

## NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na II redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, održanoj 13.11.2015. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije **dipl. fizikohemičara Jovane Ćirković**, istraživača saradnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, pod naslovom „**Strukturna i dielektrična karakterizacija barijum-stroncijum-titanata sintetisanog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom**”. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

### IZVEŠTAJ

#### A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Jovane Ćirković napisana je na 101 stranu kucanog teksta, i sadrži sledeća poglavlja: Uvod (2 strane), Teorijski deo (33 strane), Cilj rada (2 strane), Eksperimentalni deo (10 strana), Rezultati i diskusija (41 strana), Zaključak (4 strane) i Literatura (161 referenca, 9 strana). Pored toga, sadrži kratak Rezime na srpskom (2 strane) i engleskom jeziku (2 strane). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i Biografiju (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje.

Rad sadrži ukupno 39 slika (16 slika iz postojeće literature, 23 slika predstavlja vlastite rezultate) i 12 tabela od čega su 3 tabele preuzete iz dostupne naučne literature, a 9 je sadržano u poglavljima Eksperimentalni deo i Rezultati i diskusija i predstavlja naučni doprinos kandidata.

U Uvodu doktorske disertacije je istaknut značaj barijum-stroncijum-titanata sastava  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  kao feroelektričnog materijala za primenu u mikroelektronici. Istaknuto je da svojstva materijala strogo zavise od načina sinteze, i kako se primenom odgovarajućih metoda sinteze može uticati na strukturu i morfologiju prahova barijum-stroncijum-titanata, a zatim i na svojstva dobijene keramike.

U uvodnim podpoglavljima Teorijskog dela razmatraju se struktura i svojstva perovkitnih materijala opšte formule  $ABO_3$  pri čemu je detaljno objašnjena struktura barijum-stroncijum-titanata (BST). Posebna podpoglavlja su posvećena svojstvima feroelektričnih materijala, uslovima pri kojima dolazi do pojave feroelektriciteta u materijalima, kao i njihovim dielektričnim svojstvima. Posebna pažnja se posvećuje feroelektričnim i dielektričnim svojstvima barijum-stroncijum-titanata. Budući da svojstva materijala zavise od načina njihove sinteze, posebno potpoglavlje teorijskog dela je

posvećeno najčešće korišćenim metodama sinteze barijum-stroncijum-titanata, pri čemu je poseban osvrt dat na hidrotermalnu sintezu i sintezu modifikovanim Pećinijevim postupkom, obzirom da će se te dve metode koristiti u eksperimentalnom radu. U poslednjem potpoglavlju dat je značaj i primena barijum-stroncijum-titanata kao feroelektričnog materijala.

U poglavlju Cilj rada istaknuta je u kratkim crtama namera ove disertacije, a to je predstavljanje novog načina sinteze koji bi objedinio prednosti metode kompleksne polimerizacije kao što su kontrola stehiometrije i raspodela jona na molekulskom nivou, i hidrotermalne metode koja je pogodna za dobijanje nanočestičnih prahova velike čistoće, u cilju dobijanja nanočestičnog BST praha, homogene raspodele veličine čestica i niskog stepena aglomeracije. Kao verifikacija postupka sinteze ispitivan je fazni sastav, kao i strukturne i mikrostrukturne karakteristike dobijenih BST prahova. S obzirom da je ovo nov način sinteze BST prahova od interesa je bilo pripremiti keramiku i ispitati uticaj ovog načina sinteze na fazni sastav, dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene BST keramike.

Eksperimentalni deo sadrži detaljni opis sinteza, karakterizacija i procesiranja keramičkih prahova, karakterizacije sinterovanih uzoraka i ispitivanje dielektričnih i feroelektričnih svojstava. Prahovi BST su sintetisani modifikovanim Pećinijevim postupkom i hidrotermalno podržanim modifikovanim Pećinijevim postupkom. Karakterizacija dobijenih prahova je izvršena primenom: termogravimetrijske i diferencijalne termijske analize (TG/DT), skanirajuće i transmisione elektronske mikroskopije (SEM/TEM), rendgenske difrakcione analize (XRD) i ramanske spektroskopije. Keramički uzorci su dobijeni presovanjem prahova u obliku tableta i sinterovanjem na 1280 °C pri različitim vremenima (1-32 h). Sinterovani uzorci su ispitivani XRD analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), a merena su i dielektrična (dielektrična konstanta i tangens gubitaka) i feroelektrična (remanentna polarizacija i koercitivno polje) svojstva.

