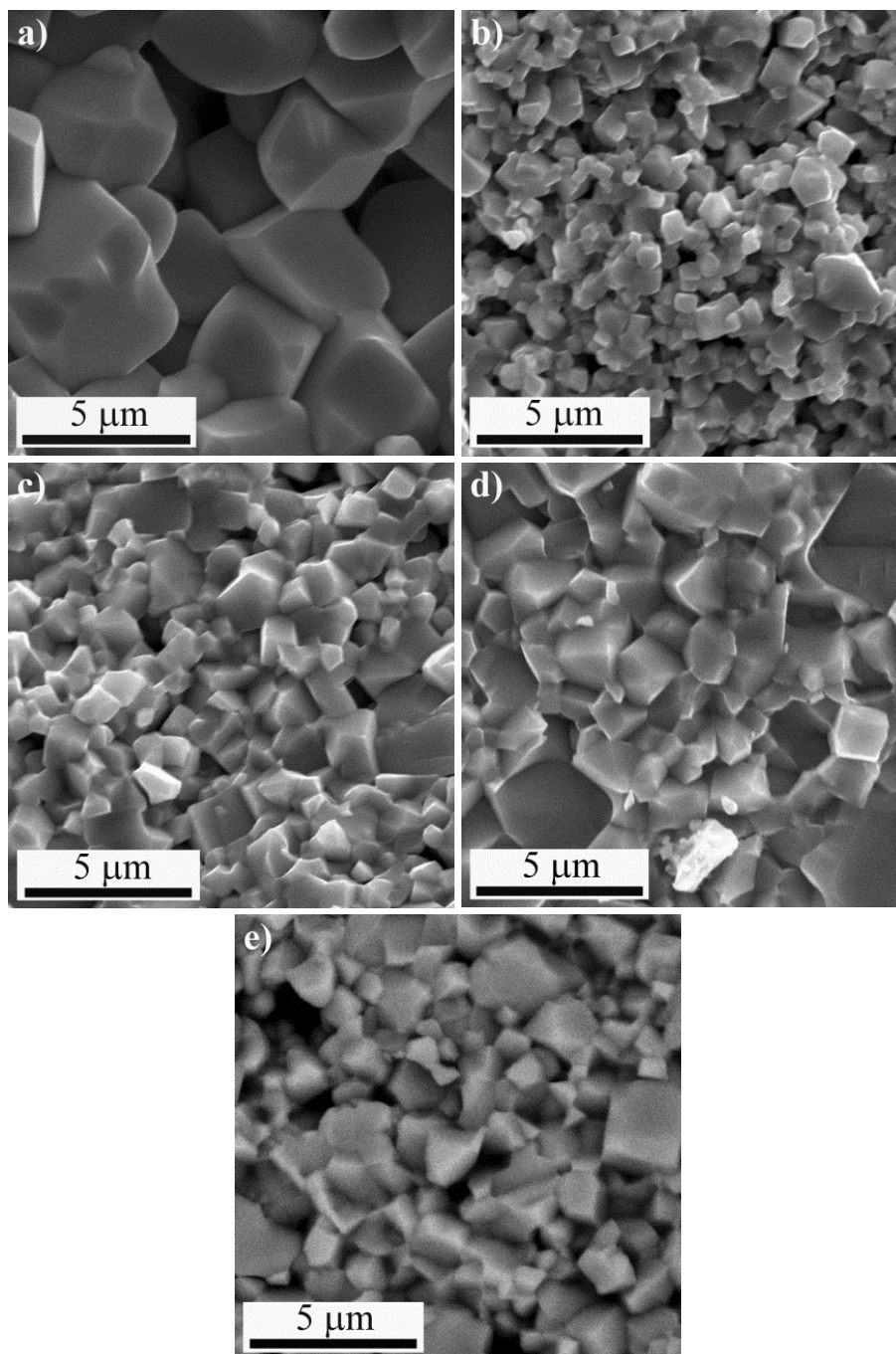
Izračunate vrednosti parametra i zapremine jedinične ćelije, kao i veličine kristalita keramičkih $\text{BSSO}_x\text{-KS-1600}$ ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka prikazane su u Tabeli 4. Uočava se da sa povećanjem koncentracije antimona u uzorcima, raste parametar jedinične ćelije a , kao i njena zapremina V . Ukoliko se u obzir uzimaju samo jonski radijusi kalaja i antimona ($r_i = 0,69 \text{ \AA}$ za Sn^{4+} ; $r_i = 0,76 \text{ \AA}$ za Sb^{3+} ; $r_i = 0,60 \text{ \AA}$ za Sb^{5+}) u oktaedarskoj koordinaciji, ovaj rezultat ukazuje na to da se na mestu Sn^{4+} u BSO rešetki ugrađuje jon većeg radijusa, tj. Sb^{3+} [56]. Dopiranje antimonom dovodi do smanjenja veličine kristalita u odnosu na nedopiran sistem, ali u seriji dopiranih uzoraka ne postoji trend zavisnosti veličine kristalita od koncentracije dopanta.

Tabela 4. Izračunate vrednosti za parametar jedinične ćelije (a), zapreminu jedinične ćelije (V) i veličinu kristalita za uzorke BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10), sinterovane na $1600\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 3 h uz dodatak 2% (mas.) PVA.

BaSn $_{1-x}$ Sb $_x$ O $_3$ x [% (mol.) Sb]	Parametar jedinične ćelije, a [Å]	Zapremina jedinične ćelije, V [Å 3]	Veličina kristalita [nm]	Dužina Sn-O veze [Å]	Dužina Ba-O veze [Å]
$x = 0$	4,1178 (3)	69,82 (2)	100	2,0589	2,9117
$x = 4$	4,1220 (3)	70,04 (1)	92	2,0610	2,9147
$x = 6$	4,1228 (3)	70,08 (1)	83	2,0614	2,9153
$x = 8$	4,1243 (3)	70,16 (1)	97	2,0621	2,9163
$x = 10$	4,1251 (4)	70,19 (2)	95	2,0626	2,9169

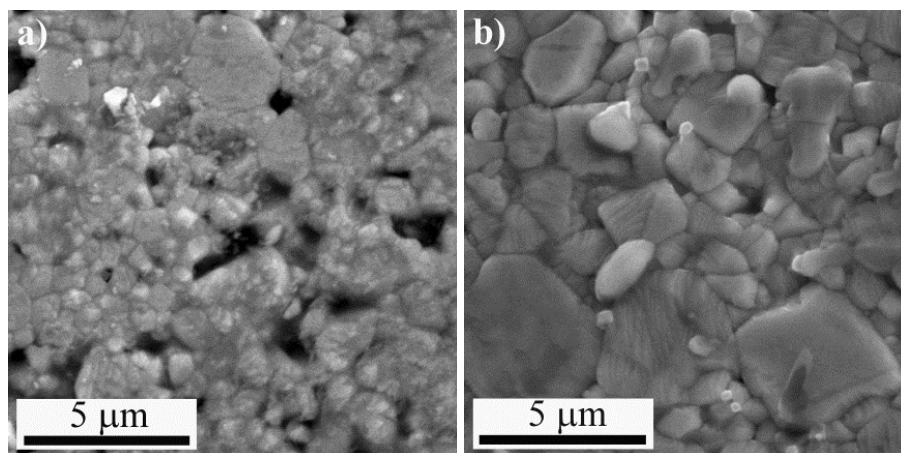
Izračunate vrednosti za dužine Sn-O i Ba-O veza u BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorcima (Tabela 4), ukazuju na to da usled dopiranja dolazi do njihovog istežanja koje prati povećanje koncentracije dopanta.

Na osnovu SEM mikrografija (Slika 17) preloma uzoraka BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) može se videti promena u mikrostrukturi keramičkog materijala nakon dopiranja. Zrna nedopiranog uzorka su pretežno kockastog oblika veličine i do $5\text{ }\mu\text{m}$, što je posledica rasta zrna na visokim temperaturama sinterovanja (Slika 17a). Dopiranje antimonom dovodi do smanjenja veličine zrna u odnosu na nedopiran uzorak, pri čemu je najmanja veličina zrna $\approx 2\text{ }\mu\text{m}$ zabeležena kod uzorka BSSO $_4$ -KS-1600 (Slika 17b). Sa priloženih mikrografija uočava se tendencija rasta zrna i proširenja raspodele njihove veličine sa povećanjem koncentracije dopanta u keramičkim uzorcima BSSO $_x$ -KS-1600 ($x > 4$). Prisustvo zaostalih pora koje se zapaža u keramičkim uzorcima BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 4, 6$ i 10) rezultovalo je njihovom nižom gustinom (Slika 17b, c i e).



Slika 17. SEM mikrografije urađene na prelomu uzoraka BSSO $_x$ -KS-1600: a) $x = 0$; b) $x = 4$; c) $x = 6$; d) $x = 8$; i e) $x = 10$.

U svrhu potpunog otkrivanja mikrostrukture, SEM analiza je urađena i na termički nagriženim prelomima BSSO6-KS-1600 i BSSO8-KS-1600 uzoraka (Slika 18). Predstavljene mikrografije otkrivaju da su zrna ovih uzoraka zapravo rezultat srastanja primarnih zrna submikronske veličine.



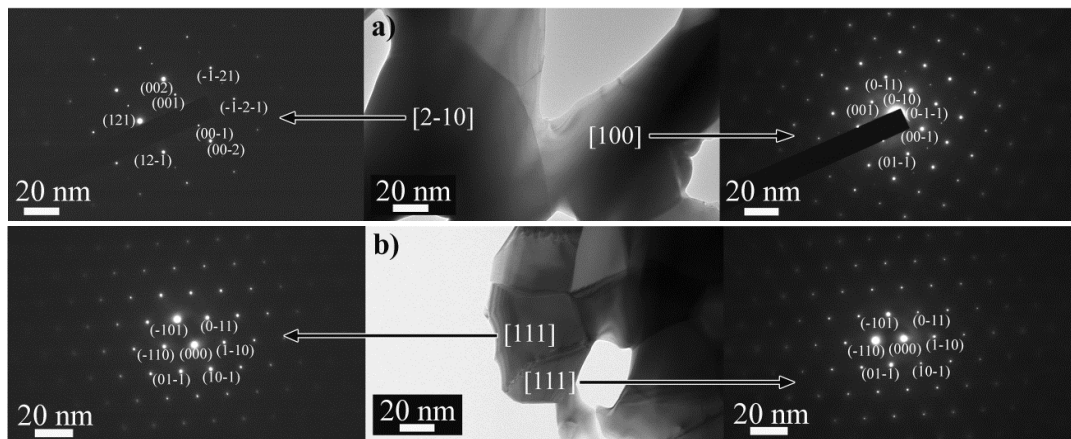
Slika 18. SEM mikrografije urađene na termički nagriženim prelomima uzoraka BSSO_x-KS-1600:
a) $x = 6$ i b) $x = 8$.

Rezultati transmisione elektronske mikroskopije, kojom su detaljno okarakterisana dva BSSO_x-KS-1600 ($x = 0$ i 8) keramička uzorka, ukazuju na prisustvo zrna neuniformnih po veličini i obliku, u oba uzorka. Nedopirani uzorak karakterišu zrna nedefinisanog oblika, veličine do 100 nm (Slika 19a, sredina), dok su kod dopiranog uzorka zrna sitnija i dostižu veličinu od 50 nm (Slika 19b, sredina).

Na Slici 19 prikazani su i SAED snimci za BSSO_x-KS-1600 ($x = 0$ i 8) keramičke uzorke urađeni na zrnima prethodno prikazanim na TE mikrografijama. Kod nedopiranog uzorka BSSO₀-KS-1600, zrno 1 i zrno 2 su posmatrana iz različitih kristalografskih pravaca. Na osnovu SAED snimka za zrno 1 posmatrano iz kristalografskog pravca $[2-10]$ (Slika 19a-levo), izračunate su vrednosti međuravanskih rastojanja $d = 0,4194$ nm, $d = 0,2096$ nm i $d = 0,1699$ nm koje odgovaraju kristalografskim ravnima (001), (002), (121) kubne strukture BaSnO₃, redom. Sa SAED snimka za zrno 2 posmatrano iz kristalografskog pravca $[100]$ (Slika 19a-desno), identifikovane su difrakcije sa kristalografskih ravni (001) i (011) kubne strukture BaSnO₃, čije su d vrednosti 0,4202 nm i 0,2920 nm, redom. Između difrakcija sa istih kristalografskih ravni za dva zrna posmatrana iz različitih kristalografskih pravaca došlo je do formiranja visokougone granice (engl. *High angle grain boundary*) [145, 146].

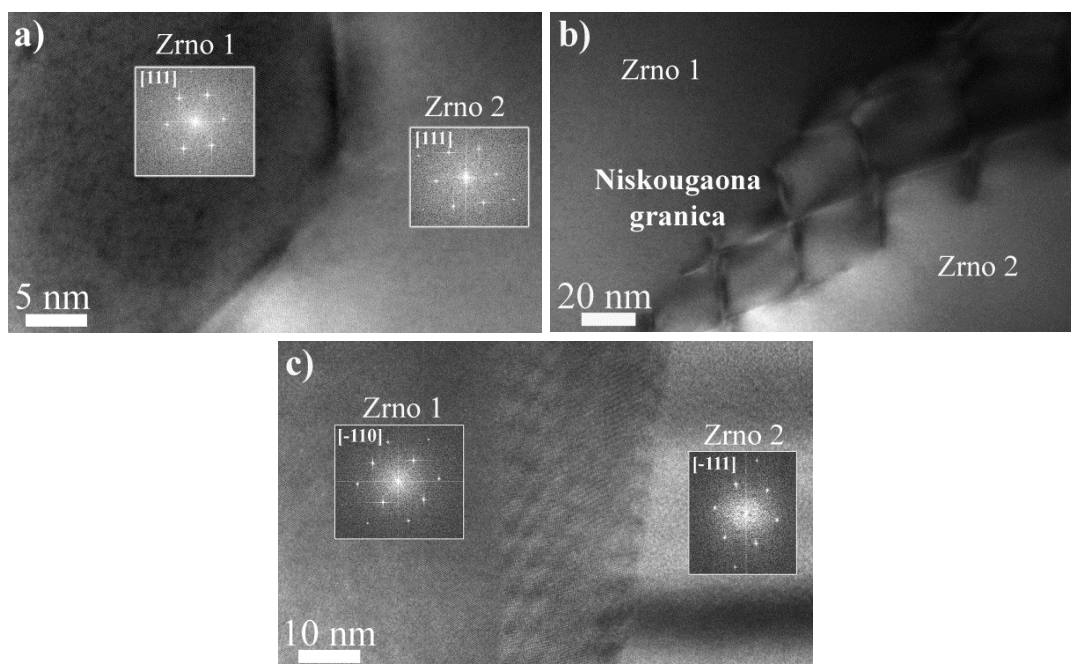
Za BSSO₈-KS-1600 keramički uzorak su prikazani SAED snimci za dva zrna (zrno 1 i zrno 2) koja su posmatrana iz istog kristalografskog pravca $[111]$ (Slika 19b levo i desno). Za zrno 1 i zrno 2 su izračunate vrednosti međuravanskog rastojanja, $d = 0,2919$ nm i $d = 0,2924$ koje odgovaraju kristalografskim ravnima (110) kubne strukture BaSnO₃. Između ova dva zrna, posmatrana iz istog kristalografskog pravca $[111]$, došlo je do formiranja niskougone granice zrna (engl. *Low angle grain boundary*).

grain boundary, LAGB). Pojam „niskougaona granica” se odnosi na granicu koja se formira između dva susedna zrna pod uglom manjim od 15° [145–150]. Ove granice se najčešće opisuju kao nizovi dislokacija koji nastaju usled stresa i naprezanja unutar kristalne rešetke. Nakon što dobiju dovoljnu količinu energije, tokom termičkog tretmana, dislokacije počinju da se kreću i nakon postizanja ravnotežnog stanja u sistemu, raspoređuju se jedna iznad druge formirajući niskougaonu granicu [146, 148–150].



Slika 19. TEM mikrografije za BSSO_x-KS-1600 keramičke uzorke: a) $x = 0$ i b) $x = 8$. SAED snimci (levo i desno) urađeni na odgovarajućim zrnima istih uzoraka.

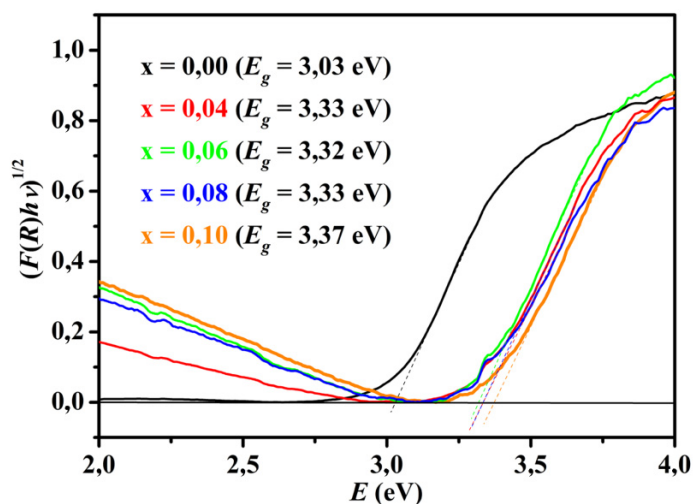
Postojanje niskougaonih granica zrna kod ovog uzorka je potvrđeno HRTEM analizom. Na Slici 20a su prikazane HRTEM mikrografije sa umetnutim Brzim Furijeovim Transformacijama (engl. *Fast Fourier transformation, FFT*) za zrno 1 i zrno 2 posmatranih iz kristalografskog pravca [111]. Ugao između difrakcija sa istih kristalografskih ravni za dva susedna zrna (zrno 1 i zrno 2) je $\approx 4,38^\circ$, što ovu granicu čini niskougaonom. Na Slici 20b je prikazana HRTEM mikrografija na manjem uvećanju, sa koje se jasno vidi stepeničasta forma ove niskougaone granice. S obzirom na to da je prisustvo niskougaonih granica utvrđeno samo u uzorku BSSO8-KS-1600, može se pretpostaviti da je koncentracija antimona od 8 % (mol.) u BSO doprinela njihovom nastanku. Međutim, udeo niskougaonih granica u odnosu na visokougaone granice zrna koje su uglavnom formirane u ovom uzorku je veoma mali. Jedna od mnogobrojnih visokougaonih granica zrna pronađenih u ovom uzorku je prikazana na Slici 20c. Sa HRTEM mikrografije sa umetnutim *FFT* za dva zrna (zrno 1 i zrno 2) posmatrana iz različitih kristalografskih pravaca $[-110]$ i $[-111]$, jasno se vidi da je između ovih zrna formirana granica pod većim uglom.



Slika 20. HRTEM mikrografije za uzorak BSSO8-KS-1600 sa umetnutim *FFT* za dva zrna posmatrana iz kristalografskih pravaca: a) $[111]$; b) Stepeničasta forma niskougaone granice između ovih zrna na manjem uvećanju; c) Dva susedna zrna posmatrana iz kristalografskih pravaca $[-110]$ i $[-111]$.

5.3.2 Optička svojstva keramičkih BSSO-KS uzoraka

Vrednost energetskog procepa serije uzoraka BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) određena je na osnovu njihovih refleksionih spektara uz primenu Kubelka-Munk modela i linearizacije po Tauku. Za nedopiran uzorak ova vrednost iznosi 3,03 eV (Slika 21). Dodatak antimona je uticao na povećanje energetskog procepa, pa su dobijene vrednosti: 3,33 eV; 3,32 eV; 3,33 eV i 3,37 eV za dopirane uzorke $x = 4; 6; 8$ i 10 , redom (Slika 21). Ovo povećanje energetskog procepa ukazuje na pomeranje Fermijevog nivoa u provodnu traku nakon dopiranja i u literaturi je poznato pod nazivom plavi pomeraj ili Burštajn-Mosov pomeraj (engl. *Burstein-Moss shift*) [34, 51, 54, 59]. Vrednost energetskog procepa dopiranih uzoraka je skoro konstantna, zaključno sa koncentracijom antimona od $x = 8$, nakon čega se neznatno povećava, što može biti posledica blizine granice rastvorljivosti antimona u rešetki BaSnO $_3$.

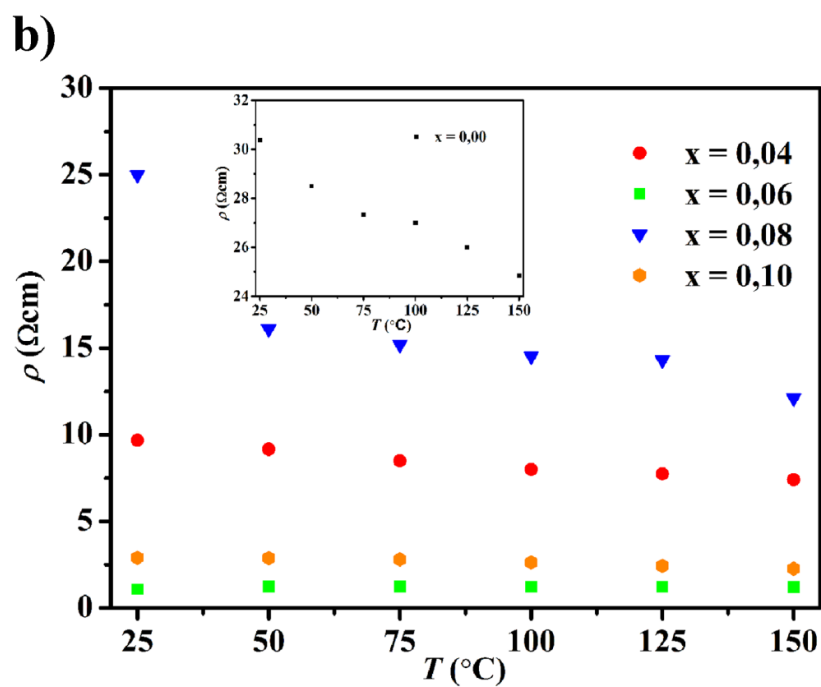
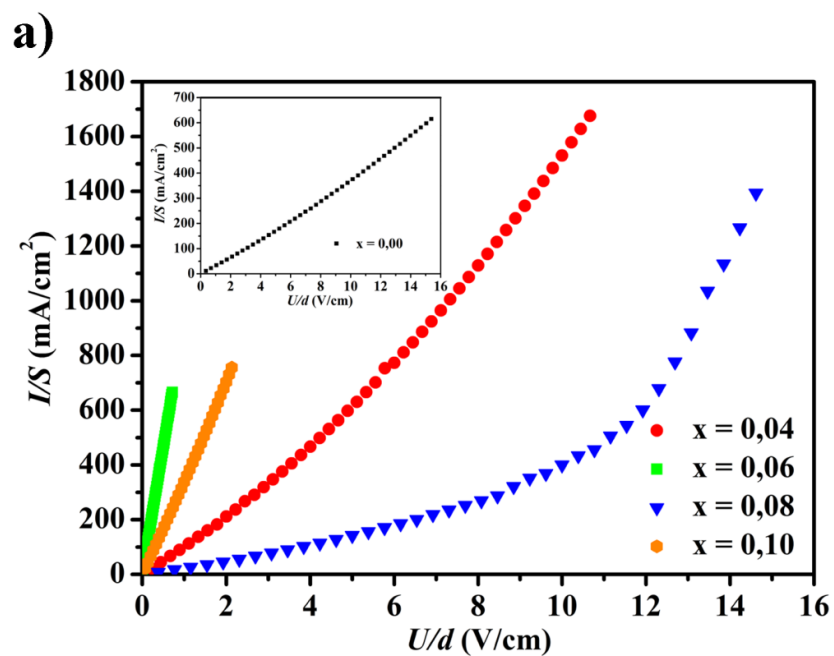


Slika 21. Tauc dijagram za BSSO_x-KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) sprašene uzorke.

