

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Ljiljana M. Veselinović

**Kristalna struktura i električne
karakteristike $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ i
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ perovskitnih materijala**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Ljiljana M. Veselinović

**Crystal structure and electrical properties of
 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ and
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ perovskites materials**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentori:

Prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Smilja Marković, viši naučni saradnik
Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti

Članovi komisije:

dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut Vinča

Prof. dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

_____, Beograd.

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u grupi za nove materijale i nanotehnologije Instituta tehničkih nauka SANU, a u okviru naučno istraživačkog projekta broj III 45004 pod nazivom “Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi”, čiji je rukovodilac prof. dr Dragan Uskoković naučni savetnik Instituta tehničkih nauka SANU.

Sama problematika i tema doktorske disertacije osmišljena je i ostvarena pod vođstvom mentora dr Smilje Marković, višeg naučnog saradnika Instituta tehničkih nauka SANU, kao i profesora dr Nikole Cvjetićanina, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Dr Smilji Marković dugujem zahvalnost za dobro osmišljenu temu i ukazano poverenje. Posebno bih se zahvalila profesoru dr Nikoli Cvjetićaninu na strpljenju i pomoći u razumevanju električnih merenja i impedansne spektroskopije.

Zahvlnošću dugujem i Dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu na posvećenom vremenu i dragocenoj pomoći prilikom utučnjavanja struktura i analizi faznih transformacija.

Želim da se zahvalim i profesorki dr Ljiljani Damnjanović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima i korekcijama.

Jedan deo ove disertacije urađen je u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije br. 020 Instituta za nuklearne nauke Vinča. Zbog kolegijalnosti i gostoprimstva veoma sam zahvalna svim kolegama iz ove laboratorije.

Ramanska spektroskopija ispitivanih uzoraka urađena je u Institutu za fiziku u Beogradu na čemu se posebno zahvaljujem Dr Branki Hadžić.

Problematika ove doktorske disertacije zahtevala je korišćenje eksperimenata i metoda koje u Srbiji nije bilo moguće izvesti. Za rezultate dobijene transmisionom elektronskom mikroskopijom veliku zahvalnost dugujem rukovodiocu istraživačke grupe K9 Instituta Jožef Štefan, Ljubljana, Slovenija, dr Danilu Suvorovu, koji je omogućio da se urade brojni eksperimenti, kao i kolegini dr Mariji Vukomanović, koja je merenja realizovala. Takođe, zahvaljujem se Profesorki dr Pauli Mendes Jardim sa FAPRJ Univerziteta, Rio, Brazil i dr

Lidiji Mančić, naučnom savetniku Instituta tehničkih nauka SANU za rezultate HRTEM i FFT analize.

Analiza strukture, kao i analiza faznih prelaza barijum titanata ne bi bila dovoljno jasna i precizna bez podataka prikupljenih metodom neutronske difrakcije. Ogromnu zahvalnost dugujem dr Maksimu Avdejevu iz ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) centra iz Australije, koji nam je omogućio pristup ovoj metodi, a takođe, pružio neprocenjivu i nesebičnu pomoć pri analizi i razumevanju ove metode.

Veliko mi je zadovoljstvo što imam priliku da se zahvalim najboljim kolegama na svetu, svojim kolegama iz grupe na ogromnoj podršci, razumevanju, kao i konkretnoj pomoći u radu. Posebno bih se zahvalila svojoj dragoj kolegici mr Maji Kuzmanović sa kojom se svaki problem i poteškoća lakše prevaziđu.

Takođe, želim da se zahvalim svojoj porodici, a posebno suprugu Igoru za razumevanje, strpljenje i podršku. Naravno, zahvaljujem se i svojoj deci Petru i Sofiji, koji su smisao mog života i kojima i posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Sadržaj:

IZVOD.....	1
ABSTRACT.....	3
1. UVOD.....	4
2. TEORIJSKI DEO.....	49
2.1. Dielektrična svojstva materijala.....	8
2.2. Električna impedansa materijala.....	10
2.3. Struktura perovskita.....	13
2.4. Barijum titanati.....	17
2.5. Barijum titanat stanati $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, BTS.....	20
2.6. Složeni perovskiti $CaCu_3Ti_4O_{12}$ $CaCu_3Ru_4O_{12}$	23
2.7. Metode karakterizacije.....	27
2.7.1. Rendgenska difrakciona analiza sa polikristalnih materijala.....	27
2.7.1.1. Faktori koji utiču na intenzitet difrakcione linije.....	30
2.7.1.1.1. Faktori koji zavise od kristalne strukture.....	30
2.7.1.1.2. Faktori koji zavise od osobina uzorka.....	34
2.7.1.1.3. Faktori koji zavise od korišćenog instrumenta.....	35
2.7.2. Neutronska difrakcijona analiza sa polikristalnog uzorka.....	36
2.7.2.1 Neutronska difrakcija sa konstantnom talasnom dužinom.....	39
2.7.3. Ritveldova analiza.....	41
2.7.4. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC).....	44
2.7.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	45
2.7.6. Ramanska spektroskopija.....	47
2.7.7. Rendgenska fluorescentna analiza (XRF).....	49

3. CILJ RADA	50
4. EKSPERIMENTALNI DEO	50
4.1. Podaci o uzorcima	51
4.1.1. Sinteza $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS).....	51
4.1.2. Sinteza $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova.....	52
4.2. Karakterizacija	52
4.2.1. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF).....	52
4.2.2. Rendgenska difrakciona analiza na prahu (XRPD).....	53
4.2.3. Neutronska difrakciona analiza na prahu (NPD).....	53
4.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	54
4.2.5. Ramanska spektroskopija.....	54
4.2.6. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC).....	54
4.2.7. Dielektrična merenja.....	55
4.2.8. Impedansna spektroskopija.....	56
5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	56
5.1. Serija čvrstih rastvora $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS).....	57
5.1.1. Rendgenska difrakciona analiza sa polikristalnih uzoraka	59
5.1.1.1. Ritveldova aniliza	60
5.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija	69
5.1.3. Ramanska spektroskopija	74
5.1.4. Neutronska difrakciona analiza sa polikristalnih uzoraka	78
5.1.5. Temperaturska zavisnost strukturnih svojstava BTS prahova	89
5.1.6. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC).....	95
5.2. Serija čvrstih rastvora $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$	97
5.2.1. Električna svojstva $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijala	97

5.2.1.1. Impedansna spektroskopija (IS).....	97
5.2.1.2. Dielektrične karakteristike merene na frekvenciji od 1 kHz.....	104
5.2.2. Strukturna svojstva $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ uzoraka.....	106
5.2.2.1. Rendgenska difrakciona analiza.....	106
5.2.2.2. Ritveldova analiza.....	107
5.2.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	112
6. ZAKLJUČAK.....	115
7. LITERATURA.....	118

Izvod

U cilju uspostavljanja korelacije faznih transformacija i relativne dielektrične permitivnosti perovskita ABX_3 tipa i složenih perovskita $AC_3B_4O_{12}$ tipa, detaljno su proučeni fazni sastav i kristalna struktura $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ i $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$ materijala. Struktura barijum titanat stanatnih $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS) ($x=0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$) prahova analizirana je na sobnoj temperaturi uz pomoć rendgenske difrakcije analize (XRD), transmisiona elektronske mikroskopije (TEM), visoko rezolucione transmisiona elektronske mikroskopije (HRTEM), elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED), kao i ramanske spektroskopske analize. Rezultati Ritveldove analize, primenjene na podatke prikupljene rendgenskom difrakcijom sa polikristalnih materijala, pokazali su da postepena zamena jona titanijuma jonima kalaja u $BaTiO_3$ perovskitima, dovodi do faznih transformacija od tetragonalne za $0 \leq x \leq 0,07$ do kubne za $x=0,12; 0,15$ i $0,20$. Koegzistencija tetragonalne ($P4mm$) i kubne ($Pm\bar{3}m$) kristalne faze utvrđena je kod praha sa nominalnim sastavom $BaTi_{0,9}Sn_{0,1}O_3$. Promene kristalne strukture određene na osnovu Ritveldovog utičnjavanja potvrđene su HRTEM i SAED analizom. Za analizu lokalnog uređenja proučavanih prahova korišćena je Ramanska spektroskopija. Dobijeni rezultati pokazali su prisustvo tetragonalne ($P4mm$) i malog procenta ortorombične ($Amm2$) kristalne faze za sve ispitivane BTS prahove što ukazuje na nižu lokalnu simetriju. U cilju preciznijeg određivanja kristalne strukture BTS prahova u daljem radu je korišćena metoda neutronske difrakcije sa polikristalnih materijala (NPD). Podaci prikupljeni neutronsom difrakcijom sa polikristalnih $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ prahova ($x=0, 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$) na sobnoj temperaturi utičnjeni su primenom Ritveldove metode. Dobijeni rezultati potvrdili su da prah barijum titanata ($x=0$) kristališe tetragonalno u $P4mm$ prostornoj grupi. Kristalna struktura serije čvrstih rastvora $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ kod kojih je $0,025 \leq x \leq 0,07$ utičnjena je kao dvofazni sistem tetragonalne $P4mm$ i ortorombične $Amm2$ faze, dok prahovi kod kojih je $x=0,10$ i $0,12$ pokazuju koegzistenciju romboedarske $R3m$ i kubne $Pm\bar{3}m$ faze.

Prahovi kod kojih je $x=0,15$ i $0,20$ kristališu u pravilnoj kubnoj strukturi. Neutronska difrakcija sa polikristalnih uzoraka na temperaturama od $110, 60$ i 0 °C

korišćena je za karakterizaciju praha $\text{BaTi}_{0,95}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$, kao karakterističnog uzorka. Prikupljeni podaci utučnjeni su uz pomoć Ritveldove metode. Dobijeni rezultati pokazali su prisustvo faznih transformacija od kubne $Pm\bar{3}m$ na $110\text{ }^\circ\text{C}$ preko tetragonalne $P4mm$ na $60\text{ }^\circ\text{C}$ do ortorombične $Amm2$ na $0\text{ }^\circ\text{C}$. Ovi rezultati u saglasnosti su sa rezultatima dobijenim metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i merenjima relativne dielektrične konstante, a pokazuju paraelektrik/feroelektrik faznu transformaciju (posledica strukturnih transformacija) od kubne $Pm\bar{3}m$ do tetragonalne $P4mm$ na oko $80\text{ }^\circ\text{C}$ praćenu faznom transformacijom od $P4mm$ do $Amm2$ na oko $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Složeni perovskiti $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x=0; 2; 4$) sintetisani su mehanohemijski. Fazni sastav kao i strukturne karakteristike određeni su na osnovu podataka prikupljenih rendgenskom difrakcionom analizom. Dobijeni rezultati Ritveldovog utučnjavanja pokazali su da ovi materijali zadržavaju kubnu $Im\bar{3}$ kristalnu strukturu bez obzira da li je u kristalografskom položaju B u strukturi ovih materijala, smešten titanijum ili rutenijum. Dobijeni rezultati potvrđeni su TEM, HRTEM i SAED metodama. Sa druge strane, električna merenja su pokazala da promena stehiometrije utiče na promenu električnih svojstava ovih materijala.

Ključne reči:

Barijum titanat stanati, kalcijum bakar titanijum oksidi, električne karakteristike, neutronska difrakcija, rendgenska difrakcija, Ritveldova analiza.

Naučna oblast:

Fizička hemija

Uža naučna oblast:

Nauka o materijalima

UDK:

Abstract

In order to establish a correlation of phase transformations with relative dielectric permittivity of the ABX_3 perovskites and double $AC_3B_4O_{12}$ perovskites, phase composition and crystal structure of the $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ and $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$ materials, were examined in details. The influence of Sn for Ti substitution on the crystal structure of barium titanate stannate (BTS) $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10, 0.12, 0.15$ and 0.20) was investigated. The powders were prepared by conventional solid state reaction technique. The structural investigations of the BTS powders were done at room temperature by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution TEM (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), as well as Raman spectroscopy analyses. Rietveld refinement of XRD data indicates that gradual replacement of titanium by tin in $BaTiO_3$ provokes phase transition from tetragonal for $0 \leq x \leq 0.07$ to cubic for $x = 0.12, 0.15$ and 0.20 . Coexistence of tetragonal ($P4mm$) and cubic ($Pm\bar{3}m$) crystal phases was found in powder with $BaTi_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ nominal composition. The crystal phases determined by Rietveld refinement were confirmed by HRTEM and SAED analyses. The crystal structures of BTS powders at middle-range scale were studied by Raman spectroscopy which shows tetragonal ($P4mm$) and small fraction of orthorhombic ($Pmm2$) crystal phases for all the examined BTS powders, implying the lower local ordering when compared to average symmetry. In order to provide a more precise determination of BTS crystal structures the neutron powder diffraction (NPD) was used. The room temperature phase composition and crystal structures of BTS samples with $x = 0, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10, 0.12, 0.15$ and 0.20 were determined by Rietveld refinement of NPD data. The crystal structure of the barium titanate sample ($x=0$) crystallizes in the well-known tetragonal $P4mm$ space group. The crystal structure of the samples with $0.025 \leq x \leq 0.07$ were refined as mixtures of $P4mm$ and $Amm2$ phases; those with $x = 0.10$ and 0.12 show the coexistence of rhombohedral $R3m$ and cubic $Pm\bar{3}m$ phases, while the samples with $x=0.15$ and 0.20 crystallize in a single cubic $Pm\bar{3}m$ phase. Temperature-dependent NPD was used to characterize the $BaTi_{0.95}Sn_{0.05}O_3$ sample at $0, 60,$ and 100 °C which was found to form single phase $Amm2, P4mm,$ and $Pm\bar{3}m$ structures at these temperatures, respectively.

The NPD results are in agreement with data obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and dielectric permittivity measurements.

The double $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0; 2; 4$) perovskites were synthesized by mechanochemical procedure. The crystal structure and phase composition were determined based on data recorded by *X*-ray powder diffraction method. The Rietveld refinement data show that the crystal structure of these materials remains cubic $Im\bar{3}$ symmetry, regardless of whether it is the titanium ions or ruthenium ions placed in the *B* crystallographic position in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materials. Obtained results are confirmed with TEM, HRTEM and SAED techniques. The electrical measurements show that changes of the stoichiometry influence the variation of electrical properties of studied materials.

Key words:

Barium titanat stanat, Calcium copper titanium oxide, electrical properties, *X*-ray powder diffraction, Neutron powder diffraction, Rietveld refinement

Research field:

Physical chemistry

Main research field:

Materials science

UDK:

1. Uvod

S obzirom na relativno veliku vrednost dielektrične konstante i malu vrednost dielektričnih gubitaka, barijum titanat stanati, BTS, imaju potencijalnu primenu u elektronskoj industriji (Marković i dr., 2007; Wei i Yao, 2007; Cai i dr., 2011). Ovi materijali mogu da se koriste za proizvodnju kondenzatora, kao i funkcionalno gradijentnih materijala (FGMi u obliku monolitne keramike sa uniaksialnim piezoelektričnim koeficijentom i/ili dielektričnim koeficijentom). BTS FGMi su veoma korisni jer imaju relativno veliku dielektričnu konstantu u širokom temperaturnom intervalu (Marković i dr., 2007, Marković i Uskoković, 2009, Marković i dr., 2010). Zavisnost dielektričnih svojstava BTS materijala od stehiometrijskog odnosa Ti/Sn proučava se dugi niz godina, ipak do danas nisu detaljno određeni strukturni parametri i fazni sastav $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ materijala i njihov uticaj na dielektrične karakteristike.