Poglavljje Rezultati i diskusija je posvećeno rezultatima koji se odnose na procese dobijanja i procesiranja keramičkih prahova, a zatim na sastav, mikrostrukturu, dielektrična i feroelektrična svojstva keramike. Uporedo su dati rezultati strukturne i mikrostrukturne karakterizacija prahova barijum-stroncijum-titanata dobijenih metodom kompleksne polimerizacije i hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom. U nastavku poglavlja dati su rezultati mikrostrukturne i strukturne karakterizacije keramike dobijene od prahova sintetisanih hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom. Takođe ispitivana su dielektrična i feroelektrična svojstva dobijene keramike i korelirana su sa mikrostrukturuom i faznim sastavom.

U poglavlju Zaključak navedeni su svi relevantni zaključci do kojih se došlo na osnovu rezultata iznetih u poglavlju Rezultati i diskusija. Doktorska disertacija se završava poglavljem Literatura, gde su navedene sve reference prema redosledu pojavljivanja u tekstu.

## B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije proučavan je uticaj novog načina sinteze tj. hidrotermalno potpomognutog modifikovanog Pećinijevog postupka na formiranje strukture i karakteristike barijum-stroncijum-titanatnog (BST) praha, kao i na svojstva dobijene keramike. Prekursorski rastvor barijum stroncijum titanata ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ) dobijen je modifikovanim Pećinijevim postupkom. Razblaženi prekursorski rastvor BST tretiran je hidrotermalnim postupkom pri određenim uslovima. Prekursorski prah BST je dalje termički tretiran na različitim temperaturama u cilju formiranja kristaliničnog BST praha. Fazna evolucija tokom kristalizacije BST prahova praćena je metodom difrakcije rendgenskog zračenja i ramanske spektroskopije.

Rezultati rendgenske difrakcije i ramanske spektroskopije prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom, pokazali su kompletnu kristalizaciju čistog tetragonalnog BST praha kalcinisanog na  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , koji kao takav je pogodan za izradu keramike. Ritveldovim utičnjavanjem difrakcionih podataka pokazano je da hidrotermalno dobijen prah ima tetragonalnu strukturu, stehiometrijskog sastava  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ , kao i da nema prisustva sekundarnih i karbonatnih faza. Prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije i nakon kalcinacije sadrži znatne količine karbonatne faze. Skanirajuće elektronske mikrografije ukazuju na znatnu razliku u morfologiji i veličini čestica između prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom i metodom kompleksne polimerizacije. Prahovi dobijeni hidrotermalnim postupkom su slabo aglomerisani i sastoje se od sfernih čestica veličine do  $2\text{ }\mu\text{m}$  u prečniku. Transmisiona elektronska mikroskopija potvrdila je da prah dobijen hidrotermalno i kalcinisan na  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ima tetragonalnu strukturu sa veličinom kristalita manjom od  $50\text{ nm}$ . Sa druge strane, prah dobijen metodom kompleksne polimerizacije se sastoji od veoma aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, čija se veličina kreće i do  $15\text{ }\mu\text{m}$ . U nastavku rada, hladnim presovanjem hidrotermalno dobijenih BST prahova kalciniranih na  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a zatim sinterovanjem na  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 1-32 h dobijeni su keramički materijali. Na osnovu Ritveldovog utičnjavanja difrakcionih podataka zaključuje se da sinterovani uzorci sadrže  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  kao glavnu fazu i  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  kao sekundarnu fazu. Porastom vremena sinterovanja, količina sekundarne  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  faze u uzorcima povećava se od 27.3% do 32.6%. Rezultati Ritveldovog utičnjavanja pokazuju da sadržaj Ba u BST fazi u sinterovanim uzorcima raste sa porastom vremena sinterovanja i kreće se u intervalu od 0.69 do 0.79. Određivanjem gustine i praćenjem mikrostrukture sinterovanih uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom, praćen je uticaj dužine sinterovanja na zgušnjavanje i razvoj mikrostrukture tokom procesa sinterovanja. Porastom vremena sinterovanja relativne gustine uzoraka rastu od 86.97%  $\rho_t$  za uzorak sinterovan 1 h do 92.62%  $\rho_t$ , za uzorak sinterovan 16 h. Dalje povećanje vremena sinterovanja (32 h) dovodi do smanjenja gustine 80.96%  $\rho_t$ . Teorijske gustine sinterovanih uzoraka izračunate su koristeći pravilo smeše tj. uzimajući u obzir stehiometriju glavne faze (BST) kao i fazni sastav (BST : B6T17) uzoraka dobijen na osnovu Ritveldovog utičnjavanja difrakcionih podataka. Na osnovu skanirajućih elektronskih mikrografija uzoraka uočava se da sa povećanjem vremena sinterovanja dolazi do rasta zrna u keramici. U uzorcima sinterovanim duže od 4 h, dolazi do pojave veoma izduženih zrna veličine od oko 10-20  $\mu\text{m}$ , koji su formirani u matriksu manjih globularnih zrna. Pomoću energijski disperzivne spektroskopske analize dobijenih mikrografija određen je hemijski sastav pojedinačnih zrna