5.3.3 Električna svojstva BSSO-KS uzoraka

Električna svojstva BSSO_x-KS ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) keramičkih uzoraka ispitivana su merenjem I - U karakteristike na sobnoj temperaturi, praćenjem zavisnosti specifične otpornosti od temperature u opsegu od 25 do 150 °C, kao i primenom impedansne spektroskopije na temperaturi od 25 °C.

Merenje I - U karakteristike sinterovanog materijala omogućava uvid u njegova električna, ali i mikrostrukturna svojstva, pružajući kompleksnije sagledavanje i razumevanje uzajamne povezanosti ovih svojstava. Kao što je navedeno u poglavlju 2.1., strujno-naponska karakteristika materijala se direktno dovodi u vezu sa prisustvom dvostruke Šotkijeve barijere na granici zrna. Imajući u vidu da je BaSnO₃ poluprovodnik, za nedopiran uzorak je očekivana nelinearna I - U karakteristika. Ipak, rezultati električnih merenja odstupaju od očekivanih i dobijena je gotovo linearna I - U karakteristika, kao i niska vrednost specifične otpornosti (Slika 22a – umetnut grafik). Dopiranje BaSnO₃ antimonom je uticalo na dodatno smanjenje specifične otpornosti (Slika 22a, Tabela 5). Električna merenja vršena u temperaturnom opsegu 25–150 °C pokazuju gubitak eksponencijalne zavisnosti specifične otpornosti od temperature, koja je skoro konstantna za uzorke BSSO6-KS-1600 i BSSO10-KS-1600 (Slika 22b).



Slika 22. a) I - U karakteristika za BSSO $_x$ -KS-1600 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8$ i 10] keramičke uzorke na sobnoj temperaturi. b) Temperaturna zavisnost specifične otpornosti za iste uzorke u opsegu od 25 do 150 °C

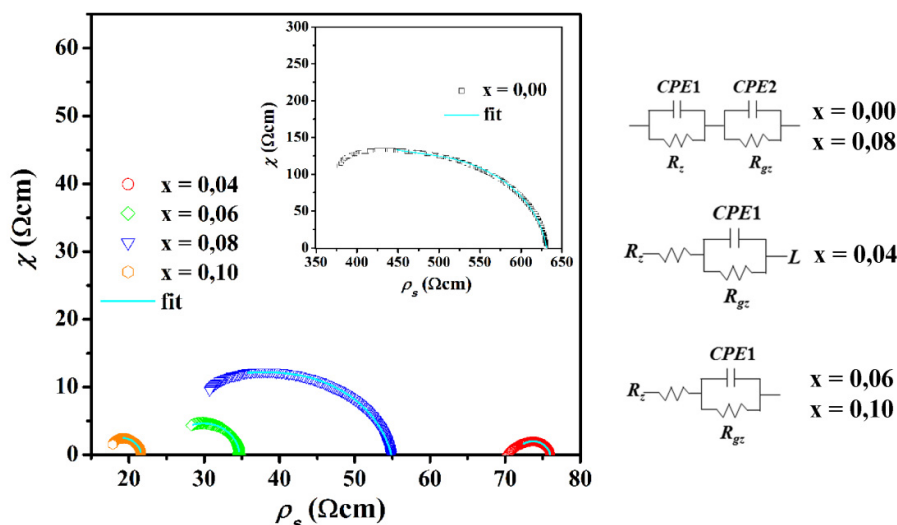
Impedansna spektroskopija (IS) je metoda koja služi za analizu mikrostrukturnih i električnih svojstava materijala, praćenjem promene impedanse u zavisnosti od promene frekvencije naizmenične struje. Primenom ove metode u širokom frekventnom opsegu moguće je odrediti doprinose različitih komponenti otpora ukupnoj električnoj otpornosti materijala. Ove komponente su: otpor unutrašnjosti zrna (R_z) koji se javlja na visokim frekvencijama, otpor granice zrna (R_{gz}) koji se javlja na niskim frekvencijama i otpor elektroda (R_e). Analiza eksperimentalnih podataka zasnovana je na njihovom utaćnjavanju korišćenjem softvera *EIS Spectrum Analyzer* pomoću modela ekvivalentnog strujnog kola koje najbolje opisuje električna svojstva ispitivanog materijala. Impedansni spektri se često predstavljaju preko Najkvistovog (*Nyquist*) dijagrama, tj. preko dijagrama zavisnosti imaginarne komponente (Z'') od realne komponente impedanse (Z') sistema [151]. U ovom slučaju, zbog jasnoće i poređenja sa rezultatima dobijenim merenjem $I-U$ karakteristike za BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorke, imaginarni deo specifične otpornosti biće označen kao χ , dok će realni deo specifične otpornosti biti označen kao ρ_s . Vrednosti koje su dobijene za ukupnu električnu otpornost, kao i one koje se odnose na otpornost unutrašnjosti zrna su prikazane u Tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati dobijeni primenom AC električnih merenja: ukupna specifična otpornost (ρ_u), specifična otpornost zrna (ρ_z) i granice zrna (ρ_{gz}), kapacitivnost ($C1$ i $C2$), koeficijent od $CPE1$ i $CPE2$ (n), kao i ukupna specifična otpornost dobijena na osnovu DC električnih merenja (ρ_{dc}) za BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorke.

BaSn $_{1-x}$ Sb $_x$ O $_3$ x [% (mol.)] Sb	ρ_u [Ω cm]	ρ_z [Ω cm]	ρ_{gz} [Ω cm]	Kapacitivnost, $C1/C2$ [nF]	Koeficijent od $CPE1/CPE2, n$	Kalem, L	ρ_{dc} [Ω cm]
$x = 0$	631,21	440,93	190,27	0,007/0,43	0,86/0,92	-	30,38
$x = 4$	75,97	71,30	4,68	-/29,20	-/0,92	$4,58 \times 10^{-9}$	9,68
$x = 6$	34,69	25,10	9,59	-/3,14	-/0,98	-	1,08
$x = 8$	54,86	31,41	23,45	0,052/1,79	0,84/0,87	-	25,00
$x = 10$	21,65	5,33	16,32	4,91	0,96	-	2,90

Prisustvo polukruga u impedansnim spektrima potvrđuje da svi BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorci imaju električna svojstva tipična za poluprovodnike sa dvostrukom Šotkijevom barijerom na granici zrna (Slika 23). U cilju određivanja doprinosa otpora unutrašnjosti zrna i granice zrna na ukupnu otpornost materijala, impedansni spektri BSSO $_x$ -KS-1600 ($x = 0, 6, 8$ i 10) uzoraka su fitovani korišćenjem ekvivalentnog kola koje sadrži dva serijski vezana otpornika, R_z i R_{gz} . Zbog induktivnosti, koja se javlja pri merenju na visokim frekvencijama, kod uzorka BSSO4-KS-1600 u ekvivalentno kolo je uključen i kalem L serijski vezan za R_z . Zbog poroznosti i nehomogenosti mikrostrukture dolazi do spuštanja polukrugova u impedansnom spektru, pa se kondenzator C , koji bi u idealnom sistemu bio paralelno vezan za otpornike, zamenjuje elementom konstantne faze,

CPE. Kod uzoraka BSSO x -KS-1600 ($x = 4, 6$ i 10) korišćen je jedan *CPE1* paralelno vezan za R_{gz} , dok je utajnjavanje impedansnih spektara uzoraka sa $x = 0$ i $x = 8$ % (mol.) Sb zahtevalo uvođenje dva elementa konstantne faze, *CPE1* i *CPE2*, koji su paralelno vezani za R_z i R_{gz} .



Slika 23. Impedansni spektri za BSSO x -KS-1600 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8$ i 10] uzorke i odgovarajuća ekvivalentna kola.

U Tabeli 5 su prikazane vrednosti za ukupnu specifičnu otpornost, otpornost koja potiče od zrna i granice zrna, kapacitivnost i koeficijent *CPE1* i *CPE2* za BSSO x -KS-1600 ($x = 0, 4, 6, 8, i 10$) uzorke nakon fitovanja njihovih impedansnih spektara. Vrednosti koje su dobijene za ukupnu specifičnu otpornost, na osnovu rezultata impedansne spektroskopije za BSSO x -KS-1600 uzorke, u velikoj meri odstupaju od rezultata dobijenih na osnovu rezultata DC električnih merenja. Ovakav rezultat je najverovatnije posledica velike poroznosti, odnosno niskih gustina, koje su za ove uzorke bile ispod 80 % ρ_t . Uzorak koji ima najveću gustinu je BSSO8-KS-1600, a pokazuje najmanje neslaganje između AC i DC merenja.

5.4 Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem (BSSO-SPS)

Optimizacija uslova spark plazma sinterovanja u cilju dobijanja keramičkih uzoraka BSSO zadatih karakteristika obuhvatala je sinterovanje na sledećim temperaturama: 1000, 1050, 1100, 1200 i 1250 °C. Vremena trajanja procesa sinterovanja bila su 5, 10, 15 i 30 min, pri konstantnom pritisku od 60 MPa, uz brzinu zagrevanja od 100 °C min⁻¹. Tokom procesa optimizacije, eliminacioni parametar je bila gustina dobijenih keramičkih uzoraka, pa su iz daljeg ispitivanja isključivani uzorci čije su gustine bile ispod 70 % ρ_t .

Sinterovanjem na 1000 i 1050 °C u trajanju od 5 min dobijeni su kruti keramički uzorci maksimalne gustine 68 % ρ_t . Produženo vreme sinterovanja na istim temperaturama nije doprinelo povećanju gustine, a dobijeni keramički uzorci su se raslojavali odmah po vađenju iz kalupa.

Da bi se povećala gustina keramičkog materijala povećana je temperatura sinterovanja, pa su nakon sinterovanja na 1100 i 1200 °C tokom 5 min, dobijeni keramički materijali gustine do 82 % ρ_t i 96 % ρ_t , redom. Kao i u slučaju nižih temperatura, produžavanje vremena sinterovanja nije dovelo do povećanja gustine materijala, već do topljenja pojedinih faza u sistemu zbog čega nastaju nehomogeni uzorci nižih gustina.

Dalje povećanje temperature sinterovanja na 1250 °C, nezavisno od dužine trajanja procesa, dovodi do topljenja uzoraka u kalupu, što ukazuje na to da je temperatura sinterovanja suviše visoka. Nakon ovih preliminarnih istraživanja, u daljem toku eksperimentalnog rada analizirani su uzorci sinterovani na 1100 i 1200 °C u trajanju od 5 min. Da bi se nadoknadio eventualni gubitak kiseonika tokom sinterovanja u vakuumu, uzorci su nakon sinterovanja žareni na 700 °C tokom 2 h u atmosferi vazduha. Vrednosti gustina ovih uzoraka prikazane su u Tabeli 6.

Tabela 6. Gustina BSSO $_x$ -SPS-T ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka sinterovanih na temperaturama od 1100 i 1200 °C u trajanju od 5 min.

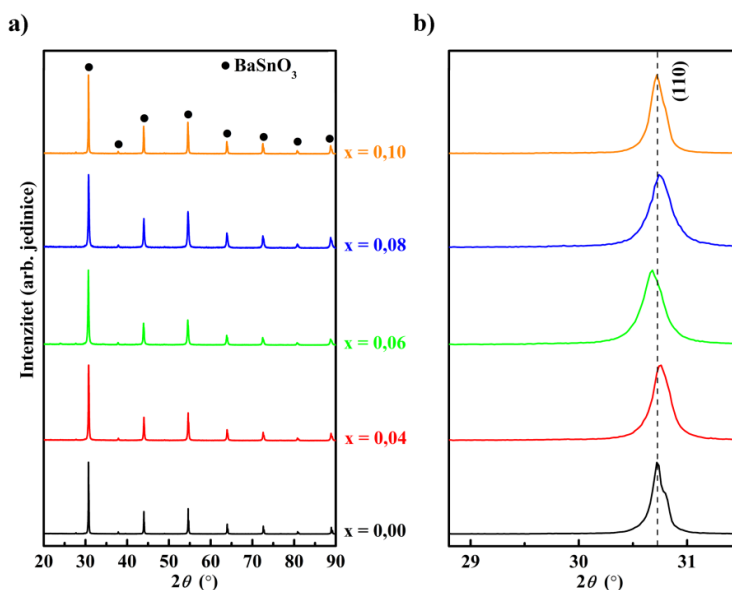
BaSn $_{1-x}$ Sb $_x$ O $_3$ x [% (mol.)] Sb	Gustina, ρ [% ρ_t] 1100 °C	Gustina, ρ [% ρ_t] 1200 °C
$x = 0$	80	96
$x = 4$	73	95
$x = 6$	72	84
$x = 8$	80	86
$x = 10$	82	79

Po analogiji sa konvencionalno sinterovanim, spark plazma sinterovani uzorci će u daljem tekstu biti obeleženi kao BSSO $_x$ -SPS-1100 i kao BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10).

5.4.1 Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem na 1100 °C (BSSO-1100-SPS)

Primenom XRD metode dobijeni su podaci o faznom sastavu BSSO $_x$ -SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8, 10$) uzoraka i njihovim strukturnim karakteristikama – parametar (a) i zapremina (V) jedinične ćelije i veličina kristalita. Svi pikovi na difraktogramima prikazanim na Slici 24 odgovaraju

refleksijama kubne strukture BaSnO₃ (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, JCPDS kartica broj: 89-2488), ali se ne uočava trend pomeranja položaja najintenzivnijeg pika ka nižim vrednostima ugla 2θ .



Slika 24. a) Difraktogrami BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8, i 10$) sprasjenih uzoraka.

b) Položaj pikova najjače (110) refleksije.

Ipak, povećanje parametra i zapremine jedinične ćelije dopiranih uzoraka u odnosu na nedopiran, ukazuju na ugradnju trovaletnog antimona u rešetku BaSnO₃ (Tabela 7). Kod ove serije uzoraka ne postoji trend zavisnosti promene parametara prikazanih u Tabeli 7 od koncentracije dopanta, što se može pripisati uslovima sinterovanja jer istovremeno dejstvo visoke temperature i pritiska u redukcionoj atmosferi dovede do formiranja različitih vrsta defekata koji utiču na strukturne i mikrostrukturne parametre. Za razliku od konvencionalno sinterovanih uzoraka, veličina kristalita se značajno smanjuje dopiranjem, što je posebno izraženo kod uzorka sa 8 % (mol.) antimona.

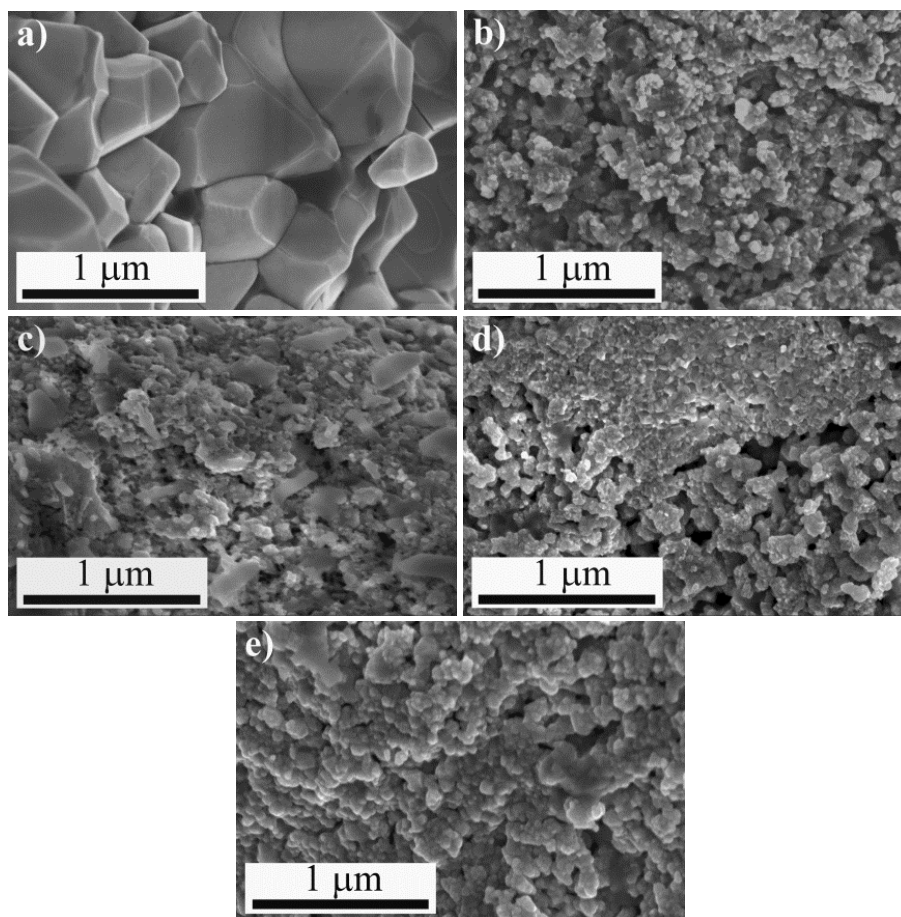
Tabela 7. Izračunate vrednosti za parametar jedinične ćelije (a), zapreminu jedinične ćelije (V), veličinu kristalita i dužine Sn-O i Ba-O veza kod BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8 i 10$) korišćenjem

PowderCell, *LSUCRI* i *CrystalMaker* programa.

BaSn _{1-x} Sb _x O ₃ x [% (mol.)] Sb	Parametar jedinične ćelije, a [Å] *	Zapremina jedinične ćelije, V [Å ³] *	Veličina kristalita [nm] •	Dužina Sn-O veze [Å] †	Dužina Ba-O veze [Å] †
$x = 0$	4,1178 (4)	69,82 (2)	152	2,0589	2,9117
$x = 4$	4,1193 (8)	69,90 (4)	65	2,0596	2,9128
$x = 6$	4,1241 (6)	70,14 (3)	51	2,0621	2,9162
$x = 8$	4,1215 (9)	70,01 (5)	37	2,0607	2,9143
$x = 10$	4,1229 (6)	70,08 (3)	74	2,0615	2,9153

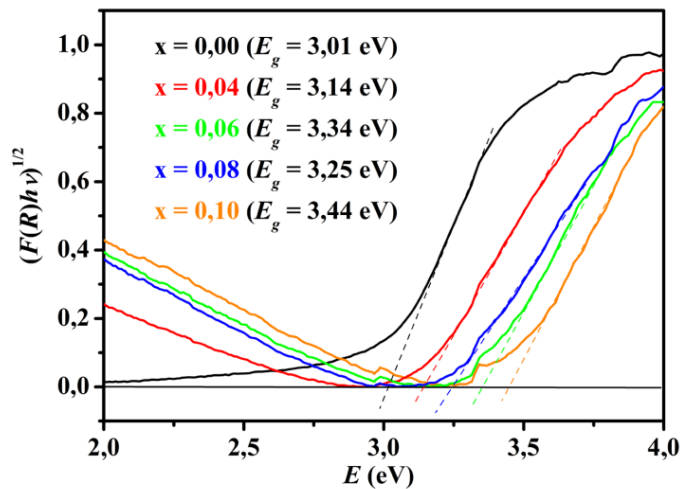
* – *LSUCRI*; • – *PowderCell*; † – *CrystalMaker*

FE-SEM mikrografije urađene na prelomu BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka prikazane su na Slici 25. Mikrostrukturu nedopiranog uzorka čine jasno definisana zrna veličine od $0,5$ do $1 \mu\text{m}$, sa vidljivim porama zaostalim oko većih zrna (Slika 25a). Dodatak antimona dovodi do naglog smanjenja veličine zrna na svega nekoliko nanometara (Slika 25b–e). Kod dopiranih BSO uzoraka dolazi do povećanja električne provodljivosti i pojave dvostrukog Džulovog zagrevanja tokom spark plazma sinterovanja, što dodatno suzbija rast zrna. Sa mikrografija dopiranih uzoraka se vidi da je na nekim mestima došlo do formiranja većih i dobro iskristalisanih zrna, verovatno u oblastima lokalnog pregrevanja uzorka.



Slika 25. FE-SEM mikrografije urađene na prelomu uzoraka BSSO_x-SPS-1100: a) $x = 0$; b) $x = 4$; c) $x = 6$; d) $x = 8$; e) $x = 10$.

Optička svojstva ovih uzoraka određivana su na osnovu refleksionih spektara spraćenih BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka (Slika 26). Iako vrednosti energetskog procepa u seriji dopiranih uzoraka nisu tako bliske kao u slučaju kovencionalno sinterovane keramike i kod spark plazma sinterovanih dopiranih uzoraka javlja se Burštajn-Mosov pomeraj.

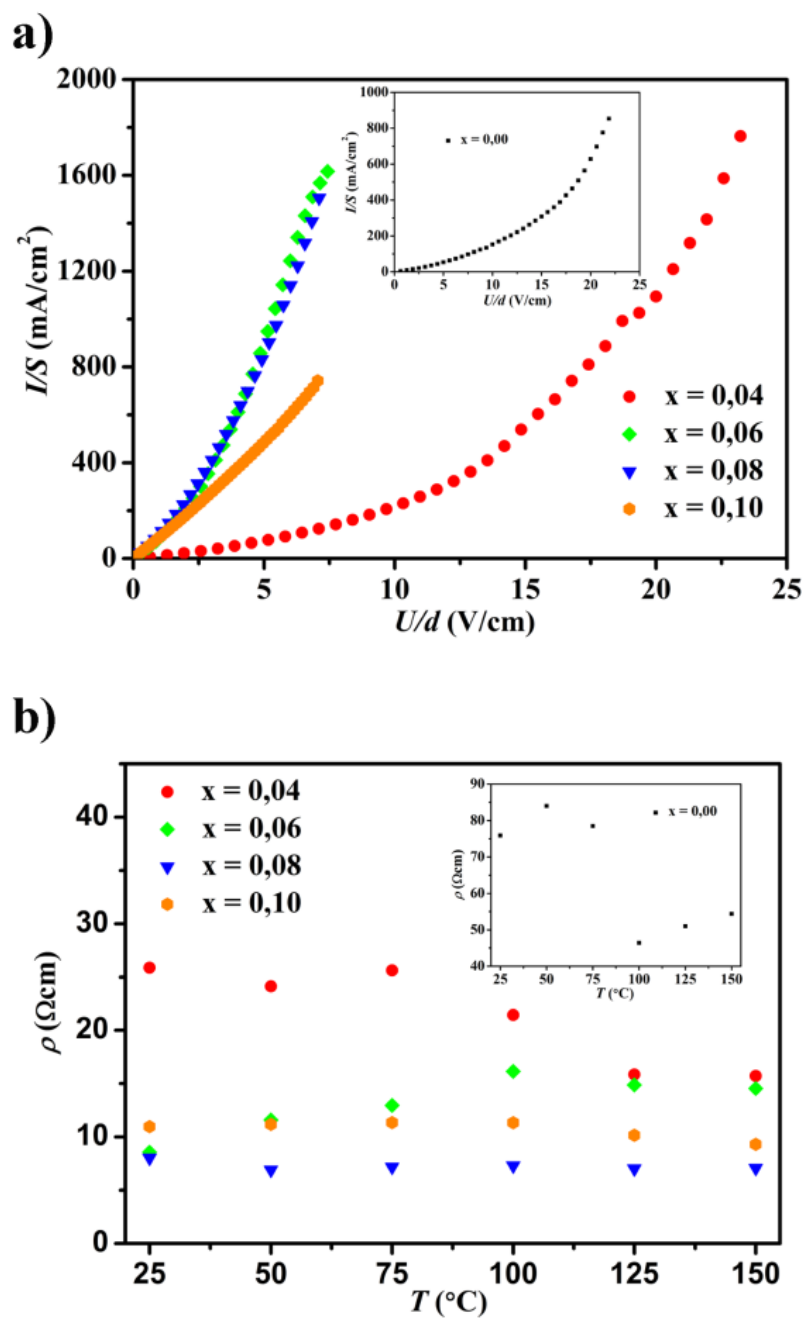


Slika 26. Tauc dijagrami za BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8, 10$) sprašene uzorke.