Iako je osnovna struktura perovskita ABX_3 tipa poznata još od sredine prošlog veka (Kay i Bailey, 1957), ova grupa materijala okupira pažnju kristalografa i do današnjih dana (Glazer, 1972, 1975; Thomas, 1989, 1996; Woodward, 1997a,b). Kod ovih materijala se najčešće javljaju fine strukturne promene, slabo izražene, koje predstavljaju samo blaga odstupanja od kubnog aristotipa. Upravo zato, jasno određivanje simetrije i strukture ovih materijala može da bude veoma zahtevan zadatak. Tesno povezane sa strukturnim varijacijama su i strukturne fazne transformacije koje se javljaju kao posledica promene temperature, pritiska ili koncentracije (Howard i Stokes, 2005, Kalyani i dr., 2015). Interesantna kristalna građa nije jedini razlog zbog koga ovi materijali privlače veliku pažnju dugi niz godina. Perovskiti poseduju niz električnih i magnetnih osobina, zbog kojih nalaze široku primenu u različitim granama industrije. Različiti hemijski sastav, odnosno različiti katjoni smešteni u kristalografskim položajima *A* i *B* menjaju svojstva ovih materijala. Katjoni smešteni u kristalografskom *B* položaju određuju transportna i magnetna svojstva (Mn), superprovodnost (Cu), feroelektričnost (Ti), dok katjoni u *A* položaju (lantanidi i zemno-alkalni metali) menjaju nivo dopiranja (Helmont i dr., 1993; Wu i dr., 1987; Sleight i dr., 2005; Ramirez i dr., 2000). Perovskiti sa Ti u *B* položaju, kao što su $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ili SrTiO_3 poseduju velike vrednosti dielektričnih konstanti ϵ , zbog čega imaju značajnu primenu u proizvodnji kondenzatora. Jedan od načina da se smanji veličina kondenzatora, a da pri tom kapacitivnost ostane nepromenjena jeste da se poveća vrednost dielektrične konstante izolatora. Poznato je da čist barijum titanat poseduje veliku dielektričnu

konstantu posebno u blizini temperature faznog prelaza iz feroelektrika u paraelektrik poznate kao Kirijeva tačka ($T_C = 120$ °C). Međutim, da bi ovi materijali imali široku primenu u industriji, neophodno je tačku faznog prelaza T_C pomeriti ka sobnoj temperaturi. Istraživanja su pokazala da se uvođenjem različitih izovalentnih katjona u strukturu BaTiO_3 (BT) može postići značajno povećanje dielektrične konstante i sniženje temperature faznog prelaza feroelektrik-paraelektrik. Primećeno je da kalaj, kao jon koji se smešta u kristalografski položaj B u strukturi barijum titanata, značajno poboljšava dielektrične karakteristike ovih materijala. Povećanje sadržaja kalaja u strukturi BT keramika pomera feroelektričnu Kirijevu temperaturu ka sobnoj temperaturi uz istovremeno povećanje dielektrične konstante. Značaj čvrstih rastvora $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ je utoliko veći što oni mogu da se koriste kao model sistemi na kojima se proučavaju i prikazuju feroelektrični difuzni fazni prelazi. Kao i svi feroelektrici sa difuznim faznim prelazom i BTS keramike mogu da se koriste za prizvodnju dielektričnih materijala sa velikom permitivnošću, senzora, elektromehaničkih pokretača i pretvarača (Mirsaneh i dr., 2012, Sekhar i dr., 2013, Tang i dr., 2012, Chen i dr 2016).

Izazov u savremenoj mikroelektronici je smanjenje pasivnih komponenata, posebno kondenzatora. Iz tog razloga postoji značajan interes u proučavanju materijala koji pokazuju veoma veliku dielektričnu permitivnost (10^4 - 10^5) na sobnoj temperaturi, u frekventnoj oblasti reda kHz, a takođe i malu osetljivost na promenu temperature u temperaturskom intervalu -173 - 327 °C (Adams i dr., 2002, Cruz i dr., 2002, Clark i dr., 2011, Kumar i dr., 2012, Late i dr., 2016). Materijali koji poseduju navedene karakteristike su između ostalih i perovskitna jedinjenja kubne simetrije, opšte formule $AC_3B_4O_{12}$, gde $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ima poseban značaj. Tokom 10-ak godina proučavanja $AC_3B_4O_{12}$ materijala utvrđeno je da se dielektrične karakteristike mogu modifikovati podešavanjem faznog sastava kao i uslova sinterovanja (podešavajući mikrostrukturu tj. gustinu i srednju veličinu zrna). Ipak, uočeno je da kontakt keramika-površina elektrode ima značajan uticaj na električne karakteristike; naime, ukoliko dođe do formiranja energetske barijere na kontaktu keramika-elektroda dielektrična permitivnost se značajno smanjuje (Subramanian i dr., 2000, Liu i dr., 2007, De la Rubia i dr., 2012, Sun i dr., 2008, Jo i Han, 2009, Tran i dr., 2006, Zang i dr., 2005). Upotrebom materijala $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ kao kontaktnog sloja između dielektrika i

elektrode, moguće je prevazići ovaj problem. Ista kristalna struktura i slični parametri jedinične ćelije ovih materijala doprinose smanjenju naprezanja na spoju elektroda/dielektrik. Zbog izuzetnih potencijalnih mogućnosti primene perovskitnih materijala u industriji kao i zbog konstantnog porasta potražnje na tržištu, problematika ekonomične industrijske proizvodnje i stalnog unapređenja svojstava, predstavlja veoma aktuelnu temu u istraživačkim centrima u čitavom svetu.

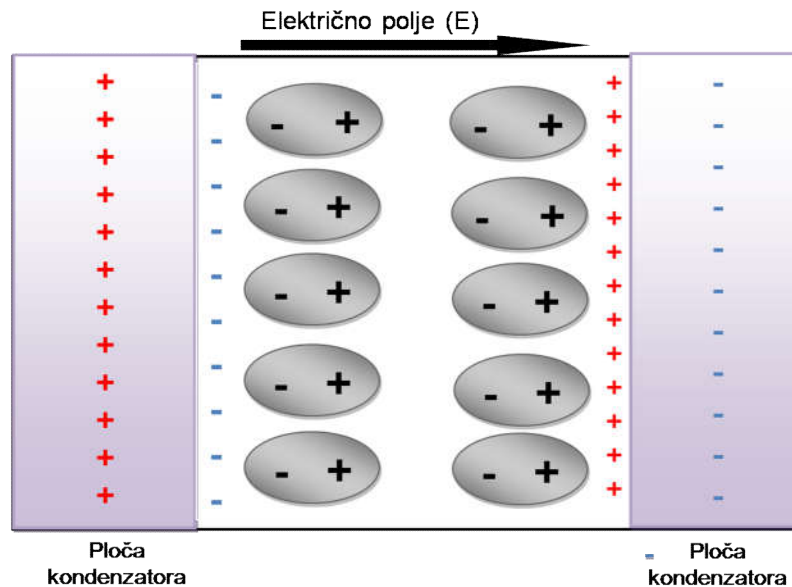
U ovoj doktorskoj tezi proučavane su promene strukturnih i mikrostrukturnih svojstava serije čvrstih rastvora $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, gde je $x= 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$. Ovakav niz BTS keramika pokazao se kao dovoljan da se, pomoću eksperimentalnih metoda koje su primenjene, dobije dovoljno podataka koji ukazuju na to kako se menjaju strukturne i mikrostrukturne karakteristike ovog perovskita s postepenim porastom sadržajem kalaja uz istovremeno smanjenje sadržaja titana. Strukturne karakteristike korelisane su sa električnim karakteristikama ovih materijala koje su već poznate za ovaj niz čvrstih rastvora. Sve BTS keramike sintetisane su reakcijom u čvrstom stanju.

Složeni perovskiti $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ sintetisani su mehanohemijski; sadržaj rutenijuma menjan je na sledeći način: $x= 0; 2; 4$. U okviru ove doktorske teze proučavane su električne i strukturne karakteristike ovih materijala. Utvrđeno je da promena stehiometrije prouzrokuje promenu električnih svojstava ovih materijala od dielektričnih za $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ do provodnih za prahove $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ i $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, a da pri tom struktura ostaje nepromenjena. Ovakva zapažanja od izuzetnog su značaja za primenu ovih materijala u elektronskoj industriji.

2. Teorijski deo

2.1. Dielektrična svojstva materijala

Dielektrični materijali (dielektrici) predstavljaju električne izolatore, koji se dejstvom električnog polja mogu polarizovati. Može se reći da dielektrici predstavljaju materijale sa velikim energetskeg procepom ($E_g > 3,5 \text{ eV}$) i specifičnom električnom otpornošću $\rho \sim 10^6 - 10^{18} \Omega\text{m}$, koja pokazuje da su ovi materijali na sobnoj temperaturi praktično neprovodni (Raković, 1995). Slaba električna struja, koja nastaje kada se dielektrik stavi između metalnih elektroda i priključi na neki napon, rezultat je najčešće kretanja jona, a znatno ređe slobodnih elektrona kojih praktično nema na sobnoj temperaturi.



Slika 1. Prikaz dielektrične polarizacije

Molekuli dielektrika mogu biti polarni i nepolarni. Kod polarnih se centri (težišta) pozitivnog i negativnog naelektrisanja ne poklapaju. Veličina polarnosti molekula se meri dipolnim momentom p . Rezultujući dipolni moment dielektrika kao celine u odsustvu spoljašnjeg električnog polja je jednak nuli, zbog nasumične orijentacije dipola. U električnom polju polarni molekuli (permanentni dipoli) teže da zauzmu pravac polja, odnosno orijentišu se u pravcu polja. Nepolarni molekuli u odsustvu polja nemaju dipolni moment. U električnom polju nepolarni molekuli se polarizuju (težišta pozitivnog i negativnog naelektrisanja se razdvajaju). Razlikujemo tri

osnovna tipa polarizacije: elektronska, jonska i dipolna. Veličina koja predstavlja meru polarizacije u dielektriku naziva se dielektrična konstanta ε (Solymar i Walsh, 2004).

Kovalentne veze i elektronska polarizacija dovode do izolatorskih svojstava materijala sa relativnom dielektričnom konstantom $\varepsilon < 3$ i specifičnom električnom otpornošću $\rho > 10^4 \Omega\text{m}$.

Jonska veza i jonska polarizacija dovode do izolatorskih osobina sa relativnom dielektričnom konstantom $\varepsilon < 10$ i specifičnom električnom otpornošću reda veličine $10^{10} < \rho < 10^{14} \Omega\text{m}$. Stalni dipoli i dipolna polarizacija dovode do relativno slabih izolatorskih svojstava sa relativnom dielektričnom konstantom $\varepsilon > 10$ i specifičnom električnom otpornošću reda veličine $10^6 < \rho < 10^{10} \Omega\text{m}$.

Posebno značajna veličina je polarizabilnost atoma (α), definisana odnosom dipolnog momenta atoma (\vec{P}) i veličinom lokalnog električnog polja (\vec{E}_l):

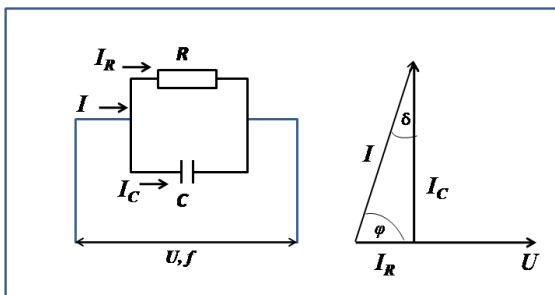
$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}_l \quad (1)$$

gde je dielektrična konstanta u vakuumu $\varepsilon_0 = 8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, a χ dielektrična susceptibilnost, $\chi = n\alpha$ (Solymar i Walsh, 2004, Raković, 1995).

Relativna dielektrična konstanta ε_r pokazuje koliko je puta polarizacija u nekom dielektriku veća od polarizacije u vakuumu, a može da se predstavi jednačinom 2.

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

Dielektrični gubici predstavljaju deo energije koji se u dielektriku pretvara u toplotu i dovodi do pada specifične električne otpornosti. Pošto se jedan realan kondenzator sa gubicima može predstaviti kao paralelna veza idealnog kondenzatora bez gubitaka i otpornika velike otpornosti koji predstavlja gubitke, ti gubici su određeni faktorom gubitaka ili tangensom ugla gubitaka (slika 2)



$$\text{tg}\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{R\omega C} \quad (3)$$

Slika 2. Šematsko objašnjenje principa dielektričnih gubitaka.

Vrednost dielektričnih gubitaka zavisi od frekvence, temperature i vlažnosti, i kreće se u intervalu od 0,1 do 0,01 kod lošijih izolatora, dok je kod boljih izolatora oko 10^{-4} (Solymar i Walsh, 2004).

Pri niskim naponima dielektrični materijali imaju malu koncentraciju naelektrisanih čestica tako da je njihova provodljivost zanemarljivo mala. Sa povećanjem napona dolazi do povećanja provodnosti i pri nekoj kritičnoj jačini električnog polja, doći će do proboja dielektrika. Sposobnost dielektrika da se suprotstavi proboju definiše veličina koja se zove **dielektrična čvrstoća** (probojni napon) E_{kr} i to je napon koji može da izdrži dielektrik debljine 1mm pred sam proboj. Jedinica je V/m. Probojni napon obično ne izaziva trajne promene u dielektriku već se posle kratkog vremena, za manje od 0,1s, sve vraća u prvobitno stanje. Ali ako je dielektrik duže vreme izložen električnom polju čija je jačina blizu granici proboja ili je više puta došlo do proboja u kratkom vremenskom intervalu, doći će do erozije i hemijskog razaranja dielektrika i do proboja, što predstavlja električno starenje dielektrika (Raković, 1995).

2.2. Električna impedansa materijala

Kod kola sa jednosmernim strujama otpornost otpornika definisana je Omovim zakonom kao količnik napona na otporniku i struje kroz otpornik. U slučaju kola sa naizmeničnim strujama, kada se koristi fazorska predstava, naponi i struje postaju kompleksne veličine. Ako se formira količnik fazora napona na nekom elementu i fazora struje kroz isti element

$$Z = \frac{U}{I} \quad (4)$$

dobija se uopšteni (generalizovani) Omov zakon. Kompleksna veličina Z , koja predstavlja analogiju otpornosti kod jednosmernog režima, naziva se impedansa (Orazem i Tribollet, 2008). Jedinica za impedansu je Om (Ω). Ukoliko se impedansa predstavi preko svog realnog i imaginarnog dela dobija se sledeći izraz:

$$Z = \sqrt{r_e^2 + x_e^2}, \phi = \arctg \frac{x_e}{r_e} \quad (5)$$

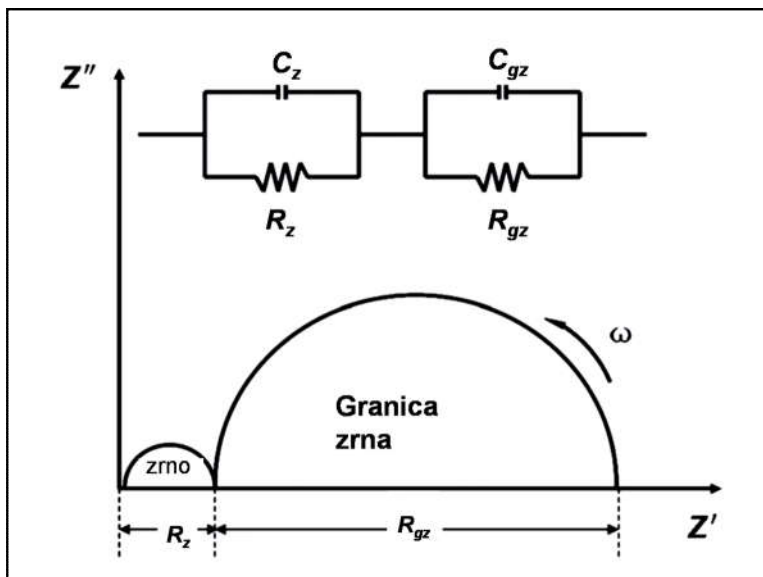
gde je

$r_e = z_e \cos \varphi$ realan deo kompleksne električne impedanse, nazvane efektivna električna impedansa, i

$x_e = z_e \sin \varphi$ imaginaran deo kompleksne električne impedanse, nazvane reaktivna električna impedansa.

Značajna osobina impedanse jeste njena zavisnost od frekvence. Ova zavisnost nije posledica prirode materijala, već geometrije provodnika. Impedansa (Z) u kolu naizmenične struje ponaša se slično kao otpor (R) u kolu jednosmerne struje (Orazem i Tribollet, 2008, Mentus i Mioč, 1993).

Impedansna spektroskopija (IS) predstavlja metodu koja omogućava određivanje promene impedanse nekog sistema u zavisnosti od promene frekvence (Hirose i West, 1996, Sinclair i West, 1987, Morrison i dr, 2001). Ovo je nedestruktivna eksperimentalna tehnika koja daje odlične rezultate u analizi mikrostrukture i električnih svojstava materijala. Impedansna merenja u širokom opsegu frekvencija, na različitim temperaturama, mogu odrediti pojedine vrednosti različitih komponenti otpora, kao što su otpor granice zrna i otpor zrna i njihovu permitivnost, i ispitati zavisnost ovih parametara od temperature.



Slika 3. Impedansni spektar i ekvivalentno kolo koje se koristi za njegovo modelovanje (Marković, 2008).

Obično se kompleksni impedansni dijagram u tzv. Najkvistovoj (Nyquist) prezentaciji (dijagram zavisnosti imaginarne komponente impedanse Z'' od realne komponente impedanse Z' sa frekvencom kao nezavisnim parametrom) sinterovanog, slabo provodnog materijala, između blokirajućih elektroda, sastoji od dva susedna polukruga koji se završavaju u koordinatnom početku pri beskonačnoj frekvenciji (slika 3).