u sinterovanim uzorcima. Potvrđeno je da se sinterovani uzorci sastoje od dve faze, BST i B6T17.

Ispitivana su dielektrična i feroelektrična svojstva sinterovanih uzoraka, i korelirana su sa mikrostrukturom i faznim sastavom. Oblik  $\varepsilon = f(T)$  krive ukazuje da u sinterovanim uzorcima dolazi do difuznog faznog prelaza, koje je posledica nehomogenog sastava uzorka i postojanja dvo-fazne strukture. Utvrđeno je da se dielektrična konstanta i temperatura faznog prelaza menjaju sa promenom sastava i mikrostrukture. Sa povećanjem sadržaja Ba u BST fazi, temperatura faznog prelaza se pomera ka višim vrednostima. Trend promene dielektrične konstante sa dužinom sinterovanja u potpunosti prati trend promene mikrostrukture, a posledično i promene gustine. Sa porastom vremena sinterovanja (1-16 h), dolazi do rasta zrna i povećanja gustine; vrednosti dielektrične konstante rastu od 1400 do 2300. Dalje produžavanje vremena sinterovanja (32 h), uzrokuje opadanje vrednosti gustine, a samim tim i dielektrične konstante (1100). Izmerene vrednosti dielektričnih gubitaka svih uzoraka su relativno niske i kreću se od 0.1% do 5%.

Merenjem polarizacije sa promenom električnog polja, uočava se da uzorci sinterovani 16 h, imaju najveću vrednost polarizacije od  $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Može se zaključiti da najviša vrednost polarizacije u uzorku sinterovanom 16 h, je povezana sa najvećom gustinom nakon sinterovanja. Kao i u slučaju vrednosti dielektrične konstante, vrednost polarizacije uzorka sinterovanog 32 h je najniža i može se povezati sa najnižom gustinom datog uzorka.

### C. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Barijum-stroncijum-titanat (BST) je jedan od najčešće korišćenih feroelektričnih materijala kako zbog svojih dobrih feroelektričnih karakteristika, tako i zbog činjenice da ne sadrži olovo i druge veoma toksične i lako isparljive elemente. Već više decenija predmet je istraživanja na raznim nivoima, uključujući sintezu, analizu strukturnih, dielektričnih, i feroelektričnih karakteristika. Iako su BST prahovi kao i keramika detaljno proučavani, još uvek postoje mnoga otvorena pitanja koja se tiču njihove sinteze, dielektričnih i feroelektričnih svojstava. Najčešće korišćene metode sinteze BST prahova su: reakcija u čvrstom stanju, metoda kompleksne polimerizacije tj. modifikovan Pećinijev postupak, i hidrotermalna sinteza. Pored niza prednosti, ove metode su suočene i sa nizom poteškoća. Prahovi dobijeni reakcijom u čvrstom stanju pokazuju veliku distribuciju veličine čestica, nisu homogeni, veoma su aglomerisani i obično sadrže izvesne količine nečistoća koji se unose u sistem u procesu mlevenja [P. K. Sharma, V.V. Varadan, V.K. Varadan, Chem Mater, 12 (2000) 2590–2596, B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, Mater Res Bull, 36 (2001) 2347–2355]. Međutim ono što je najbitnije je nemogućnost potpune eliminacije karbonatne faze, čak i nakon kalcinacije na visokim temperaturama, što je potvrđeno u radu Stojanović i koautora [B.D. Stojanović, V.B. Pavlović, V.P. Pavlović, S. Djurić, B.A. Marinković, M.M. Ristić, J Eur Ceram Soc, 19 (1999) 1081-1083]. Najveći nedostatak sinteze metodom kompleksne polimerizacije je prilično dugo vreme sinteze koje uključuje sušenje prekursorskog rastvora kao i prekalcinaciju dobijene smole po utvrđenom temperaturnom režimu, a koje može trajati i po nekoliko dana [P.R. Arya, P.Jha, A.K. Ganguli, J Mater Chem, 13 (2003) 415-423]. Takođe, da bi se dobio prah oslobođen

