

PA 18212



# UNIVERZITET U BEOGRADU

MENTORI:

Akademik Mančilo Ristić  
Srpska akademija nauka i umetnosti

Prof. dr. Dragica Minić  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Lidija T. Mančić

## DIRIGOVANA SINTEZA NANOSTRUKTURNIH OKSIDNIH PRAHOVA SA GLEDIŠTA RAZVOJA MATERIJALA ZADATIH SVOJSTAVA

Akademik Mančilo Ristić  
Srpska akademija nauka i umetnosti

DOKTORSKA DISERTACIJA

Prof. dr. Dragica Minić  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

(disertacija ima 116 listova)

Prof. dr. Biljana Stojanović  
Centar za multidisciplinarnu studije, Univerzitet u Beogradu

Doc. dr. Borivoje Adnadević  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Prof. dr. Nikola Blagojević  
Tehnološko metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

BEOGRAD, 2004.

UNIVERSITET U BEOGRADU

Lidija T. Mančić

DIRIGOVANA SINTEZA NANOSTRUKTURNIH  
OKSIDNIH PRAHOVA SA GLEDIŠTA RAZVOJA MATERIJALA  
ZADATIH SVOJSTAVA

DOKTORSKA DISERTACIJA

(disertacija ima 116 listova)



BEOGRAD, 2004

# PRIMENJANA SINTEZA NANOSTRUKTURNIH OKSIDNIH PRAHOVA SA OBLASTI RAZVOJA MATERIJALA ZADATIH SVOJSTAVA

## MENTORI.

Akademik Momčilo Ristić  
Srpska akademija nauka i umetnosti

Prof.dr Dragica Minić  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

## ČLANOVI KOMISIJE.

Akademik Momčilo Ristić  
Srpska akademija nauka i umetnosti

Prof.dr Dragica Minić  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Prof.dr Biljana Stojanović  
Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogradu

Doc.dr Borivoje Adnađević  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Prof.dr Nikola Blagojević  
Tehnološko metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

## DIRIGOVANA SINTEZA NANOSTRUKTURNIH OKSIDNIH PRAHOVA SA GLEDIŠTA RAZVOJA MATERIJALA ZADATIH SVOJSTAVA

### Apstrakt

Razvoj novih materijala, kao i nastojanja za iskorišćenjem njihovih tehnološki atraktivnih karakteristika doveli su do intenzivnije sinteze novih ultrafinih struktura i nanofaznih prahova. Istraživanja obuhvaćena radom fokusirana su na *dirigovanu sintezu nanostrukturnih oksidnih prahova iz sistema koje odlikuje izrazita jonska ( $ZnCr_2O_4$ ) i elektronska provodnost ( $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ) primenom metode reakcionog raspršivanja*. Akcenat je stavljen na nastanak faza koje su potencijalni nosioci svojstava značajnih za tehničku primenu materijala. Primijenjena strategija rezultat je razvoja metode sa stanovišta definisanja odnosa u trijadi sinteza-struktura-svojtvo i izvodjenja procesa kontrolisane sinteze.

Proces sinteze  $ZnCr_2O_4$  praha izveden je u uslovima ultrazvučnog reakcionog raspršivanja rastvora nitrata koncentracije  $0.03\text{mol/dm}^3$  pri unapred definisanim parametrima procesa i za različito vreme zadržavanja kapi/čestice na  $T_{\text{max}}$  uz dodatan boravak u reakcionim zonama sa nižom temperaturom. Čestice nastaju procesom zapreminskom precipitacije, nukleacije, rasta kristala i obrazovanja primarnih nanočestica koje nisu u slobodnom stanju već izgradjuju agregate sferičnog oblika i srednje veličine 470nm. Za prah iz filtra karakterističan je nastanak čestica  $ZnCr_2O_4$  na čijoj se površini jasno uočavaju primarne čestice veličine nekoliko desetina nanometra. Strukturna analiza ovog praha pokazuje prisustvo primarnih kristalita veličine 44nm, i najveću utvrđenu vrednost mikronaprezanja, 0.638%. Produženje vremena boravka čestica u reakcionoj zoni dovodi do promene morfologije prahova, pri čemu je za čestice praha zone I karakteristično nastajanje punih čestica, glatke površine i homogenog sastava. Veličina primarnih kristalita određena na bazi strukturne difraktometrijske analize iznosi 33nm. Na bazi faktora okupiranosti katjonskih položaja u jediničnoj ćeliji spinela utvrđeni odnos katjona Zn i Cr blizak je zadatoj vrednosti (0.5) i iznosi 0.496 (prah zone I), 0.481 (prah zone II) i 0.518 (prah iz filtra), dok su nešto više vrednosti ovog odnosa dobijene na bazi EDS analize. Dodatni termički tretman prahova (2h,  $1000^\circ\text{C}$ ), dovodi do stabilisanja spinelne faze sa odnosom Zn/Cr=0.52 uz izdvajanje ZnO (1,9%mas.) Na osnovu analize termodinamički ostvarivih defekata u spinelu pokazano je da je favorizovani nastanak faze u kojoj egzistira višak  $Zn^{2+}$  jona posledica obrazovanja  $Cr^{4+}$  grupe defekata. Ostvarena morfologija čestica spinelne faze odgovara kristalnim formama za koje se modelom predviđaju poboljšana senzorska svojstva.

Razvoj faza i obrazovanje  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  (2223 faza) u postupku reakcionog raspršivanja rastvora nitrata ukupne koncentracije  $1\text{mol/dm}^3$  praćen je sa aspekta modifikacije prekursora (2% mas. uree), odnosno iniciranja egzotermne reakcije u kapi/čestici. Pokazano je da proces kontrolisane hidrolize uz intenzivno oslobadjanje toplote dovodi do procesa termičke eksplozije kapi/čestice, što prividno ubrzava proces razlaganja nitrata zbog smanjenja zapremine u kojoj se reakcija odvija što ima za posledicu i promenu faznog sastava čestica. Morfologija čestica ostaje nepromenjena, te prah karakteriše prisustvo sferičnih čestica srednje veličine 140nm. Difraktometrijska analiza ukazuje na dobru kristaliničnost prahova, uz karakterističnu koegzistenciju ortorombične 2212 i tetragonalne 2223 faze, kao i prisustvo malih količina  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ,  $Ca_2PbO_4$  i  $Ca_2CuO_3$ . Sastav praha određen je na bazi semi-

kvantitativne analize površine i definisan je stehiometrijom  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sr}_{1.56}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.18}\text{O}_x$ . Za prah dobijen reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora nitrata karakteristično je prisustvo dve različite morfološke forme čestica, i to: submikronskih (400nm) sferičnih čestica glatke površine, karakterističnih za proces reakcionog raspršivanja čestica poligonalnog oblika čija dimenzija iznosi i do  $15\mu\text{m}$  u pravcu duže ose. Po svom hemijskom sastavu čestice poligonalnog oblika odlikuje izuzetno visok sadržaj stroncijuma i kiseonika, i njihovo prisustvo u prahu je verovatno posledica nepotpunog rastvaranja polazne stroncijumove soli koja konverzijom u procesu sinteze daje čestice stroncijum oksida. Difraktometrijska analiza je potvrdila prisustvo SrO a nadjeno je i par refleksija  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Po svom faznom sastavu prah je okarakterisan maksimalnim udelom 2212 faze, dok se 2223 faza i  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  u uzorku nalaze kao prateće faze. Na bazi semi-kvantitativne analize ukupnog uzorka definisana je stehiometrija  $\text{Bi}_{2.02}\text{Sr}_{1.71}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.01}\text{O}_x$ . Karakteristično *in-situ* obrazovanje 2223 faze u procesu sinteze reakcionim raspršivanjem kao i izostajanje stvaranja bizumutata tipa (Ca,Sr)-Bi-O omogućava olakšanu konverziju pratećih faza u 2223 fazu tokom dodatnog termičkog tretmana sintetisanih prahova. Dvočasovni tretman u kiseoniku pri  $845^\circ\text{C}$  dovodi do promene stehiometrije čestica ukazuje na značaj funikularnih pendularnih stupnjeva aglomeracije u daljem procesu obrazovanja koherentnih struktura 2223 faze.

**Ključne reči:** sinteza-struktura-svojstvo; nanostrukturni prah; reakciono raspršivanje; spinel;  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ; superprovodljivost;  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ;

## DIRIGOVANA SINTEZA NANOSTRUKTURNIH OKSIDNIH PRAHOVA SA GLEDIŠTA RAZVOJA MATERIJALA ZADATIH SVOJSTAVA

### Abstract

Development of advanced materials, together with the efforts invested in the optimization of their current properties today result in the opening of a new field of the design of ultra fine structure materials. Nanostructured materials with new and improved properties could be prepared through different techniques. Investigations presented here are focused on *conducted synthesis of nanostructured oxide powders in  $ZnCr_2O_4$  and  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  systems using the spray pyrolysis method*. The main emphasis is on controlled evolution of specific phases characterized with properties suitable for potential technical application. The strategy used is the result of methodology development from the viewpoint of establishing synthesis-structure-properties relations. Because of that, investigation of phase thermal stability, particle morphology - shape, size and agglomeration, crystal structure - grain boundary and defects concentration, homogeneity of chemical composition are of special interest.

As a result of  $ZnCr_2O_4$  powder conduction synthesis using spray pyrolysis of nitrate salts, spherical particles with uniform size around 470nm are obtained. Synthesized dense particles are uniform in shape and posses small differences in crystallinity and stoichiometry. Effect of droplet/particle residence time on final powder morphology is established through investigation of precursor decomposition, nucleation and growth of primary crystallites in nanoporous precipitated particles. It was shown that increase of the residence time indicates growth of nanocrystallites with mean sizes around 40nm leading to dense particle evolution. Also, formation of a spinel phase with high homogeneity and uniformity of chemical composition in all produced samples are characterized with the cation ratio of  $Zn/Cr=0.68$ . Constant mismatching in stoichiometry from the assigned value, as well as additional changes in particle morphology after their thermal treatment at  $1000^{\circ}C$  (2h) is the consequence of ZnO dissolution in a spinel cell and is explained by a model, which is based on computing of crystal surface formation energy and surfaces attachment energy. It was shown that the achieved particle morphology is predicted by a model as an unique surface structure which posses improved sensor and catalytic properties.

Specific phase development in the  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  system synthesized through conducted spray pyrolysis process is estimated from the viewpoint of nitrate precursor modification due to *in situ* existence of a thermal source in every droplet. The effect of controlled hydrolysis as well as thermal explosion of droplets on 2223 phase formation is defined based on the investigation of salt precipitation and the decomposition process. Additional reduction in particle size from 400 to 140nm and maintenance of structural and compositional homogeneity result in intensification of different phase conversions and orthorhombic 2223 phase formation. Coexistence of both, 2212 and 2223 phase is determined for all samples. Their further conversion is favorized due to the presence of liquid phase rich in  $Ca^{2+}$  and  $Cu^{3+}$  ions during additional thermal treatment in oxygen. Shortening of the time needed for vacancy distribution during orthogonal-tetragonal transition results in phase intercalation and formation of a 2223 phase richer in strontium content. Initial sintering and coherent phase development in thermally treated samples are related to the presence of funicular and pendulum agglomeration states. Establishing of conducted nanostructured oxide synthesis through spray pyrolysis process classify this method as one that is successful in production of advanced functional materials.

**Keywords:** synthesis-structure-properties; nanostructured powders; spray pyrolysis; spinel;  $ZnCr_2O_4$ ; superconductor;  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ;

## **Predgovor**

*Doktorska disertacija "Dirigovana sinteza nanostrukturnih oksidnih prahova sa gledišta razvoja materijala zadatih svojstava" uradjena je u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti i Centru za multidisciplinarnu studiju Univerziteta u Beogradu. Delom, ona predstavlja rezultate projekta Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije "Sinteza funkcionalnih materijala sa gledišta tetrade sinteza-struktura-svojstvo-primena"*

*Istraživanja su uradjena pod rukovodstvom mentora prof. Momčila M. Ristića, redovnog člana Srpske akademije nauka i umetnosti, i Dragice Minić, redovnog profesora Fakulteta fizičke hemije. Njima dugujem posebnu zahvalnost na velikom angažovanju tokom izrade ove disertacije. Svojim iskustvom i sugestijama oni su doprineli kompleksnijem sagledavanju obuhvaćenih istraživanja.*

*Prof. Biljani Stojanović, doc. Borivoju Adnadjeviću i prof. Nikoli Blagojeviću izražavam duboku zahvalnost na korisnim diskusijama u finalnoj fazi izrade disertacije.*

*Istraživanja su podrazumevala korišćenje savremenih metoda karakterizacije materijala koja su delom realizovana u laboratorijama Japan Fine Ceramic Centre (Nagoja, Japan), University Carlos III (Madrid, Spain), i Pontificia Universidade Catolica do Rio de Janeiro (Brazil). Posebnu zahvalnost dugujem dr Oliveri Milošević koja je ta istraživanja omogućila i koja je u velikoj meri uticla na moj naučno istraživački rad u oblasti sinteze nanostrukture.*

*Dragocenu pomoć pri tumačenju rezultata difraktometrijske analize i korišćenja programa Kolariet-Xfit pružio mi je dipl.ing Predrag Vulić sa Katedre za kristalografiju Rudarsko geološkog fakulteta u Beogradu, i ja mu se ovom prilikom iskreno zahvaljujem.*

*Dragim kolegicama mr Zorici Marinković i mr Nataši Nikolić, kao i ostalim saradnicima Instituta i Centra toplo zahvaljujem na pomoći koju su mi pružili tokom rada na disertaciji.*

*Posebna zahvalnost pripada porodici i prijateljima koji su me podržavali i voleli svih ovih godina.*

*Lidija Mančić*

# SADRŽAJ

## Uvod

### 1 Teorijski deo

1.1 Nauka o materijalima u svetlu trijade "sinteza-struktura-svojstvo"	3
1.2. Fundamentalni principi sinteze materijala zadatih svojstava	7
1.3. Nanostrukturni materijali u svetlu trijade	9
1.3.1 Nanostrukturni materijali: <i>sinteza</i>	11
1.3.2. Nanostrukturni materijali: <i>struktura</i>	15
1.3.3. Nanostrukturni materijali: <i>svojstva</i>	16
1.4. Reakciono raspršivanje: <i>dirigovana sinteza nanostrukturnih oksidnih prahova</i>	19
1.5. Analiza rezultata sinteze funkcionalnih materijala sa jonskom elektronskom provodljivošću	29
1.5.1 Sinteza $ZnCr_2O_4$	29
1.5.2. Sinteza $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	34

### 2. Eksperimentalni rad i rezultati

2.1 Uvodni deo	38
2.2. Sinteza $ZnCr_2O_4$	40
2.2. Karakterizacija prahova $ZnCr_2O_4$	44
2.3. Sinteza $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	61
2.4. Karakterizacija prahova $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	65

### 3. Diskusija rezultata

3.1 Analiza procesa sinteze $ZnCr_2O_4$	85
3.2. Analiza procesa sinteze $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	98
3.3. Definisane trijade "sinteza-struktura-svojstva" za ispitivane sisteme	106

## Zaključak

113

## Literatura

## Prilog





Poslednja istraživanja različitih procesa sinteze novih materijala ukazuju na mogućnost utvrđivanja međusobne zavisnosti svojstava i strukture ovih materijala sa pojedinačnim procesa sinteze. Usled složenosti i povratnosti sprege u trijadi sinteze materijala, mogućnost *designing of synthesis* bi predstavljala mogućnost da se po unapred određeni skupu svojstava definiše stehiometrijski i fazni sastav materijala, metod dobijanja, kao i tehnološki parametri izabranog procesa sinteze. Ako podjemo od činjenice da je polazna gradivna jedinica svakog materijala čestica prahe onda fizičko-hemijske karakteristike te čestice nose osnovne informacije o svojstvima materijala koje se ima izgradivati, s obzirom da su mehanizmi procesa koji će se odvijati tokom daljnje obrade prahova u materijal željene namene direktno uslovljeni morfološkim i fizičko-hemijskim karakteristikama polaznih prahova.

### UVOD

Metoda reakcionog raspršivanja je jedna od metoda sinteze prahova kontrolisanog stehiometrijskog i faznog sastava čak i kad je reč o sintezi višekomponentnih i kompozitnih materijala. Homogenost sastava i uniformnost veličine i oblika sintetisanih čestica može biti ostvarena izvođenjem reakcije u aerosolu, odnosno u kapima veličine nekoliko mikrona generisanih iz polaznog prekursorskog rastvora primenom ultrazvučnog raspršivača. Velike brzine zagrevanja tokom sukcesivnih stupnjeva isparavanja, sušenja, precipitacije i razlaganja, odnosno hemijske reakcije u kapi/čestici, obezbeđuju sintezu veoma čistih prahova definisane morfološije. Kontrola procesa reakcionog raspršivanja u cilju ostvarivanja kontinualne i reproduktivne sinteze nanostukturalnih prahova može biti postignuta ispunjavanjem uslova koji se mogu generalno podvesti pod kontrolu:

- fizičko-hemijskih karakteristika polaznog rastvora,
- procesa atomizacije i

Dosadašnja istraživanja različitih procesa sinteze novih materijala ukazuju na neophodnost utvrđivanja međusobne zavisnosti svojstava i strukture ovih materijala sa parametrima procesa sinteze. Usled složenosti i povratnosti sprege u trijadi sinteza-struktura-svojstvo *dirigovana sinteza* bi predstavljala mogućnost da se po unapred zadatom skupu svojstava definiše stehiometrijski i fazni sastav materijala, metod dobijanja, kao i tehnološki parametri izabranog procesa sinteze. Ako podjemo od činjenice da je polazna gradivna jedinica svakog materijala čestica praha onda fizičko-hemijske karakteristike te čestice nose osnovne informacije o svojstvima materijala koje će one izgradjivati, s obzirom da su mehanizmi procesa koji će se odvijati tokom dalje tehnološke obrade prahova u materijal željene namene direktno uslovljeni morfologijom i fizičko-hemijskim karakteristikama polaznih prahova.

Metoda reakcionog raspršivanja je jedna od metoda sinteze prahova kontrolisanog stehiometrijskog i faznog sastava čak i kad je reč o sintezi višekomponentnih i kompozitnih materijala. Homogenost sastava i uniformnost veličine i oblika sintetisanih čestica može biti ostvarena izvodjenjem reakcije u aerosolu, odnosno u kapima veličine nekoliko mikrona generisanih iz polaznog prekursorskog rastvora primenom ultrazvučnog raspršivača. Velike brzine zagrevanja tokom sukcesivnih stupnjeva isparavanja, sušenja, precipitacije i razlaganja, odnosno hemijske reakcije u kapi/čestici, obezbeđuju sintezu veoma čistih prahova definisane morfologije. Kontrola procesa reakcionog raspršivanja u cilju ostvarivanja kontinualne i reproduktibilne sinteze nanostrukturnih prahova može biti postignuta ispunjavanjem uslova koji se mogu generalno podvesti pod kontrolu:

- fizičko-hemijskih karakteristika polaznog rastvora,
- procesa atomizacije i

- procesa razlaganja, odnosno hemijske reakcije.

Izvodjenje procesa *dirigovane sinteze* nanostrukturnih oksidnih prahova primenom reakcionog raspršivanja podrazumeva dobijanje strukture koja uslovljava zadata svojstva, odnosno koja su posledica definisanih parametara procesa. Tek tada, proučavanje i iznalaženje medjusobnih korelacija, pri čemu je pažnja usmerena i na zavisnost podstruktura (mikro, kristalne, atomske i elektronske) od tehnoloških parametara izabranog procesa sinteze, primena fundamentalnih zakonitosti gradje materijala i utvrđivanje medjusobnih odnosa u pomenutoj trijadi može predstavljati osnov za sintezu novih materijala. Izbor materijala čija će se sinteza proučavati uslovljen je aktuelnošću razvoja metastabilnih struktura u oblasti senzorskih i elektronskih materijala s obzirom da su svojstva ovih materijala objektivno posledica njihove gradje.

## 1.1. Nauka o materijalima u svetlu trijade "sinteza-struktura-svojstvo"

Ako nauku o materijalima posmatramo kao kompleksnu celinu koja povezuje fiziku i fizičku hemiju čvrstog stanja sa tehničkim naukama i složenim tehnološkim postupcima sinteze, onda možemo sa sigurnošću tvrditi da istraživanja u ovoj oblasti predstavljaju osnovu za razvoj materijala sa unapred zadatim svojstvima. Pri tome, treba imati na umu da su ova istraživanja bila u trijadi *sinteza - struktura - svojstvo* sa ciljem ostvarenja konkretne *ovimodno* nekog materijala (sl.1) [1].

### 1. TEORIJSKI DEO

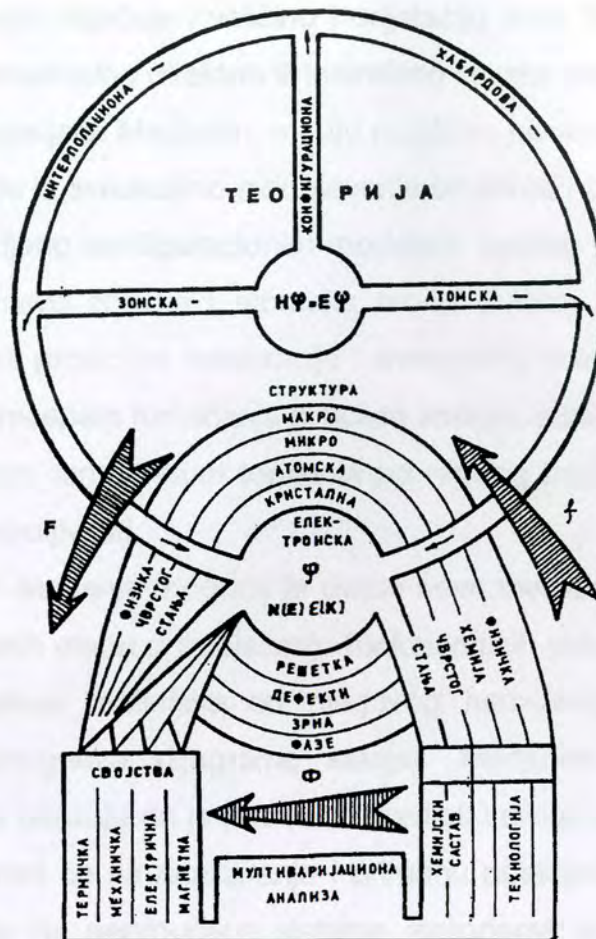
Na slici je odjedno da je za ostvarenje prognoze svojstava materijala prirodnim utvrdjivanje funkcionalne zavisnosti svojstava od strukture (F) i strukture od načina sinteze, odnosno tehnologije (T). Struktura samim na predstavlja *postupak* i kvalitativno izražava vezu *sinteza - tehnologija* [2]. Utvrdjivanje funkcije (F) fundamentalni je zadatak nauke o materijalima.

Prognoza svojstava materijala u početku se temelji na *postupak* i bi se porastom količina informacija o materijalima ovaj principi na *postupak* korelacije. Utvrdjivanje različitih korelativnih saglasnosti tipa svojstvo-svojstvo i svojstvo-sastav dovele je do toga da metod korelacije dobije svoj konačni izraz u tehnici multivariacione analize koje omogućava iznalaženje ograničenog broja parametara preko kojih se mogu definisati fizičko-hemijska svojstva materijala. Na ovakav način izvršena je analiza i poređenje superprovodničkih svojstava velikog broja još nezavršenih jedinjenja sastava A<sub>x</sub>B sa svojstvima proučenih jedinjenja iste strukture. Slična analiza je pokazala značajne rezultate i kod istraživanja novih visokotemperaturnih superprovodničkih jedinjenja tipa K<sub>x</sub>NF, [2].

## 1.1. Nauka o materijalima u svetlu trijade "sinteza-struktura-svojstvo"

Ako nauku o materijalima posmatramo kao kompleksnu celinu koja povezuje fiziku i fizičku hemiju čvrstog stanja sa tehničkim naukama i složenim tehnološkim postupcima sinteze, onda možemo sa sigurnošću tvrditi da istraživanja u ovoj oblasti predstavljaju osnovu za razvoj materijala sa unapred zadatim svojstvima. Pri tome, treba imati na umu da su ova istraživanja bazirana na definisanju odnosa u trijadi *sinteza - struktura - svojstva* sa ciljem ostvarivanja konkretne *primene* nekog materijala (sl 1) [1]. Sa slike je očigledno da je za ostvarivanje prognoze svojstava materijala potrebno utvrđivanje funkcionalne zavisnosti svojstava od strukture (F) i strukture od načina sinteze, odnosno tehnologije (f). Struktura samim tim predstavlja parametar koji kvalitativno izražava vezu svojstvo - tehnologija ( $\Phi$ ). Utvrđivanje funkcije ( $\Phi$ ) fundamentalni je zadatak nauke o materijalima.

Prognoza svojstava materijala u početku se temeljila na principima asocijacije, da bi sa porastom količine informacija o materijalima ovi principi bili zamenjeni principima korelacije. Utvrđivanje različitih korelativnih saglasnosti tipa svojstvo-svojstvo i svojstvo-sastav dovelo je do toga da metod korelacije dobije svoj konačni izraz u tehnici multivarijacione analize koja omogućava iznalaženje ograničenog broja parametara preko kojih se mogu definisati fizičko-hemijska svojstva materijala. Na ovakav način izvršena je ocena i poredjenje superprovodničkih svojstava velikog broja još nesintetisanih jedinjenja sastava  $A_3B$  sa svojstvima proučenih jedinjenja iste strukture. Slična analiza je pokazala značajne rezultate i kod istraživanja novih visokotemperaturnih superprovodničkih jedinjenja tipa  $K_2NF_4$  [2].



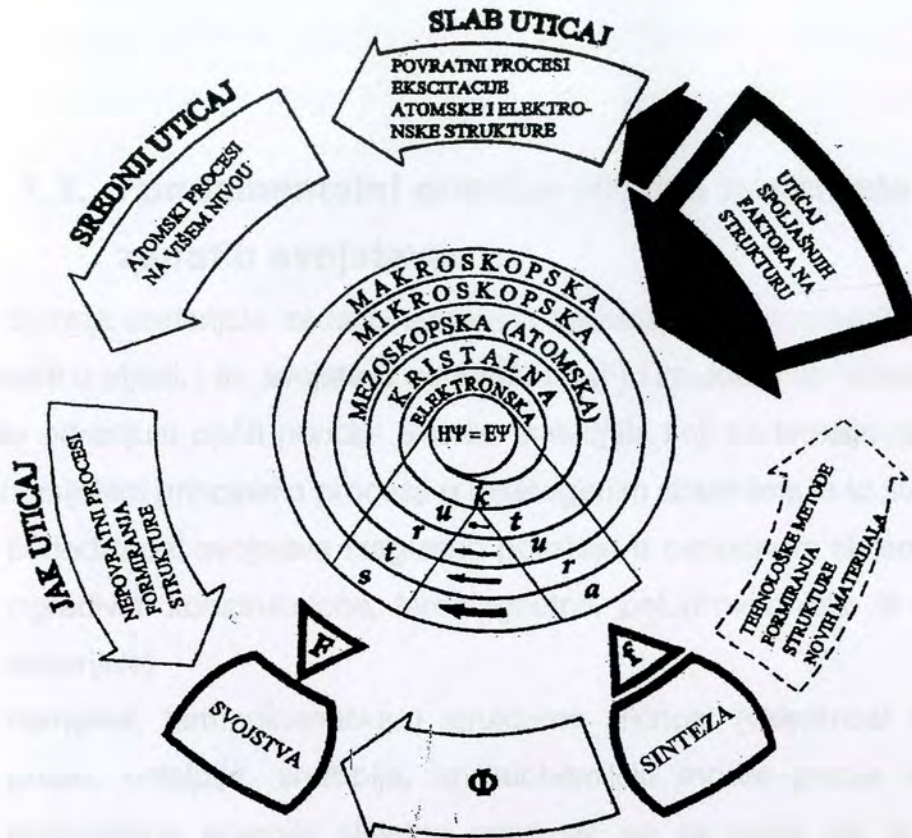
Sl 1 Šematski prikaz trijade sinteza-struktura-svojstva

Poznavanje principijelnih ograničenja koja su svojstvena multivarijacionoj analizi pri prognozi svojstava nekog materijala dovodi do toga da centralana kategorija u nauci o materijalima postaje struktura preko koje se ostvaruju fundamentalne veze svojstvo sa strukturom (F) i svojstva sa tehnologijom (f). Glavna specifičnost strukture je postojanje više nivoa strukture pa se može govoriti o strukturi strukture. Dakle, ti nivoi strukture su mikrostruktura (granice zrna, domeni), atomska struktura (dislokacije, površinski i zapreminski defekti), kristalna i elektronska struktura. Do izvesnog stepena bilo koji nivo opisane strukturne hijerarhije može se razmatrati autonomno u granicama adekvatnog aparata. Za kristalnu strukturu to je dinamička teorija rešetke koja pruža uvid u simetriju, tip i dimenziju rešetke; za atomsku strukturu to je teorija dislokacija i tačkastih defekata u kojoj figurišu gustine defekata i karakteristike dislokacija, za mikrostrukturu to je

teorija granice zrna koja uključuje i veličinu i orijetaciju zrna. Svaku od ovih struktura možemo pratiti eksperimentalno direktno ili indirektno i svaka od njih nezavisno utiče na strukturna svojstva materijala. Medjutim, medju različitim nivoima strukture odigrava se svojevrsna interakcija te je sveukupno razumevanje strukture i prognoza svojstava koja bazira na njemu odredjeno konfiguracionim modelom čvrstog tela [3]. Ovim modelom koji obezbedjuje jedinstvo zonske i atomske teorije čvrstog stanja su istovremeno definisane karakteristike prostorne lokalizacije i energetske kolektivizacije elektrona što dovodi do osnovnih koncepata tumačenja procesa emisije, adsorpcije, difuzije, katalize, faznih prelaza, zavisnosti temperature topljenja od rednog broja metalne komponente oksida i električne provodljivosti.

Na osnovu ovih saznanja moguće je uvesti nove metode sinteze ili modifikovati stare. Jedna od prelaznih etapa u iznalaženju funkcionalnih veza trijade je proučavanje zavisnosti faznog sastava materijala od njegovog hemijskog sastava pri zadatim spoljnim uslovima (prognoza dijagrama stanja) Medjutim, veliki broj mogućih kombinacija elemenata ukazuje da je potrebno razvijati i druge puteve utvrdjivanja ovih zavisnosti. Pri tome, misli se na analiziranje i primenu postojećih podataka proučenih kombinacija elemenata na neproučene sisteme metodama sukcesivnog poredjenja, statističkom ili kibernetičkom metodom, korišćenjem termodinamičkih ili kvantno-statističkih računskih modela za predvidjanje mogućih medjuatomske interakcije i drugo.

Uporedo pri proučavanju strukture se mora uzeti u obzir i dejstvo spoljašnjih uticaja, kao i posledice promene svojstava koja iz toga neminovno proističu (sl.2) [4] Tako, pod dejstvom sile slabog intenziteta nastaju promene reverzibilnog karaktera u odredjenim nivoima tipa emisija spektra usled dejstva temperature i mehaničkog naprezanja. Ove specifične promene nestaju po prestanku dejstva faktora koji ih je izazvao jer su posledica promene energetske strukture materijala u koje spadaju elementarne ekscitacije elektrona, fonona i heterofazne fluktuacije. Pod uticajem sila srednjeg intenziteta dolazi do promena koje ne moraju biti reverzibilne prirode i koje pored energetskih promena strukture dovode i do elementarnih procesa mezoskopskog podnivoa. Tako, transport atoma - difuzija usled dejstva toplote, fazne



Sl. 2. Funkcionalna povratna veza svojstva i tehnologija sa strukturom u nauci o materijalima i uloga spoljašnjih faktora na njeno formiranje

transformacije - bilo da su reverzibilne ili ireverzibilne prirode, jesu rezultat dejstva sila srednjeg intenziteta. Pojave koje se odlikuju isključivo ireverzibilnim karakterom nastaju usled dejstva sila jakog intenziteta. Izazivanje električnih i magnetnih svojstava, procesa relaksacije i stvaranja novih struktura redukcijom slobodnih površina kristala pod uticajem sila jakog intenziteta su zapravo osnovna za razvoj materijala zadatih svojstava.



## 1.2. Fundamentalni principi sinteze materijala zadatih svojstava

Sinteza materijala zadatih svojstava ostvaruje se utvrđivanjem fundamentalnih zakonitosti u trijadi, i to: svojstava od strukture (F) i strukture od tehnologije (f) Polazno uporište odredjuju opšti principi sinteze materijala koji se temelje na fundamentalnim fizičko-hemijskim principima procesa u heterogenim sistemima, a to su [5]:

- periodičnost svojstava (saglasno položaju u periodnom sistemu elementi mogu izgrađivati konstrukcije, feromagnetne, poluprovodničke ili superprovodničke materijale)
- hemijska, termodinamička i strukturna sličnost (valentnost kao karakteristika grupe; entalpija, entropija, kristalohemijski model gradje kristala. minimum potencijalne energije sistema ostvaruje se za uslov da je broj dozvoljenih najkraćih interakcija između graditelja kristalne rešetke najveći pri dejstvu centralnih sila privlačenja)
- ograničenost broja parametara stanja (Gipsovo pravilo faza)
- neuredjenost sistema (realni sistem podrazumeva postojanje defekata kristalne rešetke koji u ravnotežnim uslovima obezbeđuju maksimalno povećanje entropije)
- hemijska, strukturna i fazna složenost sistema (mogućnost ostvarivanja različitih svojstava materijala dopiranjem ili zamenom nekog od elemenata u osnovnom jedinjenju, ograničena rastvorljivost dopanata, neuravnoteženost površinske energije granice zrna koja raste sa disperznošću, principi mešanja različitih materijala u pravcu dobijanja kompozitnih materijala)
- hemijska i mikrostrukturna homogenost (princip čije zadovoljenje ostvaruje sintezu materijala specijalnih namena)

- nejednak uticaj zapreminskih i površinskih karakteristika (kod disperznih materijala. geometrijska, interkristalna, specifična površina. .)
- metastabilnost sistema (mogućnost da se materijal istog hemijskog sastava može dobiti i u kristalnom i u amorfnom stanju usled neodređenosti strukturnog stanja koje je funkcija topohemijskog pamćenja polaznih prahova)

Iako su svi navedeni parametri ravnopravni, pokazano je da je za određenu sintezu materijala zadatih svojstava na bazi trijade moguće zasnovati početna istraživanja na minimumu neophodnih principa.

### **1.3. Nanostrukturni materijali u svetlu trijade**

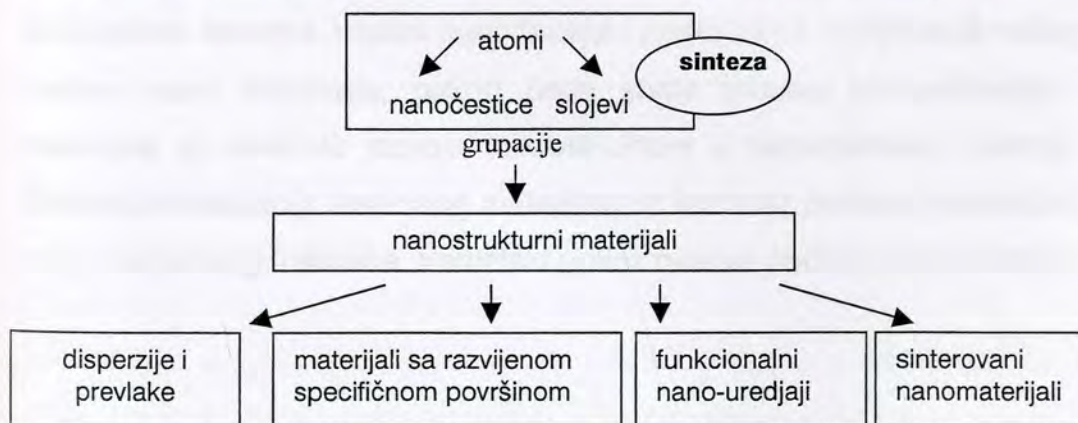
Nanostrukturni materijali obuhvataju različite klase materijala čija je mikrostruktura definisana izgradjivačkim jedinicama od nula dimenzionih grupa atoma do trodimenzionalnih struktura kojima je zajedničko to da je barem jedna od njihovih dimenzija manja od 100 nm. Poredjenja radi, konvencionalni materijali su sačinjeni od zrna čija je dimenzija obično definisana mikronskim ili milimetarskim merama, a broj atoma u jednom zrnu često premašuje cifru od nekoliko biliona. Nanostrukturne materijale izgradju zrna koja u sebi sadrže između 900 i 1500 atoma [6]. Na jednom nanometru dužine se maksimalno može naći do dvadeset atoma. Progresivno smanjivanje veličine zrna dovodi do značajnog povećanja zapreminskog udela granica zrna i medjupovršina, tako da nanostrukturni materijal obuhvata čak i do 50% granice zrna, pa je znatan deo atoma smešten u neuredjenim oblastima.

Verovatno najstarije čvrste materije sa ultrafinom mikrostrukturom nadjene su u prastarim meteoritima koje su izgradjivali agregati ugljeničnih i silicijum-karbidnih molekula. Azbest, kalcedon i opal predstavljaju minerale sačinjene od nanovlakana, slično koralima ili kompozitu hidroksiapatita i kolagena od kojeg su izgradjeni ljudski zubi. Najranija primena ovih materijala datira iz starog Egipta, gde se upornim i dugotrajnim mlevenjem pigmenata dobijala intenzivnija boja, kao posledica ultrafine strukture koja je pri tom nastajala. Krajem XIX i početkom XX veka smatralo se da mikrostruktura, koja je u to vreme određivana korišćenjem optičkog mikroskopa, odnosno njeno usitnjavanje odgovorno za mehanička svojstva materijala. Sinteza Al-Cu-Mg-Mn precipitacijom (Alfred Wilm, 1906.god) i fenomen starenja i očvršćavanja nastale legure, predstavlja otkriće koje je esencijalno objašnjeno tek nakon više godina. Naime, tek su Merica, Valtenberg i Skot (Merica, Waltenberg and Scott) 1919. godine utvrdili da čestice nastale precipitacijom pripadaju submikronskom nivou kojeg zapravo definišu

defekti i dislokacije, te se uvidja njihov pravi značaj i efekat koji imaju na finalna svojstva materijala [7].

Progresivan rast interesovanja koje nanostrukture pobudjuju i u sledećim decenijama posledica su jedinstvenih svojstava nanočestica i naših stremljenja ka njihovoj primeni u elektronici, medicini, kozmetici i drugim naučnim oblastima. Pionirska uloga u ovome svakako pripada Glajteru (Gleiter) i saradnicima koji su osamdesetih godina XX veka prvi krenuli u osvajanje *in situ* konsolidacije nanočestica [8]. Veličina zrna ispod 100nm zadržana u strukturi materijala koji je nastao procesom konsolidacije rezultirao je dramatičnim poboljšanjem postojećih ali i nastajanjem novih mehničkih i feromagnetnih svojstava. Iako su mnogi od početnih ciljeva iz ove oblasti ostvareni smatra se da će u veku koji je započeo dalji razvoj ekonomičnijih postupaka sinteze, ostvarivanja termičke stabilnosti i pravilno definisanje odnosa struktura - svojstva na nano nivou doneti najviše pomaka u svim sferama ljudskog života.

Uslovna podela organizacije istraživanja ove složene multidisciplinarne oblasti data je na sl.3 [9]. Osnova za ovakvu podelu proističe iz činjenice da je svaki nanostrukturni materijal (metal, keramika, polimer, poluprovodnik, superprovodnik, staklo, kompozitni materijal) posmatran sa aspekta strukture definisan svojim "izgradjivačkim jedinicama" (grupacijama nanočestica, nanocevi, nanoslojeva i dr.) koje u stvari sačinjavaju atomi i molekuli. Iz prikazanog dijagrama takodje proističe da kontrolisanom sintezom ovih izgradjivačkih jedinica (njihove veličine i raspodele veličina, sastava i morfologije) ostvarujemo polazni korak za dobijanje navedenih grupa materijala.



Sl. 3 Organizacija istraživanja nanostrukturnih materijala [9]

Prikaz do sada ostavrenog tehnološkog iskorišćenja svojstava koja karakterišu nanostrukturne materijale, kao i njihove dalje potencijalne primene dat je u tab. 1 [9]

Tab. 1 Prikaz tehnološki ostvarene i potencijalne primene nanostrukturnih materijala

Nanostrukture	Ostvarena primena	Potencijalna primena
Disperzije i prevlake	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Termo-izolatori</li> <li>o Kozmetika</li> <li>o <i>Ink-jet</i> materijali</li> <li>o Informacijski zapisi - trake za snimanje</li> <li>o Ekрани visoke rezolucije</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Optičke barijere</li> <li>o Senzori vlage</li> <li>o Abrazivne smeše</li> </ul>
Materijali sa razvijenom površinom	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Molekularna sita</li> <li>o Kontrolisano oslobadjanje lekova</li> <li>o Adsorbiciono/desorpcioni materijali</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Kontrolisana kataliza</li> <li>o Molekularni senzori</li> <li>o Bakteriološki filtri</li> <li>o Skladištenje energije</li> <li>o Solarne ćelije (Grätzel)</li> </ul>
Sinterovani materijali	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Meki magneti</li> <li>o Rezni alati visoke čvrstoće na bazi WC/Co</li> <li>o Elektrokeramika</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Nano cementi</li> <li>o Superplast. keramika</li> <li>o Magnetni rashladjivači</li> <li>o Polimerni kompoziti</li> <li>o Duktilni cementi</li> <li>o Relaksori</li> </ul>
Nano uređaji	<ul style="list-style-type: none"> <li>o GMR - komponente visoke električne otpornosti u magnetnom polju</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Memorijske i mikroprocesorske jedinice</li> <li>o Biomedicinski senzori</li> <li>o Nanocevi za displeje visoke rezolucije</li> </ul>

### 1.3.1. Nanostukturni materijali: *sinteza*

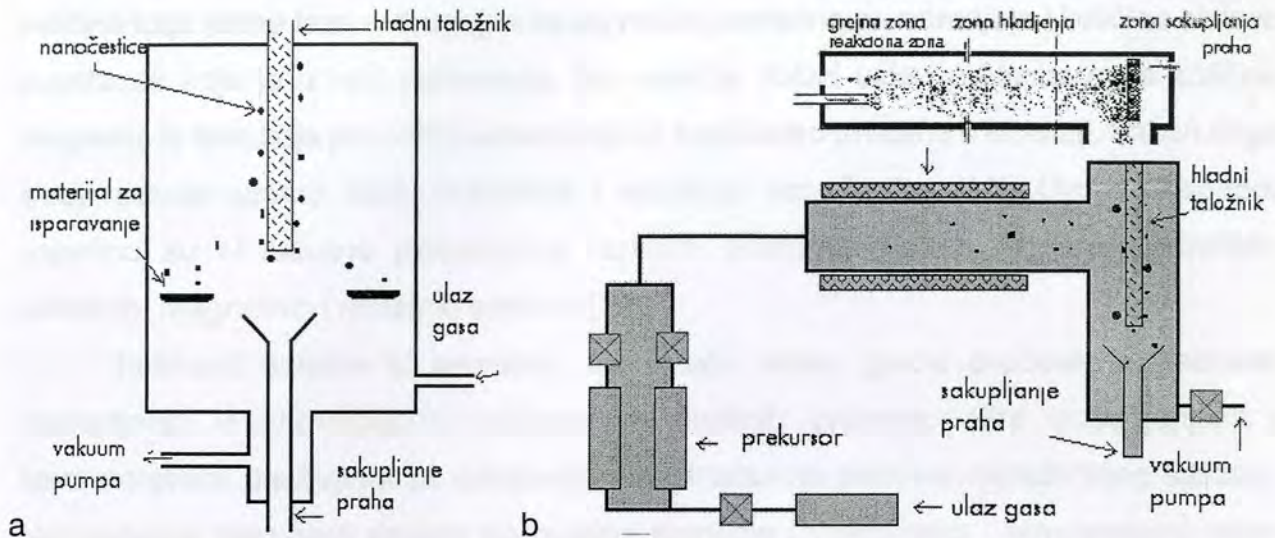
Sa stanovišta sinteze nanostrukturne materijale zapravo možemo dobiti postupcima direktne *sinteze nanočestica* i postupcima *usitnjavanja* nekog materijala do čestica nano dimenzija, nakon čega slede procesi kompaktiranja i sinterovanja materijala uz kontrolu razvoja mikrostrukture u nanodomenu. Takodje, moguća je i direktna kristalizacija amornog materijala uz kontrolu procesa nukleacije i rasta kristala tokom termičkog tretmana. Šematski prikaz ovakve podele metoda dat je na sl. 4.





Sl. 4 Šematski prikaz metoda sinteze nanočestica i dobijanje nanostrukturnih materijala

Sinteza nanočestica iz gasne faze bazira se na procesima isparavanja i kondenzacije materijala u komori sa kontrolisanim pritiskom. Sastav čestica određen je sastavom polaznog materijala, dok je veličina čestica u funkciji vrste (He, Ar, ili Ks) i pritiska gasa (1-50 mbar), kao i vremena zadržavanja u komori. Postupak je pogodan za dobijanje čistih metala, ali je usled velike reaktivnosti ovako nastalih čestica moguća je i sinteza oksida metala uvodjenjem male količine kiseonika u reakcionu komoru [10]. Ukoliko se umesto čistih metala, koriste prekursori čije će isparavanje biti praćeno procesima razlaganja i nastajanja nanočestica nukleacijom iz gasne faze, onda zavisno od izvora energije dovedene za isparavanje razlikujemo procese sinteze kondenzacijom pare uz hemijsku reakciju sagorevanjem u plamenu i plazma mikrotalasno dobijanje nanočestica [11]. Šematski prikaz metoda kondenzacije iz gasne faze i kondenzacije pare uz hemijsku reakciju dat je na sl. 5. Ukoliko se umesto hladnog taložnika sa sl. 5, postavi substrat koji se nalazi na određenoj temperaturi moguće je direktno dobijanje tankih filmova i nanostrukturnih prevlaka procesom koji nosi naziv depozicija pare [12]. Sinteza nanostrukturnih prahova kondenzacijom iz gasne faze je osnova komercijalne proizvodnje prahova, disperzija i prevlaka oksida titana, cinka i aluminijuma u *Nanophase Technologies Corporation (NTC)* [13]. Za proces plazma mikrotalasnog dobijanja nanočestica karakteristično je da se sinteza izvodi na nižim temperaturama, što značajno redukuje proces aglomeracije nanočestica.



Sl. 5 Šematski prikaz kondenzacije iz gasne faze (a), kondenzacije pare uz hemijsku reakciju (b)

Sinteza nanočestica iz tečne faze generalno obuhvata sol-gel postupke, mikroemulzionu sintezu i termičko razlaganje aerosola. Sol-gel postupci sinteze nanočestica bazirani su na procesima hidrolize, želatiniziranja i precipitacije. Kontrolu veličine metalnih, oksidnih i neoksidnih prahova koji se generišu u rastvoru moguće je vršiti dodavanjem određenih površinski aktivnih komponenti ili posebnim temperaturnim režimom u toku procesa kalcinacije [14]. Pokazano je da je metoda pogodna i za sintezu višekomponentnih keramičkih sistema, ukoliko je uspostavljena kontrola procesa sušenja formiranog gela i sprečena pojava aglomeracije čestica [15]. Procesu precipitacije se mogu vršiti iz homogenih rastvora iniciranjem procesa hidrolize, termičke dekompozicije, ili fazne transformacije [16], ali mogu biti i posledica direktnog mešanja reagensa u procesu simultane precipitacije [17]. Problemi koji se javljaju u procesima precipitacije odnose se na moguću kontaminaciju taloga, pojavu aglomeracije i procesa segregacije koji dovodi do nastajanja čestica neuniformnog stehiometrijskog sastava. Mikroemulziona sinteza je postupak u kojem se izbor reagensa za dobijanje proizvoda vrši tako da je svaki od njih rastvoran samo u jednom od dva rastvarača koja se međusobno ne mešaju već prave emulziju (npr.

voda/kerozin) Dodavanjem površinski aktivnih supstanci (alkohola) vrši se kontrola veličine kapi jedne faze u drugoj, a na taj način posredno se određuje i količina aktivne supstance koja je u njoj rastvorena. Do reakcije dolazi usled prolaska male količine reagensa iz faze koja je u višku u fazu koja je kapljičasto prisutna u emulziji, nakon čega sledi reakcija unutar kapi, nukleacija i taloženje nanočestica [18]. Ovom metodom uspešno su sintetisane nanočestice različitih poluprovodničkih, superprovodničkih, silikatnih, magnetnih i metalnih sistema [19].

Postupci sinteze iz aerosola obuhvataju veliku grupu procesa podjednako zastupljenih u komercijalnoj proizvodnji ultrafinih prahova, pilot postrojenjima i laboratorijskim uređajima za dobijanje nanostрукturnih prahova najrazličitijeg sastava. Najznačajniji parametri sinteze su gustina aerosola i vremensko - temperaturni režim procesa razlaganja polaznog prekursora. Nastale čestice su polidisperznog karaktera, i izgrađene su od primarnih čestica dimenzija ispod 100nm Pregled najznačajnijih metoda i karakteristike procesa sinteze ultrafinih prahova dekompozicijom aerosola date su u tab.2. Prikazane metode je moguće takodje prilagoditi uslovima depozicije i direktne sinteze tankih i debelih filmova.

Tab.2 Pregled metoda i svojstva procesa sinteze ultrafinih prahova reakcijama u aerosolu

karakteristike čestica	razlaganje				
	u plamenu	laser	plazma	na zidu reaktora	Reakciono raspršivanje
<b>Maksimalna veličina, <math>\mu\text{m}</math></b>	1	1	1	10	0.10 - 100
<b>Raspodela veličine</b>	široka	uska	široka	uska	široka
<b>Morfologija</b>	tvrdi aglomerati	neaglom. čestice	aglomerati i čestice	sferične čestice	sferične, pune, šuplje čestice
<b>Maksimalna T, °C</b>	2300	1700	2500	1700	1200
<b>Hemijski sastav</b>	Oksidi	oksidi i neoksidi	oksidi i neoksidi	oksidi i neoksidi	oksidi, metali i neoksidi
<b>Reference</b>	20,21	22,23	24,25	25-28	29,30

Procesi mlevanja koriste se za dobijanje prahova različitog hemijskog sastava i finoće. U osnovi ovog postupka za usitnjavanje i sintezu ultrafinih prahova je prevodjenje čvrste materije u neuredjeno stanje dovodjenjem dovoljne količine mehaničke energije (u visokoenergetskim vibracionim ili planetarnim mlinovima), usled



čega dolazi do indukovanja i aktiviranja faznih transformacija ili hemijskih reakcija procesima deformacije, zavarivanja i lomljenja. Sa smanjivanjem veličine zrna opada gustina dislokacija unutar zrna zbog nemogućnosti stvaranja sitnijih substrukture, te je moguće definisati stabilnu veličinu zrna nakon dovoljno dugog vremena mlevenja ako su poznati parametri elastičnosti materijala. Ovom metodom moguće je dobijanje veoma finih čestica oksida, karbida, metala i kompozitnih materijala [31-33]. Čestice dobijene procesom mlevenja karakteriše velika specifična površina, polidisperznost i nastajanje čvrstih agregata.

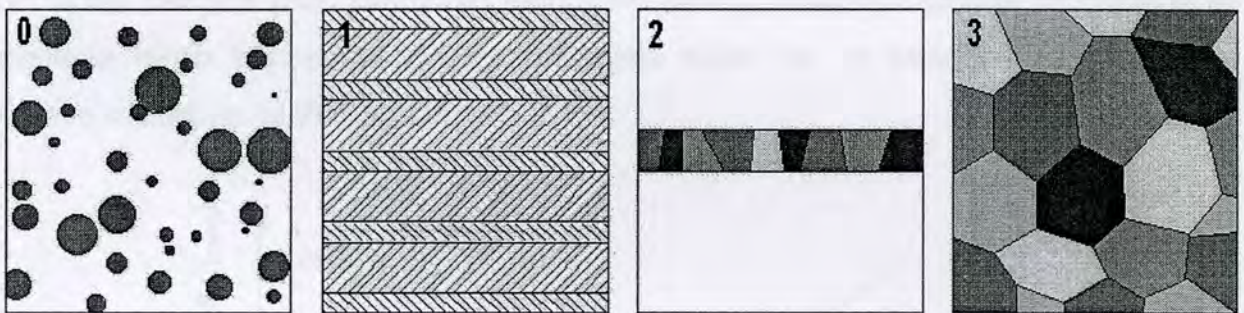
Metode litografije i reaktivnog jonskog nagrizanja podrazumevaju korišćenje tehnika visokih rezolucija za kreiranje funkcionalnih optičkih i elektronskih uređaja kroz izradu makroskopskih slojeva materijala željenog sastava i rezanje nanostrukture po unapred zadatim modelima [34]. Posebnu pažnju privlači tzv "meka litografija" bazirana na proučavanju samoorganizujućih struktura karakterističnih za procese biološke sinteze molekula [35].

### **1.3.2. Nanostrukturni materijali: *struktura***

Sa stanovišta strukture nanostrukturni materijali se mogu posmatrati kao supstance koji se nalaze između kristalnog i amornog stanja materije sa visokom koncentracijom defekata (tačkasti defekti, dislokacije, granice zrna, međufazne granice..) pri čemu se rastojanje između susednih defekata približava međuatomskom rastojanju. Granice faza i međufazne oblasti predstavljaju oblasti gde je gustina atoma redukovana za 10-30% u odnosu na gustinu atoma u kristalu, zavisno od tipa hemijske veze koja je zastupljena. Gustina granice se ne može povećati ubacivanjem dodatnih atoma jer je lokalna slobodna zapremina granice zrna manja od atomske zapremine. Široki spektar međuatomskih rastojanja u graničnoj oblasti ne može biti uklonjen relaksacijom atoma. Smanjena gustina atoma granične oblasti nije zabeležena u krupnozrnim materijalima (veličina zrna  $> 10 \mu\text{m}$ ) gde je zapreminski udeo granice manji. Kada se zapreminski udeo granice poveća do oko 50% ili više smanjenjem veličine kristala do nekoliko konstanti rešetke - nano domen, dobija se materijal koji se može

posmatrati i kao kompozit sačinjen od kristalne komponente i granice zrna [36]. Nešto složeniji model, kojim se u velikoj meri može objasniti promena nekih od mehaničkih svojstava polikristalnih materijala sa ultrafinom strukturom i zrnima veličine ispod 100nm, obuhvatio bi pored kristalne komponente i granice zrna još i trojne linije (U i I linije: gde se granice zrna završavaju, najčešće tri) i četverostruke čvorove (gde se trojne linije susreću - obično četiri) [37].

Na sl.6, šematski su prikazane različite klase nanostrukturnih materijala u zavisnosti od zastupljenosti nano dimenzija u njima. grupe atoma (nula dimenzione grupe), višeslojni materijali u kojima je debljina sloja u nano domenu (jednodimenzionalne strukture), slojevite strukture koje su izgradjene od zrna nano dimenzija (dvodimenzionalne strukture) i nanofazni materijali (trodimenzionalne strukture)



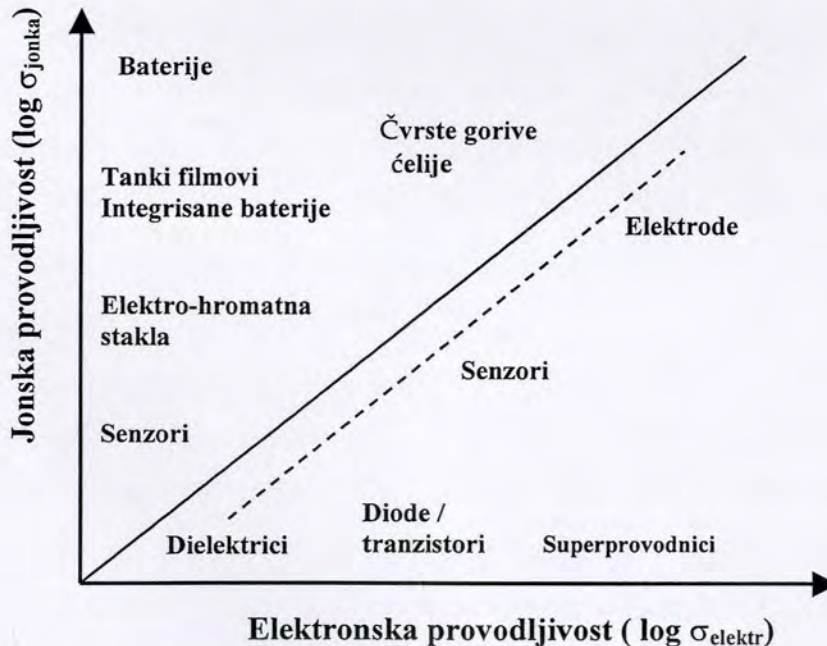
Sl.5 Nanostrukture: nula dimenzione grupe atoma, jedno-, dvo- i tro-dimenzionalne strukture

### 1.3.3. Nanostuktorni materijali: *svojstva*

Sa stanovišta svojstava nanostrukture, može se govoriti o širokom spektru kako izmenjenih, tako i potpuno novih svojstava koje odlikuju ove materijale u poredjenju sa krupnozrnim materijalima istog hemijskog sastava.