Na Slici 27a predstavljena je I - U karakteristika uzoraka BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8, i 10$) merena na temperaturi od 25 °C. Na osnovu nelinearne I - U karakteristike na sobnoj temperaturi, poluprovodnička svojstva su potvrđena kod nedopiranog (Slika 27a, umetak) i uzorka sa najnižom koncentracijom antimona (Slika 27a). Povećanje koncentracije dopanta menja električna svojstva materijala što rezultuje promenom izgleda krive strujno-naponske karakteristike, koja počinje da poprima izgled karakterističan za materijale koji ispoljavaju metalni tip provodljivosti.

Na osnovu pregleda izračunatih vrednosti za specifičnu otpornost uzoraka BSSO_x-SPS-1100 ($x = 4, 6, 8, i 10$) (Tabela 8) uočava se da dopiranje antimonom dovodi do značajnog smanjenja ove veličine, odnosno do povećanja provodljivosti uzoraka. Najniža vrednost specifične otpornosti (8,03 Ωcm) zabeležena je kod uzorka BSSO8-SPS-1100.

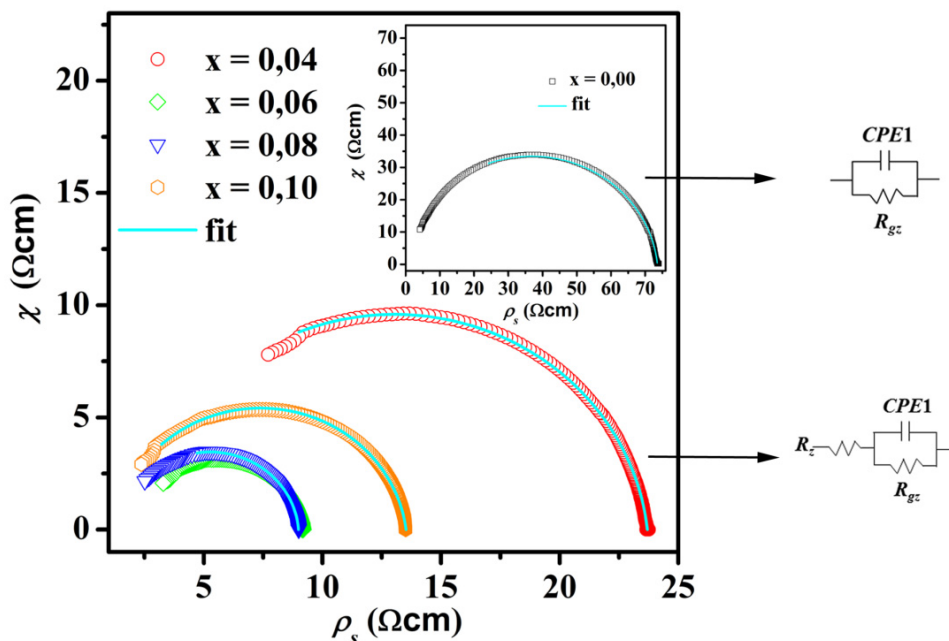
Za potencijalnu primenu ovakvih materijala veoma je važno da vrednost njihove otpornosti bude konstantna pri promeni temperature. Praćenje promene specifične otpornosti uzoraka BSSO_x-SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8 i 10$) sa temperaturom ukazuje na to da samo uzorci dopirani sa 8 i 10 % (mol.) pokazuju konstantnu vrednost specifične otpornosti u ispitivanom temperaturnom opsegu (Slika 27b).



Slika 27. a) I - U karakteristika za uzorke BSSO $_x$ -SPS-1100 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8$ i 10] na sobnoj temperaturi; b) Temperaturna zavisnost specifične otpornosti za iste uzorke u opsegu od 25 do 150 $^{\circ}\text{C}$.

Prisustvo jednog polukruga u impedansnim spektrima BSSO $_x$ -SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka potvrđuje njihova poluprovodnička svojstva (Slika 28). Spektri nedopiranog uzorka su fitovani pomoću ekvivalentnog kola koje se sastoji iz jednog otpornika, R_{gz} , za koji je paralelno vezan element konstantne faze, $CPE1$. Fitovanje impedansnih spektara za dopirane uzorke ($x = 4, 6,$

8 i 10) vršeno je pomoću ekvivalentnog kola koje se sastoji iz dva serijski vezana otpornika, R_z i R_{gz} , i elementa konstantne faze, $CPE1$, paralelno vezanog za R_{gz} .



Slika 28. Impedansni spektri za uzorke BSSO x -SPS-1100 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8$ i 10] sa odgovarajućim ekvivalentnim kolima.

Rezultati fitovanja za sve BSSO x -SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorke su predstavljeni u Tabeli 8. Iz prikazanih rezultata uočava se nagli pad specifične otpornosti (ρ_s) nakon dopiranja 4 % (mol.), a potom i umerenije smanjenje specifične otpornosti koje je uslovljeno povećanjem koncentracije dopanta, zaključno sa 8 % (mol.). Dalje povećanje koncentracije dopanta vodi ka rastu specifične otpornosti. Vrednosti za specifične otpornosti dobijene na osnovu AC električnih merenja su u dobroj saglasnosti sa vrednostima za specifične otpornosti koje su dobijene primenom DC (I - U karakteristika) merenja za sve uzorke BSSO x -SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10).

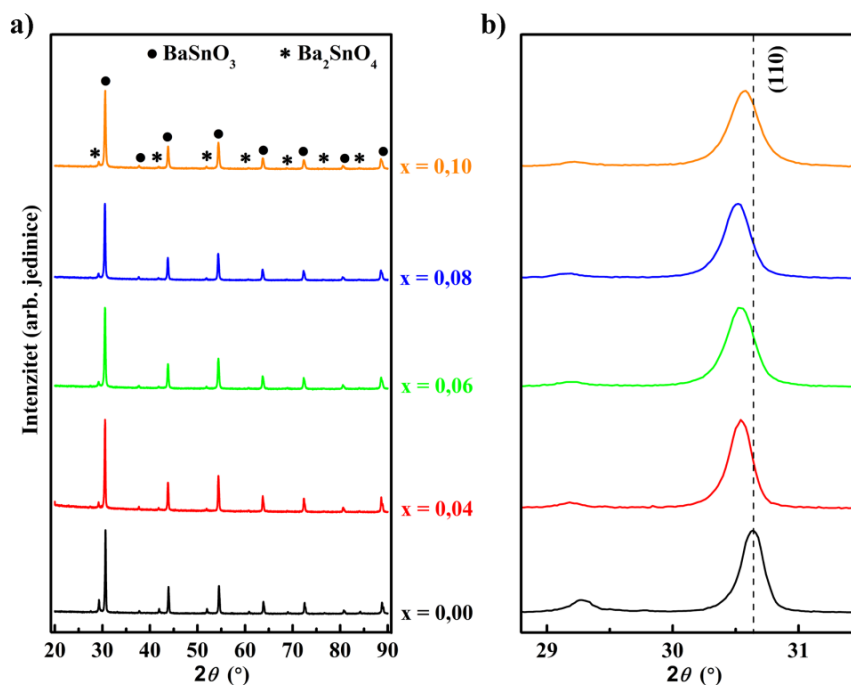
Tabela 8. Rezultati dobijeni primenom AC električnih merenja: ukupna specifična otpornost (ρ_u), specifična otpornost zrna (ρ_z) i granice zrna (ρ_{gz}), kapacitivnost (C), koeficijent od $CPE1$ (n), kao i ukupna specifična otpornost dobijena na osnovu DC električnih merenja (ρ_{dc}) za uzorke BSSO $_x$ -SPS-1100 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10).

BaSn $_{1-x}$ Sb $_x$ O $_3$ x [% (mol.)] Sb	ρ_u [Ω cm]	ρ_z [Ω cm]	ρ_{gz} [Ω cm]	Kapacitivnost, C , [nF]	Koeficijent od $CPE1$, n	ρ_{dc} [Ω cm]
$x = 0$	73,55	/	73,55	2,23	0,94	75,87
$x = 4$	23,69	2,38	21,31	1,18	0,93	25,88
$x = 6$	9,18	1,85	7,32	5,48	0,91	8,57
$x = 8$	8,99	1,54	7,45	1,08	0,95	8,03
$x = 10$	13,53	1,26	12,27	0,11	0,92	10,97

5.4.2 Analiza keramičkih uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem na 1200 °C (BSSO-1100-SPS)

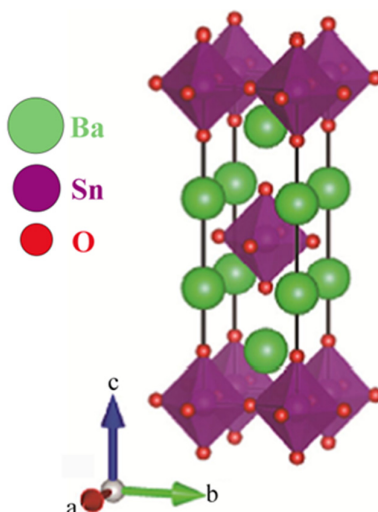
Nakon završetka sinterovanja pojedinih uzoraka iz serije BSSO $_x$ -SPS-1200 °C, na spoljašnjoj strani kalupa primećene su srebrnasto bele mekane kuglice. Sličnu pojavu zabeležili su Delorm (*Delorme*) i saradnici prilikom spark plazma sinterovanja SnO $_2$ [111]. Oni su na osnovu XRD analize utvrdili da se radi o kuglicama metalnog kalaja koji je nastao reakcijom SnO $_2$ i grafita iz seta za sinterovanje. Po analogiji sa rezultatima ovih istraživanja, pretpostavlja se da su kuglice nastale tokom spark plazma sinterovanja antimonom dopiranog BaSnO $_3$ takođe metalni kalaj, a njihova detaljnija analiza biće prikazana dalje u tekstu.

Rezultati XRD analize uzoraka BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) su prikazani na Slici 29 i u Tabeli 9. Na predstavljenim difraktogramima (Slika 29) uočava se prisustvo svih pikova koji odgovaraju kubnoj strukturi BaSnO $_3$, (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, JCPDS kartica broj: 89-2488), ali i pikovi koji pripadaju sekundarnoj fazi Ba $_2$ SnO $_4$ tetragonalne strukture (prostorna grupa $I4/mmm$, JCPDS kartica broj: 12-0665). Na prikazanim difraktogramima nije potvrđeno prisustvo elementarnog kalaja.



Slika 29. a) Difraktogrami BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) sprášenih uzoraka; b) Pomeranje pikova najjače (110) refleksije ka nižim vrednostima ugla 2θ .

Barijum-ortostanat, Ba₂SnO₄, koji pripada grupi RP slojevitih perovskita može se predstaviti i formulom BaO(BaSnO₃) s obzirom na to da se struktura ovog jedinjenja sastoji od pojedinačnih slojeva perovskita BaSnO₃ između kojih se nalazi sloj BaO (Slika 30) [38, 44, 47, 49, 76, 77]. Iako je stabilna na temperaturama višim od 1400 °C [47, 76], prisustvo ove faze nije potvrđeno analizom difraktograma uzoraka sinterovanih konvencionalnom metodom na 1600 °C. Njeno formiranje u BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorcima je posledica primenjene metode sinterovanja i faznog sastava kalcinisanog praha. Istovremeno dejstvo visoke temperature i pritiska, ali i redukciona atmosfera u kojoj se odigrava proces sinterovanja, su doveli do lokalnog pregrevanja u uzorku i redukcije SnO₂ iz kalcinisanog praha u elementarni kalaj. Gubitkom kalaja narušava se stehiometrija u BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorcima što je prouzrokovalo formiranje faze Ba₂SnO₄ bogate barijumom. Ipak, dopiranje antimonom suzbija formiranje sekundarne faze, pa njen udeo opada sa $\approx 15\%$ u nedopiranom uzorku, na $\approx 8\%$ u svim dopiranim uzorcima, nezavisno od koncentracije dopanta.



Slika 30. Kristalna struktura barijum-ortostanata, Ba_2SnO_4 . Preuzeto iz [152].

Kao i u slučajevima konvencionalnog i SPS sinterovanja na $1100\text{ }^\circ\text{C}$, povećanje parametra jedinične ćelije a (Tabela 9) kod dopiranih uzoraka ukazuje na ugrađivanje trovalentnog antimona na mesto četvorovalentnog kalaja u kristalnoj rešetki BaSnO_3 . Ipak, na parametar jedinične ćelije ne utiču samo valenca i jonski radijus dopanta, već i tačkasti defekti prisutni u materijalu, poput kiseoničnih vakancija ili jonskih vrsta nastalih usled promene valence katjona u redukcionoj atmosferi. Analizirajući uticaj prisustva kiseoničnih vakancija na svojstva barijum-stanata Lu (*Liu*) i saradnici su zaključili da one dovode do povećanja elektrostatičkog odbijanja između katjona barijuma i kalaja, što uzrokuje povećanje parametra jedinične ćelije [57]. Imajući u vidu da su najveće vrednosti parametra jedinične ćelije dobijene za seriju uzoraka BSSO $_x$ -SPS-1200, može se pretpostaviti da je ovaj rezultat posledica udruženog dejstva dopiranja antimonom i uslova sinterovanja koji dovode do pojave jačih odbojnih Kulonovih sila između Ba^{2+} i katjona koji mogu biti prisutni u više valentnih stanja: Sn(II)/Sn(IV) i Sb(III)/Sb(V).

Tabela 9. Izračunate vrednosti udela sekundarne faze (Ba_2SnO_4), parametara jedinične ćelije (a), zapremine jedinične ćelije (V), veličine kristalita, i dužine Sn-O i Ba-O veze za uzorke BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) korišćenjem *PowderCell*, *LSUCRI* i *CrystalMaker* programa.

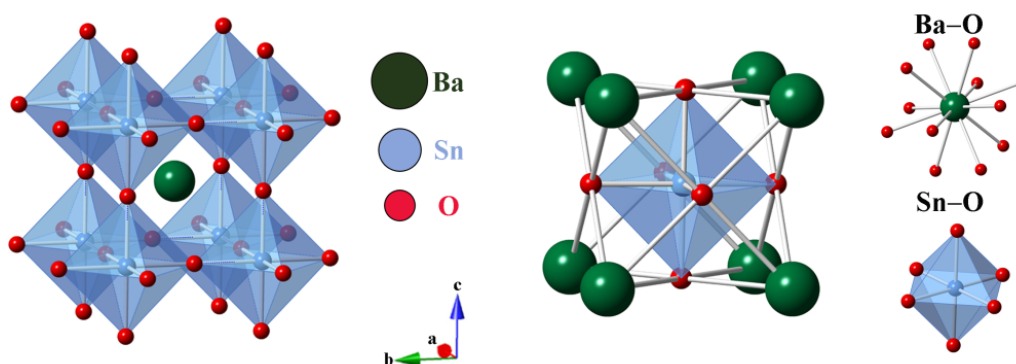
$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ x [% (mol.)] Sb	Udeo faze BaSnO_3 [%] *	Parametar jedinične ćelije, a [Å] •	Zapremina jedinične ćelije, V [Å ³] •	Veličina kristalita [nm] *	Dužina Sn-O veze, [Å] #	Dužina Ba-O veze, [Å] #
$x = 0$	85	4,1227 (4)	70,02 (2)	57	2,0614	2,9152
$x = 4$	93	4,1287 (9)	70,38 (4)	49	2,0643	2,9194
$x = 6$	92	4,1301 (9)	70,45 (4)	39	2,0650	2,9204
$x = 8$	92	4,1321 (9)	70,55 (4)	43	2,0661	2,9218
$x = 10$	92	4,1302 (4)	70,46 (2)	37	2,0651	2,9205

* – *LSUCRI*; • – *PowderCell*, # – *CrystalMaker*

Analizom podataka iz Tabele 9, osim za udeo sekundarne faze, nije bilo moguće utvrditi trend zavisnosti predstavljenih veličina od koncentracije dopanta, ali se ističe sličnost u vrednostima dobijenim za uzorke sa $x = 6$ i $x = 10$.

Na osnovu vrednosti parametra jedinične ćelije iz Tabele 9 dizajniran je strukturni model nedopiranog uzorka pomoću programa *CrystalMaker* (Slika 31), koji je korišćen i za izračunavanje dužina Sn-O i Ba-O veza kod svih BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka.

Podaci predstavljeni u Tabeli 9 pokazuju da se ove veze istežu sa povećanjem koncentracija dopanta. Ugao između Sn-O-Sn u oktaedrima se ne menja i za sve uzorke iznosi 180° ukazujući na stabilnost perovkitne faze nakon dopiranja.



Slika 31. Strukturni model BaSnO₃ dizajniran u programu *CrystalMaker* za uzorak BSSO0-SPS-1200.

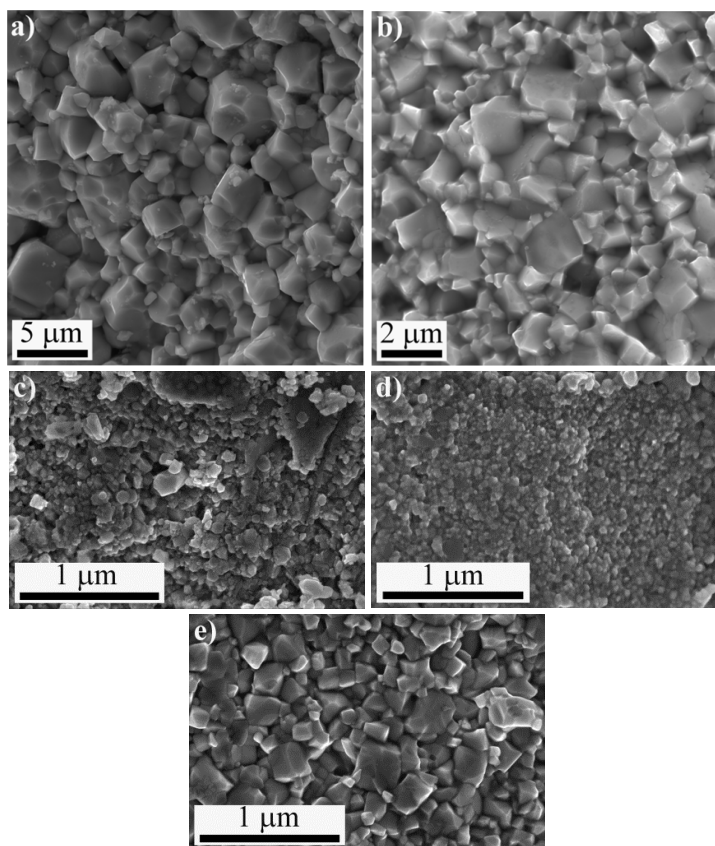
Zbog prisustva sekundarne faze i mogućeg otparavanja kalaja, urađena je ICP-OES analiza na tri BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) uzorka, kao i na svojoj kuglici formiranoj na površini kalupa (Tabela 10). Poređenje moljskih odnosa konstitutivnih katjona sinterovanih uzoraka sa eksperimentalno zadatim vrednostima potvrđuje otparavanje kalaja tokom sinterovanja uz nepromenjen odnos Ba : Sb. Na osnovu ICP-OES analize, sastav sive kuglice čine Sn, Ba i Sb u molskom odnosu Sn : Ba : Sb = 5,6 : 0,6 : 0,03. Ova analiza potvrđuje pretpostavku da je tokom sinterovanja u vakuumu, na kontaktnim površinama došlo do reakcije SnO₂ iz kalcinisanog praha i grafita (iz seta za sinterovanje), pri čemu se izdvaja elementarni kalaj. Nakon hlađenja, kalaj se taloži na površini kalupa, a u reakcionom sistemu se stvaraju uslovi za formiranje sekundarne faze bogate barijumom, Ba₂SnO₄.

Tabela 10. Rezultati ICP-OES analize za BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) uzorke.

BaSn _{1-x} Sb _x O ₃ x [% (mol.)] Sb	Ba : Sn : Sb molski odnos, teorijski	Ba : Sn : Sb molski odnos, eksperimentalni
$x = 0$	1 : 1 : 0	1 : 0,79 : 0
$x = 4$	1 : 0,96 : 0,04	1 : 0,75 : 0,036
$x = 8$	1 : 0,92 : 0,08	1 : 0,72 : 0,08

Poznavanje mikrostrukturnih svojstava materijala je važno zbog njihove uske povezanosti sa električnim svojstvima. Nasuprot konvencionalnim metodama sinterovanja koje favorizuju rast zrna, kod SPS metode se, osim snižavanja temperature sinterovanja u odnosu na konvencionalni postupak, očekuje i dobijanje sitnozrne keramike, zbog velike brzine zagrevanja i kratkog vremena zadržavanja na temperaturi sinterovanja.

Analizom FE-SEM mikrografija urađenih na prelomu nedopiranog uzorka uočava se gusta mikrostruktura uz prisustvo manjih pora oko većih zrna (Slika 32a). Zrna su uglavnom kockastog oblika, sa širokom raspodelom veličina. Dodatak antimona ne utiče na promenu oblika, ali značajno smanjuje veličinu zrna, što je posebno izraženo kod uzoraka BSSO6-SPS-1200 i BSSO8-SPS-1200 (Slika 32b–e).



Slika 32. FE-SEM mikrografije urađene na prelomu uzoraka BSSO_x-SPS-1200:

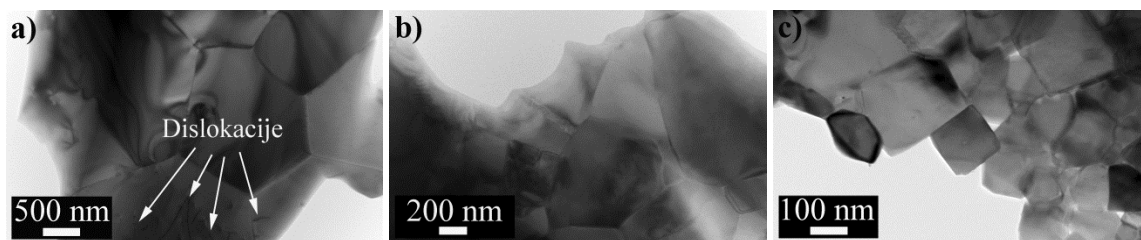
a) $x = 0$; b) $x = 4$; c) $x = 6$; d) $x = 8$ i e) $x = 10$.