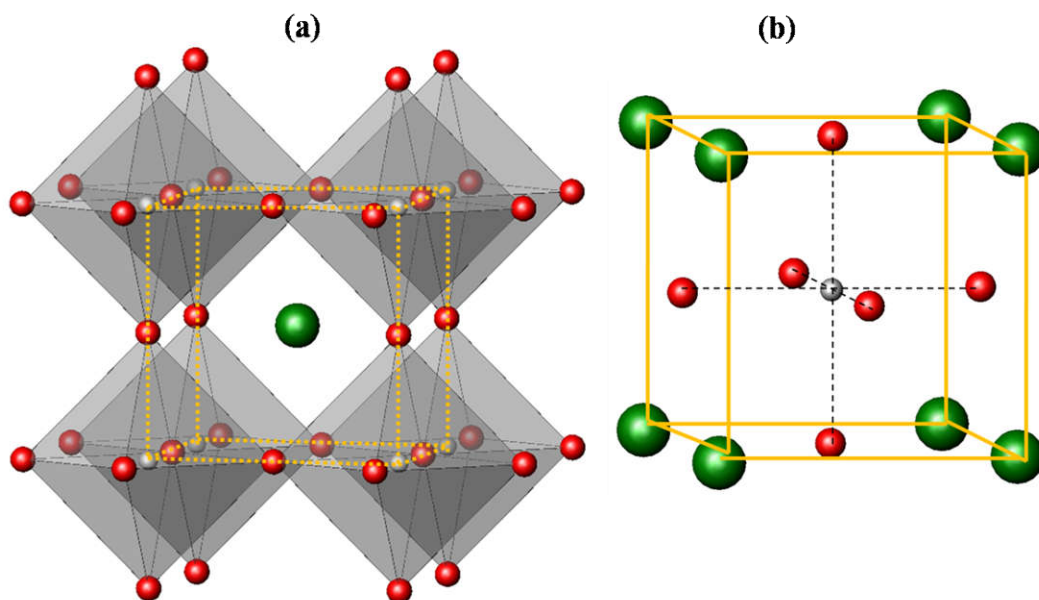
Iz poluprečnika niskofrekventnog polukruga moguće je odrediti otpor granice zrna (R_{gz}), dok poluprečnik visokofrekventnog polukruga određuje otpor samog zrna, odnosno materijala (R_z) (V'yunov i dr, 2005., Belous i dr., 2005., Hirose i West, 1996, Sinclair i West, 1987, Morrison i dr, 2001, Macdonald, 1987). Eksperimentalni podaci impedansnih merenja modeluju se pomoću ekvivalentnog kola. Matematičko modeliranje impedansnog dijagrama u obliku dva susedna polukruga vrši se najčešće pomoću ekvivalentnog kola serijski vezanog para paralelno vezanog omskog i kapacitivnog elementa (Chaouchi i Kennour, 2012., Marković i dr 2010). Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element $R_z C_z$ dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element $R_{gz} C_{gz}$ (slika 3). Impedansa ovog kola može da se opiše sledećom jednačinom (Hirose i dr 1996, Sinclair i West 1989):

$$Z = [R_z^{-1} + j\omega C_z]^{-1} + [R_{gz}^{-1} + j\omega C_{gz}]^{-1} \quad (6)$$

Ovakav matematički model odgovara idealnim sistemima kod kojih su Nyquist-ovi dijagrami sačinjeni od polukrugova čiji se centri nalaze na x -osi. Međutim, u realnim sistemima kakav je naš, centri polukrugova Najkvistovih dijagrama nalaze se na određenoj distanci ispod x -ose. Da bi se što preciznije uradilo matematičko modeliranje impedansi ovakvih sistema, kondenzator u ekvivalentnom kolu zamenjuje se tzv. konstantnim faznim elementom (CPE) (Mulder i dr 1990, Marković i dr 2010). Dakle, najbolje slaganje impedansnih dijagrama CCTO materijala na određenim temperaturama postignuto je matematičkim modeliranjem uz pomoć ekvivalentnog kola koje predstavlja paralelnu vezu R i CPE elementa.

2.3. Struktura perovskita

Osnovna hemijska formula perovskita je ABX_3 , gde su A i B katjoni, a X anjon koji grade kubnu kristalnu strukturu sa prostornom grupom $Pm\bar{3}m$. Idealna perovskitna struktura može biti opisana kao trodimenzionalna mreža BX_6 oktaedara međusobno povezanih rogljevima, dok je u centralnom delu prostora koji grade, smešten A katjon, gradeći pri tom pravilan dodekaedar (slika 4).



Slika 4. Struktura perovskita ABX_3 tipa. (a) BX_6 oktaedri, međusobno povezani preko rogljeva, sa A katjonom u intersticijalnom položaju, (b) B -katjon smešten u centru jedinične ćelije.

U okviru jedinične ćelije kristalografski položaji A i B međusobno su nezavisni. Katjon A može da bude jednovalentan ili dvovalentan metal i zauzima $1a$ Wyckoff-ov položaj $(0\ 0\ 0)$, a okružen je sa dvanaest atoma kiseonika. Katjon B je najčešće četvorovalentan ili petovalentan, a zauzima $1b$ Wyckoff-ov položaj $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, pri čemu je okružen sa šest kiseonikovih atoma. Anjon X je najčešće kiseonikov atom, mada može da bude i neki drugi atom šeste grupe periodnog sistema ili halogeni elementi. U okviru jedinične ćelije perovskita, X jon zauzima $3c$ Wyckoff-ov položaj na $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ (Howard i Stokes, 2005; Zhang i dr., 2007; Yashima i Alli, 2009; King i Woodward, 2010, Lufaso i Woodward, 2001). Zahvaljujući izuzetnoj stabilnosti i fleksibilnosti perovskitnih struktura, širok spektar metalnih jona može da bude smešten u katjonske

položaje ovih materijala. Stabilnost same strukture zavisi od radijusa i naelektrisanja jona koji se smešta u odgovarajući kristalografski položaj. Radijus jona mora da odgovara koordinaciji položaja, a naelektrisanje treba da obezbedi elektronsku neutralnost strukture u celini. Još tokom prve polovine prošlog veka, Goldsmidt (Goldsmidt i dr., 1945) i Hoffman (Hoffman, 1935) primetili su zavisnost stabilnosti perovskitnih struktura i radijusa jona koji ih grade. Kako bi se bolje razumela ova zavisnost, joni u kristalnoj rešetki se mogu posmatrati kao sfere, čiji radijus odgovara radijusu odgovarajućih jona. U idealnim kubnim strukturama, gde joni samo dodiruju jedan drugog (kubno najgušće pakovanje), dužina $B-X$ veze jednaka je $a/2$, dok je $A-X$ rastojanje jednako $\sqrt{2}(a/2)$, gde a predstavlja parametar jedinične ćelije, važi relacija:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (7)$$

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

Odnos veličine katjona i anjona određuje simetriju, a na strukturu perovskita utiču i temperatura i pritisak. To je najčešći uzrok za relativno čestu pojavu polimorfizma kod materijala sa perovskitnom strukturom. Iako je idealna perovskitna struktura kubna, većina jedinjenja ABX_3 sastava sa perovskitnim tipom strukture kristališe u nižoj simetriji (Woodward 1997a). Poznate su tetragonalne, ortorombične, romboedarske, heksagonalne pa čak i monoklinične i triklinične modifikacije perovskita (Woodward 1997a, Woodward 1997b).

Kod realnih perovskitnih kristalnih struktura, stabilnost kristalne rešetke opisana je sledećom jednačinom:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (8)$$

t je Goldšmitov faktor tolerancije. Perovskitna struktura je stabilna ukoliko je vrednost parametra t u intervalu $0,78 < t < 1,05$. U slučajevima kada je vrednost parametra t bliska jedinici struktura je kubna sa parametrom jedinične ćelije $a \approx 4 \text{ \AA}$. Odstupanje vrednosti parametra t od jedinice ukazuje na distorziju kubne jedinične ćelije i snižavanje

simetrije. Distorzija kod perovskitnih struktura može da se posmatra kao izduženje kubne jedinične ćelije duž određenog kristalografskog pravca. Kao posledica izduženja $B-X$ veza i/ili skraćenje $A-X$ veza unutar kristalne strukture perovskita dolazi do rotacije BX_6 -oktaedara i izduženja jedinične ćelije pri čemu kubna simetrija prelazi u ortorombičnu. Opadanje vrednosti dužine $B-O$ veza i/ili izduženje $A-O$ veza ogleda se u povećanju vrednosti t parametra iznad jedinice što ukazuje na transformaciju kristalne strukture u heksagonalnu (Goodenough, 2004).

Distorzija kristalne strukture perovskita ima značajan uticaj na fizička svojstva ovih materijala. Odstupanje od kubne perovskitske strukture može se pripisati jednom kao i kombinaciji sledećih mehanizama (Knight, 1994, Rondinelli i dr., 2011, Zayak i dr. 2006, Vailionis i dr., 2011, He i dr., 2010):

- 1) Izmeštanje katjona iz centra koordinacionog poliedra,
- 2) Distorzija koordinacionih poliedara katjona A i katjona B
- 3) Nagnutost BX_6 oktaedara oko različitih osa,
- 4) Katjonsko uređenje (karakteristično za kompleksne perovskitne strukture)

Najčešći vid distorzije kod perovskitnih struktura jeste distorzija koja podrazumeva nagnutost BX_6 oktaedara. Čak kod 80-90 % svih perovskita javlja se ovaj vid distorzije. Ova vrsta distorzije, naročito je česta, kada je A katjon suviše mali za kubnu mrežu. Naginjanje dovodi do promene koordinacije položaja A , kao i do promene dužina $A-X$ veza, a samim tim i do sniženja simetrije u odnosu na idealnu kubnu perovskitnu strukturu (Glazer, 1972, 1975, King, i dr., 2010).

Još 1998. godine (Howard i dr., 1998) utvrđeno je da naginjanje oktaedara vodi ka snižavanju simetrije i transformaciji strukture perovskita iz kubne prostorne grupe $Pm\bar{3}m$, u kojoj nema naginjanja, u neku od 14 prostornih grupa u kojima postoji naginjanje oktaedara. U tabeli 1 prikazano je svih 15 sistema sa odgovarajućim prostornim grupama. Na osnovu Glazerove teorije, koja se najčešće koristi za opis naginjanja oktaedara, svaki sistem se opisuje rotacijom oktaedara oko sve tri ose. Rotacija jednog od oktaedra uslovljava rotaciju četiri susedna oktaedara za isti ugao, ali u suprotnom smeru, dok preostala dva oktaedra sa kojima je u vezi rotiraju nezavisno. Da bi se opisao sistem rotacije oko svake ose koriste se dva parametra. Slovima a , b i c označava se relativna vrednost ugla rotacije oko jedne ose u odnosu na uglove rotacije oko drugih osa. Znak + pokazuje da su rotacije u susednim slojevima u istom smeru,

odnosno u fazi, dok znak – pokazuje da ove rotacije nisu u fazi, odnosno da imaju suprotan smer. Znak 0 pokazuje da nema rotacije oko ose.

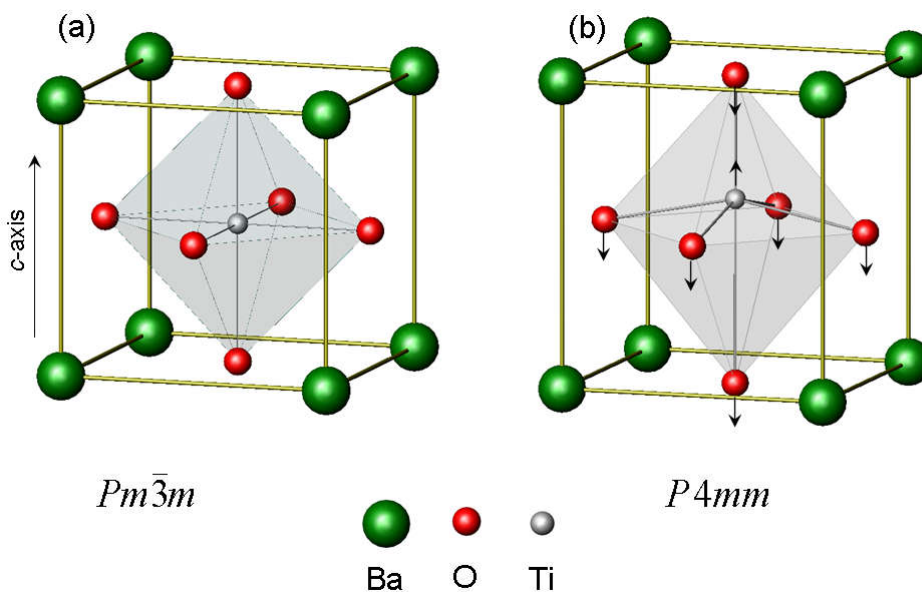
Tabela 1. Moguće prostorne grupe izvedene iz kubnog aristotipa $Pm\bar{3}m$ primenom sistema naginjanja kod perovskita (Howard i dr., 1998).

Simbol sistema	Prostorna grupa	Pravac jedinične ćelije
$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	(100), (010), (001)
$\bar{a}\bar{a}\bar{a}$	$R\bar{3}c$	(110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (001)
$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$	(020), (002), (200)
$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$	(200), (020), (002)
$a^0b^-b^-$	$Imma$	(200), (020), (002)
$\bar{a}b^+a^-$	$Pnma$	(110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (002)
$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	(011), (200), ($0\bar{1}\bar{1}$)
$a^0b^-c^+$	$Cmcm$	($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}\bar{1}0$), (222)
$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$	($0\bar{2}0$) (200), (011)
$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$	($2\bar{1}\bar{1}$), ($0\bar{1}\bar{1}$) (011)
$\bar{a}\bar{a}\bar{c}^-$	$C2/c$	(011), (101), (110)
$a^0b^-c^-$	$C2/m$	(200), (002), (020)
$\bar{a}\bar{b}c^+$	$P1$	(011), (200), (011)
$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$	($0\bar{1}\bar{1}$) (200), (011)
$a^+b^+c^+$	$Immm$	(200), (020), (002)

Oznaka $a^+a^+a^+$, npr., pokazuje da je ugao rotacije isti oko sve tri ose dok se u $\bar{a}\bar{a}\bar{c}^-$ sistemu ugao rotacije oko z - ose razlikuje od ugla rotacije oko x - i y -ose.

2.4. Barijum titanati

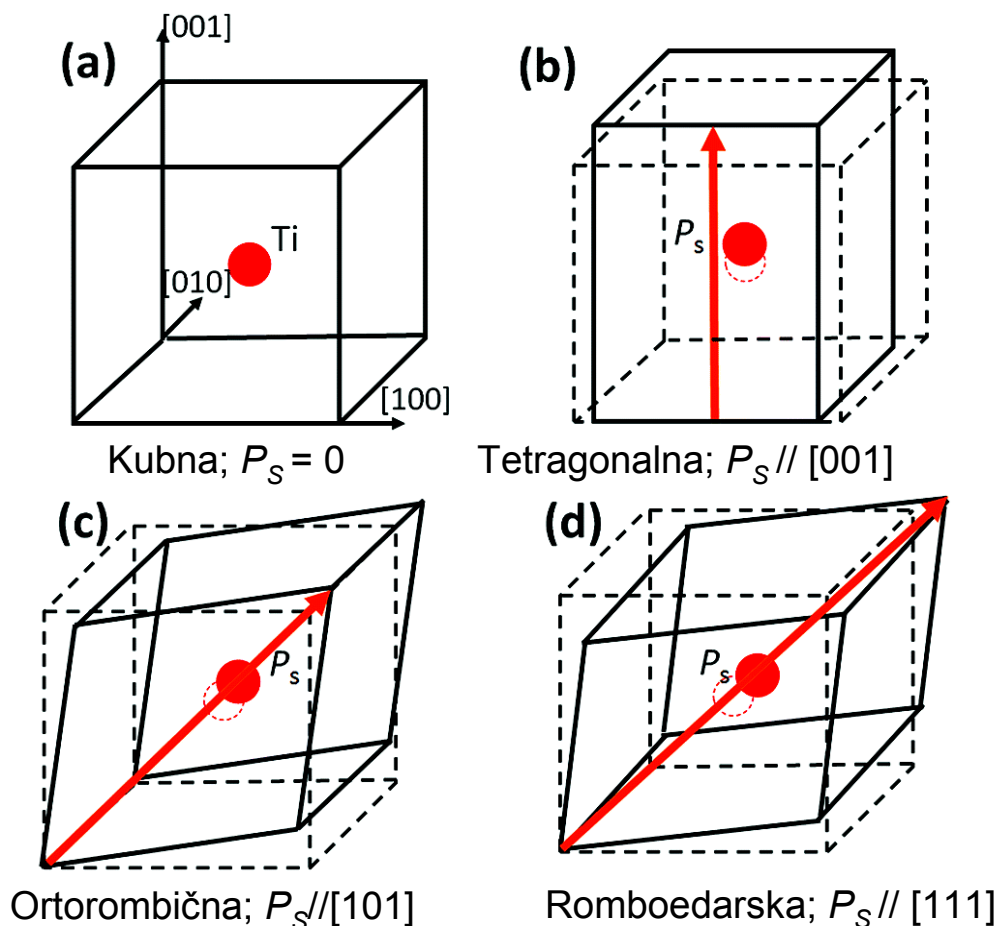
Tokom 1945. godine, istraživači Wul i Goldman (Wul i Goldman, 1945), zapazili su značajne feroelektrične i dielektrične karakteristike barijum titanata (BaTiO_3 , BT). Od tada pa do današnjih dana, ovi materijali predstavljaju jedne od najintenzivnije proučavanih materijala, upravo zbog svojih odličnih svojstava i mogućnosti primene u različitim granama industrije. Koriste se za proizvodnju komponenata u elektronskim i elektrooptičkim uređajima, uključujući višeslojne keramičke kondenzatore (MLCC), piroelektrične detektore, feroelektričnu memoriju, senzore i termistore sa pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpornosti, i mnogih drugih komponenata. Iznad Kirijeve temperature T_C , (oko $120\text{ }^\circ\text{C}$) ovi materijali poseduju karakterističnu, centrosimetričnu kubnu ABO_3 (A je Ba^{2+} , B je Ti^{4+}) perovskitnu strukturu (slika 5a).