prisustva sekundarnih faza, neophodne su visoke temperature kalcinacije, najčešće iznad 800 °C [A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, C.E. Ciomaga, L. Mitoseriu, E. Vasile, N. Dragan, D. Crisan, J Eur Ceram Soc, 27 (2007) 3655-3658]. Deshpande, Slamovich i saradnici [S.B. Deshpande, Y.B. Kholam, S.V. Bhoraskar, S.K. Date, S.R. Sainkar, H.S. Potdar, Mater Lett 59, (2005) 293– 296, R.K. Roeder, E.B. Slamovich, J Am Ceram Soc, 82 (1999) 1665-1675] pokazali su da hidrotermalna sinteza dovodi do narušavanja stehiometrije dobijenih BST prahova. Glavna ideja ove doktorske disertacije je da se predstavi nov način sinteze koji bi objedinio prednosti metode kompleksne polimerizacije kao što su kontrola stehiometrije i raspodela jona na molekulskom nivou, i hidrotermalne metode koja je pogodna za dobijanje nanočestičnih prahova velike čistoće, u cilju dobijanja nanočestičnog BST praha, homogene raspodele veličine čestica i niskog stepena aglomeracije. Rezultati su pokazali da metoda kompleksne polimerizacije podržana hidrotermalnim postupkom predstavlja bolji i brži način sinteze BST prahova u poređenju sa klasičnom metodom kompleksne polimerizacije i vodi dobijanju nisko aglomerisanih BST prahova bez prisustva karbonatne faze koja predstavlja potencijalnu nečistoću u BST prahovima i može negativno da utiče na svojstva dobijene keramike [J. Ćirković, K. Vojisavljević, M. Šćepanović, A. Rečnik, T. Srećković, Z. Branković, G. Branković, J Sol-Gel Sci Technol 65 (2013) 121-129]. Uprkos brojnim publikacijama koje se tiču sinteze BST prahova, mali broj studija je objavljeno koji razmatraju faznu evoluciju tokom procesa sinterovanja BST prahova, formiranje sekundarnih faza i njihov uticaj na dielektrična i feroelektrična svojstva keramike. B.K Lee, Kolar i saradnici [B.K. Lee, YI. Jung, S.J.L. Kang, J. Nowotny, J Am Ceram Soc, 86 (2003) 155–60] potvrdili su formiranje  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  sekundarne faze nakon sinterovanja BST prahova na temperaturama nižim od 1332 °C, i pratili su uticaj te faze na mikrostrukturu BST keramike, ali nisu razmatrali kako prisustvo te faze utiče na dielektrični i feroelektrični odziv. J. Kun Lee i saradnici [J.K. Lee, K.S. Hong, J.W Jang, J Am Ceram Soc, 84 (2001) 2001–2006] izučavali su dielektrična svojstva barijum titanatne keramike u funkciji odnosa Ba/Ti, i došli do zaključka da u keramici bogatoj Ti dolazi do abnormalnog rasta zrna i pada vrednosti dielektrične konstante. Xu i saradnici [X. Xu, G.E. Hilmas, J Am Ceram Soc, 89 (2006) 2496–2501] izučavali su uticaj  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  sekundarne faze na dielektrična svojstva barijum titanatne keramike dopirane Nb, i uočili da prisustvo te faze pospešuje abnormalan rast zrna i dovodi do snižavanja vrednosti dielektrične konstante.