Nanostrukturne materijale odlikuje povećana difuzivnost, smanjena gustina, povećana žilavost, tvrdoća i čvrstina (od 2 do 7 puta, za zrna veličine 10nm u poredjenju sa tvrdoćom krupnozrnog materijala,  $d > 1\mu\text{m}$ ), snižene vrednosti modula elastičnosti

(za 30-50%) i koeficijenta termičke provodljivosti [38-42]. Promena električnih i magnetnih svojstava izražena je u značajnom povećanju ili smanjenju provodljivosti i koercitivnosti nanokristala što ukupno doprinosi široj primeni ovih materijala, dok se promena optičkih svojstava uočava u pomeranju linija optičkog spektra i izraženijoj luminescentnosti [43,44]. Neke od ovih karakteristika imaju svoje naučno tumačenje, ali za većinu objašnjenje još uvek nije nadjeno. Veliki broj istraživanja posvećen je definisanju i optimizaciji uzajamnih odnosa strukture sa svojstvima koja iz nje proističu [45-51]. Interes za specifičnim svojstvima koja odlikuju nanokristalne materijale proističe iz činjenice da je sve šira primena funkcionalnih materijala danas upravo bazirana na nanostrukturiranju koje rezultira stvaranjem metastabilnih sistema visoke neuredjenosti. Značajan sadržaj defekata, olakšana difuzija, veliki udeo granice zrna, kontinualna poroznost, kao i mogućnost minijaturizacije uređaja dovodi do razvoja materijala specifičnih namena [52]. Intenzivan tehnološki razvoj poslednjih godina usmeren je ka osvajanju novih koncepata sinteze materijala kojim će se obezbedjuje selektivnija primena materijala (sl 7) [53].



Sl 7 Progres ostvaren nanostrukturiranjem u oblasti provodnika sa izrazitom jonskom i elektronskom provodnošću (oblast izmedju isprekidane i pune linije odgovara mešovitoj provodljivosti) [53]

Pri tome, izabrani metod sinteze mora da ispuni zahteve dobijanja materijala sa unapred definisanom strukturom (faznim sastavom, stehiometrijom/nestehiometrijom, veličinom i raspodelom konstituenata, primarnih čestica, pora. .) koja će garantovati željena svojstva. Progres u iznalaženju efektivnih metoda koje su u stanju da uz minimum istraživanja definišu nove tehnologije baziran je na analizi obilja eksperimentalnih podataka, izbora najoptimalnijih, modelovanju, simulaciji i prognozi procesa [2]. Poseban značaj u tome ima definisanje mikroprocesa koji su najčešće od najvećeg značaja za veliki broj složenih vremensko-zavisnih postupaka sinteze. Ukoliko je reč o sintezi nanostrukture, priroda procesa koji se javljaju u oblastima granice zrna/faza kada su zrna nano dimenzija ne može se predvideti, što dodatno otežava istraživanja ove složene i multidisciplinarne oblasti. Ciljevi koji su se nametnuli tokom rada poslednjih godina ukazuju na tri suštinski značajna tehnološka pravca istraživanja nanostrukture koja vode ka.

- kontrolisanoj, odnosno dirigovanoj sintezi;
- poboljšanju postojećih metoda za karakterizaciju; i
- razumevanju i ostvarivanju odnosa struktura - svojstva.

## **1.4 Reakciono raspršivanje: *dirigovana sinteza nanostrukturnih oksidnih prahova***

Metoda reakcionog raspršivanja je jedna od metoda sinteze prahova i filmova kontrolisanog stehiometrijskog i faznog sastava. Homogenost sastava i uniformnost veličine i oblika sintetisanih čestica ostvaruje se izvođenjem reakcije na nivou kapi veličine nekoliko mikrona generisane iz homogene smeše polaznog rastvora. Velike brzine zagrevanja tokom sukcesivnih mikroprocesa (isparavanja, sušenja, precipitacije i razlaganja, odnosno, hemijske reakcije kapi/čestice) od kojih se metoda i sastoji, obezbeđuju sintezu veoma čistih prahova definisane morfologije. Obzirom da je moguće ostvariti konverziju polaznog rastvora u prah zahtevanog kristalografskog sastava, nisu potrebni posebni stupnjevi kalcinacije i mlevenja, čime je značajno smanjen eventualni unos nečistoća. Procesom reakcionog raspršivanja moguće je dobiti prahove različitog hemijskog sastava. Pri sintezi finih keramičkih prahova za dobijanje punih gustih čestica uniformne veličine potrebno je obezbediti dovoljnu količinu precipitata u kapi da bi se dobila kompaktna čestica. Struktura čestice je složena i ona predstavlja skup primarno oformljenih čestica nano dimenzija koje se nalaze u aglomerisanom stanju. Usled poroznosti precipitirane soli prahove odlikuje i određeni stepen nanoporoznosti.

Rad na sintezi submikronskih i nanostrukturnih oksidnih prahova započeo je šezdesetih godina XX veka, i na početku je bio usmeren ka sintezi što različitijih vrsta materijala, bez značajnijeg razmatranja uticaja koje parametri sinteze imaju na karakteristike prahova [54-56]. Do komercijalizacije procesa je došlo rešavanjem problema izdvajanja hlora u procesu prerade čelika (Ruthner, 1983.god) Atomizacija hloridnih rastvora u vertikalnim pećima i razlaganje aerosola na temperaturama od 700 do 1000°C dovelo je do nastajanja šupljih oksidnih čestica različitog faznog sastava, veličine od 25-400 $\mu$ m, koje su postupcima mlevenja, kompaktiranja i sinterovanja

prevedene u fino zrnati keramički proizvod [57]. Dalje usavršavanje metode reakcionog raspršivanja za sintezu različitih materijala rezultiralo je industrijalizacijom ove metode u Japanu - *Scimarec Inc.* [58], Nemačkoj - *Merck* [59], i Americi - *SSC.Inc* [60]. Danas, kontrola procesa reakcionog raspršivanja u cilju ostvarivanja kontinualne i reproduktibilne sinteze nanostrukturnih prahova može biti postignuta ispunjavanjem uslova koji se mogu generalno podvesti pod kontrolu fizičko-hemijskih karakteristika polaznog rastvora, procesa atomizacije i procesa hemijske reakcije.

*Prekursor*, odnosno polazni rastvor za sintezu keramičkog materijala procesom reakcionog raspršivanja, može biti vodeni ili alkoholni rastvor soli metala, koloidna disperzija, emulzija, pa čak i sol odgovarajućeg hemijskog sastava. U praksi se najviše koriste vodeni rastvori lako rastvornih soli metala zbog svoje niske cene i široke zastupljenosti na tržištu. Korišćenje alkohola i drugih organskih rastvarača često dovodi do procesa polimerizacije ili nastajanja gela, što može dovesti do dodatnih komplikacija procesa kontrole polazne stehiometrije prekursora. Poznato je da hloridne soli odlikuje najveća rastvorljivost, pa su se ove soli među prvima i koristile za dobijanje oksida mangana i gvoždja, pri čemu se posebna pažnja morala posvetiti rešavanju problema izdvajanja jako korozivnih gasova [61]. Specifičnost upotrebe svakog od raspoloživih prekursora nosi sa sobom određene prednosti, ali i nedostatke. Tako na primer, korišćenje acetatne soli mangana povlači za sobom problem zaostalog ugljenika u visoko-disperznom prahu mangan oksida kalcinisanom na temperaturi 1000°C [62], dok sinteza iz nitratnih rastvora ima za rezultat nastajanje MnO čestica visoke čistoće koje formiraju tvrde aglomerate [63]. Generalno, mala rastvorljivost acetata, kao i visoke temperature dekompozicije nekih sulfata, ograničavaju upotrebu ovih soli za sintezu oksidne keramike. Kada je u slučajevima sinteze složenih oksida metala nemoguće postići zahtevanu čistoću ili oblik čestica korišćenjem vodenih rastvora soli metala, tada se u svojstvu prekursorskih rastvora koriste koloidni rastvori. Tako na primer, vodeni rastvor  $Zr(NO_3)_2$  sa dispergovanim česticama  $\alpha-Al_2O_3$  može poslužiti za dobijanje  $Al_2O_3$ -15% $ZrO_2$  praha [64], dok se sol dobijen mešanjem  $AlOOH$  i  $SiO_2$  koristi za sintezu mulitne keramike [65]. Fizičko-hemijske karakteristike prekursora (gustina, viskoznost, pH, površinski napon, termička stabilnost) značajno utiču na morfologiju čestica

nastalih procesom reakcionog raspršivanja. Proces taloženja soli u kapi tokom procesa isparavanja, odnosno, permeabilnost i termička stabilnost soli koja precipitira unutar čestice zapravo definišu oblik čestice u smislu nastajanja celih ili fragmentiranih oblika. Naime, termoplastične soli se u procesu zagrevanja šire i usled nepropustljivosti precipitata na površini kapi/čestice u trenutku dostizanja tačke ključanja zaostalog rastvora u kapi dolazi do razaranja čestice [66]. Takodje, proces topljenja nekih soli metala na temperaturama na kojima nije završen proces isparavanja rastvarača (<200°C) može dovesti do zadržavanja gasa unutar kapi/čestice i porasta pritiska do vrednosti koja će izazvati njeno prskanje [67]. Nastanak punih ili šupljih čestica, uslovljen je količinom precipitata koju kap sadrži, što je posledica polazne koncentracije prekursora. Ukoliko je polazna koncentracija rastvora veća od ravnotežne koncentracije zasićenog rastvora, pretpostavlja se da će doći do zapreminske precipitacije unutar kapi. Nastajanje gustih, punih čestica uslovljeno je većim brojem parametra koje zajedno možemo definisati perkolacionom teorijom. Najniža dovoljna vrednost koncentracije prekursora koja će dovesti do zapreminske precipitacije unutar kapi i obezbediti dovoljnu količinu precipitata za formiranje trodimenzionalne mreže nanokristalita unutar kapi/čestice, odnosno, usloviti nastajanje punih ili poroznih čestica određena je perkolacionim kriterijumom  $\varphi$ , čija je vrednost definisana jednačinom (1) [68]

$$\varphi = \frac{CM}{1000\rho_{pr}} = 0.16 \quad (1)$$

Definisanje perkolacionog kriterijuma fizičkim veličinama kao što su gustina precipitata,  $\rho_{pr}$ -(g/cm<sup>3</sup>), koncentracija rastvora, C-(mol/dm<sup>3</sup>) i molekulska masa rastvorene supstance, M-(g/mol), ukazuje na činjenicu da veličina polazne kapi nema uticaja na nastajanje punih ili šupljih čestica. Medjutim, pokazano je da je veličina precipitiranih nanokristalita kapi/čestice u funkciji od polazne koncentracije rastvora, tako da korišćenje visoko-presićenih rastvora dovodi do nastanka sfernih čestica izgradjenih od velikog broja nanokristalita, dok upotreba rastvora čije je presićenje blizu granice zasićenja dovodi do formiranja manjeg broja nukleusa koji zatim rastu unutar kapi/čestice do neke određene veličine ili nastanka monokristalne čestice [69].

Proces *atomizacije* polaznog rastvora uslovljen je izborom atomizera. Veličina i izlazna brzina kapi, kao i količina aerosola koja nastaje procesom atomizacije poznate su vrednosti za određenu vrstu atomizera (tab. 3), ali je potpuna kontrola veličine kapi i raspodele veličine kapi ipak funkcija karakteristika prekursora.

Tab. 3 Karakteristike atomizera korišćenih pri reakcionom raspršivanju

Tip atomizacije	Veličina kapi ( $\mu\text{m}$ )	Brzina atomizacije ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Izlazna brzina kapi ( $\text{m/s}$ )
Pod pritiskom	10 - 100	3	5 - 20
Nebulajzer	0.1 - 2	0.5 - 5	0.2 - 0.4
Ultrazvučno	1 - 100	< 2	0.2 - 0.4
Elektrostatičko	0.1 - 10		

Tako na primer, pri ultrazvučnom raspršivanju ( $f$ -frekvencija raspršivača,  $\text{s}^{-1}$ ) veza između veličine stvorene kapi  $D_o$  i karakteristika prekursora ( $\rho$ —gustina,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\gamma$ —površinski napon,  $\text{mN}/\text{m}$ ) definisana je jednačinom (2) [70]:

$$D_o = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Zadati koncept nastanka jedne čestice iz jedne kapi podrazumeva održavanje gustine aerosola ispod određene kritične vrednosti koja sprečava pojavu kolizije i koalescencije kapi. Odnos gustine aerosola i ukupnjavanja kapi usled pojave koalescencije definisan je jednačinom (3)

$$\frac{N_t}{N_o} = \frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_c}} \quad (3)$$

gde je  $N_o$  - inicijalni broj kapi,  $N_t$  - broj kapi nakon vremena  $t$  i  $\tau_c$  - koagulaciona vremenska konstanta koja je definisana brzinom koagulacije,  $\beta$

$$\tau_c = \frac{2}{\beta N_o} \quad (4)$$

Na ovaj način, uz pretpostvku da je kolizija uslovljena Braunovim kretanjem (Brown), dobija se da je pri konstantnoj zapremini rastvora odnos početnog broja kapi i veličine kapi približno u razmeri  $N_o \sim D_o^{-3}$ . Samim tim, progresivno smanjenje veličine kapi povećava mogućnost kolizije. Prema eksperimentalnim podacima ustanovljeno je da je u većem broju slučajeva pri sintezi nanočestica gornja granična vrednost gustine aerosola  $10^6 - 10^7$  kapi/ $\text{cm}^3$  [71].



Tokom procesa *isparavanja* dolazi do odvijanja više simultanih procesa, i to: isparavanje rastvarača sa površine kapi, difuzija pare rastvarača u gasnu fazu, skupljanje kapi, promena temperature kapi i difuzija rastvorenog jedinjenja ka centru kapi. Svaki od navedenih procesa odvija se odredjenom brzinom i za karakteristično vreme, čija je relativna vrednost definisana u odnosu na proces provodjenja toplote u vazduhu (tab. 4)

Tab. 4 Karakteristična vremena fizičko-hemijskih procesa koji se dešavaju pri reakcionom raspršivanju

vrsta fizičko-hemijskog procesa	vremenska konstanta	karakterist. vreme*
provodjenje toplote u vazduhu	$t_{hg} = D_0^2 / \alpha_g$	1
provodjenje toplote u kapi	$t_{ht} = D_0^2 / \alpha_l$	90
difuzija pare u vazduhu	$t_{dg} = D_0^2 / D_v$	0.86
skupljanje kapi	$t_t = D_0^2 \rho_g x_\infty / D_v$	$20/x_\infty$
difuzija rastvora ka centru kapi	$t_{cl} = D_0^2 / D_l$	$\sim 1 \times 10^5$

$D_l$  - difuzivnost rastvora u kapi ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_v$  - difuzivnost pare u vazduhu ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $D_0$  - prečnik kapi (cm)  
 $\alpha_g$  i  $\alpha_l$  - termička difuzivnost u gasnoj i tečnoj fazi ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $\rho_g$  i  $\rho_l$  - gustina gasne i tečne faze ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 \* definisano u odnosu na prenos toplote

Analizom prikazanih vrednosti vremena trajanja pojedinačnih procesa, može se zaključiti da se proces difuzije pare odvija mnogo brže od procesa smanjenja kapi, i da se ravnotežno stanje postiže pre značajnije promene veličine kapi. Slično predhodnom, uspostavljanje stacionarnog temperaturnog režima u okolnoj atmosferi i u kapi, postiže se pre no što dodje do smanjenja kapi. Difuzija rastvorenog jedinjenja u uslovima visoke vlažnosti gasne faze predstavlja najsporiji proces, dok je pri niskoj vlažnosti brzina smanjenja kapi uporediva sa brzinom difuzije rastvorenog jedinjenja. Razumevanje najznačajnijih faktora koji utiču na formiranje čestice u procesu isparavanja, pored navedenih, uključuje i proučavanje procesa difuzije rastvorenog jedinjenja i skupljanja kapi/čestice. Razvijeni modeli do detalja opisuju sledeće procese [72]:

- *isparavanje kapi rastvarača* koja se kreće brzinom jednako brzini nosećeg gasa napona pare  $p_\infty$  i temperature  $T_\infty$ , dato je jednačinom (5) [73]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi D_0 D_v M}{R_g} \left( \frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \quad .. (5)$$

gde je:  $R_g$ - univerzalna gasna konstanta,  $M$  - molekulska masa gasa  $p_d$  i  $T_d$ - napon pare i temperatura na površini kapi prečnika  $D_0$  (za <50nm neophodna je korekcija vrednosti napona pare, tkz. Kelvinov efekat);

- *isparavanje kapi rastvora* je na početku procesa isparavanja definisano brzinom isparavanja kapi rastvarača, pri čemu je napon pare rastvora  $p_d$  dat u odnosu na napon zasićene pare  $p_{sat}$  preko molskog udela rastvora na površini kapi,  $x_A$  i koeficijenta aktivnosti rastvora,  $\gamma_A$ .

$$\frac{p_d}{p_{sat}} = \gamma_A x_A \quad (6),$$

- *promenu temperature kapi rastvarača* definisanu jednačinom

$$4\pi D_0 K (T_\infty - T_d) + \lambda \frac{dm}{dt} = mS \frac{dT_d}{dt} \quad (7)$$

gde je:  $K$  - koeficijent termičke provodljivosti sredine,  $\lambda$  - latentna toplota isparavanja rastvarača i  $S$  - specifična toplota rastvarača.

Jednačina uspešno prikazuje i promenu temperature rastvora pri reakcionom raspršivaju, ukoliko se umesto  $T_\infty$  i  $T_d$  u jednačinu unesu temperature zasićenog rastvora i vlažnog termometra;

- *difuziju rastvorene supstance ka centru kapi* koja je posledica postojanja gradijenta koncentracije unutar kapi (proces isparavanja rastvarača sa površine kapi je brži od procesa difuzije rastvorene supstance ka centru kapi, usled čega je i koncentracija rastvorene supstance na površini kapi veća od koncentracije u centru kapi), pa je odnos srednje ( $C_m$ ) i početne vrednosti koncentracije rastvorene supstance ( $C_o$ ), dat jednačinom (8)

$$C_m = C_o \left( \frac{D_o}{D} \right)^3 \quad (8)$$

odnosno, uvodjenjem sfernog koordinatnog sistema.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad C = C_o \text{ za } t=0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \text{ za } r=0 \quad (9)$$

$$D_s \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt}, \quad \text{za } r=D(t) \quad (10).$$

Analitičko rešavanje jednačine (9) je veoma složen postupak, čija se tačnost značajno uvećava ukoliko se u obzir uzme promena difuzivnosti usled smanjivanja prečnika čestice i promene koncentracije, i vremenska zavisnost graničnih uslova, uvodjenjem novih činioca [74]:

$$u = \frac{C_A}{C}, \quad z = \int Cr^2 dr, \quad s = D_s C^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( r^4 s \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (11),$$

$$u = u_0 \text{ za } t=0 \quad \text{i} \quad \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \text{ za } z=0 \quad \Rightarrow$$

$$-r^2 s \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt}, \quad \text{za} \quad z = \int_0^R Cr^2 dr \quad (12),$$

- *precipitaciju rastvorene supstance u kapi* koja započinje kada koncentracija rastvorene supstance na površini kapi dostigne kritičnu koncentraciju presićenog rastvora, i može biti dvojaka:
  - kada je koncentracija rastvora u centru kapi veća ili jednaka ravnotežnom zasićenju na datoj temperaturi, tada nukleusi nastali na površini kapi favorizuju zapreminsku precipitaciju,
  - kada je koncentracija rastvora u centru kapi manja od ravnotežnog zasićenja rastvora na datoj temperaturi, tada do precipitacije dolazi samo u delu kapi gde je koncentracija veća od ravnotežnog zasićenja, pa je favorizovana površinska precipitacija.

Proces *sušenja* kapi/čestice koja sadrži istaloženu so po svojoj površini se značajno razlikuje od procesa isparavanja. Postojanje precipitata doprinosi sporijoj difuziji gasova i pare iz kapi/čestice i povećava otpor prenosu mase. Brzinu sušenja u ovakvim uslovima moguće je definisati jednačinom (13) [75]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi D_c D_v}{1 + \frac{D_v}{D_{cr}} \frac{\delta}{D_c - \delta}} (\gamma_d - \gamma_\infty) \quad (13)$$

gde je:  $D_c$  - prečnik kapi u trenutku precipitacije,  $\delta$  - debljina precipitirane kore,  $D_{cr}$  - difuzivnost pare pri prolasku kroz precipitat,  $\gamma$  - masena koncentracija pare (oznake d i

$\infty$  se odnose na kap i na masu pare, po istom redosledu) Prenos toplote određen je termičkom provodnošću precipitata,  $K_{cr}$  i relacijom (14)

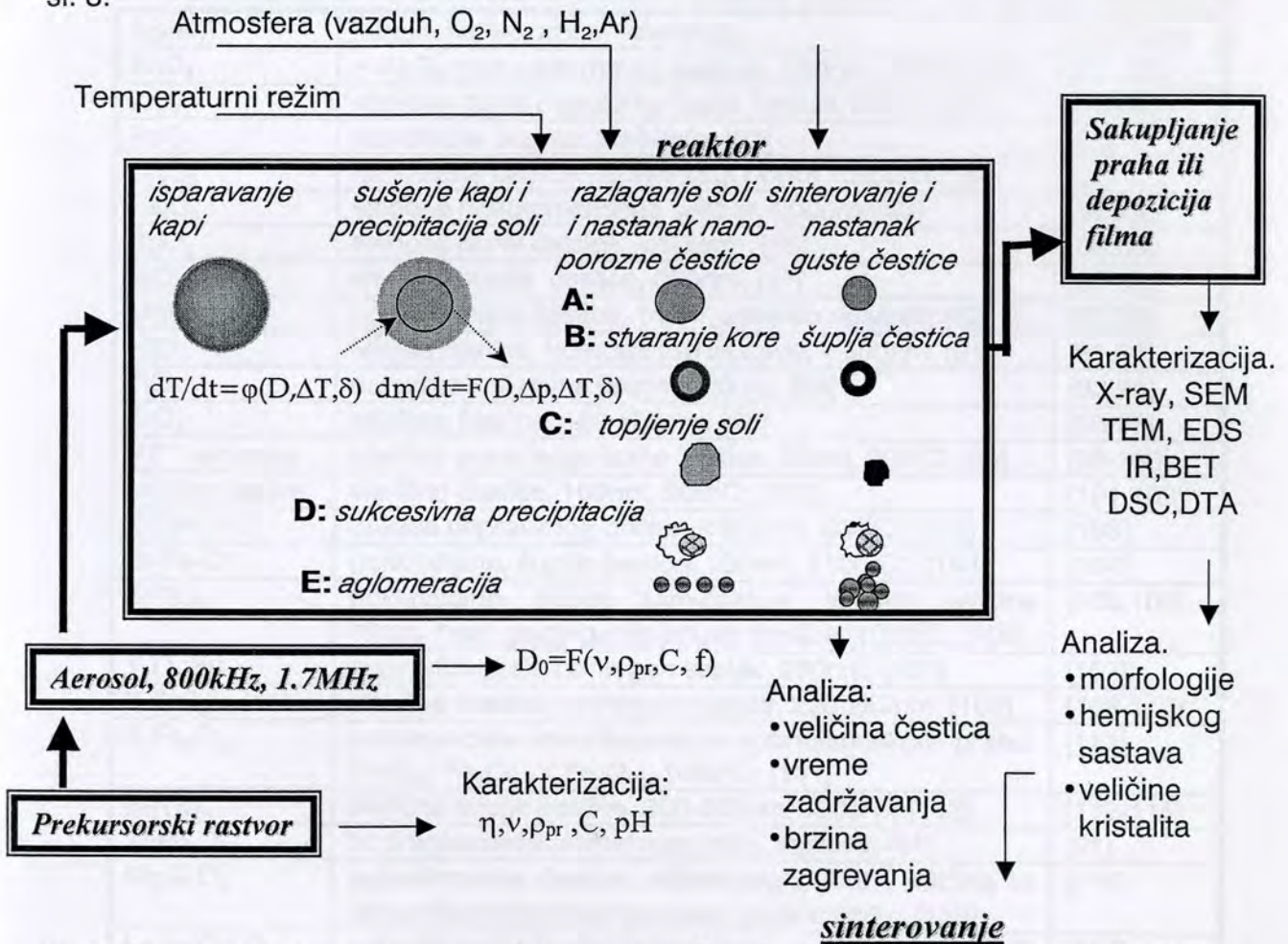
$$\frac{4\pi D_c K (T_\infty - T_d)}{1 + \frac{K}{K_{cr}} \frac{\delta}{D_c - \delta}} + \lambda \frac{dm}{dt} = mS \frac{dT_d}{dt} \quad (14)$$

Usled usporavanja procesa isparavanja dolazi do porasta temperature unutar kapi i ukoliko je pozitivna vrednost koeficijenta rastvorljivosti precipitirane soli može doći do njenog ponovnog rastvaranja. Ako je propustljivost kore taloga mala a temperatura sredine puno veća od temperature ključanja rastvora, onda rastvarač može isparavati i formirati mehurove koji dovode do "naduvavanja" ili potpunog rasprskavanja kapi. Do pucanja kapi/čestice može doći i ukoliko su pore kapi/čestice male, a stepen sušenja veliki usled delovanja jakih kapilarnih sila između čvrste i tečne faze.

Procesi *razlaganja prekursora i nastajanje produkta* tokom procesa reakcionog raspršivanja odigravaju se sukcesivno. U uslovima velikih brzina kapi/čestice moguće je izostajanje pojedinih mikroprocesa i nastanak nepotpuno proreagovalih čestica. Kontrola mikroprocesa moguća je uz ograničenja koja se prvenstveno odnose na njihovo pojedinačno trajanje, zbirno dato u funkciji protoka aerosola, odnosno, vremena zadržavanja kapi/čestice na određenoj temperaturi. Ova vremensko-temperaturna određenost strukture, sagledana kroz detaljnu analizu pobrojanih mikroprocesa pruža mogućnost izvodjenja dirigovane sinteze nanočestica (veličine ispod 100nm) i/ili nanostrukturnih čestica (veličine nekoliko stotina nanometra) zdatog hemijskog sastava. Pri tome, nanostrukturne čestice predstavljaju skupine *primarnih čestica* nano dimenzija koje su usled velike reaktivnosti i sila privlačenja aranžirane kao klaster forme - *sekundarne čestice* različitog topološkog poretka. Naime, primarne čestice mogu biti gusto aranžirane i kompaktne sa vidljivim granicama ili mogu biti koalescirane u početnim stupnjevima procesa reakcionog raspršivanja. Formiranje sekundarnih čestica rezultat je topohemijskog pamćenja primarnih čestica, odnosno strukturnog stanja sistema (princip metastabilnosti) Tako, primarne čestice mogu predstavljati domene koherentnog rasejanja - *primarne kristalite*, ili mogu biti blokmozaični skupovi primarnih kristalita koji su razdvojeni dislokacionim linijama oko kojih je isti atomski raspored -

zrna [76]. Postojanje povećane koncentracije defekata na medjupovršinama primarnih čestica, kao i ostale specifičnosti nano dimenzije dovode do velikog broja interakcija medjusobno kompetativnih procesa i ostvarivanja finalne morfologije sekundarnih čestica. Velika reaktivnost čestica pruža mogućnost izvodjenja *in situ* sinterovanja primarnih nanočestica i dobijanje monokristala submikronske veličine [72].

Šematski prikaz procesa reakcionog raspršivanja sa stanovišta dirigovane sinteze (slučaj A. *jedna kap*  $\Rightarrow$  *jedna čestica*, pri čemu se misli na sekundarnu česticu), kao i mogući putevi odvijanja reakcije i nastanka različitih morfologija čestica, dati su na sl. 8.



Sl. 8 Šematski prikaz procesa reakcionog raspršivanja, A. dirigovana sinteza čestica po principu *jedna kap*  $\Rightarrow$  *jedna čestica* uz kontrolu navedenih parametara B: površinska precipitacija soli i nastanak propustljive kore, odnosno, porozne i/ili šuplje čestice; C: topljenje prekursorske soli i dobijanje gustih čestica nepravilnih oblika, D: sukcesivna precipitacija u multikomponentnim i/ili kompozitnim sistemima, E: aglomeracija i/ili ukрупnjavanje čestica.

Prognoza veličine prečnika čestice u funkciji je izbora atomizera koji uslovljava veličinu kapi ( $D_0$ ), koncentracije rastvora (C-prekursora,  $C_s$ - soli), gustine rastvora ( $\rho$ ), teorijskog prinosa praha ( $W$ ) i gustine čestice ( $\rho_{pr}$ ), saglasno jednačini:

$$d = D_0 \left( \frac{C\rho W}{C_s \rho_{pr}} \right)^{1/3} \quad (15)$$

Pregled dosadašnje sinteze oksidnih prahova reakcionim raspršivanjem dat je u tab. 5. Specifičnost svakog od datih primera posledica je izbora prekursora i parametara procesa, što ukupno ima za rezultat ostvarivanje različitih morfologija i struktura.

Tab. 5 Sinteza nano- i submikronskih oksidnih prahova procesom reakcionog raspršivanja

Sistem	karakteristike praha, referenca	reference
$Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$ prah uniformnog sastava, 250nm, 950°C; [77]	[77, 78]
ZnO	sferične guste neaglomerisane čestice, 50nm; [79]	[79-81]
PdO	nanofazne čestice: 20-50nm; [82]	[82]
$Cr_2O_3$	nanofazne čestice nepravilnog oblika <500nm; [57]	[57]
$Fe_2O_3$	sferične neaglomerisane čestice, 200nm; [83]	[83,84]
$SnO_2$	sferične pune čestice, <500nm, [85]	[85,86]
$SiO_2$	sferične šuplje čestice, 200nm; [87]	[87-89]
MgO	aglomerisane čestice, 14nm, zaostao ugljenik; [62]	[62,90]
NiO	Sferne čestice, homogenog sastava, <500nm; [91]	[91,92]
$TiO_2$	nanofazne sferične čestice, 20nm; [93]	[93-95]
$ZrO_2$	sferične čestice, 180-200nm; [96]	[96,97]
PZT keramika	sferične pune jednofazne čestice: 50nm, 900°C; [98]	[98-100]
mulitna keram.	sferične čestice, 100nm, 900°C; [101]	[101,102]
Zr-Sn-Ti-O	čestice nepravilnog oblika, <200nm, 800°C; [103]	[103]
Sr-Fe-O	polikristalne, šuplje čestice, 100nm, 1100°C; [104]	[104]
$SrTiO_3$	polikristalne, šuplje 3 $\mu$ m-čestice, kristaliti veličine 40nm, hem. segregacija unutar čestice, 1000°C; [105]	[105,106]
$Y_2O_3$ .Eu	nepravilni oblik, homogen sastav, 250nm, [107]	[107]
Y- $ZrO_2$	sferične čestice, homogeni sastav, 220-280nm, [108]	[108-110]
$Y_3Fe_5O_{12}$	preraspodela konstituenata u submikronskom prahu: $YFeO_3$ , $Fe_2O_3$ i $Y_3Fe_5O_{12}$ , 1000°C; [111]	[111]
$BaTiO_3$	sferične šuplje čestice, 200-500nm, 1000°C; [112]	[112-115]
$ZnFe_2O_3$	tvrdi aglomerati uniformnog hem. sastava, [91]	[91]
$MgAl_2O_4$	submikronske čestice uniformnog oblika i veličine $\Rightarrow$ keramički sinterovani ispresak gustine 93%, [116]	[116]
La-Sr-Cu-O	submikronske šuplje čestice hom. sast., 1100°C; [117]	[117]
Bi-Sr-Ca-Cu-O	submikronski prah neuniformnog sast., 840°C; [118]	[118-121]
Tl-Ca-Ba-Cu-O	amorfne čestice sa kristalnim Tl po površini čestica <100nm, 1100°C; [117]	[117]
$YBa_2Cu_3O_7$	neaglomerisani monokristali: 10-80nm, 900°C; [122]	[122-125]
$LiMn_2O_4$	submikronske čestice hom.sastava, 800°C; [126]	[126-128]

## 1.5. Analiza rezultata sinteze funkcionalnih materijala sa jonskom i elektronskom provodljivošću

### 1.5.1. Sinteza $ZnCr_2O_4$

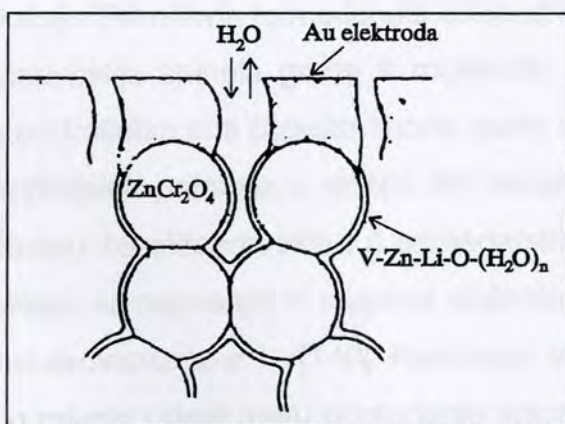
Veliki broj različitih materijala reaguje na promenu sastava, koncentracije ili temperature ambijentalnih gasova u čijem se okruženju nalaze. Jedna od najšire eksploatisanih zavisnosti je svakako promena provodljivosti materijala u funkciji parcijalnog pritiska kiseonika pri konstantnoj temperaturi [129,131]. Medjutim, pomenuti fenomen nije ograničen samo na kiseonik i gasove uopšte, već se odnosi na veliku grupu različitih spoljnih faktora koji dovode do promene nekog od fizičko-hemijskih svojstava visoko-osetljivih oksidnih sistema koji spadaju u grupu senzorskih materijala.

Keramički materijal na bazi  $ZnCr_2O_4$  spada u grupu senzora za detekciju vlage. Osnovni mehanizmi detekcije zasnovani su na procesima adsorpcije vode i jonske provodljivosti materijala. Prema literaturi dobijanje senzora za vlagu podrazumeva dobijanje kompozitnog materijala na bazi  $ZnCr_2O_4$ .

Tako, u kompozitu na bazi  $ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$ , molarni odnos komponenata iznosi 2:1. Prekursorski prah  $ZnCr_2O_4$  dobijen je dvanaestočasovnim mešanjem oksida cinka i hroma u vibro-mlinu, nakon čega sledi kontinualni termički treman sa promenljivom brzinom zagrevanja, i to:  $10^\circ/\text{min}$  (25-400°C),  $2^\circ/\text{min}$  (400-725°C), i  $1^\circ/\text{min}$  do postizanja 925°C, nakon čega proces kalcinacije traje 12h. Ovaj režim se ponavlja dva puta, a zatim se pristupa izradi kompozitnog materijala mešanjem sintetisane  $ZnCr_2O_4$  faze sa ZnO, presovanjem i termičkom obradom na 900°C. Ovako dobijeni senzorski materijal pored  $ZnCr_2O_4$  i ZnO faze, sadrži i do 5%mas. pratećih jedinjenja sastava  $ZnCrO_4$  i  $Zn_{0,018}Cr_{1,982}O_4$ . Merenje promene otpornosti u uslovima izrazito visoke vlažnosti i sobnoj

temperaturi pokazalo je izrazitu senzitivnost, dobro vreme odziva i reverzibilnost dobijenog senzorskog elementa [132].

Senzorski element koji je namenjen kontinualnom merenju vlage u agresivnim sredinama izgradjuje porozna faza  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  čija su zrna veličine od 2-3 $\mu\text{m}$ . Ova zrna su prekrivena tankim staklastim slojem na bazi  $\text{LiZnVO}_4$  koji doprinosi jonskoj provodljivosti senzorskog elementa vezivanjem  $\text{OH}^-$  jona i stvaranjem  $\text{V-Zn-Li-O-(H}_2\text{O)}_n$  (sl. 9) [133]. Pri radu, količina adsorbovanih  $\text{OH}^-$  jona direktno određuje otpornost senzorskog materijala. Postojeći uređaji za merenje vlažnosti na bazi cink-hromne oksidne keramike odlikuju se izvanrednim karakteristikama, s obzirom da je amorfni sloj oksidne prevlake higroskopski reverzibilan pa ne zahteva čišćenje toplotnim regeneracionim tehnikama. Njegova uloga je i da zaštiti porozni senzorski sloj  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  keramike od kondenzovanja vode. Stabilnost  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{LiZnVO}_4$  materijala potvrđena je u uslovima visoke vlažnosti (>90%) i temperature (60°C) u trajanju od mesec dana. Problemi koji se mogu javiti nakon dužeg korišćenja senzorskog materijala u agresivnim sredinama vezani su za kontaminaciju gasovima, eventualno rastvaranje i difuziju katjona sa površine materijala, obrazovanje manje osetljive strukture i starenje [134, 135]. Velika osetljivost spinela prema lako isparljivim supstancama, prvenstveno sulfidima, posledica je reakcije hemisorbovanog kiseonika i izgradnje proizvoda koji ostaju na površini senzora ili je napuštaju, dovodeći do rekombinacije elektrona ( $\text{Cr}^{3+} \Rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{O}^-$ ) i formiranja mobilnih kiseoničnih vakancija.



Sl. 9 Šematski prikaz senzorskog elementa na bazi  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  oksidne keramike



Čvrstofazna hemijska reakcija smeše oksida na 1200°C osnova je za dobijanje  $ZnCr_2O_4$  poroznog keramičkog materijala koji zajedno sa  $K_2CrO_4$  i  $CuO$  faze gradi senzorski element za merenje vlage na sobnoj temperaturi [136]. Utvrđeni pad otpornosti ( $6 \times 10^9 \Omega$  na 25% i  $3 \times 10^4 \Omega$  na 93% relativne vlažnosti) i stabilnosti mernog elementa odgovara logaritamskoj funkciji koja je posledica aktivne površine senzorskog elementa i veličine zrna  $ZnCr_2O_4$  faze.

Fundamentalno razumevanje mehanizama koji se odnose na redoks i regeneracione procese vlage na senzorskim površinama spinela još uvek nije do kraja definisano usled raznih kontradiktornosti koje se javljaju. Tako na primer, iako čestice koje imaju razvijenu specifičnu površinu odlikuje i velika moć adsorpcije, ukupan kapacitet senzorskog elemenata zapravo definišu hemijski sastav, koncentracija defekata i uredjenost prvog atomskog sloja materijala. Istraživanja bazirana na kompjuterskom modelovanju idealne i defektne strukture  $ZnCr_2O_4$  [137, 138], kao i predviđanja morfologije kristalnih formi sa značajnim sadržajem defekata koje će se odlikovati poboljšanim senzorskim i katalitičkim svojstvima [139] potvrdila su značaj zbirnog sagledavanja hemijske, geometrijske i energetske strukture u cilju definisanja njihovog uticaja na svojstva materijala [1].

$ZnCr_2O_4$  spada u grupu jedinjenja spinelne strukture sa najgušćim kubnim pakovanjem jona, prostorna grupa  $Fd3m$  [76]. Opšta formula spinela je  $AB_2O_4$  gde je  $A^{2+}$  dvovalentni katjon u tetraedarskom položaju, a  $B^{3+}$  trovalentni katjon u oktaedarskom položaju. Primitivna tetraedarska ćelija spinela sadrži dve  $AB_2O_4$  jedinice, dok kubnu jediničnu ćeliju spinela grade 8 molekula, pa ona sadrži 32 anjona i 24 katjona. Anjonska podrešetka ima pseudo kubno gusto uredjenje, što ima za posledicu postojanje 96 intersticijskih položaja u rešetki (64 tetraedarskih i 32 oktaedarskih) Od toga, katjoni zauzimaju 16 oktaedarskih i 8 tetraedarskih intersticijskih položaja. Svaki spinel je okarakterisan sa najmanje tri stepena slobode preko kojih je moguće opisati njegovu ravnotežnu strukturu  $u, a$  i  $i$  [140]. Parametar  $u$  je definisan odnosom prečnika katjonskih mesta u rešetki i daje meru odstupanja anjona iz njihovih idealnih položaja. Ovaj pomeraj ima za posledicu promenu dužine veza, vrednosti uglova, intersticijske zapremine i simetrije koordinacionog poliedra. U idealnom slučaju parametar  $u$  iznosi

0.25. Parametar  $a$  zavisi od prečnika katjona koji ulaze u sastav spinela, dok parametar  $\mu$  definiše raspored katjona u spinelu i zavisi od temperature, prečnika i naelektrisanja katjona, njihovog elektronskog doprinosa energiji rešetke i energetsom polju kristala. Polazeći od fundamentalnih fizičko-hemijskih principa analiziranih u poglavlju 1.2 tendencija gradjenja inverznog spinela u slučaju spinela  $ZnCr_2O_4$  se može naći na osnovu analize stabilizacione energije polja kristala koja prvenstveno zavisi od položaja elementa u periodnom sistemu. Kako oba metala pripadaju grupi prelaznih elemenata u kojoj  $Cr^{3+}$  ima najveću stabilizacionu energiju polja kristala u B položaju, pri sintezi  $ZnCr_2O_4$  ne dolazi do stvaranja inverznog spinela. Shodno tome, realno je očekivati da će porast koncentracije defekata usled nanostrukturiranja imati za rezultat promenu vrednosti parametara  $a$  i  $\mu$ . Kako u literaturi nema podataka o sintezi nanostrukturnog  $ZnCr_2O_4$  praha po principu strukturne sličnosti [5] potrebno je proučiti efekte koje promena veličine čestica polaznih prahova u srodnim sistemima ima na svojstva finalnih materijala.

Tako, poredjem literaturnih podataka o svojstvima  $ZnGa_2O_4$  spinelne faze dobijene čvrstofaznom hemijskom reakcijom [141] i reakcijom u aerosolu [142] može se zaključiti sledeće. Čvrstofaznom hemijskom reakcijom na  $1150^\circ C$  u homogenizovanoj smeši oksida nakon 5h termičkog tretmana dolazi do konverzije polaznih oksida u fazu spinela. Sintetisani prah je okarakterisan širokom raspodelom veličine čestica zbog čega je izvršeno dodatno usitnjavanje i razdvajanje frakcija čestica različite veličine (najsitnija frakcija je obuhvatala čestice prečnika ispod  $300\mu m$ ) Reakcijama u aerosolu polazeći iz galijum sulfata i cink hlorida u prisustvu uree dobijen je spinel istog sastava na temperaturi od  $650^\circ C$  (2h) Prah se odlikuje uniformnom raspodelom čestica submikrometarske veličine kod kojih je određena veličina primarnih kristalita od nekoliko desetina nanometara. Poredjenje utvrđenih senzorskih svojstava ove spinelne faze dobijene različitim postupcima sinteze ukazuje na značajno poboljšanje vremena odziva i regeneracije kod čestica sa nanokristalnom strukturom. Ovo poboljšanje je predviđeno istraživanjima različitih model-rešetki spinela  $ZnGa_2O_4$  kod kojih je porast defekata posledica rastvaranja  $Ga_2O_3$  i obrazovanja vakancija [143].

Korelacija svojstava spinelne faze u sistemu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sa morfološkim karakteristikama prahova je možda još očiglednija. Poboljšanje elektrohemijskih karakteristika kod sinterovanih ispresaka ( $750^\circ\text{C}$ , 48h)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  praha dobijenog čvrstofaznom hemijskom reakcijom oksida / karbonata na različitim temperaturama ( $650\text{-}900^\circ\text{C}$ ) postignuto je u uzorcima sa najuniformnijom veličinom zrna [144]. Medjutim, drastična promena elektrohemijskih svojstava ostavrena je tek nakon dobijanja nanostrukturnih prahova sastava  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  metodom ultrazvučnog reakcionog raspršivanja [145-147]. Ovim istraživanjima je pokazano da je metodom reakcionog raspršivanja moguće sintetisati ciljnu spinelnu fazu prostorne grupe  $\text{Fd}3\text{m}$  korišćenjem nitratnih ili acetatnih prekursorskih soli koncentracije  $0.05$  i  $0.1\text{ mol/dm}^3$  pri različitim vremensko-temperaturnim režimima razlaganja prekursora definisanih protokom gasa,  $0.5\text{-}4\text{ dm}^3/\text{min}$ ; vremenom zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni,  $5\text{-}42\text{ s}$ ; i temperaturnim profilom u reaktoru (konstantnim -  $800^\circ\text{C}$  i rastućim  $200\text{-}400\text{-}600\text{-}800^\circ\text{C}$ ). Odredjivanje kapaciteta i stepena reverzibilnosti baterija čije su katode izradjene od ovih prahova pokazuju da su hemijski sastav, morfologija, specifična površina i veličina kristalita sintetisanih čestica od presudnog značaja za poboljšanje mernih karakteristika. Optimalna svojstva koje čestice spinela treba da poseduju su sferičan oblik i uska raspodela veličine ispod  $1\text{ }\mu\text{m}$  ( $0.76\text{ }\mu\text{m}$ ), neaglomerisanost; nastajanje punih čestica složene gradje definisane prisustvom primarnih čestica dimenzija ispod  $100\text{ nm}$ , veličina primarnih kristalita od nekoliko desetina nanometara ( $33\text{ nm}$ ), razvijena specifična površina ( $8.5\text{ m}^2/\text{g}$ ). Ostvarivanje ovih ciljnih karakteristika postignuto je korišćenjem nitratnih rastvora nižih koncentracija; promenljivog temperaturnog režima, produženjem vremena zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni, odnosno korišćenjem nižih vrednosti protoka gasne faze i sprečavanjem procesa kondenzacije vlage na sintetisanim česticama.

### 1.5.2. Sinteza $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Iako je otkriće superprovodljivosti događaj koji obeležava sam početak dvadesetog veka (Heike Kamerlingh Onnes, 1911god, [148]), ogromni potencijal moguće primene superprovodničkih materijala sagledavan je uporedo sa intenziviranjem istraživanja ovog fenomena u godinama koje su usledile. Do danas, superprovodljivost je potvrđena kod preko 45 hemijskih elemenata kao i kod preko hiljadu dvo-, tro- i višekomponentnih legura poluprovodničkih i metalnih sistema. Eksperimentalno utvrđene vrednosti kritične temperature prelaza u superprovodno stanje ( $T_c$ ) za elemente ne prelaze vrednost od 12K, kod binarnih intermetalnih jedinjenja maksimalna vrednost je 18K, dok formiranje pseudobinarnih jedinjenja povećava kritičnu temperaturu prelaza za dodatnih 5K.

Do otkrića visokotemperaturne superprovodljivosti došlo je pri proučavanju sistema  $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  [149], čija se  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  faza sa slojevitom perovskitnom strukturom  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  tipa [150] odlikuje superprovodnošću. Otkriće  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  jedinjenja čija je kritična temperatura prelaza 90 K [151], pretstavljalo je prvo u nizu jedinjenja iz sistema  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (gde je  $R=\text{Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yo, Ln}$ ) sa kritičnim temperaturama prelaza iznad temperature tečnog azota od 77K. Dalji porast kritične temperature prelaza zabeležen je u oksidnim sistemima na bazi bakra, koji u sebi sadrže još i bizmut, olovo, talijum ili živu. Različitost faza u sistemu uslovljena je brojem konsekutivnih  $\text{CuO}_2$  ravni, njihovim međusobnim rastojanjem i rasporedom kiseoničnih šupljina u njima. Klasifikacija superprovodničkih sistema na bazi bakra data je u skladu sa njihovom strukturnom sličnošću

- dopirane slojevite  $\text{CuO}$  strukture (zapreminski centrirane tetragonalne strukture tipa  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  sa ortorombičnom distorzijom tipa  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$  [149] i kiseonično defektne perovskitne strukture ortorombične simetrije tipa  $\text{LnM}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [151], gde je  $M=\text{Ba, Sr ili Ca}$ , dok je  $\text{Ln}=\text{Y}$  ili neki drugi element iz grupe retkih zemalja osim  $\text{Ce, Pr}$  i  $\text{Tb}$ ;
- kompozitne slojevite strukture na bazi bizmuta i talijuma kod kojih se  $n\text{CuO}_2$  ravni nalaze između  $\text{BiO}$  odnosno  $\text{TlO}$  dvodimenzionih struktura u jedinjenjima tipa

$\text{Bi}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  [152], zatim ortorombične i tetragonalne strukture analoga talijuma, kao i tetragonalne strukture tipa  $\text{Ti}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+\delta}$  [153],

- kiseonično defektne perovskitne strukture jedinjenja na bazi olova, tipa  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [154];
- jedinjenja talijuma, bizmuta i olova tipa  $\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Ca},\text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+\delta}$ , kao i elektron dopirane strukture slične perovskitima tipa  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  [155] i  $(\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_{2-y}(\text{Ln}_y)\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  [156], gde je ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  i  $\text{Eu}$ )

U sistemu  $\text{Bi}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  vrednost  $n$  u formuli može iznositi 1, 2 ili 3, čime je definisano nastajanje struktura koje odlikuju različite temperature prelaza u superpovodno stanje, i to:  $n=1$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (2201 faza),  $T_c=10\text{K}$ ;  $n=2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212 faza),  $T_c=80\text{K}$ ; i  $n=3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (2223 faza),  $T_c=110\text{K}$ . Osnovni gradivni elementi kristalne strukture ovih jedinjenja su  $\text{CuO}_6$  oktaedri koje izgradjuju  $\text{CuO}_5$  piramide i  $\text{CuO}_4$  kvadrati. Ravni kvadrata  $\text{CuO}_4$  medjusobno su spojene preko zajedničkih rogljeva i obrazuju  $\text{CuO}$  lance duž ose b, dok spojeni bazisi  $\text{CuO}_5$  piramida obrazuju  $\text{CuO}_2$  slojeve. Izmedju ovih slojeva je medjuslojna oblast koja stabilizuje kristalnu strukturu i ima ulogu nosioca naelektrisanja ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ ). Razlog za stabilizaciju jedne idealne strukture leži u geometrijskom pomeraju ravni kristalne rešetke prilikom obrazovanja  $\text{CuO}_2$  slojeva, kada zbog fiksiranog rastojanja Cu i O jona u njima, dolazi do udaljavanja jona Bi i O do nesrazmerno velikih vrednosti. Tako nastale strukture nisu stabilne na nižim temperaturama dok se na višim temperaturama usled entropije javlja uzana oblast termodinamičke stabilnosti rešetke koja u sebi ima odredjeni deformitet - tkz. Rudlers-Poperova (Ruddles-Popper) rešetka, u kojoj dolazi do niza distorzija, obrazovanja kiseoničnih šupljina, intersticija kiseonika, tačkastih defekata i preraspodele metalnih jona (Bi može da okupira poziciju Sr/Ca jona) kada hladjenjem predje u metastabilnu oblast [157].

Oblast nastajanja 2223 faze sa  $T_c = 110\text{K}$  je veoma teško odrediti, upravo zbog postojanja velikog broja nižih faza koje uporedo egzistiraju, a čiji se broj uvećava uvođenjem još jednog elementa - olova, koje delimično zamenjuje bizmut promovišući time nastanak  $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , (Bi,Pb)-2223 faze. Prema literaturi (Bi,Pb)-2223 faza se može naći u stanju ravnoteže sa još 16 jedinjenja niže stehiometrije, od kojih se

najčešće javljaju  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212 faza),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (2201),  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{O}_{41}$ ,  $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  i  $\text{CuO}$ , što je posledica izabranog postupka sinteze i atmosfere u kojoj se sinteza izvodi [158,159]. Utvrđivanje fundamentalnih principa sinteze 2223 faze i konstrukcija dijagrama stanja u funkciji parcijalnog pritiska kiseonika, temperature, masenog udela olova i odnosa sadržaja stroncijuma i kalcijuma doprineli su optimizaciji procesa sinteze 2223 faze čvrstofaznom hemijskom reakcijom. Međutim i pored toga, vreme konverzije pratećih faza, odnosno dobijanja čiste 2223 faze i dalje podrazumeva veliki broj ciklusa homogenizacija-termički tretman u trajanju i od po nekoliko stotina sati.

Rezultati sinteze 2223 faze postupkom reakcionog raspršivanja ukazuju na mogućnost dobijanja prekursorskog praha u kojem koegzistiraju 2212 i 2223 faza i koji nakon dodatnog termičkog tretmana lako prelazi u materijal sa visokim udelom 2223 faze i poboljšanim superprovodničkim svojstvima. Međutim, mnogi detalji obrazovanja ove kiseonično-defektne strukture međusobno nisu uskladjeni s obzirom na različitost ostvarene stehiometrije prahova i pojave topljenja prisutnih faza [118-121]. Poredjenjem literaturnih podataka može se utvrditi da korišćenje organskih polaznih soli dovodi do zadržavanja zadatog stehiometrijskog odnosa katjona ali i zadržavanja ugljenika koji vodi degradaciji superprovodnih svojstava praha [117]. Podaci o uticaju parametara sinteze iz nitratnih prekursorskih rastvora na morfologiju i svojstva 2212 i 2223 faze obuhvataju ispitivanja uticaja koncentracije prekursora,  $0,003\text{-}0,48\text{mol/dm}^3$ ; atmosfere: vazduh, azot i azot-kiseonik; vremensko-temperaturnih režima razlaganja prekursora definisanih protokom gasa,  $0,1\text{-}5\text{dm}^3/\text{min}$ ; i temperaturnim profilom u reaktoru (konstantnim, pri  $750, 800$  i  $900^\circ\text{C}$ ; i promenljivim, pri  $T_{\text{max}}=900^\circ\text{C}$ ) Na bazi ovih rezultata moguće je definisati optimalne morfološke karakteristike prahova koje vode poboljšanju superprovodničkih karakteristika materijala, a to su sferičan oblik i uska raspodela veličine čestica (ispod  $1\mu\text{m}$ ), neaglomerisanost; nastajanje punih gustih čestica (procesom zapreminske preipitacije), i ostvarivanje substrukture čestica (definisane prisustvom primarnih čestica) U trakama i žicama dobijenim sinterovanjem čestica prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem ostvaren je porast vrednosti

zahtevnih parametra superprovodljivosti čime se one približavaju teoretsko potrebnim vrednostima za primenu u energetici [161-164]

Opsežna istraživanja mehanizma precipitacije i dekompozicije nitratnih soli u procesu reakcionog raspršivanja [119-121, 160-162], pokazala su da je odstupanje finalnog sastava prahova 2223 faze od stehiometrije zadate polaznim rastvorom posledica inicijalnog stvaranja binarnih i ternarnih oksida ispitivanog sistema, pre svega bizmutata tipa (Ca,Sr)-Bi-O. Polimorfizam  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , odnosno ostvarivanje reakcije monoklinske  $\alpha$ , kubne  $\beta$  ili  $\delta$  modifikacije ovog oksida sa oksidima alkalnih metala (čija je energija obrazovanja mnogo manja od energije obrazovanja 2212 i 2223 faze, reda veličine 300kJ/mol i 1.5MJ/mol, respektivno), imaju za rezultat nastajanje intermedijera različitog sastava, kojima je zajednička velika stabilnost što dodatno usporava proces izgradnje 2212 i 2223 faze. Zato je za proces sinteze važno definisati temperaturni režim zagrevanja i hladjenja koji neće dovesti do stvaranja bizmutata.

S obzirom na poteškoće koje se tiču hemijske nestabilnosti pojedinih faza, slabe reproduktivnosti u pogledu uniformnosti hemijskog sastava, krtosti i niske gustine kritičnog naelektrisanja, mogući pravac za prevazilaženje navedenih nedostataka podrazumeva izvodjenje procesa dirigovane sinteze nanostrukturnog praha visoke čistoće i definisanog faznog sastava koji ispunjava zahteve procesa sinterovanja i oblikovanja finalnog proizvoda.