Slika 5. Kristalna struktura (a) kubnog, i (b) tetragonalnog BaTiO_3 . Strelice na slici (b) pokazuju pravac distorzija Ti i O atoma u odnosu na Ba atom.

Međutim, sa snižavanjem temperature, struktura prolazi kroz tri karakteristične fazne transformacije, pri čemu svaka od njih uključuje malu distorziju kubne jedinične ćelije. Na temperaturi koja odgovara Kirijevoj tački, od $120\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$ (zavisno od srednje veličine zrna), struktura prelazi iz paraelektrične kubne u feroelektričnu tetragonalnu

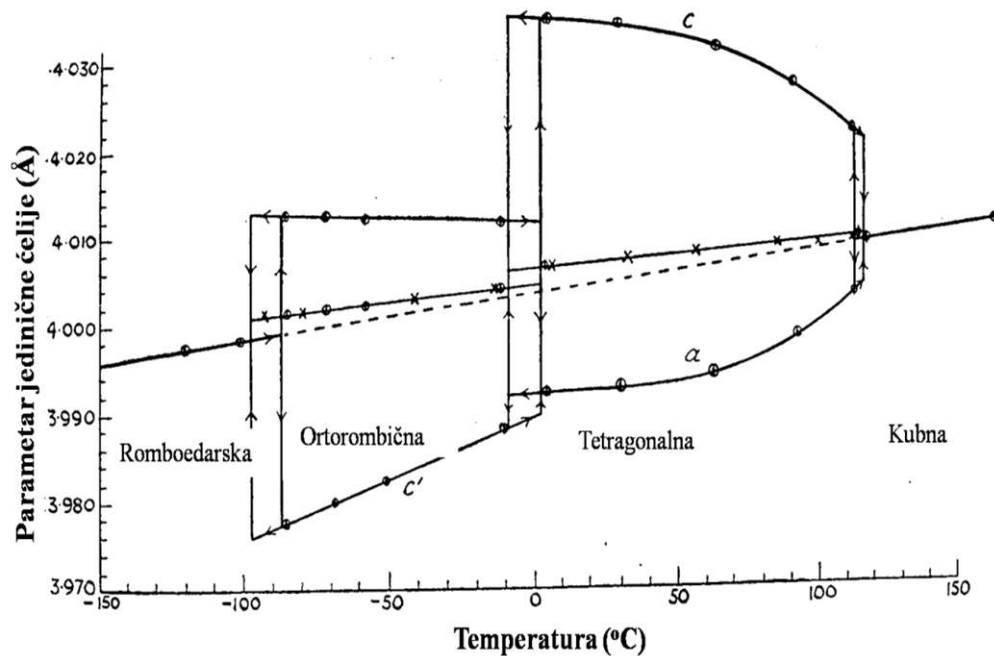
($P4mm$) fazu (slika 5b). Transformacija kubne jedinične ćelije u tetragonalnu može se posmatrati kao izduženje duž ivice $[001]$ što je povezano sa pomeranjem titanijumovih i kiseonikovih atoma kako je prikazano na slici 6. Ova fazna transformacija čini jediničnu ćeliju trajno polarizovanom duž kristalografske c ose.



Slika 6. Šematski prikaz strukturne distorzije i pomeranja jona Ti usled četiri fazne transformacije BaTiO_3 materijala, (a) kubne, (b) tetragonalne, (c) ortorombične i (d) romboedarske. Pravac spontane polarizacije, P_s prikazan je crvenom strelicom (Fan i dr., 2015).

S obzirom da kubna jedinična ćelija ima šest ekvivalentnih $[001]$ pravaca, pri promeni temperature ili dejstvom spoljašnjeg električnog polja, polarizacija može da se pojavi duž bilo kog od ovih šest ekvivalentnih pravaca. Ova osobina čini barijum titanatne materijale posebno atraktivnim jer daje mogućnost preusmeravanja spontane polarizacije uz pomoć spoljašnjeg električnog polja. Kako je prikazano na slici 7 u temperaturskom intervalu od 0 do 120°C struktura ovih materijala je ortorombična

(*Amm2*). Izduženje kubne jedinične ćelije u ovom slučaju je duž dijagonale pljosni [011]. Postoji 12 ekvivalentnih [011] pravaca u izvornoj kubnoj fazi što daje 12 mogućih pravaca polarizacije u ortorombičnoj fazi. Ova kristalna faza je stabilna približno do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ispod temperature od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do izduženja jedinične ćelije duž velike dijagonale rezultirajući transformacijom kristalne strukture iz ortorombične u romboedarsku (*R3m*). U ovom slučaju postoji 8 ekvivalentnih polarnih pravaca duž kubnog [111] pravca (Kwei i dr., 1993, Pradhan i Roy, 2013).



Slika 7. Zavisnost parametra jedinične ćelije BaTiO_3 od temperature (Pradhan i Roy, 2013).

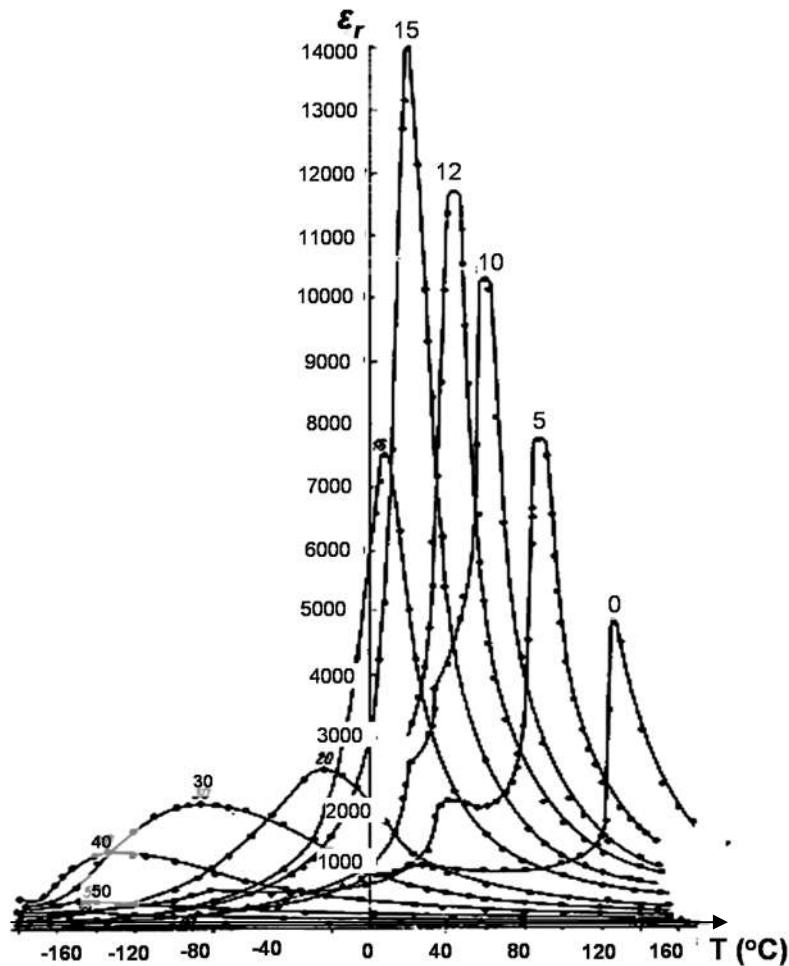
Jedinstvene električne osobine barijum titanata posledica su karakteristične kristalne strukture. Kao što je pomenuto u tekstu iznad, kristalna struktura čistog BaTiO_3 na sobnoj temperaturi je tetragonalna sa *P4mm* prostornom grupom. Položaji atoma barijum titanata u okviru ove prostorne grupe, zauzimaju specijalne Wyckoff-ove položaje. Katjon Ba^{2+} smešen je u *1a* Wyckoff-ovom položaju sa koordinatama (000), Ti^{4+} katjon zauzima položaj *1b* sa koordinatama ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z$), O1 je u *1b* ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ z$) Wyckoff-ovom položaju, dok je atom O2 smešten u *2c* Wyckoff-ovom položaju sa koordinatama ($\frac{1}{2}\ 0\ z$). Utvrđeno je da postepeno uvođenje određenih katjona u kristalnu strukturu barijum titanata može da stabilise strukturu ovih materijala i dovede do njene transformacije od tetragonalne ka kubnoj čak i na sobnoj temperaturi (Lufaso i

Woodward, 2001, Veselinovic i dr. 2014). Zahvaljujući izuzetnoj fleksibilnosti BT strukture, veliki broj metalnih jona može da bude smešten u katjonske položaje ovih materijala. Bez obzira na to što su perovskiti uglavnom oksidni materijali, različiti anjoni mogu da budu smešteni u anjonskim položajima BT struktura, na primer: sulfidi, hidridi, halogenidi i drugi (Lufaso i Woodward, 2001). Međutim, primećeno je da joni koji u strukturi BaTiO_3 mogu da zamene Ba (kristalografski položaj *A*) utiču na pomeranje Kirijeve tačke, ali bez većeg uticaja na vrednost dielektrične permitivnosti ($\epsilon_{r,\text{max}}$) (Fu i dr., 2008; Jeon, 2004; Morrison i dr., 1999), dok katjoni koji u BT strukturi menjaju Ti, pored uticaja na pomeranje Kirijeve tačke, značajno utiču i na povećanje vrednosti $\epsilon_{r,\text{max}}$ (Farhi i dr., 1999).

2.5. Barijum titanat stanati $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, BTS

Barijum titanat stanati $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ predstavlja čvrsti rastvor feroelektrične faze barijum titanata (BaTiO_3) i neferoelektrične faze barijum stanata (BaSnO_3). Prvi radovi posvećeni barijum titanat stanatima, sa akcentom na fazne transformacije i promenu parametara jedinične ćelije u opsegu $0 \leq x \leq 0,43$ objavljeni su još početkom pedesetih godina prošlog veka (Dungan i dr., 1952). Tokom narednih godina, istraživanja su pokazala da kalaj u strukturi barijum titanatnih keramika znatno poboljšava dielektrična svojstva ovih materijala (Smolenskii i Isupov, 1954; Smolenskii, 1970; Yasuda i dr., 1996). Uočeno je takođe da zamena jona titanijuma jonima kalaja u BTS strukturama snižava temperaturu feroelektričnog faznog prelaza (Mountstevens i dr., 2003).

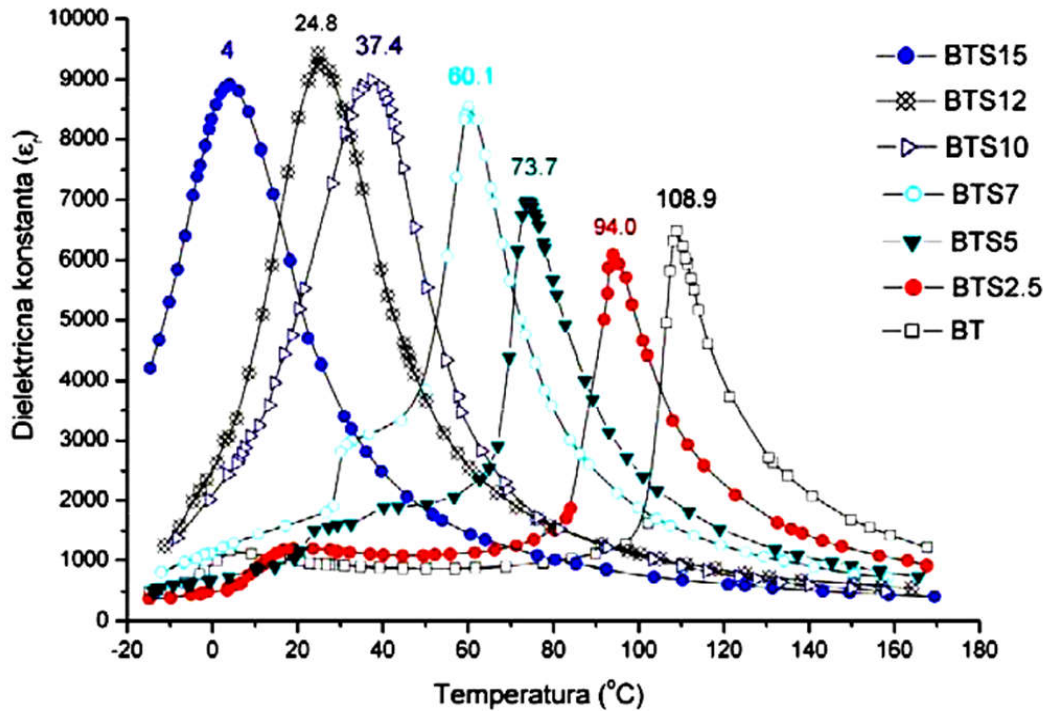
Povećanje sadržaja kalaja (više od 15 mol %) u strukturi BT keramika, pomera tačku faznog prelaza paraelektrik-feroelektrik ka sobnoj temperaturi uz istovremeno povećanje dielektrične konstante (Wei i Yao, 2007; Bévillon i dr., 2008).



Slika 8. Zavisnost promene ϵ_r čvrstog rastvora BaTiO_3 - BaSnO_3 od promene temperature i sastava (Новосильцев i dr, 1956).

Značajna karakteristika ovih materijala jeste i širenje maksimuma permitivnosti ϵ_{max} sa povećanjem sadržaja kubne (nepolarne) komponente. Ova pojava poznata je kao difuzni fazni prelaz (Yasuda i dr., 1996, Smolenskii 1954), a pripisuje se heterogenošću katjona na katjonskim položajima A i B u kristalnoj strukturi BTS materijala. Pretpostavlja se da lokalni kristalni regioni imaju različite temperature feroelektričnog faznog prelaza usled frikcija sastava što dovodi do širenja maksimuma permitivnosti (Yasuda i dr. 1997, Jayaraman, i dr. 1996, Cerdà i dr., 2002, Mueller i dr., 2004, Mueller i dr., 2004, Xiaoyong i dr., 2003). Očigledno je da se dielektrične karakteristike čvrstog rastvora $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ menjaju sa promenom temperature i promenom sadržaja kalaja (slika 8). Sa slike se jasno uočava da svaki sastav ima svoju Kirijevu tačku i drugačiji oblik krive zavisnosti $\epsilon_r=f(T)$. Što se sadržaj kalaja povećava pikovi $\epsilon_r=f(T)$ se

šire tako da se pre može govoriti o Kirijevoj oblasti, nego o Kirijevoj temperaturi (Tareev, 1979). Naime, Kirijeva tačka T_C , BTS keramika, može biti kontrolisana podešavanjem Ti/Sn odnosa. Marković i dr. pokazali su da je tačka faznog prelaza paraelektrik-feroelektrik na sobnoj temperaturi kada sadržaj kalaja u $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ strukturi dostigne približno 12 mol% (slika 9) (Marković i dr, 2007).



Slika 9. Prikaz promene vrednosti dielektrične konstante sa promenom sadržaja kalaja i temperature BTS prahova (Marković, 2008).

Temperaturska zavisnost dielektrične konstante (ϵ_r) BTS uzoraka sinterovanih u toku 2 h na 1420 °C, izmerena je pri frekvenci od 1 kHz i prikazana na slici 9. Jasno se uočava da povećanje sadržaja jona Sn^{4+} , ugrađenih na položaje jona Ti^{4+} (od 0 do 15 mol%), prouzrokuje porast vrednosti dielektrične konstante. Takođe, temperatura faznog prelaza (T_C) od kubne ka tetragonalnoj simetriji opada uz istovremeni porast temperatura faznog prelaza od tetragonalne do ortorombične simetrije (T_1). Povećanje sadržaja kalaja u strukturi dovodi do povećanja intenziteta maksimuma relativne dielektrične permitivnosti, ali i do njegovog širenja što se može pripisati difuznom faznom prelazu. Osim promene stehiometrije na promenu vrednostu T_C i ϵ_r značajno utiče i promena temperature sinterovanja (slike 8 i 9). Promena ovih vrednosti sa povećanjem temperature posledica su promene u kristalnoj strukturi i mikrostrukturi.