U *ImageJ* programu, primenom metode srednjeg linearnog preseka, izračunata je prosečna veličina zrna kod svih BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka (Tabela 11). Poređenjem ovih rezultata sa rezultatima XRD analize zapaža se da kod $x = 8$ uzorka prosečna veličina zrna (43 nm) i veličina kristalita (44 nm) imaju gotovo identičnu vrednost, odnosno da jedno zrno čini jedan kristalit.

Tabela 11. Vrednost prosečne veličine zrna BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka izračunate metodom srednjeg linearnog preseka uz korišćenje programa *ImageJ*.

BaSn _{1-x} Sb _x O ₃ x [% (mol.)] Sb	Veličina zrna, [nm]
$x = 0$	1500
$x = 4$	650
$x = 6$	112
$x = 8$	44
$x = 10$	53

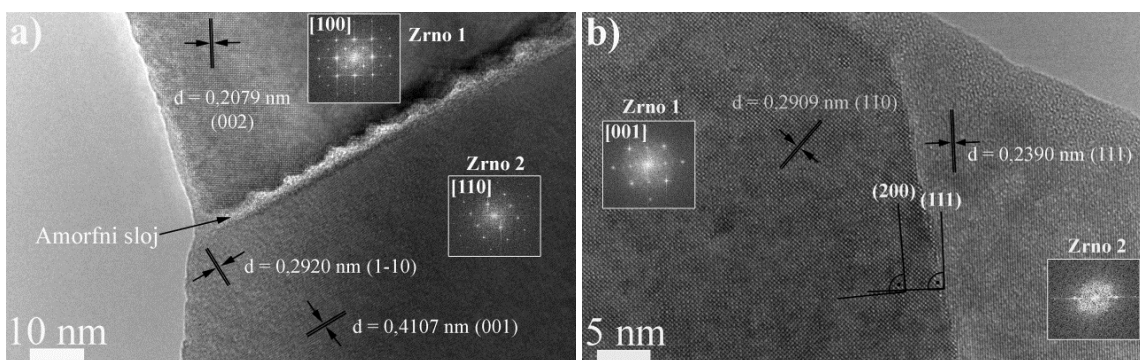
Detaljno ispitivanje mikrostrukturnih svojstava tri BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) keramička uzorka urađeno je pomoću TE mikroskopije (Slika 33). Prikazane TEM mikrografije potvrđuju gustu mikrostrukturu ispitivanih uzoraka. Na mikrografiji nedopiranog uzorka, uočavaju se zrna heksagonalnog oblika veličine od 2 do 5 μm . Linije nepravilnog oblika (prikazane strelicama na Slici 33a), kao i nasumično raspoređene svetle i tamne faze predstavljaju dislokacije nastale usled pojave unutrašnjih naprezanja tokom sinterovanja. Mikrostrukturu dopiranih uzorka izgrađuju zrna neuniformisanog oblika i veličine, uz značajno smanjenje koncentracije defekata u odnosu na nedopiran uzorak. Na osnovu TEM mikrografija za BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) uzorke (Slika 33) može se zaključiti da dodatak antimona inhibira rast zrna i smanjuje prisustvo dislokacija čineći mikrostrukturu ovih uzoraka znatno homogenijom.



Slika 33. TEM mikrografije BSSO_x-SPS-1200 uzoraka: a) $x = 0$; b) $x = 4$; i c) $x = 8$. Dislokacije kod $x = 0$ uzorka označene strelicama bele boje.

HRTEM mikrografije uzoraka BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 4) sa umetnutim FFT urađenim na prikazanim zrnima predstavljene su na Slici 34. Za zrno 1 nedopiranog uzorka, posmatrano iz kristalografskog pravca [100], izračunata vrednost međuravanskog rastojanja d je 0,2079 nm, što odgovara kistalografskim ravnima (002) kubne strukture BSO. Za zrno 2, posmatrano iz kristalografskog pravca [110], izračunate vrednosti međuravanskog rastojanja su $d = 0,2920$ nm i $d = 0,4107$ nm, koje odgovaraju kristalografskim ravnima (1-10) i (001) kubne strukture BSO, redom. Ugao između difrakcija sa srodnih ravni, (001) i (002) za zrno 1 i zrno 2 je $\approx 27^\circ$, što ovu granicu čini visokougaonom [145, 146]. Na prikazanoj mikrografiji, između zrna se uočava amorfni sloj debljine između 2 i 5 nm koji je posledica postojanja visokougaonih granica (Slika 34a) [153].

Na HRTEM mikrografiji dopiranog uzorka ($x = 4$), prikazano je zrno 1 posmatrano iz kristalografskog pravca [001], sa izračunatim međuravanskim rastojanjem $d = 0,2909$ nm koje odgovara kristalografskim ravnima (110). Za zrno 2 ova vrednost iznosi $d = 0,2390$ nm i odgovara kristalografskoj ravni (111). Imajući u vidu da je ugao između kristalografskih ravni (200) i (111) u prostornoj grupi $Pm\bar{3}m$ $54,74^\circ$, a da su ove ravni u uzorku BSSO₄-SPS-1200 skoro paralelne, zaključuje se da je između zrna 1 i zrna 2 formirana visokougaona granica pod uglom bliskim 54° (Slika 34b).

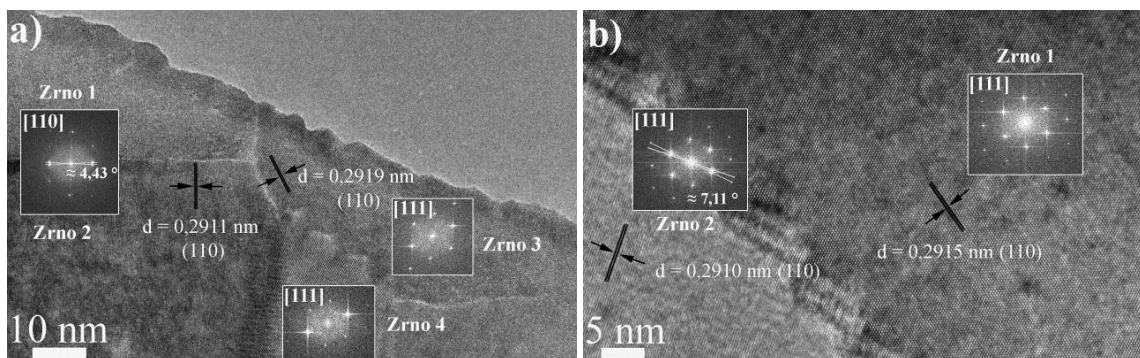


Slika 34. HRTEM mikrografije za BSSO_x-SPS-1200 uzorke sa umetnutim *FFT* za zrna posmatrana iz kristalografskih pravaca: a) [100] i [110] za $x = 0$; i b) [001] za $x = 4$. Na prikazanim zrnima su izračunata međuravanska rastojanja (d) sa odgovarajućih kristalografskih ravni. Za $x = 0$ uzorak prikazan je amorfni sloj u oblasti granice zrna.

HRTEM mikrografije uzorka BSSO₈-SPS-1200 sa umetnutim *FFT* urađenim na prikazanim zrnima, predstavljene su na Slici 35. Četiri zrna posmatrana iz dva različita pravca: [110] (zrno 1 i zrno 2) ili [111] (zrno 3 i zrno 4) prikazana su na Slici 35a. Izračunate vrednosti međuravanskih rastojanja, $d = 0,2911$ nm i $d = 0,2919$ nm za zrno 2 i zrno 3, odgovaraju kistalografskim ravnima (110) kubne strukture BSO. Između zrna 1 i 2 formirana je niskougaona granica pod uglom od

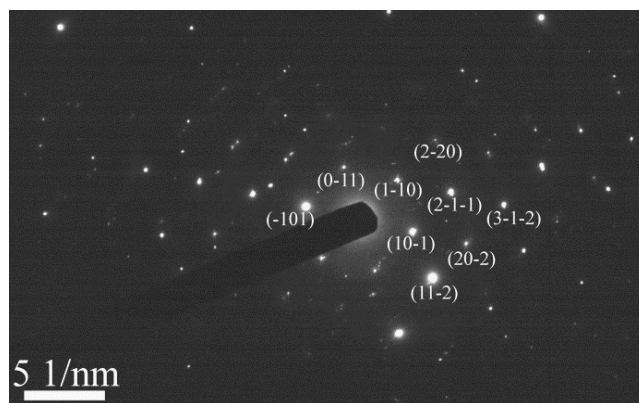
$\approx 4,43^\circ$, dok je granica između zrna posmatranih iz različitih pravaca (zrno 2/zrno 3 ili zrno 1/zrno 3) visokougona.

Niskougona granica zanimljive stepeničaste forme ($\approx 7,11^\circ$) nastala je između zrna 1 i 2 posmatranih iz pravca [111] (Slika 35b). Slične granice su prisutne u uzorku sa istom koncentracijom antimona dobijenim konvencionalnim sinterovanjem, ali je udeo ovih granica mnogo veći u spark plazma sinterovanom uzorku. Nastanku većeg udela niskougona granica doprinosi metoda sinterovanja kod koje istovremenim dejstvom visoke temperature, a posebno visokog pritiska, dolazi do rotiranja i klizanja zrna usled čega se kristaliti poravnavaju formirajući niskougone granice [105].



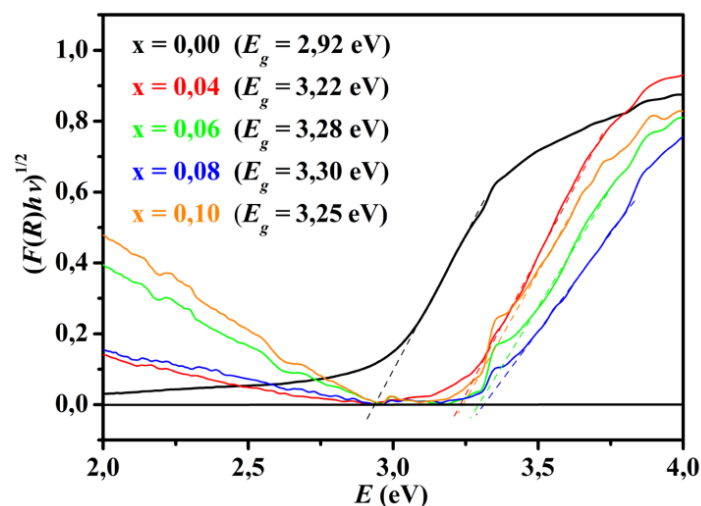
Slika 35. HRTEM mikrografije za BSSO8-SPS-1200 uzorak sa umetnutim *FFT* za zrna posmatrana iz kristalograskih pravaca: a) [110] i [111]; i b) [111]. Na prikazanim zrnima su izračunata međuravska rastojanja (d) sa odgovarajućih kristalografskih ravni.

Na Slici 36 je prikazan SAED snimak BSSO8-SPS-1200 uzorka za zrno posmatrano iz kristalografskog pravca [111]. Sa priloženog snimka se može uočiti preklapanje refleksija sa istih kristalografskih ravni dva različita zrna posmatrana iz istog kristalografskog pravca. Izračunate vrednosti za međuravska rastojanja od 0,2930 nm, 0,1472 nm, 0,1693 nm i 0,1109 nm odgovaraju (110), (220), (211), i (321) kristalografskim ravnima kubne strukture BSO, redom. Ove vrednosti su u potpunoj saglasnosti sa odgovarajućim d -vrednostima iz JCPDS kartice broj 89-2488, koja je korišćena za identifikaciju faze, u ovom slučaju BaSnO_3 kubne strukture.



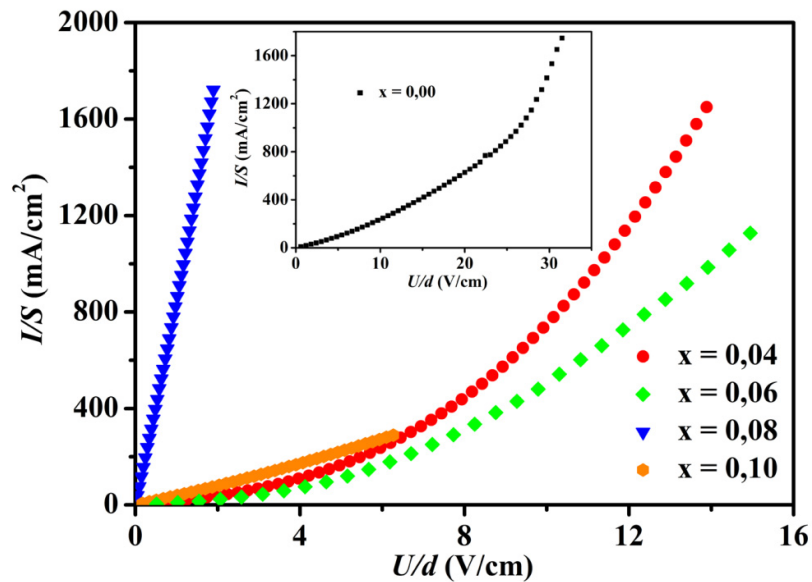
Slika 36. SAED snimak urađen na BSSO8-SPS-1200 uzorku.

Izračunata vrednost energetskeg procepa nedopiranog uzorka od 2,92 eV ukazuje na pomeranje apsorpcije ka nešto višim vrednostima talasne dužine (Slika 37), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [46, 48]. Vrednost energetskeg procepa u seriji dopiranih uzoraka raste sa povećanjem koncentracije antimona do $x = 8$, u skladu sa Burštajn-Mosovim pomerajem. Na osnovu pregleda dostupnih literaturnih podataka, Burštajn-Mosov pomeraj se javlja kod dopiranog BaSnO_3 koji pokazuje n -tip provodljivosti (Slika 37) [34, 51, 54, 59]. Elektroni antimona popunjavaju najniže elektronske nivoe provodne trake BSO što dovodi do pomeranja Fermijevog nivoa naviše u provodnu traku, zbog čega je elektronima iz valentne trake potrebna veća energija da pređu u prazna stanja u provodnoj traci. Smanjenje energetskeg procepa kod uzorka sa najvećom koncentracijom antimona ($x = 10$) može se objasniti prisustvom elektronski neaktivnih „Sb – vrsta” koje sprečavaju protok nosilaca naelektrisanja jer predstavljaju „zamke za elektrone” i na taj način smanjuju gustinu nosilaca naelektrisanja. Ove neaktivne vrste predstavljaju centre rasejanja elektrona, koji smanjuju pokretljivost nosilaca naelektrisanja, odnosno njihov transport u provodnu zonu, što za posledicu ima smanjenje električne provodljivosti uzorka [30].



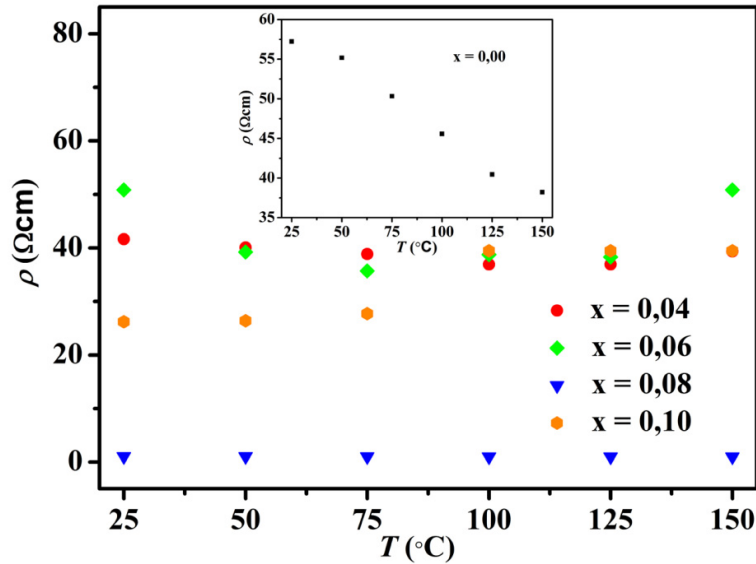
Slika 37. Tauc dijagrami za BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) sprašene uzorke.

Strujno-naponska karakteristika BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzoraka predstavljena je na Slici 38, dok su vrednosti za specifičnu otpornost prikazane u Tabeli 12. Nelinearna $I-U$ zavisnost, karakteristična za poluprovodničke materijale sa dvostrukom Šotkijevom barijerom na granici zrna, potvrđena je kod nedopiranog i nižedopiranih BSSO_x-SPS-1200 ($x = 4$ i 6) uzoraka. Daljim povećanjem koncentracije dopanta uspostavlja se linearnost $I-U$ karakteristike koja odlikuje materijale sa metalnim tipom provodljivosti i ukazuje na smanjenje visine potencijalne barijere na granici zrna. Ova pojava je posebno izražena kod uzorka sa 8% (mol.) Sb, koji pokazuje najmanju vrednost specifične otpornosti od $1,09\ \Omega\text{cm}$. Pretpostavlja se da je ova značajna promena u električnim svojstvima uzorka BSSO₈-SPS-1200 posledica prisustva odgovarajuće koncentracije dopanta i niskougaonih granica u materijalu.



Slika 38. Strujno-naponska karakteristika za uzorke BSSO $_x$ -SPS-1200 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8, i 10$] na sobnoj temperaturi.

Promena specifične otpornosti sa temperaturom za BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8 i 10$) uzorke prikazana je na Slici 39. Specifična otpornost nedopiranog uzorka, kao tipičnog predstavnika poluprovodničkih materijala, opada sa povećanjem temperature (Slika 39, umetak). Među dopiranim uzorcima izdvaja se BSSO8-SPS-1200 kod koga je specifična otpornost temperaturno nezavisna u opsegu 25–150 °C. Vrednost od 1,09 Ωcm je niža od vrednosti specifične otpornosti istog uzorka sinterovanog konvencionalnom metodom (BSSO8-KS-1600).



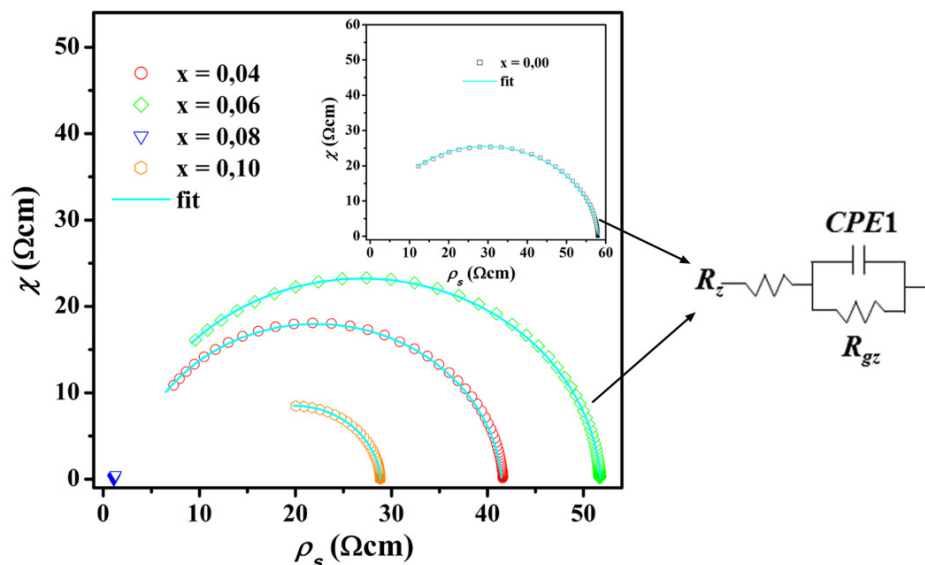
Slika 39. Temperaturna zavisnost specifične otpornosti uzoraka BSSO_x-SPS-1200 [x = 0 (umetnut grafik); x = 4, 6, 8 i 10] u opsegu od 25 do 150 °C.

Impedansnom spektroskopijom je određen doprinos otpornosti zrna i granice zrna na električna svojstva keramičkih uzoraka. Prisustvo jednog polukruga u impedansnim spektrima BSSO_x-SPS-1200 (x = 0, 4, 6 i 10) uzoraka potvrđuje njihova poluprovodnička svojstva (Slika 40).

Ovi spektri su fitovani na osnovu ekvivalentnog kola koje ima dva serijski vezana otpornika, R_z i R_{gz} , za koji je paralelno vezan element konstantne faze ($CPE1$). Podaci o otpornosti zrna, granice zrna, kapacitivnosti i koeficijenta $CPE1$, dobijeni nakon fitovanja impedansnih spektara, prikazani su u Tabeli 12. Na osnovu predstavljenih vrednosti se može zaključiti da je za uzorke BSSO_x-SPS-1200 (x = 0, 4, 6 i 10) izražen doprinos otpornosti granice zrna ukupnoj otpornosti, kao i da se vrednosti ukupne električne otpornosti za sve BSSO_x-SPS-1200 uzorke, dobijene na osnovu AC impedansnih merenja, u potpunosti slažu sa vrednostima specifičnih otpornosti dobijenih na osnovu DC električnih merenja ($I-U$ karakteristika).

Impedansni spektar BSSO₈-SPS-1200 uzorka nema oblik polukruga jer je otpornost izmerena na svim vrednostima frekvencije bila skoro identična i iznosila je $\approx 1,12 \Omega\text{cm}$ (Slika 40). Odsustvo polukruga u impedansnom spektru, značajan pad otpornosti i linearna $I-U$ karakteristika ovog uzorka ukazuju na gubitak potencijalne barijere na granici zrna usled nastanka niskougaonih granica zrna. Na ovim granicama dolazi do značajnog snižavanja visine potencijalne barijere, pa zbog niske

vrednosti energije aktivacije, one omogućavaju neometan transport nosilaca naelektrisanja do provodne zone.



Slika 40. Impedansni spektri za uzorke BSSO_x-SPS-1200 [$x = 0$ (umetnut grafik); $x = 4, 6, 8$ i 10] sa odgovarajućim ekvivalentnim kolom.

Povećanje električne otpornost uzorka sa najvećom koncentracijom dopanta ($x = 10$) je posledica povećanja koncentracije elektrona u provodnoj zoni BaSnO₃, odnosno zbog rasejanja elektrona usled nastanka neaktivnih Sb vrsta, koje blokiraju dalji transport elektrona [30].

Tabela 12. Rezultati dobijeni primenom AC električnih merenja: ukupna specifična otpornost (ρ_u), specifična otpornost zrna (ρ_z) i granice zrna (ρ_{gz}), kapacitivnost (C), koeficijent od CPE1 (n), kao i ukupna specifična otpornost dobijena na osnovu DC električnih merenja (ρ_{dc}) za BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4, 6, 8$ i 10) uzorke.

BaSn _{1-x} Sb _x O ₃ x [% (mol.)] Sb	ρ_u [Ωcm]	ρ_z [Ωcm]	ρ_{gz} [Ωcm]	Kapacitivnost, C , [nF]	Koeficijent od CPE1, n	ρ_{dc} [Ωcm]
$x = 0$	56,81	5,1	52,79	1,44	0,92	57,89
$x = 4$	41,66	2,77	38,89	2,87	0,95	41,27
$x = 6$	51,77	2,09	49,68	1,55	0,96	50,86
$x = 8$	1,12	1,12	/	/	/	1,09
$x = 10$	28,86	10,63	18,23	2,03	0,96	26,21

Holova merenja vršena su na tri uzorka BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) na temperaturi od 290 K da bi se odredio Holov koeficijent koji ukazuje na tip provodljivosti (n ili p). Na osnovu rezultata

ovih merenja moguće je izračunati vrednosti gustine i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u materijalu. Rezultati Holovih merenja predstavljeni su u Tabeli 13.