## 2. 1. Uvodne napomene

Istraživanja u okviru ove teze imaju za cilj da u skladu sa prethodno razmotrenim principima trijade sinteza-struktura-svojstvo osvoje dugovani sintezu nanostrukturnih oksidnih prahova sastava  $ZnCr_2O_4$  i  $Bi_{1-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_2O_{10}$  - polsaznih prahova u procesu dobijanja funkcionalnih keramičkih materijala kroz ione i elektronske provodnosti. Finalna svojstva ovih materijala kao i njihovih elektronskih uređaja posledica su njihovih hemijskih i strukturnih karakteristika polsaznih prahova, te će ostvarivanje definisane strukture u česticama istovremeno značiti i dobijanje odgovarajućih svojstava materijala. Prognoza parametara procesa dugovane sinteze reakcionim raspršivanjem, kao i definisanje ciljnih svojstava nanostrukturnih oksidnih prahova biće ostvareno kroz kombinaciju sukcesivnih i simultanih mikroprocesa sa fizičko-hemijskim karakteristikama priprema (perkolacioni kriterijum), definisanje optimalne temperature i vremena izlaganja (kapilarnost u reakcionoj zoni) i detaljne analize naprednih hemijskih podataka o izabranim sistemima.

Ostvarivanje procesa dugovane sinteze  $ZnCr_2O_4$  faze primenom metode reakcionog raspršivanja biće izvedeno sa ciljevima *ostvarivanje unapred zadate morfologije prahova* (sferičnost, sferičnost, uniformnost u pogledu veličine i oblika punih gustih čestica i karakteristične veličine), i *obrazovanje substrukture na nano nivou* (obrazovanjem poravnate čestice i kristalita nanodimenzija) koja će obezbediti porast koncentracije defekata u svim česticama i njihove specifične površine, čime će se stvoriti uslovi za poboljšanje makroskopskih električnih svojstava ovog materijala. Procena ključnih parametara procesa sinteze spinelne faze  $ZnCr_2O_4$  biće urađena na bazi napred analiziranih stepenih i malih početaka procesa sinteze spinela sastava



## 2. 1. Uvodne napomene

Istraživanja u okviru ove teze imaju za cilj da u skladu sa prethodno razmotrenim principima trijade sinteza-struktura-svojstvo ostvari dirigovanu sintezu nanostrukturnih oksidnih prahova sastava  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  i  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  - polaznih prahova u procesu dobijanja funkcionalnih keramičkih materijala izrazite jonske i elektronske provodnosti. Finalna svojstva ovih materijala koji diktiraju trend razvoja u oblasti senzorskih i elektronskih uređaja posledica su morfoloških, fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika polaznih prahova, te će ostvarivanje definisane strukture u česticama istovremeno značiti i dobijanje odgovarajućih svojstava materijala. Prognoza parametra procesa dirigovane sinteze reakcionim raspršivanjem, kao i definisanje ciljnih svojstava nanostrukturnih oksidnih prahova biće ostvareno kroz korelaciju sukcesivnih i simultanih mikroprocesa sa fizičko-hemijskim karakteristikama prekursora (perkolacioni kriterijum), definisanje njihove vremensko-temperaturne određenosti (zadržavanje kapi/čestice u reakcionoj zoni) i detaljne analize raspoloživih literaturnih podataka o izabranim sistemima.

Ostvarivanje procesa dirigovane sinteze  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  faze primenom metode reakcionog raspršivanja biće izvedeno sa ciljevima *ostvarivanja unapred zadate morfologije prahova* (neaglomerisanost, sferičnost, uniformnost u pogledu veličine i oblika punih gustih čestica submikronske veličine), i *obrazovanja substrukture na nano nivou* (obrazovanjem primarnih čestica i kristalita nanodimenzija) koja će obezbediti porast koncentracije defekta unutar čestica i njihove specifične površine, čime će se stvoriti uslovi za poboljšanje makroskopskih električnih svojstva ovog materijala. Procena ključnih parametra procesa sinteze spinelne faze  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  biće uradjena na bazi napred analiziranih eksperimentalnih podataka procesa sinteze spinela sastava

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Sličan pristup predviđanja strukturnih promena u silikatnim spinelnim sistemima u uslovima visokog pritiska vršena je na bazi rezultata analize promene strukture  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  na visokim pritiscima u cilju boljeg razumevanja dinamike kretanja unutrašnjih slojeva Zemlje [138].

Ostvarivanje procesa dirigovane sinteze  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  faze primenom metode reakcionog raspršivanja biće izvedena sa ciljevima *ostvarivanja unapred zadate morfologije prahova* (neaglomerisanost, sferičnost, uniformnost u pogledu veličine i oblika čestica), i *obrazovanja substrukture na nano nivou* koja će obezbediti bolju preraspodelu konstituenata unutar ovog složenog sistema i doprineti njihovoj bržoj konverziji tokom dodatnog termičkog tretmana prahova. Procena ključnih parametra procesa sinteze spinelne 2223 faze biće uradjena na bazi napred analiziranih eksperimentalnih podataka procesa sinteze 2223 faze iz nitrarnog prekursorskog rastvora. U cilju *stabilisanja strukture definisane zadatim stehiometrijskim sastavom*, odnosno dobijanja prahova kod kojih *ne dolazi do stvaranja bizmutata tipa (Ca,Sr)-Bi-O* biće izvršena i sinteza praha korišćenjem modifikovanog nitrarnog prekursorskog rastvora koji sadrži i organsku komponentu

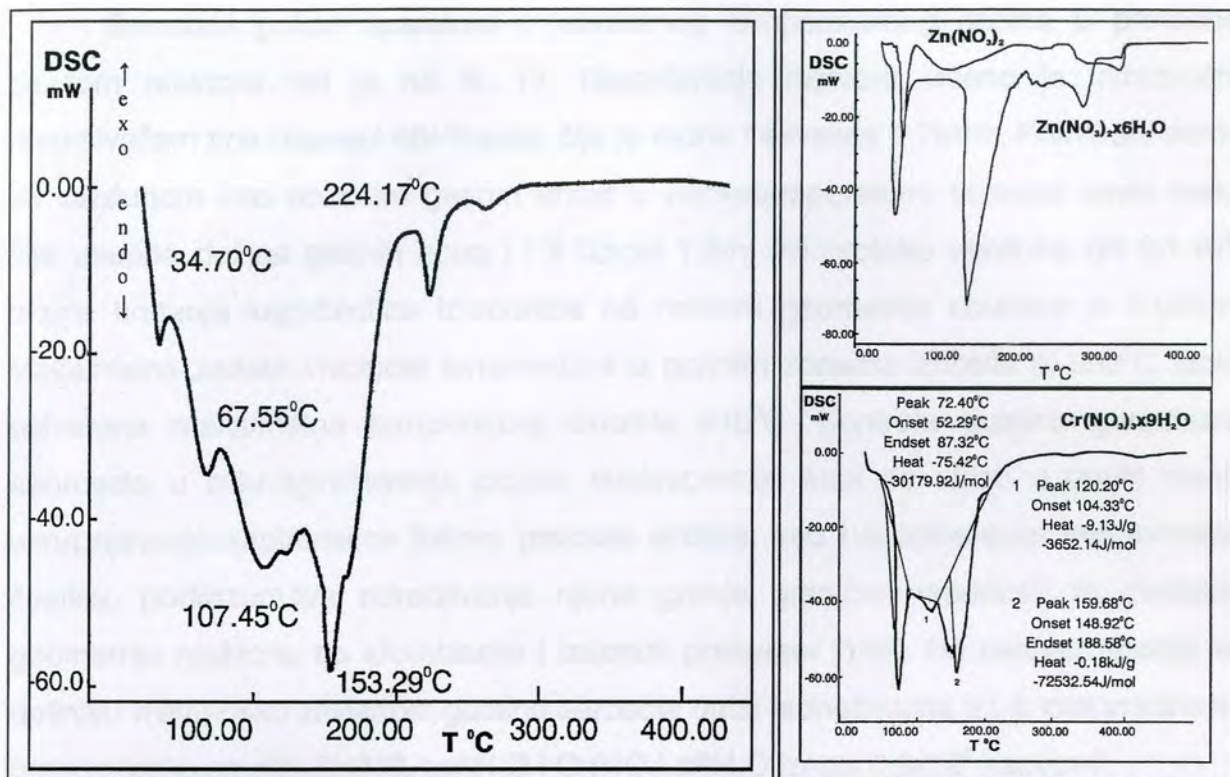
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> s)	$\sigma$ (S/cm)	$\tau$ (ps)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> s)	$\sigma$ (S/cm)	$\tau$ (ps)
20°C	7.214	1.88	0.190	1.702	1.4	318	
50°C	7.194	1.80	0.192	1.631	1.6	310	

## 2.2. Sinteza $ZnCr_2O_4$

Na osnovu analize fundamentalnih zakonitosti formiranja spinelne faze u sistemu  $ZnO-Cr_2O_3$  (poglavlje 1.5.1), kao i principa prognoze materijala s aspekta trijade sinteza-struktura-svojstvo (poglavlja 1.1 i 1.2) izvršena je dirigovana sinteza  $ZnCr_2O_4$  reakcionim raspršivanjem. Stehiometrija željenog proizvoda reakcije predstavljala je polazni parametar u procesu sinteze prekursorskog rastvora. Priprema i karakterizacija odgovarajućeg rastvora podrazumevala je definisani odnos metalnih katjona u rastvoru od  $Zn:Cr=1:2$ . Izabrane zbog svoje visoke rastvorljivosti, nitratne soli  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, p.a. 99.9%) pažljivo su odmerene i rastvorene u destilovanoj vodi sa ciljem dobijanja homogenog rastvora koncentracije  $0,03 \text{ mol/dm}^3$ . U cilju određivanja srednje vrednosti polazne veličine kapi (definisane jednačinom 2) i predviđanja finalne veličine čestica praha (jednačina 15) u uslovima kada iz jedne kapi nastaje jedna čestica, izvršena je karakterizacija prekursorskog rastvora, i to: merenje gustine korišćenjem digitalnog merača (AP-PAAR densitymeter DMA55), određivanje pH vrednosti, merenje površinskog napona (Digital tensiometer K10T Kruss), i određivanje viskoziteta (MLW Viscosimeter B3). Dobijene analizirane i sračunate vrednosti navedenih veličina date su u tab. 6. Radi određivanja temperaturnog režima razlaganja prekursora u peći, izvršena je diferencijalno-skanirajuća termijska analiza homogene smeše polaznih reaktanata sa zadatim stehiometrijskim odnosom. Analiza je izvršena na uređaju tipa Shimadzu DSC-50 u temperaturnoj oblasti do  $500^\circ\text{C}$  u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja uzorka od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Rezultati analize prekursora dati su na sl. 10, zajedno sa rezultatima analize polaznih soli  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

Tab. 6 Fizičko-hemijske karakteristike prekursora za sintezu  $ZnCr_2O_4$  praha

	$\rho$ , $\text{g/cm}^3$	pH	$\mu$ , mPas	$\gamma$ , mN/m	$D_0$ , $\mu\text{m}$	D, nm
$20^\circ\text{C}$	1,0148	1,988	0,7636	70,00	2,86	316
$50^\circ\text{C}$	1,0040	1,900	0,4138	67,85	2,80	310

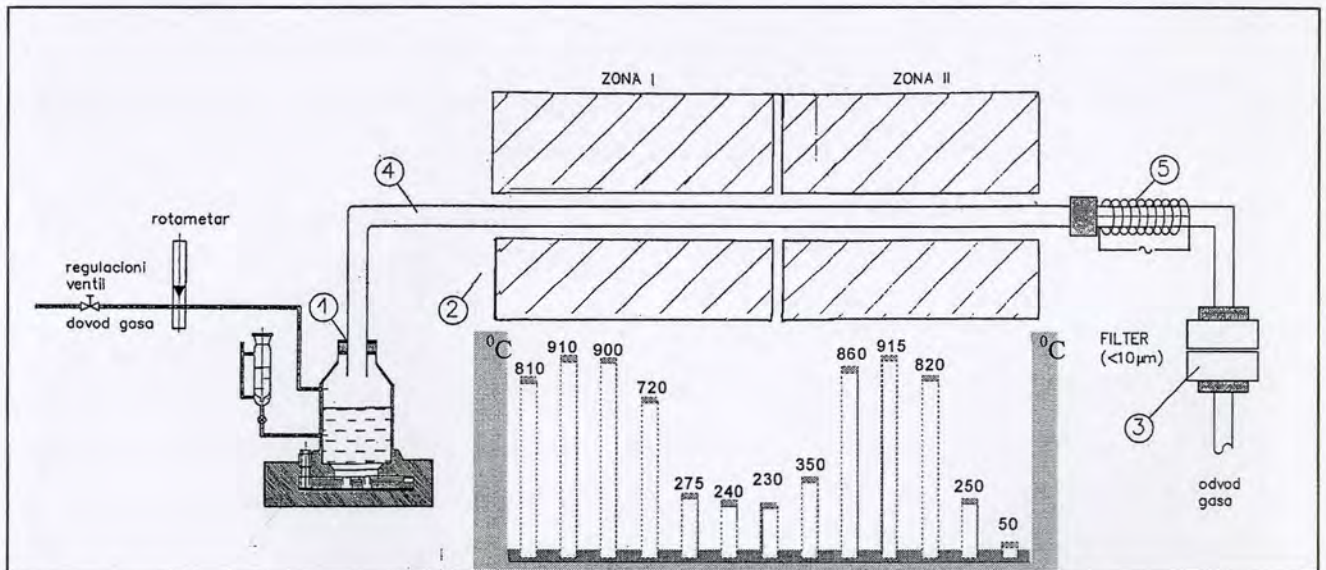


Sl.10 Diferencijalno-skanirajuća kalorimetrijska analiza homogene prekursorske smeše  $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$   $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  korišćene u procesu sinteze spinela i analize polaznih soli metala  $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  i  $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$

Analizom dobijenih podataka o prekursoru može se zaključiti da zagrevanje smeše dovodi najpre do kongruentnog topljenja nitrata cinka na temperaturi od 34°C, odnosno hrom nitrata na 67°C, gubljenja kristalne vode u temperaturnoj oblasti do oko 160°C, nakon čega sledi reakcija razlaganja soli u temperaturnoj oblasti od 224 do 263°C.

S obzirom na literaturne podatke o nastajnju spinelne faze na temperaturama oko 1000°C [132-136], i imajući u vidu opisanu prirodu procesa reakcionog raspršivanja (poglavlje 1.4) izabrana je temperatura od 900°C kao maksimalna temperaturu procesa sinteze.

Šematski prikaz aparature i ostvarenog temperaturnog režima u protočnom cevnom reaktoru dat je na sl 11. Raspršivanje rastvora vršeno je ultrazvučnim raspršivačem tipa Gapsol RBI-France, čija je radna frekvenca 1,7MHz. Formirani aerosol se vazduhom kao nosećim gasom unosi u visokotemperaturni protočni cevni reaktor čija ukupna dužina grejnih zona I i II iznosi 1,3m. Pri protoku vazduha od 0,1 m<sup>3</sup>/h, brzina kretanja kapi/čestice izračunata na osnovu geometrije reaktora je 0.035m/s. Maksimalna zadata vrednost temperature u grejnim zonama iznosila je 900°C, dok je ostvarena maksimalna temperatura iznosila 915°C. Kontrola gustine generisanog aerosola u cilju sprečavanja pojave koalescencije kapi na ulazu u cevni reaktor, ukрупnjavanja kapi/čestica tokom procesa sinteze, kao i aglomeracije već formiranih čestica, podrazumeva određivanje njene gornje granične vrednosti za definisanu geometriju reaktora, tip atomizacije i izabrani prekursor [165]. Na osnovu relacija koja definišu vremensku zavisnost gustine aerosola datih jednačinama 3 i 4, ova vrednost za prekursorsku smešu Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O i Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O iznosi 3.9×10<sup>6</sup> kapi/cm<sup>3</sup>.



Sl. 11 Šematski prikaz procesa reakcionog raspršivanja i ostvareni temperaturni režim u reaktoru (temperatura je data u °C) pri sintezi ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> praha. 1 - ultrazvučni atomizer radne frekvence 1 7MHz; 2 - visokotemperaturni cevni reaktor sastavljen iz dve grejne zone; 3 - filter za sakupljanje prahova, 4 - kvarcna cev; 5 - grejač

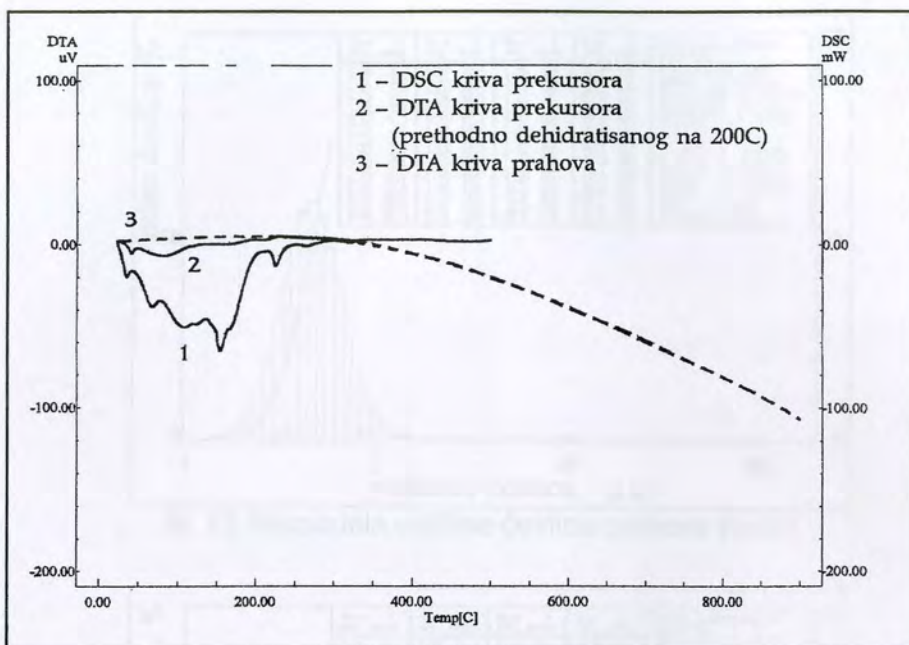
Sakupljanje praha u toku procesa sinteze vršeno je u peći nakon grejne zone I, na kraju grejne zone II, i u filteru, sa ciljem utvrđivanja uticaja vremena zadržavanja kapi/čestica na maksimalnoj temperaturi reakcije. Tako, za prah zone I karakteristično računato vreme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi reakcije iznosilo je 3s nakon čega je prah ostao zarobljen u peći u struji toplog vazduha temperature  $700^{\circ}\text{C}$  dodatno još 16h. Slično, za prah zone II karakteristično izračunato vreme zadržavanja iznosilo je 6s pri čemu je prah dodatnih 16 sati bio izložen temperaturi od  $400^{\circ}\text{C}$ . Za prah sakupljen u filteru karkteristično računato vreme zadržavanja u oblasti maksimalne temperature procesa iznosilo je 6s, dok je ukupno vreme zadržavanja praha u reakcionoj zoni 38s. Sprečavanje procesa kondenzacije vode na česticama nakon izlaska iz reakcione zone i u toku njihovog sakupljanja u filtru vrši se dodatnim zagrevanjem zone sakupljanja do  $200^{\circ}\text{C}$ . Imajući u vidu i budući termički tretman ovako dobijenih prahova radi ostvarivanja zadate konstrukcije senzorskog elementa, ispitivanje strukturnih i morfoloških promena čestica vršeno je nakon termičkog tretmana prahova koji je izveden u atmosferi vazduha na  $1000^{\circ}\text{C}$  i u trajanju od 2h.

### 2.3. Karakterizacija prahova $ZnCr_2O_4$

Karakterizacija prahova dobijenih procesom reakcionog raspršivanja prekursorske smeše  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  podrazumevala je termijsku analizu, određivanje veličine i raspodele veličine čestica, analizu hemijskog i faznog sastava, kao i određivanje morfologije, homogenosti i specifične površine čestica (računate na osnovu utvrđenih stereoloških parametara čestica).

**Termijska analiza** sintetisanih prahova vršena je diferencijalno termijskom analizom na uređaju tipa Shimadzu DTA-50, tako što su jednake količine prahova sakupljenih u različitim zonama zagrevane do  $900^\circ C$  u atmosferi azota i pri brzini zagrevanja od  $10^\circ C/min$ . U navedenom temperaturnom opsegu nema vidljivih promena na DTA krivoj, što ukazuje da je proces razlaganja nitrata u potpunosti završen kod svih ispitanih uzoraka. Na sl. 12 prikazana je tipična DTA kriva prahova, a poredjenja radi, dat je i prikaz rezultata diferencijalno termijske analize homogenizovane prekursorske smeše (prethodno dehidratisane na  $200^\circ C$  u trajanju od 2h) dobijene pri istim uslovima analize, kao i DSC kriva prekursorske smeše.

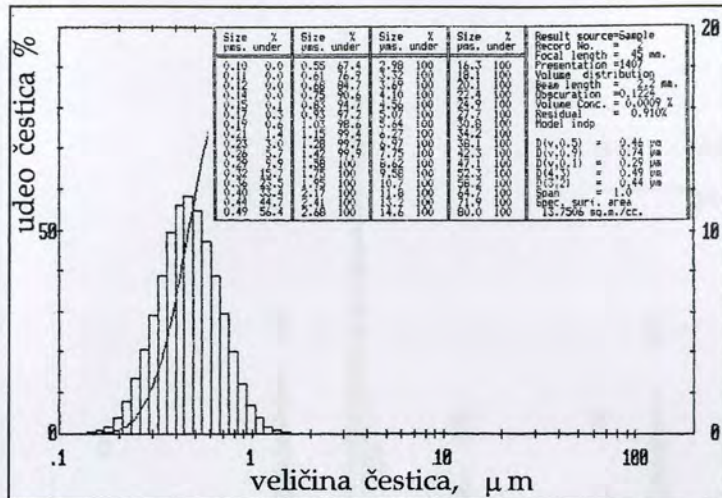
Određivanje **veličine i raspodele veličine čestica** izvedeno je korišćenjem laserskog uređaja tipa Malvern Master Sizer tako što je po 100 miligrama praha ultrazvučno deaglomerisano a zatim dodato 0,05% vodenom rastvoru natrijum heksametasulfata. Analizom dobijenih suspenzija, sl. 13, 14 i 15, utvrđeno je da ne postoji značajan uticaj vremena zadržavanja čestice u reakcionoj zoni na veličinu dobijenih čestica. U svim ispitanim uzorcima potvrđena je log-normalna raspodela veličine čestica sa srednjom vrednošću prečnika čestice 470nm



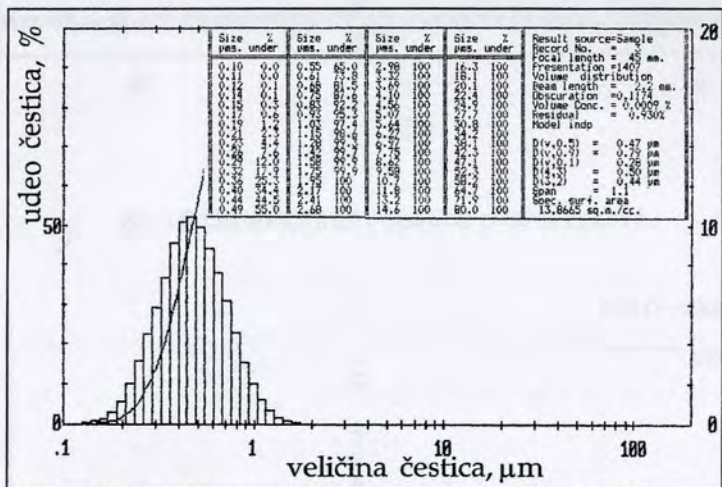
Sl. 12 Diferencijalno termijska analiza prahova (3), dehidratisanog prekursora (2) i diferencijalno-skanirajuća kalorimetrijska analiza prekursora (3)

**Semi-kvalitativna difraktometrijska analiza** dobijenih prahova vršena je upotrebom X-ray difraktometra tipa Philips PW 1710,  $\text{CuK}_\alpha$  zračenjem u opsegu  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $70^\circ$  pri koraku od  $0.02^\circ$  i vremenu zadržavanja od 0.5s. Dobijeni rezultati, prikazani na sl. 16, 17 i 18 potvrđuju nastanak spinelne faze  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Položaji i intenziteti vidljivih refleksija u potpunosti odgovaraju refleksijama spinelne faze, kartica JCPDS 22-1107 (date u prilogu) Medjusobnim poredjenjem odgovarajućih refleksija može se zaključiti da se širina pikova menja što nam govori o promeni veličine primarnih kristalita i mikronaprezanja obrazovane kristalne rešetke.

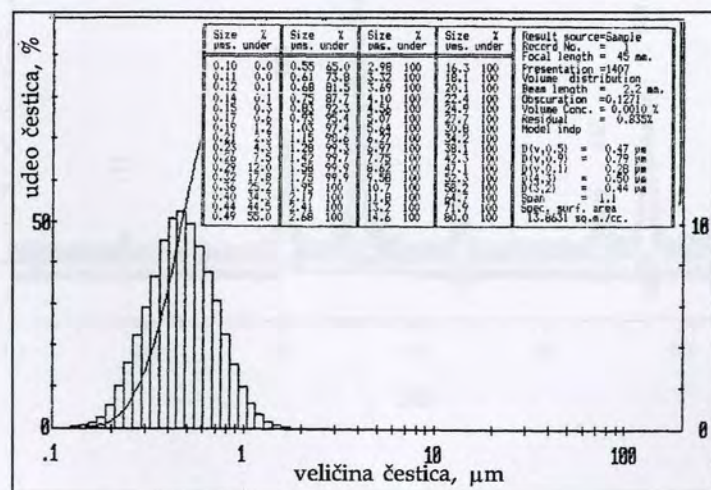




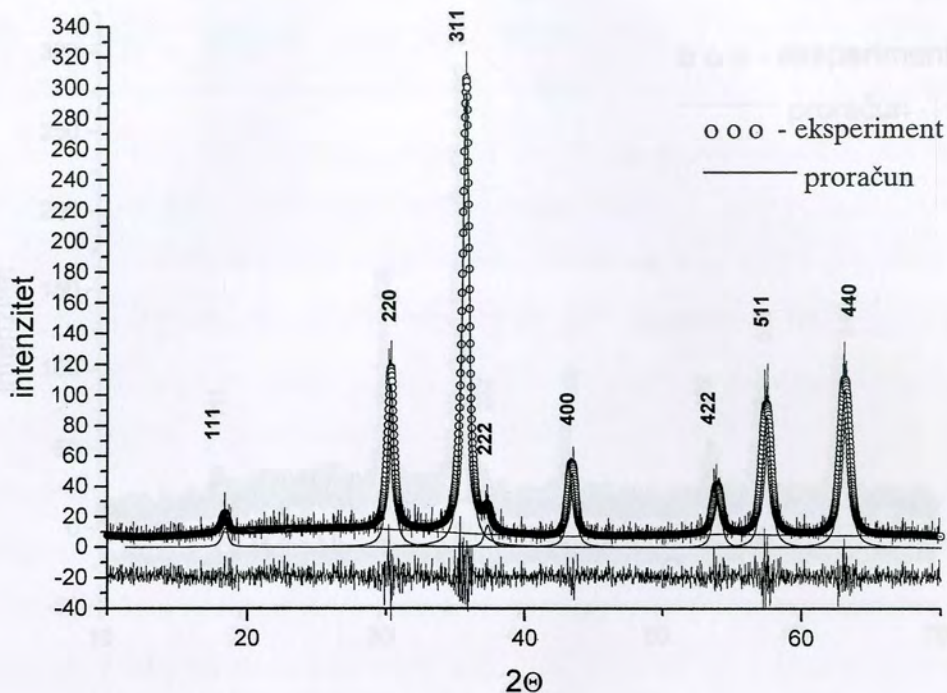
Sl. 13 Raspodela veličine čestica prahova zone I



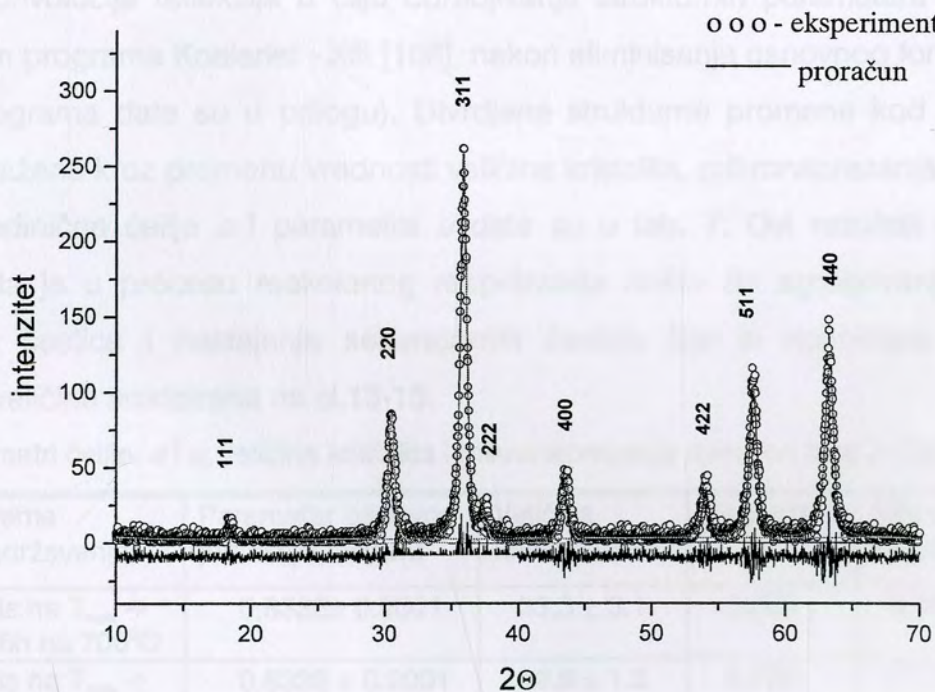
Sl. 14 Raspodela veličine čestica prahova zone II



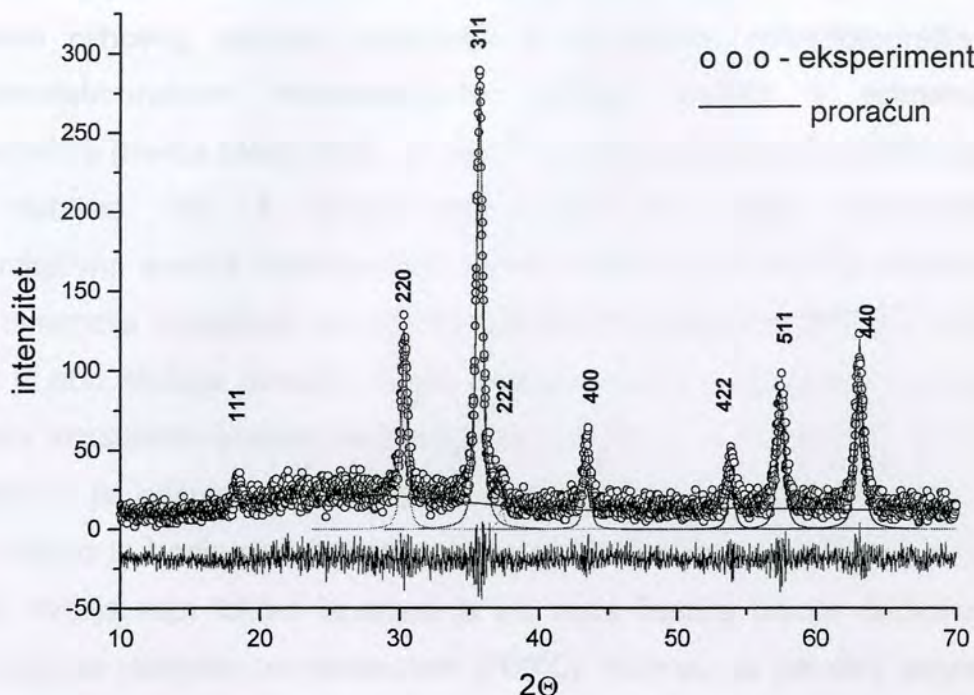
Sl. 15 Raspodela veličine čestica prahova sakupljenih u filtru



Sl. 16 Difraktogram čestica praha zone I



Sl. 17 Difraktogram čestica praha zone II



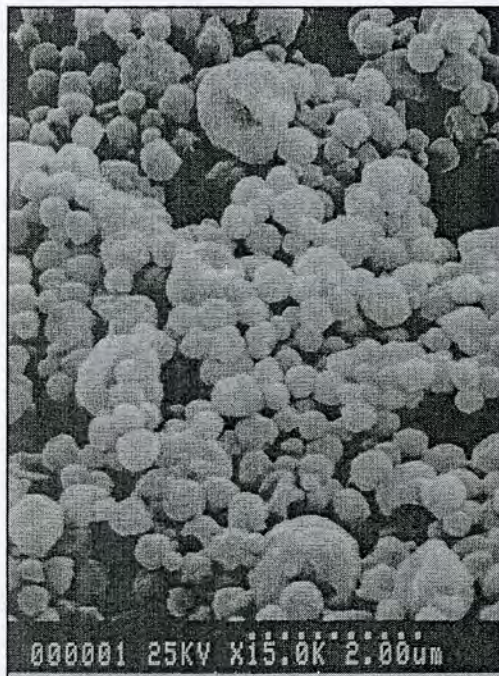
Sl 18 Difraktogram čestica praha sakupljenog u filteru

Dekonvolucija refleksija u cilju određivanja strukturnih parametara izvršena je korišćenjem programa Koalariet - Xfit [166], nakon eliminisanja osnovnog fona (teorijske osnove programa date su u prilogu) Utvrđene strukturne promene kod sintetisanih prahova izražene kroz promenu vrednosti veličine kristalita, mikronaprezanja, parametra osnovne jedinične ćelije  $a$  i parametra  $\nu$  date su u tab. 7 Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je u procesu reakcionog raspršivanja došlo do agregovanja primarno oformljenih čestica i nastajanja sekundarnih čestica čija je specifična površina i raspodela veličine analizirana na sl 13-15.

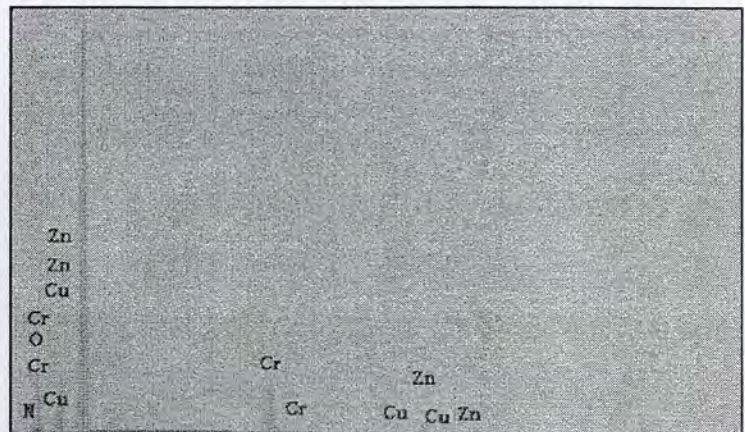
Tab. 7 Parametri ćelije:  $a$  i  $\nu$ , veličina kristalita i mikronaprezanje spinelen faze  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 

Prah:	Vreme zadržavanja	Parametar osnovne jed.ćelije, $a$ (nm)	Veličina kristalita (nm)	Parametar $\nu$	Mikro-Naprezanje %
zone I	3s na $T_{\text{max}}$ + 16h na $700^\circ\text{C}$	$0,8332 \pm 0,0001$	$33,3 \pm 3,1$	0,260	$0,551 \pm 0,068$
zone II	6s na $T_{\text{max}}$ + 16h na $400^\circ\text{C}$	$0,8338 \pm 0,0001$	$22,6 \pm 1,2$	0,259	$0,125 \pm 0,054$
Iz filtra	6s na $T_{\text{max}}$ , (ukupno 38s)	$0,8335 \pm 0,0001$	$44,1 \pm 6,4$	0,262	$0,638 \pm 0,081$

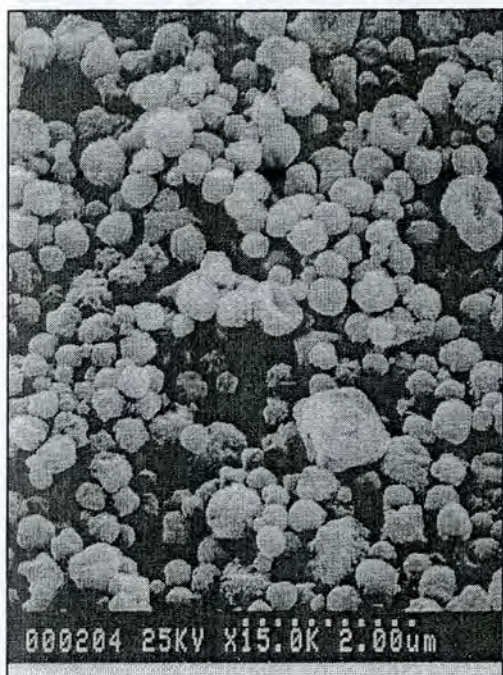
**Morfologija čestica** prahova dobijenih procesom reakcionog raspršivanja, kao i homogenost njihovog sastava, određena je na osnovu mikrofotografija dobijenih skenirajuće-elektronskom mikroskopijom (Horiba S-4500) i primenom X-ray mikroanalizatora (Horiba EMAX-7000). Za tu svrhu vršena je priprema uzorka nanošenjem Au-sloja debljine 150 Å (Quick auto Coater JFC 1500) Semi-kvalitativna i semi-kvantitativna analiza homogenosti sastava vršena je u tački prečnika 10nm, i u kvadratu dimenzija označenih na mikrofotografijama (dubina prodiranja analizirajućeg snopa je u oba slučaja iznosila 15nm) Prikaz tipičnih morfologija čestica prahova upotpunjeni rezultatima analize hemijskog sastava dat je sl 19, 20 i 21 Za prah zone I karakteristično je prisustvo individualnih čestica sferičnog oblika i glatke površine. Takodje, vidljivo je i prisustvo izvesnog broja većih čestica nepravilnog oblika nastalih procesom kolizije kapi tokom isparavanja i/ili rasta čestica tokom dodatnog boravka praha u zoni sa visokom temperaturom (700°C) Naime, na površini pojedinih većih čestica moguće je razabrati prisustvo sitnijih čestica koje ih izgradjuju a takodje je vidljivo i formiranje vratova izmedju sferičnih čestica submikronskih dimenzija.



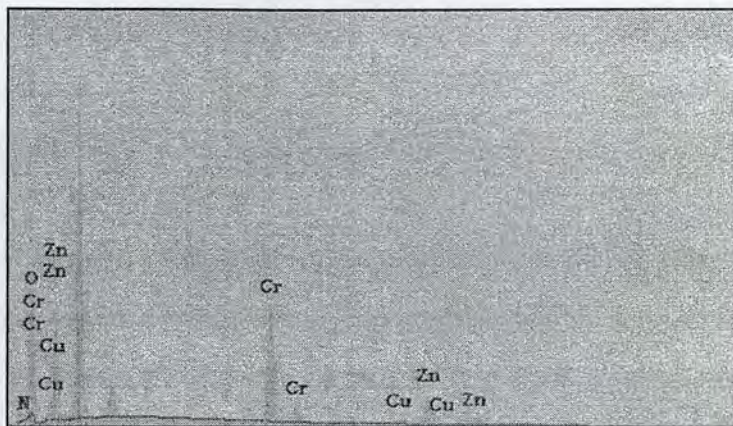
element		wt%		at%
7 N	K	0.0059	1.74	3.71
8 O	K	0.1599	33.79	63.00
24 Cr	K	0.3073	32.68	18.75
29 Cu	K	0.0307	3.56	1.67
30 Zn	K	0.2451	28.22	12.88



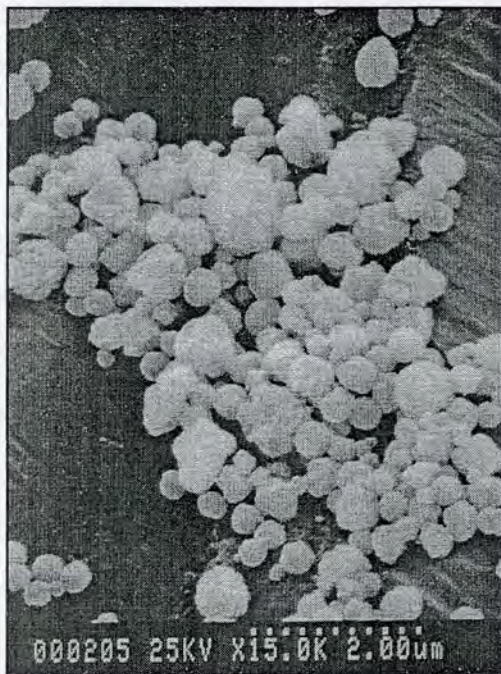
Sl. 19 Tipična morfologija čestica praha zone I i analiza hemijskog sastava



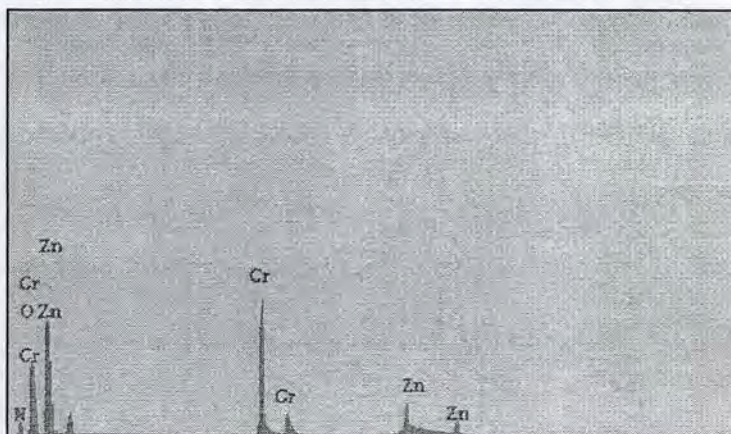
element			wt%		at%
7 N	K	0.0168	4.66	1.68	8.88
8 O	K	0.1731	39.69	1.64	65.80
24 Cr	K	0.2409	26.05	1.24	13.29
29 Cu	K	0.0563	6.62	1.15	2.76
30 Zn	K	0.1963	22.99	1.73	9.33



Slika 20. Tipična morfologija čestica praha zone II i analiza hemijskog sastava



element			wt%		at%
7 N	K	0.0098	2.98	1.34	6.74
8 O	K	0.1229	27.87	1.22	55.12
24 Cr	K	0.3552	37.52	1.30	22.83
30 Zn	K	0.2766	31.63	1.59	15.31



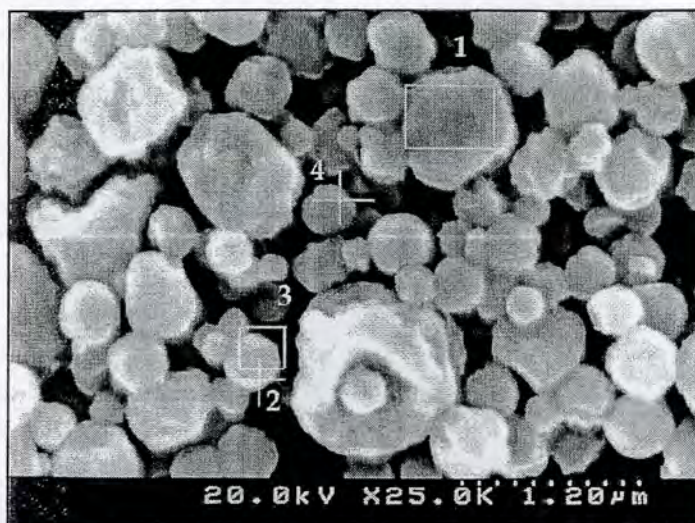
Sl. 21 Tipična morfologija čestica praha iz filtra analiza hemijskog sastava

Prah zone II odlikuje prisustvo čestica čija je morfologija identična česticama zone I, ali je veći broj čestica na čijoj je površini jasno uočljivo prisustvo sitnijih, *primarnih čestica* što potvrđuje njihovu složenu strukturu. Veličina ovih primarnih čestica, procenjena sa slike, je nekoliko desetina nanometra. U formi čvrstih agregata one formiraju submikronske sferične čestice (sekundarne čestice) koje su izlazni produkt procesa rekacionog raspršivanja i uniformne su u pogledu veličine i oblika.

Prah sakupljen u filtru odlikuje prisustvo blago aglomerisanih sferičnih čestica složene strukture. Ove čestice predstavljaju agregate *primarnih čestica*, i kod njih je lakše uočljiva razlika između primarnih čestica sa različitim faznim sastavom. Veličina ovih primarnih čestica, procenjena sa slike je ispod 50nm

Po svom hemijskom sastavu prahove odlikuje stehiometrija u kojoj dominira odnos katjona  $Zn/Cr=0,68$ . Prisustvo bakra u pojedinim analizama potiče od nosača uzorka i ne uzima se u obzir pri razmatranju čistoće prahova. Na osnovu rezultata kvantitativne EMAX analize, za prahove zone I, zone II i iz filtra utvrđeni su sledeći odnosi katjona  $Zn/Cr$  0,7; 0,67; i 0,68. U svim ispitanim uzorcima potvrđeno je prisustvo malih količina azota. U cilju dalje korelacije dobijenih rezultata sa utvrđenim parametrima procesa, izvršena je i hemijska analiza pojedinačnih čestica, kao i raspodela prisutnih konstituenata u okviru jedne čestice, pri čemu su u obzir uzimane K i L linije spektra. Rezultati ovih analiza prikazani su na sl. 22-26.

Na osnovu prikazanih rezultata, moguće je definisati odnos katjona u svakoj od ispitanih čestica uz sagledavanje mere odstupanja od zadatog odnosa u funkciji veličine čestica. Ove vrednosti date su u tab. 8. Homogenost i uniformna raspodela prisutnih elemenata unutar čestice potvrđena je analizom slučajno izabrane čestice srednje veličine 700nm, sl. 26.



tačka 1

element	wt%	at%
7 N K	0.0123	3.44
8 O K	0.1797	38.91
24 Cr K	0.2771	29.95
29 Cu K	0.0150	1.77
30 Zn K	0.2217	25.98

Zn  
 O Zn  
 Cr  
 Cr  
 Cu  
 N Cu  
 Cr  
 Zn  
 Cu Cu Zn

tačka 2:

element	wt%	at%
7 N K	0.0188	3.96
8 O K	0.1594	36.04
24 Cr K	0.2854	30.68
29 Cu K	0.0142	1.66
30 Zn K	0.2377	27.65

Zn  
 Cu  
 Zn  
 O Zn  
 Cr  
 Cr  
 Cu  
 N Cu  
 Cr  
 Zn  
 Cu Cu Zn

tačka 3.

element	wt%	at%
7 N K	0.0064	1.95
8 O K	0.1492	32.45
24 Cr K	0.3028	32.07
29 Cu K	0.0228	2.57
30 Zn K	0.2698	30.95

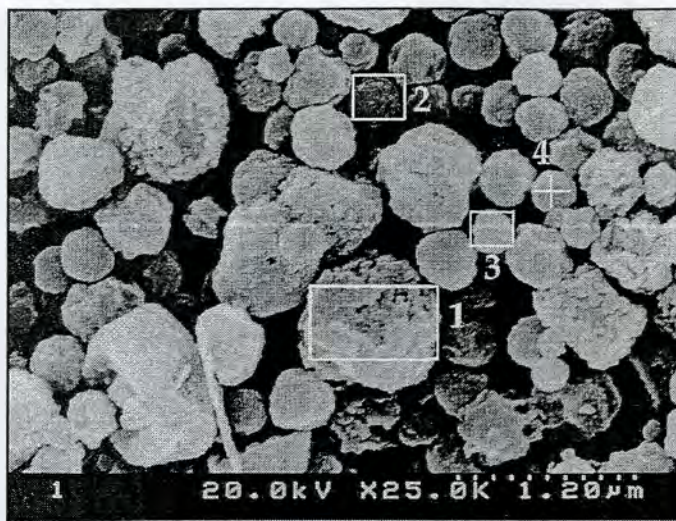
Zn  
 Cu  
 Cr  
 O Zn  
 Cr  
 Cr  
 N Cu  
 Cr  
 Zn  
 Cu Cu Zn

tačka 4.

element	wt%	at%
7 N K	0.0171	4.65
8 O K	0.1750	39.83
24 Cr K	0.2742	29.75
29 Cu K	0.0140	1.65
30 Zn K	0.2095	24.62

Zn  
 O Zn  
 Cr  
 Cr  
 Cu  
 Cu  
 N Cu  
 Cr  
 Zn  
 Cu Cu Zn

Sl. 22 Prikaz SEM analize praha zone I i kvalitativno-kuantitativna analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica



tačka 1

element	wt%	at%
7 N K	0.0074	2.13
0.79		4.50
8 O K	0.1619	33.86
0.70		62.47
24 Cr K	0.3324	35.50
0.68		20.15
30 Zn K	0.2465	28.51
0.82		12.88

tačka 2:

element	wt%	at%
7 N K	0.0064	1.95
1.23		4.44
8 O K	0.1325	28.73
1.05		57.11
24 Cr K	0.3579	37.78
1.12		23.11
30 Zn K	0.2759	31.53
1.34		15.34

tačka 3.

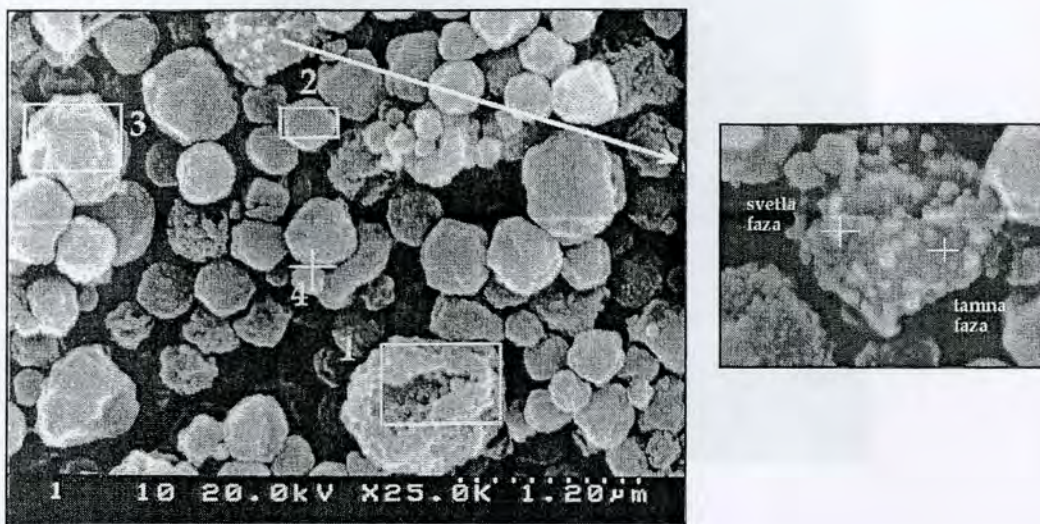
element	wt%	at%
7 N K	0.0105	3.01
1.20		6.09
8 O K	0.1660	35.98
1.10		63.81
24 Cr K	0.3014	32.36
0.98		17.66
30 Zn K	0.2465	28.65
1.25		12.44

tačka 4.

element	wt%	at%
7 N K	0.0171	4.65
1.12		8.82
8 O K	0.1750	39.33
1.14		65.29
24 Cr K	0.2742	29.75
0.94		15.20
29 Cu K	0.0140	1.65
0.64		0.69
30 Zn K	0.2095	24.62
1.24		10.00

Sl. 23 Prikaz SEM analize praha zone II i kvalitativno-kvantitativna analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica





tačka 1

tačka 2:

element		wt%		at%	
7N	K	0.0038	1.20	1.37	2.93
8O	K	0.1139	24.65	1.10	52.76
24Cr	K	0.3881	40.34	1.29	26.70
30Zn	K	0.2971	33.61	1.49	17.61

element		wt%		at%	
7N	K	0.0110	3.26	1.17	7.14
8O	K	0.1317	29.67	1.10	56.91
24Cr	K	0.3488	37.01	1.15	21.48
30Zn	K	0.2614	30.05	1.40	14.11

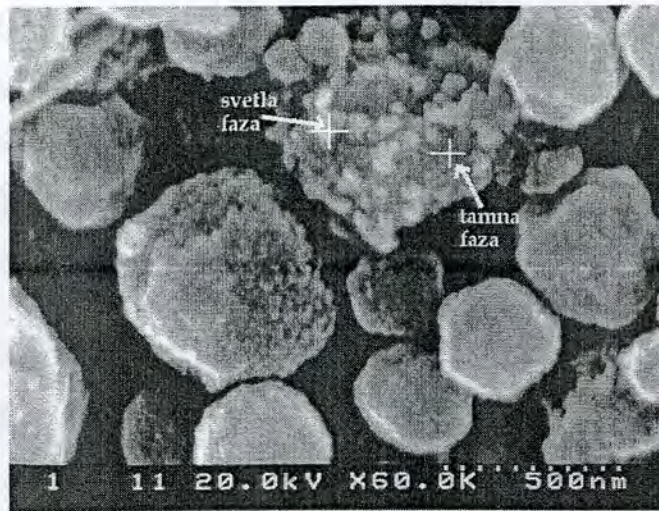
tačka 3.

tačka 4.

element		wt%		at%	
7N	K	0.0035	1.12	1.28	2.77
8O	K	0.1100	23.95	1.09	51.94
24Cr	K	0.3872	40.37	1.30	26.94
30Zn	K	0.3062	34.56	1.52	18.34

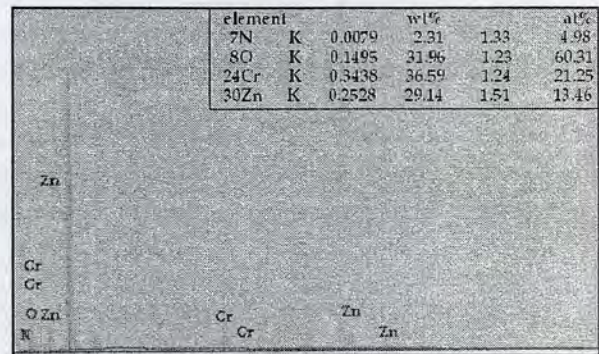
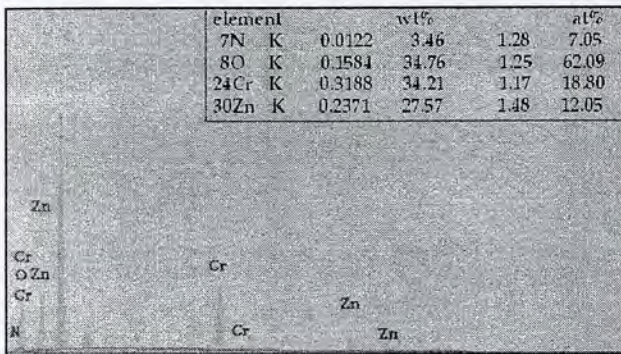
element		wt%		at%	
7N	K	0.0098	2.98	1.34	6.74
8O	K	0.1229	27.87	1.22	55.12
24Cr	K	0.3552	37.52	1.30	22.83
30Zn	K	0.2766	31.63	1.59	15.31

Sl. 24 Prikaz SEM analize praha sakupljenog u filtru i kvalitativno-kvantitativna analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica

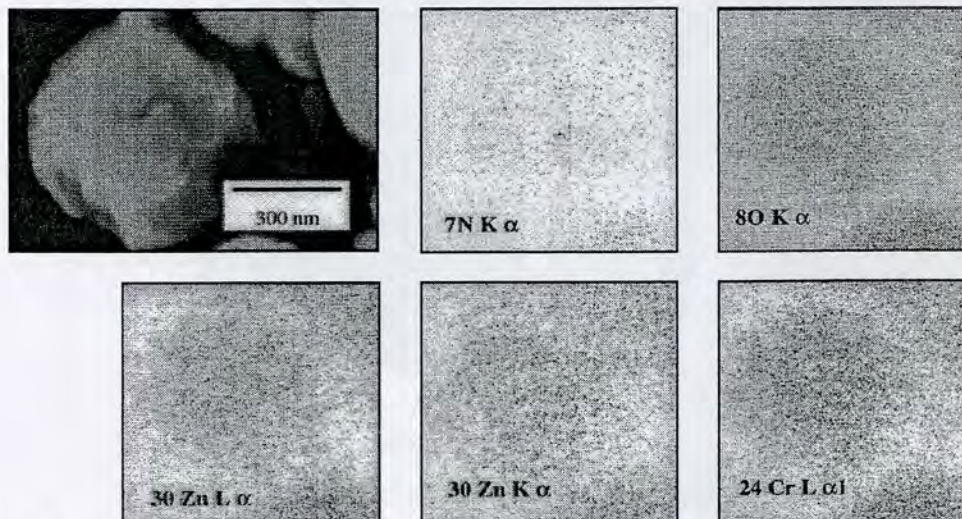


svetla faza.

tamna faza.