Porast temperature sinterovanja dovodi do uređenja kristalne rešetke $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, i formiranja poliedarskih zrna sa bolje uređenim granicama zbog čega dolazi do pomeranja Kirijeve tačke ka nižim temperaturama. Radi lakšeg poređenja, vrednosti T_c i ϵ_r sa promenom temperature i sadržaja kalaja od 0 do 15 %mol u $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ materijalima očitane su sa slike 9 i prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Dielektrične karakteristike BTS keramika sinterovanih na 1420 °C (Marković, 2008).

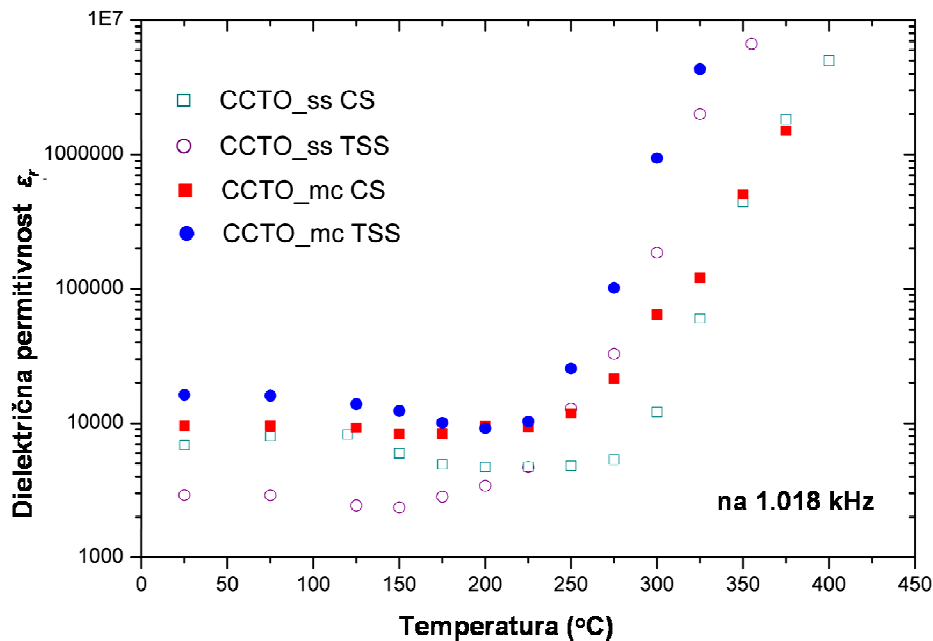
uzorak	ϵ_r na T_{20°	ϵ_{rmax} na T_c	T_c (°C)	T_1 (°C)
BT	995	6478	108,9	4
BTS2,5	1200	6081	94,9	18
BTS5	1021	6975	73,7	28
BTS7	1634	8546	60,1	32
BTS10	4860	8987	37,4	/
BTS12	8021	9424	24,8	/
BTS15	5667	8922	4,0	/

BTS materijali su veoma zastupljeni u elektrokeraamičkoj industriji jer poseduju odlična dielektrična svojstva kao što su relativno visoka dielektrična konstanta i mali dielektrični gubici (Marković i dr., 2007; Wei i Yao, 2007; Cai i dr., 2011). Takođe, BTS materijali imaju široku praktičnu primenu u keramičkim kondenzatorima i funkcionalno gradijentnim materijalima (Marković i dr., 2007, Marković i Uskoković, 2009, Marković i dr., 2010).

2.6. Složeni perovskiti $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$

Značaj kalcijum bakar titanijum oksida $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), ogleda se u ogromnoj dielektričnoj konstanti koju poseduju. Vrednost dielektrične konstante ovih materijala je oko 12000 pri frekvenciji od 1 kHz, a stabilna je u širokom temperaturskom opsegu od -173-127 °C (Matos i Walmsley, 2006, Zheng, i dr., 2010). Poznati su mnogi materijali koji poseduju visoke vrednosti dielektrične konstante

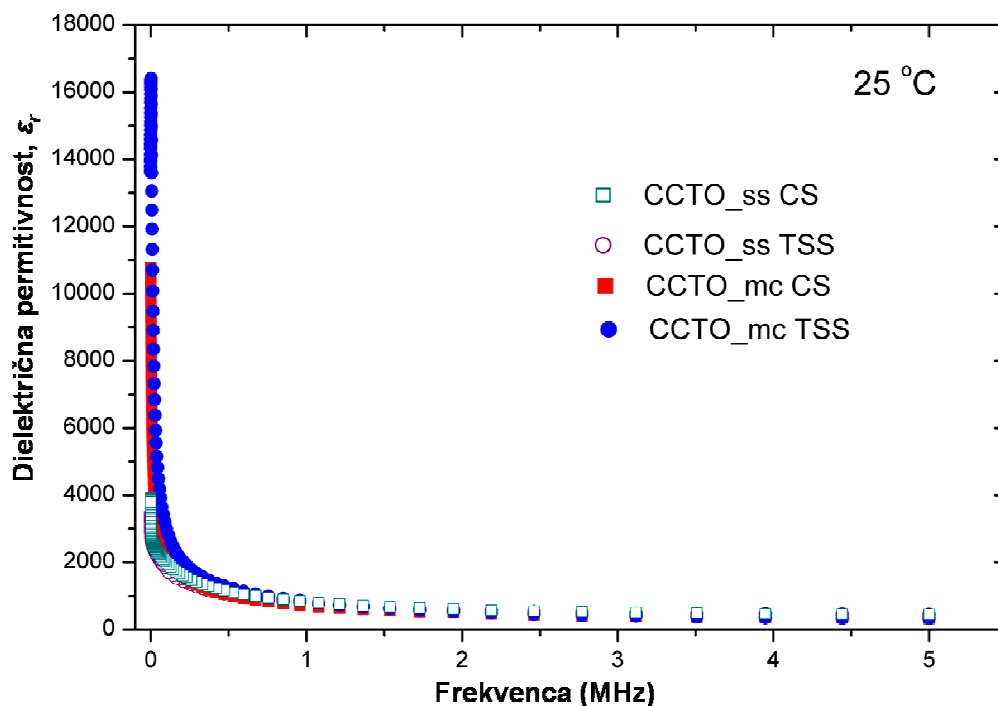
(preko 1000). Međutim, njihova dielektrična konstanta tesno je povezana sa feroelektričnim svojstvima i trpi značajne promene tokom feroelektričnih faznih transformacija. Ova osobina u mnogome ograničava njihovu primenu jer je često neophodno da dielektrična konstanta materijala bude u što većoj meri nezavisna od promene temperature. Upravo zato CCTO materijali imaju značajnu industrijsku primenu. Marković i dr. proučavali su promenu relativne dielektrične permitivnosti u zavisnosti od promene temperature kao i promene frekvence (Marković i dr 2013). Analizirali su promenu ϵ_{rmax} dva seta CCTO prahova sintetisanih na dva različita načina: prahovi CCTO_ss sintetisani reakcijom u čvrstom stanju i CCTO_mc sintetisani mikrotalasnim procesiranjem.



Slika 10. Zavisnost relativne dielektrične permitivnosti od temperature pri frekvenci od 1,018 kHz (Marković i dr. 2013).

Oba praha sinterovana su konvencionalnim (uzorci CCTO_ss CS i CCTO_mc CS) i dvostepenim (uzorci CCTO_ss TSS i CCTO_mc TSS) postupkom.

Na slici 10 prikazana je promena vrednosti relativne dielektrične konstante sa promenom temperature od sobne (približno 25 °C) do 400 °C pri frekvenci od 1 kHz. Očigledno je da CCTO prahovi, bez obzira na način sinteze i sinterovanja, pokazuju visoke vrednosti relativne dielektrične permitivnosti (iznad 10000), koja je stabilna u širokom temperaturskom intervalu što ih čini veoma korisnim materijalima za primenu u izradi kondenzatora (Almeida i dr., 2006).

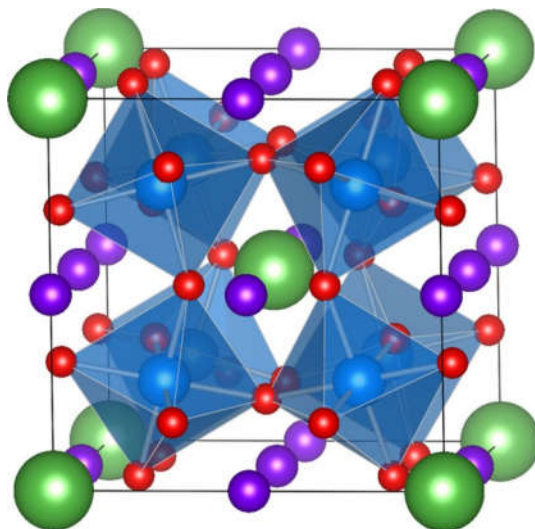


Slika 11. Zavisnost dielektrične konstante od promene frekvence merene na sobnoj temperaturi (Marković i dr. 2013).

Na slici 11 prikazana je promena vrednosti relativne dielektrične konstante CCTO uzoraka u opsegu frekvence od 42 Hz do 5 MHz merene na sobnoj temperaturi. Dobijeni rezultati pokazali su da vrednosti relativne dielektrične permitivnosti konstantno opadaju sa porastom frekvence do 1 MHz, dok su pri frekvencama u opsegu MHz stabilne. Velike vrednosti relativne dielektrične konstante (iznad 60) u mikrotalasnom opsegu frekvencija ukazuju na potencijalnu upotrebu ovih materijala za proizvodnju pljosnatih (planarnih) antena koje se mogu koristiti u mikroelektronici ili mikrotalasnim uređajima (kao sto su mobilni telefoni), gde je minijaturizacija komponenata od suštinskog značaja (De la Rubia i dr., 2012).

Osnovna formula ovih jedinjenja je $AC_3B_4O_{12}$. Njihova struktura izvedena je iz osnovne ABO_3 perovskitne strukture, kod koje je tri četvrtine A katjonskog položaja zauzeto Jan–Telerovim aktivnim jonom (Cu^{2+} , Mn^{3+}) (King i Woodward, 2010; Brizé i dr., 2011; Xin i dr., 2013). Odgovarajuća jedinična ćelija duplira se u sva tri kristalografska pravca ($V=2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$) u odnosu na kubnu perovskitnu jediničnu ćeliju ($2a_p \approx 3.8 \text{ \AA}$). Kristalna struktura ovih materijala je kubna sa $Im\bar{3}$ prostornom grupom (Ebbinghaus i dr., 2002, Krohns i dr., 2009, Kumar i dr., 2015). Katjon A je okružen sa

dvanaest kiseonikovih atoma, gradeći pravilne ikosaedre, katjon C je u koordinaciji 4, pri čemu gradi četiri kratke $C—O$ veze, dok katjoni u kristalografskom položaju B , grade pravilne oktaedre, okruženi sa šest atoma kiseonika. Veliki broj katjona može da bude smešten u kristalografske položaje A i B , dok se u C kristalografski položaj, najčešće, smeštaju Cu^{2+} ili Mn^{3+} joni (Zeng i dr., 2011, Bochu i dr., 1979). Na slici 12 prikazana je struktura perovskita $AC_3B_4O_{12}$ tipa.



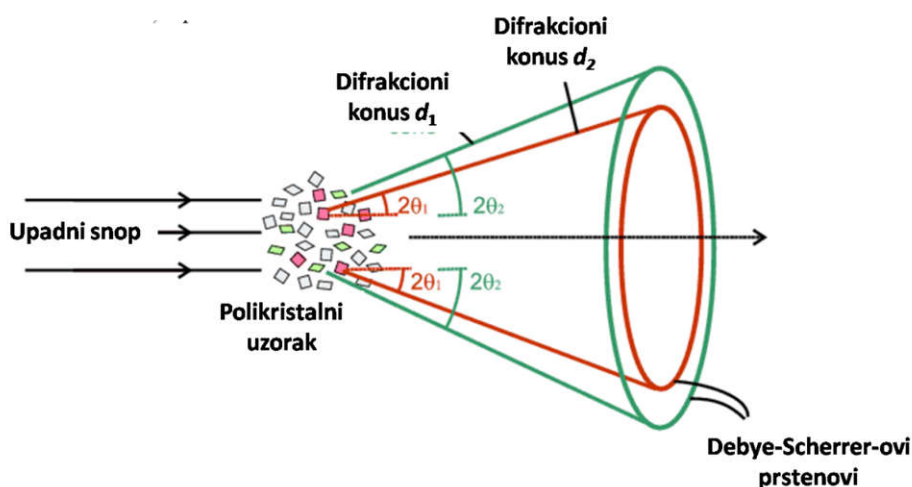
Slika 12. Kristalna struktura perovskita tipa $AC_3B_4O_{12}$. Katjon A označen je zelenom bojom, C ljubičastom, B plavom, dok su kiseonici obojeni crveno.

Kao i kod ostalih perovskitnih materijala, najveći uticaj na fizička svojstva ima jon u kristalografskom položaju B . Titanijum u B položaju doprinosi poluprovodničkim svojstvima sa visokom dielektričnom permitivnošću, dok Ru u ovom položaju daje metalna svojstva ovim materijalima (Labeau i dr., 1980). Materijali $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$, tj., $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) i $CaCu_3Ru_4O_{12}$ (CCRO), koji su proučavani u okviru ove teze, imaju značajnu potencijalnu primenu u industriji kondenzatora kod kojih se CCTO koristi kao dielektrik, dok se CCRO materijali koriste kao kontakti materijali između dielektrika i elektrode (Marković i dr., 2013). Identična kristalna struktura i bliske vrednosti parametara jediničnih ćelija ovih materijala utiču na smanjenje naprezanja između elektrode i dielektrika.

2.7. Metode karakterizacije

2.7.1. Rendgenska difrakciona analiza sa polikristalnih materijala

Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu je nedestruktivna metoda koja ima široku primenu za karakterizaciju kristalnih materijala. Na slici 13 šematski je predstavljen princip difrakcije sa polikristalnog materijala. Ova metoda tradicionalno se koristi za identifikaciju faza, kvantitativnu faznu analizu, kao i analizu strukturnih nesavršenosti. Danas je primena ove metode proširena i na nove oblasti, kao što su određivanje kristalne strukture i analiza mikrostrukturnih parametara.



Slika 13. Šematski prikaz principa difrakcije sa polikristalnog uzorka ([www.http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm](http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm)).

Difrakcioni podaci najčešće se prikupljaju pri ambijentalnim uslovima. Međutim, *in situ* difrakcija u funkciji spoljnih uslova (temperatura, pritisak, električno polje, atmosfera, itd.), značajna je za interpretaciju transformacija u čvrstom stanju kao i ponašanja materijala uopšte. Različite vrste mikro i nanokristalnih materijala kao što su lekovi, minerali, metali, keramika i kompoziti mogu se analizirati rendgenskom difrakcijom (Will, 2006). Osim toga mogu se analizirati masivni materijali, tanki filmovi, polikristalni materijali i slično. Količina podataka koji se mogu dobiti iz nekog materijala ovom metodom zavisi od pripreme uzorka (mlevenje, presovanje), karakteristika uzorka (kristaliničnost, strukturne nesavršenosti, veličina kristalita),

kompleksnosti same strukture (broj atoma u asimetričnoj jedinici, zapremina jedinične ćelije, simetrija), kao i kvaliteta eksperimentalnih podataka (karakteristike uređaja i uslovi prikupljanja podataka).

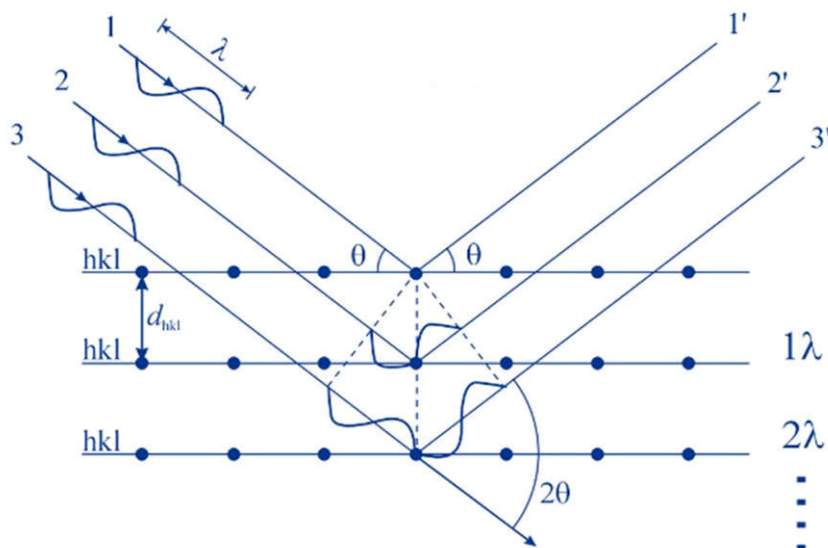
Rendgensko zračenje je elektromagnetno zračenje čija energija fotona pripada opsegu od 100 eV do 100 KeV. U difrakcionoj analizi koristi se rendgensko zračenje sa malim talasnim dužinama u opsegu od nekoliko do 0,1 Å što odgovara energijama fotona od 1 KeV do 120 KeV. S obzirom da je talasna dužina rendgenskog zračenja približna veličini atoma, ovo zračenje je pogodno za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula različitih materijala (Rodríguez-Carvajal, 1990; Roisnel i Rodríguez-Carvajal, 2001).