Negativna vrednost Holovog koeficijenta potvrđuje n -tip provodljivosti kod ovih uzoraka, ukazujući na to da su elektroni glavni nosioci naelektrisanja. Kod nedopiranog uzorka, ovaj tip provodljivosti je rezultat redukcionih uslova sinterovanja i formiranja kiseoničnih vakancija, koje se ponašaju kao donori elektrona, jer prilikom njihovog formiranja nastaju dva elektrona [12, 54, 57, 59, 61, 63, 64].

Kod dopiranih sistema povećanje gustine nosilaca naelektrisanja ukazuje na to da je, pored kiseoničnih vakancija kao donora elektrona, došlo i do oksidacije antimona koji je u uzorcima verovatno prisutan u valentnom stanju V. Povećanje pokretljivosti nosilaca naelektrisanja kod dopiranih uzoraka se može dovesti u vezu sa poboljšanim mikrostrukturnim svojstvima koje karakteriše homogenija raspodela veličine zrna, kao i sa smanjenjem koncentracije dislokacija i amorfne faze u oblasti granice zrna. Zbog velike koncentracije niskougaonih granica preko kojih se vrši neometan transport elektrona, uzorak BSSO8-SPS-1200 pokazuje i najveću pokretljivost nosilaca naelektrisanja.

Tabela 13. Rezultati Holovih merenja uključujući Holov koeficijent, gustinu i pokretljivost nosilaca naelektrisanja za BSSO $_x$ -SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 8) uzorke.

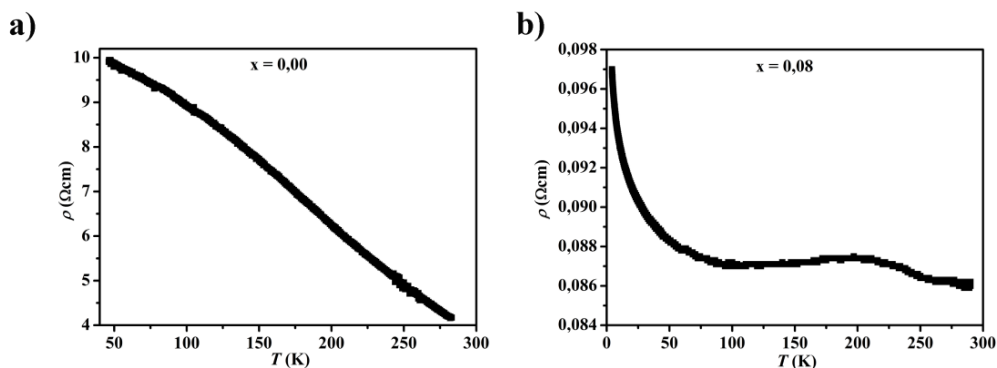
BaSn $_{1-x}$ Sb $_x$ O $_3$ x [% (mol.)] Sb	Holov koeficijent, [cm 3 C $^{-1}$]	Gustina nosilaca naelektrisanja [x10 18 cm $^{-3}$]	Pokretljivost nosilaca naelektrisanja [cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$]
$x = 0$	-0,8±0,1	8±1	0,16±0,02
$x = 4$	-0,64±0,02	9,7±0,3	0,231±0,007
$x = 8$	-0,33±0,02	19±1	0,29±0,02

Praćenje promene električne otpornosti na nižim temperaturama vršeno je i metodom četiri tačke u temperaturnom opsegu od 290 do 4 K (Slika 41). Za ova merenja izabrani su nedopiran i uzorak BSSO8-SPS-1200, koji je imao nepromenjenju vrednost specifične otpornosti na višim temperaturama (Slika 41). Zbog veće preciznosti metode, koja smanjuje doprinos kontakata (elektroda), izmerene vrednosti specifične otpornosti su manje nego u slučaju prethodno izvedenih AC i DC merenja.

Sa smanjenjem temperature zabeležen je porast specifične otpornosti kod nedopiranog uzorka (Slika 41a), ali sam izgled krive ne odgovara standardnoj zavisnosti električne otpornosti poluprovodničkog materijala od temperature. Ovo odstupanje električnih svojstava nedopiranog

uzorka se ogleda kroz skoro linearnu zavisnost specifične otpornosti od sobne do temperature od 50 K, ali i na prethodno prikazanim višim temperaturama. Rezultati električnih merenja koji su prikupljeni na temperaturama ispod 50 K nisu prikazani zbog pojave šuma usled smetnji u toku snimanja. U polikristalnim uzorcima poluprovodnika, električna otpornost je usko povezana sa temperaturno zavisnim procesima rasejanja elektrona na defektima prisutnim u granicama zrna, kao i zadržavanjem elektrona u oblasti granice zrna usled postojanja elektrostatičke barijere [154, 155]. U slučaju nedopiranog uzorka, na dobijenu zavisnost specifične otpornosti od temperature prvenstveno utiče povećanje koncentracije nosilaca naelektrisanja, a ne pomenuti procesi rasejanja, kako je očekivano.

Pored toga što je izmerena električna otpornost dopiranog uzorka dva reda veličine niža od električne otpornosti nedopiranog, ona je skoro konstantna u temperaturnom opsegu od 290 do 70 K sa oko 10 % promene na temperaturi ispod 70 K (Slika 41b). Hosain (*Hossain*) i saradnici su sličnu pojavu zapazili kod Sb dopiranog BaSnO_3 , kada je pri koncentraciji od 12,5 % (mol.) antimona došlo do promene električnih svojstava materijala od poluprovodnika ka metalnom tipu provodljivosti [156]. Slično ponašanje je karakteristično za visoko dopirane poluprovodnike, kod kojih visoka koncentracija dopanta snižava visinu potencijalne barijere u oblasti granice zrna, koju elektroni bez poteškoće prevazilaze [155]. U BSSO8-SPS-1200 uzorku kombinacija spark plazma sinterovanja i odgovarajuća koncentracija dopanta snizila je potencijalnu barijeru na granici zrna kroz formiranje niskougaonih granica u kojima je smanjena koncentracija defekata. S obzirom na to da ovi defekti predstavljaju centre rasejanja elektrona, značajno smanjenje njihove koncentracije omogućava slobodno kretanje elektrona kroz materijal, što se manifestuje kroz temperaturno nezavisnu električnu provodljivost materijala.

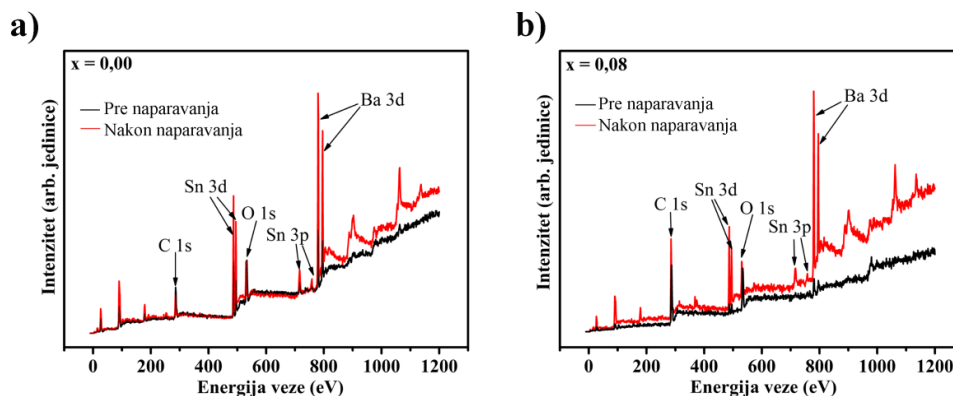


Slika 41. Temperaturna zavisnost električne otpornosti za $\text{BSSO}_x\text{-SPS-1200}$ uzorke ispitivana u temperaturnom opsegu: a) od 290 do 50 K za $x = 0$; i b) od 290 do 4 K za $x = 8$ uzorak.

U cilju sagledavanja uzajamne povezanosti strukturnih i električnih svojstava BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzoraka, sa akcentom na određivanje strukturnih defekata prisutnih u njima, urađene su još dve strukturne analize: XPS i SIMS.

Budući da tokom SPS može da dođe do promene valentnih stanja elemenata u materijalu, XPS metoda je korišćena za identifikaciju Ba, Sn, Sb i O, njihovog valentnog stanja i udela u BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzorcima. XPS je površinski osetljiva metoda, pa je zbog eventualne kontaminacije uzorka pre same analize površina uzorka očišćena neparavanjem jonima argona. Posebno se ističe da ovakvo čišćenje uzorka može da utiče i na promenu hemijskog sastava njegove površine u odnosu na ostatak uzorka [157].

Na Slici 42 predstavljeni su pregledni XPS spektri za uzorke BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) pre i nakon čišćenja njihove površine argonom. Na XPS spektrima snimljenim pre čišćenja vide se široke i asimetrične linije koje ukazuju na prisustvo nečistoća na površini uzorka (linije crne boje), dok se na spektrima nakon čišćenja uočavaju jasne i oštre linije C 1s, Ba 3d, Sn 3p i 3d i O 1s (linije crvene boje).

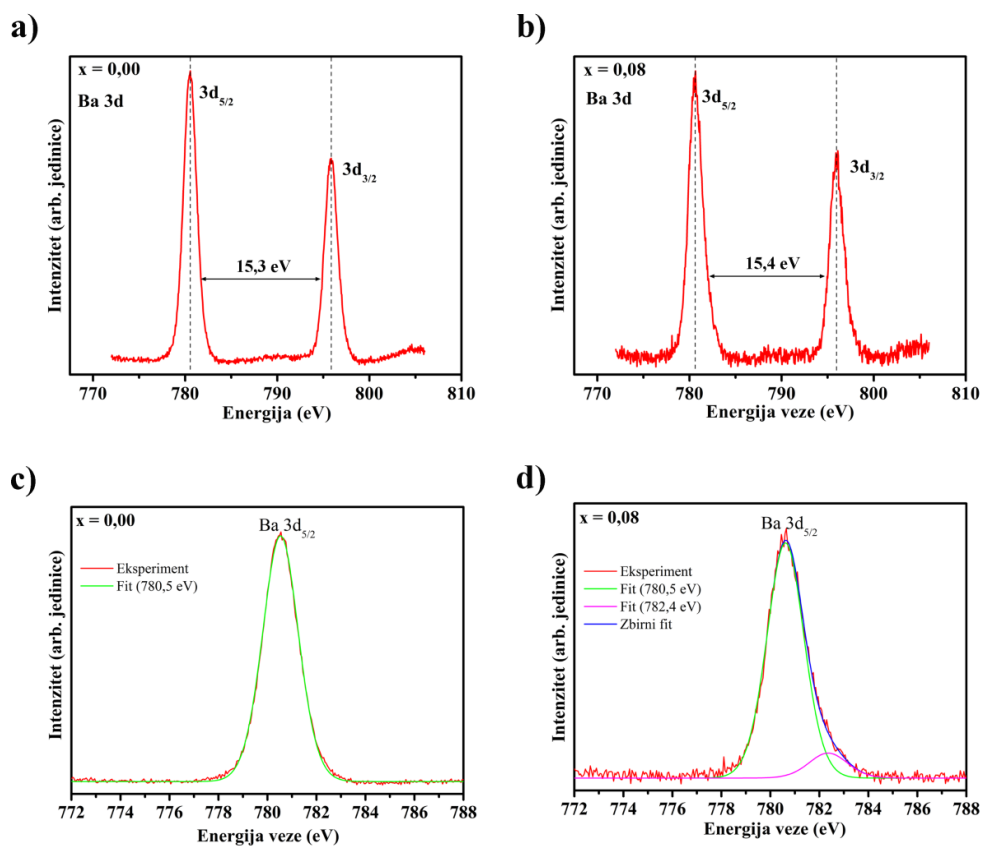


Slika 42. Pregledni XPS spektri za uzorke BSSO_x-SPS-1200 za opseg energija veze od 0 do 1200 eV, pre i nakon čišćenja površine uzorka neparavanjem jonima argona: a) $x = 0$; i b) $x = 8$.

Na Slici 43 su prikazani XPS spektri visoke rezolucije za liniju Ba 3d sa karakterističnim linijama 3d_{5/2} i 3d_{3/2}. Energija spin orbitnog cepanja od 15,3 eV ($x = 0$) i 15,4 eV ($x = 8$) ukazuju na to da je barijum u oba uzorka prirustan u valentnom stanju II. Ovi rezultati su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [66, 75, 158].

XPS spektri visoke rezolucije linije Ba 3d_{5/2} kod BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzoraka (Slika 43c i 43d) utičnjavani su pomoću pseudo-Fojktove profilne funkcije. Kod nedopiranog uzorka, linija Ba 3d_{5/2} fitovana je sa jednom komponentom pozicioniranom na 780,5 eV (Slika 43c).

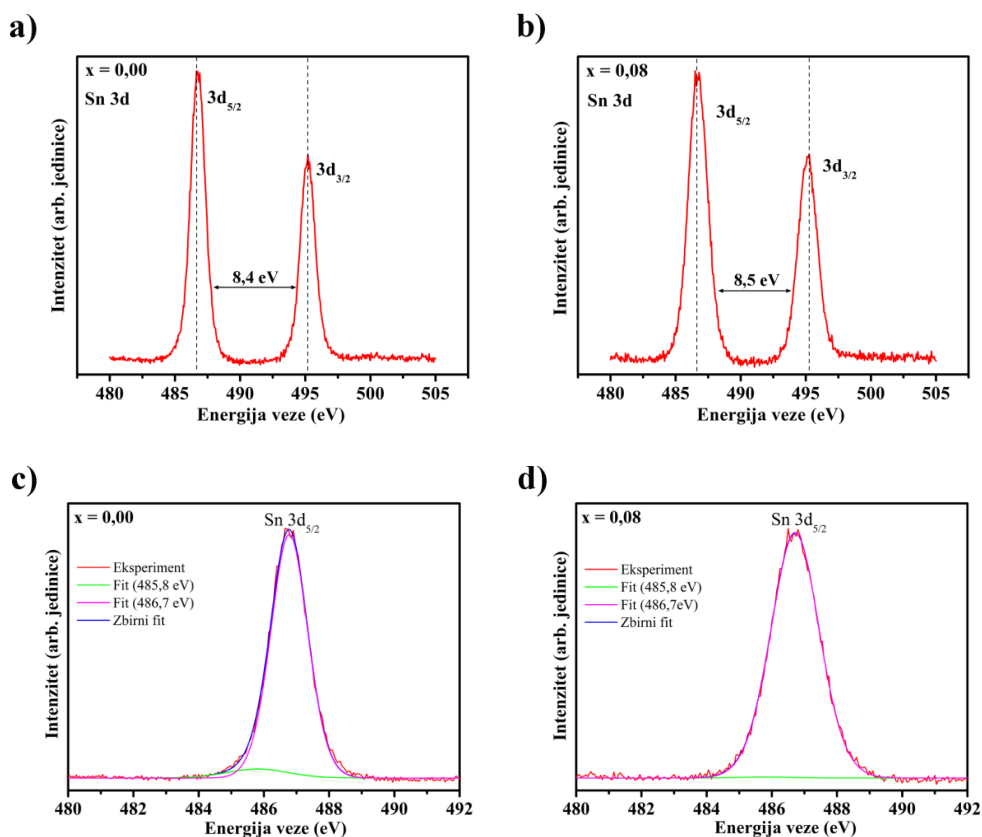
Međutim, kod dopiranog uzorka ista linija je fitovana sa dve komponente na pozicijama 780,5 eV i 782,4 eV (Slika 43d). Komponenta na nižim vrednostima energije (780,5 eV) odgovara barijumu u stanju Ba^{2+} . Komponenta na višim vrednostima energije (782,4 eV) je i ranije zapažena kod materijala perovskitskog tipa, ali je njen nastanak ostao neobjašnjen [159]. Pojava ove komponente može biti posledica promena u Ba-O vezama izazvanih nastankom defekata u kristalnoj rešetki $BaSnO_3$ nakon dopiranja antimonom.



Slika 43. XPS spektri visoke rezolucije za liniju Ba 3d kod uzoraka BSSO $_x$ -SPS-1200: a) $x = 0$ i b) $x = 8$. Fitovani XPS spektri visoke rezolucije za liniju Ba 3d $_{5/2}$ kod uzoraka BSSO $_x$ -SPS-1200: c) $x = 0$ i d) $x = 8$.

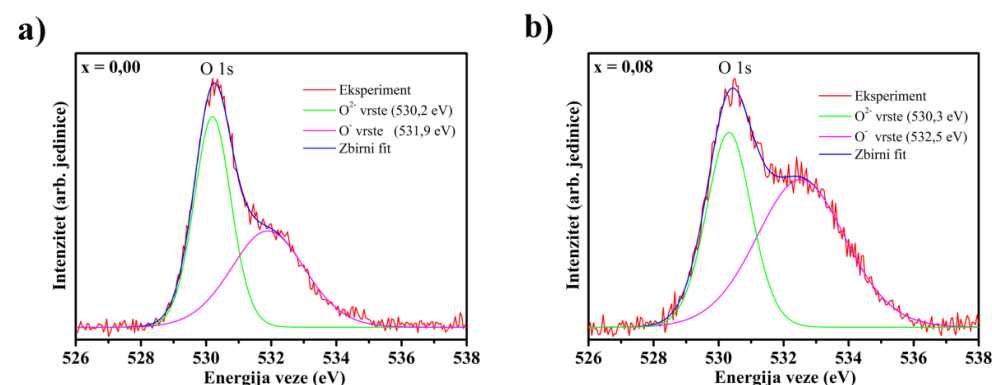
Moguća valentna stanja kalaja su 0, II i IV, za koja se intenziteti linija Sn 3d $_{5/2}$ nalaze na 485,0 eV, 485,9 eV i 486,6 eV, redom [21]. Na Slici 44a i 44b su prikazani XPS spektri visoke rezolucije za liniju Sn 3d sa karakterističnim linijama 3d $_{5/2}$ i 3d $_{3/2}$. Iz prikazanih XPS spektara, energija spin orbitnog cepanja od 8,4 eV ($x = 0$) i 8,5 eV ($x = 8$) potvrđuje prisustvo kalaja u stanju Sn $^{4+}$ u ovim uzorcima [54, 65, 80, 158].

Na Slici 44c i 44d su predstavljeni XPS spektri visoke rezolucije za liniju Sn 3d_{5/2} kod BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i $x = 8$) uzoraka, redom. U slučaju nedopiranog uzorka, linija Sn 3d_{5/2} fitovana je sa dve komponente sa pozicijama 485,8 eV i 486,7 eV koje odgovaraju Sn²⁺ i Sn⁴⁺ stanjima kalaja, redom (Slika 44a). Kod dopiranog uzorka, linija Sn 3d_{5/2} se širi i relativni intenziteti komponenti Sn²⁺ i Sn⁴⁺ su drugačiji u odnosu na nedopirani uzorak (Slika 44d). Iako je prisustvo elementarnog kalaja potvrđeno na površini kalupa, XPS analiza nije potvrdila njegovo prisustvo na površini uzorka BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8). Integracijom udela intenziteta Sn²⁺ / Sn⁴⁺ komponenti izračunat je njihov relativni odnos u $x = 0$ i 8 uzorcima, pa je tako kod nedopiranog uzorka odnos Sn²⁺ : Sn⁴⁺ bio 5,8 % : 94,2 %, dok je kod dopiranog odnos bio 0,5 % : 99,5 %. Ovo ukazuje na to da je dopiranje antimonom pri koncentraciji 8 % (mol.) dovelo do stabilizacije perovskitske strukture BaSnO₃. Ova stabilizacija se ogleda kroz smanjenje udela sekundarne faze Ba₂SnO₄, suzbijanje redukcije kalaja iz Sn⁴⁺ u Sn²⁺, značajno smanjenje veličine zrna, kao i uniformnu raspodelu veličine zrna. Posebno se ističe zanimljiva mikrostruktura dopiranog uzorka, kod koga je zapaženo da je veličina zrna skoro jednaka veličini kristalita, uz formiranje velike koncentracije niskougaonih granica u pomenutom uzorku.



Slika 44. XPS spektri visoke rezolucije za liniju Sn 3d kod uzorka BSSO_x-SPS-1200: a) $x = 0$ i b) $x = 8$. Fitovani XPS spektri visoke rezolucije za liniju Sn 3d_{5/2} kod uzorka BSSO_x-SPS-1200: c) $x = 0$ i d) $x = 8$.

Na osnovu XPS spektara visoke rezolucije linije O 1s za BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzorke, prikazanih na Slici 45, može se uočiti da su linije široke i asimetrične, što ukazuje na prisustvo najmanje dve komponente kiseonika u ovim uzorcima. Fitovanjem i dekonvolucijom spektra linije O 1s kod nedopiranog uzorka potvrđeno je da se prva linija O 1s nalazi na 530,2 eV, dok je druga linija pozicionirana na 531,9 eV. Slično je potvrđeno i kod dopiranog uzorka, pri čemu su linije pozicionirane na 530,3 i 532,5 eV. Kod oba uzorka, komponenta koja se nalazi na nižim vrednostima energije veze pripada O²⁻ kiseoničnim vrstama, a zapravo se pripisuje kiseoniku iz rešetke, O_R, (engl. *lattice oxygen*) [61, 75, 161]. Komponenta pozicionirana na višim vrednostima energije veze pripisana je O⁻ kiseoničnim vrstama. Kod dopiranog uzorka je pomeren za 0,6 eV ka višim vrednostima energije veze u odnosu na nedopiran uzorak. Razlog nastanka ove komponente nije u potpunosti razjašnjen [162] i često se njeno prisustvo odnosi na površinski kiseonik u oblastima gde su formirane kiseonične vakancije ili na kiseonične vrste adsorbovane na površini uzorka [65, 66, 75, 161].



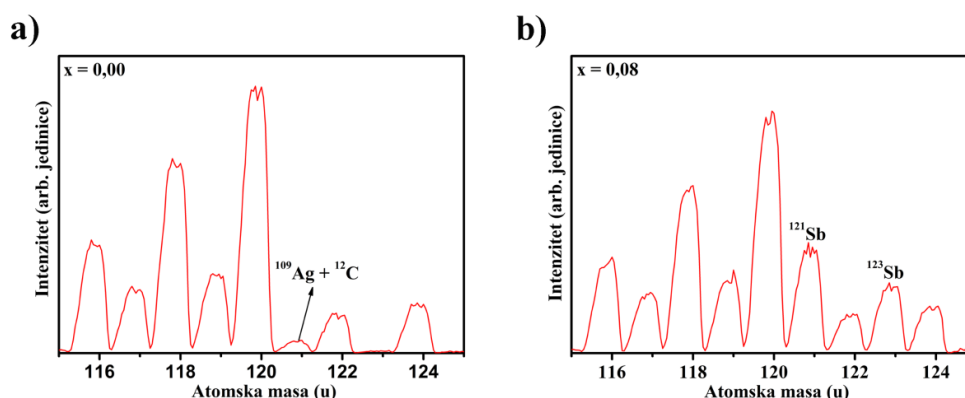
Slika 45. Fitovani XPS spektri visoke rezolucije za linije O 1s kod BSSO_x-SPS-1200 uzoraka:

a) $x = 0$; i b) $x = 8$.