Uprkos detaljnim studijama koje se tiču formiranja sekundarnih faza u BST keramici, još uvek nije u potpunosti razjašnjeno kako prisustvo sekundarnih faza utiče na pomeranje vrednosti Kirijeve temperature, a zatim i na feroelektrična svojstva kao što su vrednosti remanentne polarizacije i koercitivnog polja.

#### **D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze**

Iz oblasti teze Jovane Ćirković publikovana su dva rada u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M21), četiri rada saopštena su na međunarodnom skupu (M34), i jedan rad saopšen na skupu od nacionalnog značaja.

*Radovi objavljeni u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)*

J. Ćirković, K. Vojisavljević, M. Šćepanović, A. Rečnik, G. Branković, Z. Branković, T. Srećković, Hydrothermally assisted complex polymerization method for barium strontium titanate powder synthesis, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 65 (2012) 121-129.

Ćirković J., Vojisavljević K., Nikolić N., Vulić P., Branković Z., Srećković T., Branković G., Dielectric and ferroelectric properties of BST ceramics obtained by a hydrothermally assisted complex polymerization method, Ceramics International, DOI: ([10.1016/j.ceramint.2015.05.088](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.088))

*Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34)*

J. Ćirković, K. Vojisavljević, Z. Branković, T. Srećković, G. Branković, Structural and Microstructural Characterization of BST ceramics Obtained by Hydrothermally Assisted Complex Polymerization Method, Book of abstracts of the 2<sup>nd</sup> Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade 2013. pp. 65 (ISBN: 978-86-80109-18-3).

J. Ćirković, K. Vojisavljević, N. Nikolić, N. Tasić, Z. Branković, T. Srećković, G. Branković, Processing-Dependent Dielectric and Ferroelectric Properties of BST Ceramics, Conference on Application of Polar Dielectrics 2014, July 7-11, 2014, Vilnius, Lithuania.

J. Ćirković, K. Vojisavljević, P. Vulić, B. Dojčinović, Z. Branković, T. Srećković, G. Branković, BST Ceramics Obtained by Hydrothermally Assisted Complex Polymerization Method, Book of abstracts of the 3<sup>rd</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17. 2015. Belgrade, Serbia pp.84 (ISBN 978-86-80109-19-0)

J. Ćirković, K. Vojisavljević, P. Vulić, Z. Branković, T. Srećković, G. Branković, Structural and Electrical Properties of BST Ceramics prepared by Hydrothermally Assisted Complex Polymerization Method, Programme and Book of abstracts of the 11<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics (SM- 2015) October 21-24, 2015. Novi Sad, Serbia, p. 38, ISBN: 978-86-6253-049-3.

*Radovi saopšteni na skupovima od nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64)*

J. Ćirković, K. Vojisavljević, M. Šćepanović, G. Branković, Z. Branković, Hydrothermally assisted complex polymerization method for BST powder synthesis. The Book of Abstracts, 1<sup>st</sup> Conference of the Serbian Ceramic Society, March 17-18, 2011, Belgrade, Serbia, pp. 28 (ISBN: 978-86-7306-107-8).

## E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju feroelektričnih materijala na bazi barijum-stroncijum-titanata. Delovi teze kandidata već su publikovani u vidu dva rada objavljena u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M21), četiri saopštenja sa međunarodnih skupova koja su štampana u izvodu (M34), i jedno saopštenje sa skupa od nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64).

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Jovane Ćirković pod naslovom „Strukturna i dielektrična karakterizacija barijum-stroncijum-titanata sintetisanog hidrotermalno potpomognutim modifikovanim Pećinijevim postupkom”, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

U Beogradu, 13.11.2015.

### ČLANOVI KOMISIJE

---

Dr Nikola Cvjetićanin, redovni profesor  
Fakultet za fizičku hemiju  
Univerzitet u Beogradu

---

Dr Katarina Vojisavljević, naučni saradnik  
Institut za multidisciplinarna istraživanja  
Univerzitet u Beogradu

---

Dr Borivoj Adnađević, redovni profesor  
Fakultet za fizičku hemiju  
Univerzitet u Beogradu

---

Dr Goran Branković, naučni savetnik  
Institut za multidisciplinarna istraživanja  
Univerzitet u Beogradu