Rendgenski zraci mogu biti proizvedeni uz pomoć rendgenske cevi ili sinhrotrona. U rendgenskoj cevi, koja se najčešće koristi kod laboratorijskih instrumenata, rendgenski zraci nastaju kada usmereni snop elektrona, ubrzan prolaskom kroz polje visokog napona, udari u stacionarnu ili rotirajuću anodu. Prilikom interakcije elektrona koji padaju na anodu i atoma anode, emituje se kontinuirani spektar rendgenskog zračenja, koji se naziva belo zračenje. Kad napon na rendgenskoj cevi dostigne određenu kritičnu vrednost karakterističnu za metal od koga je napravljena anoda (eksitacioni potencijal), elektroni koji padaju na anodu poseduju dovoljno energije da izbace elektron iz omotača atoma koji grade anodu. Upraznjeno mesto popuniće elektron sa višeg energetskeg nivoa. Razlika energije koja se oslobađa na ovaj način, predstavlja karakteristično rendgensko zračenje. Anoda rendgenskih cevi se najčešće pravi od Cu i Mo, koji emituju energiju rendgenskog zračenja od 8 KeV (za Cu) i 14 KeV (za Mo) sa odgovarajućim talasnim dužinama od 1,54178 (Cu) i 0,71069 Å (Mo) (Pecharsky i Zavalij, 2003, Karanović i Poleti, 2003).

Počev od druge polovine 19. veka, sinhrotron se sve češće koristi kao izvor rendgenskog zračenja. Sinhrotronsko zračenje nastaje tako što elektroni ili pozitroni brzinom bliskoj brzini svetlosti kruže unutar prstena. Ovaj moćni izvor, čiji je intenzitet zračenja od hiljadu do milion puta veći od zračenja laboratorijskih rendgenskih cevi, postaje nezamenljiv za širok spektar strukturnih ispitivanja i omogućava značajan napredak kako nauke tako i tehnologije.

Osnovni princip difrakcije, koji je ustanovio W. L. Bragg, predstavlja najopštiji princip u okviru teorije o difrakciji. Svaki kristal može da se posmatra kao niz ekvidistantnih ravni, koje se međusobno nalaze na rastojanju d .

Ako kroz kristal prolazi snop monohromatskih rendgenskih zraka talasne dužine λ , najveći deo zraka proći će kroz kristal, dok će se samo manji deo odbijati od kristalnih ravni u kojima su raspoređeni atomi (slika 14). Odbijeni zraci interferiraju međusobno, usled čega dolazi do slabljenja ili pojačanja njihovog intenziteta.



Slika 14. Prikaz difrakcije snopa rendgenskih zraka sa niza ekvidistantnih ravni.

Do konstruktivne interferencije, tj. do pojačavanja intenziteta, doći će samo ukoliko su reflektovani zraci u fazi, odnosno ukoliko je zadovoljena Bragova jednačina (9):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

gde je:

n - ceo broj,

λ - talasna dužina upadnog zračenja,

d - rastojanje između dve susedne ravni u kristalu,

θ - ugao pod kojim upadni snop pada na kristal.

Ako upadni snop pada na kristal pod uglom različitim od Bragovog ugla θ , dolazi do destruktivne interferencije, tj. do opadanja intenziteta (Rodriguez-Carvajal, 1990).

Rendgenska difrakciona analiza polikristalnog materijala već je dugo jedna od najznačajnijih metoda za identifikaciju i karakterizaciju materijala. Ovaj način ispitivanja se sve više primenjuje, kako zbog poteškoća, a često i zbog nemogućnosti izdvajanja odgovarajućeg monokristala (ovaj problem je izražen kod minerala glina, oksida teških metala, raznih bioloških i magnetnih materijala i slično), tako i zbog jednostavnosti i efikasnosti primene ove metode. Precizno određivanje položaja i intenziteta difrakcionih linija na difraktogramu praha od presudnog je značaja za ovu vrstu analize. Poznato je da intenziteti difrakcionih maksimuma zavise, upravo, od količine ozračenog materijala. Srazmerno povećanju procentualnog sadržaja neke faze u smeši, rastu intenziteti njenih difrakcionih linija na dijagramu praha. Pri tome se svi intenziteti jedne faze proporcionalno menjaju bez narušavanja međusobnih odnosa. U opštem slučaju, može se reći da je dovoljno posmatrati samo po jednu difrakcionu liniju svake faze i na osnovu promena intenziteta tih linija odrediti promene zastupljenosti faza u uzorku. Međutim, u praksi se često javljaju poteškoće zbog preklapanja refleksija. Na intenzitete difraktovanog zračenja, direktno ili indirektno, utiču brojni faktori (McCusker, i dr., 1999, Will, 2006).

2.7.1.1. Faktori koji utiču na intenzitet difrakcione linije

2.7.1.1.1. Faktori koji zavise od kristalne strukture

Atomski faktor rasipanja (f_0)

Ovaj faktor je funkcija koja predstavlja amplitudu rendgenskih zraka rasutih na pojedinačnim atomima, a može se definisati i kao efikasnost rasipanja datog atoma u posmatranom pravcu. Proporcionalan je broju elektrona datog atoma (broju Z), a zavisi i od ugla rasipanja θ . Atomski faktor rasipanja izražava se kao funkcija od $\sin\theta/\lambda$ (Å). Za $\sin\theta/\lambda = 0$, atomski faktor rasipanja je uvek jednak ukupnom broju elektrona u atomu jer tada svi elektroni rasipaju u fazi. Rasipanje sa elektrona se smanjuje ako se vibracije atoma povećavaju što zavisi od temperature (Will, 2006, Karanović i Poleti, 2003, Pecharsky i Zavalij, 2003).

$$F = \sum_1^N f_n [\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (10)$$

gde su:

x, y, z - frakcione koordinate atoma koje označavaju položaj atoma u delovima dužine ivica jedinične ćelije.

Iz izraza (4) primećuje se da strukturni faktor ne zavisi od oblika i dimenzija jedinične ćelije, već samo od rasporeda i vrste atoma. U izrazu (4) atomi su predstavljeni pomoću atomskih faktora rasipanja, a njihov položaj pomoću frakcionih koordinata x, y, z (Will, 2006, Karanović i Poleti, 2003, Pecharsky i Zavalij, 2003).

Faktor multipliciteta (M)

Multiplicitet je broj nizova ravni istog međupljosnog rastojanja d , odnosno, mogući broj refleksija koje formiraju jednu difrakcionu liniju na dijagramu praha. Samim tim ovaj faktor zavisi od kristalnog sistema i vrste ravni (hkl). Može se reći da će neke ravni (hkl) imati više, a neke manje udela u intenzitetu refleksije. Ako se posmatraju teseralni kristali i to na primer, nizovi ravni $\{001\}$ i $\{111\}$, može se uočiti da prvi niz ravni manje doprinosi ukupnom intenzitetu od drugog. Razlog tome je što postoji šest nizova ravni tipa $\{001\}$ u okviru ove simetrije i to $100, 010, 001, \bar{1}00, 0\bar{1}0, 00\bar{1}$, a ravni tipa $\{111\}$ ima osam i to $111, \bar{1}11, 1\bar{1}1, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}1\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$. Prema tome, verovatnoća da će ravni tipa $\{111\}$ biti u položaju da reflektuju je $8/6$ verovatnoće da će ravni tipa $\{001\}$ biti u položaju da reflektuju, to jest, intenzitet refleksije (111) je $4/3$ intenziteta refleksije (100) . Iz toga sledi da je faktor multipliciteta za refleksije (100) jednak 6, a za refleksije (111) njegova vrednost je 8 (Will, 2006, Karanović i Poleti, 2003, Pecharsky i Zavalij, 2003).

Lorenc-Polarizacioni faktor (Lp)

Polarizacioni faktor dat je izrazom:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (11)$$

gde je:

θ - Bragg-ov ugao

Iz izraza (12) proizilazi da kada je $\theta = 0^\circ$ i $\theta = 180^\circ$ onda je $p = 1$, što znači da je reflektovani snop nepolarizovan i intenzitet je najjači, a kada je $\theta=90^\circ$, $p=1/2$, reflektovani zrak je potpuno polarizovan i intenzitet je najmanji. Za ostale vrednosti 2θ reflektovani snop zraka je delimično polarizovan (Will, 2006, Karanović i Poleti, 2003, Pecharsky i Zavalij, 2003).

Polarizacioni faktor je jednak za sve metode difrakcije na polikristalnim uzorcima, dok se Lorencov faktor menja zavisno od metode i za polikristalne uzorke dat je izrazom

$$L = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} \quad (12)$$

Kombinovani Lorenc-polarizacioni faktor dat je izrazom:

$$Lp = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (13)$$

Intenziteti pojedinih refleksija I_{hkl} proporcionalni su proizvodu opisanih faktora, to jest

$$I_{hkl} = K L p M |F(T)|^2 \quad (14)$$

gde je:

K - faktor skale

$F(T)$ - strukturni faktor koji uključuje atomske faktore rasipanja korigovane za termalne vibracije

Lp - Lorenc-polarizacioni faktor

M - faktor multipliciteta

2.7.1.1.2. Faktori koji zavise od osobina uzorka

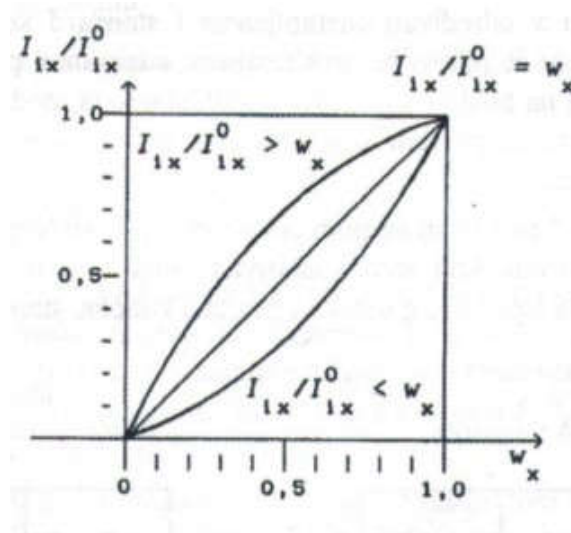
Apsorpcioni faktor

Pri prolasku rendgenskih zraka kroz materijal, dolazi do manje ili veće apsorpcije upadnog i difraktovanog zračenja što dovodi do smanjenja početnog intenziteta. Ako rendgenski zraci, početnog intenziteta I_0 , prođu kroz materijal debljine x , doći će do smanjenja intenziteta rendgenskog zračenja prema jednačini (Will, 2006, Karanović i Poleti, 2003, Pecharsky i Zavalij, 2003):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (15)$$

gde je:

μ - linearni apsorpcioni koeficijent.



Slika 16. Zavisnost odnosa intenziteta I_{ix}/I_{ix}^o od masenog udela faze x (Karanović i Poleti, 2003).

Orijentacija čestica

Vrednosti difraktovanog intenziteta doprinose samo one difraktujuće ravni (hkl) koje su orijentisane paralelno površini uzorka. Međutim, ukoliko je broj takvih ravni suviše veliki ili suviše mali dolazi do greške u izmerenim intenzitetima zbog tzv. preferentne orijentacije. Preferentna ili usmerena orijentacija posebno je izražena kod

materijala sa savršenom cepljivošću ili sa slojevitom strukturom. Kao posledica dobijaju se difrakcione linije sa smanjenim ili povećanim intenzitetom u poređenju sa idealnim (Pecharsky i Zavalij, 2003).

Uticaj veličine kristalita

Usled premale veličine kristalita (manji od $0.2 \mu m$) dolazi do širenja difrakcionih linija, što utiče i na promenu intenziteta refleksija. Širenje difrakcionih linija zavisi od srednje veličine kristalita D , ugla difrakcije θ i talasne dužine upotrebjenog zračenja λ , prema jednačini (Balzar, 2004)

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (16)$$

gde je:

b - širina refleksije na poluvisini pika korigovana za instrumentalno širenje i razdvajanje α_1 i α_2 komponente

K - faktor oblika blizak jedinici

2.7.1.1.3. Faktori koji zavise od korišćenog instrumenta

Tip difraktometra

Vrednosti intenziteta refleksija mogu se menjati i u zavisnosti od tipa difraktometra i od uslova pod kojim se mere intenziteti. Ovaj problem se prevazilazi upotrebom relativnih umesto apsolutnih intenziteta. Relativni intenziteti se izračunavaju tako što se najjačoj liniji dodeli relativni intenzitet 100, a intenziteti svih ostalih linija podele intenzitetom najjače refleksije i pomnože sa 100 (Pecharsky i Zavalij, 2003)..

Uticaj divergentnog proreza

Na vrednost intenziteta znatno utiče veličina divergentnog proreza. Međutim, ukoliko se koristi fiksni divergentni prorez, njegova veličina neće bitno uticati na relativne intenzitete refleksija. Naravno, uz pretpostavku da uzorak potpuno preseca snop rendgenskih zraka koji dolazi iz tog proreza.

Uticaj mrtvog vremena detektora

Uticaj ovog faktora je značajan jer rendgenski difraktometri za prah koriste gasne detektore kao što su Gajger - Milerov i proporcionalni brojač. Foton rendgenskog zračenja koji stigne na detektor jonizuje gas unutar brojača, čime izaziva nastanak impulsa na izlazu brojača. Kada bi broj ovih impulsa u sekundi bio direktno proporcionalan broju upadnih fotona rendgenskog zračenja, onda bi se za detektor reklo da je linearan. Međutim, foton rendgenskog zračenja koji stigne na brojač nije u stanju da izvrši trenutnu jonizaciju ovog gasa, već mu je za to potrebno izvesno vreme, koje se još naziva i mrtvo vreme brojača. Zbog toga će izmereni broj impulsa u sekundi uvek biti manji od stvarnog broja impulsa u sekundi, odnosno, izmereni intenzitet difraktovanog zračenja biće uvek manji od stvarnog intenziteta. Realni brojači se zato nazivaju nelinearnim. Ovaj faktor najviše umanjuje intenzitet najjače refleksije, dok povećava relativne intenzitete slabijih jer se pri izračunavanju relativnih intenziteta sve ostale linije normalizuju na najjaču (Karanović i Poleti, 2003).

2.7.2. Neutronska difrakciona analiza sa polikristalnog uzorka

Rendgenska i neutronska difrakcija predstavljaju komplementarne metode zahvaljujući različitim mehanizmima rasejanja sa atoma. Dok intenzitet rendgenskog zračenja zavisi od broja elektrona u atomu i može imati ograničenu snagu prodiranja u veći deo materijala, neutroni rasipaju sa jezgra i imaju mnogo veći kapacitet prodora. Ovo znači da intenzitet rasejanja neutrona ne zavisi od atomskog broja što omogućava, za razliku od rendgenskog zračenja, proučavanje strukture materijala koji sadrže i najlakše elemente (H, O, Li,...). Takođe, neutronska difrakcija je i moćna tehnika za proučavanje magnetizma različitih materijala jer neutroni poseduju spin $-1/2$ koji će

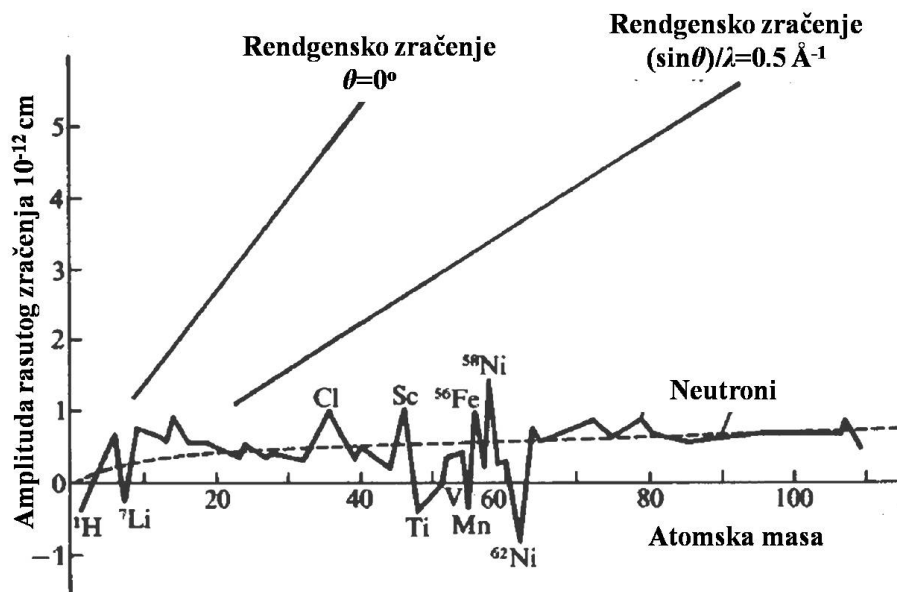
interagovati sa magnetnim momentima koje poseduje proučavano jedinjenje (Kisi i Howard, 2008).