Na osnovu do sada dobijenih rezultata, može se pretpostaviti da nastanak O⁻ vrsta ima veze sa strukturnim svojstvima ovih uzoraka, tako što kiseonik zauzima dva različita položaja. Prvi je O²⁻ i odnosi se na kiseonik unutar kristalne rešetke, dok je drugi položaj O⁻ površinski kiseonik ili kiseonik koji se nalazi u granici zrna. Ova pretpostavka je u saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni za $x = 8$ uzorak, koji ima manja zrna, ali i manju gustinu u odnosu na $x = 0$ uzorak, pa je u njemu veći udeo granica zrna kao i površina, zbog čega je veći i udeo O⁻ vrsta u ovom uzorku. Integracijom intenziteta dekonvoluiranih komponenti O²⁻ i O⁻ u BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0$ i 8) uzorcima izračunati su relativni odnosi ovih kiseoničnih vrsta. Kod nedopiranog uzorka odnos O²⁻ : O⁻ kiseoničnih vrsta je 60,0 % : 40,0 %, dok je kod dopiranog uzorka ovaj odnos 52,1 % : 47,9 %.

S obzirom na to da XPS metoda nije potvrdila prisustvo Sb 3d linija ($3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$) u dopiranom uzorku, u tu svrhu je primenjena površinski osetljivija SIMS metoda. Antimon ima dva stabilna izotopa sa atomskim masama od 121 i 123 u [163, 164]. Na Slici 46a i 46b su prikazani SIMS spektri za $x = 0$ i $x = 8$ uzorke, redom. Kao što se i očekivalo, u SIMS spektru nedopiranog uzorka nije potvrđeno prisustvo antimona (Slika 46a), dok se pik malog intenziteta atomske mase 121 u može pripisati klasterima srebra (atomska masa 109 u) zaostalih nakon uklanjanja srebrne paste korišćene za električna merenja i adsorbovanog ugljenika (atomska masa 12 u). U SIMS spektru dopiranog uzorka (Slika 46b) uočavaju se intenzivni pikovi na atomskim masama 121 i 123 u, čime se potvrđuje prisustvo i stabilnost antimona u unutrašnjosti ovog uzorka.

Rezultati SIMS analize su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima ICP-OES analize i potvrđuju da antimona ima u dopiranom uzorku, samo se nalazi u dubljim slojevima ispod površine uzorka.



Slika 46. SIMS spektri za uzorke BSSO $_x$ -SPS-1200 u opsegu atomskih masa izotopa Sb: a) $x = 0$ i b) $x = 8$.

5.4.3 Analiza keramičkih uzoraka dobijenih metodom hladnog sinterovanja (BSSO-HS)

S obzirom na to da je keramički materijal sa najboljim električnim svojstvima dobijen spark plazma sinterovanjem uzorka sa koncentracijom antimona od 8 % (mol.), ispitivanje metode hladnog sinterovanja je vršeno na uzorku BaSn $_{0,92}$ Sb $_{0,08}$ O $_3$.

Optimizacija uslova hladnog sinterovanja je kompleksna i obuhvata ispitivanje većeg broja parametara: udela i vrste tečne vaze, primenjenog pritiska, temperature sinterovanja i žarenja uzorka. Uzorak pripremljen za sinterovanje može biti u formi paste ili vlažnog praha [120, 165], što zavisi od količine dodatog „kratkotrajnog” rastvarača (tečne faze). S obzirom na to da sistem za

sinterovanje nije potpuno izolovan, pasta se može koristiti kod sinterovanja materijala koji se kongruentno rastvaraju u tečnoj fazi [120, 125, 130, 131, 134, 137]. Na taj način, ukoliko dođe do prolaska materijala van uređaja ne dolazi do promene u stehiometrijskom odnosu elemenata u sinterovanom uzorku.

U cilju razbijanja aglomerata u polaznom prahu, smeša BSSO8-900 ($m = 1,2$ g) i etanola ($V = 1,5$ mL) je homogenizovana na ultrazvučnoj sondi i osušena u sušnici tokom 5 min na temperaturi od 80 °C, nakon čega je ovom prahu dodat odgovarajući udeo tečne faze. Na osnovu literaturnog pregleda, najčešće korišćeni rastvarači su destilovana voda i sirćetna kiselina ($c = 1$ mol dm^{-3} i $c = 2$ mol dm^{-3}) [120, 132, 133, 135, 136], dok njihovi udeli mogu da budu do 30 % (mas.) u materijalu koji se sinteruje [117, 118, 120, 123, 125–127, 130–137]. U ovoj disertaciji, osim destilovane vode i sirćetne kiseline, kao rastvarači su ispitivani i limunska kiselina i PVA. Rezultati optimizacije uslova hladnog sinterovanja su predstavljeni u Tabeli 14.

Tabela 14. Rezultati optimizacije uslova hladnog sinterovanja uključujući vrstu i udeo tečne faze, primenjeni pritisak, vreme i temperaturu sinterovanja i žarenja, kao i gustinu dobijenih keramičkih uzoraka.

Tečna faza koncentracija	Udeo tečne faze [% (mas.)]	Uslovi sinterovanja		Uslovi žarenja		Gustina nakon žarenja [% ρ_t]
		Pritisak [MPa]	Temperatura / Vreme [°C]/[min]	Temperatura / Vreme [°C]/[h]	Brzina zagrevanja [°C min ⁻¹]	
Destilovana voda	30	400	250 / 10	900 / 4	5	67 #
CH ₃ COOH <i>c</i> = 1 mol dm ⁻³	30	200	250 / 10	900 / 4	5	73 *
	20	400	310 / 5	900 / 4	5	73 ♦
		400	250 / 15	900 / 4	5	69 ♦
		350	250 / 15	900 / 4	5	65 ♦
CH ₃ COOH <i>c</i> = 2 mol dm ⁻³	15	400	250 / 30	900 / 4	5	62 ♦
		400	250 / 30	1200 / 4	5	60 ♦
		400	250 / 30	1200 / 10	5	63 ♦
		400	250 / 30	1250 / 4	5	60 ♦
CH ₃ COOH <i>c</i> = 2 mol dm ⁻³	15	420	250 / 30	1200 / 4	5	63 ♦
Limunska kiselina	15	400	250 / 30	1200 / 4	5	53 *
PVA	5	400	250 / 30	1200 / 4	5	55 *

- Raslojavanje i pucanje sinterovanog uzorka; ♦ - Sinterovani uzorak željenih dimenzija; * - Potpuno raspadanje sinterovanog uzorka.

Prilikom hladnog sinterovanja uzorka BSSO8-HS, najbolji rezultati su dobijeni dodatkom 20 % (mas.) tečne faze sirćetne kiseline prahu BSSO8-900. Dodatkom manjeg udela tečne faze gustine keramičkih uzoraka nisu prelazile 63 % ρ_t . Veći udeo tečne faze (destilovana voda, sirćetna kiselina) dovodio je do topljenja materijala prilikom zagrevanja i njegovog istiskivanja van kalupa, pri čemu su dobijeni krti uzorci koji su se raslojavali i na kraju pucali. Zbog nekongruentnog rastvaranja, koje se javlja kod složenih oksida [117, 120, 122, 123, 125, 132, 137], pripremljenu pastu je bilo neophodno delimično osušiti pre stavljanja u kalup, kako bi se sprečio gubitak materijala do koga je dolazilo prilikom korišćenja većeg udela tečne faze.

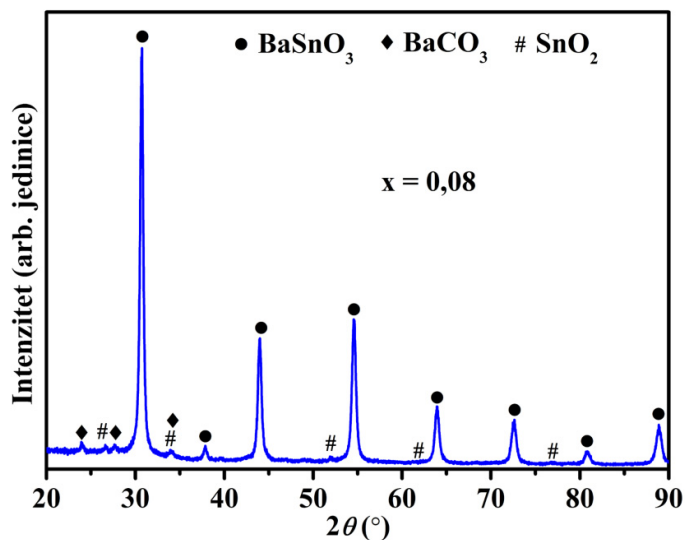
Da bi se izbegle ove poteškoće, ulogu rastvarača mogu da imaju i čvrste supstance, poput limunske kiseline ili PVA. Limunska kiselina je jača od sirćetne, tj. ima veću vrednost konstante

kiselosti (pK_{a1} -limunska kis. = 3,13 i pK_{a} sirćetna kis. = 4,76). Pored toga, limunska kiselina je kristalohidrat čija je tačka topljenja na 156 °C, a tokom zagrevanja već na temperaturi od 78 °C počinje da gubi kristalno vezanu vodu prelaskom u anhidrovani oblik [166]. Zato je ispitivan uticaj dodatka ove kiseline u čvrstom stanju prahu BSSO8-900 kako bi se suzbio gubitak materijala tokom procesa sinterovanja na nižim temperaturama (do temperature topljenja tečne faze). Topljenjem kiseline, tečna faza bi se pod uticajem primenjenog pritiska ravnomerno rasporedila u uzorku, obložila i nagrizla oštre ivice čestica praha čime bi se pokrenula faza rastvaranje-taloženje, što bi dovelo do brzog zgušnjavanja keramičkog uzorka. Uzimajući u obzir velike prednosti PVA kao vezivnog agensa i lubrikanta kod konvencionalne metode sinterovanja, pretpostavlja se da bi dodatak ovog agensa BSSO8-900 prahu u kombinaciji sa uslovima hladnog sinterovanja omogućio dobijanje keramičkog materijala poboljšanih mehaničkih svojstava, odnosno suzbilo bi se raslojavanje i pucanje uzorka [127]. Ipak, ni dodatak limunske kiseline, ni PVA prahu BSSO8-900 nije omogućio dobijanje keramičkih uzoraka željenih svojstava, pošto su dobijeni uzorci bili jako kruti i sa gustinom ispod 55 % ρ_t .

U literaturi je već nagovešteno da sinterovanjem materijala perovskitskog tipa zbog izražene aglomeracije prahova, kao i otežane rastvorljivosti njihovih čestica u tečnoj fazi (nekongruentno rastvaranje), često dolazi do nastanka keramičkog materijala male gustine, a samim tim i loših fizičkih svojstava [117, 120, 122, 123, 136]. Kao poseban nedostatak se ističe nemogućnost kontrolisanja brzine zagrevanja tokom procesa sinterovanja, što pospešuje istiskivanje materijala van kalupa. Pretpostavlja se da bi rešenje za ovaj problem bilo unapređenje uređaja za hladno sinterovanje sistemom za regulaciju brzine zagrevanja koji bi omogućio njeno značajno smanjenje do temperature isparavanja tečne faze, što bi suzbilo i gubitak materijala.

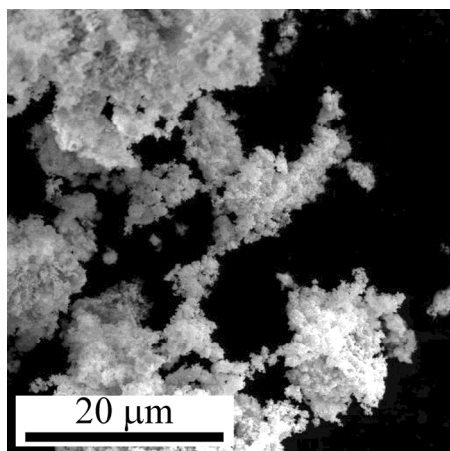
Na keramičkom uzorku BSSO8-HS-900, sinterovanom uz dodatak 20 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ (uslovi sinterovanja: pritisak 400 MPa, temperatura 310 °C, vreme sinterovanja 5 min, dok je žarenje vršeno na 900 °C u trajanju od 4 h uz brzinu zagrevanja od 5 °C min⁻¹) sa najboljom gustinom od 73 % ρ_t i mehaničkim svojstvima, urađene su analize u cilju određivanja njegovih strukturnih, mikrostrukturnih, optičkih i električnih svojstava.

Analizom difraktograma BSSO8-HS-900 uzorka (Slika 47) identifikovani su pikovi koji odgovaraju kubnoj BaSnO₃ fazi (prostorna grupa: $Pm\bar{3}m$, broj JCPDS kartice: 89-2488). Međutim, sa difraktograma je moguće uočiti i pikove niskog intenziteta koji odgovaraju ortorombičnom BaCO₃ (prostorna grupa: $Pnma$, JCPDS kartica broj: 41-0373), kao i tetragonalnom SnO₂ (prostorna grupa: $P4_2/mnm$, JCPDS kartica broj: 41-1445).



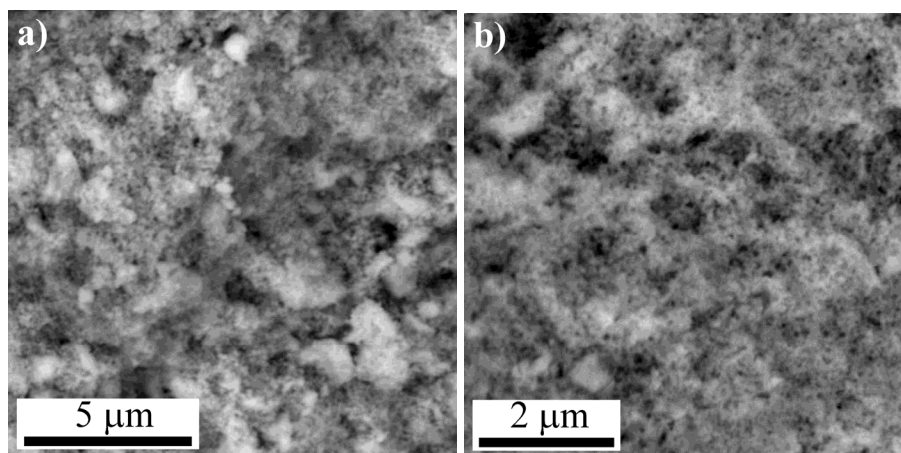
Slika 47. Difraktogram BSSO8-HS-900 prašenog uzorka.

Na osnovu SEM mikrografije prikazane na Slici 48, uočava se da su čestice BSSO8-HS-900 praha ravnomerno nagrižene dodatkom 20 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, kao i da su u uzorku prisutni aglomerati veličine do $20 \mu\text{m}$.



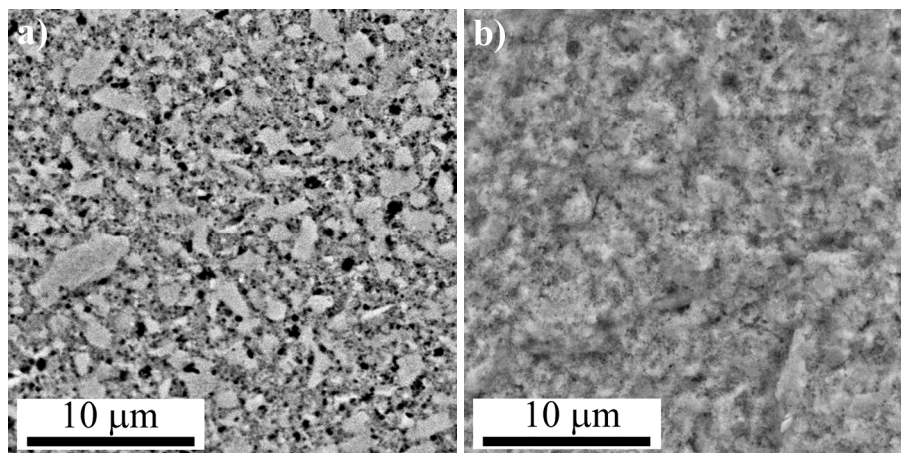
Slika 48. SEM mikrografija BSSO8-HS-900 praha sa dodatkom 20 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

SEM mikrografije prikazane na Slici 49 ukazuju na to da se dodatkom 15 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, kao i 30 % (mas.) destilovane vode kao tečne faze (Slika 49a i 49b, redom), dobijaju veoma porozni keramički BSSO8-HS-900 uzorci. Pored toga što je zabeleženo da veći udeo tečne faze pospešuje gubitak materijala njegovim istiskivanjem iz kalupa, veći udeo tečne faze utiče i na nastanak porozne mikrostrukure u uzorku.



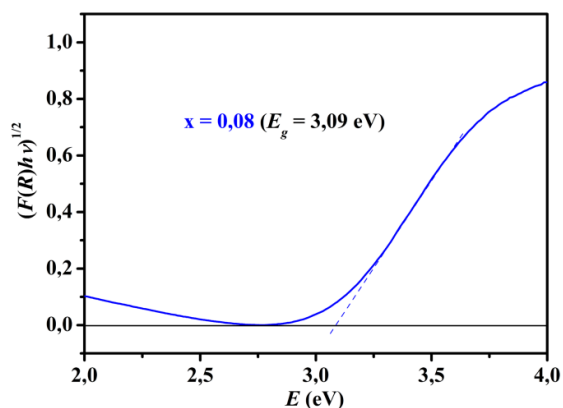
Slika 49. SEM mikrografije urađene na prelomu BSSO8-HS-900 keramičkog uzorka sinterovanog uz dodatak: a) 15 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ (uslovi sinterovanja: pritisak 400 MPa, temperatura 250 °C, vreme sinterovanja 30 min); i b) 30 % (mas.) destilovane vode (uslovi sinterovanja: pritisak 400 MPa, temperatura 250 °C, vreme sinterovanja 10 min), nakon žarenja na 900 °C tokom 4 h uz brzinu zagrevanja od 5 °C min⁻¹.

Analizom SEM mikrografije urađene na površini BSSO8-HS-900 keramičkog uzorka (Slika 50a), uočava se njegova porozna mikrostruktura i početak formiranja zrna veličine do 5 μm. Sa SEM mikrografije urađene na prelomu istog uzorka (Slika 50b) se uočava odsustvo definisanih zrna, što je pokazatelj da proces sinterovanja nije završen.



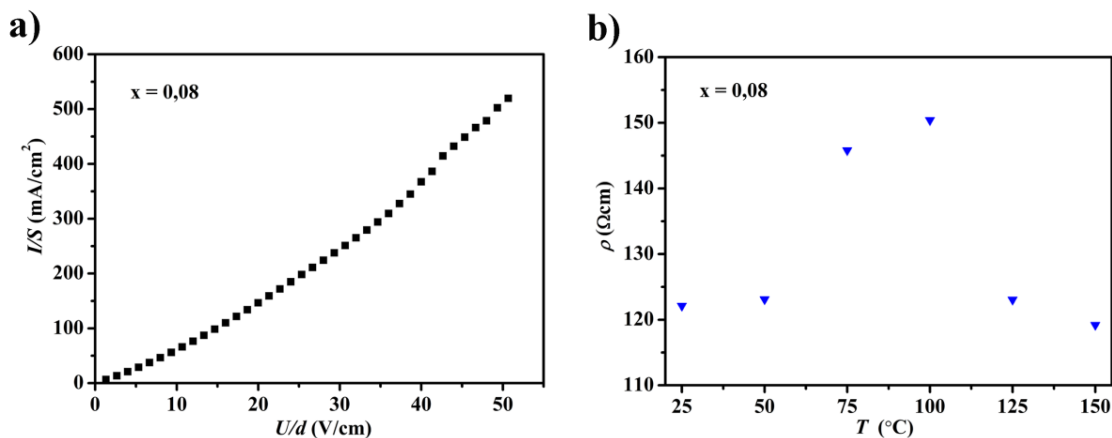
Slika 50. SEM mikrografije urađene na površini (a) i prelomu (b) BSSO8-HS keramičkog uzorka sinterovanog uz dodatak 20 % (mas.) sirćetne kiseline, koncentracije $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (uslovi sinterovanja: pritisak 400 MPa, temperatura 310 °C, vreme sinterovanja 5 min) nakon žarenja na 900 °C tokom 4 h, uz brzinu zagrevanja od 5 °C min⁻¹.

U odnosu na uzorke istog sastava dobijene konvencionalnim i spark plazma sinterovanjem, za BSSO8-HS-900 uzorak je izračunata znatno manja vrednost energetskog procepa koja je posledica prisustva neizreagovanih komponenti u uzorku (Slika 51).



Slika 51. Tauc dijagram za BSSO8-HS-900 sprašeni uzorak.

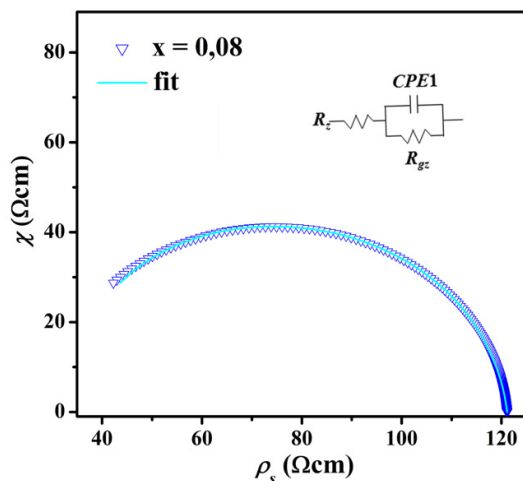
BSSO8-HS-900 uzorak ispoljava električna svojstva, tipična za poluprovodničke materijale, što se primećuje iz njegove nelinearne strujno-naponske karakteristike (Slika 52a). S druge strane, ne uočava se pravilna temperaturna zavisnost specifične otpornosti ovog uzorka u opsegu od 25 do 50 °C (Slika 52b).



Slika 52. a) Strujno-naponska karakteristika za BSSO8-HS-900 na sobnoj temperaturi;
 b) Temperaturna zavisnost specifične otpornosti za isti uzorak u opsegu od 25 do 150 °C.

U impedansnom spektru BSSO8-HS-900 uzorka (Slika 53) uočava se prisustvo jednog polukruga, što potvrđuje njegova poluprovodnička svojstva. Ekvivalentno kolo korišćeno za

fitovanje ovog spektra se sastoji iz dva serijski vezana otpornika, R_z (otpornost zrna) i R_{gz} (otpornost granice zrna), kao i od elementa konstantne faze ($CPE1$) koji je paralelno vezan za R_{gz} .



Slika 53. Impedansni spektar za BSSO8-HS-900 uzorak sa odgovarajućim ekvivalentnim kolom.

Rezultati fitovanja impedansnog spektra BSSO8-HS-900 uzorka su predstavljeni u Tabeli 15. Vrednost za ukupnu specifičnu otpornost dobijena na osnovu AC električnih merenja je u potpunoj saglasnosti sa vrednošću za specifičnu otpornost dobijenu DC električnim merenjima (I - U karakteristika) (Tabela 15). Veća vrednost specifične otpornosti BSSO8-HS-900 uzorka, u odnosu na uzorke istog sastava dobijene konvencionalnim i spark plazma sinterovanjem, je posledica nekongruentnog rastvaranja BSO u korišćenoj tečnoj fazi, prisustva neizreagovalih $BaCO_3$ i SnO_2 faza u sinterovanom materijalu, kao i njegove male gustine.

Tabela 15. Rezultati dobijeni primenom AC električnih merenja: ukupna specifična otpornost (ρ_u), specifična otpornost zrna (ρ_z) i granice zrna (ρ_{gz}), kapacitivnost (C), koeficijent od $CPE1$ (n), kao i ukupna specifična otpornost dobijena na osnovu DC električnih merenja (ρ_{dc}) za

BSSO8-HS-900 uzorak.