Sl. 25 Morfologija čestice kompozitnog sastava (prah iz filtra) i kvalitativno-kvantitativni sastav faza prisutnih na površini

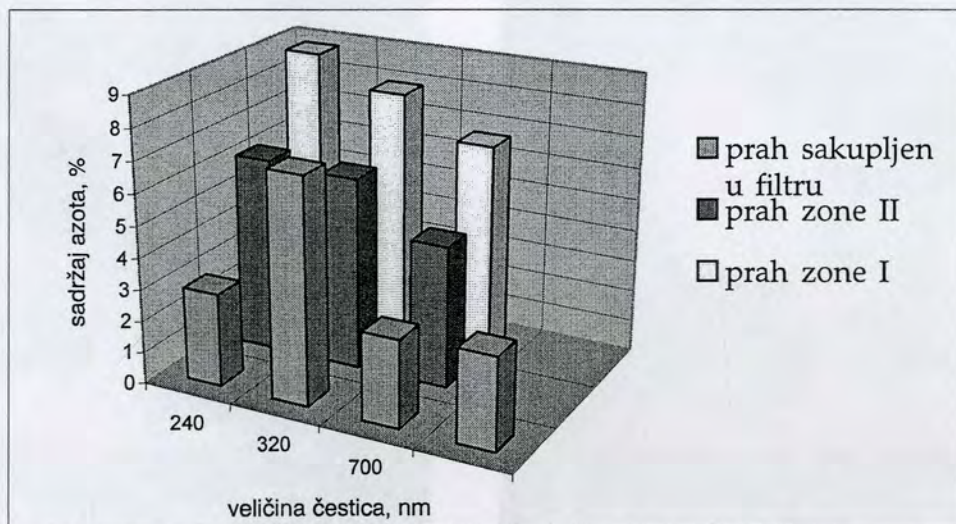


Sl. 26 Raspodela konstitutivnih elemenata čestice zone I (veličina 700nm)

Sadržaj azota u ispitanim uzorcima dat je u funkciji veličine čestica, sl. 27 Iako ne postoji uočljiva funkcionalna zakonitost između sadržaja azota u ispitivanim česticama i veličine čestica, sa sigurnošću se može reći da sadržaj azota u česticama opada sa povećanjem vremena zadržavanja prahova u reakcionoj zoni (odnosno, po zonama sakupljanja praha)

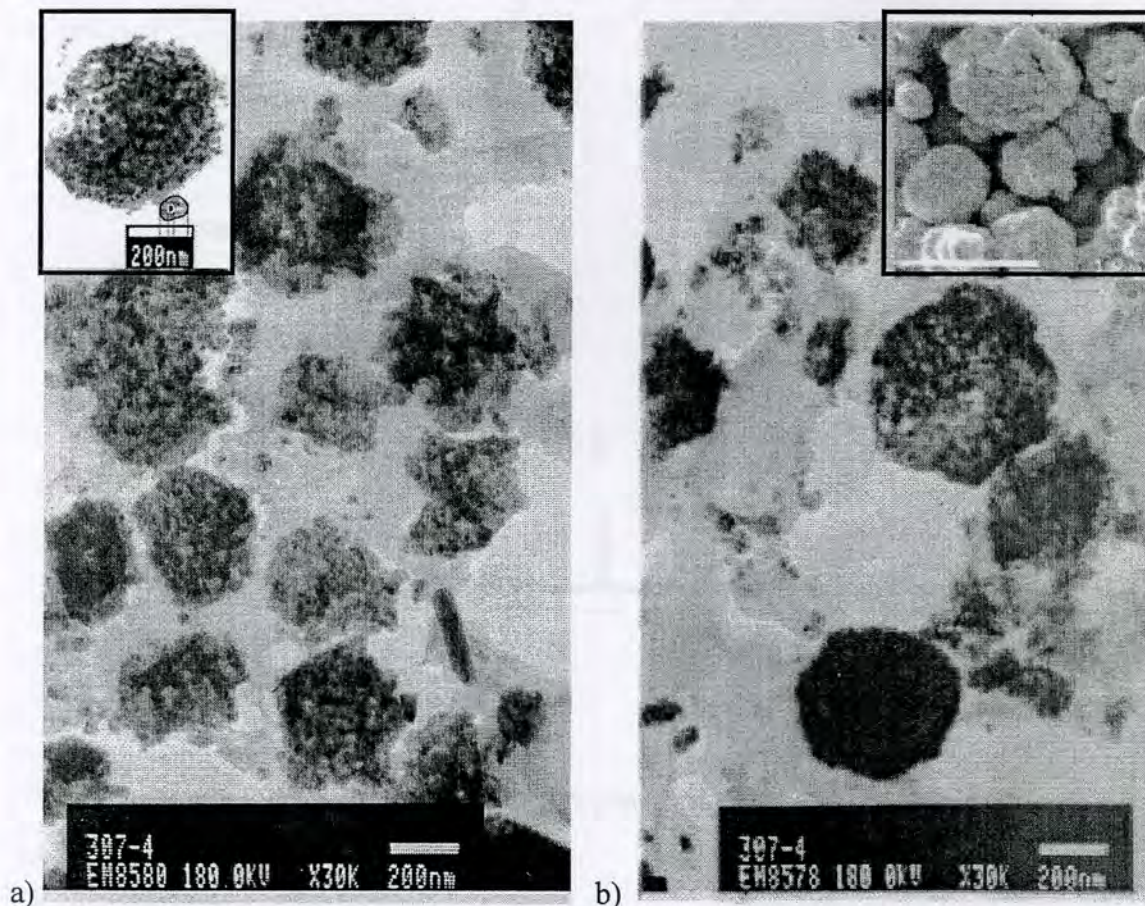
Tab. 8 Zn/Cr odnos ostavljen u pojedinačnim česticama prikazanim na SEM fotografijama (sl.22-25)

Prah:	čestica		
	oznaka	veličina, (nm)	Zn/Cr
zone I, (slika 22)	1	700	0.68
	2	320	0.71
	3	320	0.76
	4	240	0.65
zone II, (slika 23)	1	880	0.63
	2	280	0.66
	3	280	0.70
	4	250	0.48
iz filtra, (slike 24 i 25)	1	880	0.65
	2	360	0.64
	3	760	0.68
	4	200	0.67
	svetla faza		0.64
	tamna faza	666	0.63



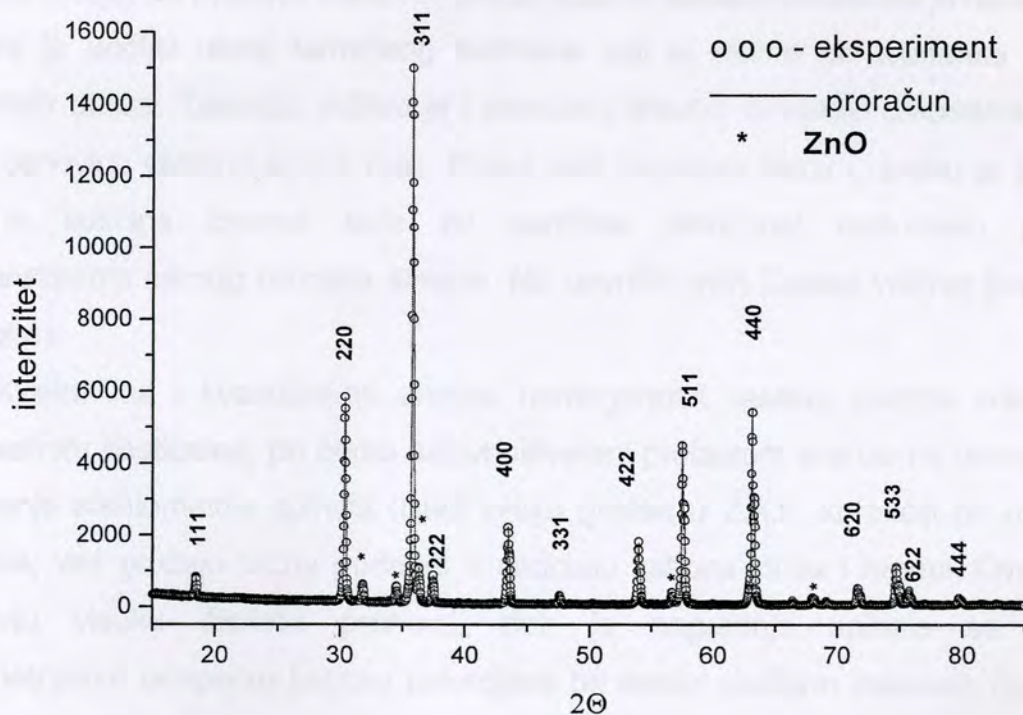
Sl. 27 Sadržaj azota u funkciji veličine čestica prahova

Analiza unutrašnje gradje naizgled gustih i punih čestica dobijenih reakcionim raspršivanjem vršena je transmisivnim elektronskim mikroskopom (TEM JEOL -100CX), nakon neparavanja zlatom. Dobijene mikrofotografije praha zone II i praha iz filtra date su na sl. 28. Uvećani detalji unutrašnjih i spoljašnjih karakteristika strukture jasno potvrđuju da je u procesu reakcionog raspršivanja došlo do nastajanja punih čestica procesom zapreminske precipitacije u uslovima koji obezbeđuju formiranje trodimenzionalne mreže nukleusa - *primarnih kristalita* veličine oko 20 nm. Ovi kristaliti izgradjuju *zrna - primarne čestice* i izmedju njih nema medjuprostora već su oni razdvojeni dislokacionim linijama oko kojih je isti atomski raspored. Agregacijom ovih *primarnih čestica* veličine oko 50-70nm nastaju nanoporozne ili guste *sekundarne čestice*, u zavisnosti od vremensko-temperaturnog režima sinteze. Nakupine monodisperznih sekundarnih čestica čini prah dobijen reakcionim raspršivanjem



Sl.28. Transmisivna elektronska analiza čestica praha zone II (a) i praha iz filtra (b) sa uvećanim detaljima unutrašnje strukture i spoljašnje morfologije čestica

Prikazani rezultati hemijskog i faznog sastava sintetisanih prahova ukazuju na izrazitu homogenost i uniformnost postignutu kako u pojedinačnim česticama tako i u ukupno ispitanim uzorcima definisanu srednjim odnosom katjona cinka i hroma od 0.68. Nakon dodatnog zagrevanja praha zone I u uslovima koji odgovaraju pretpostavljenim parametrima procesa termičke izrade senzorskog elementa (1000°C, 2h, vazduh) dolazi do obrazovanja strukture spinela prikazane na sl. 29. Analiza faznog sastava praha vršena je na uređaju Philips PW 3040, u uslovima skeniranja pri koraku 0.02 i vremnom zadržavanja od 15s. Nakon eliminisanja uticaja osnovnog fona i utičnjavanja položaja i intenziteta linija obrazovanih kristalnih ravni, analiza faznog sastava pokazala je da je pored spinelne faze (kartica 22-1107) u uzorku prisutna i mala količina ZnO, (kartica 36-1451, data u prilogu) sl. 29.



Sl. 29 Difraktogram čestica praha zone I nakon termičkog tretmana

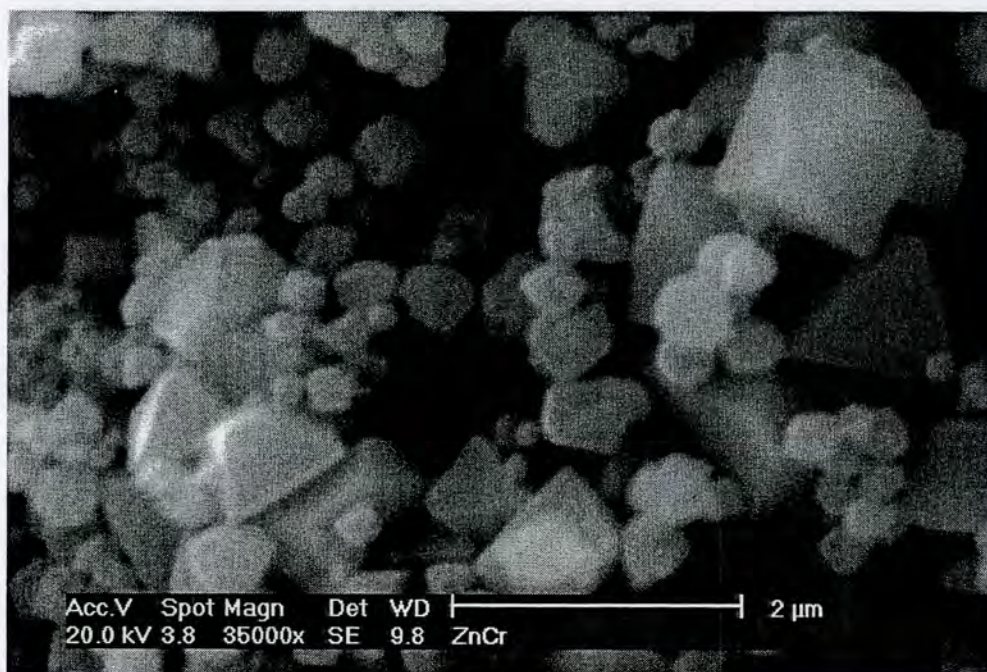
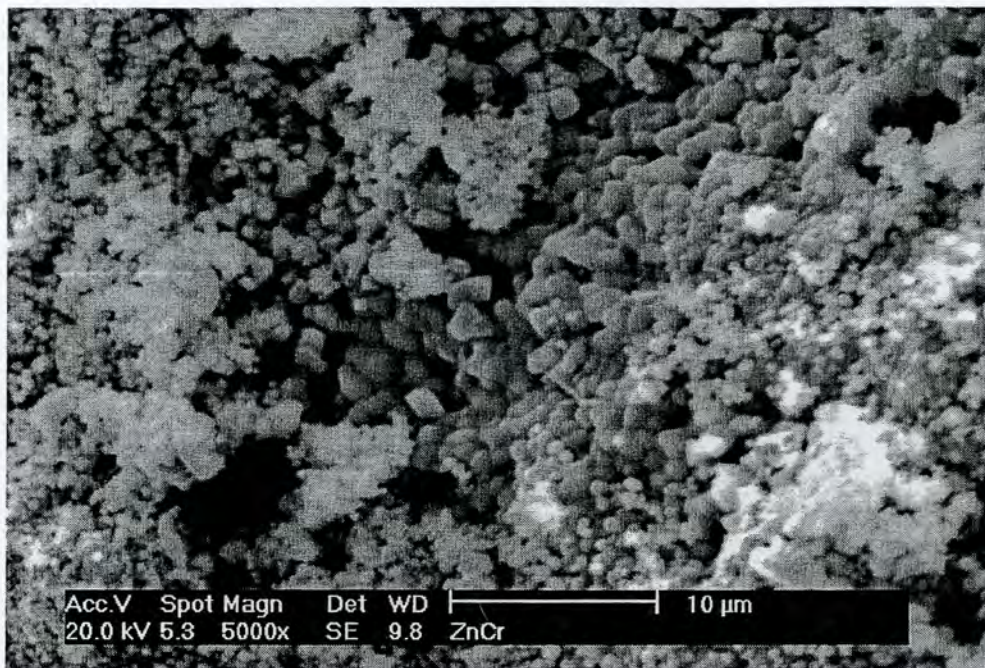
Poredjenjem utvrdjenih intenzita refleksija ove dve faze sračunat je težinski udeo spinelne faze od 98.1%, odnosno ZnO od 1.9% u ispitanom uzorku. Dobijene vrednosti strukturnih parametara (veličine primarnih kristalita, mikronaprezanja i parametra rešetke  $a$  i  $u$ ) obrazovanih kristalnih formi date su u tab. 9.

Tab. 9. Karakteristike elementarne ćelije, veličina kristalita i mikronaprezanje  $ZnCr_2O_4$  i ZnO u prahu zone I nakon dodatnog termičkog tretmana

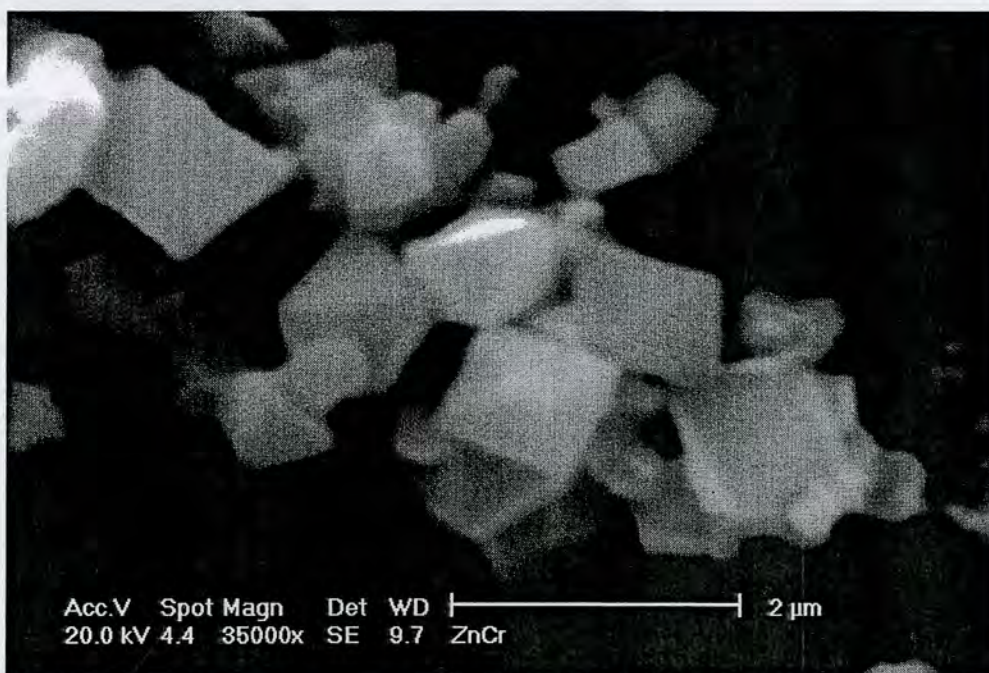
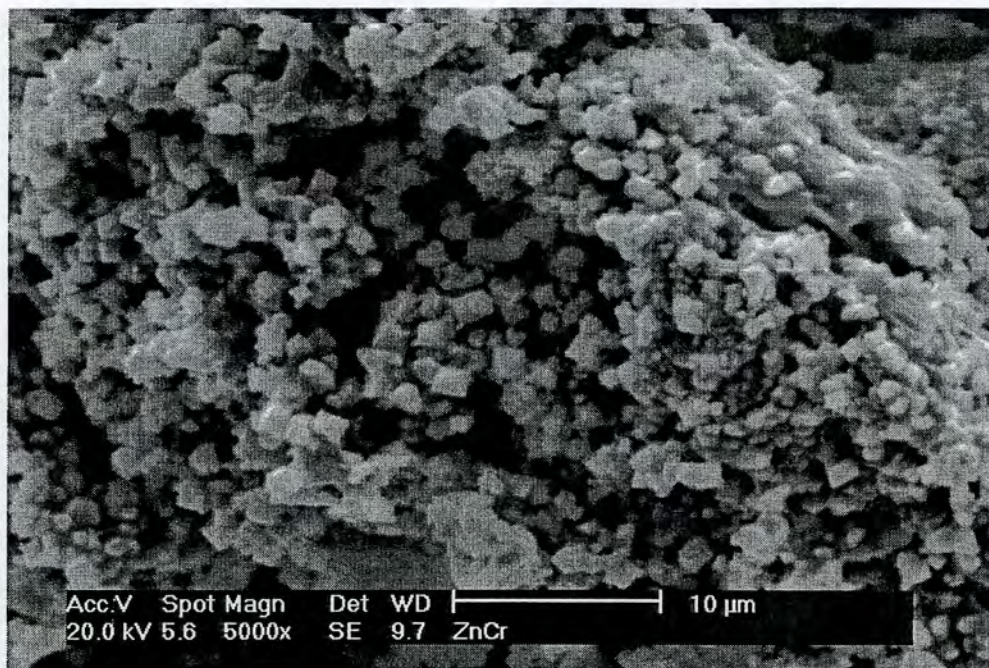
Faza	Parametar $u$	Parametar osn. jed.ćelije, $a$ (nm)	Veličina kristalita, nm	Mikronaprezanje %
$ZnCr_2O_4$	2.5889	0.8330	$337.7 \pm 18$	$0.0647 \pm 0.003$
ZnO	- - -	a: 0.3250 c: 0.5206	$388.1 \pm 13$	$0.0472 \pm 0.019$

Morfologija čestica sintetisanih prahova nakon dodatnog termičkog tretmana se značajno menja. Za prahove zone I i II prikaz tipičnih mikrostrukture dat je na sl. 30 i 31. Sa slika je uočljiv uticaj termičkog tretmana koji je doveo do nastanka agregata nepravilnih oblika. Takođe, vidljivo je i prisustvo izrazito razvijenih oktaedarskih formi čija je osnovica veličine ispod  $1\mu m$ . Pored ovih kristalnih formi u prahu je prisutna i značajna količina čestica koje su zadržale sferičnost definisanu polaznim karakteristikama samog procesa sinteze. Na površini ovih čestica vidljivo je prisustvo sitnijih zrna.

Kvalitativna i kvantitativna analiza homogenosti sastava čestica vršena je u pojedinačnim česticama, pri čemu uslovi ostvareni procesom analize ne omogućavaju utvrđivanje stehiometrije spinela usled velike greške u Z.A.F korekciji pri očitavanju kiseonika, već pružaju tačne podatke o sadržaju katjona cinka i hroma. Ove analize potvrđuju visoku čistoću prahova, dok je nagrađnja spinela sa zadatim stehiometrijskim odnosom katjona potvrđena pri analizi slučajno izabranih čestica (sl. 32 i 33).

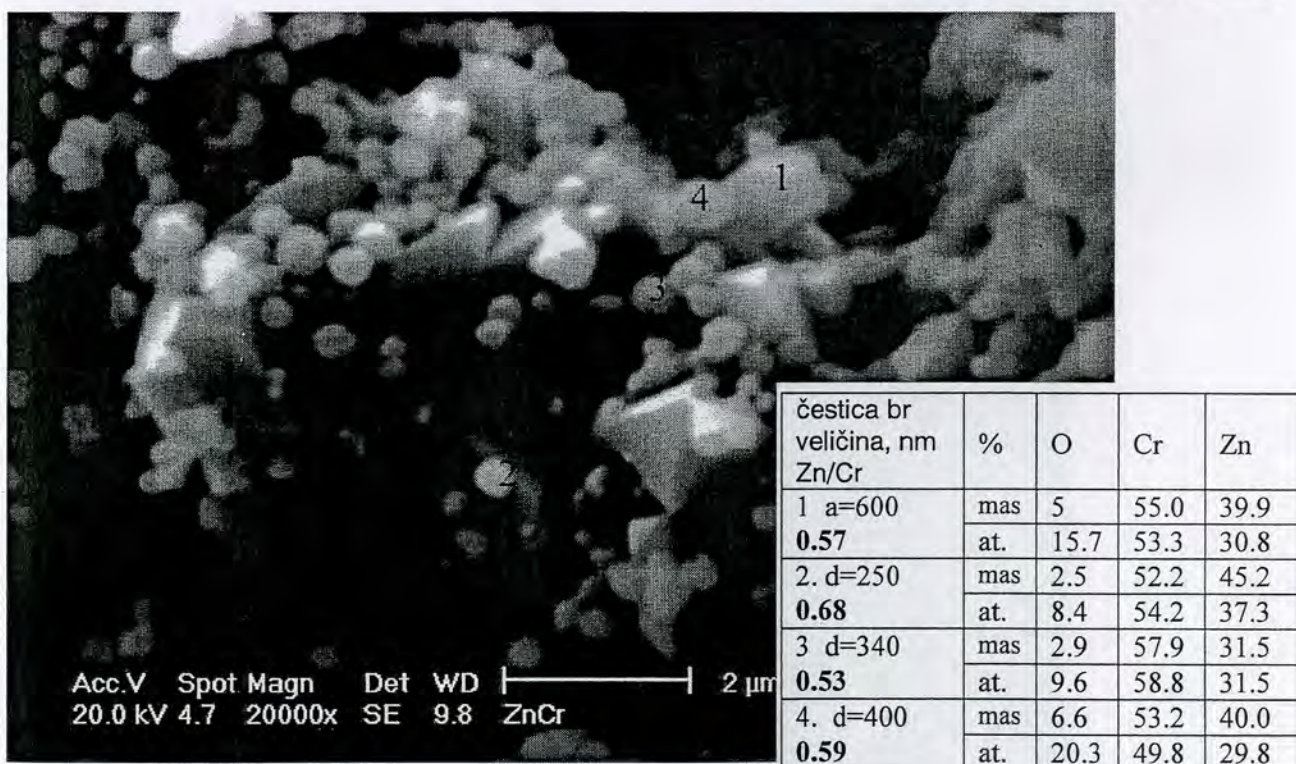
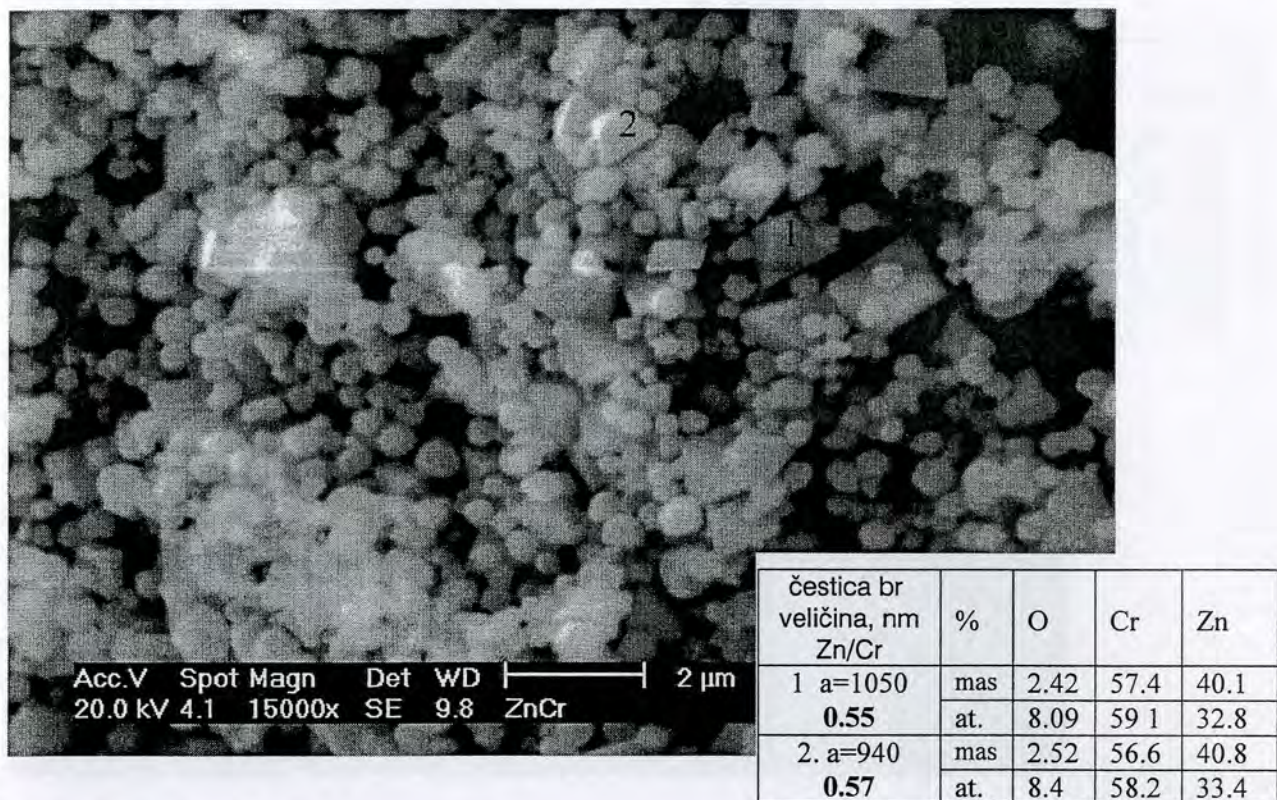


Sl. 30. Tipična morfologija čestica praha zone I nakon dodatnog termičkog tretmana.

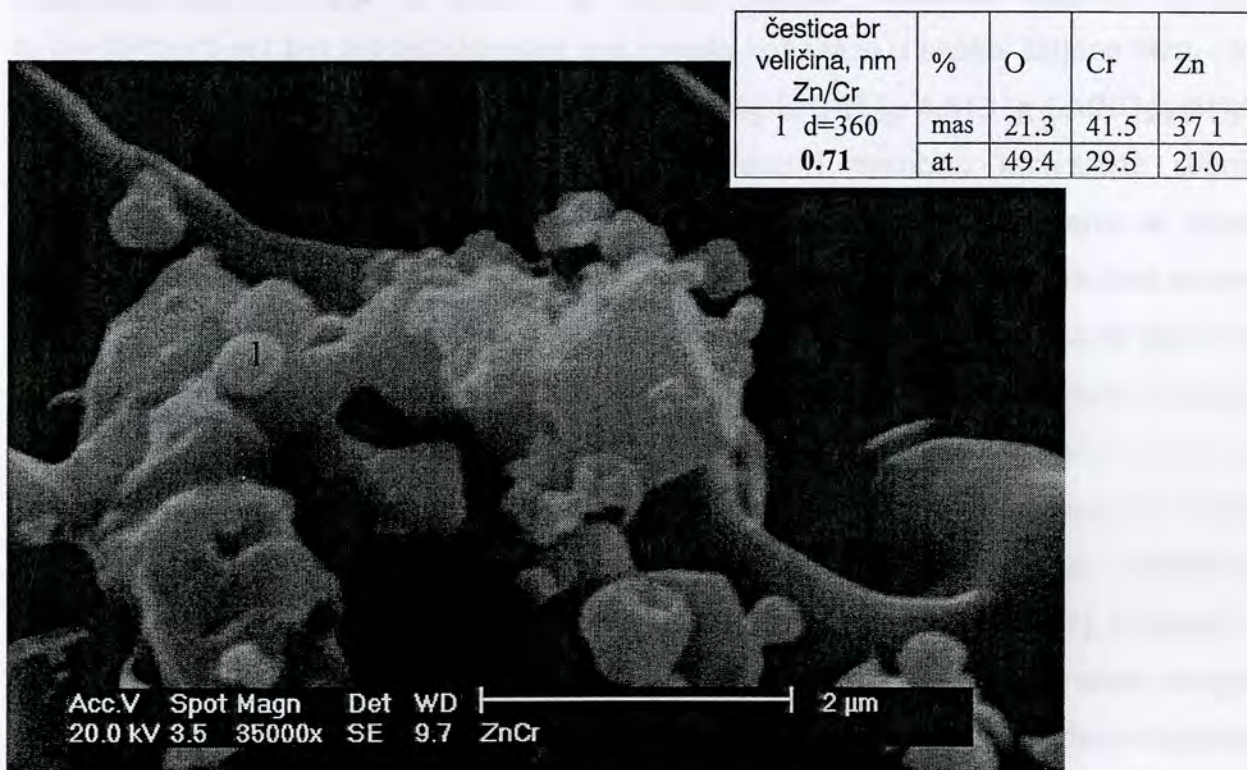
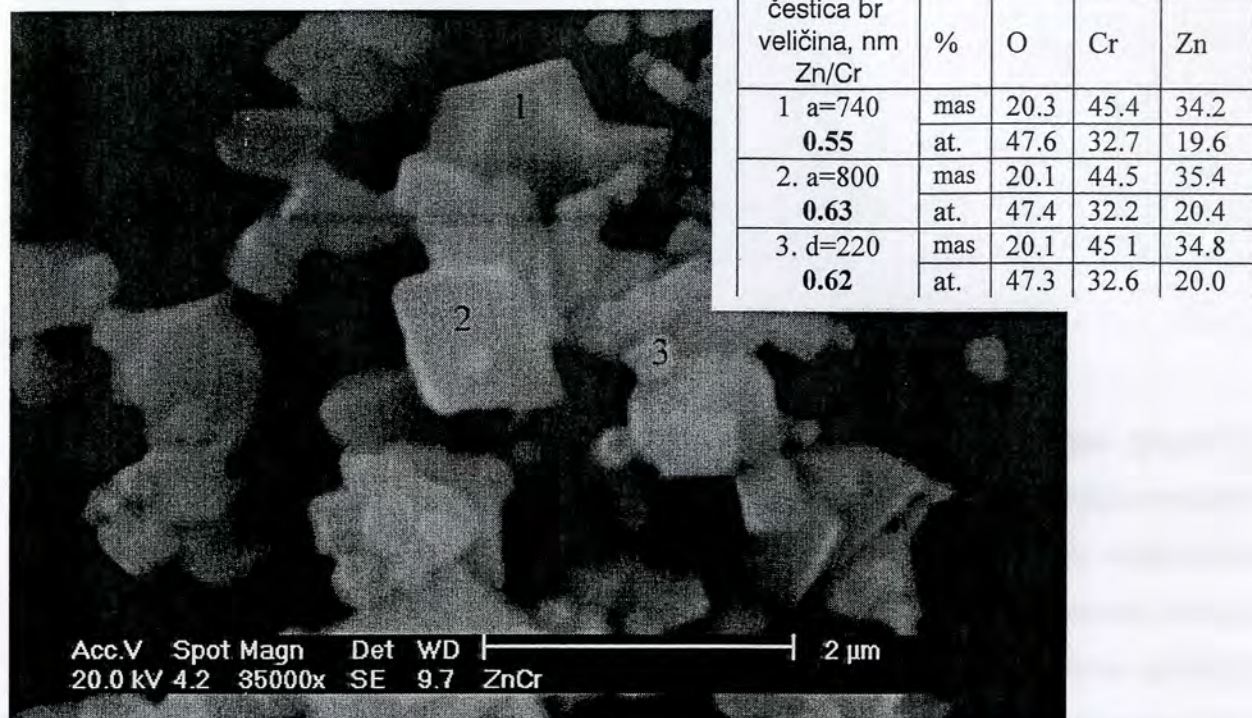


Sl. 31 Tipična morfologija čestica praha zone II nakon dodatnog termičkog tretmana





Sl. 32. Analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica zone I nakon termičkog tretmana



Sl. 33. Analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica zone II nakon termičkog tretmana

## 2.4 Sinteza $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Na osnovu analize fundamentalnih zakonitosti formiranja 2223 faze (poglavlje 1.5.2), kao i principa prognoze materijala s aspekta trijade sinteza-struktura-svojtvo (poglavlja 1.1. i 1.2) izvršena je dirigovana sinteza  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  reakcionim raspršivanjem. Zadržavajući unapred usvojenu pretpostavku da će se proces sinteze izvoditi pri uslovima u kojima željena stehiometrija finalnog proizvoda treba definisati stehiometriju polaznog rastvora, izvršena je priprema i karakterizacija odgovarajućeg prekursorskog rastvora u kojem je zadati odnos metalnih katjona iznosio  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.2:2:2:3$ . Nitratne soli metala koji ulaze u sastav željene faze, i to: 8,5284g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,6470g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 4,1344g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 4,6131g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 7,080 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , pažljivo su odmerene i zasebno rastvarane prema navedenom redosledu u 5%  $\text{HNO}_3$  uz blago zagrevanje, a zatim sjedinjene sa ciljem dobijanja homogenog rastvora ukupne koncentracije  $1\text{ mol/dm}^3$  Iako je dobijeni rastvor homogen, kompleksnost njegovog sastava kao i obavezno prisustvo pratećih faza niže stehiometrije u procesu sinteze 2223 faze dodatno otežavaju uspostavljanje kontrole segregaciono-nukleacionih fenomena koji se mogu javiti. S obzirom na činjenicu da se za ispitivani sistem ne može definisati tačna temperatura nastajanja željene faze usled postojanja temperaturnog intervala (iznad  $820^\circ\text{C}$ ) gde se proces olakšanog obrazovanja 2223 faze preklapa sa procesom razlaganja 2223 faze [167], i imajući u vidu prednosti postojanja *in situ* izvora toplote pri odvijanju reakcija u nekim drugim složenim sistemima [168, 169], može se pretpostaviti da bi postojanje dodatne toplotne energije u svakoj kapi raspršenog prekursorskog rastvora u ovom slučaju doprinelo nastanku 2223 faze. Iniciranje jedne takve egzotermne reakcije u kapi obezbedjeno je

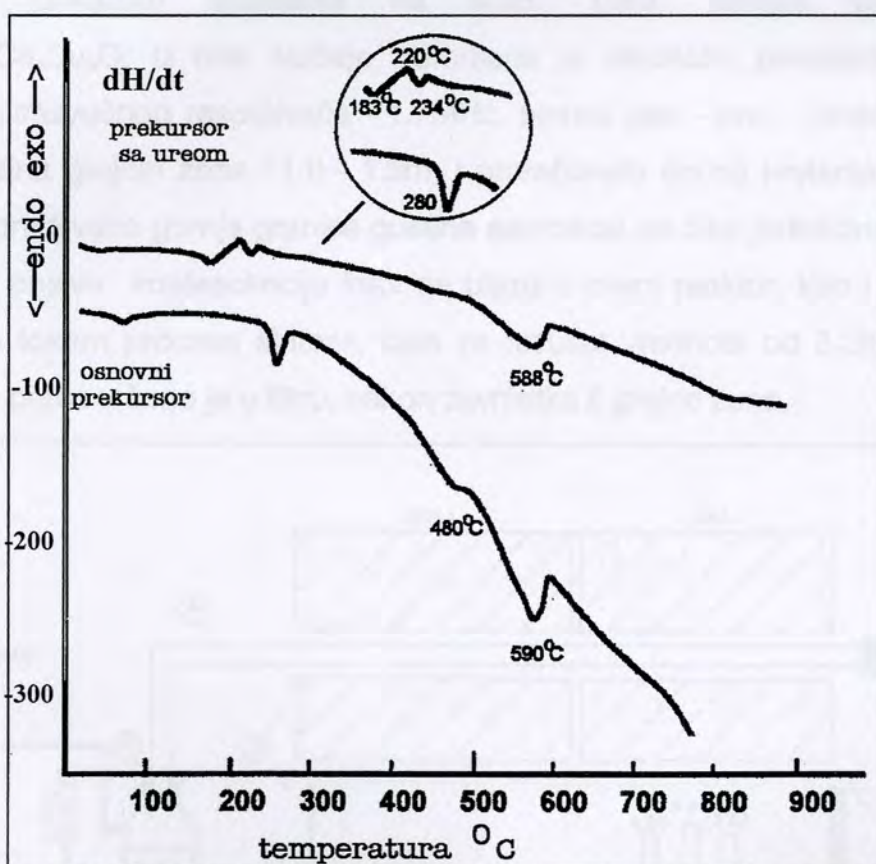
dodavanjem male količine uree (2%mas.) u jedan deo već pripremljenog homogenog rastvora. U cilju određivanja srednje vrednosti polazne veličine kapi (definisane jednačinom 2) i predviđanja finalne veličine čestica praha (jednačina 15) u uslovima kada iz jedne kapi nastaje jedna čestica, izvršena je karakterizacija prekursorskih rastvora, i to: merenje gustine korišćenjem digitalnog merača tipa AP-PAAR densitymeter DMA55, određivanje pH vrednosti, merenje površinskog napona (Digital tensiometer K10T Kruss) i određivanje viskoziteta korišćenjem viskozimetra tipa MLW Viscosimeter B3. Izmerene vrednosti ovih veličina date su u tab.10. Radi utvrđivanja temperaturnog režima razlaganja prekursora u peći, izvršena je diferencijalno-termijska analiza dehidratirane homogene smeše polaznih nitrata sa i bez dodate uree. Dehidratacija prekursorske smeše (sušnica, 2h na 200°C) bila je neophodna s obzirom na značajan udeo kristalohidrata medju polaznim solima koji bi u procesu termičke analize na temperaturama do 200°C oslobadjali kristalnu vodu i time onemogućili uočavanje promena izazvanih prisustvom termolabilne komponente uree,  $T_t=133^\circ\text{C}$ . Izabrane polazne soli odlikuje i široki raspon temperatura topljenja, odnosno razlaganja, i to [170]:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $T_t=30^\circ\text{C}/T_r=80^\circ\text{C}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $T_r=470^\circ\text{C}$ ;  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$   $T_t=590^\circ\text{C}$ ; i  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $T_t=115^\circ\text{C}$ , te je proces dehidratacije prekursorke smeše doprineo i završetku pojedinih niskotemperaturnih faznih transformacija.

**Termijska analiza** dehidratiranog nitratnog prekursora bez i sa dodatkom uree, radjena je na uređaju tipa Shimatzu DSC-50 u atmosferi azota, u temperaturnom opsegu od 25°C do 900°C i pri brzini zagrevanja od 10°C/min, sl.34. Sa slike se jasno uočava efekat uree iz prisustva većeg broja endotermnih pikova na DTA krivoj u oblasti temperature do 310°C, što je posledica procesa kontrolisane hidrolize (izdvojeni detalj) Prema literaturnim podacima [170], proces razlaganja uree ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) započinje na temperaturama višim od 152°C i obuhvata izdvajanje amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) i stvaranje izocijanske kiseline ( $\text{HNCO}$ ) koja iznova reaguje sa ureom gradeći biuret ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH-CO-NH}_2$ ) na temperaturama do 183°C. Već pri  $T>190^\circ\text{C}$  ovo jedinjenje postaje nestabilno i razgradjuje se do svojih najprostijih konstituenata. amonijaka, ugljen dioksida i vode. Navedene reakcije su praćene izrazitim oslobadjanjem toplote na temperaturama do 220°C, što ukupno ima za rezultat završetak procesa dekompozicije

dehidratisane smeše nitrata na  $T=234^{\circ}\text{C}$  (svih sem stroncijum nitrata,  $T_d=590-600^{\circ}\text{C}$ ) Nasuprot tome, karakterističan endotermni pik procesa razlaganja nitrata prisutnih u osnovnom rastvoru uočava se u oblasti temperature oko  $280^{\circ}\text{C}$ , potvrđujući na taj način ubrzanje odvijanja reakcija u ovom sistemu u prisustvu uree. Proces razlaganja stroncijum nitrata u kompleksnom sistemu (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O odvija

Tab. 10 Fizičko-hemijske karakteristike prekursora za sintezu  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha

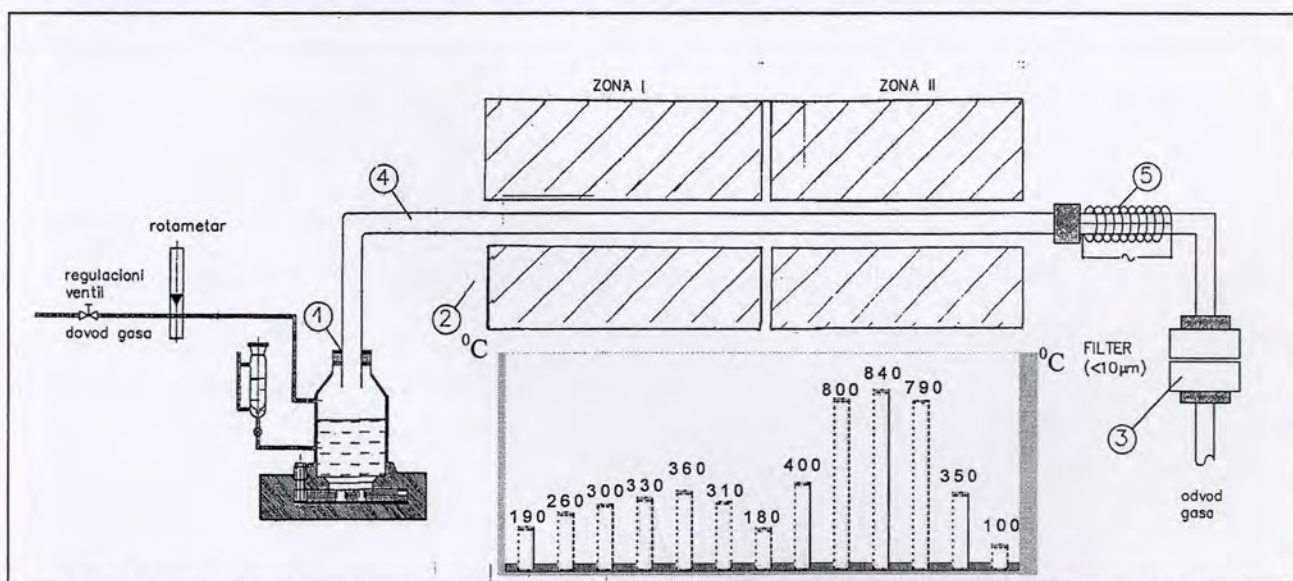
Prekursor	T, $^{\circ}\text{C}$	$\rho$ , $\text{g}/\text{cm}^3$	pH	$\mu$ , mPas	$\gamma$ , mN/m	$D_0$ , $\mu\text{m}$	D, nm
bez uree	20	1,1765	0,604	0,6807	67,0	2,750	322
	50	1,0232	0,525	0,4408	64,0	2,717	318
sa ureom	20	1,0331	0,563	0,7522	64,20	2,731	319
	50	1,0215	0,481	0,4117	64,45	2,725	318



Sl. 34. Diferencijalno-termijska analiza prekursora sa i bez dodatka uree za sintezu  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha

se na temperaturama manjim od  $600^{\circ}\text{C}$  za oba prekursorska rastvora, pri čemu se kod osnovnog prekursorskog rastvora ovaj proces odvija u dva razdvojena stupnja (endotermni pikovi na  $480$  i  $590^{\circ}\text{C}$ ), dok je kod prekursora sa ureom uočen samo proces na  $588^{\circ}\text{C}$ , koji predstavlja završni korak dekompozicije stroncijum nitrata i

nastajanje SrO [170]. Različnost mehanizama formiranja prostih oksida, upućuje na zaključak da je kod prekursora sa dodatkom uree do kristalizacije oksida došlo uporedo sa procesom razlaganja nitrata, dakle na mnogo nižoj temperaturi, a kao rezultat odvijanja *in situ* egzotermne reakcije. Oblik DTA krivi u oblasti temperature iznad 800°C može ukazivati na proces topljenja koji prema literature ubrzava nastanak 2212 i 2223 precipitacijom iz eutektičkog rastopa [171-174]. Na osnovu ovih podataka i uzimajući u obzir činjenicu da se u procesu reakcionog raspršivanja navedene reakcije odigravaju u veoma kratkom vremenskom intervalu na nivou kapi/čestice (poglavlja 1.4 i 1.5.2) definisani temperaturni režim procesa sinteze 2223 faze prikazan je zajedno sa šematskim prikazom aparature na sl.35. Tako, sinteza praha sastava  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  u oba slučaja određena je sledećim parametrima procesa. frekvenca ultrazvučnog raspršivača - 1 7MHz, noseći gas - azot, protok -  $1\text{dm}^3/\text{min}$ , ukupna dužina grejnih zona I i II - 1.3m, i proračunata brzina kretanja kapi/čestice -  $0.02\text{m/s}$ . Odredjivane gornje granice gustine aeorosola na bazi jednačina 3 i 4 u cilju prevencije pojave koalescencije kapi na ulazu u cevni reaktor, kao i ukрупnjavanja kapi/čestica tokom procesa sinteze, daje za rezultat vrednost od  $8.28 \times 10^6$  kapi/cm<sup>3</sup> Sakupljanje praha vršeno je u filtru, nakon završetka II grejne zone.



Sl. 35. Šematski prikaz procesa reakcionog raspršivanja i izabrani temperaturni režim u reaktoru (temperatura je data u °C) pri sintezi  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha: 1- ultrazvučni atomizer radne frekvence 1 7MHz; 2- visokotemperaturni cevni reaktor sastavljen iz dve grejne zone; 3 - filter za sakupljanje prahova, 4- kvarcna cev; 5 -grejač

Za sakupljene prahove izračunato je ukupno vreme zadržavanja prahova u reakcionoj zoni - 63 sekundi, kao i vreme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi reakcije ( $840^{\circ}$ ) - 6 sekundi. Prevencija procesa kondenzacije vode na česticama nakon izlaska iz reakcione zone i u toku njihovog sakupljanja vršeno je dodatnim zagrevanjem zone sakupljanja do  $200^{\circ}\text{C}$ . Utvrđivanje pravca daljih strukturnih i hemijskih promena koje bi zauzele svoje mesto u uslovima dodatne termičke obrade ovako dobijenog praha izvršeno je ispitivanjem određene količine praha nakon termičkog tretmana od 2h u atmosferi kiseonika i temperaturi od  $845^{\circ}\text{C}$ .

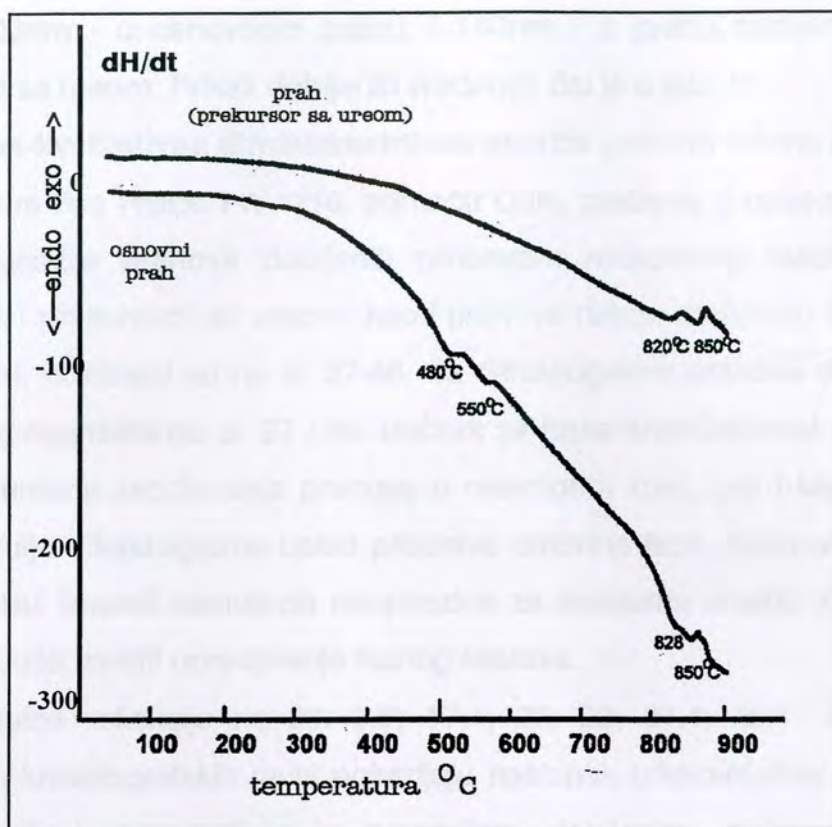
Termijska analiza sintezovanih prahova vršena je diferencijalnom termičkom analizom na uređaju tipa Shimadzu DTA30 u temperaturnoj oblasti do  $900^{\circ}\text{C}$  i u uslovima definisanim pri analizi prahova. U navedenom temperaturnom opsegu tako su uočljive razlike na DTA krivima za si.36. Za prahove dobijena reakcionim raspršivanjem osnovnog rastvora karakteristično je prisustvo slabog izražanog endoternog pika na  $48^{\circ}\text{C}$ , kao i nešto jače izražanog pika na  $55^{\circ}\text{C}$ . Poređenjem rezultata dosadašnjih istraživanja mogućih mehanizma niza reakcija na pomenutim temperaturama pretpostavlja se da je u prahu prisutna izvesna količina prostih oksida uključujući i  $\text{SiO}_2$ , koji dalje igraju ulogu slojeva oksida ispitivanog sistema. Ovak DTA krivih pri  $T=820^{\circ}\text{C}$  (kod uzorka dobijenog reakcionim raspršivanjem prahova sa uređaja), odnosa, pri  $T=828^{\circ}\text{C}$  (kod praha dobijenog iz osnovnog prekursornog rastvora), ukazuje na činjenicu da procena vremena 2000 sek nije dovoljna, već da je usled prisutva nižih faza ispitivanog sistema većih da vreme za kondenzaciju i dalju precipitaciju 2223 faze iz rastvorog rastopa. Topljenje 2223 faze nastaje već na temperaturama većim od  $500^{\circ}\text{C}$ .

## 2.5. Karakterizacija prahova $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Karakterizacija prahova dobijenih procesom reakcionog raspršivanja podrazumevala je termičku analizu, određivanje veličine čestica, analizu hemijskog i faznog sastava, određivanje morfologije, homogenosti i specifične površine čestica.

**Termijska analiza** sintetisanih prahova vršena je diferencijalno termijskom analizom na uređaju tipa Shimadzu DTA-50, u temperaturnoj oblasti do  $900^\circ\text{C}$  i u uslovima definisanim pri analizi prekursora. U navedenom temperaturnom opsegu lako su uočljive razlike na DTA krivama sa sl.36. Za prahove dobijene reakcionim raspršivanjem osnovnog rastvora karakteristično je prisustvo slabo izraženog endotermnog pika na  $480^\circ\text{C}$ , kao i nešto jače izraženog pika na  $550^\circ\text{C}$ . Poredjenjem rezultata dosadašnjih istraživanja mogućih mehanizma niza reakcija na pomenutim temperaturama pretpostavlja se da je u prahu prisutna izvesna količina prostih oksida uključujući i SrO, koji dalje izgradjuju složene okside ispitivanog sistema. Oblik DTA krivih pri  $T=820^\circ\text{C}$  (kod uzorka dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom), odnosno, pri  $T=828^\circ\text{C}$  (kod praha dobijenog iz osnovnog prekursorskog rastvora), ukazuje na činjenicu da proces formiranja 2223 faze nije završen, već da je usled prisustva nižih faza ispitivanog sistema došlo do topljenja što obezbedjuje dalju precipitaciju 2223 faze iz nastalog rastopa. Topljenje 2223 faze kod oba uzorka javlja se na temperaturama većim od  $850^\circ\text{C}$ .