De Brojjeva jednačina povezuje talasnu dužinu sa impulsom slobodne čestice

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (17)$$

gde je λ talasna dužina, h je Plankova konstanta, p je impuls čestice, m je masa čestice, a v brzina čestice (Bacon, 1975, Will, 2006).

Neutroni sa srednjom termalnom brzinom od 2500 m/s imaju talasnu dužinu od 1,5 Å tako da mogu da budu korišćeni u difrakciji. Kao što je već rečeno rendgenski zraci interaguju sa elektronskim oblakom, dok neutroni interaguju sa jezgrom atoma što obezbeđuje brojne prednosti. Najpre, nema opadanja intenziteta sa porastom Bragovog ugla θ s obzirom da je rastojanje na kome dolazi do interakcije između neutrona i jezgra mnogo kraće od talasne dužine neutrona. Drugo, za razliku od rendgenskog zračenja, snaga rasipanja neutronske zračenja sa određenog atoma nije direktno zavisna od atomskog broja Z . Ovo znači da neutronska difrakcija daje mogućnost određivanja položaja lakšeg atoma u prisustvu težeg što je od velikog značaja pri određivanju položaja kiseonikovih atoma. Osim toga na ovaj način moguće je razlikovati elemente sa sličnim atomskim brojem, kao i izotope istog elementa. Promena amplitude rasutog zračenja različitih elemenata prikazana je na slici 17. Međutim, kod magnetnih struktura, slično kao kod rendgenskog zračenja, intenzitet rasutog zračenja opada sa porastom Bragovog ugla θ s obzirom da dolazi do interakcije sa elektronom (Bacon 1975; Kisi i Howard, 2008).



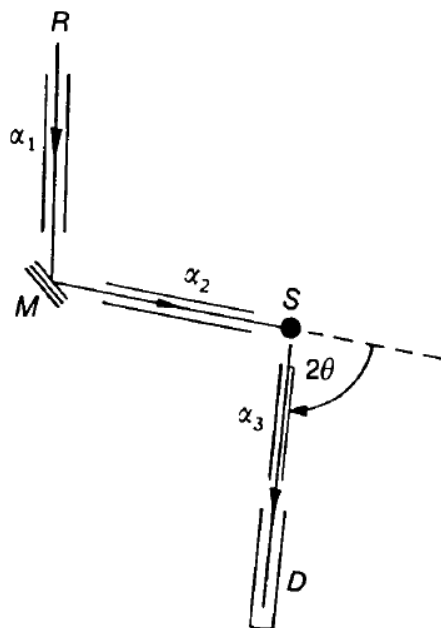
Slika 17. Promena amplitude rasutog neutronskog i rendgenskog zračenja u zavisnosti od mase atoma (Bacon 1975).

Interakcija između neutrona i jezgra atoma je slaba, što ovu metodu čini nedestruktivnom, čime se omogućava analiza uzoraka u kompleksnim okruženjima kao što su kriostati, ćelije pod pritiskom i različite peći. Međutim, slaba interakcija i niži intenziteti koje uglavnom daju izvori neutrona (u poređenju sa izvorima rendgenskog zračenja) zahtevaju veće količine uzorka za analizu.

Neutroni mogu da budu proizvedeni uz pomoć nuklearnog reaktora i različitih neutronskih generatora zasnovanih na principu ubrzanja naelektrisanih čestica sa naknadnom nuklearnom reakcijom (snaga tih reaktora varira od 10^5 - 10^{13} cm^2/s). Na osnovu Bragove jednačine, očigledno je da uslovi za neutronske difrakcije mogu da budu ispunjeni ukoliko je talasna dužina neutrona stalna, a varira ugao detektora ili ukoliko se menja talasna dužina, a ugao detektora ostaje konstantan (time-of-flight) (Bacon 1975; Kisi i Howard, 2008). U okviru ove doktorske teze, podaci su prikupljeni metodom neutronske difrakcije sa konstantnom talasnom dužinom tako da će ovaj princip da bude detaljnije opisan u daljem tekstu.

2.7.2.1 Neutronska difrakcija sa konstantnom talasnom dužinom

Nuklearni reaktor kontinuirano proizvodi termalne neutrone, koji dalje difraktuju sa konstantnom talasnom dužinom. Kod standardne eksperimentalne postavke (slika 18) termalni neutroni iz nuklearnog reaktora (R) su monohromatizovani uz pomoć monokristala velikih dimenzija (M). Horizontalna divergencija α_1 upadnog snopa je manja od jednog stepena luka i definisana otvorom kolimatora između R i M . Monohromatski snop zračenja rasut sa polikristalnog uzorka S dolazi na detektor D . Talasna dužina neutrona najčešće je u opsegu od 1,0 do 2,5 Å. Kolimator između M i S definiše divergenciju monohromatskog zračenja α_2 , dok kolimator između S i D definiše divergenciju rasutog snopa α_3 (Bacon, 1975, Will, 2006).



Slika 18. Šematski prikaz neutronske difraktometrije za prah, koji koristi konstantnu talasnu dužinu. R je reaktor, M je monohromator, S uzorak i D detektor. α_1 je horizontalna divergencija upadnog snopa, α_2 predstavlja divergenciju monohromatskog zračenja i α_3 je divergencija rasutog snopa (Bacon 1975).

Detektor beleži intenzitete refleksija rasutih sa uzorka na različitim vrednostima ugla 2θ . Za uzorak cilindričnog oblika, koji se u potpunosti nalazi u snopu neutrona, ukupan broj neutrona difraktovanih u dužini L Debye-Scherrer-ovog (difrakcionog) prstena može da se predstavi sledećom jednačinom (Bacon, 1975):

$$N(2\theta) = \frac{\varphi_0 \lambda^3 LV \rho' j_{hkl} N_C^2 F_{hkl}^2}{8\pi R \rho \sin 2\theta} \delta(\theta - \theta_B) \quad (18)$$

gde je φ_0 fluks upadnog zračenja, λ je talasna dužina, V zapremina uzorka, ρ' izmerena gustina, j_{hkl} multiplicitet $\{hkl\}$ familije ravni, N_c je broj jediničnih ćelija po jediničnoj zapremini, F_{hkl} strukturni faktor, R rastojanje od uzorka do detektora, ρ teorijska gustina, 2θ ugao rasipanja, θ_B Bragg-ov ugao. Funkcija δ u jednačini (18) ukazuje da ne postoji difraktovani intenzitet osim za $\theta = \theta_B$. Ugao θ jednak je uglu θ_B jedino u slučaju savršene kolimacije tri snopa zračenja, tj u slučaju kada je $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$ (slika 18). Ograničena kolimacija vodi širenju refleksija. Ukoliko funkcija oblika pika $f(2\theta)$ odgovara Gausovoj raspodeli, važi jednakost:

$$f(2\theta) = \frac{2}{H} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-4 \frac{\ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_B)^2 \right) \quad (19)$$

H je širina na poluvisini pika (FWHM).

Konvolucijom jednačina (18) i (19) dobija se jednačina koja opisuje izračunati intenzitet difraktovanog zračenja $I(2\theta)$:

$$I(2\theta) = \frac{\varphi_0 \lambda^3 LV \rho' j_{hkl} N_C^2 F_{hkl}^2}{8\pi R \rho \sin \theta_B \sin 2\theta_B} \frac{2}{H} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-4 \frac{\ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_B)^2 \right) \quad (20)$$

Ukoliko se na prethodnu jednačinu primene Ritveldove oznake (Rietveld, 1969), jednačina (20) poprima sledeći oblik:

$$y_i = \frac{c j_k L_k F_k^2}{H_k} \exp \left\{ -4 \ln 2 \left[(2\theta_i - 2\theta_k) / H_k \right]^2 \right\} \quad (21)$$

gde je y_i udeo Bragove refleksije k u intenzitetu izmerenom na uglu $2\theta_i$, c konstanta za dati uzorak i difrakcionu geometriju, L_k Lorencov faktor, $2\theta_k$ položaj Bragove refleksije i H_k je širina na poluvisini pika (FWHM) (Bacon, 1975).

2.7.3. Ritveldova analiza

Većina kristalnih struktura, koje su danas dostupne u različitim kristalografskim bazama, rezultat su analize podataka rendgenske ili neutronske difrakcije na monokristalu i mnogo manje na polikristalnom materijalu. Problem je u tome što je za većinu materijala, veoma teško naći u prirodi ili sintetisati monokristal pogodan za difrakciona proučavanja. Upravo zato, strukture mnogih značajnih minerala, kao što su gline, oksidi mangana i gvožđa, zeoliti i zeolitima slični minerali, ostale su dugi niz godina nedovoljno definisane. U mnogim od ovih slučajeva, gde nije moguće obezbediti kvalitetan uzorak monokristala, rendgenska ili neutronska difrakcija na polikristalnim uzorcima, omogućavaju prevazilaženje ovog problema. Nekada je rendgenska difrakciona analiza polikristalnog materijala korišćena samo kao efikasan metod za identifikaciju faza, a ne i za ispitivanja strukture materijala, pre svega zbog preklapanja difrakcionih maksimuma, kao i nemogućnosti preciznog određivanja položaja refleksija. Razvoj Ritveldove metode (Garvey, 1986; Rodriguez-Lorenzo *i dr.*, 2003; Cvejić *i dr.*, 2006) doprineo je da se prevaziđe ovaj problem. Za razliku od klasičnih metoda, koje posmatraju samo integrisani intenzitet tj. refleksiju kao eksperimentalni podatak, ovom metodom analizira se celokupni difraktogram. Ritveldova analiza omogućava poređenje intenziteta izmerenog i izračunatog difraktograma u svakoj tački. Njihove razlike se koriste za utajnjavanje strukturnog modela. Veličina koja se minimizira definisana je jednačinom (22):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (22)$$

gde je:

$w_i = 1/y_{oi}$ - težinska funkcija

y_{oi} - izmereni intenzitet na i -tom koraku difraktograma,

y_{ci} - izračunati intenzitet na i -tom koraku difraktograma.

Na vrednost izračunatog intenziteta (y_{ci}), na i – tom koraku, osim kvadrata strukturne amplitude koja se izračunava na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, znatno utiču izabrana profilna funkcija i intenzitet bazne linije. Ova

konstatacija proizilazi iz činjenice da pik na realnom difraktogramu nije prava, vertikalna linija, već je njegov intenzitet raspoređen u nekom opsegu ugla 2θ oko izračunatog položaja refleksije. Izračunati intenzitet u tački i , y_{ci} , dat je izrazom (23) (McCusker, 1999; Kisi i Howard, 2008):

$$y_{ci} = S \sum LpM |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (23)$$

gde je

S - faktor skale,

Lp - Lorenc-polarizacioni faktor,

F_{hkl} – strukturni faktor Bragg-ove refleksije hkl ,

A – korekcija za asimetriju,

P_{hkl} – korekcija za preferentnu orijentaciju,

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ – izabrana profilna funkcija,

y_{bi} – intenzitet bazne linije ili suma u tački i .

Da bi se postiglo dobro slaganje izmerenog i izračunatog strukturnog modela potrebno je imati kvalitetne ulazne podatke, kako difrakcione tako i strukturne. Kvalitet utajavanja izražava se brojačano preko tzv. faktora slaganja, odnosno R – faktora (Will, 2006). Najčešće korišćeni faktor slaganja je težinski profilni faktor, R_{wp} , definisan preko sledeće jednačine (24):

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (24)$$

Ukoliko je proces utajavanja vođen korektno, krajnja vrednost R_{wp} faktora trebalo bi da bude slična vrednosti očekivanog faktora, R_{exp} :

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (25)$$

gde je:

w_i – težinska funkcija,

$N-P+C$ – broj stepeni slobode,

N – broj izmerenih intenziteta,

P – broj parametara koji se utičnjavaju,

C – broj ograničenja koja se koriste u metodi najmanjih kvadrata.

Kada je u pitanju neutronska difrakcija, vrednosti R_{wp} faktora, koje pokazuju dobro slaganje eksperimentalnog i izračunatog strukturnog modela, kreću se u intervalu od 15 do 30 %. Kod rendgenskih difrakcionih podataka, vrednosti ovog faktora zavise od broja prikupljenih impulsa na svakoj mernoj tački, preferentne orijentacije, broja parametara koji se utičnjavaju. (Bish i dr., 1989; Young, 1993; Kisi i Howard, 2008).

Postoji još niz konvencionalnih faktora koji pokazuju kvalitet utičnjavanja:

$$\text{- Profilni faktor slaganja} \quad R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (26)$$

$$\text{- Bragov faktor slaganja} \quad R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad (27)$$

$$\text{- Strukturni faktor slaganja} \quad R_F = \frac{\sum_k \left| \sqrt{I_k} - \sqrt{I_{ck}} \right|}{\sum_k \sqrt{I_k}} \quad (28)$$

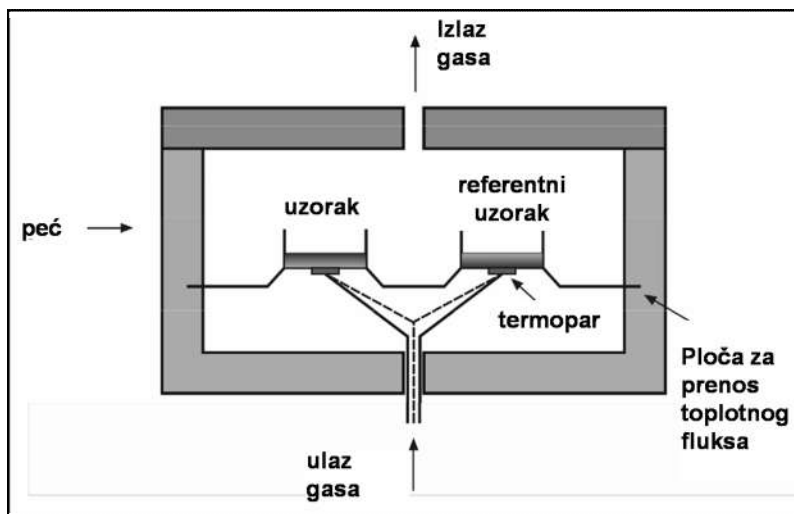
Osim R faktora kao pokazatelj valjanosti utičnjavanja koristi se i $GofF$ – faktor:

$$GofF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (29)$$

U idealnom slučaju vrednost svih R -faktora je nula, a vrednost $GofF$ -a je jedan. Preciznost merenja intenziteta može da se poboljša povećanjem broja prikupljenih impulsa na svakoj tački ili povećanjem broja mernih tačaka (Toby, 2006).

2.7.4. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) predstavlja metodu koja registruje energiju (energetski fluks) potrebnu za održavanje nulte temperaturske razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, pri zadatoj brzini grejanja (hlađenja), uz pretpostavku da se oba materijala nalaze pod istim uslovima. Ova metoda pruža mogućnost određivanja temperature topljenja i ključanja, temperature prelaza iz staklastog u viskozno stanje, procenta iskristalisanih frakcija, termičke stabilnosti, identifikacije faznih transformacija i sl. uz minimalnu količinu potrebnog uzorka (nekoliko miligrama) (West, 1984). Šematski prikaz ćelije DSC uređaja predstavljen je na slici 19.



Slika 19. Šematski prikaz principa rada DSC uređaja (www.ebah.com.br/content/ABAAAg3UUAG/calorimetria-exploratoria-diferencial-differential-scanning-calorimetry-dsc).

DSC uređaj može raditi u dva režima: u izotermnom ili adijabatskom (dinamičkom) režimu (Das i dr., 1988, West, 1984). U slučaju izoternskog merenja potrebno je da se temperatura ispitivanog uzorka i temperatura referentnog materijala održavaju jednakim u toku zagrevanja variranjem snage u oba segmenta peći, preko koje se dobija promena entalpije ili toplotnog kapaciteta u uzorku u odnosu na referentni materijal.