$BaSn_{1-x}Sb_xO_3$ x [% (mol.)] Sb	ρ_u [Ωcm]	ρ_z [Ωcm]	ρ_{gz} [Ωcm]	Kapacitivnost, C [nF]	Koeficijent od $CPE1$, n	ρ_{dc} [Ωcm]
$x = 8$	121,30	28,90	92,40	2,23	0,93	122,11

6 ZAKLJUČCI

Cilj ove doktorske disertacije bio je modifikacija električnih svojstava barijum-stanata dopiranog antimonom, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$), tj. sinteza gustog keramičkog materijala sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom i temperaturno nezavisnom otpornošću u oblasti temperatura 25–150 °C. Ostvarivanje zadatog cilja podrazumevalo je određivanje optimalne koncentracije dopanta i adekvatne metode sinterovanja materijala.

Smeša polaznih komponenti, BaCO_3 , SnO_2 i Sb_2O_3 je mehanički aktivirana u izopropanolu i nakon sušenja, kalcinisana na tri temperature: 800 °C, 900 °C i 1000 °C. Na osnovu analize faznog sastava i morfoloških karakteristika kalciniranih prahova, za dalje procesiranje izabran je prah kalcinisan na 900 °C, koji je sadržavao manji udeo polaznih komponenti i pokazivao najmanji stepen aglomeracije čestica.

Konvencionalnom metodom kalcinirani prahovi su sinterovani na 1200, 1400 i 1600 °C uz dodatak 2 % (mas.) PVA prilikom presovanja. Na osnovu rezultata se može zaključiti da je dobijanje guste keramike $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,06; 0,08$ i $0,10$) moguće na temperaturi od 1600 °C. Na ovoj temperaturi je dobijen jednofazni sistem, bez prisustva sekundarnih faza ili zaostalih polaznih komponenti. Nedopirani uzorak karakteriše veličina zrna koja prelazi 5 μm , usled abnormalnog rasta zrna tokom sinterovanja na visokim temperaturama. Primetno je smanjenje veličine zrna nakon dopiranja. Mikrostrukturu ove serije keramičkih uzoraka odlikuje velika poroznost koja se odražava na rezultate električnih merenja. Pouzdanim se mogu smatrati samo merenja urađena na uzorku BSSO8-KS-1600 koji ima najveću gustinu (96 % ρ_t). Ovaj uzorak pokazuje poluprovodnička svojstva i kod njega dolazi do poklapanja rezultata DC i AC električnih merenja. HRTEM mikroskopijom je potvrđeno prisustvo niskougonanih granica zrna samo u uzorku BSSO8-KS-1600. Mehanička aktivacija polaznih prahova nije doprinela sniženju temperature, ali je u velikoj meri skratila trajanje procesa sinterovanja konvencionalnom metodom.

Spark plazma sinterovanjem na 1100 °C u trajanju od 5 min su dobijeni jednofazni prahovi kubne strukture BaSnO_3 , gustine ispod 82 % ρ_t . Ova metoda sinterovanja je uticala na smanjenje veličine zrna u nedopiranom uzorku, a usled dvostrukog Džulovog zagrevanja suzbijanje rasta zrna je posebno izraženo u dopiranim uzorcima. U ovoj seriji uzoraka, rezultati DC i AC električnih merenja se u potpunosti poklapaju. Kod svih uzoraka je dominantan uticaj granice zrna na ukupnu otpornost, ali se može zaključiti da dopiranje antimonom značajno smanjuje ukupnu otpornost materijala.

Spark plazma sinterovanjem na 1200 °C su dobijeni uzorci koji osim kubne faze BaSnO₃, sadrže i sekundarnu fazu Ba₂SnO₄. Istovremeno dejstvo visoke temperature i pritiska, kao i redukcioni uslovi reakcije, stvorili su uslove za reakciju SnO₂ iz kalcinisanog praha i grafita iz kalupa, pri čemu se izdvaja elementarni kalaj i sekundarna faza bogata barijumom, što je potvrđeno ICP-OES analizom. Gustina ove serije uzoraka je u opsegu 79–96 % ρ_t . Spark plazma sinterovanje na ovoj temperaturi je dovelo do smanjenja veličine zrna od 1500 nm u nedopiranom uzorku, na 44 nm u uzorku sa 8 % (mol.) Sb. Uslovi sinterovanja izazivaju naprezanja u materijalu koja dovode do pojave dislokacija u nedopiranim uzorcima. Koncentracija defekata se smanjuje dopiranjem, ali je u uzorku BSSO8-SPS-1200 primetna pojava velike količine niskougonanih granica zrna. Uzorci sa 4 i 6 % (mol.) Sb, kao i nedopiran uzorak, imaju nelinearnu *I-U* karakteristiku koja odlikuje materijale sa dvostrukom potencijalnom barijerom na granici zrna. Uzorak BSSO8-SPS-1200 pokazuje linearnu *I-U* karakteristiku, tipičnu za materijale sa metalnim tipom provodljivosti, kao i gotovo nepromenljivu vrednost električne otpornosti u temperaturnoj oblasti 25–150 °C, ali i na nižim izmerenim temperaturama (290–4 K). Rezultati impedansne spektroskopije, koji su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima DC merenja, ukazuju na značajan doprinos granice zrna ukupnoj električnoj otpornosti u uzorcima BSSO_x-SPS-1200 ($x = 0, 4$ i 6), dok za uzorak BSSO10-SPS-1200 doprinos otpornosti granice zrna nije toliko izražen. Odsustvo polukruga u impedansnom spektru uzorka BSSO8-SPS-1200 i linearna *I-U* karakteristika su posledica postojanja niskougonanih granica zrna. Na ovim granicama nema potencijalne barijere, pa se nosioci naelektrisanja nesmetano kreću. Na osnovu rezultata Holovih merenja se može zaključiti da sintetisani uzorci pokazuju *n*-tip provodljivosti, kao i da su vakancije kiseonika dominantni defekti u nedopiranom uzorku. Uslovi sinterovanja dovode do oksidacije antimona iz valentnog stanja III u valentno stanje V, kao i do redukcije kalaja iz valentnog stanja IV u valentno stanje II, uz njegovu redukciju do elementarnog stanja.

Metoda hladnog sinterovanja uzorka sa 8 % (mol.) Sb u BaSnO₃ nije dala zadovoljavajuće rezultate stoga što se fazni sastav dobijenog keramičkog uzorka poklapao sa faznim sastavom sinterovanog praha. Dodatno, električna karakterizacija je potvrdila poluprovodnička svojstva sinterovanog materijala, nezavisno od korišćenih „kratkotrajnih“ rastvarača. Rezultati bi se mogli poboljšati reakcionim sinterovanjem, ali i korišćenjem drugačijeg uređaja kod koga bi se mogla kontrolisati brzina zagrevanja i hlađenja.

Rezultati proistekli iz ove disertacije ukazuju na to da se električna svojstva barijum-stanata mogu značajno izmeniti dopiranjem antimonom, ali da su, osim vrste i koncentracije dopanta, od presudnog značaja uslovi sinterovanja. Konvencionalnom i metodom hladnog sinterovanja se ne mogu dobiti keramički materijali sa linearnom *I-U* karakteristikom. Najbolja električna svojstva

pokazao je spark plazma sinterovan uzorak $\text{BaSn}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$, dobijen pri sledećim uslovima sinterovanja: temperatura 1200 °C, vreme sinterovanja 5 min, pritisak 60 MPa, brzina zagrevanja 100 °C min⁻¹. Ovom metodom su značajno sniženi temperatura i vreme sinterovanja, ali i specifična otpornost uzorka. Pokazano je da se kombinacijom uslova sinterovanja može uticati na defektnu strukturu materijala i posledično modelovati električna svojstva sinterovanog materijala na bazi barijum-stanata dopiranog antimonom.

Na osnovu ostvarenih rezultata može se zaključiti da bi BSSO8-SPS-1200 keramički materijal bio pogodan kandidat za proizvodnju nemagnetnih, hemijski inertnih i termički stabilnih visokoprovodnih otpornika, sa konstantnom električnom otpornošću u širem temperaturnom opsegu.

7 LITERATURA

- [1] J. Yang, K. Liu, X. Chen, D. Shen, Recent advances in optoelectronic and microelectronic devices based on ultrawide-bandgap semiconductors, *Prog. Quantum Electron.* 83 (2022) 100397. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2022.100397>.
- [2] T. Jenkins, A brief history of...semiconductors, *Phys. Educ.* 40 (5) (2005) 430–439. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/40/5/002>.
- [3] G. Busch, Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years, *Eur. J. Phys.* 10 (1989) 254–264. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/10/4/002>.
- [4] L. Łukasiak, A. Jakubowski, History of Semiconductors, *J. Telecommun Inf. Technol.* (2010) 3–7.
- [5] Ž.A. Spasojević, Z.V. Popović, *Elektrotehnicki i elektronski materijali*, drugo izdanje, Promezzia, Beograd, 1995, ISBN 86-82535-01-7.
- [6] R. van de Krol, H. L. Tuller, Electroceramics – the role of interfaces, *Solid State Ion.* 150 (2002) 167–179. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00273-4).
- [7] R.K. Pandey, *Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications*, first ed, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2019, ISBN: 978-1-119-05734-5.
- [8] S. Lany, Semiconducting transition metal oxides, *J. Phys.: Condens. Matter.* 27 (2015) 283203. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/28/283203>.
- [9] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors – Physics and Materials Properties*, third ed, Springer Berlin Heidelberg, New York, USA, 2005, ISBN 3-540-25470-6.
- [10] W. D. Callister, Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Interactive e. Text*, fifth ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2001, ISBN 0-471-39551-X.
- [11] A.R. West, *Osnovi hemije čvrstog stanja*, *Basic Solid State Chemistry*, prevod na srpski jezik priredio D. Poleti (u štampi).
- [12] M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, first ed, Drexel University, USA, IOP Publishing Bristol and Philadelphia, 2003, ISBN 0 7503 0902 4.
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, sixth ed, John Wiley and Sons, Inc., 1986,

ISBN 0-471-87474-4.

- [14] H. Mizoguchi, H. W. Eng, P. M. Woodward, Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1667–1680. <https://doi.org/10.1021/ic034551c>.
- [15] J.-S. Park, H. Kim, I.-D. Kim, Overview of electroceramic materials for oxide semiconductor thin film transistors, *J Electroceram.* 32 (2014) 117–140. <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9858-0>.
- [16] P.R. Bueno, J.A. Varela, Electronic Ceramics Based on Polycrystalline SnO₂, TiO₂ and (Sn_xTi_{1-x})O₂ Solid Solution, *Mater. Res.* 9 (3) (2006) 293–300. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300009>.
- [17] B.G. Yacobi, *Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 2003, ISBN 9780306473616.
- [18] C. Malagù, V. Guidi, M. Stefancich, M.C. Carotta, G. Martinelli, Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured *n*-type semiconductors, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 808–814. <https://doi.org/10.1063/1.1425434>.
- [19] G. E. Pike, Semiconducting Polycrystalline Ceramics, poglavlje u knjizi *Materials Science and Technology*, VCH, Weinheim, 1994 str. 731–754. <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0130>.
- [20] D.R. Clarke, Varistor Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (3) (1999) 485–502. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>.
- [21] R.J. D. Tilley, *Perovskites, Structure–Property Relationships*, first ed, John Wiley & Sons, Ltd, UK, 2016, ISBN 978-1-118-93566-8.
- [22] C. Moure, O. Peña, Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015) 123–148. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001>.
- [23] M. Johnsson, P. Lemmens, Perovskites and thin films – crystallography and chemistry, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20 (2008) 264001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264001>.
- [24] M.A. Peña, J.L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.

- [25] H. Zhang, N. Li, K. Li, D. Xue, Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds, *Acta Cryst. B* 63 (2007) 812–818. <https://doi.org/10.1107/S0108768107046174>.
- [26] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat.* 4 (2000) 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>.
- [27] R.A. Schaak, T.E. Mallouk, Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>.
- [28] C. Hanmandlu, A. Singh, K.M. Boopathi, C.-S. Lai, C.-W. Chu, Layered perovskite materials: key solutions for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Rep. Prog. Phys.* 83 (2020) 086502. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab9f88>.
- [29] H.S. Tewari, M. De, Investigation on synthesis, structural and electrical properties of Barium Stannate based complex Perovskites $Ba_{1-x}La_xSn_{1-x}Co_xO_3$, *J. Int. Sci. Technol.* 5(2) (2017) 43–46. ISSN-2321-4635.
- [30] Q. Liu, J. Dai, Z. Liu, X. Zhang, G. Zhu, G. Ding, Electrical and optical properties of Sb-doped $BaSnO_3$ epitaxial films grown by pulsed laser deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 455401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/45/455401>.
- [31] C.J. Harbert, S. Heights, R.F. Morrision, Glass enamel composition, U.S. Patent 2,356,317, August 22, 1944.
- [32] T. Murauskas, Transparent and conductive La-doped barium stannate for optoelectronic applications: thin film chemical vapor deposition, doctoral dissertation, Vilnius University Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius (2020). <https://doi.org/10.15388/vu.thesis.116> .
- [33] O.I. Prokopalo, Conductivity and anomalous polarization in ceramic ferroelectrics with perovskite structure, *Ferroelectrics*, 14, (1976) 683–685. <https://doi.org/10.1080/00150197608236700>.
- [34] A. Slassi, Ab initio study of a cubic perovskite: Structural, electronic, optical and electrical properties of native, lanthanum- and antimony-doped barium tin oxide, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 32 (2015) 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.031>.

- [35] J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, J.R. Morante, Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications, *Sens. Actuators B* 84 (2002) 21–25. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00005-9).
- [36] H.F. Wang, Q.Z. Liu, F. Chen, G.Y. Gao, W. Wu, X.H. Chen, Transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: La- and Sb doped BaSnO₃, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 106105. <https://doi.org/10.1063/1.2736629>.
- [37] M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, High-temperature thermoelectric properties of La-doped BaSnO₃ ceramics, *Mater. Sci. Eng. B*: 173 (2010) 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.002>.
- [38] A.M. Azad, N.C. Hon, Characterization of BaSnO₃-based ceramics Part 1. Synthesis, processing and microstructural development, *J. Alloys Compd.* 270 (1998) 95–106. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00370-3).
- [39] P. Udawatte, M. Kakihana, M. Yoshimura, Preparation of pure perovskite-type BaSnO₃ powders by the polymerized complex method at reduced temperature, *Solid State Ion.* 108 (1998) 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00014-9).
- [40] S. Chahib, G. Leroy, B. Duponchel, C. Poupin, H. Ez-zahraouy, D. Fasquelle, Investigation of structural, morphological, and dielectric properties of BaSnO₃ ceramics and thin films prepared by sol-gel method, *Ceram. Inter.* Article in Press, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.121>.
- [41] Y.H. Ochoa-Muñoz, J.E. Rodríguez-Páez, R. Mejía de Gutiérrez, Structural and optical study of perovskite nanoparticles MSnO₃ (M = Ba, Zn, Ca) obtained by a wet chemical route, *Mater. Chem. Phys.* 266 (2021) 124557. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124557>.
- [42] U. Kumar, Md. J. Ansaree, S. Upadhyay, Structural and optical characterizations of BaSnO₃ nanopowder synthesized by aqueous sol-gel method, *Process. Appl. Ceram.* 11 (3) (2017) 177–184. <https://doi.org/10.2298/PAC1703177K>.
- [43] G. Wang, J. Bai, C. Shan, D. Zhang, N. Lu, Q. Liu, Z. Zhou, S. Wang, C. Liu, Synthesis and ethanol gas sensing properties of mesoporous perovskite type BaSnO₃ nanoparticles interconnected network, *Mater. Lett.* 205 (2017) 169–172. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.049>.

- [44] C. Huang, X. Wang, X. Liu, M. Tian, T. Zhang, Extensive analysis of the formation mechanism of BaSnO₃ by solid-state reaction between BaCO₃ and SnO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 583–592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.001>.
- [45] M. Bilal Saddique, M. Rashid, A. Afzal, S.M. Ramay, F. Aziz, A. Mahmood, Ground state opto-electronic and thermoelectric response of cubic XSnO₃ (X = Ba, Sr) compounds, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1079–1086. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.019>.
- [46] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Klimm, R. Bertram, A. Kwasniewski, M. Naumann, R. Schewski, M. Pietsch, U. Juda, A. Fiedler, M. Albrecht, S. Ganschow, T. Markurt, C. Guguschev, M. Bickermann, Melt growth and properties of bulk BaSnO₃ single crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 075701. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa50e2>.
- [47] Y.H. O. Muñoz, M. Ponce, J.E. R. Páez, Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO₃ synthesis: Mechanism of formation of mixed oxide, *Powder Technol.* 279 (2015) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>.
- [48] R. Kurre, S. Bajpai, P. Kumar Bajpai, Synthesis, Characterization, Optical and Transport Properties of BaSnO₃ Synthesized by Wet Chemical Route, *J. Mater. Sci.* 9 (2018) 92–110. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.91007>.
- [49] A.M. Azad, L.L.W. Shyan, T.Y. Pang, C.H. Nee, Microstructural evolution in MSnO₃ ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique, *Ceram. Int.* 26 (2000) 685–692. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00005-5).
- [50] I.A. Alagdal, A.R. West, Oxygen stoichiometry, conductivity and gas sensing properties of BaSnO₃, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4770–4777. <https://doi.org/10.1039/C6TC01007E>.
- [51] H. Mizoguchi, P. Chen, P. Boolchand, V. Ksenofontov, K. Felser, P.W. Barnes, P.M. Woodward, Electrical and Optical Properties of Sb-Doped BaSnO₃, *Chem. Mater.* 25 (19) (2013) 3858–3866. <https://doi.org/10.1021/cm4019309>.
- [52] D.O. Scanlon, Defect engineering of BaSnO₃ for high-performance transparent conducting oxide applications, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 161201(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.161201>.
- [53] W. Lu, S. Jiang, D. Zhou, S. Gong, Structural and electrical properties of Ba(Sn,Sb)O₃ electroceramics materials, *Sens. Actuators* 80 (2000) 35–37. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00291-5).

- [54] A. Sarkar, S. K. De, Defect and Optical Properties of Sb doped and hydrogenated BaSnO₃, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 035018. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaabf3>.
- [55] É. Bévilion, A. Chesnaud, Y. Wang, G. Dezanneau, G. Geneste, Theoretical and experimental study of the structural, dynamical and dielectric properties of perovskite BaSnO₃, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 145217. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/14/145217>.
- [56] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [57] Q. Liu, J. Dai, Y. Zhang, H. Li, B. Li, Z. Liu, W. Wang, High electrical conductivity in oxygen deficient BaSnO₃ films, *J. Alloys Compd.* 655 (2016) 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.190>.
- [58] J. Cui, Y. Zhang, J. Wang, Z. Zhao, H. Huang, W. Zou, M. Yang, R. Peng, W. Yan, Q. Huang, Z. Fu, Y. Lu, Oxygen deficiency induced strong electron localization in lanthanum doped transparent perovskite oxide BaSnO₃, *Physical Review B* 100 (2019) 165312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.165312>.
- [59] H.J. Kim, J. Kim, T.H. Kim, W.-J. Lee, B.-Gu Jeon, J.-Y. Park, W.S. Choi, D.W. Jeong, S.H. Lee, J. Yu, T.W. Noh, K.H. Kim, Indications of strong neutral impurity scattering in Ba(Sn,Sb)O₃ single crystals, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 125204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125204>.
- [60] J. John, S.R. Chalana, V.P. Mahadevan Pillai, J. Joseph, S. Muthunatesan, V. Ragavendran, G. Tiwari, Characterization and optical limiting behavior of BaSnO₃ powder prepared by the conventional solid state method, *Materials Today: Proceedings* 29 (2020) 1091–1097. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.118>.
- [61] P. Singh, B.J. Brandenburg, C.P. Sebastian, P. Singh, S. Singh, D. Kumar, O. Parkash, Electronic Structure, Electrical and Dielectric Properties of BaSnO₃ below 300 K, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (5) (2008) 3540–3545. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3540>.
- [62] D. Yamashita, S. Takefuji, M. Tsubomoto, T. Yamamoto, Electronic structure analysis of Sb-doped BaSnO₃, *Mat. Sci. Eng. B* 173 (2010) 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.025>.

- [63] H.J. Cho, T. Onozato, M. Wei, A. Sanchela, H. Ohta, Effects of vacuum annealing on the electron mobility of epitaxial La-doped BaSnO₃ films, *APL Mater.* 7 (2019) 022507. <https://doi.org/10.1063/1.5054154>.
- [64] A. Tiwari, M.-S. Wong, Role of oxygen partial pressure on structure and properties of sputtered transparent conducting films of La-doped BaSnO₃, *Thin Solid Films* 703 (2020) 137986. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137986>.
- [65] B.C. Luon, J. Zhang, J.Wang, P.X. Ran, Structural, electrical and optical properties of lanthanum-doped barium stannate, *Ceramics International.* 41 (2015) 2668–2672. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.080>.
- [66] P. Rajasekaran, M. Arivanandhan, Y. Kumaki, R. Jayavel, Y. Hayakawa, M. Shimomura, Facile synthesis of morphology-controlled La:BaSnO₃ for the enhancement of thermoelectric power factor, *CrystEngComm* 22 (2020) 5363–5374. <https://doi.org/10.1039/D0CE00702A>.
- [67] H. J. Kim, U. Kim, T.H. Kim, J. Kim, H.M. Kim, B.-G. Jeon, W.-J. Lee, H.S. Mun, K.T. Hong, J. Yu, K. Char, K.H. Kim, Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba,La)SnO₃ with high electrical mobility at room temperature, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 165205. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1207.0764>.
- [68] Y.Z. Wang, E. Bevilion, A. Chesnaud, G. Geneste, G. Dezanneau, Atomistic Simulation of Pure and Doped BaSnO₃, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20486–20492. <https://doi.org/10.1021/jp9054878>.
- [69] U.S. Alaan, P. Shafer, A.T. N'Diaye, E. Arenholz, Y. Suzuki, Gd-doped BaSnO₃: A transparent conducting oxide with localized magnetic moments, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 042106. <https://doi.org/10.1063/1.4939686>.
- [70] M.G. Smith, J.B. Goodenough, A. Manthiram, Tin and Antimony Valence States in BaSn_{0.85}Sb_{0.15}O_{3-δ}, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 181–186. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90084-9).
- [71] R.J. Cava, P. Gammel, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., L.W. Rupp, Jr., R. Felder, R.B. van Dover, Nonsuperconducting BaSn_{1-x}Sb_xO₃. The 5s-orbital analog of BaPb_{1-x}Bi_xO₃, *Phys. Rev. B.* 42 (7) (1990) 4815–4818. <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.4815>.