Sl. 36 Diferencijalno termijska analiza prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursora i prekursora sa ureom

Tab. 11 Rezultati stereološke analize prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem

prah dobijen reak.raspr	feret prečnik, nm			$F_A$			$F_L$		
	min	max	mid	min	max	mid	min	max	mid
osnov prekur	190	786	400	0.838	1.078	0.967	0.733	0.927	0.857
prek. sa ureom	65	430	140	0.872	0.998	0.981	0.751	0.983	0.925

Određivanje **veličine čestica** sintetisanih prahova izvedeno je korišćenjem poluatomatskog analizatora slike dobijene skenirajuće elektronskom mikroskopijom, pomoću uređaja Video Plan Kontron. Definisane geometrije čestica dato je perimetrom prečnika čestice - feret prečnikom, koji predstavlja projektovanu dužinu čestice i faktorima oblika površine -  $F_A$  i  $F_L$  koji definišu stepen izduženja za eliptičnu strukturu, pri čemu vrednosti bliske jedinici označavaju sferni oblik. U ispitanim uzorcima potvrđena je uniformna raspodela veličine čestica sa srednjom vrednošću prečnika

čestice 400nm - u osnovnom prahu, i 140nm - u prahu dobijenom raspršivanjem prekursora sa ureom. Prikaz dobijenih vrednosti dat je u tab. 11

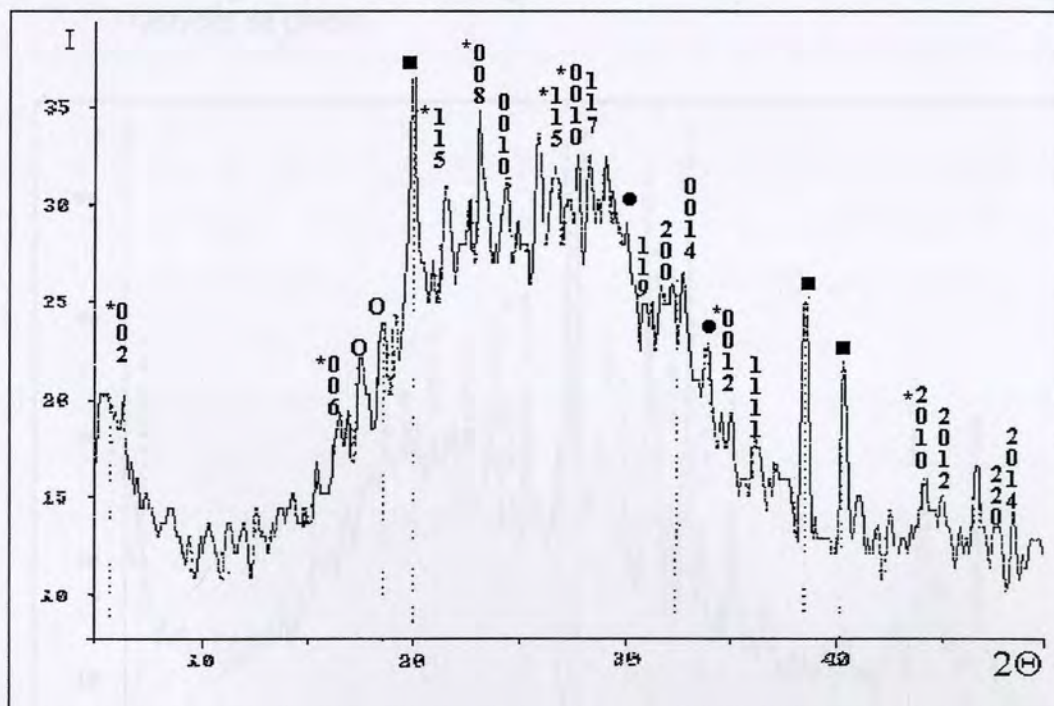
**Semi-kvalitativna difraktometrijska analiza** prahova vršena je upotrebom X-ray difraktometra tipa Philips PW 1710, pomoću  $\text{CuK}_\alpha$  zračenja u opsegu  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $60^\circ$ . Rezultati analize prahova dobijenih procesom reakcionog raspršivanja osnovnog prekursora i prekursora sa ureom, kao i prahova nakon dodatnog termičkog tretmana u kiseoniku, prikazani su na sl. 37-40. Sa difraktograma prahova dobijenih procesom reakcionog raspršivanja, sl. 37 i 38, uočava se niska kristaliničnost prahova, posledica kratkog vremena zadržavanja prahova u reakcionoj zoni, kao i karakterističan otklon osnovne linije difraktograma usled prisustva amorfne faze. Kako uslovi snimanja ovih uzoraka nisu ispunili standarde neophodne za stukturu analizu prahova na osnovu njih je moguće izvršiti određivanje faznog sastava.

Prisutne refleksije na  $2\theta$  5.9; 17.4, 22; 23; 27.4, 29.1, 34.9; i 44.5; jasno definisanih kristalografskih ravni potvrđuju nastanak ortorombične 2212 faze, koja po svom sadržaju preovladjuje u prahovima dobijenim reakcionim raspršivanjem osnovnog rastvora, kao i rastvora sa ureom (oznaka \*, JCPDS 40-2077). Pored ove faze, mogu se uočiti i kristalografske ravni tetragonalne 2223 faze na  $2\theta$  24, 28,9; 31,9; 33,2; 34, 35,6; 44,6; 47,8, i 48,2 (JCPDS 46-0780) ali i prisustvo malih količina  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  na šta nam ukazuju pikovi na  $2\theta$ : 17,68 i 18,17 (oznaka o, JCPDS 46-0334) i SrO na  $2\theta$ : 30,03 i 34,8; (oznaka ●, JCPDS 06-0520). Međutim, za pikove koji nose oznaku ■ na sl. 37 ( $2\theta$ : 20; 38,4 i 40,2), sa sigurnošću se može reći da ne pripadaju ni jednoj od pomenutih jedinjenja već se njihovo prisustvo može najpre protumačiti prisustvom izvesne količine zaostalog stroncijum nitrata (JCPDS 25-0746), jedne od polaznih prekursorskih soli.

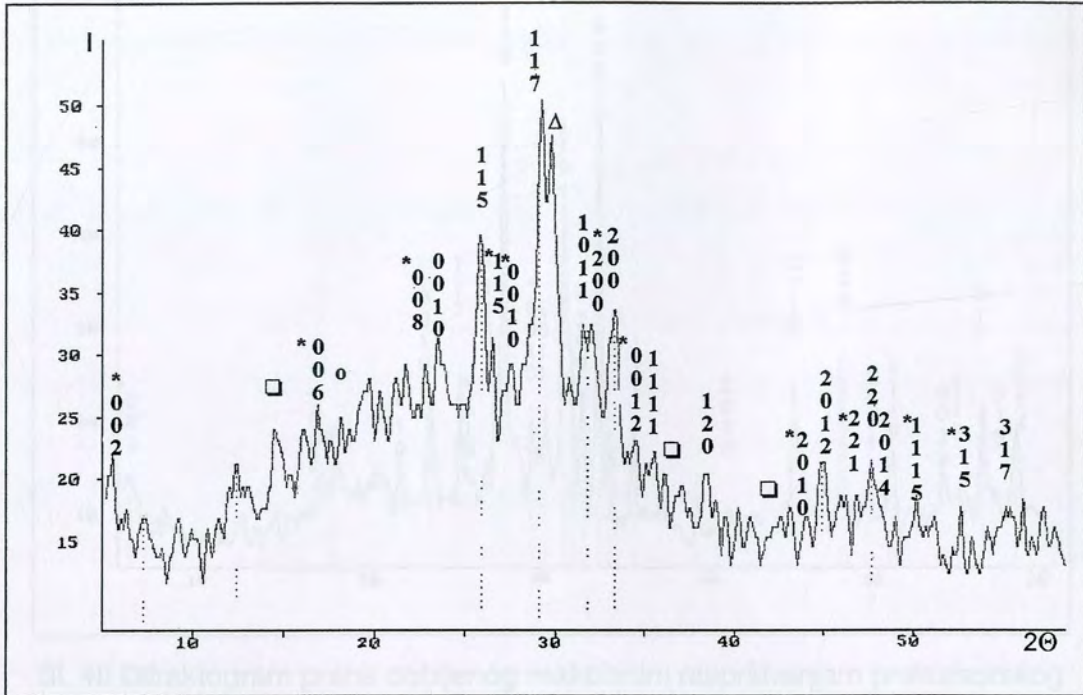
Na sl. 38, za vrednost ugla  $2\theta=30,938$ , uočava se izrazito jaka refleksija koja je posledica stvaranja  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (oznaka  $\Delta$ , JCPDS 43-0025), dok intenzitet pikova jedinjenja nižih simetrija ispitivanog sistema opada u slučaju  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ili potpuno nestaje kod  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  i SrO. U istom uzorku prisutna je i izvesna količina  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  faze na  $2\theta$ : 14,6 i 36,5 (oznaka □, JCPDS 34-0282) koja nije detektovana difraktometrijskom

analizom praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora.

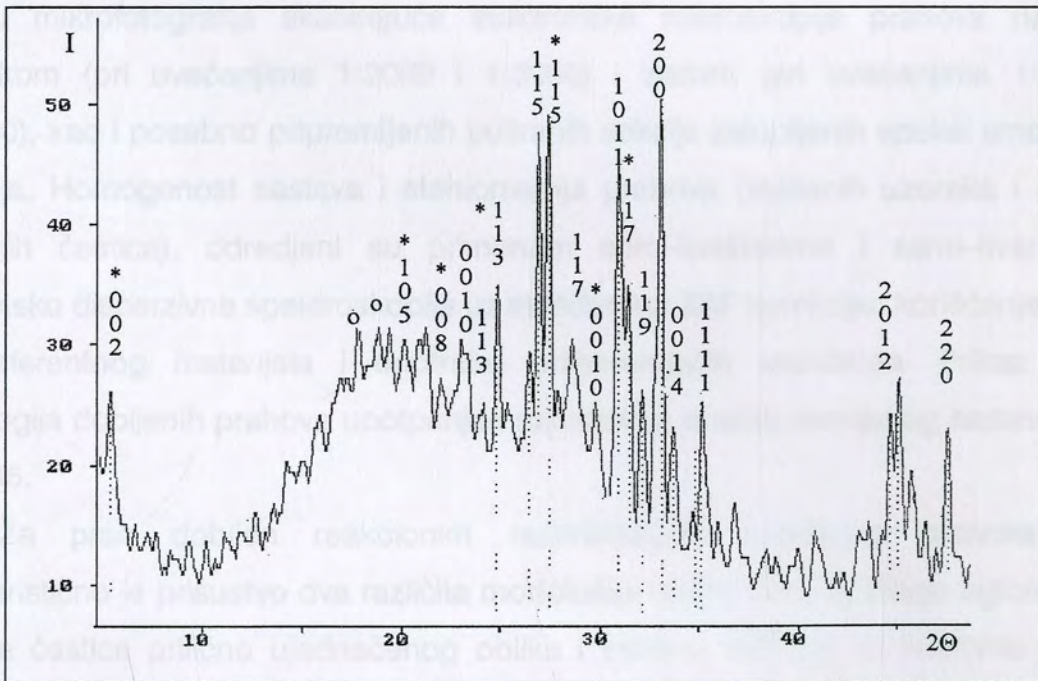
Na sl. 39, uočava se nestanak pikova koji se odnose na zaostali  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{SrO}$ , dok je intenzitet refleksija jedinjenja  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  smanjen. Fazni sastav praha nakon termičkog tretmana i dalje je definisan prisustvom ortorombične 2212 faze (oznaka \*, JCPDS 40-2077) i tetragonalne 2223 faze (JCPDS 46-0780). Takodje, blagi otklon osnovne linije difraktograma ukazuje na zadržavanje male količine amorfne faze u ispitanom uzorku, ili njeno nastajanje u procesu precipitacije i rasta 2223 faze. Za prah dobijen reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom, dodatni termički tretman predstavlja korak ka potpunoj konverziji gotovo svih prisutnih faza u tetragonalnu 2223 fazu (JCPDS 46-0780), uz zadržavanje značajno oslabljenih intenziteta pojedinih refleksija 2212 faze i jedinjenja  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , sl. 40. Takodje, za ovaj uzorak je karakteristična i bolja kristaliničnost praha.



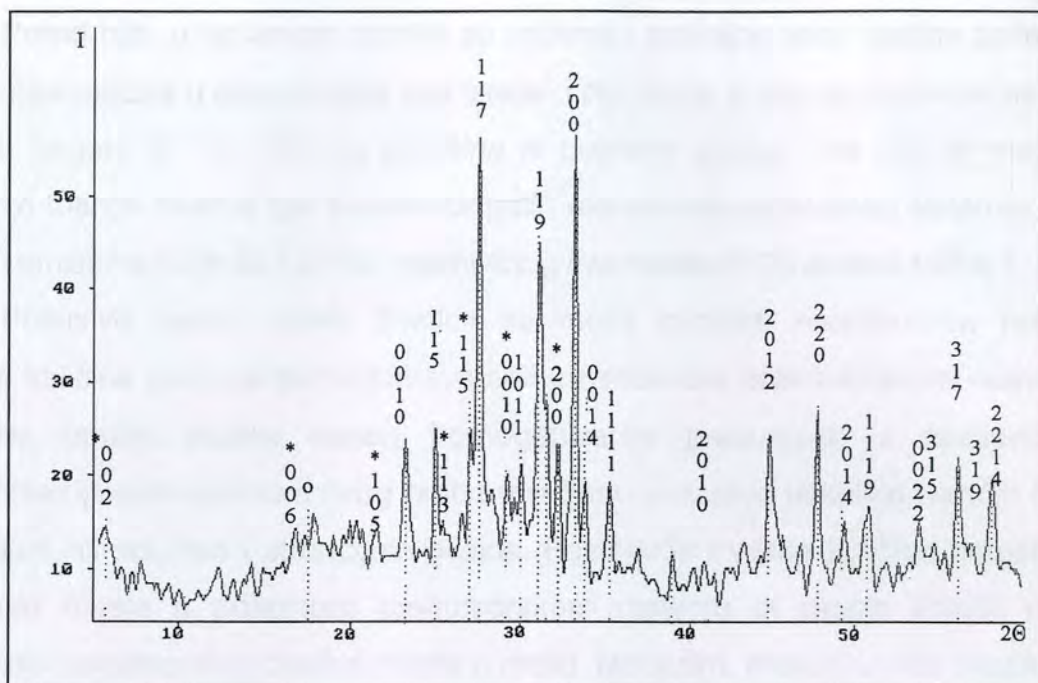
Sl. 37 Difraktogram praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora



Sl. 38 Difraktogram praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom



Sl. 39 Difraktogram praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora nakon dodatnog termičkog tretmana



Sl. 40 Difraktogram praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom nakon dodatnog termičkog tretmana

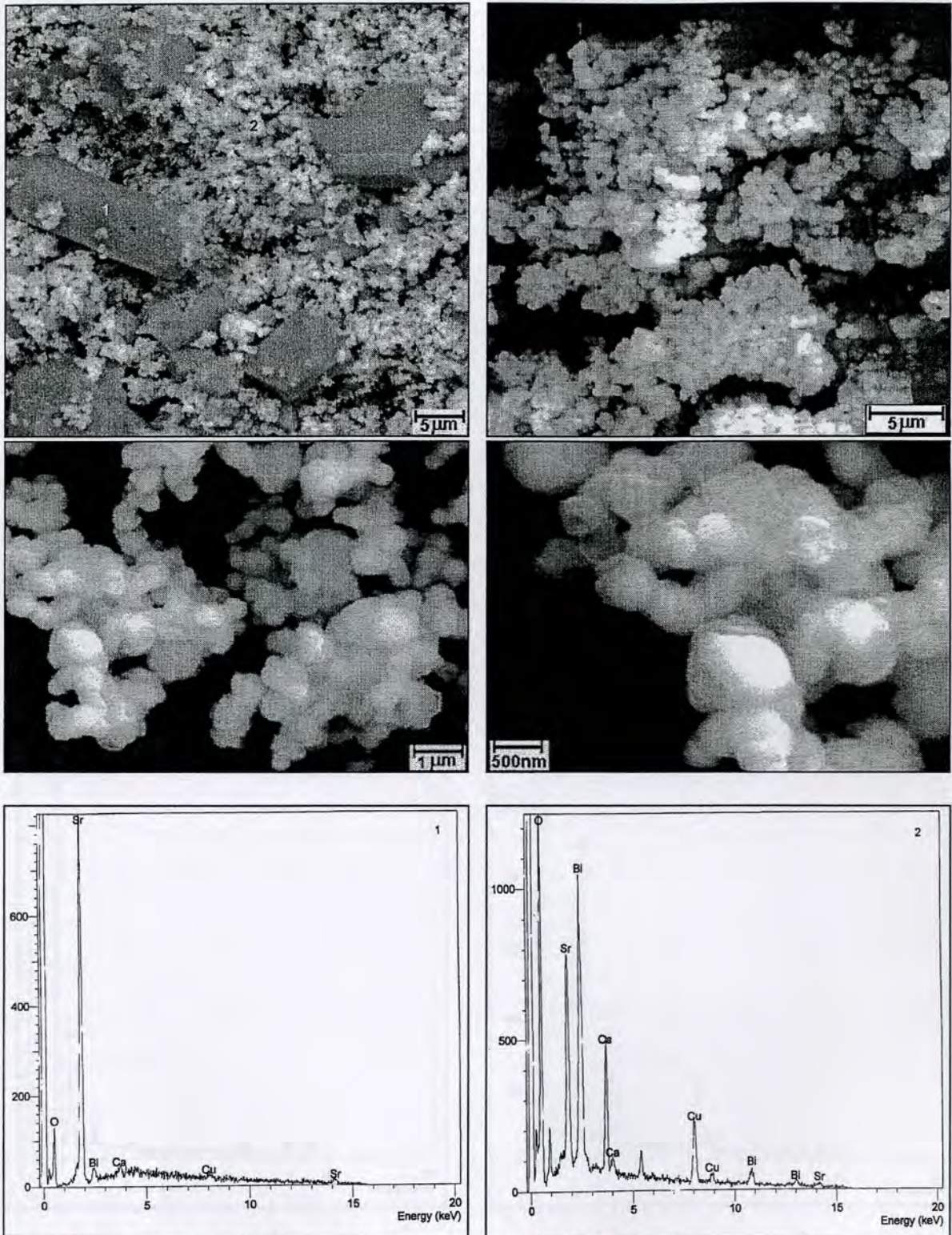
**Morfologija čestica** nastalih procesom reakcionog raspršivanja određena je na osnovu mikrofotografija skanirajuće elektronske mikroskopije prahova naparenih ugljenikom (pri uvećanjima 1:2000 i 1:3000) i zlatom (pri uvećanjima 1:20000 i 1:30000), kao i posebno pripremljenih poliranih sekcija zatopljenih epoksi smolom pre poliranja. Homogenost sastava i stehiometrija prahova (ispitanih uzoraka i slučajno izabranih čestica), određeni su primenom semi-kvalitativne i semi-kvantitativne energetske disperzivne spektroskopije uz standardnu ZAF korekciju, korišćenje kobalta kao referentnog materijala i upotrebu odgovarajućih standarda. Prikaz tipičnih morfologija dobijenih prahova upotpunjen rezultatima analize hemijskog sastava, dat je sl. 41-45.

Za prah dobijen reakcionim raspršivanjem osnovnog rastvora, sl.41, karakteristično je prisustvo dva različita morfološka oblika čestica. Blago aglomerisane sferične čestice prilično ujednačenog oblika i veličine odlikuju se relativno glatkom površinom i po svom hemijskom sastavu bogate su elementima ispitivanog sistema. Bi, Sr, Ca, Cu i O. Srednja vrednost prečnika ovih čestica iznosi oko 400nm.

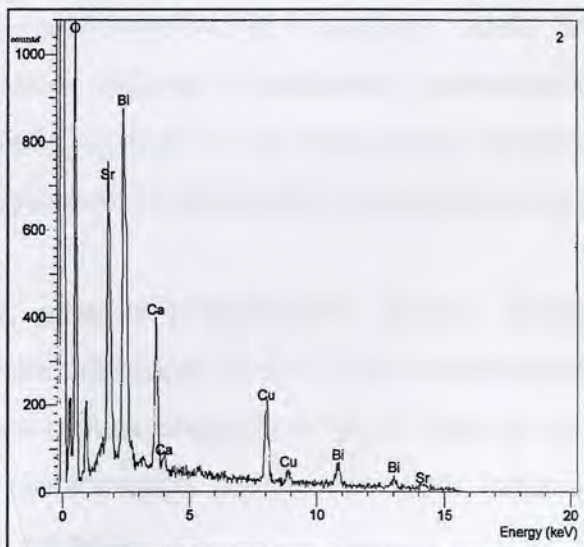
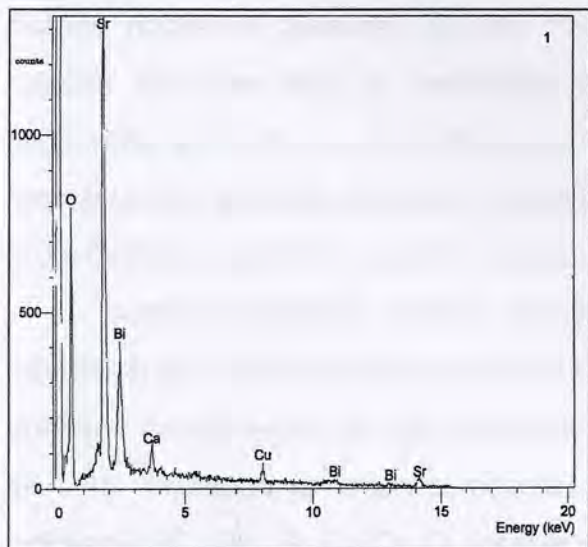
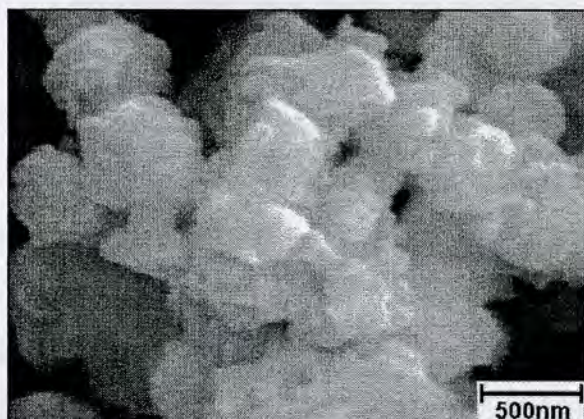
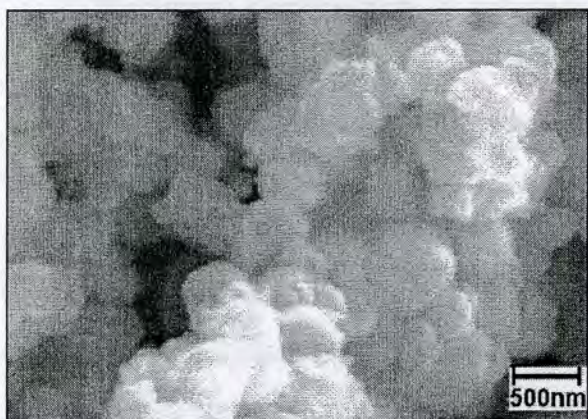
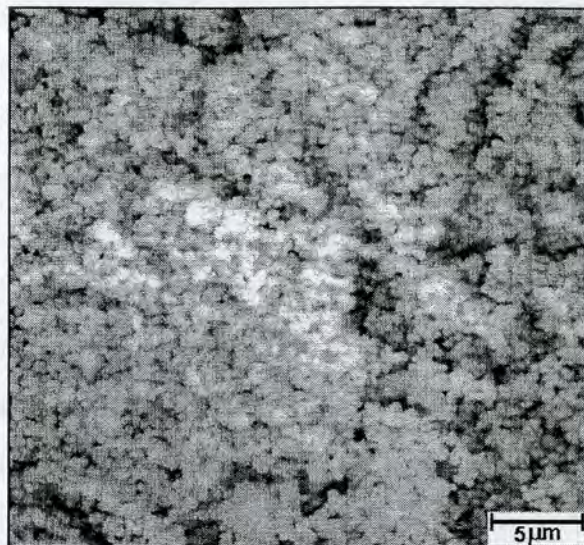
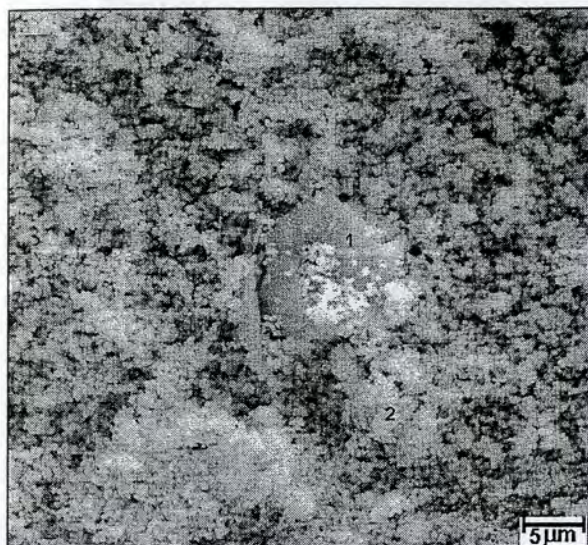
Pored njih, u ispitanom uzorku su uočene i značajno veće čestice poliedarskog oblika, čija veličina u pravcu duže ose iznosi i do  $15\mu\text{m}$ , a koje su po svom hemijskom sastavu bogate Sr i O. Njihova površina je potpuno glatka, i na njoj se može uočiti prisustvo manjih čestica (po sastavu bogatih elementima ispitivanog sistema) od kojih potiču i emisione linije Bi, Ca i Cu oslabljenog intenziteta (EDS analiza tačke 1, sl.41)

Prisustvo ovako velikih čestica se može pripisati nepotpunom rastvaranju izvesne količine polazne stroncijumove soli u osnovnom prekursorskom rastvoru koja nije bila optički vidljiva nakon homogenizacije prekursora, s obzirom da je difraktometrijskom analizom ovog praha utvrđeno prisustvo nekoliko najačih refleksija stroncijum nitrata, kao i stroncijum oksida. Postojanje izvesne količine nerastvorenog stroncijum nitrata u polaznom prekursorskom rastvoru bi moglo značiti olakšanu konverziju nerastvorenih čestica nitrata u oksid. Međutim, imajući u vidu i kratko vreme zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni u razmatranje se mora uzeti i pretpostavka da nadjene čestice predstavljaju zapravo zaostali stroncijum nitrat, pri čemu se izostanak linija azota objašnjava preklapanjem linija spektra azota i kiseonika pri energetsko-dispezionoj spektroskopiji.

Za prah dobijen reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom, sl. 37, karakterističan je nastanak čestica čiji oblik odstupa od oblika pravilne sfere, dok je površina čestica hrapava usled prisustva velikog broja primarnih čestica koje je izgradjuju. Srednja vrednost prečnika čestica je oko  $140\text{nm}$ , i one predstavljaju aglomerate primarnih nanočestica. Po svom hemijskom sastavu ove čestice su bogate elementima ispitivanog sistema. Bi, Sr, Ca, Cu i O. Ukupnom analizom uzorka potvrđena je morfološka uniformnost sintetisanih čestica. Utvrđeno je prisustvo svega par čestica koje po svojoj morfološkoj gradji odgovaraju česticama poliedarskog oblika nadjenim u prahu dobijenom reakcionim raspršivanjem osnovnog rastvora. Njihova veličina ne prelazi  $10\mu\text{m}$ , a po svom hemijskom sastavu ove čestice takodje odlikuje visok sadržaj Sr i O. Značajno smanjenje njihovog sadržaja u uzorku može biti posledica prisutva uree u prekursorskom rastvoru koja utiče na proces dekompozicije polaznih nitratnih soli.



Sl. 41 Prikaz rezultata SEM analize praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursora i semi-kvalitativna EDS analiza markiranih čestica (1 i 2)



Sl. 42 Prikaz rezultata SEM analize praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom i semi-kvalitativna EDS analiza markiranih čestica (1 i 2)



Razlika u veličini i morfologiji čestica nastalih reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursora i prekursora sa ureom najočitija je na mikrofotografijama poliranih uzoraka, sl.43. Na istoj slici jasno se uočava i uniformnost u pogledu veličine i raspodele veličine čestica, pri čemu se misli na aglomerat čestice primarnih nanočestica.

U prahu dobijenom reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora čestice su značajno veće od čestica nastalih reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom, pri čemu ova razlika nije posledica bitnije promene fizičko-hemijskih karakteristika prekursora ili polazne veličine kapi aerosola, što potvrđuju analizirane i proračunate vrednosti date u tab. 10.

Nastanak čestica čija je veličina redukovana za oko dva puta od predviđene veličine čestica može se objasniti efektom termičke eksplozije kapi usled razlaganja uree prisutne u prekursorskom rastvoru tokom procesa reakcionog raspršivanja. Pored usitnjavanja kapi, efekat bi podrazumevao i prividno ubrzavanje procesa razlaganja nitratnih soli unutar svake kapi/čestice usled promene odnosa količine prekursora u kapi i vremena zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni, što bi imalo za rezultat uvećanje homogenosti sastava nastalih čestica.

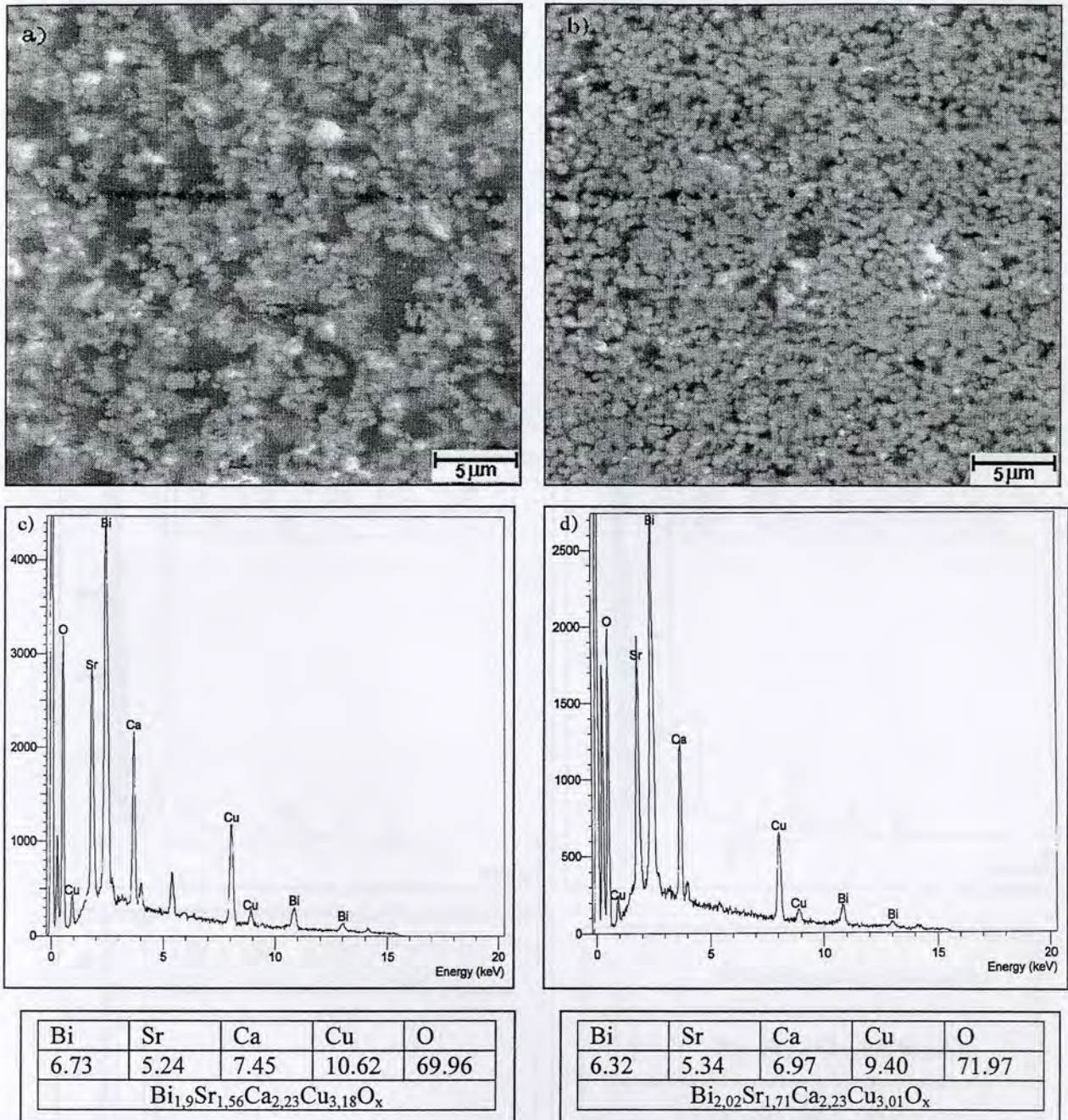
Semi-kvantitativna EDS analiza prikazanih poliranih sekcija ukazuje na visoku čistoću dobijenih prahova. Za oba uzorka karakteristično je smanjenje udela Sr u odnosu na udeo koji je predviđen odnosom katjona u polaznim prekursorskim rastvorima, pri čemu je ovo odstupanje u značajnoj meri manje kod uzorka dobijenog raspršivanjem rastvora sa ureom, što je u saglasnosti sa detekcijom zanemarljivo malog broja čestica bogatih Sr u ovom uzorku.

Semi-kvantitativna analiza hemijskog sastava pojedinačnih čestica slučajno odabranih sa vidljive površine poliranih uzoraka prikazanih na sl 43, kao i stehiometrije dobijene proračunom na bazi atomskih udela metala prisutnih u njima, date su na sl 44 i 45. Proračun je vršen u odnosu na stehiometriju zadatu odnosom katjona u jedinjenju  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (primer dat u prilogu)

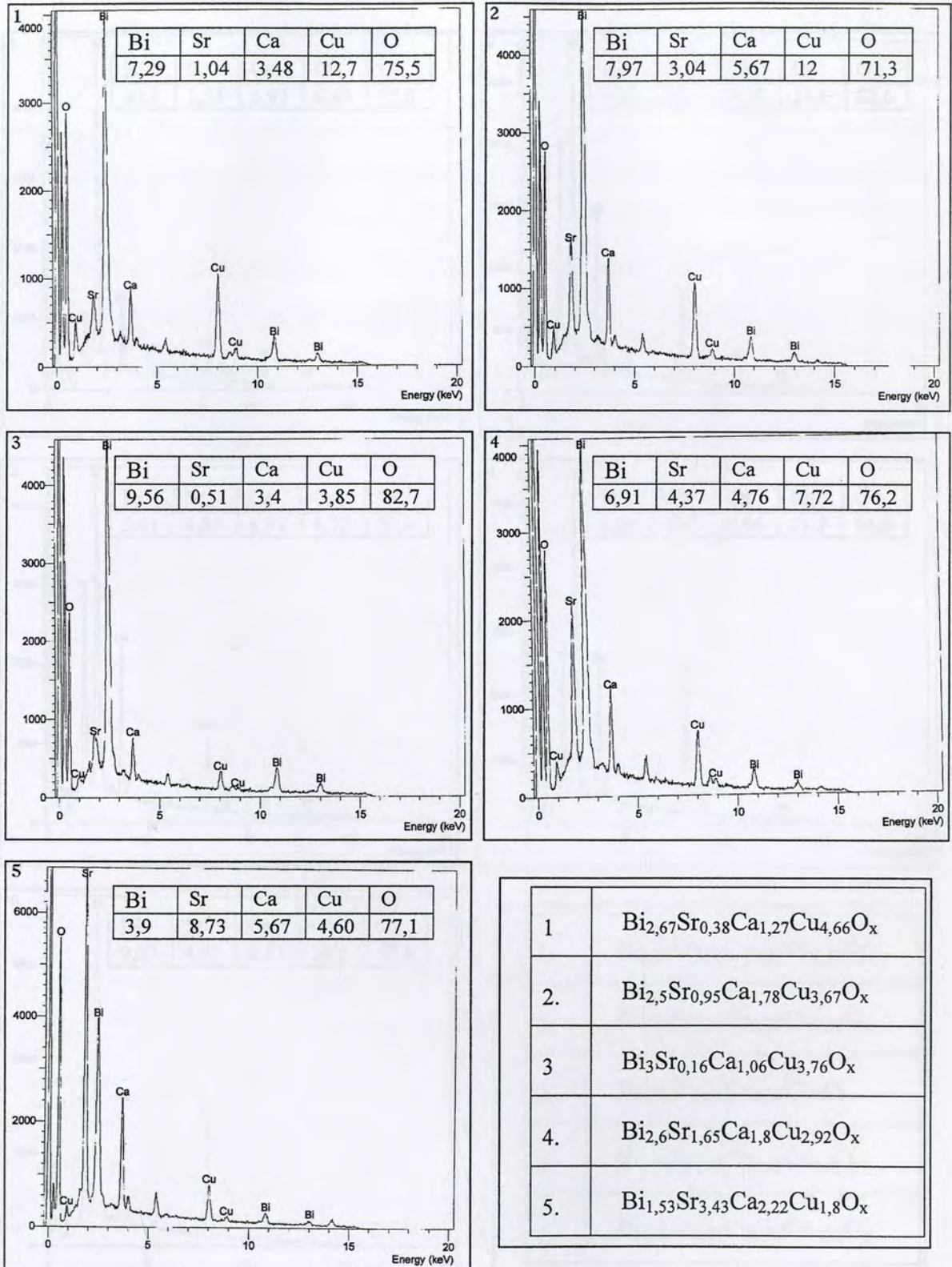
Poredjenjem rezultata može se zaključiti da se prahovi odlikuju visokom čistoćom, kao i izrazitom homogenošću sastava sa stanovišta zastupljenosti svih elemenata ispitivanog sistema, pri čemu je usvojena pretpostavka da je sadržaj olova u ispitivanim uzorcima ili ispod granice detekcije, ili je došlo do preklapanja njegove emisione linije sa emisionom linijom bizmuta čije mesto olovo i zauzima u kristalnoj rešetci superpovodne 2223 faze.

S druge strane, stehiometrijski sastav pojedinačnih čestica varira od tačke do tačke, odstupajući od idealnog stehiometrijskog sastava kako 2223, tako i 2212 faze, što može biti ili posledica koegzistencije ovih faza u ispitanim uzorcima (potvrđena XRD analizom praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursora, sl. 39), ili rezultat nedovršene konverzije prekursora u kapi/čestici pri zadatom temperaturnom režimu i ostvarenom vremenu zadržavanja pri procesu reakcionog raspršivanja.

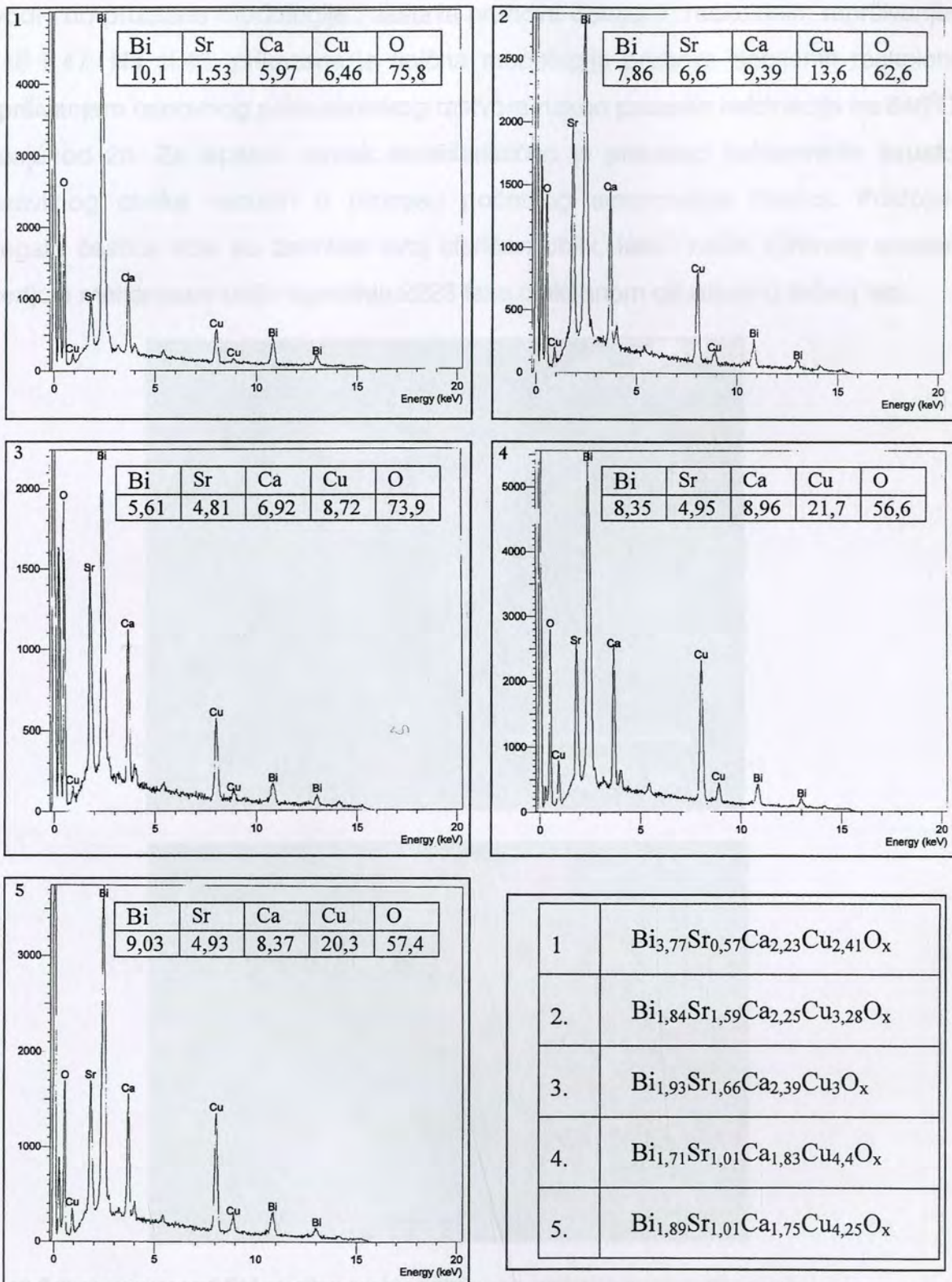
Poredjenjem utvrđenih stehiometrija takodje se može primetiti i izraženija homogenost praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom, pri čemu je sastav ispitanih čestica u pojedinim slučajevima veoma blizak idealnom sastavu 2223 faze (tačke 2 i 3, sl. 45)



Sl. 43 Prikaz mikrofotografija poliranih uzoraka prahova dobijenih reakcionog raspršivanjem i semi-kvantitativna EDS analiza prikazanih sekcija (atomske udjele prisutnih elemenata i proračun stehiometrijskog sastava)  
 a,c - prahovi dobijeni reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora  
 b,d - prahovi dobijeni reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom

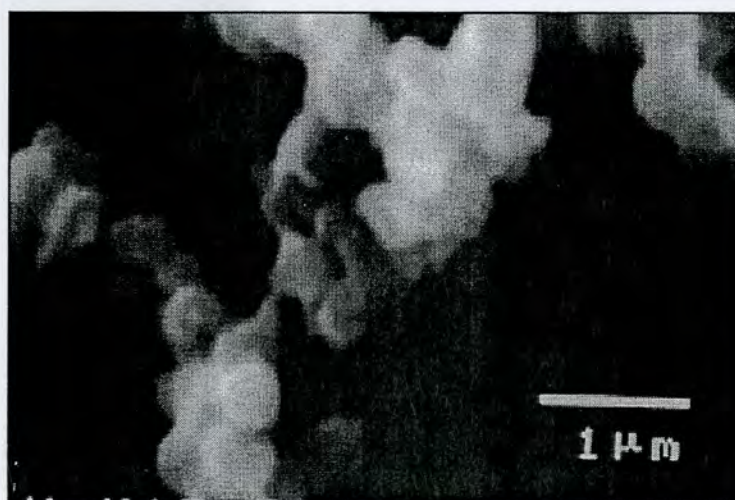
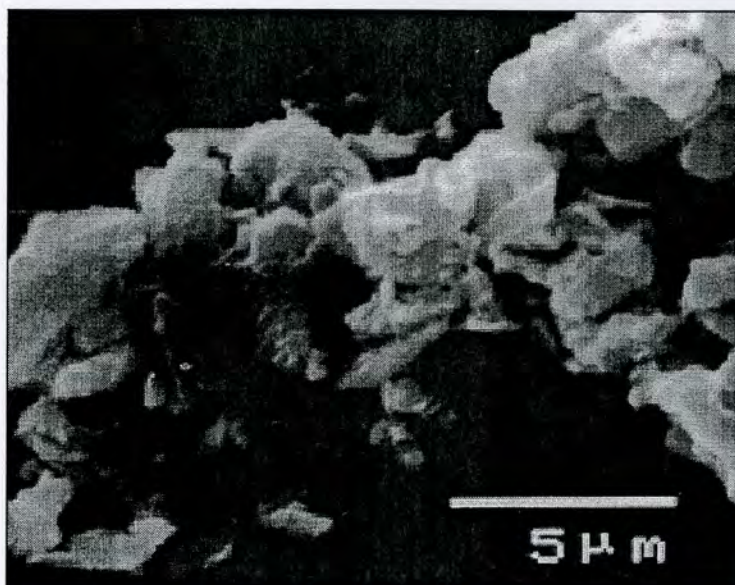


Sl. 44 Prikaz rezultata semikvantitativne EDS analize slučajno odabranih čestica praha sa polirane sekcije na slici 37a (atomski udeo prisutnih elemenata i stehiometrijski sastav)



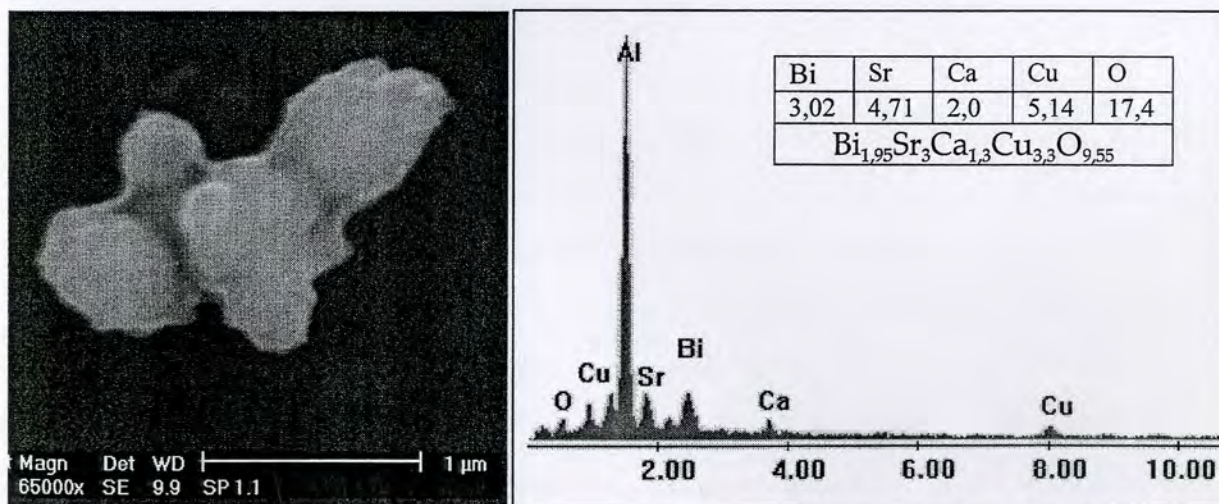
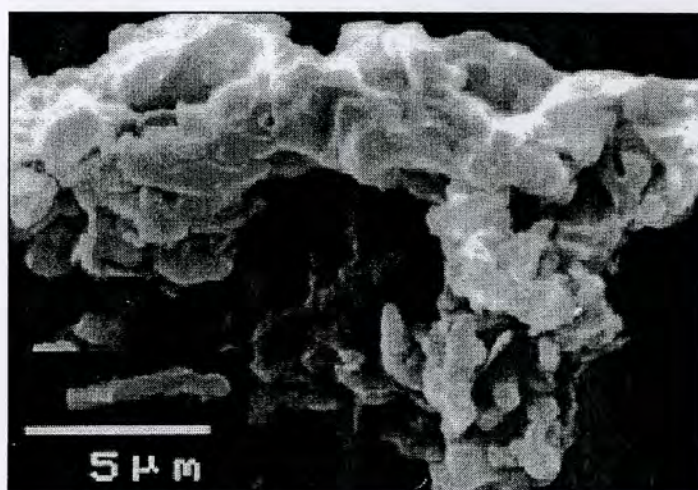
Sl. 45 Prikaz rezultata semi-kvantitativne EDS analize slučajno odabranih čestica praha polirane sekcije na slici 37b (atomski udeo prisutnih elemenata i stehiometrijski sastav)

Pored povećanja kristaliničnosti uzoraka, dodatni termički tretman u kiseoniku dovodi i do promene morfologije i sastava prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem, sl. 46 i 47. Na sl.46, prikazana je tipična morfologija prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora nakon procesa kalcinacije na 845°C u trajanju od 2h. Za ispitani uzorak karakteristično je prisustvo koherentnih struktura nepravilnog oblika nastalih u procesu početnog sinterovanja čestica. Postojanje agregata čestica koje su zadržale svoj sferičan oblik, kao i način njihovog srastanja određuje mehanizam dalje izgradnje 2223 faze olakšanom difuzijom u tečnoj fazi.



Sl. 46 Prikaz rezultata SEM analize praha dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursora nakon dodatnog termičkog tretmana

Na sl. 47, još je izraženiji efekat srastanja sferičnih čestica nastalih procesom reakcionog raspršivanja prekursora sa ureom u uslovima daljeg termičkog tretmana, pri čemu je primetan i nastanak jasno definisanih pločastih struktura veličine oko  $5\mu\text{m}$ . Semi-kvantitativni sastav zasebno uočenog aglomerata čestica koje su u velikoj meri zadržale svoj sferičan oblik u procesu inicijalnog sinterovanja uprkos prisustvu tečne faze koja ih u potpunosti okružuje, ukazuje na stehiometriju blisku idealnoj stehiometriji 2223 faze,  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$  pri čemu je utvrđeno i značajno povećanje sadržaja stroncijuma u ispitanom uzorku (prisutan pik aluminijuma potiče od nosača uzorka pri EDS analizi)



Sl. 47 Prikaz rezultata SEM analize praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom nakon dodatnog termičkog tretmana i semi-kvantitativna EDS analiza izdvojenog aglomerata sferičnih čestica

### 3.1. Analiza procesa sinteze $ZnCr_2O_4$

Kao osnovni prekursor u procesu sinteze  $ZnCr_2O_4$ , korišten je homogena otopina nitrata sa zadanim odnosom kationa  $Zn^{2+}$  i  $Cr^{3+}$ . Na zaokruženoj polaznih soli, utvrđivanja fizičko-kemijski karakteristika i kemijske analize prekursora koje smo (sl.10), pokazano je da izabrana sol karakteriše niska tačka topljenja, odnosno da se u procesu zagrijavanja procesi topljenja, dehidratacije i dekompozicije prekursora odvijaju gotovo istovremeno.

## 3. DISKUSIJA

Specifičnost upotrebe ovog prekursora u procesu sinteze reakcionim raspršivanjem povećava rizik nastanka čestica neuniformnog oblika i veličine, jer proces kongruentnog topljenja soli započinje na temperaturama na kojima nije završen proces isparavanja rastvarača - vode, što može dovesti do zadržavanja gasa i porasta pritiska unutar formirane kapi/čestice do neke kritične vrednosti koja izaziva njeno rasprskavanje.

Međutim, kontrolom kritičnih parametara procesa, reakcije - primom aerosola stvoreni su uslovi za odvijanje sukcesivnih procesa sušenja, isparavanja, skupljanja i konverzije po principu *small cap to large particle*, pri čemu se nastaje sekundarna čestica. Atomizacija prekursorovog rastvora ultrazvučnim atomizatorom radne frekvencije  $f=1.7\text{MHz}$  garantuje usku raspodelu veličine obrazovanih kapi čiji je srednji prečnik  $2.8\mu\text{m}$ , i koji će prema proračunu (ekvaciona 15) dovesti do nastanka čestica ekvivalentnog prečnika  $310\text{nm}$ . Nakon sinteza, analiza veličine i rasporede



### 3.1. Analiza procesa sinteze $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Kao osnovni prekursor u procesu sinteze  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  korišćen je homogeni rastvor nitrata sa zadatim odnosom katjona  $\text{Zn}:\text{Cr}=0.5$ . Nakon određivanja rastvorljivosti polaznih soli, utvrđivanja fizičko-hemijskih karakteristika i termijske analize prekursorske smeše (sl.10), pokazano je da izabrane soli karakteriše niska tačka topljenja, odnosno da se u procesu zagrevanja procesi topljenja, dehidracije i dekompozicije prekursora odvijaju gotovo istovremeno.

Specifičnost upotrebe ovog prekursora u procesu sinteze reakcionim raspršivanjem povećava rizik nastanka čestica neuniformnog oblika i veličine, jer proces kongruentnog topljenja soli započinje na temperaturama na kojima nije završen proces isparavanja rastvarača - vode, što može dovesti do zadržavanja gasa i porasta pritiska unutar formirane kapi/čestice do neke kritične vrednosti koja izaziva njeno rasprskavanje.

Medjutim, kontrolom kritičnih parametara procesa, temperature i protoka aerosola stvoreni su uslovi za odvijanje sukcesivnih procesa sušenja, isparavanja, skupljanja i konverzije po principu *jedna kap  $\Rightarrow$  jedna čestica*, pri čemu se misli na sekundarnu česticu. Atomizacija prekursorskog rastvora ultrazvučnim atomizerom radne frekvence  $f=17\text{ MHz}$  garantuje usku raspodelu veličine obrazovanih kapi čiji je srednji prečnik  $2,8\mu\text{m}$ , i koji će prema proračunu (jednačina 15) dovesti do nastanka čestica ekvivalentnog prečnika  $310\text{nm}$ . Nakon sinteze, analiza veličine i raspodele

veličina sintetisanih čestica pokazuje da je ostvarena srednja vrednost prečnika čestica (pri čemu se ova vrednost odnosi na aglomerat čestice primarnih nanočestica) u opsegu od 460 do 470nm. Kao rezultat toga, za prahove je utvrđena i veoma mala promena vrednosti specifične površine čestica, u opsegu 13,75-13,86m<sup>2</sup>/g (sl 13-15). Konstantnost navedenih vrednosti upućuje na zaključak da je neslaganje predviđenih i utvrđenih veličina srednjeg prečnika čestica pre rezultat odstupanja dobijenih formi nanofaznih čestica od oblika pravilne sfere na koju se ekvivalentni prečnik odnosi, s obzirom da su čestice zapravo aglomerati primarnih nanočestica što potvrđuju i ispitivanja morfoloških karakteristika prahova.

Naime, SEM analize prahova prikazane na sl 19-21, pokazuju da iako približno istih veličina, sintetisane čestice karakteriše različita površina, kao posledica uticaja vremena zadržavanja prahova u reakcionoj zoni, odnosno, vremensko-temperaturnog režima. Tako za prah zone I, čije je vreme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi reakcije iznosilo 3s, i preko kojeg je dodatnih 16 sati strujao vazduh temperature 700°C, karakteristično je prisustvo individualnih čestica prilično pravilnog sferičnog oblika i glatke površine. Srednja vrednost veličine čestica je 460nm. Nastanak spinelne faze ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> potvrđen je difraktometrijskom analizom. Iako je prema proračunu vreme zadržavanja čestica u zoni maksimalne temperature reaktora iznosilo svega 3s, utvrđena morfološka svojstva ispitanih čestica posledica su dodatnog boravka prahova u grejnoj zoni čija je temperatura 700°C. Naime, kako je i definisano u poglavlju 1.4, ova vremensko-temperaturna zavisnost u morfološkom smislu ima za posledicu promenu strukture sekundarne čestice tokom sukcesivnih mikroprocesa koji se dešavaju unutar nje obuhvatajući: nukleaciju primarnih kristalita; klasterovanje primarnih kristalita u zrna koje istovremno mogu predstavljati i/ili izgradjivati (više njih) primarne čestice; i agregaciju primarnih čestica u sekundarne čestice (polikristalne ili monokristalne). Procesi koji se dodatno dešavaju u uslovima produženog termičkog tretmana prahova su još i sekundarna aglomeracija sekundarnih (aglomerat) čestica i međučestično sinterovanje.

Utvrđena morfologija čestica praha zone I jasno svedoči o završetku procesa formiranja homogene polikristalne strukture unutar sekundarnih čestica, ali i rasta

izvesnog broja čestica do prečnika od  $1\mu\text{m}$  usled njihove aglomeracije i procesa sinterovanja.

Porast vremena zadržavanja praha iz zone II u zoni maksimalne temperature do vrednosti 6s, uz dodatno strujanje toplog vazduha značajno niže temperature ( $400^{\circ}\text{C}$ ) u trajanju od 16 sati, ima za rezultat nastanak čestica razvijenije površine, odnosno, na površini čestica je lako uočljivo prisustvo primarno obrazovanih čestica čija je veličina definisana prečnikom od oko 50nm. Pregledom SEM uzoraka može se uočiti prisustvo nekoliko većih čestica prečnika  $1\mu\text{m}$  nastalih procesom aglomeracije i sinterovanja sekundarnih čestica, ili je njihovo prisustvo posledica prethodne koalescencije kapi u procesu sinteze. Medjutim, i pored vidljivog prisustva ovih većih sekundarnih čestica statistička analiza veličine i raspodele veličine pokazala je usku raspodelu i dobru uniformnost morfoloških karakteristika ovog praha.

Za prah iz filtra kod kojeg je ukupno vreme zadržavanja čestica u reakcionoj zoni iznosilo 38s (od čega na maksimalnoj temperaturi reakcije 6s), karakterističan je nastanak čestica sundjeraste površine. Ove sekundarne čestice predstavljaju čvrste agregate primarnih čestica pri čemu je kod većine hemijski sastav primarnih čestica jednak dok je kod pojedinih (sl.25) moguće uočiti i razliku u hemijskom sastavu usled uspostavljanja različitog odnosa Zn/Cr jona. Realno, ovaj prah karakteriše najkraće vreme ukupnog termičkog tretmana što se odražava na procese difuzije katjona. Obrazovanje nanostrukture kroz formiranje primarnih čestica pokazuje da su raslojavanje i segregacija faza ograničene veličinom tih primarno oformljenih čestica, a ne prethodno definisanom veličinom kapi u procesu atomizacije.