- [72] G. Larramona, C. Gutierrez, I. Pereira, M.R. Nunes, F.M.A. da Costa, Characterization of the Mixed Perovskite $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ by Electrolyte Electroreflectance, Diffuse Reflectance, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85(4) (1989) 907–916. <https://doi.org/10.1039/F19898500907>.
- [73] J.-M. Herrmann, M.O. Nunes, F.M. A. da Costa, Electrical Conductivity Study of the Solubility Limits of Tin-Antimony Mixed Perovskites, *J. Chem. Soc. F, Faraday Trans. I* 78 (1982) 1983–1991. <https://doi.org/10.1039/F19827801983>.
- [74] P. Singh, B.J. Brandenburg, C.P. Sebastian, D. Kumar, O. Parkash, XPS and Mössbauer studies on $\text{BaSn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.100$), *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2078–2084. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.09.018>.
- [75] U. Kumar, Md.J. Ansaree, A.K. Verma, S. Upadhyay, G. Gupta, Oxygen vacancy induced electrical conduction and room temperature, ferromagnetism in system $\text{BaSn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$), *Mater. Res. Express* (2017) 4116304. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9416>.
- [76] G. Pfaff, Wet Chemical Powders Synthesis of BaSnO_3 and Ba_2SnO_4 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 12 (1993) 159–164. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(93\)90137-G](https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90137-G).
- [77] Y. Li, L. Zhang, Y. Ma, D. J. Singh, Tuning optical properties of transparent conducting barium stannate by dimensional reduction, *APL Materials* 3 (2015) 011102. <https://doi.org/10.1063/1.4906785>.
- [78] M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, S.W. Kim, H. Hosono, Thermoelectric properties and figure of merit of perovskite-type $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$ with $x = 0.002$ – 0.008 , *Solid State Commun.* 172 (2013) 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.08.018>.
- [79] P. Rajasekarana, M. Arivanandhan, N. Sato, Y. Kumaki, T. Mori, Y. Hayakawa, K. Hayakawa, Y. Kubota, R. Jayavel, M. Shimomura, The effect of Sr and Sb co-doping on structural, morphological and thermoelectric properties of BaSnO_3 perovskite material, *J. Alloys Compd.* 894 (2022) 162335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162335>.
- [80] P. Rajasekaran, Y. Kumaki, M. Arivanandhan, M.M.S. Ibrahim Khalecullah, R. Jayavel, H. Nakatsugawa, Y. Hayakawa, M. Shimomura, Effect of Sb substitution on structural, morphological and electrical properties of BaSnO_3 for thermoelectric application, *Physica B* 597 (2020) 412387. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412387>.

- [81] S.-J.L. Kang, *Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1st Edition, Oxford, UK, 2004, ISBN 07506 63855.
- [82] T. Huang, T. Nakamura, M. Itoh, Y. Inaguma, O. Ishiyama, Electrical properties of BaSnO₃ in substitution of antimony for tin and lanthanum for barium, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1556–1560. <https://doi.org/10.1007/BF00375264>.
- [83] M.G. Smith, J.B. Goodenough, Electronic structure of BaSn_{1-x}Sb_xO₃ studied by photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 47 (4) (1993) 1788–1793. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.1788>.
- [84] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wiczorek-Ciurowa, Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7571. <https://doi.org/10.1039/C3CS35468G>.
- [85] L. Takacs, M. Carey Lea, the first mechanochemist, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4987. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039175.73904.93>.
- [86] P. Baláž, M. Baláž, Z. Bujnáková, Mechanochemistry in Technology: From Minerals to Nanomaterials and Drugs, *Chem. Eng. Technol.* 37 (5) (2014) 747–756. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300669>.
- [87] W. Jones, M.D. Eddleston, Introductory Lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.* 170 (2014) 9–34. <https://doi.org/10.1039/c4fd00162a>.
- [88] C. Xu, S. De, A.M. Balu, M. Ojeda, R. Luque, Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6698–6713. <https://doi.org/10.1039/c4cc09876e>.
- [89] D. L. Zhang, Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 537–560. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00034-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00034-3).
- [90] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [91] C.F. Burmeister, A. Kwade, Process engineering with planetary ball mills, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7660–7667. DOI: 10.1039/c3cs35455e.

- [92] M.M. Počuča-Nešić, „Hemijska i mehanohemijska sinteza multiferoika na bazi itrijum-manganita”, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2016).
- [93] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, Solution-derived textured oxide thin films – a review, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) R1-R2.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/22/4/049801> .
- [94] T. Hungria, J. Galy, A. Castro, Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 615–631.
<https://doi.org/10.1002/adem.200900052>.
- [95] A.B. Đurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Green, yellow and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 103107. <https://doi.org/10.1063/1.2182096>.
- [96] L. Wang, W. Jiang, J. Zhang, Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 39 (2013) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.017>.
- [97] B.N. Ezealigo, R. Orrù, C. Elissalde, H. Debéda, U.-C. Chung, M. Maglione, G. Cao, Influence of the Spark Plasma Sintering temperature on the structure and dielectric properties of BaTi_(1-x)Zr_xO₃ ceramics, *Ceramics International* 47 (2021) 3614–3625.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.210>.
- [98] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, (2013). <http://dx.doi.org/10.5772/53706> .
- [99] R. Licheri, S. Fadda, R. Orrù, G. Cao, V. Buscaglia, Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2245–2253. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.004>.
- [100] K. Inoue, Electric Discharge Sintering. US Patent, No. 3 241 956 (1966).
- [101] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2000) 183–188.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00773-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00773-5).

- [102] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [103] Z.A. Munir, D.V. Quach, Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (1) (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>.
- [104] R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review, *J. Mater. Sci.* 53 (5) (2018) 3087–3105. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1761-7>.
- [105] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schiering, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments *Adv. Eng. Mater.* 16 (7) (2014) 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [106] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournes, Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (3) (2008) 159–169. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
- [107] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions, *Mater. Sci. Eng. A.* 394 (2005) 139–148. doi:10.1016/j.msea.2004.11.019.
- [108] V. Mamedov, Spark plasma sintering as advanced PM sintering method, *Powder Metall.* 45 (2002) 322–328. <https://doi.org/10.1179/003258902225007041>.
- [109] D.V. Dudina, A.K. Mukherjee, Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 625218. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/625218>.
- [110] F. Delorme, R. Dujardin, F. Schoenstein, B. Pintault, P. Belleville, C. Autret, I. Monot-Laffez, F. Giovannelli, Nanostructuring of dense SnO₂ ceramics by Spark Plasma Sintering, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8313–8318. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.138>.
- [111] J. Hu, Z. Shen, Grain growth by multiple ordered coalescence of nanocrystals during spark plasma sintering of SrTiO₃ nanopowders, *Acta Mater.* 60 (2012) 6405–6412. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.027>.

- [112] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mater.* 53 (2005) 4379–4388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>.
- [113] Z. Branković, D. Lukovic Golić, A. Radojković, J. Ćirković, D. Pajić, Z. Marinković Stanojević, J. Xing, M. Radović, G. Li, G. Branković, Spark plasma sintering of hydrothermally synthesized bismuth ferrite, *Process. Appl. Ceram.* 10 (4) (2016) 257–264. <https://doi.org/10.2298/PAC1604257B>
- [114] H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Soga, Low temperature spark plasma sintering of tin oxide doped with tantalum oxide, *J. Ceram. Soc. Jpn* 124 (9) (2016) 932–937. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16133>.
- [115] J.G. Bell, T. Graule, M. Stuer, Tuning of the microstructural and electrical properties of undoped BaTiO₃ by spark plasma sintering, *Open Ceramics* 9 (2022) 100244. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100244>.
- [116] Y. Kim, M. Watanabe, A. Takagaki, Spark Plasma Sintering Treatment for Introduction of Oxygen Vacancy in Pt Dispersed SrTiO₃ for Increasing Photocatalytic Water Splitting Activity, *ChemCatChem* 11 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901549>.
- [117] C.A. Randall, J. Guo, H. Guo, A. Baker, M.T. Lanagan, Cold Sintering Ceramics and Composites, Patent Application US 2017/0088471 A1, 2017.
- [118] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process, *ACS Nano* 10 (2016) 10606–10614. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03800>.
- [119] T. Ibn-Mohammed, C.A. Randall, K.B. Mustapha, J. Guo, J. Walker, S. Berbano, S.C.L. Koh, D. Wangh, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5213–5235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>.
- [120] A. Galotta, V.M. Sglavo, The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>

- [121] T. Yu, J. Cheng, L. Li, B. Sun, X. Bao, H. Zhang, Current understanding and applications of the cold sintering process, *Front. Chem. Sci. Eng.* 13(4) (2019) 654–664. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1832-1>.
- [122] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 20909–20915. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07481>.
- [123] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall, Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (11) (2016) 3489–3507. <https://doi.org/10.1111/jace.14554>.
- [124] R. Boston, J. Guo, S. Funahashi, A.L. Baker, I.M. Reaney, C.A. Randall, Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate, *RSC Adv.* 8 (2018) 20372–20378. <https://doi.org/10.1039/C8RA03072C>.
- [125] D. Wang, H. Guo, C.S. Morandi, C.A. Randall, S. Trolier-McKinstry, Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics, *APL Mater.* 6 (2018) 016101. <https://doi.org/10.1063/1.5004420>.
- [126] J.–P. Ma, X.–M. Chen, W.–Q. Ouyang, J. Wang, H. Li, J.–L. Fang, Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering, *Ceram. Inter.* 44 (2018) 4436–4441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.044>.
- [127] S. Grasso, M. Biesuz, L. Zoli, G. Taveri, A.I. Duff, D. Ke, A. Jiang, M.J. Reece, A review of cold sintering processes, *Adv. Appl. Ceram.* 119 (13) (2020) 115–143. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1706825>.
- [128] M.Y. Sengul, J. Guo, C.A. Randall, A.C.T. van Duin, Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study, *Angew. Chem.* 131 (2019) 12550–12554. <https://doi.org/10.1002/ange.201904738>.
- [129] J.–P. Maria, X. Kang, R.D. Floyd, E.C. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi, C.A. Randall, Cold sintering: Current status and prospects, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3205–3218. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.

- [130] H. Guo, T.J.M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics, *Scr. Mater.* 136 (2017) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.004>.
- [131] A. Ndayishimiye, M.Y. Sengul, S.H. Bang, K. Tsuji, K. Takashima, T.H. de Beauvoir, D. Denuxe, J.-M. Thibaud, A.C.T. van Duin, C. Elissalde, G. Goglio, C.A. Randall, Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1312–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>.
- [132] J. Guo, R. Floyd, S. Lowum, J.-P. Maria, T. Herisson de Beauvoir, J.-H. Seo, C.A. Randall, Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities, *Annu. Rev. Mater. Res.* 49 (2019) 275–95. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
- [133] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 11457–11461. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201605443>.
- [134] C. Vakifahmetoglu, L. Karacasulu, Cold sintering of ceramics and glasses: A review, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 24 (2020) 100807. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100807>.
- [135] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 546–553. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
- [136] A. Ndayishimiye, M.Y. Sengul, T. Sada, S. Dursun, S.H. Bang, Z.A. Grady, K. Tsuji, S. Funahashi, A.C.T. van Duin, C.A. Randall, Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways, *Open Ceram.* 2 (2020) 100019. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>.
- [137] D. Wang, L. Li, J. Jiang, Z. Lu, G. Wang, K. Song, D. Zhou, I.M. Reaney, Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices, *J. Mater. Res.* 36 (2021) 333–349. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00029-w>.
- [138] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell 2.0 for Windows, *Powder Diffr.* 13 (1998) 256–259.
- [139] S. Suzuki, K. Kakita, A Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials, *J Surf. Anal.* 12 (2) (2005) 174–177 .

- [140] G. van Rossum, F.L. Drake Jr, Python reference manual. Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam, 1995.
- [141] E.P. Marsh, Analysis of semiconductor surfaces by secondary ion mass spectrometry and methods, US 6,713,760 B2, Mar. 30, 2004.
- [142] R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1996.
- [143] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [144] N. Stojilović, J Chem Educ. 95 (4) (2018) 598–600. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00546>
- [145] H. Vahidi, K. Syed, H. Guo, X. Wang, J.L. Wardini, J. Martinez, W.J. Bowman, A Review of Grain Boundary and Heterointerface Characterization in Polycrystalline Oxides by (Scanning)Transmission Electron Microscopy, Crystals 11 (2021) 878. <https://doi.org/10.3390/cryst11080878>
- [146] C. Wang, K. Du, K. Song, X. Ye, L. Qi, S. He, D. Tang, N. Lu, H. Jin, F. Li, H. Ye, Size-Dependent Grain-Boundary Structure with Improved Conductive and Mechanical Stabilities in Sub-10-nm Gold Crystals, Phys. Rev. Lett. 120 (2018) 186102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.186102>.
- [147] J.L. Ning, D.M. Jiang, K.H. Kim, K. B. Shim, Influence of texture on electrical properties of ZnO ceramics prepared by extrusion and spark plasma sintering, Ceram. Int. 33 (2007) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.08.005>.
- [148] Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle tilt grain boundaries in LiNbO₃, J. Appl. Phys. 120 (2016) 142107 1–10. <https://doi.org/10.1063/1.4961706>.
- [149] H. Li, G. Zhao, X. Zeng, G. Zhou, Z. Qian, S. Zhou, J. Xu, Study on cracking and low angle grain boundary defects in YAlO₃ crystal, Mater. Lett. 58 (2004) 3253–3256. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.075>.
- [150] A. Nakamura, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Multiple dissociation of grain boundary dislocations in alumina ceramics, Philos. Mag. 86 (29–31) (2006) 4657–4666. <http://dx.doi.org/10.1080/14786430600812820>.

- [151] S. Mentus, *Elektrohemija*, drugo izdanje, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001.
- [152] G. Nirala, D. Yadav, S. Upadhyay, Ruddlesden–Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties, *J. Adv. Ceram.* 9 (2) (2020) 129–148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>.
- [153] D. Guo, S. Song, R. Luo, W.A. Goddard, M. Chen, K.M. Reddy, Q. An, Grain Boundary Sliding and Amorphization are Responsible for the Reverse Hall-Petch Relation in Superhard Nanocrystalline Boron Carbide, *Phys. Rev. Lett.* 121 (2018) 145504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.145504>.
- [154] K. Juraić, D. Gracin, M. Čulo, Ž. Rapljenović, J.R. Plaisier, A. Hodzic, Z. Siketić, L. Pavić, M. Bohač, Origin of Magnetotransport Properties in APCVD Deposited Tin Oxide Thin Films, *Materials* 13 (22) (2020) 5182. <https://doi.org/10.3390/ma13225182>.
- [155] M.W.J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, J.F.M. Cillessen, L.F. Feiner, Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO_2 thin films: Model and experiments *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 888–893. <https://doi.org/10.1063/1.366773>.
- [156] K.M. Hossain, S.K. Mitro, Md. A. Hossain, J.K. Modak, Md. Rasheduzzaman, Md. Z Hasan, Influence of antimony on the structural, electronic, mechanical, and anisotropic properties of cubic barium stannate *Mater. Today Commun.* 26 (2021) 101868. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101868>.
- [157] A.G. Mathewson, The effect of cleaning and other treatments on vacuum properties of technological materials used in ultrahigh vacuum, CERN-LEP-VA/87–63, 1987.
- [158] H.M.I. Jaim, S. Lee, X. Zhang, I. Takeuchi, Stability of the oxygen vacancy induced conductivity in $BaSnO_3$ thin films on $SrTiO_3$ *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 172102. <https://doi.org/10.1063/1.4996548>.
- [159] C. Miot, E. Husson, C. Proust, R. Erre, J.P. Coutures, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of barium titanate ceramics prepared by the citric route. Residual carbon study, *J. Mater. Res.* 12 (09) (1997) 2388–2392. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0316>.
- [160] Q. Liu, J. Dai, H. Li, B. Li, Y. Zhang, K. Dai, S. Chen, Optical and transport properties of Gd doped $BaSnO_3$ epitaxial films, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 959–964. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.014>.

- [161] B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, L. Geng, Highly conductive Nb doped BaSnO₃ thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition, *J. Alloys Compd.* 680 (2016) 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.157>.
- [162] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319–1324. <https://doi.org/10.1039/A908800H>.
- [163] P. De Bièvre, P.D.P. Taylor, Table of the isotopic compositions of the elements *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 123(1993) 149–166. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(93\)87009-H](https://doi.org/10.1016/0168-1176(93)87009-H).
- [164] F.W. Walker, J.R. Parrington, F. Feiner, *Nuclides and Isotopes*, fourteenth ed., General Electric Company, San Jose, California, 1989.
- [165] J. Induja, M.T. Sebastian, Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2143–2147. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.007>.
- [166] A. Jabr, J. Fanghanel, Z. Fan, R. Bermejo, C. Randall, The effect of liquid phase chemistry on the densification and strength of cold sintered ZnO, *Journal of the European Ceramic Society* 43 (2023) 1531–1541. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.071>.

BIOGRAFIJA

Jelena S. Mitrović (rođ. Vukašinović) je rođena u Novom Pazaru 03. decembra 1990. godine. Osnovnu i srednju školu završila je u Lešku, opština Leposavić. Osnovne studije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Prištini sa privremenim sedištem u Kosovskoj Mitrovici, studijski program „Hemija”, upisala je školske 2009/2010. godine. Diplomirala je 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,25 i ocenom 10 na završnom radu. Master studije na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu je upisala 2013. godine, a završila 2014. godine sa prosečnom ocenom 9,50 i ocenom 10 na završnom radu. Doktorske studije na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu, studijski program „Hemija” je upisala je školske 2014/2015. godine pod mentorstvom prof. dr Tamare Todorović. Od februara 2017. godine je zaposlena na Univerzitetu u Beogradu – Institutu za multidisciplinarna istraživanja u okviru projekta „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici u obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje” (III45007), finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživač-saradnik izabrana je 10. marta 2020. godine. U periodu od 23. do 27. septembra 2018. godine, kandidatkinja je pohađala radionicu „Hot Topics in Contemporary Crystallography 3“, HTCC3 održanoj u Bolu, na Braču, Hrvatska. Učestvovala je na bilateralnom projektu sa Saveznom Republikom Nemačkom, pod nazivom „Nanostructured semiconducting metal-oxides as gas sensors for medical diagnostics by breath analysis” (2020-2021). U periodu od 05. od 15 maja 2022. godine, Jelena Mitrović je boravila na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija, u okviru realizacije praktičnog dela ESTEEM3 projekta pod nazivom „Formation of low angle grain boundaries in Sb-doped BaSnO₃ ceramics“ čiji je podnosilac. Kandidatkinja je istraživač Centra za zelene tehnologije, Univerziteta u Beogradu, Inisituta za multidisciplinarna istraživanja (centar izuzetnih vrednosti). Član je Društva za keramičke materijale Srbije.

Jelena Mitrović (rođ. Vukašinović) je do sada objavila pet naučnih radova u međunarodnim časopisima (jedan rad kategorije M21a, i po dva rada iz kategorije M22 i M23), od čega je prvi koautor na dva rada. Deo rezultata istraživanja proisteklih iz ove doktorske disertacije, prikazan je u okviru dva naučna rada, jedan rad kategorije M21a i jedan rad kategorije M23. Pored toga, kandidatkinja je objavila 16 saopštenja na naučnim skupovima (13 iz kategorije M34 i 3 iz kategorije M64), od toga je šest saopštenja proisteklo iz ove doktorske disertacije (5 iz kategorije M34 i 1 iz kategorije M64).

Objavljeni i saopšteni radovi koji su deo disertacije:

M21a – Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti

1. **Jelena Vukašinović**, Milica Počuča-Nešić, Danijela Luković Golić, Vesna Ribić, Zorica Branković, Slavica M. Savić, Aleksandra Dapčević, Slavko Bernik, Matejka Podlogar, Matej Kocen, Željko Rapljenović, Tomislav Ivek, Vladimir Lazović, Biljana Dojčinović, Goran Branković, The structural, electrical and optical properties of spark plasma sintered $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (15) (2020) 5566-5575. IF₂₀₂₀ = 5,302 (M21a, Наука о материјалима, керамика 2/29). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.062>.

M23 – Rad objavljen u međunarodnom časopisu

1. **Jelena Vukašinović**, Željko Rapljenović, Milica Počuča-Nešić, Tomislav Ivek, Zorica Branković, Goran Branković, The crucial role of defect structure in understanding the electrical properties of spark plasma sintered antimony doped barium stannate, Mater. Res. Express 10 (2023) 015901. IF₂₀₂₁ = 2,025 (M23, Наука о материјалима, мултидисциплинарно 261/345). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acb3b0>.

M34 – Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu

1. **Jelena Vukašinović**, Milica Počuča-Nešić, Aleksandar Malešević, Vesna Ribić, Sandra Drev, Aleksander Rečnik, Slavko Bernik, Matejka Podlogar, Goran Branković, Effect of the sintering technique on the properties of Sb-doped BaSnO_3 ceramics, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 6CSCS-2022, June 28-29, 2022, pp. 44, ISBN: 987-86-80109-23-7, Belgrade, Serbia.
2. **Jelena Vukašinović**, Željko Rapljenović, Milica Počuča-Nešić, Tomislav Ivek, Robert Peter, Zorica Branković, Olivera Zemljak, Goran Branković, The defect structure and electrical properties of the spark plasma sintered antimony-doped barium stannate, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 28-29, 2022, pp. 75-76, ISBN 978-86-80109-22-0, Belgrade, Serbia.
3. **Jelena Vukašinović**, Milica Počuča-Nešić, Danijela Luković Golić, Aleksandra Dapčević, Matej Kocen, Slavko Bernik, Vladimir Lazović, Zorica Branković, Goran Branković, Spark plasma sintering of conductive Sb-doped BaSnO_3 , 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 5CSCS-2019, June 11-13, 2019, pp. 136, ISBN 978-86-80109-22-0, Belgrade, Serbia.

4. **Jelena Vukašinović**, Milica Počuča-Nešić, Danijela Luković Golić, Slavica M. Savić, Zorica Branković, Nikola Tasić, Aleksandra Dapčević, Slavko Bernik, Matej Kocen, Goran Branković, Improvement of density and influence of Sb doping on structural properties of perovskite BaSnO₃, 1st International Conference: „Electron Microscopy of Nanostructures“, ELMINA, 2018 Conference, August 27-29, 2018, pp. 166-167, ISBN 978-86-7025-785-6, Belgrade, Serbia.
5. **Jelena Vukašinović**, Milica Počuča-Nešić, Danijela Luković Golić, Slavica M. Savić, Zorica Branković, Goran Branković, Electrical properties of BaSn_(1-x)Sb_xO₃ ceramics materials, 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, 4CSCS-2017, June 14-16, 2017, pp. 115, ISBN 978-86-80109-20-6, Belgrade, Serbia.

M64 – Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu

1. **J. Vukašinović**, M. Počuča-Nešić, D. Luković Golić, V. Ribić, Z. Branković, A. Dapčević, S. Bernik, G. Branković, Structural, microstructural and electrical properties of Sb-doped BaSnO₃ ceramics, 26th Conference of the Serbian Crystallographic Society, June 27-28, 2019, pp.72-73, ISBN 978-86-912959-5-0, ISSN 0354-5741, Silver Lake, Serbia.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime: **Jelena S. Mitrović (rod. Vukašinović)**

Broj indeksa: **DH08/2014**

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Dobijanje provodne elektrokeramike na bazi barijum-stanata dopiranog antimonom sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 2023. godine

Potpis autora

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: **Jelena S. Mitrović (rođ. Vukašinić)**

Broj indeksa: **DH08/2014**

Studijski program: **Hemija**

Naslov rada: **„Dobijanje provodne elektrokeramike na bazi barijum-stanata dopiranog antimonom sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom”**

Mentori: **dr Tamara Todorović, redovni profesor Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta i dr Milica Počuča-Nešić, naučni saradnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

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

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

Potpis autora

U Beogradu, 2023. godine

Izjava o korišćenju

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

„Dobijanje provodne elektrokeramike na bazi barijum-stanata dopiranog antimonom sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom”, koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje. Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CCBY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CCBY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CCBY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CCBY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CCBY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CCBY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, 2023. godine

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.