Veličinu primarnih kristalita koji se ocrtavaju na mikrofotografijama dobijenim transmisionim elektronskim mikroskopom nije moguće precizno utvrditi usled njihovog nepravilnog oblika ali nam uvećani detalj na sl.28 ukazuje da je ta vrednost negde oko 20nm. Složena unutrašnja struktura sekundarnih čestica potvrđuje da su unapred definisani parametri procesa reakcionog raspršivanja, kao i izbor koncentracije prekursora u funkciji prekolacionog kriterijuma, obezbedili zapreminsku precipitaciju unutar svake kapi/čestice i formiranje trodimenzionalne mreže primarnih nanokristalita koji izgradjuju primarne čestice. Sa slike se može videti da sekundarne čestice u

zavisnosti od stepena zgrušavanja, odnosno sinterovanja primarnih čestica mogu ostati nanoporozne ili postati guste polikristalne čestice. Okvirno procenjena vrednost veličine primarnih kristalita je u potpunoj saglasnosti sa veličinom dobijenom na osnovu strukturne difraktometrijske analize ovog uzorka (22nm), tab.7 Poredjenjem utvrđenih strukturnih parametara prikazanih u tab. 7, ne može se utvrditi zavisnost promene veličine primarnih kristalita od vremena zadržavanja čestice u reakcionoj zoni ali se može videti da se utvrdjena tendencija promene odnosi i na promenu mikronaprezanja.

Sa difraktograma prahova koji su potvrdili nastanak spinelne faze  $ZnCr_2O_4$  u svim sintetisanim uzorcima pored veličine primarnih kristalita, mikronaprezanja, i parametara jedinične ćelije  $a$  i  $u$ , možemo dobiti i faktore okupiranosti pojedinih položaja u kristalu i promene parametra jedinične ćelije rešetke spinela (program Koalariet-X-Fit)

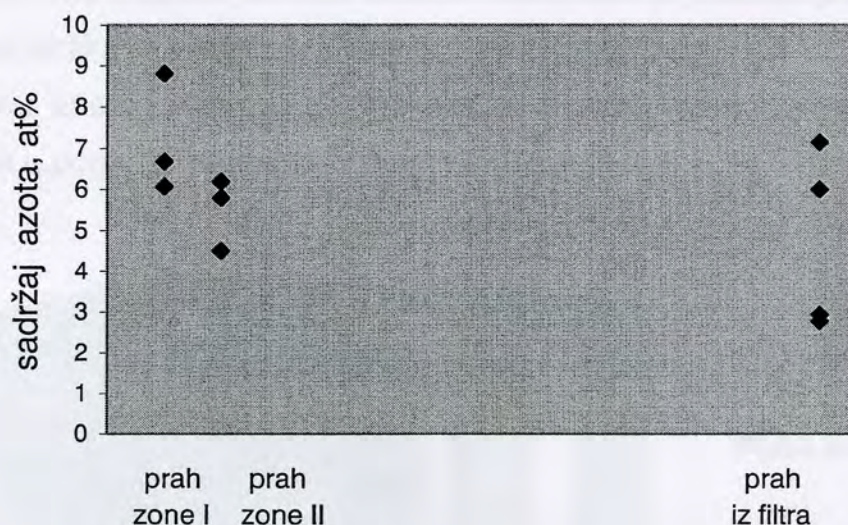
Na bazi podataka o faktoru okupiranosti određenih položaja jona u jediničnoj ćeliji spinela moguće je izračunati odnos katjona, odnosno utvrditi stepen postignute stehiometrije u prahovima. Ove vrednosti, prikazane u tab. 12 potvrđuju obrazovanje spinela sa odnosom katjona koji je veoma blizak unapred definisanom odnosu od 0.5.

Tab. 12 Faktor okupiranosti simetrijskih položaja jona u jediničnoj ćeliji spinela obrazovanog procesom reakcionog raspršivanja

Prah:	Vreme zadržavanja	Faktor okupiranosti sim. položaja, %	Ostvareni odnos kat.
Zone I	3s na $T_{max}$ + 16h na $700^{\circ}C$	Zn: 0,9760	0,496
		Cr: 0,9835	
zone II	6s na $T_{max}$ + 16h na $400^{\circ}C$	Zn: 1,0353	0,481
		Cr: 1,0762	
iz filtra	6s na $T_{max}$ , (ukupno 38s)	Zn: 0,9951	0,518
		Cr: 0,9593	

Nasuprot tome, na sl 19-30 prikazani su rezultati kvalitativno-kvantitativne analize hemijskog sastava ukupno analizirane količine prahova, kao i utvrdjeni odnos katjona Zn i Cr u pojedinačnim česticama. Po svom hemijskom sastavu prahove dobijene postupkom dirigovane sinteze odlikuju fazni sastavi zona I - 0,7; zona II - 0,67; u filtru - 0,68. Takodje, u česticama je utvrdjeno i prisustvo azota koje može biti

posledica eventualnog zaostajanja izvesne količine prekursora koji u uslovima procesa reakcionog raspršivanja nije podlegao konverziji, ili njegove adsorpcije usled razvjenosti površine sekundarnih čestica. S obzirom na činjenicu da termijskom analizom prahova, a takodje i difraktometrijskom analizom faznog sastava čestica nije utvrđeno prisustvo zaostalog nitrata, prisustvo azota je verovatnije posledica procesa adsorpcije ovog gasa po površini primarno obrazovanih čestica, što je vidljivo i sa sl.26 koja potvrđuje homogenu raspodelu ovog elementa unutar jedne od sekundarnih čestica. U prilog tome govori i utvrđena tendencija povećanja sadržaja azota sa smanjenjem veličine ispitanih čestica (175, 176), koja se uočava i na sl. 27. Ukoliko se utvrđene vrednosti sadržaja azota prikažu i u funkciji vremena zadržavanja čestica u reakcionoj zoni, sl. 48, uočava se trend opadanja koncentracije azota sa produženjem vremena zadržavanja čestica.



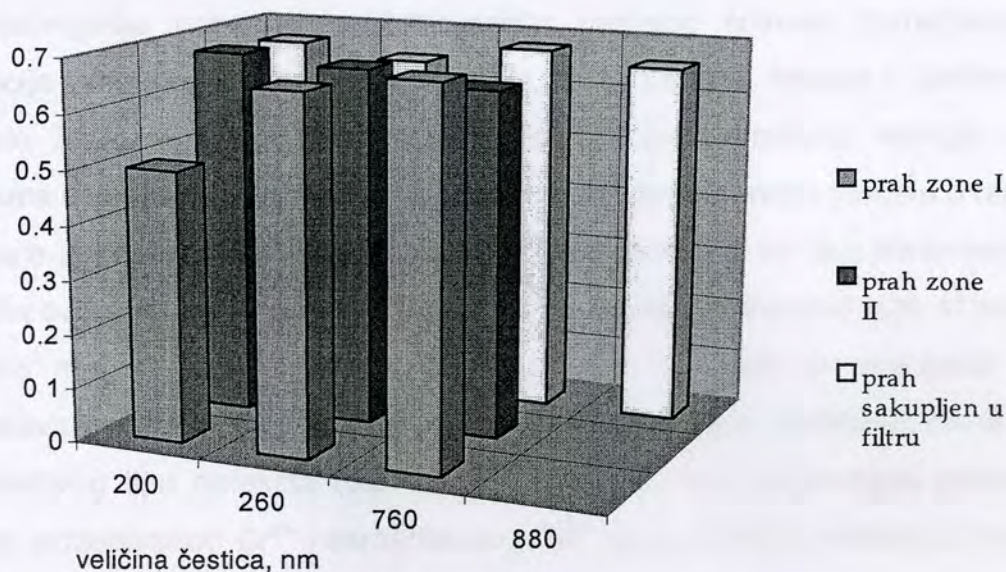
Sl. 48. Sadržaj azota u funkciji vremena zadržavanja čestica u reakcionim zonama

EMAX analiza hemijskog sastava čestica, sl.26, potvrdila je i uniformnost sadržaja katjona i anjona spinelne faze ukazujući da nije došlo do vidljive segregacije nižih oksida dodatno potvrđujući predloženi mehanizam nastanka čestica procesom zapreminske precipitacije.

Na osnovu iznetog i na bazi analize zavisnosti uspostavljenog odnosa jona cinka i hroma u funkciji veličine čestica, sl. 49, može se doći do sledećih rezultata dirigovane sinteze:

- utvrđena je praktično konstantna vrednosti odnosa jona cinka i hroma dobijenog ispitivanjem ukupnih uzoraka prahova zona I i II, i iz filtra (0,70; 0,67 i 0,68, respektivno),
- sa smanjenjem veličine ispitanih čestica uočava se tendencija približavanja dobijenih vrednosti sadržaja jona cinka i hroma zadatoj stehiometrijskoj vrednosti, (čestica prečnika 240nm; tab. 8, zona I),
- promena vrednosti uspostavljenog odnosa jona cinka i hroma u najvećoj i najmanjoj ispitanoj čestici razlikuje se za  $\pm 2,25\%$  (tab. 8, čestice praha sakupljenog u filtru prečnika 880 i 200nm), i
- u česticama približno jednake veličine ustanovljen je približno jednak odnos ovih jona bez obzira na vreme zadržavanja u reakcionoj zoni.

Na osnovu iznetog može se zaključiti da je u prahovima ostvarena homogenost i uniformanost u pogledu morfoloških i hemijskih karakteristika.



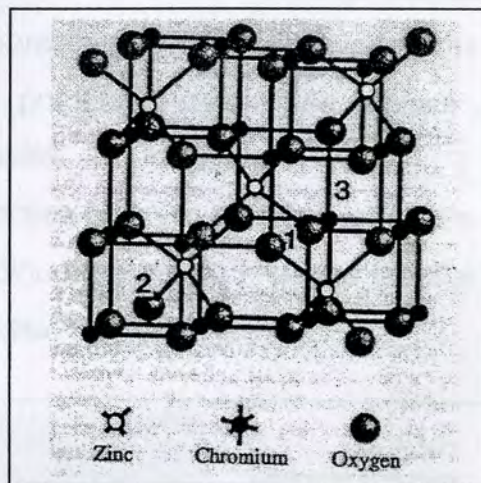
Sl. 49 Odnos Zn i Cr jona u funkciji veličine čestica prahova

Postignuta homogenost sastava prahova dobijenih reakcionim raspršivanjem zadržava se i nakon dodatnog termičkog tretmana (2h na 1000°C, vazduh) (sl. 32 i 33). Difraktometrijska strukturalna analiza praha I nakon termičkog tretmana (sl. 29; tab. 9), pokazuje visoku kristaliničnost spinelne faze čija zastupljenost u uzorku iznosi 98,1%. Vrednost okupiranosti pojedinih katjonskih položaja u jediničnoj ćeliji spinela ( $Zn^{+2}:0,9951$ ,  $Cr^{+3}:0,9593$ ) implicira nastanak faze sa odnosom katjona  $Zn/Cr=0,52$ .

Prisustvo ZnO faze kao prateće faze u procesu sinteze spinela sastava  $ZnCr_2O_4$  nije neobično iako je prema literaturi za jedinjenja iz grupe spinela tipičnija nestehiometrija usled rastvaranja viška oksida koji u sebi ima trovalentni katjon - u ovom slučaju  $Cr_2O_3$  [136]. Takođe, visoke temperature u procesu sinteze spinela pogoduju difuziji - obrazovanju Šotkijevih, kao i tri tipa Frenkelovih defekata, što zbirno govori o velikoj verovatnoći nastajanja defektne strukture. Stehiometrijski  $ZnCr_2O_4$  ima površinski centrirano kubno pakovanje kiseoničnih jona prostorne grupa  $Fd3m$ , u kojem jedinična ćelija ima vrednost parametra  $a$ : 8.34Å. Pregledom eksperimentalno utvrđenih podataka može se uočiti da ova vrednost varira u opsegu od 8.321 do 8.359Å [133-139], pri čemu je u nekim od slučajeva dokazano prisustvo defekata ali ne i stehiometrija, odnosno, nestehiometrija nastalog spinela. Tumačenje utvrđenih varijacija moguće je na osnovu modela za simulaciju idealne i defektne strukture spinela  $ZnCr_2O_4$ , baziranom na termodinamičkom proračunu energija obrazovanja defekata u zadatoj kristalnoj formi (tab.13) [137]. Prema ovom modelu u rešetki spinela moguće je prisustvo  $Zn^{2+}$  u višku, pri čemu u zavisnosti od tipa obrazovanih defekata sadržaj ovih jona može da iznosi i 50% ukupnih katjona spinelne faze. U jediničnoj ćeliji spinela moguća su tri intersticijska položaja, od kojih je energetski najstabilniji oktaedarski položaj 1, sl. 50. Takođe, utvrđene energije nastajanja Šotkijevog (5eV) i Frenkelovog tipa defekata (6.57eV) su značajno veće od energija procesa zamene mesta oktaedarskog  $Cr^{3+}$  i tetraedarskog  $Zn^{2+}$  jona (1.6eV) u rešetki, iz čega proizilazi da je formiranje ovog defekta dominantno za spinelnu strukturu.

Tab. 13 Energije obrazovanja defektne strukture spinela [137]

Tip defekta	$\Delta H$ (eV)
obrazovanje rešetke $Zn_{\infty}^{2+} + 2Cr_{\infty}^{3+} + 4O_{\infty}^{2-} \rightarrow ZnCr_2O_4$	-194.67
obrazovanje vakancija $Zn_{Zn}^x \rightarrow Zn_{\infty}^{2+} + V_{Zn}''$ $Cr_{Cr}^x \rightarrow Cr_{\infty}^{3+} + V_{Cr}'''$ $O_o^x \rightarrow O_{\infty}^{2-} + V_o^{**}$	25.98 53.98 23.93
obrazovanje oktaedarskih intersticija $Zn_{\infty}^{2+} \rightarrow Zn_i^{**}$ $Cr_{\infty}^{3+} \rightarrow Cr_i^{***}$ $O_{\infty}^{2-} \rightarrow O_i''$	-14.66 -40.56 10.79
reakcije razmene $Zn_{\infty}^{2+} + V_{Cr}''' \rightarrow Zn_{Cr}$ $Cr_{\infty}^{3+} + V_{Zn}'' \rightarrow Cr_{Zn}^{\bullet}$	-24.58 -53.83
prelazi elektrona $Zn_{\infty}^{2+} \rightarrow Zn_{\infty}^{3+} + e_{\infty}$ $Cr_{\infty}^{3+} \rightarrow Cr_{\infty}^{4+} + e_{\infty}$ $\frac{1}{2}(O_2)_{\infty} \rightarrow O_{\infty}$ $O_{\infty} + e_{\infty} \rightarrow O_{\infty}$ $O_{\infty} + e_{\infty} \rightarrow O_{\infty}^{2-}$ $Zn_{Zn}^x \rightarrow Zn_{Zn}^{\bullet} + e_{\infty}$ $Zn_{Cr}^x \rightarrow Zn_{Cr}^x + e_{\infty}$ $Cr_{Cr}^x \rightarrow Cr_{Cr}^{\bullet} + e_{\infty}$ $Cr_{Zn}^{\bullet} \rightarrow Cr_{Zn}^{**} + e_{\infty}$ $O_o^x \rightarrow O_o^{\bullet} + e_{\infty}$	39.72 49.13 2.56 -1.46 7.22 7.98 6.70 5.13 6.94 8.40
$Zn_i^{**} + 2 Zn_{Cr} \rightarrow \{Zn_i^{**} : 2Zn_{Cr}\}$ $V_o^{**} + 2Zn_{Cr} \rightarrow \{V_o^{**} : 2Zn_{Cr}\}$ $Cr_{Cr}^{\bullet} + Zn_{Cr} \rightarrow \{Cr_{Cr}^{\bullet} : Zn_{Cr}\}$	-2.05 -2.97 -0.64
Šotkijev tip defekta $Zn_{Zn}^x + 2Cr_{Cr}^x + 4O_o^x \rightarrow V_{Zn}'' + V_{Cr}''' + 4V_o^{**} + ZnCr_2O_4$	34.98
Frenkelov tip defekata: $A_A^x \rightarrow V_A^n + A_i^{n-}$ O: Cr: Zn:	13.14 13.42 11.33
zamena položaja katjona $Zn_{Zn}^x + Cr_{Cr}^x \rightarrow Zn_{Cr} + Cr_{Zn}^{\bullet}$	1.56

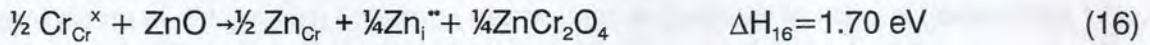


Sl. 50 Kristalna rešetke spinela sa naznačenim intersticijskim položajima

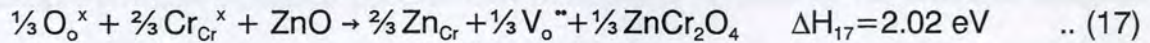
Proračun verovatnoće zastupljenosti nekog od mogućih defekata strukture diktira mehanizam rastvaranja ZnO faze u spinelu i obrazovanje faze definisane formulom  $Zn_{(1+3x)}Cr_{(2-2x)}O_4$  dok poredjenje termodinamičke stabilnosti mogućih puteva rastvaranja sužava izbor na dva najverovatnija mehanizma, i to [137]



- preraspodelu jona cinka na položaje hroma i obrazovanje intersticijskih položaja u kristalnoj rešetki spinela

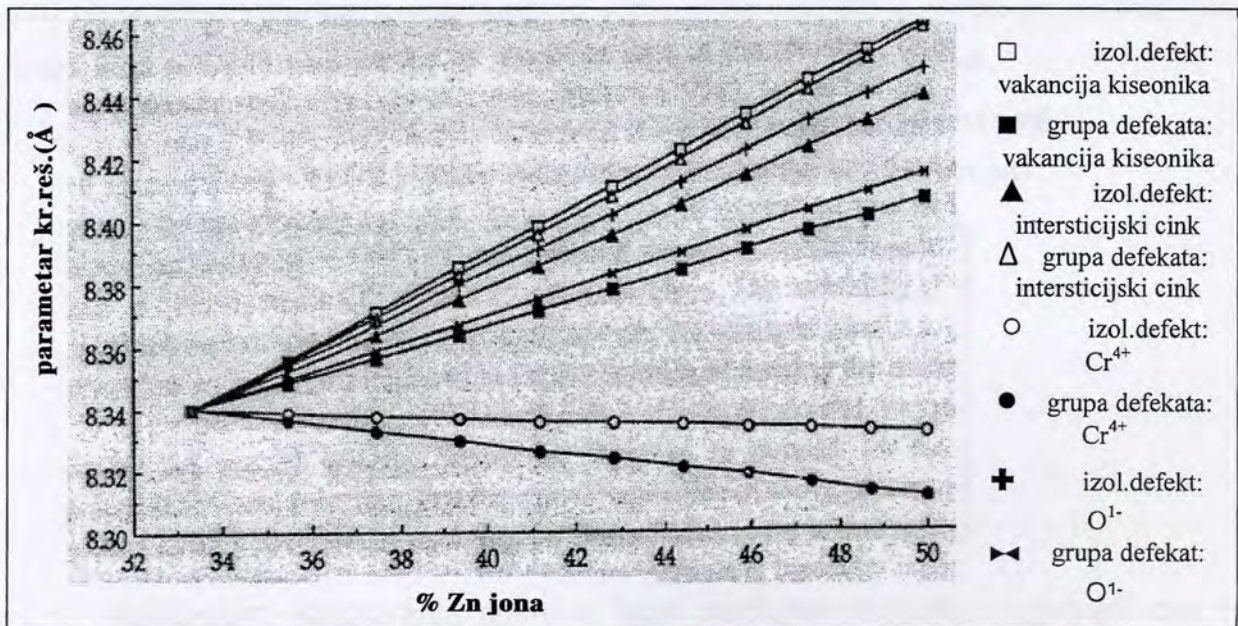


- i obrazovanje kiseoničnih vakancija na mestu intersticijskog cinka



Vodeći računa o zakonu o održanju mase, poredjenje entalpija ovih procesa ( $4\Delta H_{16}/3$  sa  $\Delta H_{17}$ ) ukazuje na verovatniju kompenzaciju viška naelektrisanja nastalog usled prisustva intersticijskog cinka na račun novo-obrazovanih kiseoničnih vakancija u rešetki spinela. Medjutim, u realnim uslovima pomenuti defekti se nalaze u medjusobnoj interakciji, i to  $\{2\text{Zn}_{\text{Cr}}, \text{Zn}_i^{\bullet\bullet}\}$  u jednačini 16, odnosno  $\{2\text{Zn}_{\text{Cr}}, \text{V}_o^{\bullet\bullet}\}$  u jednačini 17, što dodatno menja ukupne energije procesa čineći ih približno jednakim

Rastvaranje ZnO u rešetki spinela menja veličinu parametara kristalne rešetke  $a$  u zavisnosti od sadržaja cinka i tipa ostvarenih defekata, sl 51 [137].



Sl. 51 Odnos parametra kristalne rešetke spinela i koncentracije Zn<sup>2+</sup> jona u spinelu prema modelu [137]

Za svaki od ispitanih mehanizama rastvaranja utvrđena je linearna promena parametara  $a$  sa promenom sadržaja jona cinka. Termodinamički najostvariviji prikazani su na sl. 51 pravim linijama i simbolima ● (jednačina 16) i ■ (jednačina 17)

Ukoliko vrednost parametra  $a$  kristalne rešetke praha zone I nakon dodatnog termičkog tretmana dobijene programom Kolariet-Xfit nanesimo na ordinatu dijagrama na sl. 51, videćemo da je jedini mogući mehanizam rastvaranja cinka u spinelu kod ovog praha definisan jednačinom 16. Ukupni procentualni udeo katjona cinka određen ovim mehanizmom iznosi 38.5%. Kako je idealni spinel  $ZnCr_2O_4$  definisan sadržajem cinka od 33.3%, vrednost sa dijagrama ukazuje na nastajanje nestehiometrijskog spinela tipa  $Zn_{(1+3x)}Cr_{(2-2x)}O_4$ , odnosno u ovom slučaju sa odnosom katjona Zn/Cr od 0.6.

Provera izabranog mehanizma rastvaranja ZnO kao i validnost modela moguća je na bazi eksperimentalno utvrđene vrednosti sadržaja jona hroma i cinka (energetsko disperzivna spektroskopija, sl. 32) Ona potvrđuje napred definisani mehanizam rastvaranja, istovremeno dajući nešto viši sadržaj jona cinka u jediničnoj ćeliji spinela, tab. 14. Srednja vrednost procentualnog udela cinka određena modelom na ovaj način iznosi 37.2%. Pri tome sadržaj kiseonika je označen sa  $x$ , gde je  $x \sim 4$ .

Tab. 14 Stehiometrija čestica i % udeo jona Zn u jediničnoj ćeliji spinela za prah zone I nakon dodatnog termičkog tretmana

odnos Zn/Cr (EDS)	stehiometrija spinela	% Zn jona u jed.ćeliji
0.55	$Zn_{1,172}Cr_{1,952}O_x$	35,7
0.57	$Zn_{1,112}Cr_{1,932}O_x$	36,7
0.57	$Zn_{1,102}Cr_{1,932}O_x$	36,7
0.68	$Zn_{1,246}Cr_{1,836}O_x$	41,5
0.53	$Zn_{1,045}Cr_{1,970}O_x$	34,8
0.59	$Zn_{1,129}Cr_{1,914}O_x$	37,6

Mehanizam obrazovanja spinelne faze predložen modelom i jednačinom 16, odgovara i prahovima dobijenim procesom reakcionog raspršivanja (prahovi zone I, II iz filtra), jer nanošenje vrednosti parametara kristalne rešetke  $a$  iz tab. 7 na ordinatu dijagrama prikazanog na sl. 51 daje meru nestehiometrije i kod ovih prahova, i to: prah zone I je okarakterisan procentualnim udelom jona cinka od 37,5%, i odnosom katjona

od 0,59; prah zone II je okarakterisan procentualnim udelom jona cinka od 33,8%, i odnosom katjona u spinelu od 0,51, i prah iz filtra je okarakterisan procentualnim udelom jona cinka od 36% i odnosom katjona u spinelu od 0,55.

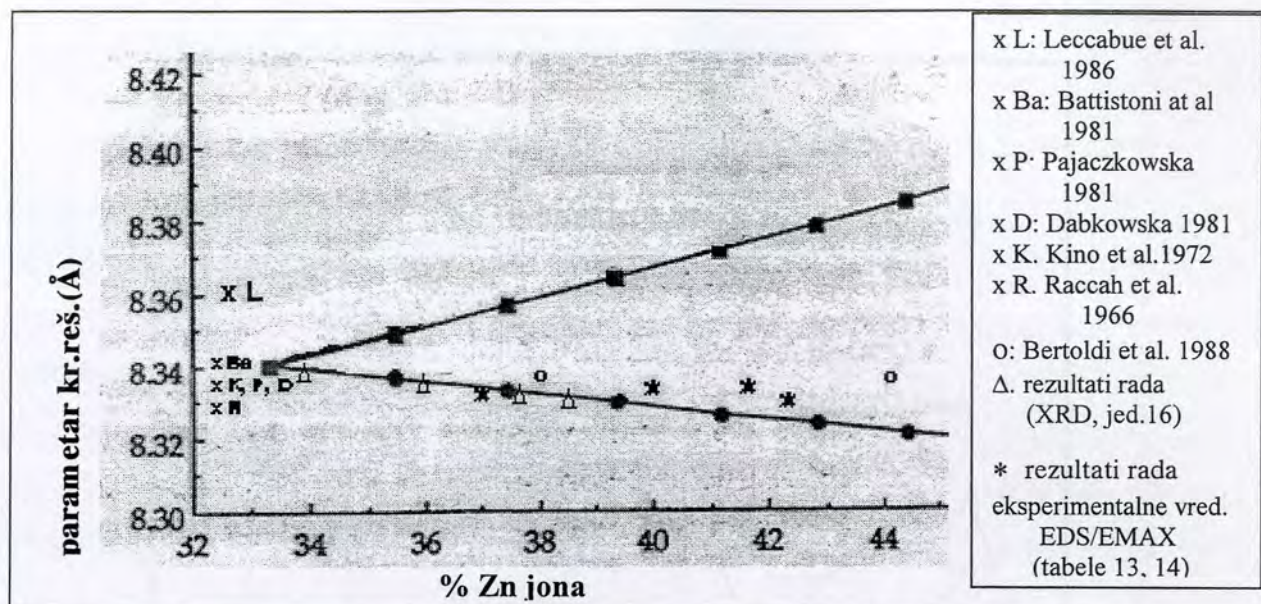
Ukoliko se i za ove prahove provera primenjenog modela bazira na eksperimentalno utvrđenim vrednostima sadržaja cinka i hroma (EDAX analiza), prikazanim na sl. 19, 20 i 21 dobijaju se vrednosti prikazane u tab. 15.

Tab. 15 Stehiometrija prahova % udeo jona Zn u jediničnoj ćeliji spinela

Prah	odnos Zn/Cr (EDS)	stehiometrija spinela	% Zn jona u jed. ćeliji
zone I	0,70	$Zn_{1,272}Cr_{1,820}O_x$	42,3%
zone II	0,67	$Zn_{1,1235}Cr_{1,844}O_x$	39,9%
iz filtra	0,68	$Zn_{1,1246}Cr_{1,836}O_x$	41,5%

Potpuna slika o primenljivosti modela baziranog na proračunu termodinamički mogućih mehanizama obrazovanja strukture spinela [137] u tumačenju eksperimentalno utvrđenih parametara strukture spinelne faze dobijene u procesu dirigovane sinteze reakcionim raspršivanjem, ali i praha zone I nakon dodatnog termičkog tretmana može se sagledati nakon prikaza dobijenih vrednosti na dijagramu, sl.52. Na istom dijagramu nanete su i vrednosti parametra kristalne rešetke spinela nadjenih pregledom literature [133-138], pri čemu se vidi da su eksperimentalni rezultati dobijeni u ovom radu primereniji modelu obrazovanja defektne strukture usled prisustva  $Cr^{4+}$  defekata u poredjenju sa ostalim literaturnim podacima.

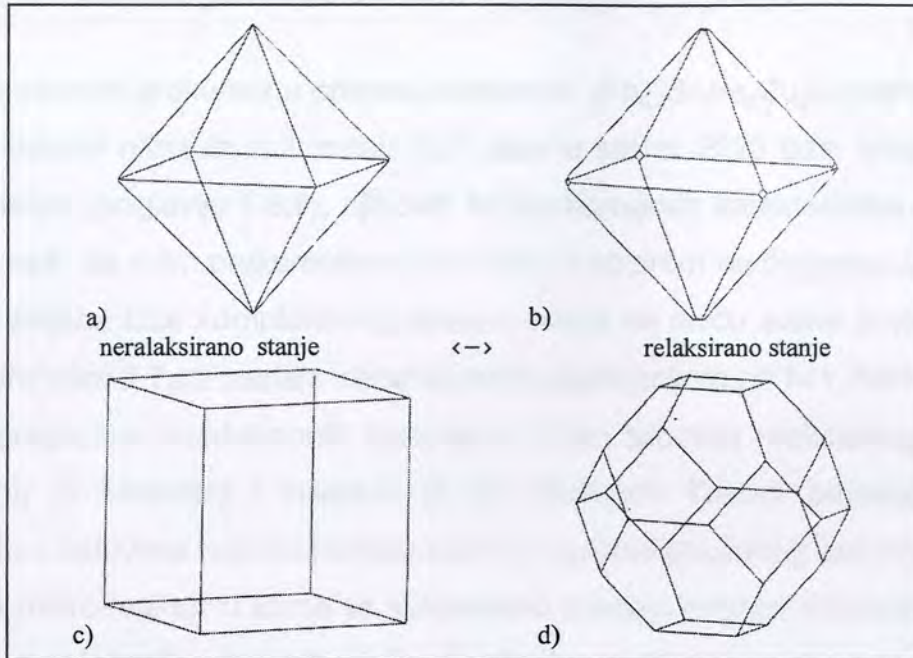
Na bazi prikazanog modela a sa ciljem dalje optimizacije senzorskih, odnosno, katalitičkih svojstava spinela izvršeno je i predviđanje morfologije čestica koje će ova svojstva i posedovati [139]. Predviđanje je vršeno korišćenjem programskog paketa Marvin koji se bazira na proračunu energija obrazovaja i rasta pojedinih kristalnih ravni, odnosno uspostavljanja energetske ravnoteže rasta prostih formi kristala u kristalnoj kombinaciji, uz ostvarivanje minimuma energije slobodnih površina za datu formu kristala.



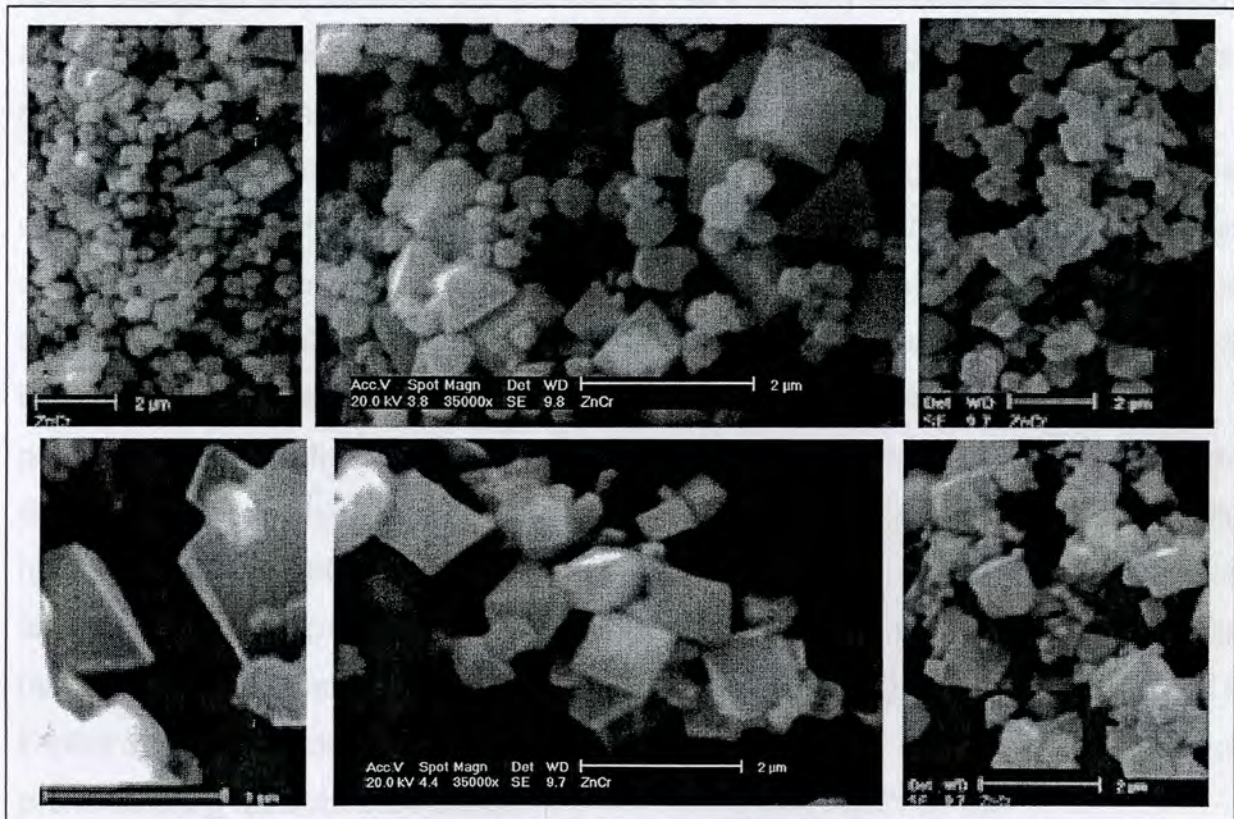
Sl. 52 Poredjenje saglasnosti strukturnih karakteristika spinela dobijenih reakcionim raspršivanjem i ostalih literaturnih podataka sa modelom [137]

Predviđena su dva moguća oblika kristala spinelne faze  $ZnCr_2O_4$ , koji se mogu javiti u svom nerelaksiranom i relaksiranom stanju, što je upravo posledica koncentracije defekata prisutnih u njima, sl. 53. Zajednička karakteristika predviđenih kristalnih formi je njihova odredjenost oktaedriskim  $\{111\}$  i heksaedarskim  $\{220\}$  i  $\{400\}$  kristalnim ravnima, ili je rezultat njihove kombinacije u relaksiranom stanju (koje karakteriše porast koncentracije defekata) Sa slike je lako uočljiva izrazitija promena morfologije sa porastom defekata u strukturi spinela prema modelu baziranom na postizanju minimuma energije slobodnih površina gde su ravni heksaedra mnogo razvijenije te heksaedar prelazi u oktaedron nakon relaksacije.

Ukoliko predviđene kristalne forme uporedimo sa morfologijom prahova dobijenih dirigovanom sintezom reakcionim raspršivanjem, sl. 54, može se zaključiti da je morfologija predviđena modelom obrazovanja i rasta kristalnih ravni nakon relaksacije (sl.53b) upravo dominantna morfologija čestica u prahu zone I nakon dodatnog termičkog tretmana. Ovim je posredno potvrđena i veza struktura-svojtvo čime su ostavreni ciljevi dirigovane sinteze nanostrukturnih prahova zadatih svojstava u ovom sistemu



Sl. 53 Predvidjene morfologije kristala spinela po modelu: a,b) obrazovanja i rasta ravni u kristalu; c, d) uspostavljanja ravnoteže energija površine [150]



Slika 54. Ostvarene morfologije čestica praha zone I nakon dodatnog termičkog tretmana

### 3.2. Analiza procesa sinteze $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Kao osnovni prekursor u procesu sinteze  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha korišćen je homogeni rastvor nitratnih soli metala koji ulaze u sastav 2223 faze. Izbor je uslovljen na bazi analize (poglavlje 1.5.2), njihovih fizičko-hemijskih karakteristika i prethodnog iskustva u radu sa ovim prekursorom [177-180]. S obzirom na činjenicu da se reakcija nastajanja željene faze kompleksnog sastava odvija na nivou svake pojedinačne kapi srednjeg prečnika  $2.7\mu\text{m}$  nastale ultrazvučnom atomizacijom pri  $f=1,7\text{MHz}$ , eventualna pojava segregaciono-nukleacionih fenomena tokom procesa reakcionog raspršivanja ograničenog je karaktera i svedena je na minimum. Tokom procesa reakcionog raspršivanja u uslovima koji obuhvataju kontrolu gustine stvorenog aerosola, svaka kap predstavlja mikro-reaktor u kome se sukcesivno odvijaju procesi sušenja, isparavanja, skupljanja, precipitacije, dekompozicije i inicijalnog sinterovanja nanoporoznih čestica srednje veličine 320nm. Imajući u vidu prednosti postojanja *in-situ* izvora toplote u kapi usled uvođenja termolabilne komponente (urea 2%mas.) i efekta termičke eksplozije, navedeni procesi se u slučaju atomizacije modifikovanog prekursora odvijaju u redukovanoj zapremini kapi/čestice.

Efekat koji urea ima na proces razlaganja osnovnog prekursora u procesu reakcionog raspršivanja utvrđen je na osnovu rezultata termijske analize dehidratisanog nitratnog prekursora sa i bez dodatka uree, korišćenih u procesu sinteze  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha (sl.34) Proces kontrolisane hidrolize praćen intenzivnim oslobadanjem toplote u temperaturnoj oblasti do  $220^\circ\text{C}$ , odvija se paralelno sa procesima precipitacije i konverzije smeše nitrata, ubrzavajući ga time i doprinoseći nastajanju prostih oksida u istom koraku Proces razlaganja stroncijum nitrata i nastanak SrO u temperaturnoj oblasti oko  $590^\circ\text{C}$ , uočava se pri termijskoj analizi oba prekursora, ali i pri analizi uzorka dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora. Postojanje endotermnog pika na  $T=550^\circ\text{C}$ , sl.36, implicira činjenicu da je u prahu dobijenom reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora zaostala određena količina stroncijum nitrata.

Prisustvo nerastvorenih čestica polazne stroncijumove soli potvrđeno je difraktometrijskom analizom, sl.37. Prema kartici JCPDS 25-0746, vrednostima  $2\theta=19,739$ ;  $38,337$  i  $40,134$  odgovaraju najjače refleksije kristalografskih ravni  $\{111\}$ ,  $\{311\}$  i  $\{222\}$  stroncijum nitrata kubne strukture, čiji je parametar kristalne rešetke  $a=7,781\text{Å}$ . Takodje, u uzorku su detektovane i refleksije  $\{111\}$  i  $\{200\}$  kubnog stroncijum oksida,  $a=5,160\text{Å}$ , pri  $2\theta=29,959$  i  $38,337$ ; respektivno.

Rezultati ispitivanja morfološkog i hemijskog sastava praha (sl. 41), potvrđuju prisustvo dve različite forme čestica, i to: u masi blago aglomerisanih sferičnih čestica uniformnog izgleda i srednje veličine 400nm, jasno se uočavaju i značajno veće čestice poliedarskog oblika, čija je analiza hemijskog sastava pokazala visok sadržaj stroncijuma i kiseonika. Nukleacija i rast čestice oksida čija dimenzija u pravcu duže ose iznosi i do  $15\mu\text{m}$  malo je verovatan, osim u slučaju kada zajedno sa raspršenim rastvorom u reakcionu peć dospeju i nerastvoreni kristali soli, čija je delimična konevrzija moguća. Izneta pretpostavka je u saglasnosti sa napred predloženim rezultatima difraktometrijske i termijske analize. U tom slučaju izostanak detekcije azota pri analizi hemijskog sastava ovih čestica (sl. 41, markirana čestica br 1), može biti posledica preklapanja emisionih linija azota i kiseonika.

Iako rezultati skanirajuće-elektronske mikroskopije i energo-disperzivne spektroskopije ukazuju na postojanje čestica slične morfologije i sastava i u prahu dobijenom reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom (sl. 42), njihov ukupan sadržaj je zanemarljivo mali (što potvrđuju i rezultati termijske i difraktometrijske analize) i nema efekta na proces nastajanja 2223 faze.

S druge strane, prisustvo pojedinih refleksija jedinjenja niže stehiometrije, kao što su  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , i  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  (sl. 38) nije moguće potvrditi analizom hemijskog sastava u čestici usled malih dimenzija precipitiranih substrukturnih jedinica - primarnih čestica od kojih su ove čestice izgrađene. Izraženije refleksije kristalografskih ravni tetragonalne 2223 faze koja se u ovom uzorku nalazi zajedno sa ortorombičnom 2212 fazom ukazuju na činjenicu da prisustvo uree u osnovnom prekursorskom rastvoru promoviše nastajanje multikomponentnih čestica koje su po sastavu bliže sastavu 2223 faze. Prividno ubrzavanje procesa formiranja željene faze

svakako je rezultat i dodatnog usitnjavanja čestica usled iniciranja termičke eksplozije u svakoj od njih. Smanjenje količine prekursora u kojoj se odigrava hemijska reakcija, pri uspostavljenim parametrima procesa reakcionog raspršivanja implicira skraćenje vremena potrebnog za konverziju prostih oksida u složenije, što ukupno doprinosi bržoj nukleaciji 2223 faze unutar svake pojedinačne kapi/čestice.

Mehanizam formiranja 2223 faze uslovljen je samim postupkom sinteze. U zavisnosti od izbora prekursora, temperaturnog režima i atmosfere, rezultati istraživanja ukazuju na više različitih mehanizama, i to:

- reakcijama disproporcije: 2212 faza  $\Rightarrow$  2223 fazu + 2201 fazu [181], pri čemu reakcija može da se nastavi ukoliko u prisustvu PbO dodje do rastvaranja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{3+}$  jona i izgradnje nove količine 2212 faze koja će razlaganjem dati 2223 fazu [182],
- peritektičkim procesom topljenje jedinjenja  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$  daje 2223 fazu,  $\text{O}_2$  i tečnu fazu [183], pri čemu je prema nekim autorima [184] moguće dalje rastvaranje  $(\text{Sr},\text{Ca})\text{CuO}_2$  u nastaloj tečnoj fazi i precipitacija 2223 faze;
- precipitacijom iz tečne faze: prvo nastaju 2212 faza,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  i  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , a zatim dolazi do difuzije  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jona u 2212 fazu  $\Rightarrow$  2223 faza [185],
- reakcijom tečne faze nastale na temperaturama iznad  $825^\circ\text{C}$  topljenjem 2201 faze i  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  sa 2212 fazom [186];
- direktnom precipitacijom 2223 faze iz tečne faze po svom sadržaju bogate olovom u kojoj su rastvorene 2212 faza i mešoviti oksidi tipa  $(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$  [187];
- sukcesivnom precipitacijom iz tečne faze: najpre precipitacijom nastaje prosti oksid kalcijuma koji u reakciji sa tečnom fazom, po sastavu bogatom olovom, i formiranom 2212 fazom daje 2201 fazu i novu tečnu fazu, koja je po sastavu bogata  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jonima, i iz koje dalje precipitacijom nastaje 2223 faza [188];
- difuzijom potrebne količine  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jona u 2212 fazu, 2223 faza započinje svoj rast na granicama zrna 2212 faze [189], pri čemu rast može biti difuziono ili nukleaciono kontrolisan [190],



Na osnovu analize eksperimentalno dobijenih rezultata procesa dirigovane sinteze nanostrukturnog  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  praha reakcionim raspršivanjem može se zaključiti da procesu nastajanja 2223 faze prethodi proces formiranja 2212 faze, pri čemu je favorizovan nastanak ortorombičnih kristalnih formi. Ortorombično-tetragonalni prelaz u perovskitnim strukturama je u direktnoj vezi sa koncentracijom kiseonika u njima i može dovesti kako do porasta  $T_c$  vrednosti, tako i do potpunog gubitka superprovodnih karakteristika. Za sistem Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O promena koncentracije kiseonika posledica je preraspodele postojećih vakancija u  $(\text{Bi,Pb})\text{O}$  i  $\text{CuO}_2$  ravnima, pri čemu maksimalni sadržaj kiseonika ne prati uvek i maksimalna vrednost parametara superprovodljivosti, usled pojave efekta presićenosti. Pokazano je da do preraspodele vakancija može doći i unutar jedne kristalne ravni što vodi nastanku superprovodnih i nesuperprovodnih nanodomena u kristalu, pa se smatra da je makroskopska superprovodljivost zapravo rezultat tunelovanja elektrona između ovih domena [191, 192]. Potvrđeno je i da olakšanoj difuziji kiseonika pri nastajanju  $(\text{Bi,Pb})$ -2223 faze delimično doprinosi i inkorporacija  $\text{Pb}^{2+}$  jona na mesto  $\text{Bi}^{3+}$ , usled promene valence ovog elementa na temperaturama višim od  $800^\circ\text{C}$  [193, 194].

Za prahova zadanog sastava -  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , dobijenih reakcionim raspršivanjem, karakteristično je inicijalno *in-situ* formiranje tetragonalne 2223 faze, pri čemu njen sadržaj dalje raste u procesu dodatnog termičkog tretmana prahova u kiseoniku ( $845^\circ\text{C}$ , 2h), sl. 39 i 40. Po svom sadržaju, u prahovima je maksimalno zastupljena 2212 faza, dok prisustvo različitih nižih oksida ukazuje na različitost ostvarenog stepena reakcije unutar kapi/čestica tokom procesa reakcionog raspršivanja. Tako je u prahu dobijenom reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora utvrđeno prisustvo  $\text{SrO}$  i  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , dok je za prah nastao reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom karakteristično prisustvo binarnih oksida sastava  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  i  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Na osnovu ovoga moguće je zaključiti da procesu formiranja 2223 faze predhodi precipitacija 2212 faze unutar kapi/čestice, a da zatim olakšanom difuzijom katjona iz tečne faze (usled topljenja  $\text{Ca}_5\text{PbO}_4$ ) nastaje 2223 faza. Usvojeni zaključak potvrđuje dalja nukleacije 2223 faze u procesu

termičkog tretmana ovih prahova, kao i potpuni nestanak ovih jedinjenja uz zadržavanje izvesnih količina  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

Sudeći po intenzitetu refleksija  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , sadržaj ove faze je nešto veći kod uzorka nastalog raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora, što se može dovesti u vezu i sa izraženijim endotermnim efektom ( $T > 820^\circ\text{C}$ ) uočenom pri termičkoj analizi prahova, sl. 36. U procesu sinteze 2223 faze reakcionim raspršivanjem favorizovan je nastanak  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  usled velike brzine reagovanja olova i kalcijuma. Značajnije prisustvo ovog jedinjenja doprinosi topljenju 2212 faze, jer prema faznom dijagramu  $\text{CaO-PbO}$ , u ovom sistemu dolazi do inkongruentnog topljenja  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  već na temperaturi od oko  $822^\circ\text{C}$ , pri čemu nastaje  $\text{CaO}$  i tečna faza. Male količina ovog jedinjenja značajno ubrzavaju nastajanje 2223 faze, snižavaju temperaturu i skraćuju proces dodatnog termičkog tretmana praha [185]. Navedeno je u saglasnosti sa rezultatima analize faznog sastava praha dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom, kod kojeg je nakon termičkog tretmana od samo 2h postignut značajan stepen konverzije 2212 faze u 2223 fazu

Kod prahova dobijenih reakcijama u čvrstoj fazi, inicijalni period termičkog tretmana koji dovodi do konverzije 2212 faze u 2223 fazu iznosi 120h [195], dok je ovaj period nešto kraći kod prahova dobijenih koprecipitacijom oksalata metala [196]. Neuporedivo skraćanje vremena potrebnog za postizanje optimalne koncentracije kiseonika i preraspodelu vakancija u  $\text{CuO}_2$  ravnima, posledica je visoke reaktivnosti nanostrukturnih čestica dobijenih procesom reakcionog raspršivanja.

Utvrđena različitost faznog sastava sintetisanih prahova može se uočiti i na osnovu poredjenja morfologije čestica. Prisustvo vidljivih substrukturnih jedinica - primarnih čestica na površini sekundarnih čestica dobijenih reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom, posledica su ubrzanog procesa konverzije 2212 faze, odnosno nukleacije i rasta 2223 faze (sl. 42) S druge strane, glatka površina čestica nastalih reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora, svedoči o precipitaciji 2212 faze, obrazovanju  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  i zadržavanju određene količine amorfnog materijala (sl. 41)

Stehiometrija dobijenih čestica, određena na osnovu rezultata semi-kvantitativne energetske disperzivne spektroskopije ukupne površine submikronskih čestica, sl. 43, potvrđuju značajno smanjenje sadržaja stroncijuma kod uzorka dobijenog reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora, što je u saglasnosti sa utvrđenim prisustvom većih čestica bogatih stroncijumom

Izostanak detekcije olova pri analizama semi-kvalitativnog i semi-kvantitativnog hemijskog sastava prahova, najverovatnije je posledica preklapanja emisionih linija bizmuta i olova jer *in situ* obrazovanje 2223 faze tokom procesa reakcionog raspršivanja kao i prisustvo  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  utvrđeno difraktometrijskom analizom posredno dokazuju prisustvo ovog elementa. Značajno smanjenje prinosa olovo oksida usled niskog napona isparavanja ovog jedinjenja, karakteristično je za procese u kojima je olakšan transport lako isparljive komponente usled odvijanja reakcije na nivou kapi [197]. Generalno, mehanizmi transporta termo-labilne komponente pri sintezi nekog višekomponentnog sistema procesom reakcionog raspršivanja zavise od veličine precipitirane nanoporozne čestice i brzine procesa difuzije u njoj (reaktanata, intermedijata i produkata reakcije) [26]. Kako utvrđene dimenzije nanostrukturnih čestica prahova dobijenih procesom dirigovane sinteze, posebno kod uzorka dobijenog reakcionim raspršivanjem prekursora sa ureom (140nm) pogoduju procesu isparavanja, kod ovih prahova moguće je delimično otparavanje olova.

Uniformnost veličine i oblika sintetisanih čestica, kao i nastajanje punih gustih čestica, potvrđuju da je u uslovima dirigovane sinteze uz strogu kontrolu osnovnih parametara procesa (perkolacionog kriterijuma, kritične gustine aerosola i temperaturnog režima) ostvarena zapreminska precipitacija u svakoj kapi/čestici po principu *jedna kap*  $\Rightarrow$  *jedna čestica*. Analize faznog sastava čestica potvrđuju da u prahovima nije došlo do stvaranja bizmutata tipa (Ca,Sr)-Bi-O čime je obezbedjena brža konverzija ostalih faza u 2223 fazu.

Prisutna aglomerisanost čestica, dodatno je izražena usled velike specifične površine čestica dobijenih reakcionim raspršivanjem prekursorskog rastvora sa ureom. Ona na izvestan način i doprinosi daljem procesu izgradnje 2223 faze tokom termičkog tretmana sintetisanih prahova u kiseoniku. Naime, pokazano je da prisustvo prstenastih

formi tečne faze oko postojećih čestica koje su u velikoj meri zadržale svoj prvobitan sferičan oblik, kao i mehanizam srastanja čestica u procesu formiranja koherentnih struktura (sl. 46 i 47), odgovaraju pendularnom i funikularnom stadijumu procesa aglomeracije u prisustvu tečne faze koji dodatno doprinose inicijalnom sinterovanju ovih prahova [198, 199]. U uslovima pojačane kohezije čestica, dejstva privlačnih sila i kapilarnih pojava, dolazi do intenziviranja transporta potrebnih količina  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  jona do granice zrna 2212 faze i nastanka 2223 faze [200, 201].

Izraženija kristaliničnosti tetragonalne 2223 faze (sa parametrima kristalne rešetke  $a=5.409$  i  $c=37.202$ ), kao i intenziviranje svih njenih refleksija nakon termičkog tretmana praha dobijenog reakcionim raspršivanjem rastvora sa ureom prati i nešto kompleksnija morfologija nastalih agregata. Na posebno izdvojenom segmentu sl. 46, prikazan je čvsti agregat čestica nepravilnog oblika nastao srastanjem sferičnih čestica veličine oko 500nm. Čestice su u potpunosti okružene tečnom fazom (funikularni stupanj aglomeracije) i na njihovoj površini moguće je razabrati prisustvo još sitnijih sferičnih čestica prečnika oko 150nm, primarno obrazovanih u procesu reakcionog raspršivanja. Stehiometrija sastava prikazanog agregata čestica,  $\text{Bi}_{1.95}\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{9.55}$ , ukazuje na obrazovanje jedinjenja koje od zadate stehiometrije značajnije odstupa po sadržaju stroncijuma u njemu. Povišeni udeo stroncijuma može ukazivati na činjenicu da je u uslovima definisanim termičkim tretmanom došlo do interkalacije faza koje koezistiraju u tretiranom uzorku, odnosno, da je došlo do daljeg rasta 2223 faze u postojećim kristalima 2212 faze do konačnog nastanka jedinstvene ćelije [16]

Intenziviranje procesa srastanja čestica 2212 i 2223 faze nastalih reakcionim raspršivanem prekursorskog rastvora sa ureom, rezultuje obrazovanjem individualnih pločastih kristalnih struktura 2223 faze prikazanih na istoj slici, tipičnih za proces sinterovanja prahova ispitivanog sistema.

Nastajanje slične intermedijarne strukture referisano je kod uzoraka dobijenog reakcionim raspršivanjem nitrata pri zadatom sadržaju olova od 0.4 at% [185], kod kojeg je nakon sukcesivnih procesa konverzije u procesu 110h sinterovanja izmerena vrednost kritične gustine struje od 30 000 A/cm<sup>2</sup>

Shodno ciljevima definisanim u poglavlju 1.5.2, ostvarenje unapred zadatih morfoloških i strukturnih karakteristika prahova dobijenih postupkom *dirigovane sinteze* dopušta dalje razmatranje svojstava kojima su se ti prahovi i odlikovali [134-137,160-162]. Tako, utvrđena morfologija i ostvareni fazni sastav čestica dobijenih reakcionim raspršivanjem rastvora sa ureom nakon termičkog tretmana na 845°C u kiseoniku od svega 2h ( $\text{Bi}_{1.95}\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{9.55}$ ), u potpunosti odgovaraju karakteristikama praha sastava  $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$  dobijenog reakcionim raspršivanjem nakon 72h sinterovanja na temperaturi od 842°C u vazduhu [161]. Ovaj prah je okarakterisan visokom vrednošću kritične temperature prelaza u superprovodno stanje od 115K, a postupak kojim je dobijen predstavlja jedini komercijalizovani postupak firme Merck KGaA za sintezu submikronskih prahova (Bi,Pb)-2223 faze [162].

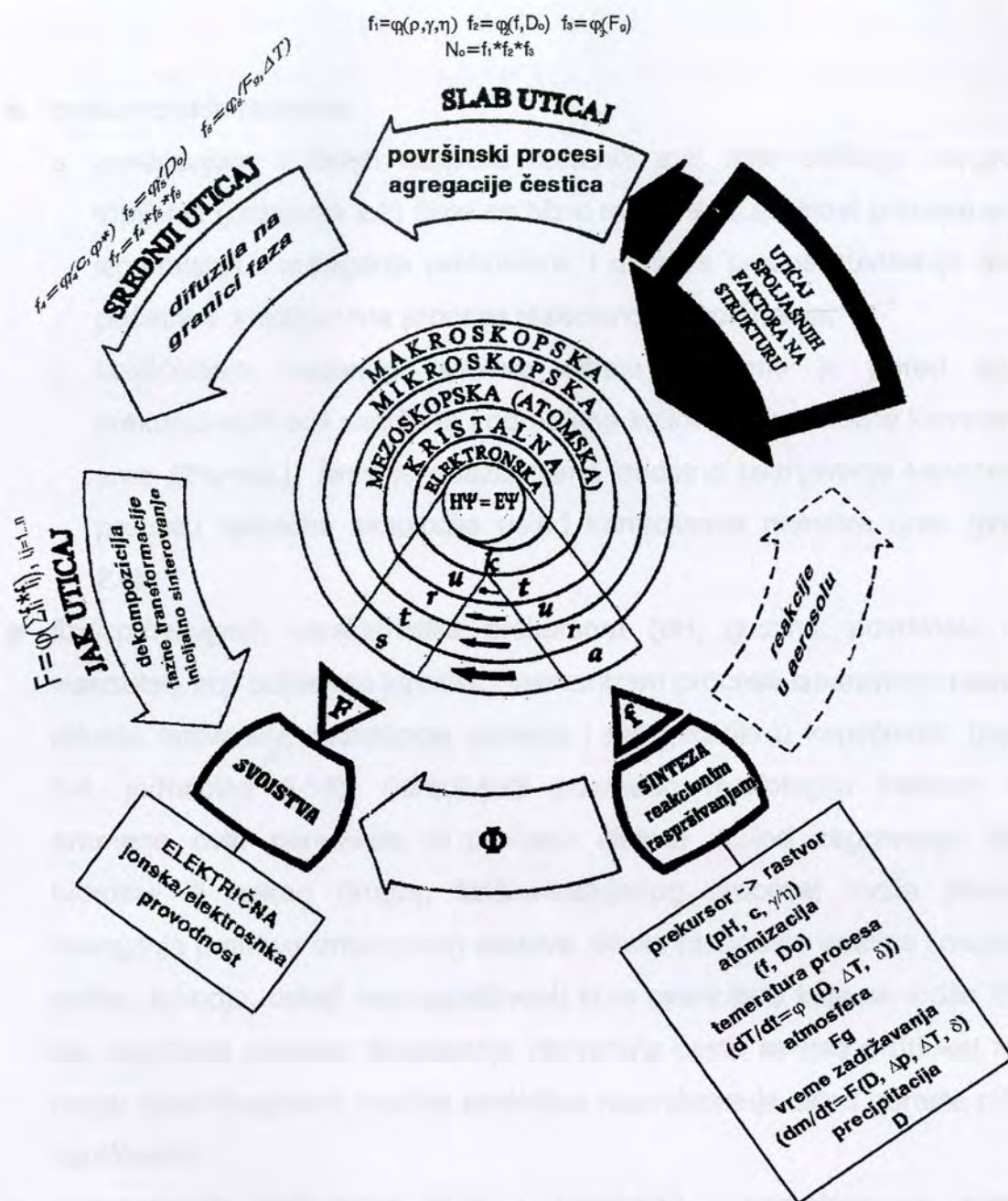
Značajno je reći da je takodje u filmovima i trakama izradjenim od prahova sintetisanih ovim postupkom ostvaren dodatni porast vrednosti zahtevnih parametra superprovodljivosti  $T_c=114\text{K}$ ,  $J_c=7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$  pri 77K, 0T [202-203].

### 3.3. Definisiranje trijade "sinteza-struktura-svojstvo" za ispitivane sisteme

Imajući u vidu da je u prethodnim poglavljima razmatran proces kontrolisane sinteze nanostrukturnih oksidnih prahova metodom reakcionog raspršivanja na osnovu dobijenih rezultata moguće je izvršiti jedinstvenu analizu odnosa u trijadi sinteza-struktura-svojstva. Sinteza se odnosi na dobijanje faza u sistemima sa izrazitom jonskom -  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  i elektronskom provodnošću -  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , unapred definisane morfologije i zahtevnog hemijskog sastva. Dobijeni rezultati potvrđuju da je direktnu zavisnost sinteza-svojstvo nemoguće ostvariti bez detaljnog definisanja kategorije strukture koja predstavlja najsloženiji i istovremeno centralni deo trijade [1-3, 205, 206]. Predviđanje parametara procesa dirigovane sinteze, kao i definisanje ciljnih karakteristika nanostrukturnih čestica razmotreno je u poglavlju 1.5, dok je našim eksperimentalnim istraživanjima pokazano da je za njihovo ostvarivanje neophodna kontrola mikroprocesa i njihovo sagledavanje s aspekta sinteza-struktura-svojstvo, razmotrenih u poglavljima 1.1 i 1.2 (sl.46)

Postojanje korelativne veze između odredjivanih fizičkih parametara čestica dovodi do definisanja ograničenog broja parametara procesa. Izrazita sferičnost, uska raspodela veličine, složena gradnja čestica, obrazovanje trodimenzionalne mreže primarnih kristalita u kapi/čestici, rast primarnih i nastajanje sekundarnih čestica su strukturalna svojstva koja su u funkciji parametara procesa.

Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da je obrazovanje nanostrukturnih oksidnih čestica višekomponentnih sistema u procesu reakcionog raspršivanja obezbeđeno kontrolom pojedinačnih parametara, i to:



Sl. 46 Trijada sinteza-struktura-svojtvo za proces dirigovane sinteze nanostrukturnih oksidnih prahova procesom reakcionog raspršivanja

(Legenda oznaka koje se pojavljuju na slici:  $f_i$  - novi parametri ( $i=1..6$ );  $\varphi_i$  - funkcionalna zavisnost ( $i=1..6$ );  $\rho$  - gustina rastvora;  $\mu$  - viskozitet rastvora;  $\gamma$  - površinski napon;  $f$  - frekvencija raspršivača;  $D_0$  - veličina polazne kapi;  $F_g$  - protok gasne faze;  $c$  - koncentracija rastvora;  $\varphi^*$  - perkolacioni kriterijum;  $\Delta T$  - temperaturni gradijent;  $D$  - veličina čestice;  $\delta$  - debljina precipitirane kore)

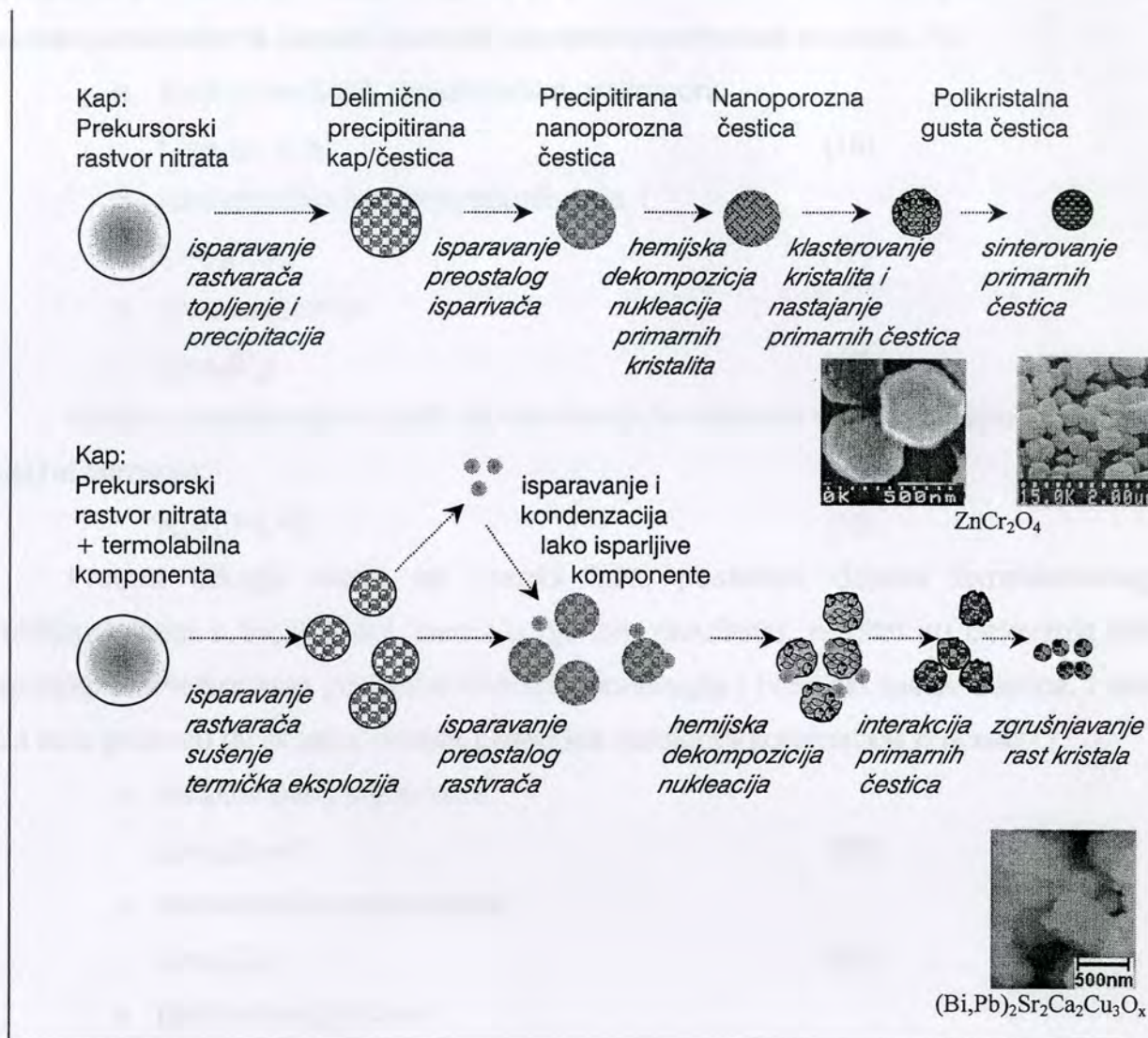
$\varphi^*$  - perkolacioni kriterijum po prvi put dodatno označen \* zbog uvođenja novih funkcionalnih zavisnosti  $\varphi$ ;

- prekursorskih rastvora.
  - korišćenjem vodenih rastvora nitratnih soli koje odlikuje kongruentno topljenje (poglavlje 2.2) čime se bitno menja sukcesivnost procesa sušenja, isparavanja i razlaganja prekursora, i ubrzava proces nukleacije oksida u početnim stadijumima procesa reakcionog raspršivanja;
  - korišćenjem vodenog rastvora nitrata u kome je pored izabranih prekursorskih soli sadržana i određena količina termolabilne komponente - uree (2%mas.), čime je obezbedjeno dodatno usitnjavanje kapi/čestica u procesu termičke eksplozije usled kontrolisane hidrolize uree (poglavlje 2.4),
- fizičko-hemijskih karakteristika prekursora (pH, gustina, površinski napon, viskozitet) koji određuju kinetiku i mehanizam procesa isparavanja rastvarača, difuzije rastvorene supstance, sušenja i precipitacije u kapi/čestici (poglavlje 1.4, jednačine 5-14), određujući posredno morfologiju čestice, naime, promena ovih parametra u procesu sinteze (usled zagrevanja rastvora, hidrolize ili nekog drugog fizičko-hemijskog procesa) može dovesti do nastajanja prahova izmenjenog sastava, široke raspodele veličine i nepravilnog oblika, takodje, usled nepropustljivosti kore precipitata koja se može formirati pre završetka procesa isparavanja rastvarača često se kao produkt reakcije mogu dobiti fragmenti čestica, posledica rasprskavanja usled porasta pritiska u kapi/čestici,
- koncentracije prekursora ( $0,03$  i  $1\text{mol/dm}^3$ ) i perkolacionog kriterijuma (poglavlje 1.4, jednačina 1) koji zajedno obezbedjuju uslove za nastajanje trodimenzionalne mreže nanoprecipitata u zapremini kapi/čestice; procesi dalje nukleacije i rasta kristalita, koji su u funkciji temperature i vremena dovode na ovaj način do obrazovanja punih, gustih čestica složene gradje; veličina nanokristalita u sintetisanim česticama je u oblasti ispod  $40\text{nm}$ ,



- gustine aerosola  $\sim 10^6$  kapi/dm<sup>3</sup> (poglavlje 1.4, jednačine 3 i 4), koja sprečava koalescenciju i ukрупnjavnje kapi a time posredno garantuje i uska raspodela veličine čestica, ovim se neposredno ostvaruje zadati koncept nastanka jedne čestice iz jedne kapi i direktno ograničava eventualna hemijska segregacija faza,
- atmosfere (vazduh, azot ili kiseonik) čime se posredno određuje mehanizam i tip hemijske reakcije prekursorske kapi sa okolnim gasom i direktno ostvaruje zadati fazni sastav čestica,
- brzine kretanja kapi/čestice (0,02-0,035m/s), gde se proračunom definiše vreme zadržavanja čestica u reakcionoj zoni a time posredno određuje i morfologija prahova; ova vremenska uslovljenost evolucije strukture ogleda se u kontinualnom procesu nastajanja amorfne precipitirane čestice koja postaje nanoporozna, polikristalna i na kraju monokristalna ukoliko su obezbedjeni dovoljni uslovi za rast kristala i ostvarivanje faznih transformacija, ona u značajnoj meri određuje stepen kontrolisanosti procesa sinteze (poglavlje 1.4, jednačine 13-15),
- temperaturnog režima u reaktoru koji ne samo da obezbedjuje konverziju polaznog prekursora u prah zadate stehiometrije i time definiše finalni fazni sastav čestica, već direktno utiče na ostvarivanje ili izostajanje odvijanja navedenih sukcesivnih procesa u toku reakcionog raspršivanja (poglavlje 1.4, jednačine 5-14)

Dejstvo svakog od navedenih faktora ima za rezultat promenu nekog od strukturnih nivoa u trijadi dok njihovo zbirno dejstvo dovodi do nepovratnih promena svih nivoa strukture evolucijom nanoporozne precipitirane čestice u nanostrukturnu gustu česticu oksida defektne strukture (sl.47)



Sl.47 Vremenska odredjenost evolucije strukture u procesu reakcionog raspršivanja

Ovako prikazana vremenska odredjenost evolucije strukture omogućava lakše sagledavanje dejstva spoljašnjih sila. Tako, delovanje površinskih sila privlačenja medju kapima i kasnije medju nanočesticama - iako *slabog uticaja* dovodi do procesa koagulacije/agregacije i obrazovanja sekundarnih čestica. U početnim stadijumima procesa reaktivnog raspršivanja dejstvo ovih sila ima negativne efekte ukрупnjavanja kapi i širenja raspodele veličine, dok tokom procesa kasnije prevashodno ima za rezultat nastanak sferičnih sekundarnih čestica velike specifične površine (procesom

agregacije primarnih čestica) Dirigovanje procesa sinteze favorizuje pozitivne efekte delovanja ovih sila na osnovu kontrole pojedinih parametara procesa, i to:

- fizičko-hemijskih karakteristika prekursora

$$f_1 = \varphi_1(\rho, \gamma, \eta) \quad (16)$$

- karakteristika procesa raspršivanja, i

$$f_2 = \varphi_2(f, D_0) \quad (17)$$

- procesa sinteze

$$f_3 = \varphi_3(F_g) \quad (18)$$

Njihovo povezivanje dovodi do definisanja kvalitativno novog parametra sinteze gustine aerosola.

$$N_0 = f_1 * f_2 * f_3 \quad (19)$$

Procesi difuzije mase na granici faza, posledica dejstva temperaturnog gradijenta kako u kapi/čestici, tako i u njenom okruženju, rezultat su delovanja sila *srednjeg intenziteta* koje posredno definišu morfologiju i hemijski sastav čestica. I ove sile su u procesu dirigovane sinteze posledica korelacije parametara procesa.

- karakteristika prekursora

$$f_4 = \varphi_4(C, \varphi^*) \quad (20)$$

- karakteristika raspršivanja

$$f_5 = \varphi_5(D_0) \quad (21)$$

- parametara procesa

$$f_6 = \varphi_6(F_g, \Delta T) \quad (22)$$

Definisanje njihovih odnosa garantuje zapreminsku precipitaciju, formiranje velikog broja nukleusa i značajnu koncentraciju granica zrna unutar svake čestice:

$$f_7 = f_4 * f_5 * f_6 \quad (23)$$

Mehanizmi razlaganja polaznih prekursora, fazne transformacije i sinterovanje čestica nastalih procesom reakcionog raspršivanja zapravo su u funkciji temperature i vremena zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni. To su dva parametara procesa čiji je uticaj *najačeg intenziteta*. Njihovom korelacijom u procesu dirigovane sinteze

obuhvaćeni su svi navedeni parametri procesa sinteze, prikazani i na sl.46, što ima za rezultat nanostrukturiranje oksidnih čestica zahtevnog hemijskog sastava.

$$F = \varphi \left( \sum_{i,j=1, i \neq j}^n f_i * f_j \right) \quad (24)$$

Ovaj zbirni uticaj se ogleda u porastu defekata, preraspodeli ili potpunoj substituciji katjona u određenim položajima obrazovanih kristalnih rešetki, nastajanju intersticija i kiseoničnih vakancija, odnosno stabilisanju metastabilnih struktura koje su nosioci električnih svojstva u izabranim sistemima.

Uopšteno, ireverzibilnost ostvarenih promena reflektuje se kroz spiralnu strukturnu hijerarhiju dovodeći do poboljšanja ili ukupne promene svojstava prahova uz mogućnost dobijanja materijala sa novim svojstvima.

Iz navedenog sledi da je obrazovanje nanostrukture u ispitivanim materijalima posledica dejstva navedenih sila koje je u skladu sa fundamentalnim principima zakonitosti gradje materijala prikazanih trijadom

Istraživanja obuhvaćena radom fokusirana su na detaljno razmatranje trijade "sinteza-struktura-vojsvo" na osnovi ostvarivanja dirigovane sinteze nanostrukturnih oksidnih prahova  $ZnCr_2O_4$  i  $Bi_2P_2O_7$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Cu_2O$ , koji predstavljaju osnovne komponente za dobijanje funkcionalnih keramičkih materijala definisane jonske i elektronske provodljivosti. Primijenjena strategija rezultat je detaljne analize fundamentalnih principa sinteze materijala procesima u heterogenim sistemima, hijerarhije strukture i raspoloživih literaturnih podataka. Na taj način, ostvarivanje unapred definisane morfologije prahova na nanonivou uz definisanje kvalitativno novih korelacija u trijadi "sinteza-struktura-vojsvo" dovodi do ispunjavanja potrebnih uslova za prognoziranja svojsva materijala.

## ZAKLJUČAK

Procesom ultrazvučnog reakcionog raspršivanja dobijeni su nanostrukturni prahovi spinelne faze  $ZnCr_2O_4$ . Prahovi su dobijeni u uslovima definisanim različitim vremenom zadržavanja na maksimalnoj temperaturi procesa i dodatnom boravku u zonama reaktora sa različitom temperaturom. Sintetisane čestice su aglomerati primarnih nanočestica i pretsžno su sferičnog oblika sa srednjom vrednošću prečnika od 470nm. Specifična površine čestica ne varira sa promenom vremena zadržavanja i iznosi 13,75-13,68m<sup>2</sup>/g. Konstantnost navedenih parametara posledica je istog mehanizma nastajanja čestica. Naime, pokazano je da čestice nastaju procesima zapreminske precipitacije i dekompozicije prekursorske soli u kapli: nukleacije, rasta i klasterovanja primarnih kristalita u primarne čestice nano dimenzija; agregovanjem ovih čestica i nastajanjem sekundarnih nanostrukturnih čestica submikronskih dimenzija. Stepem klasterovanja primarnih kristalita, kao i agregacija primarnih čestica u funkciji je vremenskog/temperaturnog režima procesa sinteze. Tako, za prahove sa raspršnim vremenom zadržavanja u reakcionoj zoni karakterističan je nastanak čestica složene strukture. Po površini ovih čestica jasno je vidljivo prisustvo primarnih čestica velične ispod 50nm, dok je strukturne analiza ovog praha pokazale na obrazovanje primarnih kristalita veličine 44nm. Produženje vremena zadržavanja prahova u reakcionoj zoni vodi ostvarivanju različitog stepena klasterovanja primarnih čestica. Kraca vreme zadržavanja kap-čestica u zoni maksimalne temperature procesa, koje prati zadržavanje praša u reakcionoj zoni sa

Istraživanja obuhvaćena radom fokusirana su na detaljno razmatranje trijade "sinteza-struktura-svojstvo" sa ciljem ostvarivanja dirigovane sinteze nanostrukturnih oksidnih prahova  $ZnCr_2O_4$  i  $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  koji predstavljaju osnovne komponente za dobijanje funkcionalnih keramičkih materijala definisane jonske i elektronske provodljivosti. Primijenjena strategija rezultat je detaljne analize fundamentalnih principa sinteze materijala procesima u heterogenim sistemima, hijerarhije strukture i raspoloživih literaturnih podataka. Na taj način, ostvarivanje unapred definisane morfologije prahova i obrazovanje strukture na nanonivu uz definisanje kvalitativno novih korelacija u trijadi "sinteza-struktura-svojstvo" dovodi do ispunjavanja potrebnih uslova za prognozirana svojstva materijala.

Procesom ultrazvučnog reakcionog raspršivanja dobijeni su nanostrukturni prahovi spinelne faze  $ZnCr_2O_4$ . Prahovi su dobijeni u uslovima definisanim različitim vremenom zadržavanja na maksimalnoj temperaturi procesa i dodatnom boravku u zonama reaktora sa različitom temperaturom. Sintetisane čestice su aglomerati primarnih nanočestica i pretežno su sferičnog oblika sa srednjom vrednošću prečnika od 470nm. Specifična površine čestica ne varira sa promenom vremena zadržavanja i iznosi 13,75-13,68m<sup>2</sup>/g. Konstantnost navedenih parametara posledica je istog mehanizma nastajanja čestica. Naime, pokazano je da čestice nastaju procesima zapreminske precipitacije i dekompozicije prekursorske soli u kapi; nukleacije, rasta i klasterovanja primarnih kristalita u primarne čestice nano dimenzija, agregovanjem ovih čestica i nastajanjem sekundarnih nanostrukturnih čestica submikronskih dimenzija. Stepem klasterovanja primarnih kristalita, kao i agregacija primarnih čestica u funkciji je vremensko-temperaturnog režima procesa sinteze. Tako, za prahove sa najkraćim vremenom zadržavanja u reakcionoj zoni karakterističan je nastanak čestica složene strukture. Po površini ovih čestica jasno je vidljivo prisustvo primarnih čestica veličine ispod 50nm, dok je strukturna analiza ovog praha ukazala na obrazovanje primarnih kristalita veličine 44nm. Produženje vremena zadržavanja prahova u reakcionoj zoni vodi ostvarivanju različitog stepena klasterovanja primarnih čestica. Kraće vreme zadržavanja kapi/čestica u zoni maksimalne temperature procesa, koje prati zadržavanje praha u reakcionoj zoni sa

višom temperaturom, dovodi do završetka procesa sinterovanja primarnih nanočestica i nastajanja punih submikronskih čestica, glatke površine i homogenog sastava. Veličina primarnih kristalita u ovim česticama je 33nm. S druge strane, zadržavanje praha u reakcionoj zoni sa nižom temperaturom ne doprinosi rastu primarnih kristalita (srednja vrednost primarnih kristalita ostaje 22nm) i ne dovodi do sinterovanja primarnih čestica već one ostaju agregovane i vidljive na površini sekundarnih submikronskih čestica. Na bazi podataka o faktoru okupiranosti pojedinih položaja simetrije u jediničnoj ćeliji spinela, ostvareni odnos katjona Zn i Cr u česticama blizak je zadatoj vrednosti 0.5, i iznosi: 0.496 (prah zone I), 0.481 (prah zone II) i 0.518 (prah iz filtra) Nešto više vrednosti ovog odnosa dobijene su na bazi EDS analize. Dodatni termički tretman prahova dovodi do značajne promene morfologije čestica. Strukturna analiza praha pokazuje je da je u toku procesa sinteze  $ZnCr_2O_4$  reakcionim raspršivanjem došlo do rastvaranja male količine ZnO u spinelu usled obrazovanja oktaedarskih intersticija (grupa defekata  $Cr^{4+}$ ) koju prati smanjenje parametra kristalne rešetke spinela ( $a=0.833$ ) Na bazi modela obrazovanja defektne strukture spinela pokazano je da su ostvarene kristalne forme određene kombinacijom oktaedarskih {111} i heksaedarskih {220} i {400} ravni upravo ciljna morfologija čestica koja je potencijalnih senzorskih svojstva.

Razvoj faza i obrazovanje  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  (2223 faza) u procesu dirigovane sinteze praćen je sa aspekta modifikacije prekursora, odnosno iniciranja egzotermne reakcije u kapi/čestici. Izvršene analize pokazuju da proces kontrolisane hidrolize uz intenzivno oslobadjanje toplote dovodi do termičke eksplozije kapi/čestice, što prividno ubrzava proces razlaganja nitrata zbog smanjenja zapremine u kojoj se reakcija odvija što ima za posledicu i promenu faznog sastava čestica. Ovo smanjenje zapremine potvrđeno je nastajanjem sferičnih aglomerat čestica srednje veličine 140nm. Difraktometrijska analiza praha ukazuje na koegzistenciju ortorombične 2212 i tetragonalne 2223 faze uz prisustvo malih količina  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ,  $Ca_2PbO_4$  i  $Ca_2CuO_3$ . Sastav praha, određen na bazi semi-kvantitativne analize površine definisan je stehiometrijom  $Bi_{1.9}Sr_{1.56}Ca_{2.23}Cu_{3.18}O_x$ , dok analiza pojedinačnih čestica ukazuje na uspostavljanje različitih odnosa prisutnih faza. Prah dobijen reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora nitrata karakteriše srednja vrednost prečnika sferičnih aglomerat čestica od 400nm. Morfološki, čestice odlikuje glatka površina i

određeni stepen aglomerisanosti. Pored njih, u prahu su prisutne i čestice poligonalnog oblika značajno različite dimenzije koje su po svom hemijskom sastavu bogate stroncijumom i kiseonikom. One su rezultat nepotpunog rastvaranja izvesne količine polazne stroncijumove soli u osnovnom prekursorskom rastvoru koja je konverzijom u procesu sinteze dala čestice stroncijum oksida. Prisustvo ovog oksida potvrđeno je i analizom faznog sastava sintetisanog praha. Po svom sadržaju prah dobijen reakcionim raspršivanjem osnovnog prekursorskog rastvora nitrata karakteriše nizak stepen kristaliničnosti sa značajnijim udelom ortorombične 2212 faze koja koegzistira sa. 2223 fazom,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , SrO i  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Sastav određen na bazi semi-kvantitativne analize ukupnog uzorka definisan je stehiometrijom  $\text{Bi}_{2.02}\text{Sr}_{1.71}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.01}\text{O}_x$ , dok analiza u tački ukazuje na uspostavljanje različitih odnosa prisutnih faza u pojedinačnim česticama. Karakteristično *in-situ* obrazovanje 2223 faze u procesu sinteze reakcionim raspršivanjem uz zadržavanje nižih oksida različitog sastava ukazuje da nastajanju 2223 faze prethodi precipitacija 2212 faze unutar kapi/čestice, a da zatim olakšanom difuzijom katjona iz tečne faze usled topljenja  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  nastaje 2223 faza. Usvojeni zaključak potvrđuje i dalja nukleacija 2223 faze u procesu dodatnog termičkog tretmana ovih prahova, kao i potpuni nestanak jedinjenja niže simetrije uz zadržavanje izvesnih količina  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , čiji je nastanak favorizovan usled velike brzine reagovanja olova i kalcijuma. Utvrđena stehiometrija praha nakon termičkog tretmana je  $\text{Bi}_{1.95}\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{9.55}$ . Strukturne i morfološke karakteristike ovih čestica u potpunosti odgovaraju karakteristikama praha sastava  $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_x$  dobijenog reakcionim raspršivanjem rastvora nitrata nakon 72h sinterovanja na temperaturi od  $842^\circ\text{C}$  - za sada jedinog komercijalizovanog postupka za sintezu submikronskih čestica 2223 faze ovom metodom (Merck KgaA) Dobijanje prahova u kojima nema bizmutata tipa (Ca,Sr)-Bi-O ubrzava konverziju ostalih faza u 2223 fazu. Postignuto je od posebnog značaja jer pospešuje kontrolisanu i reproduktibilnu sintezu prahova iz sistema (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O, potencijalno značajnog materijala za dobijanje visokotemperaturne superprovodničke oksidne keramike.

Na bazi ovih rezultata izvršena je kompleksna analiza odnosa u trijadi sinteza-struktura-svojstvo uz definisanje efekata spoljašnjih sila. Pokazano je da je delovanje površinskih sila privlačenja medju kapima i kasnije medju nanočesticama - iako *slabog uticaja* dovelo do procesa koagulacije/agregacije primarnih čestica i obrazovanja



sekundarnih čestica. U početnim stadijumima procesa reaktivnog raspršivanja dejstvo ovih sila ima negativne efekte ukрупnjavanja kapi i širenja raspodele veličine, dok tokom procesa kasnije prevashodno ima za rezultat nastanak sferičnih sekundarnih čestica velike specifične površine (procesom agregacije primarnih čestica) Dirigovanje procesa sinteze favorizuje pozitivne efekte delovanja ovih sila na osnovu kontrole pojedinih parametara procesa, i to: fizičko-hemijskih karakteristika prekursora, karakteristika procesa raspršivanja i procesa sinteze kroz definisanje kvalitativno novog parametra sinteze - gustine aerosola.

Procesi difuzije mase na granici faza, posledica dejstva temperaturnog gradijenta kako u kapi/čestici, tako i u njenom okruženju, rezultat su delovanja sila *srednjeg intenziteta* koje posredno definišu morfologiju i hemijski sastav čestica. I ove sile su u procesu dirigovane sinteze posledica korelacije parametara procesa: karakteristika prekursora, karakteristika raspršivanja i parametara procesa. U uslovima dirigovane sinteze njihov odnos garantuje zapreminsku precipitaciju, formiranje velikog broja nukleusa i značajnu koncentraciju granica zrna unutar svake čestice.

Mehanizmi razlaganja polaznih prekursora, fazne transformacije i sinterovanje čestica nastalih procesom reakcionog raspršivanja su u funkciji temperature i vremena zadržavanja kapi/čestice u reakcionoj zoni. To su dva parametara procesa čiji je uticaj *najačeg intenziteta* i njihova korelacija omogućava nanostrukturiranje oksidnih čestica zahtevnog hemijskog sastava. One dovode do promena koje se reflektuju kroz spiralnu strukturnu hijerarhiju na sve strukturne nivoe dovodeći do poboljšanja ili ukupne promene svojstava prahova uz mogućnost dobijanja materijala sa novim svojstvima.



1. M.M.Ristić, *Prilozi nauka o materijalima*, SANU, posebna izdanja, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 36, Beograd, 1993.
2. M.M.Ristić, L.F.Petrović, Jr, A.Kunicki, Z.S.Nikolić, M.M.Zivković, M.V.Nikolić i S.M.Radić, *Prognosa za čelo-tehničkih svojstava materijala*, GMS UB, Beograd, 1996.
3. G.V.Samsonov, *Problema sazdanja neorganicheskih vršnih slojeva i materijala s aziriranim svojstvom*, SANU, posebna izdanja, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 15, Beograd, 1978.
4. M.M.Ristić and A.Maričić, *Prognosis of materials properties based on configuration model of solids*, Material Science Monographs 34, Beograd - Čačak, 1997.
5. M.M.Ristić, *Fundamentalni principi sinteze materijala za* **LITERATURA** *19*, Beograd, 1999.
6. R.W.Siegel, *Nanocrystalline materials*, *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol.11, VCH Publishers 1994, p.173.
7. R.F.Mehl and R.W.Cahn, in *Physical metallurgy*, North Holland, 1983, p.18.
8. H.Gleiter, *NanoStruct Mater.*, 1, 1992, p.1.
9. Nanostructure Science and Technology: World Technology Evaluation Center (WTEC) Panel Report on R&D Status and Trends in Nano-technique, *Nanostructured Materials and Nanodevices*, ed.R.W.Siegel, E.Hu and M.G.Roco, Kluwer, Dordrecht, 1993.
10. H.Nahn, *NanoStruct Mater.*, 9, 1987, p.3.
11. L.E.Brue, P.P.Szajowski, W.L.Wilson, T.D.Harris, S.Schuppler and P.H.Citrin, *J.Am.Cer.Soc.*, 117, 1995, p.2915.
12. K.S.Park, M.Choi, H.J.Cho and J.D.Chung, *J Electrochem Soc.*, 147, 12, 2000, p.A534.
13. R.W.Siegel, *US Patents*, 5,128,001, 1994.
14. R.Claesen, *Int Journal of Glass and Science Technology*, 63, 1990, p.291.
15. I.Y.Gleiter, G.P.Pagulo and J.L.Klein, *Ceramic Trans., Ceramic Powder Sci. III*, Vol.12, ed G.L.Niswamy, S.Hirano, H.Hatakeyama, The Amer.Cer.Soc., Westerville, Ohio, 1990, p.468.
16. E.Maričić, in *Nanostructure processing of ceramics, glass and composites*, ed.L.L.Hench and D.P.Ulich, John Wiley, New York, 1994, p.204.
17. H.B.Welser and W.O.Miligan, *Chem Rev.*, 25, 1952, p.1.
18. R.Hering and R.Hempelmann, *NanoStruct Mater.*, 9, 1987, p.283.
19. F.J.Amjadi and K.Osseo-Asare, *J Ceram. Engng Sci.*, 12, 1992, p.1.
20. G.D.Ulich, *Chem Eng News*, 82, 1994, p.11.
21. R.L.Axelbaum, D.P.DuFaux, C.A.Frey, K.F.Peterson, J.A.Boyd, J.L.Hartgering and S.M.L.Sastry, *Journal of Materials Research*, 11, 4, 1996, p.997.
22. Y.Kamigai, A.Goussena, I.Cobiac and J.Lucchesini, *J Non-Cryst Solids*, 1994, p.S630.

- 1 M.M.Ristić, *Principi nauke o materijalima*, SANU, posebna izdanja, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 36, Beograd, 1993.
2. M.M.Ristić, L.F.Prjadko, Jy.A.Kunicki, Z.S.Nikolić, M.M.Živković, M.V.Nikolić i S.M.Radić, *Prognoza fizičko-hemijskih svojstava materijala*, CMS UB, Beograd, 1996.
3. G.V.Samsonov, *Problema sozdaniya neorganicheskikh vishchestv i materialov s zadannymi svoistvami*, SANU, posebna izdanja, Odeljenje tehničkih nauka., knjiga 15, Beograd, 1978.
4. M.M.Ristić and A.Maričić, *Prognosis of materials properties based on configuration model of solids*, Material Science Monographs 34, Beograd - Čačak 1997
5. M.M.Ristić, *Fundamentalni principi sinteze materijala zadatih svojstava*, CMS UB, Beograd, 1996.
6. R.W.Siegel, *Nanophase materials, Encyclopedias of Applied Physics*, Vol.11, VCH Publishers 1994, p.173.
- 7 R.F.Mehl and R.W.Cahn, in *Physical metallurgy*, North Holland, 1983, p.18.
8. H.Gleiter, *NanoStruct.Mater*, 1, 1992, p.1
9. Nanostructure Science and Technology World Technology Evaluation Center (WTEC) Panel Report on R&D Status and Trends in Nano-particles, *Nanostructured Materials and Nanodevices*, ed.R.W.Siegel, E.Hu and M.C.Roco, Kluwer, Dordrecht, 1999.
10. H.Hahn, *NanoStruct.Mater.*, 9, 1997, p.3.
- 11 L.E.Brus, P.F.Szajowski, W.L.Wilson, T.D.Harris, S.Schuppler and P.H.Citrin, *J.Am.Cer.Soc.*, 117, 1995, p.2915.
12. K.S.Park, M.Choi, H.J.Cho and J.D.Chung, *J.Electrochem.Soc*, 147, 12, 2000, p.4554.
13. R.W.Siegel, *U.S.Patents*, 5,128,081, 1994.
14. R.Clasen, *Int. Journal of Glass and Science Technology*, 63, 1990, p.291
15. I.Y.Glatter, S.P.Paguio and J.L.Kaae, *Ceramic Trans., Ceramic Powder Sci. III*, Vol.12, ed.G.L.Messing, S.Hirano, H.Hausner, The Amer.Cer.Soc., Westerville, Ohio, 1990, p.163.
16. E.Matijević, in *Ultrastructure processing of ceramic, glass and composites*, ed.L.L.Hench and D.R.Ulrich, John Wiley, New York, 1984, p.334.
- 17 H.B.Weiser and W.O.Milligan, *Chem.Rev.*, 25, 1939, p.1
18. H.Herrig and R.Hempelmann, *NanoStruct.Mater.*, 9, 1997, p.241
19. F.J.Arrigada and K.Osseo-Asave, *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 1995, p.8.
20. G.D.Ulrich, *Chem.Eng.News*, 62, 1984, p.22.
- 21 R.L.Axelbaum, D.P.DuFaux, C.A.Frey, K.F.Kelton, S.A.Lawton, L.J.Rosen, and S.M.L.Sastry, *Journal of Materials Research*, 11, 4, 1996, p.948.
22. Y Kamlag, A. Goossens, I. Colbeck and J. Schoonman, *J. Aerosol Sci.*, 31, 2000, p.S630.

23. D.Lee and M.Choi, *J.Aerosol Sci.*, Vol. 31, 2000, p.S1145.
24. Y.P Wan, V.Prasad, G.-XWang, S.Sampath, and J.R.Fincke, *J.Heat Transfer*, 121, 1999, p.691
25. S.Sampath, X.Y.Jiang, J.Matejcek, A.C.Leger and A.Vardelle, *Mater Sci. & Eng. A*, A272, 1999, p.181
26. S.E.Pratsinis and S.V.R.Mastrangelo, *Chem.Eng.Prog.* 85, 5, 1989, p.62.
27. A.Gurav, T.Kodas, T.Pluyim and Y.Xiong, *Aerosol.Sci.Technol.*, 19, 1993, p.411
28. S.Y.Lu and S.W.Chen, *J.Am.Ceram.Soc.*, 83, 4, 2000, p.709.
29. I.Colbeck and Y Kamlag, *J.Aerosol Sci.*, 27, 1996, p.S395.
30. Q.A.Pankhurst, P.Allen, N.S.Cohen, I.Colbeck, G.D.Forster and D.Jeffery, *J.Aerosol Sci.*, 29, 1998, p.S913.
31. C.C.Koch, *Ann.Rev.of Mater.Sci.*, 19, 1989, p.121
32. D.L.Leslie-Pelecky and R.D.Reike, *Chem.Mater.*, 8, 1996, p.1770.
33. H.Kim, J.H Yu and J.S.Lee, *NanoStruct.Mat.*, 9, 1997, p.213.
34. D.Wang, S.G.Thomas, K.L.Wang, Y.Xia and G.M.Whitesides, *Appl.Phys.Lett.*, 70, 1997, p.1593.
35. S.Y.Chou, P R.Krauss, P.J.Renstrom, *Science*, 272, 1996, p.2915.
36. R. Birringer, P.Marquardt, H.P.Klein and H.Gleiter, *Phys.Lett.*, 102A, 1984, p.365.
37. N.Wang, Z.Wang, K.T.Aust and U.Erb, *Acta Metall.Mater.*, 43, 2, 1995,p.519.
38. V.Krstić, U.Erb and G.Palumbo, *Scripta Metall et Mater*, 29, 1993, p.1501
39. L.Wong, D.Ostander, U.Erb, G.Palumbo and K.T.Aust, in *Nanophase and Nanocrystalline structures*, ed.R.D.Shull and J.M.Sanches, Warrendale, PA:TMS, 1994, p.85.
40. T.D.Shen, C.VC.Koch, T Y Tsui and G.M.Pharr, *J.Mater.Res.*, 10, 1995, p.2892.
41. R.W.Siegel, *Materials Science Forum*, 235-238, 1997, p.851
42. D.G.Morris and M.A.Moris, *Materials Science Forum*, 235-238, 1997, p.861
43. Y.Shimitzu, C.K.Kuo and P.S.Nicholson, *Solid State Ionics* 110, 1998, p.69.
44. E.J.Kim, Y.C.Kang, H.D.Park and S.K.Ryu, *Mater.Research Bull.*, 2159, 2002, p.1
45. M.Yu.Gutkin, I.A.Ovidiko, *Defektii i mehnizmii plastičnosti v nanostrukturiranih i nekristalličeskikh materialah*, izd.Yanys, 2000.
46. M.J.Marcinkowski, *Phys.stat.sol. A*, 78, 2, 1983, s.401
47. A.L.Kolesnikova, *Disklinacii i dislokacii v plastine konečnoj tolshchinii / Eksperimentalnoe issledovanie i teoričeskoe opisanie disklinacii*, pod.red. V.I.Vladimirova, izd. FTI 1984, s.194.
48. A.Yu.Belov, *Kristallografiya*, 32, 3, 1987, s.550.
49. V.I.Vladimirov and A.E.Romanov, *Nauka*, 1986, p.224.
50. N.P.Kobelev, Ya.M.Soifer, R.A.Andrievski and B.Gunther, *NanoStruct.Maters.*, 2, 5, 1993, p.127
51. A.E.Romanov and V.I. Vladimirov, in *Disklination in Solids*, ed. F.R.N.Nabarro, Amsterdam, North-Holland, 9, 1992, p.191.
52. P.Knauth, H.L.Tuller, *J.Am.Cer.Soc.*, 85, 7, 2002, p.1654.
53. H.L.Tuller, *J.Phys.Chem.Solids*, 55, 1994, p.1393.
54. M.L.Nielson, P.M.Hamilton and R.J.Walsh, in *Ultrafine Particles*, ed. W.E.Kuhn, H.Lamprey and C.Sheer, Wiley, New York, 1963, p.181
55. J.F.Wenckus and W.Z.Leavitt, in *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Conference on magnetism and magnetic materials*, AIEE, Piscataway, NJ, 1957, p.526.
56. E.Foa, C.Friedman, J.Birnbaum, Y.Schacter and M.Konigsbuch, *Isr.J.Technol.*, 10, 1972, 433.

- 57 M.Ruthner, in *Ceramic powder*, ed.P Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1983, p.515.
58. M.G.M.U.Ismail, Z.Nakai, K.Minegishi and S.Somiya, *Int.J.High. Tech.Ceram.*, 2, 1986, p.123.
59. V.Hilarius and G.Hohenberg, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 24, 1992, p.1024.
60. C.B.Martin, R.P.Kurosky, G.Maupin, C.Han, J.Javadpour and I.Aksay, in *Ceramic Trans., Ceramic Powder Science III*, Vol.12, ed.G.L.Messing, S.Hirano, H.Hausner, Amer.Cer.Soc., Westerville, Ohio, 1990, p.99.
- 61 M.J.Ruthner, *Sci.Sint.*, 6, (1-2), 1974, p.81
62. T.J.Gardner and G.L.Messing, *Am.Cer.Soc.Bull.*, 64, 1984, p.1498.
63. T.Gardner and G.Messing, *Thermochim.Acta*, 78, 1984, p.17
64. D.W.Sprosen, and G.L.Messing, *Am.Cer.Soc.*, 67, 5, 1984, C92.
65. D. M. Dabbs, N. Yao, and I. A. Aksay, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol.1 No.1, 1999, p.127
66. D.H.Charrlesworth and W.R.Marshall, Jr., *J.AIChE*, 6, 1960, p.9.
- 67 T.J.Gardner, D.W.Sprosen and G.L.Messing, in *Better Ceramic Through Chemistry*, ed. J.Brinker, D.E.Clark and D.Ulrich, Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1984, p.227.
68. R.Zallen, in *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, NY, 1983.
69. K.H.Leong, *J.Aerosol Sci.*, 18, 1987, p.511
70. R.Lang, *J.Acoust.Soc.Am.*, 34, 1952, p.68.
- 71 O.Milošević and V.Gagić, *Sci.Sint.*, 28, 1996, p. 71
72. G.L.Mesing, S-C.Zhang and G.Jayanthi, *J.Am.Ceram.Soc.*, 76, No.11 1993, p.2707
73. W.C.Hinds, in *Aerosol Technology*, Wiley, NY, 1982.
74. J.van der Lijn, *Agricultural Research Reports*, No.845, 1976.
75. S.Nešić and J.Vodnik, *Chem.Eng.Sci.*, 46, 1991, p.527
76. Lj.Karanović, *Primenjena Kristalografija*, UB, Beograd, 1996.
- 77 T T.Kodas, S.Pratsinis and A.Sood, *Powder Technol.*, 50, 1987, p.47
78. J.Hirata and A.Kato, *J.Chem.Soc.Jpn.*, 10, 1979, p.1509.
79. T.Q.Lin, O.Sakurai, N.Mizutami, M.Kato, *J.Mater.Sci.*, 21, 1986, p.3698.
80. O.Milošević, *Razvoj mikrostrukture i kristalnih faza tokom sinterovanja višefaznih materijalana bazi ZnO i njihov uticaj na formiranje nelinearnih strujno-naponskih karakteristika*, doktorska teza, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1993
- 81 T.C.Pluym, Q.H.Powell, A.S.Gurav, T L.Ward, T T.Kodas, L.M.Wang and H.D.Glicksman, *Mater.Res.Bull.*, 28, 1993, p.369.
82. T.P.Holleran, R.R.Neurgaonkar, D.M.Roy and R.Roy, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 57, 4, 1978, p.459.
83. O.Milošević, B.Jordović and D.Uskoković, *Mater.Lett.*, 19, 1994, p.165.
84. K.Seitz, E.Ivers-Tiffée, H.Thomann and A.Weiss, in *High-Tech Ceramics*, ed P Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1987, p.1753.
85. J.H.Lee, S.J.Park, *J.Am.Cer.Soc.*, 76, 3, 1993, p.777
86. D.W.Spronson, G.L.Messing, T.J.Gardner, *Ceramurgia Int.*, 12, 1986, p.3.
- 87 G.D.Ulrich, *Cem.Ing.News*, 8, 984, p.22.
88. E.Matievic, *Langmuir*, 2, 1986, p.12.
89. K.Nogami, O.Sakuri, N.Mizutano, M.Kato, *Yoguo Kyokaishi*, 95, 1987, p.682.
90. V.Jokanović, Đ.Janačković, A.Spasić and D.Uskoković, *Mater.Trans.*, JIM, 37, 1996, p.627
- 91 S.L.Che, K.Takada, K.Takashima, O.Sakurai, K.Shinozaki, N.Mizutani, *J.Mat.Sci.*,

- 34, 1999, p.1313.
92. S.Stopić, I.Ilić, D.Uskoković, *Mater.Lett.*, 24, 1995, p.369.
  93. D.G.Park and J.M.Burlitch, *Chem.Mater.*, 4, 1992, p.500.
  94. H.Ishizawa, O.Sakurai, N.Mizutani and M.Kato, *Yogyko Kyokishi*, 93, 7, 1985, p.382.
  95. J.H.Park, H.J.Cho and S.J.Park, *Ceram.Trans.*, 22, 1991, p.39.
  96. P.Odier, B.Dubois, C.Clinard, H.Stroumbos, in *Ceramic Transactions*, Vol.12, *Ceramic Powder Science III*, ed. G.L.Messing, S.Hirano and H.Hausner, Am.Ceram.Soc., Westerville, Ohio, 1990, p.75.
  97. A.R.Pebler, *J.Mater.Res.*, 5, 1990, p.680.
  98. C.D.Chandler and M.J.Hampden-Smith, *Chem.Mater.*, 4, 1992, p.1137
  99. H.B.Kiu, S.H.Lee, S.J.Park, *J.Mat.Sci:Mat.in Electr*, 6, 1995, p.86.
  100. O.Sakuri, M.Miyauchi, N.Mizutani and M.Kato, *J.Cer.Sci.Jpn.*, 97, 1989, p.407
  101. Đ.Janačković, V.Jokanović, Lj.Kostić-Gvozdenović and D.Uskoković, *NanoStruc.Mat.*, 10, 3, 1998, p.341
  102. K.A.Moore, J.Cesarano III, D.M.Smith, T T.Kodas, *J.Am.Cer.Soc.*, 75, 1, 1992, p.213.
  103. S.Y.Cho, J.H.Lee, S.J.Park, *J Mat.Sci.*, 30, 1995, p.3274.
  104. Y.Senzaki, J.Caruso, M.J.Hampden-Smith, T T.Kodas, L.M.Wang, *J.Am.Cer.Soc.*, 78, 11, 1995, p.2973.
  105. K.Nonaka, S.Hayashi, K.Okada, N.Otsuka, *J.Mat.Res.*, 6, 8, 1991, p.1750.
  106. H.Kaneko and S.Miyake, *J.Appl.Phys.*, 53, 1982, p.3629.
  107. S.H.Cho, J.S.Yoo, J.D.Lee, J.S.Choi, Y.C.Kang, S.B.Park, *Proceedings of KICHE Spring Meeting*, 1997, p.1227
  108. H.Ishizawa, O.Sakurai, N.Mizutani and M.Kato, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 65, 1986, p.1399.
  109. E.B.Slamovich and F.F.Lang, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.141, Materials Reserch Society, Pittsburg, 1988, p.257
  110. B.Dubois, D.Ruffier and P Odier, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 4, 1989, p.713.
  111. M.Multani, N.Nanadikar, N.Verkataramani, V.Ragupathy, A.Pansare and A.Gurjar, *Mater.Res.Bull.*, 14, 1979, p.1251
  112. H.Y.Cho, J.H.Lee and S.J.Park, in *Ceramic Transactions*, Vol.22, *Cearmic Powder Science IV*, ed. S.Hirano, G.L.Messing and H.Hausner, Am.Ceram.Soc., Westerville, Ohio, 1991, p.68.
  113. O.Milošević, D.Uskoković, *Mat.Sci.Eng. A*, 168, 1993, p.249.
  114. K.Nonaka, S.Hayashi, T Yano, K.Okada and N.Otsuka, in *Ceramic Transactions*, Vol.22, *Cearmic Powder Science IV*, ed. S.Hirano, G.L.Messing and H.Hausner, Am.Ceram.Soc., Westerville, Ohio, 1991, p.45.
  115. M.Villegas, C.Moure, J.F.Fernandez, P.Duran, *J.Mat.Sci.*, 31, 1996, p.949.
  116. Y.Suyama, A.Kato, *Ceram.Int.*, 8, 1982, p.17
  117. T T.Kodas, V.Y.Lee and E.M.Engler, *Appl.Phys.Lett.*, 54 (1989), p.1923.
  118. N.Tohge, M.Tatsumisago, T.Minami, K.Okuyama, K.Arai, Y.Ianda, Y.Kousaka, *J.Mater.Sci.. Materials in Electronis I*, 1990, p.46.
  119. N.Tohge, M.Tatsumisago, T.Minami, *J.Am.Cer.Soc.*, 74, 9, 1991, p.2117
  120. T T.Kodas, *Chem.Adv.Mater.*, 101, 6, 1989, p.814.
  121. T.L.Ward, S.W.Lions, T T.Kodas, J.Brynestead., D.M.Kroeger and H.Hsu, *Physica C* 200, 1992, p.31
  122. A.H.Carim, P.Doherty and T T.Kodas, *Mater.Lett.*, 8, 1989, p.335.
  123. T.L.Ward, T T.Kodas, A.H.Carim, D.M.Kroeger and H.Hsu, *J.Mater.Sci.*, 7, 1992, p.827

124. C.H.Chao, P.D.Ownby, *J.Mat.Sci.*, 30, 1995, p.6316.
125. S.Chadda, T.T.Kodas, T.L.Ward, A.Carim, D.Kroeger and K.C.Ott, *J.Mater Sci.*, 22, 1991,p.602.
126. I.Taniguchi, C.K.Lim, D.Song, M.Wakihara, *Solid State Ionics*, 146, 93-4, 2002, p.239.
127. K.Matsuda, I.Taniguchi, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 29, 2, 2003, p.232.
128. T.Ogihara, H.Aikiyo, N.Ogata, K.Katayama, Y.Azuma, H.Okabe, T.Okawa, *Adv.Powder Technology*, 1394, 2002, p.437
129. K.R.Lewless, *Rep.Prog.Phys.*, 37, 974, p.37
130. T.W.Capehart and S.C.Chang, *J.Vac.Sci.Technol.*, 18, 2, 1987, p.393.
131. N.Ichinoso, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 64, 12, 1985, p.1581
132. S.Pokhrel, B.Jeyaray, K.S.Nagaraja, *Mater.Lett.*, 4378, (2003), 1-6
133. Y.Yokomizo, S.Uno, M.Harata and H.Hiraki, *Sens.Actuators*, 4 (1983) p.599.
134. J.G.Fagan and V.R.W.Amarakoon, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 72, 3 (1993) p.119.
135. Z.Adamczyk and J.Nowotny, *J.Phys.Chem.Solids*, 47, 1, p.11
136. M.Bayhan, T.Hashemi, *J.Mat. Sci.*, 32, 24, 1997, pp.6619
137. R.Grimest, D.J.Binks and A.B.Lidiard, *Philosophical Magazine A*, 72, 3, 1995, p.651
138. H.Sawada, *Materials Research Bull.*, 32, 8, 1997, p.873.
139. D.J.Binks, R.W.Grimes, A.L.Rohl and D.H.Gay, *J.Mat.Sci.* 31, 1996, p.1151
140. K.E.Sickafus, J.M.Wills, N.W.Grimes, *J.Am.Cer.Soc.*, 82, 12, 1999, p.3279.
141. S.Sampath, J.F.Corado, *J.Am.Cer.Soc.*, 81, 3, 1998, p.649.
142. Z.Jiao, G.Yu, F.Chen, M.Li, J.Liu, *Sensors*, 2, 2002, p.71
143. R.Pandey, J.D.Gale, S.K.Sampath, J.M.Recio, *J.Am.Cer.Soc.*, 82, 12, 1999, p.3337
144. D.Ahn, M.Song, *J.Electrochemical Soc.*, 147, 3, 2000, p.874.
145. T.Ogihara, H.Aikiyo, N.Ogata, K.Katayama, Y.Azuma, H.okabe, T.Okawa, *Adv. Powder Technology*, 1394, 2002, p.437
146. I.Taniguchi, C.K.Lim, D.Song, M.Wakihara, *Solid State Ionics*, 146, 93-94, 2002, p.239.
147. K.Matasuda, I.taniguchi, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 29, 2, 2003, p.232.
- 148.H.K.Onnes, *Akad van Wetenschappen*, 14, 113, 1911, p.818.
149. J.G.Bednorz and K.A.Muller, *Z. Phys.*, B64, 1986, p.189.
150. H Takagi, S.Uchida, K.Kitizawa and T Tanaka, *Jap.J.Appl.Phys.Lett.*, 26 1987, p.L123.
151. M.K.Wu, J.R.Ahburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, *Phys.Rev.Lett.*, 58, 1987, p.908.
152. H.Maeda, T Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, *Jap.J.Appl.Phys.*, 27, 1988, p.L209.
153. Z.Z.Sheng and A.M.Herman, *Nature*, 332, 1988, p.55.
154. R.J.Cava, B.Battlog J.J.Krajewski, L.W.Rupp, L.F.Schneemeyer, T.Siegist, R.B.Van Dover, P Marsh, W.F.Peck, Jr P.K.Gallagher, S.H.Glarum, J.H.Marshall, R.C.Farrow, J.V Waszczak, R.Hull, and P Trevor, *Nature 336*, 1988, p.21
155. Y Tokura, H.Takagi and S.Uchida, *Nature*, 337, 1989, p.345.
156. H Sawa, K.Obara, J.Akamitsu, Y.Matsui and S.Horiuchi, *J.Phys.Soc.Japan.* 58, 1989, p.2252.
157. R.J.Cava, *J.Am.Cer.Soc.*, 83,1, 2000, p.5
158. P.J.Majewski, S.Kaesche and F.Aldinger, *J.Am.Ceram.Soc.*, 80, 5, 1997, p.1174.
159. G.Zorn, B.Seebacher, B.Jobst and H.Gobel, *Physica C*, 177, 1991, p.494.
160. K.Gibson, S.Dill, V.Cauniene, B.Sailer, H.J.Meyer, M.Lehmann, I.Woodall, M.Gerards, *Physica C*, 372-376, 2002, p.995-997

- 161 R.S.Liu, R.Gundakaram, S.C.Chang, L.Woodall, M.Gerards, *Physica C*, 372-376 2002, p.1167-70.
162. Patent WO 01-12557, A Pb–Bi–Sr–Ca–Cu–Oxide powder mix with enhanced reactivity and process for its manufacture, MERCK GMBH, 2001
163. J.J.Chu, M.R.Tseng, F.J.Shieh and P T Wu, *Physica C:Superconductivity*, 162-164, 1998, p.117-118.
164. Y.E.High, Y.Feng, Y.S.Sung, E.E.Hellstrom and D.C.Larbalistier, *Physica C: Superconductivity*, 220, 1-2, 1994, p.81-82
165. G.L.Mesing and S.C.Zhang, in *Euro-Ceramics II*, ed. G.Ziegler and H.Hausner., Deutsche Kermische Gesellschaft, Cologne, Germany, 1993, p.185.
166. R.W.Cheary and A.A.Coelho, Programs XFIT and FOURYA, *CCP14 Powder diffraction library*, Engineering and physical Sciences research Council, Daresburu lab., Warrington, England, 1996.
167. W.Zhu, C.K.Kuo and P.S.Nicholson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 80, 1997, p.1975.
168. L.M.Sheppard, *Ceram.Bull.*, 70, 9, 1991, p.1479.
169. B.S.Chiou, Y.L.Tsai and J.G.Duh, *Mat.Sci.Lett.*, 7, 1988, p.785.
170. *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, N.Y, 1986, p.44.
- 171 L.Mančić, Z.Žakula, and O.Milošević, in *Advance Science and Technology of Sintering*, ed. V.Skorohod, B.Stojanović, M.V.Nikolić, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 199, p.153.
172. J.C.Grivel, F Kubel and I.Flukiger, *J.Therm.Anal.*, 48, 1997, p.665.
173. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni, D.M.Gruen, W.L.Carter and G.N.Riley Jr., *Appl.Supercond.*, 1, 1-2, 1993, p.101
174. S.X.Dou, H.K.Liu, C.C.Sorrell, K-H.Song, M.H.Apperley S.J.Guo, K.E.Easterling and W.K.Jones, *Mater.Forum*, 14, 2, 1990, p.92.
175. Z.Marković, L.Mančić, R.Marić, O.Milošević, In *Proceedings of the Int.Conference Ultradispersed Powders - Materials and Nanostructures*, Krasnoyarsk, Russcia, 1999, p.159.
176. Z.V.Marinković, L.Mančić, R.Marić, O.Milošević, *J.Euro.Ceram.Soc.*, 21, 10-11, 2001, p.2051
- 177 L.Mančić, *Sinteza i karakterizacija superprovodnog  $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  oksida*, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, 1996.
178. N.Nikolić, L.Mančić, O.Milošević, *J.Sci.Sint.*, 29, 3, 1997, p.171
179. L.Mančić, A.Tucić, Z.Marinković, O.Milošević, *J.Minn.Metall.*, 37, 1-2,B, 2001,p.39
180. L.Mančić, O.Milošević, B.Marinković, M.F.de Silva Lopes, F.Rizzo, *Materials Science and Engineering: B*, Vol 76(2) 2000, p.127
181. R.Horyn and A.Sikora, *Physica C*, 185-189 (Part I), 1991, p.475.
182. N.Kijima, H.Endo, J.Tsuchiya, A.Sumiyama, M.Mizuno and Y.Oguri, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 27, 10, 1988, L1852.
183. J.S.Luo, F.Faudot, J-P.Chevalier, R.Protierand and D.Michel, *J.Solid State Chem.*, 89, 1, 1990, p.94.
184. H.Komatus, Y.Kato, S.Miyashita, T.Inoue and S.Hayashi, *Physica C*, 190, 1-2, 1991, p.14.
185. Y.C.Guo, H.K.Liu and S.X.Dou, *J.Am.Ceram.Soc.*, 83, 7 (2000), p.1675-80
186. Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y Takada and T Takada, *Physica C*, 190, 1-2, 1991, p.18.
- 187 T.Hatano, K.Aota, S.Ikeda, K.Nakamura and K.Ogawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 27, 11, 1988, L2055.
188. Y.L.Chen and R.Stevens, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 5, 1992, p.1141



189. W.Zhu and F.Nicholson, *J.Mater.Res.*, 7, 1, 1992, p.38.
190. X.-H.Gao, J.Li, S.-F.Jiang, D.Gao, G.-D.Zheng and S.Gao, *Physica C*, 244, 3-4, 1995, p.321
- 191 T.Cren, D.Roditchev, W.Sacks and J.Klein, *Europhys.Lett*, 54, 2001, p.84.
192. K.M.Lang, V.Madhavan, J.E.Hoffman, E.W.Hudson, H.Eisaki, S.Uchida and J.C.Davis, *Nature*, 415, 2002, p.412.
193. W.Zhu, C.K.Kuo, P.Nicholson, *J.Am.Ceram.Soc.*, 82, 6, 1999, p.1617
194. Y.Kusano, J.Takada, M.Fukuhara, A.Do, Y.Ikeda and M.Takano, *J.Am.Ceram.Soc.*, 81, 1 1998, p.217
195. S.L.Huang, D.Dew-Hughes, K.Fassheim, *Physica C*, 282-287, 1997, p.2617
196. M.Popa, A.Totovana, L.Popescu, N.Dragan, M.Zaharescu, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 18 1998, p.1265.
- 197 Y.Lion, W Lyons and T T.Kodas, *J.Am.Ceram.Soc.*, 78, 9, 1995, p.2490.
198. Perry's Chemical Engineers Handbook, ed.VI, McGraw-Hill Book Company, 1984, p.60.
199. L. Mančić, O.Milošević, *J.Sci.Sint.*, 30, 1, 1998, p.73.
200. L.Mančić, O.Milošević, N.Labus and M.M.Ristić, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 21, 2001, p.2765.
- 201 L.Mančić, O.Milošević, B.Marinković, M.deF.Silva Lopez and F.Rizzo, *Physica C*, 341-348, 2000, p.503.
202. J.Yoo, Y.Ko, S.Kang, H.Kim, C.Jiang, H.Chung, *Physica C*, 372-376, 2002, p.1005-1008.
203. I.A.Yurchenko, A.F.Alekseev, D.O.Yurchenko, P.Badica, T Ya.Gridasova, V V.Morozov, Z.V.Nemirovsky, V.F.Peklun, *Physica C*, 384, (2003) p.111-124.



## Kolariet-Xfit

Program *Kolariet-Xfit* autora *R.W.Cheary* i *A.A.Coelho* razvijen je 1996. godine i nalazi se u *CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England, www.ccp14.ac.uk*.

Program je baziran na *Rietvel metodi* fitovanja podataka dobijenih difraktometrijskom analizom na bazi čega je moguće određivanje veličine kristalita, mikronapreznja, faktora okupiranosti položaja atoma, termičkih parametra i dužine veza u kristalnoj rešetki. Kod višekomponentnih uzoraka moguće je određivanje masenog, zapreminskog i težinskog udela prisutnih faza. Kako je difraktogram zapravo zbirni prikaz individualnih refleksija rešetke koje karakteriše tačan položaj, visina, širina i integrisana površina pika - proporcionalna *Bragg*-ovom intenzitetu  $I_k$ .

$$I_k = |F_k|^2, \quad \text{gde je } F_k \text{ - strukturni faktor,}$$

proces utičnjavanja je zasnovan na metodi najmanjih kvadrata, dok su osnovne analitičke funkcije programa Voight, Pseudo-Voight, Pearson VII, Lorentzian i Gaussian.

Broj uočenih refleksija zavisi od veličine i simetrije osnovne ćelije kristala, ali i od talasne dužine talasnog zračenja:

$$N = \frac{32\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3} \frac{\sin^2 \theta}{Q}$$

gde su:  $V$  - zapremina jedinične ćelije, i

$Q$  - proizvod srednje vrednosti učestalosti refleksija i čvorova rešetke;

dok je intenzitet refleksije zbirna vrednost odziva kristalne komponente i osnovnog fona (background - pozadina)

$$y_o(q) = y_c(q) + y_b(q) \quad q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \text{ vektor disperzije.}$$

Utica j osnovnog fona se najčešće određuje polinomom nižeg reda, osim u slučajevima postojanja amorfne faze ili analizi nanomaterijala kada se fitovanje vrši polinomom višeg reda (Chubzchev - im polinomom devetog reda). Nakon oduzimanja uticaja osnovnog fona pristupa se određivanju uticaja pojedinačnih faktora koji definišu oblik refleksije, to:

a) veličine primarnih kristalita

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad k \text{ - faktor oblika koji zavisi od oblika kristalita i ravni hkl sa koje se difraktuju rendgenski zraci; za kubnu kristalnu rešetku ova vrednost iznosi od 1 do 1.547 i mikronapona}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta},$$

b) koeficijenta rasipanja spektralne linije upadnog zračenja; i

c) instrumentalne funkcije na bazi podataka o radijusu difraktometra, dužini tubusa, dimenzije uzorka, dimenzije slitova ugla upadnog zračenja.

Nakon određenog broja iteracija kao izlazne parametre programa dobijamo:

global\_do\_errors grešku fitovanja;

CS - veličinu kristalita;

MS - mikronapon određivan po Lorentzianu (baza pika šira);

Strain - mikronapon određivan po Gaussianu (nema značajnog širenja baza pika );

MVW - maseni, zapreminski i težinski udeo kristalne faze;

occ i beq - faktor okupiranosti i termičke koeficijente rešetke;

bond lengths and bond angles - dužinu i ugao veza u kristalu.

## Prah zone I

```

/*
  Become familiar with the files
    std inp
*/
'
'-----
' The std inp file contains standard macros
include "\koalarie\std inp"
'-----

global_do_errors
global_r_wp 25 383
global_r_exp 22 321
global_r_p_dash 18 200
global_gof 1 137
global_iters 20
'-----

xdd c:\koalarie\examples\ZnCr1 xdd c:\koalarie\examples\ZnCr1 cal

  xdd_r_wp 25 383

  CUKAS
  LP_FACTOR(!lpfactor, 17)
  xdd_diffractometer_radius 173
  xdd_length_of_tube_filament 12
  xdd_sample_length 20
  xdd_receiving_slit_length 12
  xdd_receiving_slit_width 0 2
  xdd_primary_soller_angle 5 1
  xdd_secondary_soller_angle 5 1
  xdd_divergence_fixed_angle 0 5

  xdd_bkg @ -4 2555_0 3649 12 7906_0 4458 -7 5435_0 2802 4 3214_0 1872
  ONE_ON_X(one_on_x, 232 51596_6 11706) ' a background function
  ZERO_ERROR(zel, -0 00036_0 00854)

  STR(F D -3 M Z) ' ZnCr2O4
  CUBIC(lp 8 33218_0 00148)
  site Zn x 0 125 y 0 125 z 0 125 occ Zn+2 zn 0 9760_0 0185 beq
b1 -0 8537_0 1385 num_posns 8
  site Cr x 0 500 y 0 500 z 0 500 occ Cr+3 cr 0 9835_0 0220 beq
b1 -0 8537_0 1385 num_posns 16
  site O x x1 0 26031_0 00068 y x1 0 26031_0 00068 z x1 0 26031_0 00068
occ O-2 1 beq b1 -0 8537_0 1385 num_posns 32

  scale @ 0 0000076418_0 0000003677
  CS(cs1, 333 53128_31 39652)
  MS(ms1, 0 55182_0 06839)
' create_hkl_intensity_file c:\koalarie\examples\ZnCr1 hkl
'-----

/* Correlation Matrix

```

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
b1	100	7	2	11	8	11	18	0	18	4	42	0	0	14
bkg83225800	7	100	83	82	61	0	6	0	6	94	1	0	0	0
bkg83225801	2	83	100	72	67	0	2	0	1	89	0	0	0	0
bkg83225802	11	82	72	100	60	0	11	0	10	77	2	0	0	0
bkg83225803	8	61	67	60	100	0	7	0	7	59	1	0	0	0
cr	11	0	0	0	0	100	1	0	1	0	81	3	0	79

```

cs1      7:  18  6  2  11  7  1 100  0 93  4  6  2  0  1
lp       8:   0  0  0  0  0  0  0  0 100  0  0  0  0 90  0
ms1     9:  18  6  1  10  7  1  93  0 100  4  4  1  0  1
one_on_x 10:   4 94 89 77 59  0  4  0  4 100  1  0  0  0
scale 8999124 11:  42  1  0  2  1 81  6  0  4  1 100  1  0 81
x1      12:   0  0  0  0  0  3  2  0  1  0  1 100  0  0
zel     13:   0  0  0  0  0  0  0 90  0  0  0  0 100  0
zn      14:  14  0  0  0  0  0 79  1  0  1  0 81  0  0 100
*/

```

/\* Bond Lengths and Bond Angles

```

Zn  O    1 95276
    O    1 95276 1 95276 144 736
    O    1 95276 1 95276 62.412 144 736
    O    1 95276 1 95276 62 412 62 412 144 736
Cr  O    2 00083
    O    2 00083 2 00083 86 500
    O    2 00083 2 00083 5 183 5 183
    O    2 00083 2 00083 47 511 3 510 3 975
    O    2 00083 2 00083 47 511 47 511 3 975 3 510
    O    2 00083 2.00083 133 328 133 328 83 763 118 117 118 117
    Cr   2 94587 2 13584 30 396 133 360 133 360 87 917 39 087 39 087
    Cr   2 94587 2 23709 7 589 6 790 58 217 94 811 94 811 6 936 7 156
    Cr   2 94587 2 31584 116 565 45 573 38 435 84 319 167 435 76 740 41 385
41 711
    Cr   2 94587 2 37885 9 430 60 000 0 000 0 696 94 811 94 811 58 217
0 538 0 538
    Cr   2 94587 2 43039 124 997 45 573 73 221 45 573 38 435 167 435 84 319
76 740 41 711 41 385
    Cr   2 94587 2 47335 10 305 60 000 11 039 60 000 7 589 6 790 94 811
58 217 94 811 7 156 6 936
O  Zn   1 95276
    Cr   2 00083 1 97680 4 081
    Cr   2 00083 1 98481 42 595 4 081
    Cr   2 00083 1 98881 42 595 42 595 5 112
    O    2 70290 2 13163 84 977 84 977 51 255 6 586
    O    2 70290 2 22684 60 000 84 977 51 255 84 977 6 586
    O    2 70290 2 29485 60 000 60 000 51 255 84 977 84 977 0 411
    O    2 95088 2 37685 172 657 115 887 120 389 86 748 131 523 124 179 87 293
    O    2 95088 2 44063 41 284 135 771 125 135 84 736 78 889 87 889 167 588
40 872
    O    2 95088 2 49166 135 089 49 204 135 089 119 376 80 835 73 536 88 146
167 858 49 525
    O    2 95088 2 53340 52 543 57 458 49 052 135 089 80 835 119 376 73 536
167 858 88 146 49 525
    O    2 95088 2 56819 38 371 47 833 53 133 39 714 135 771 84 736 125 135
78 889 167 588 87 889 40 872
    O    2 95088 2 59763 97 927 87 696 94 510 106 432 86 496 172 657 120 389
115 887 86 748 124 179 131 523 87 293
    O    3 18885 2 63986 50 847 97 321 86 485 86 485 97 321 50 847 +NAN
112 986 112 986 80 955 128 054 128 054 32 327
    O    3 18885 2 67646 60 000 56 872 87 530 74 915 50 575 57 634 58 597
112 986 112 986 +NAN 128 054 128 054 80 955 55 176
    O    3 18885 2 70848 60 000 60 000 58 597 57 634 50 575 74 915 87 530
56 872 112 986 +NAN 112 986 128 054 80 955 128 054 55 176
*/

```

/\* Correlation Matrix

```

      1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14
b1    1: 100  7  2  11  8  11 18  0 18  4 42  0  0 14
bkg89796160 2:  7 100 83 82 61  0  6  0  6 94  1  0  0  0
bkg89796161 3:   2  83 100 72 67  0  2  0  1 89  0  0  0  0
bkg89796162 4:  11 82 72 100 60  0 11  0 10 77  2  0  0  0
bkg89796163 5:   8 61 67 60 100  0  7  0  7 59  1  0  0  0
cr     6:  11  0  0  0  0 100  1  0  1  0 81  3  0 79

```

```

cs1      7:  18  6  2  11  7  1 100  0  93  4  6  2  0  1
lp       8:   0  0  0  0  0  0  0  0 100  0  0  0  0  90  0
ms1     9:  18  6  1  10  7  1  93  0 100  4  4  1  0  1
one_on_x 10:   4  94 89 77 59  0  4  0  4 100  1  0  0  0
scale_9099052 11:  42  1  0  2  1 81  6  0  4  1 100  1  0  81
x1      12:   0  0  0  0  0  0  3  2  0  1  0  1 100  0  0
ze1     13:   0  0  0  0  0  0  0  0  90  0  0  0  0 100  0
zn      14:  14  0  0  0  0  0 79  1  0  1  0  81  0  0 100
*/

```

/\* Bond Lengths and Bond Angles

```

Zn  O      1 95276
    O      1 95276 1 95276 144 736
    O      1 95276 1 95276 62 412 144 736
    O      1 95276 1 95276 62 412 62 412 144 736
Cr  O      2 00083
    O      2 00083 2 00083 86 500
    O      2 00083 2 00083 5 183 5 183
    O      2 00083 2 00083 47 511 3 510 3 975
    O      2 00083 2 00083 47 511 47 511 3 975 3 510
    O      2 00083 2 00083 133 328 133 328 83 763 118 117 118 117
    Cr     2 94587 2 13584 30 396 133 360 133 360 87 917 39 087 39 087
    Cr     2 94587 2 23709 7 589 6 790 58 217 94 811 94 811 6 936 7 156
    Cr     2 94587 2 31584 116 565 45 573 38 435 84 319 167 435 76 740 41 385
41 711
    Cr     2 94587 2 37885 9 430 60 000 0 000 0 696 94 811 94 811 58 217
0 538 0 538
    Cr     2 94587 2 43039 124 997 45 573 73 221 45 573 38 435 167 435 84 319
76 740 41 711 41 385
    Cr     2 94587 2 47335 10 305 60 000 11 039 60 000 7 589 6 790 94 811
58 217 94 811 7 156 6 936
O  Zn      1 95276
   Cr     2 00083 1 97680 4 081
   Cr     2 00083 1 98481 42 595 4 081
   Cr     2 00083 1 98881 42 595 42 595 5 112
   O      2 70290 2 13163 84 977 84.977 51 255 6 586
   O      2 70290 2 22684 60 000 84 977 51 255 84 977 6 586
   O      2 70290 2 29485 60 000 60 000 51 255 84 977 84 977 0 411
   O      2 95088 2 37685 172 657 115 887 120 389 86 748 131 523 124 179 87 293
   O      2 95088 2 44063 41 284 135 771 125 135 84 736 78 889 87 889 167 588
40 872
   O      2 95088 2 49166 135 089 49 204 135 089 119 376 80 835 73 536 88 146
167 858 49 525
   O      2 95088 2 53340 52 543 57 458 49 052 135 089 80 835 119 376 73 536
167 858 88 146 49 525
   O      2 95088 2 56819 38 371 47 833 53 133 39 714 135 771 84 736 125 135
78 889 167 588 87 889 40 872
   O      2 95088 2 59763 97 927 87 696 94 510 106 432 86 496 172 657 120 389
115 887 86 748 124 179 131 523 87 293
   O      3 18885 2.63986 50 847 97 321 86 485 86 485 97 321 50 847 +NAN
112 986 112 986 80 955 128 054 128 054 32 327
   O      3 18885 2 67646 60 000 56 872 87 530 74 915 50 575 57 634 58 597
112 986 112 986 +NAN 128.054 128 054 80 955 55 176
   O      3 18885 2 70848 60 000 60 000 58 597 57 634 50 575 74 915 87 530
56 872 112 986 +NAN 112 986 128 054 80 955 128 054 55 176
*/

```

Prah zone II

```

/*
  Become familiar with the files
    std inp
*/
'
-----
' The std inp file contains standard macros
include "\koalarie\std inp"
'
-----
global_do_errors
global_r_wp 30 193
global_r_exp 27 657
global_r_p_dash 20 638
global_gof 1 092
global_iters 20
'
-----
xdd c:\koalarie\examples\ZnCr2 xdd c:\koalarie\examples\ZnCr2 cal

  xdd_r_wp 30 193

CUKA5
LP_FACTOR(!lpfactor, 17)
xdd_diffractometer_radius 173
xdd_length_of_tube_filament 12
xdd_sample_length 20
xdd_receiving_slit_length 12
xdd_receiving_slit_width 0 2
xdd_primary_soller_angle 5 1
xdd_secondary_soller_angle 5 1
xdd_divergence_fixed_angle 0 5

  xdd_bkg @ -0.6446_0 2319 3 2780_0 2814 -1 0186_0 1731 0 2328_0 1123
ONE_ON_X(one_on_x, 78 27079_3 85986) ' a background function
ZERO_ERROR(zel, 0 17650_0 00828)

STR(F D -3 M Z) ' ZnCr2O4
  CUBIC(lp 8 33898_0 00135)
  site Zn x 0 125 y 0 125 z 0 125 occ Zn+2 zn 1 0353_0 0182 beq
b1 -2 3392_0 1233 num_posns 8
  site Cr x 0 500 y 0 500 z 0 500 occ Cr+3 cr 1 0762_0 0218 beq b1
-2 3392_0 1233 num_posns 16
  site O x x1 0 25923_0 00071 y x1 0 25923_0 00071 z x1 0 25923_0 00071
occ O-2 1 beq b1 -2 3392_0 1233 num_posns 32

  scale @ 0 0000048289_0 0000002153
CS(cs1, 226 13003_12 34505)
MS(ms1, 0 12578_0 05497)
' create_hkl_intensity_file c:\koalarie\examples\ZnCr2 hkl
'
-----

/* Correlation Matrix
      1  2  3  4  5  6  7  8  9  10  11  12  13  14
b1      1: 100  4  1  8  4  13  10  0  10  3  44  0  0  14
bkg89750400 2:  4 100 81 83 62  0  4  0  5  93  0  0  0  0
bkg89750401 3:  1 81 100 70 68  0  1  0  1  88  0  0  0  0
bkg89750402 4:  8 83 70 100 55  0  9  0  9  76  2  0  0  0
bkg89750403 5:  4 62 68 55 100  0  4  0  5  58  0  0  0  0
cr        6: 13  0  0  0  0 100  1  0  1  0  81  5  0  77
cs1       7: 10  4  1  9  4  1 100  0  93  3  4  1  0  1

```

Prah iz filtra

```

/*
  Become familiar with the files
    std inp
*/
' -----
' The std inp file contains standard macros
include "\koalarie\std inp"
' -----

global_do_errors
global_r_wp 24 298
global_r_exp 20 902
global_r_p_dash 18 205
global_gof 1 162
global_iters 20
' -----

xdd c:\koalarie\examples\ZnCr31 xdd c:\koalarie\examples\ZnCr31 cal

_xdd_r_wp 24 298

CUKA5
LP_FACTOR( lpfactor, 17)
xdd_diffractometer_radius 173
xdd_length_of_tube_filament 12
xdd_sample_length 20
xdd_receiving_slit_length 12
xdd_receiving_slit_width 0 2
xdd_primary_soller_angle 5 1
xdd_secondary_soller_angle 5 1
xdd_divergence_fixed_angle 0 5

xdd_bkg @ -1 2307_0 3799 15 8867_0 4746 -11 6138_0 3091 6 8826_0 2178
ONE_ON_X(one_on_x, 236 50666_6 23362) ' a background function
ZERO_ERROR(zel, 0 01404 0 00967)

STR(F_D -3 M Z) ' ZnCr2O4
CUBIC(lp 8 33525_0 00172)
site Zn x 0 125 y 0 125 z 0 125 occ Zn+2 zn 0 9951_0 0244 beq
b1 -0 6895_0 1738 num_posns 8
site Cr x 0 500 y 0 500 z 0 500 occ Cr+3 cr 0 9593_0 0277 beq b1
-0 6895_0 1738 num_posns 16
site O x x1 0 26247_0 00080 y x1 0 26247_0 00080 z x1 0 26247_0 00080
occ O-2 1 beq b1 -0 6895_0 1738 num_posns 32

scale @ 0 0000063320_0 0000003897
CS(cs1, 441 24760_64 14628)
MS(ms1, 0 63835_0 08130)
' create_hkl_intensity_file c:\koalarie\examples\ZnCr31 hkl
' -----

/* Correlation Matrix

```

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
b1	100	7	2	12	8	10	22	0	22	5	40	0	0	14
bkg89750400	7	100	79	79	59	0	6	0	6	93	1	0	0	0
bkg89750401	2	79	100	67	65	0	2	0	1	88	0	0	0	0
bkg89750402	12	79	67	100	56	0	10	0	9	76	2	0	0	0
bkg89750403	8	59	65	56	100	0	7	0	7	59	1	0	0	0
cr	10	0	0	0	0	100	1	0	0	0	81	1	0	80



cs1	7:	22	6	2	10	7	1	100	0	94	4	6	1	0	1
lp	8:	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	90	0
ms1	9:	22	6	1	9	7	0	94	0	100	4	4	1	0	1
one_on_x	10:	5	93	88	76	59	0	4	0	4	100	1	0	0	0
scale_8999092	11:	40	1	0	2	1	81	6	0	4	1	100	0	0	83
x1	12:	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	100	0	0
zel	13:	0	0	0	0	0	0	0	90	0	0	0	0	100	0
zn	14:	14	0	0	0	0	80	1	0	1	0	83	0	0	100

\*/

/\* Bond Lengths and Bond Angles

Zn	O	1	98466																
	O	1	98466	1	98466	62	454												
	O	1	98466	1	98466	62	454	62	454										
	O	1	98466	1	98466	2	988	2	988	2	988								
Cr	O	1	98532																
	O	1	98532	1	98532	3	448												
	O	1	98532	1	98532	133	827	118	194										
	O	1	98532	1	98532	56	098	130	567	86	565								
	O	1	98532	1	98532	3	448	3	492	48	076	3	906						
	O	1	98532	1	98532	48	076	5	143	4	822	48	076	5	143				
	Cr	2	94696	2	12270	88	725	133	945	38	637	30	434	133	945	38	637		
	Cr	2	94696	2	22573	7	589	95	836	95	836	6	941	6	797	58	982	7	156
	Cr	2	94696	2	30587	116	565	45	573	77	328	166	695	41	395	38	493	84	834
41	715																		
	Cr	2	94696	2	36998	9	430	60	000	0	000	58	982	95	836	0	528	0	691
95	836	0	528																
	Cr	2	94696	2	42243	124	997	45	573	73	221	45	573	77	328	84	834	41	715
38	493	166	695	41	395														
	Cr	2	94696	2	46614	10.305		60	000	11	039	60	000	7	589	95	836	58	982
7	156	6	797	95	836	6	941												
O	Zn	1	98466																
	Cr	1	98532	1	98499	4	082												
	Cr	1	98532	1	98510	42	082	4	082										
	Cr	1	98532	1	98516	42	082	42	082	5	062								
	O	2	65297	2	11872	50	490	83	848	83	848	0	410						
	O	2	65297	2	20776	60	000	83	848	50	490	83	848	6	465				
	O	2	65297	2	27136	60	000	60	000	83	848	83	848	50	490	6	465		
	O	2	95428	2	35673	120	471	116	052	172	707	86	031	130	815	123	621	87	237
	O	2	95428	2	42312	48	992	119	505	80	986	135	227	72	978	167.539	87	733	
49	453																		
	O	2	95428	2	47624	87	819	86	558	116	052	120	471	172	707	86	031	123	621
130	815	87	237																
	O	2	95428	2	51970	41	350	38	358	39	821	125	163	84	836	135	929	78	218
166	909	87	425	40	940														
	O	2	95428	2	55591	57	398	48	992	52	559	49	150	80	986	119	505	135	227
72	978	87	733	167	539	49	453												
	O	2	95428	2	58655	38	358	53	134	39	821	47	927	41	350	84	836	125	163
135	929	78	218	87	425	166	909	40	940										

\*/

## Prah zone I nakon dodatnog termičkog tretmana

```

/*
  Become familiar with the files
  std inp
*/
'-----
' The std inp file contains standard macros
include "\koalarie\std inp"
'-----

global do_errors
global r_wp 8 376
global r_exp 6 205
global r_p_dash 6 007
global gof 1 350
global relax 1
global iters 100
'-----

xdd c:\koalarie\examples\ZnCr1000b xdd c:\koalarie\examples\ZnCr1000b cal

  xdd_r_wp 8 376

  CUKA5
  LP_FACTOR(!lpfactor, 17)
  xdd diffractometer_radius 173
  xdd length_of_tube_filament 12
  xdd sample_length 20
  xdd receiving_slit_length 12
  xdd receiving_slit_width 0 1
  xdd primary_soller_angle 5 1
  xdd secondary_soller_angle 5 1
  xdd divergence_fixed_angle 1 0

  xdd bkg @ -105 6429_4 8947 79 7829_4 6291 -10 3538_1 9830 4 1187_0 8931
  ONE_ON_X(one_on_x, 8323 86299_149 09829) ' a background function
  ZERO_ERROR(ze1, 0 05632_0 00056)

  STR(F_d -3_m_Z) ' ZnCr204
  CUBIC(lp 8 33039_0 00009)
  site Zn x 0 125 y 0 125 z 0 125 occ Zn zn1 0 9669_0 0042 beq b1 -
0 3541_0 0301 num_posns 8
  site Cr x 0 500 y 0 500 z 0 500 occ Cr cr1 0 9624_0 0045 beq b1 -
0 3541_0 0301 num_posns 16
  site O x x1 0 25889_0.00022 y x1 0 25889_0 00022 z x1 0 25889_0 00022
occ O 1 beq b1 -0 3541_0 0301 num_posns 32

  scale @ 0 0001008121_0 0000010130
  CS(cs1, 3377 47728_186 68503)
  MS(ms1, 0 06477_0 00366)
' create hkl_intensity_file c:\koalarie\examples\ZnCr1000 hkl
  MVW(1818 444_4 357, 578 0907_0 0109, 98 094_0 229)
'-----

  STR(P_63_m_c) ' ZnO
  a lpal 3 25085_0 00009
  b lpal 3 25085_0 00009
  c lpcl 5 20691_0 00025
  ga 120
  site Zn x 0 33333 y 0 66667 z 0 50000 occ Zn zn2 0 9825_0 0662 beq b3
-0 2317_0 1795
  site O x 0 33333 y 0 66667 z z1 0 90650_0 00458 occ O 1 beq b2
0 4716_1 0920

```

```

scale @ 0 0000897601_0 0000119682
CS(cs2, 3880 75036_1341 59328)
MS(ms2, 0 04724_0 01953)
create_hkl_intensity_file c:\koalarie\examples\zinkite hkl
MVW(481 415_25 976, 47 6546_0 0029, 1 906_0 229)

```

/\* Correlation Matrix

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16 17 18 19 20 21 22 23															
b1	1: 100	0	0	0	0	0	1	2	6	0	0	0	0	7	0
0 29 0 0 1 0 3 0															
b2	2: 0	100	4	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
0 0 67 0 0 0 0 67															
b3	3: 0	4	100	1	1	1	3	0	0	20	0	0	0	0	22
1 0 1 0 2 0 0 7															
bkg83252080	4: 0	0	1	100	99	96	75	0	0	0	0	0	0	0	0
99 0 0 0 0 0 0 0															
bkg83252081	5: 0	0	1	99	100	96	79	0	0	0	0	0	0	0	0
98 0 0 0 0 0 0 0															
bkg83252082	6: 0	0	1	96	96	100	78	0	0	0	0	0	0	0	0
94 0 0 0 0 0 0 0															
bkg83252083	7: 1	0	3	75	79	78	100	0	1	1	0	0	0	1	2
73 0 0 0 0 0 0 0															
cr1	8: 2	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
0 72 0 9 0 0 68 0															
cs1	9: 6	0	0	0	0	0	1	0	100	0	0	0	0	92	0
0 1 0 0 1 0 0 0															
cs2	10: 0	1	20	0	0	0	1	0	0	100	0	0	0	0	92
0 0 1 0 0 0 0 0															
lp	11: 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	11	5	2	0
0 0 0 0 0 87 0 0															
lpa1	12: 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	100	6	0	0
0 0 0 0 0 13 0 0															
lpcl	13: 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	6	100	0	0
0 0 0 0 0 6 0 0															
ms1	14: 7	0	0	0	0	0	1	0	92	0	2	0	0	100	0
0 1 0 0 1 1 0 0															
ms2	15: 0	1	22	0	0	0	2	0	0	92	0	0	0	0	100
0 0 1 0 0 0 0 0															
one_on_x	16: 0	0	1	99	98	94	73	0	0	0	0	0	0	0	0
100_0 0 0 0 0 0 0 0															
scale_9010784	17: 29	0	0	0	0	0	0	72	1	0	0	0	0	1	0
0 100_0 2 0 0 72 0															
scale_9157616	18: 0	67	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
0 0 100 0 12 0 0 97															
x1	19: 0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0
0 2 0 100 0 0 0 0															
z1	20: 1	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0
0 0 12 0 100 0 0 13															
zel	21: 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	87	13	6	1	0
0 0 0 0 0 100 0 0															
zn1	22: 3	0	0	0	0	0	0	68	0	0	0	0	0	0	0
0 72 0 0 0 0 100 0															
zn2	23: 0	67	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 0 97 0 13 0 0 100															

\*/  
/\* Bond Lengths and Bond Angles



PREGLED PODATAKA STRUKTURNE ANALIZE SPINELA PROGRAMOM KOALARIET-XFIT

O	2	11661	1	66802	90	000	22	068	22	068	22	068	22	068	39	670	22	068
39	670	22	068	39	670	90	000	90	000									
O	2	11661	1	70006	90	000	90	000	22	068	22	068	22	068	22	068	39	669
22	068	39	670	22	068	39	670	90	000	90	000							
O	3	09030	1	79274	179	999	179	999	180	000	51	953	51	953	51	953	51	953
61	946	51	953	61	946	51	953	61	946	90	000	90	000					
O	3	09030	1	87384	90	000	179	999	179	999	180	000	51	953	51	953	51	953
51	953	61	946	51	953	61	946	51	953	61	946	90	000	90	000			
O	3	09030	1	94540	90	000	90	000	179	999	179	999	180	000	51	953	51	953
51	953	51	953	61	946	51	953	61	946	51	953	61	946	90	000	90	000	
O	O	0	00003															
O	0	00003	0	00003	60	000												
Zn	1	93897	0	64635	90	000	80	741										
Zn	1	93897	0	96950	99	258	98	421	72	970								
Zn	1	93897	1	16340	63	940	90	000	90	000	80	742						
Zn	1	93897	1	29266	99	258	72	970	99	258	98	421	72	970				
Zn	1	93900	1	38500	63	940	99	258	63	940	99.258	90	000	80	741			
Zn	1	93900	1	45425	99	258	81	579	99	258	81	579	99	258	81	579	63	940
Zn	1	93900	1	50811	107	030	99	258	81	579	99	258	81	579	99	258	81	579
63	940																	
Zn	1	93900	1	55120	81	579	81	579	99	259	81	579	99	258	63	940	99	258
98	420	72	970															
Zn	1	93903	1	58645	81	579	63	940	81	579	99	258	81	579	99	258	81	579
99	258	81	579	63	940													
Zn	2	11661	1	63063	5	872	5	872	5	872	5	872	2	806	5	872	2	806
5	872	2	806	89	999	89	999											
Zn	2	11661	1	66802	90	000	5	872	5	872	5	872	5	872	2	806	5	872
2	806	5	872	2	806	90	000	90	000									
Zn	2	11661	1	70006	90	000	90	000	5	872	5	872	5	872	5	872	2	806
5	872	2	806	5	872	2	806	90	000	90	000							
Zn	3	09030	1	79274	179	999	179	999	180	000	35	757	35	757	35	757	35	757
25	082	35	757	25	082	35	757	25	082	90	000	90	000					
Zn	3	09030	1	87384	90	000	179	999	179	999	180	000	35	757	35	757	35	757
35	757	25	083	35	757	25	082	35	757	25	082	90	000	90	000			
Zn	3	09030	1	94540	90	000	90	000	179	999	179	999	180	000	35	757	35	757
35	757	35	757	25	082	35	757	25	082	35	757	25	082	90	000	90	000	

\*/

SEMQuant results. Listed at 14:15:29  
 Operator: Maria de Fatima  
 Client: All ISIS User  
 Job: Demonstration data SiLi detector  
 Spectrum label. amostra 2 quant1

System resolution = 88eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).  
 Analysed all elements and normalized results.

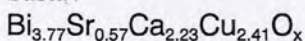
2 peaks possibly omitted: 0.02, 5.40 keV

Standards:

O K Quartz 01/12/96  
 Ca K Wollas 23/11/96  
 Cu K Cu 01/12/96  
 Sr L SrF2 01/12/96  
 Bi M Bi 01/12/96

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	29.62	75.97
Ca K	ED	5.84	5.97
Cu K	ED	10.00	6.46
Sr L	ED	3.27	1.53
Bi M	ED	51.7	10.07
Total		100.00	100.00

Sastav:



Zbirni sadržaj katjona Bi-2223 faze:  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$   
 $2+2+2+3=9$

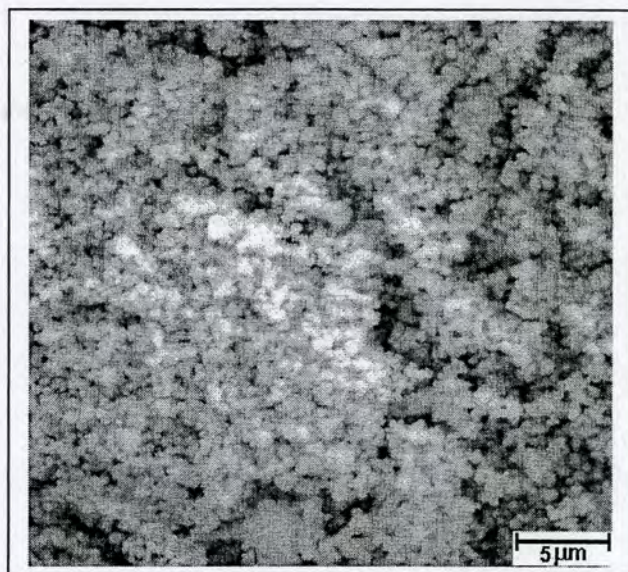
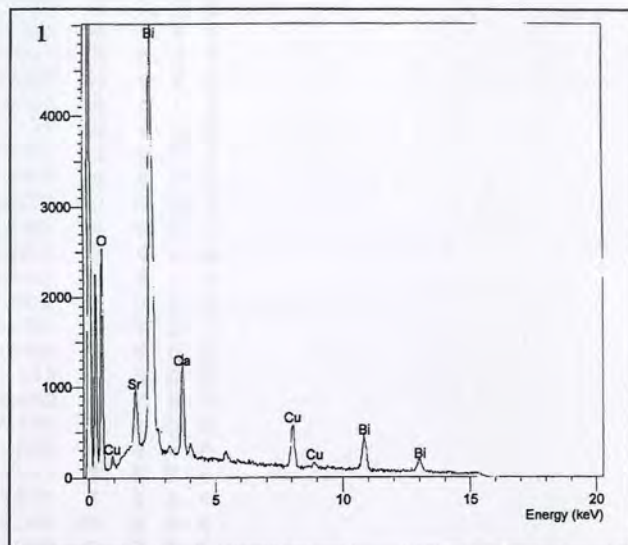
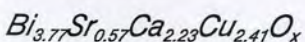
Zbirni sadržaj katjona dobijenih EDS analizom.  
 $5.97+6.46+1.53+10.07=24.03$

*Bi*:  $9:2 = 100:x$   $x=22.22\%$   
 $24.03:10.07=100:y$   $y=41.90\%$   
 $22.22:2=41.9:z$   $z=3.77$

*Sr*:  $9:2 = 100:x$   $x=22.22\%$   
 $24.03:1.53=100:y$   $y=6.37\%$   
 $22.22:2=6.37:z$   $z=0.57$

*Ca*:  $9:2 = 100:x$   $x=22.22\%$   
 $24.03:5.97=100:y$   $y=24.84\%$   
 $22.22:2=24.84:z$   $z=2.23$

*Cu*:  $9:3 = 100:x$   $x=33.33\%$   
 $24.03:6.46=100:y$   $y=26.88\%$   
 $33.33:3=26.88:z$   $z=2.41$



ZnCr2O4	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Chromium Oxide	18.442	6	1	1	1	141.259	3	10	2	0
	30.304	45	2	2	0	146.222	9	9	5	1
	35.728	100	3	1	1	148.011	4	10	2	2
Zincochromite, syn	37.360	7	2	2	2					
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ . 1.54056 Filter: Mono d-sp: Diff.	43.406	16	4	0	0					
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 4.00	47.541	2	3	3	1					
Ref: Natl. Bur Stand. (U.S.) Monogr 25, 9, 59 (1971)	53.900	13	4	2	2					
	57.459	35	5	1	1					
	63.111	40	4	4	0					
	66.312	2	5	3	1					
	71.601	5	6	2	0					
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)	74.670	10	5	3	3					
a: 8.3275 b: c: A. C:	75.668	4	6	2	2					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:	79.684	3	4	4	4					
Ref Ibid.	82.659	2	5	5	1					
	87.609	6	6	4	2					
	90.566	12	7	3	1					
	95.465	5	8	0	0					
Dx: 5.368 Dm: SS/FOM: F <sub>2g</sub> = 63(l.(l.0136 34 )	103.419	4	6	6	0					
	106.459	8	7	5	1					
	107.493	3	6	6	2					
Color: Light greenish gray	111.659	3	8	4	0					
Pattern taken at 25 C. Sample made by heating ZnO and Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 900 C after being pressed into pellets. Pellets were ground and reheated. Spinel group, spinel subgroup.	120.391	3	6	6	4					
PSC: cF56. To replace 21-1476. Mwt: 233.37 Volume[CD]: 577.49.	123.851	7	9	3	1					
	130.003	10	8	4	4					
	133.936	2	9	3	3					

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

ZnO	2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.770	57	1	0	0
	34.422	44	0	0	2
	36.253	100	1	0	1
Zincite, syn	47.539	23	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ . 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.603	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor..	62.864	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1 76 (1986)	66.380	4	2	0	0
	67.963	23	1	1	2
	69.100	11	2	0	1
	72.562	2	0	0	4
	76.955	4	2	0	2
Sys. Hexagonal S.G.. P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15)A. C: 1.6021	89.607	7	2	0	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	92.784	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.304	6	2	1	1
	98.613	4	1	1	4
	102.946	2	2	1	2
	104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131( $\approx$ .0071 29 )	107.430	1	2	0	4
	110.392	3	3	0	0
$\omega$ : $\eta$ : $\beta$ : 2.013 $\epsilon$ : 2.029 Sign: + 2V'	116.279	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504	121.572	4	3	0	2
	125.188	1	0	0	6
	133.932	3	2	0	5
	136.520	1	1	0	6
	138.513	2	2	1	4
	142.918	3	2	2	0

Color: Colorless

Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co. Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).  $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$  A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.



Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide						
		4.769	9	0	0	2
		23.919	25	0	0	10
		24.349	16	1	1	3
		26.196	45	1	1	5
		28.798	72	1	1	7
		31.340	21	1	0	11
		31.920	52	1	1	9
		33.107	100	2	0	0
		33.832	21	0	0	14
		35.453	33	1	1	11
		41.278	3	2	0	10
		44.512	29	2	0	12
		47.558	50	2	2	0
		48.036	21	2	0	14
		52.649	9	1	1	19
		53.964	5	0	0	22
		55.072	6	3	1	5
		56.534	15	3	1	7
		58.415	5	3	1	9
		59.769	7	2	2	14
Rad..	CuK $\alpha$	$\lambda$ .	1.5418	Filter	d-sp: Diff.	
Cut off:	35.3	Int..	Diffract.	l/lcor..		
Ref:	Pandey, D et al., Physica C: Superconductivity 184, 135 (1991)					
Sys..	Tetragonal		S.G..			
a.	5.409	b:	c: 37.202	A.	C: 6.8778	
$\alpha$ :		$\beta$ :	$\gamma$ :	Z:	mp:	
Ref:	Ibid.					
Dx:		Dm:	SS/FOM: F <sub>20</sub> = 2(0.061 149			

Bi<sub>1.6</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>5.4</sub> and Pb<sub>0.2</sub> Sr Ca ( C O<sub>3</sub> )<sub>2.2</sub> were mixed in a 1:2 molar ratio, calcined at 1073, 1103 and 1123 K for 8 hours each with intermediate grinding and sintered for 48 hours. Pattern shows sample to be primarily "2223" with "2212" and Ca<sub>2</sub> Pb O<sub>4</sub> impurities; only those reflections attributed specifically to "2223" are reported here. Mwt. 0.00. Volume[CD]: 1088.43.

Bi2Sr3-zCazCu2O8+x

2 $\theta$  Int h k l

Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide

5.850	13	0	0	2
17.250	9	0	0	6
22.0	7	1	0	5
22.980	64	0	0	8
24.760	31	1	1	3
27.360	97	1	1	5
28.930	64	0	0	10
29.650	16			
30.840	90	1	1	7
33.000	100	2	0	0
34.860	60	0	0	12
36.760	17	1	2	0*
40.610	9	0	0	14
44.460	58	2	0	10
44.830	31	1	1	13
47.030	19	2	2	0
47.430	56	2	2	1
48.830	22	2	2	4
50.250	48	1	1	15
51.380	8	0	3	3
53.360	10	3	1	0
54.260	11	3	1	3
55.710	32	3	1	5
57.690	25	3	1	7
60.280	29	3	1	9
69.40	15	4	0	0

Rad.. CuK $\alpha$   $\lambda$ . 1.5418 Filter d-sp: Diff.

Cut off: Int.. Diffract. I/Icor..

Ref: Dou, S et al., Supercond. Sci. Technol., 1, 78 (1988)

Sys.. Orthorhombic

S.G.. Pnnn (48)

a. 5.4287 b: 5.4465 c: 30.8632 A. 0.9967 C: 5.6666

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: mp:

Ref: Ibid.

Dx: Dm. SS/FOM: F<sub>24</sub> = (0.088 197)

Prepared from appropriate mixtures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> or CaO and CuO, by normal powder metallurgy procedures: mixing, calcining at 830 C for 12 hours and 870 C for 16 hours, pressing into pellets and sintering at 880-900 C in air or O<sub>2</sub> for between 3 and 48 hours. For the formula, 0.5 < z < 1.0.

Superconductor C.D. Cell: a=5.446, b=30.863, c=5.429.

a/b=0.1765, c/b=0.1759, S.G.=Pnnn(48).

~Not permitted by space group.

PSC: oP? Mwt. 0.00. Volume[CD]: 912.54.

Sr14Cu24O41

Copper Strontium Oxide

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5405 Filter: Graph Mono d-sp: Diff

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor..

Ref: Roth, S et al., J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol., 95, 291 (1990)

Sys.: Orthorhombic

S.G.: Fmmm (69)

a: 11.466 b: 13.389 c: 3.9458 A: 0.8564 C: 0.2947

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: mp:

Ref: Ibid.

Dx: Dm: SS/FOM: F<sub>30</sub> = 27(0.032 35)

Reference reports: a=11.483(1), b=13.399(1), c=3.9356(3).

\*Superlattice reflections.

PSC: oF? Deleted by 39-489; WFM 1/96. Mwt. 3407.76.

Volume[CD]: 605.75.

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
13.243	2	0	2	0	50.746	3	2	2	2	
15.478	<1	2	0	0	51.875	2	4	6	C	
20.389	2	2	2	0	52.507*	2				
24.737	6	1	1	1	53.557	2	[	1	7	1
26.610	12	0	4	0	53.795	3	0	4	2	
29.543*	1				54.815	15	0	8	C	
30.938	100	2	4	0	55.295	2	6	4	C	
31.238	66	1	3	1	56.437	16	[	2	4	2
33.338	52	3	1	1	57.815	9	5	5	1	
34.008	10	4	2	0	58.397	2	4	2	2	
34.398*	1				58.777	13	3	7	1	
37.047*	1				59.418*	1				
38.498	38	3	3	1	61.265*	1				
39.428*	1				61.626	1	7	1	1	
40.368	1	0	6	0	62.804	4	0	6	2	
41.497	42	1	5	1	63.566	11	4	4	2	
43.468	1	2	6	0	64.085	9	6	6	C	
45.597*	3				64.563*	3				
45.988	13	0	0	2	65.044	15	7	3	1	
46.326	6	5	1	1	66.667	5	8	2	C	
47.558	14	6	0	0	68.244	11	6	0	2	
48.047	6	0	2	2	69.874	4	6	2	2	
48.768	2	2	0	2						
49.606	17	6	2	0						
50.347	46	5	3	1						

Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Lead Oxide											
		17.685	100	1	1	0	63.448	4	0	6	
		18.171	28	0	2	0	63.525	5	2	0	
		23.745	1	1	2	0	63.676	4	4	0	
		26.330	7	0	0	1	64.029	9	1	3	
Rad.. CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ . 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		30.591	19	2	0	0	64.311	2	2	1	
Cut off: 15.0 Int.. Diffract. 1/lor..		31.463	50	1	3	0	64.476	1	4	1	
Ref: Scheer M., Grier D., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1994)		31.901	77	1	1	1	65.675	4	2	6	
		32.184	30	0	2	1	66.681	4	2	2	
Sys.. Orthorhombic S.G.. Pbam (55)		35.817	10	2	2	0	66.832	5	4	2	
a. 5.8407(2) b: 9.7534(4) c: 3.3820(2) A: 0.5988 C: 0.3468		36.836	10	0	4	0	67.333	3	0	4	
$\alpha$ :		40.040	3	1	4	0	67.971	1	3	5	
$\beta$ :		40.777	9	2	0	1	69.270	2	1	7	
$\gamma$ :		41.483	7	1	3	1	69.457	2	1	4	
Z: 2 mp:		41.866	5	2	1	1	70.152	1	4	0	
Ref: Ibid.		44.996	30	2	2	1	70.918	<1	4	1	
		45.837	9	0	4	1	72.056	2	2	6	
		47.586	6	3	1	0	73.156	2	4	2	
		48.595	7	2	4	0	74.252	3	3	5	
Dx: 6.057 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 145(.0053 39)		49.200	4	1	5	0	74.960	2	3	1	
		49.835	1	2	3	1	75.513	3	1	7	
Color: Yellow		50.427	1	3	2	0	75.753	4	2	4	
Peak height intensity Sample prepared by firing Ca C O <sub>3</sub> and PbO in a 2:1 molar ratio, with a slight excess of PbO, for 48 hours at 800 C. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2.2%. Unit cell refined on 54 of 69 reflections. Trace lime (CaO) present in sample. Validated by a calculated pattern, with structure data from Tromel, M., Z. Anorg. Allg. Chem., 371 237 (1969). Silicon used as an internal stand. PSC: oP14. To replace 24-207 Mwt. 351.36. Volume[CD]: 192.66.		54.193	7	0	0	2	75.853	3	4	4	
		54.928	7	3	3	0	76.211	3	1	5	
		55.197	10	3	1	1	77.175	<1	3	2	
		56.117	10	2	4	1	78.396	<1	0	8	
		56.640	18	1	5	1	80.823	3	3	3	
		57.467	7	1	1	2	81.966	2	4	4	
		57.640	6	0	2	2	82.196	3	0	6	
		60.817	<1	3	4	0	83.234	1	5	1	
		61.903	6	3	3	1	84.375	2	0	8	

2 $\theta$	Int	h	k	l
85.656	1	3	7	0
86.433	1	2	8	0
88.377	1	4	0	2
88.377	1	4	5	1
88.926	3	1	1	3
88.926	3	5	3	0
89.038	3	0	2	3
89.038	3	4	1	2
89.172	3	5	1	1

SrO	2 $\theta$	Int	h	k	l
Strontium Oxide	29.959	90	1	1	1
	34.727	100	2	0	0
	49.929	80	2	2	0
	59.342	50	3	1	1
	62.255	25	2	2	2
	73.317	14	4	0	0
	81.158	20	3	3	1
	83.743	30	4	2	0
	93.963	20	4	2	2
	101.705	16	5	1	1
	115.213	10	4	4	0
	124.015	20	5	3	1
	127.181	18	6	0	0
	141.486	18	6	2	0
	156.385	10	5	3	3

Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ . 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/|cor.:

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, V 68 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 5.160 b: c: A. C:

$\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.010 Dm: SS/FOM: F<sub>15</sub> = 69(0.0145 15 )

Color: Colorless

Pattern taken at 25 C. Sample from City Chemical Company.

CAS #: 1314-11-0. Sr C O<sub>3</sub> heated at 1150 C for 1 hour

Spectrographic analysis: <0.1% Ba; <0.01% Ca, Li; <0.001%

Al, K, Mn, Na; <0.0001% Cu, Fe, Mg, Si. Merck Index, 8th

Ed., p. 987 Pattern reviewed by Holzer J., McCarthy, G.,

North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD

Grant-in-Aid (1990). Intensities validated by a calculated

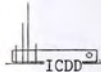
pattern. CI Na type. PSC: cF8. To replace 1-886. Mwt:

103.62. Volume[CD]: 137.39.

Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Strontium Nitrate											
		19.739	100	1	1	1	77.527	2	6	2	0
		22.842	15	2	0	0	78.652	<1	5	4	0
		25.577	25	2	1	0	80.957	3	5	3	3
		28.064	16	2	1	1	82.088	4	6	2	2
		32.497	20	2	2	0	83.228	1	6	3	0
		34.536	1	2	2	1	84.351	<1	6	3	1
Rad.. CuKα1 λ. 1.540598 Filter: Mono d-sp:		38.337	65	3	1	1	86.598	1	4	4	4
Cut off: Int.. Diffract. I/ cor.. 3.50		40.134	55	2	2	2	89.976	2	5	5	1
Ref: Natl. Bur Stand. (U.S.) Monogr 25, 12, 31 (1974)		43.451	1	3	2	1	91.096	1	6	4	0
		46.611	14	4	0	0	92.227	<1	7	2	0
		48.185	1	4	1	0	93.358	<1	7	2	1
		49.671	1	3	3	0	95.602	2	6	4	2
Sys. Cubic S.G.. P2 <sub>1</sub> 3 (198)		51.100	12	3	3	1	96.724	<1	7	2	2
a: 7.7813(2) b: c: A: C:		52.553	10	4	2	0	98.988	4	7	3	1
α: β: γ: Z: 4 mp:		53.956	<1	4	2	1	101.291	<1	6	5	0
Ref: Ibid.		55.296	<1	3	3	2	102.400	<1	6	5	1
		58.035	6	4	2	2	104.715	<1	8	0	0
		59.346	<1	4	3	0	105.893	<1	8	1	0
Dx: 2.984 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 60(0.0146 34 )		60.590	1	5	1	0	108.256	<1	7	3	3
		61.936	9	5	1	1	109.423	2	8	2	0
εα: 1.587 ηωβ: εγ: Sign: 2V		64.427	1	5	2	0	110.625	<1	8	2	1
Ref: Ibid.		65.651	<1	5	2	1	114.285	2	6	6	0
		68.130	6	4	4	0	116.799	1	7	5	0
		70.529	1	5	3	0	118.033	2	7	5	1
		71.678	10	5	3	1	119.328	1	6	6	2
Color: Colorless		72.883	4	6	0	0	120.622	<1	8	3	2
Sample from Mallinckrodt Chemical Works. CAS #:		74.051	1	6	1	0	124.602	1	8	4	0
10042-76-9. Pattern taken at 25 C. PSC: cP36. To replace		75.199	<1	5	3	2	128.814	3	9	1	1
4-310. Mwt: 211.63. Volume[CD]: 471 15.											

2θ Int h k l

130.270 1 8 4 2



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30



## BIOGRAFIJA

Lidija Mančić je rođena 1968. god. u Zaječaru. Završila je neorgansko-hemijsku tehnologiju na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerzitet u Beogradu. Magistrirala je na istom fakultetu, 1996. godine, od kada radi kao istraživač saradnik u Institutu tehničkih nauka SANU. Angažovana je na projektima iz oblasti nauke o materijalima. Njena delatnost obuhvata razvoj tehnoloških postupaka sinteze funkcionalnih materijala reakcijama u aerosolu, proučavanje procesa nukleacije i razvoja faza u višekomponentnim oksidnim sistemima, sintezu i karakterizaciju nanostrukturnih prahova i filmova, proučavanje fenomena prenosa toplote i mase u disperznom sistemu, kao i korelacija parametara procesa sa morfološkim svojstavima ultrafina prahova u cilju ostvarivanja kontrolisane sinteze funkcionalnih materijala. Do sada je publikovala oko 60 naučnih radova, od kojih je desetak objavljeno u vodećim međunarodnim časopisima.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Лидија Манчић

број индекса теза је одбрањена 2004. године

### Изјављујем

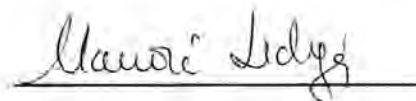
да је докторска дисертација под насловом

**Диригована синтеза наноструктурних оксидних прахова са гледишта развоја материјала задатих својстава**

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

Потпис докторанда

У Београду, 31. 10. 2013.





### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

**Диригована синтеза наноструктурних оксидних прахова са гледишта развоја материјала задатих својстава**

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 31. 10. 2013.