U adijabatskom režimu rada, DSC kalorimetar obezbeđuje konstantnost toplotnog fluksa između uzorka i referentnog materijala. U ovom slučaju, promena entalpije ili toplotnog kapaciteta u uzorku prouzrokuje razliku temperature u odnosu na referentni

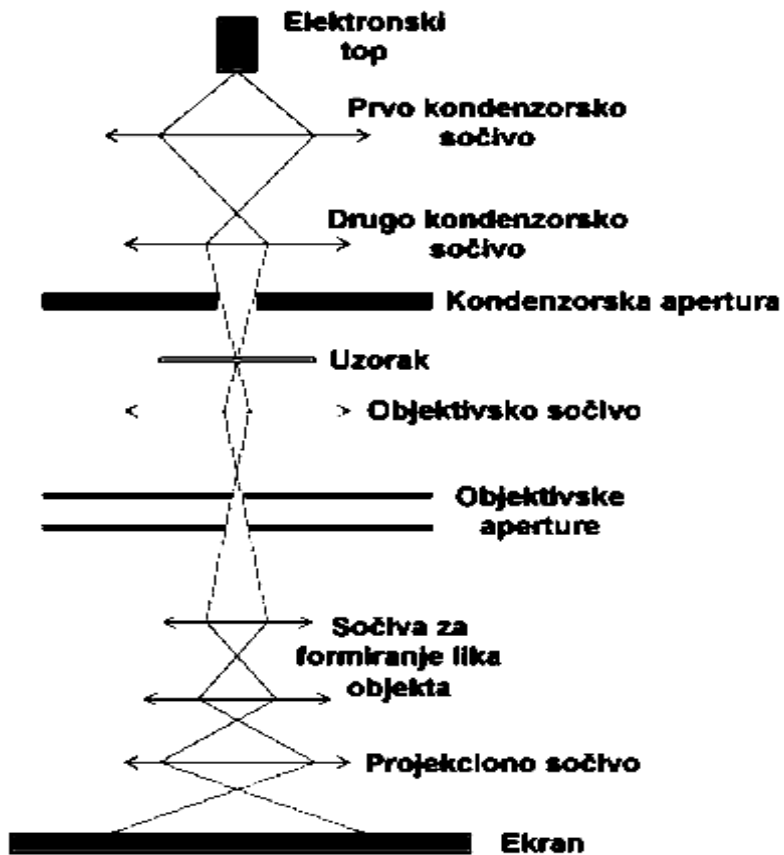
uzorak, a koja se meri preko razlike napona između uzorka i referentnog materijala. Merenje se sastoji u zagrevanju uzorka konstantnom izabranom brzinom a toplota koja se pri tome oslobađa snima se u funkciji temperature ili vremena (Mentus i Mioč, 1993).

2.7.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) ima izuzetno veliki opseg uvećanja od 50 do 10^6 puta i mogućnost dobijanja slike unutrašnjosti tankih uzoraka materijala u veoma visokoj rezoluciji, zajedno sa elektronskim difrakcionim podacima. U tipičnom TEM uređaju upadni elektroni se ubrzavaju do energija između 100 keV i 400 keV ($\lambda \sim 0,1$ nm), fokusiraju elektromagnetnim sočivima u snop prečnika ~ 1 nm i usmeravaju na tanak uzorak materijala (debljine do 200 nm). Transmitovani snop se detektuje pomoću fluorescentnog ekrana, fotofilma ili CCD kamere. Elastično rasejanje jednog dela upadnih elektrona na kristalnoj rešetki materijala odgovorno je za nastanak difrakcionih slika materijala (Hammond, 2009; Mentus i Mioč, 1993).

Princip transmisione elektronske mikroskopije zasnovan je na propuštanju elektronskog snopa kroz ispitivani uzorak. Ukoliko postoji mogućnost programiranog šetanja elektronskog snopa (skanovanja) u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skanujućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM. Mikroskopija sa elektronskim snopovima visokih energija, odnosno maksimalnom moći razlaganja naziva se visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM).

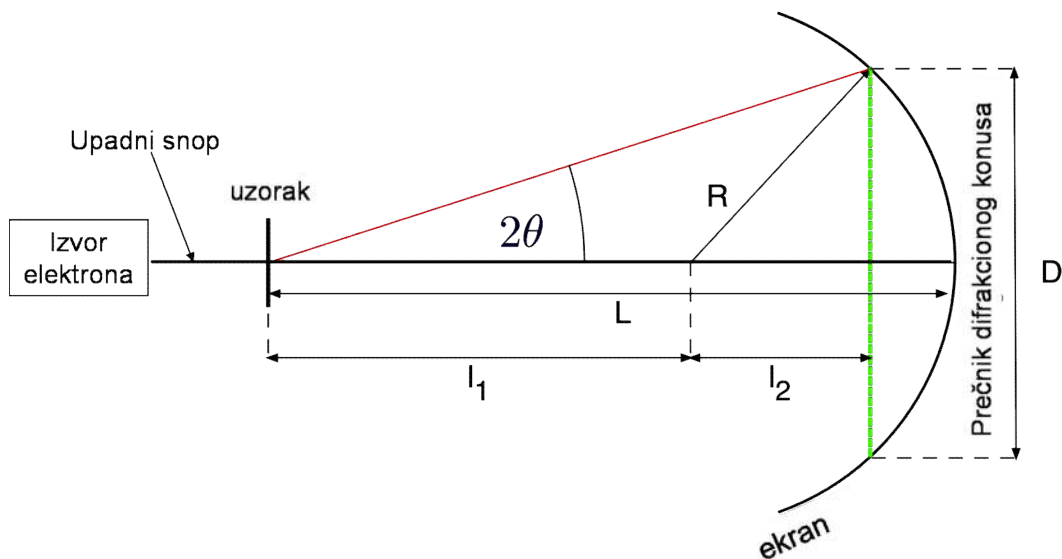
Princip rada transmisionog elektronskog mikroskopa šematski je prikazan na slici 20. Neelastično rasejanje drugog dela upadnih elektrona na nehomogenostima u materijalu (kao što su nizovi atoma u rešetki, granice zrna, dislokacije, defekti, druge faze ...) proizvodi lokalne prostorne varijacije u intenzitetu propuštenog elektronskog snopa i omogućava dobijanje elektronske transmisione slike materijala, sa rezolucijom od svega nekoliko nm.



Slika 20. Šematski prikaz transmisionog elektronskog mikroskopa (Mentus i Mioč, 1993).

Elektroni ubrzani naponom reda 10^3 V imaju De Brojjeve talase čija je talasna dužina odgovara talasnim dužinama X -zraka. Zbog toga se očekuje difrakcija elektrona na kristalnoj rešetki, kao u slučaju X -zraka. Još 1928. godine naučnik Tomson je primetio da se propuštanjem uzanog snopa monoenergetskih elektrona (ubrzanih naponom 10-60 kV) kroz veoma tanke slojeve polikristalne supstance može dobiti difrakciona slika elektrona slična kao u slučaju difrakcije X -zraka (slika 21). Ako se zna rastojanje između uzorka i ekrana (L), talasna dužina elektrona (λ) i prečnik difrakcionih prstenova (D), mogu se računati međuravanska rastojanja d pomoću sledeće formule:

$$d = \frac{2L}{D} \lambda \quad (30)$$



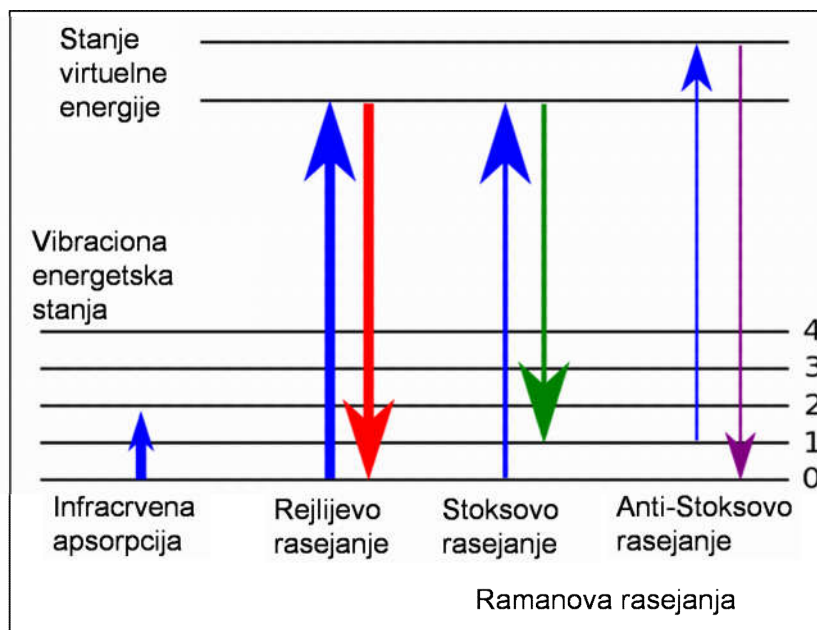
Slika 21. Šematski prikaz elektronske difrakcije
(http://wanda.fiu.edu/teaching/courses/Modern_lab_manual/Electron_diffraction.html).

Pomoću difrakcije elektrona, kao i pomoću difrakcije X -zraka, može se izvršiti identifikacija ispitivane supstance. Prednost elektronske difrakcije je biranje delova uzorka na kojima će se vršiti difrakcija, dok difrakcija X -zraka daje usrednjenu sliku celog uzorka (Hammond, 2009).

2.7.6. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija predstavlja veoma korisnu metodu za analizu strukture materijala, a zasnovana je na pojavi tzv. ramanskog rasejanja, koje je 1928. godine otkrio indijski naučnik Venkata Raman. Ramanovo rasejanje predstavlja neelastično rasejanje nastalo usled interakcije upadnog zračenja (fotona) sa električnim dipolom molekula ili atoma materijala koji se proučava. Veći deo upadnog zračenja se rasipa tokom elastičnih interakcija i ima istu frekvencu kao upadno zračenje. Ovo rasejanje poznato je kao Rejljevo rasejanje. Jedan manji deo upadnog snopa se rasipa u vidu slabog neelastičnog rasejanja. Ovo rasejanje, čija se frekvencija razlikuje od frekvence upadnog snopa predstavlja Ramanovo rasejanje, i nosi značajne informacije o hemijskim i strukturnim karakteristikama materijala (Antić-Jovanović, 2006, West, 1984). Ramanov efekat se javlja kada foton interaguje sa molekulom, odnosno

njegovim elektronskim oblakom, i sa elektronima koji obrazuju veze. Foton tada pobuđuje molekul iz osnovnog u stanje virtuelne energije. Kako se molekul vraća u osnovno stanje, on emituje foton i prelazi u drugačije rotaciono ili vibraciono stanje. Razlika u energiji između polaznog i novoformiranog stanja je odgovorna za promenu energije odlazećeg fotona, odnosno za promenu njegove frekvencije. Ako novo vibraciono stanje molekula ima veću energiju od početnog stanja tada emitovani foton ima nižu frekvenciju od upadnog fotona. Ovakva promena frekvence ka nižim vrednostima naziva se Stoksovo pomeranje (Yadav i Singh, 2015). Obrnut slučaj, kada se javlja foton veće frekvence poznat je kao anti-Stoksovo pomeranje (slika 22).



Slika 22. Dijagram energijskih nivoa pokazuje stanja koja učestvuju u Ramanovom signalu (Yadav i Singh, 2015).

Promena u molekulskoj polarizabilnosti, ili količini deformacija elektronskog oblaka, je neophodna kako bi molekul imao Ramanov efekat. Promena polarizabilnosti određuje intenzitet Ramanovog rasejanja, dok su promene frekvencije fotona određene rotacionim i vibracionim stanjima molekula (Mentus i Mioč, 1993).

2.7.7. Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)

Rendgenska fluorescentna analiza je zasnovana na sposobnosti atoma da apsorbuje rendgensko zračenje (X zračenje) usled čega dolazi do pobuđenja elektrona iz unutrašnjeg dela elektronskog omotača. Pri tome, prelazak u osnovno energetska stanje karakteriše emisija zračenja približno iste energije kao kod upadnog (primarnog) zračenja koje je izazvalo pobudu (Vincze, 2005). Radi se naime, o fluorescenciji X zraka, čija je talasna družina karakteristična za atom koji ih emituje. Na osnovu emitovanih spektara fluorescencije X -zraka može se izvršiti jednoznačna identifikacija elemenata. Upadno zračenje izaziva pojavu fluorescencije X -zraka, odnosno karakterističnog rendgenskog zračenja kod svih atoma u uzorku. Emitovano zračenje se potom analizira, tako što se najpre razvrstava po talasnim dužinama, a zatim vodi u detektor koji registruje X -zrake i meri njihov intenzitet. Na osnovu emitovanog zračenja dobija se kvalitativna i kvantitativna informacija o elementima prisutnim u ispitivanom uzorku. Dobijeni spektar upoređuje se sa standardnim spektrima za pojedine elemente i na taj način se utvrđuje njihovo prisustvo u uzorku, dok se količina pojedinih elemenata određuje na osnovu intenziteta fluorescentnog zračenja koje potiče od datog elementa. Rendgenska fluorescentna analiza je brza, lako primenljiva i nedestruktivna metoda veoma velike osetljivosti, iz razloga što se fluorescencija manifestuje i pri vrlo malim koncentracijama elemenata, tako da se mogu određivati koncentracije od 10 do 10^3 puta manje nego spektrofotometrijskim metodama (Kalnicky i Singhvi, 2001)

3. Cilj rada

Fazni sastav i transformacije kristalne strukture perovskita imaju direktan uticaj na vrednost relativne dielektrične konstante ovih materijala, pa samim tim određuju i njihovu primenu u elektronskoj industriji. Zbog toga je poznavanje faznog sastava ovih materijala, kao i faznih transformacija, bez obzira da li su one izazvane promenom temperature ili promenom stehiometrije, od neprocenjivog značaja. U cilju što boljeg razumevanja faznih transformacija i kristalne strukture perovskita ABX_3 tipa i složenih perovskita $AC_3B_{4-x}B'_xO_{12}$ tipa, urađena je detaljna strukturna analiza dva seta uzoraka:

1. Serija čvrstih rastvora $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$,
2. Serija čvrstih rastvora $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$

Dobijeni rezultati treba da doprinesu boljem razumevanju:

- ❖ procesa faznih transformacija serije čvrstih rastvora barijum titanat stanata $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, gde je $x = 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$, u zavisnosti od delimične zamene titanijumovih jona jonima kalaja u kristalnoj strukturi ovih materijala;

- ❖ uticaja različitog procenta zamene titanijumovih jona jonima kalaja u kristalnoj strukturi $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ na strukturne i mikrostrukturne karakteristike;

- ❖ uticaja promene temperature na proces faznih transformacija u BTS keramikama;

- ❖ strukturnih i mikrostrukturnih promena složenih perovskita $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$;

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) i neutronska difrakciona analiza (NPD) korišćene su u ovom radu kao osnovne metode za karakterizaciju ispitivanih perovskita. Podaci prikupljeni ovim metodama poslužili su dalje za Ritveldovu analizu, čime su detaljno određene strukturne karakteristike ovih materijala. Proučavanje kristalnog uređenja na malim i srednjim dometima urađeno je na osnovu rezultata ramanske spektroskopije. Kristalna struktura je potvrđena TEM mikrografijom. Na osnovu XRF analize određen je stehiometrijski sastav kristalnih prahova.

4. Eksperimentalni deo

4.1. Podaci o uzorcima

U cilju što boljeg razumevanja strukturnih promena kao i faznih transformacija unutar perovskitnih ABO_3 struktura izazvanih promenom stehiometrije, urađena je detaljna strukturna analiza dva seta prahova:

- ❖ Serije čvrstih rastvora $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS) sa sadržajem kalaja $x = 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$.
- ❖ Perovskitnih materijala sastava $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$, $x=0, 2, 4$.

Barijum titanat-stanatni (BTS) prahovi sintetisani su na isti način kao i prahovi korišćeni u doktorskoj disertaciji pod nazivom „Sinteza i karakterizacija $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ prahova i višeslojnih keramičkih materijala” (Marković, 2008). U daljem tekstu dat je kratak opis postupaka sinteze ispitivanih uzoraka.

4.1.1. Sinteza $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS) prahova

Prahovi $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$) sintetisani su reakcijom u čvrstom stanju između komercijalnih prahova $BaCO_3$ (>99%, Centrohem, Beograd), TiO_2 (rutil >99.8%, Ventron, Germany) i SnO_2 (>99%, Kemika, Zagreb). Smeša pomenutih komponenata u odgovarajućim stehiometrijskim količinama, homogenizovana je u magnetnoj mešalici 24 h uz prisustvo izopropanola. Nakon 24 h, suspenzija je procedena, osušena i kalcinisana na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h. Kalcinisani prahovi presovani su uniaksijalno (tableta \varnothing 8mm i $h \sim 2$ mm) pod pritiskom od 300 MPa. Ispresci su sinterovani u atmosferi vazduha, pri konstantnoj brzini zagrevanja od $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ od sobne do temperature od $1420\text{ }^\circ\text{C}$ i vremenu zadržavanja od 2 h. Nakon sinterovanja, uzorci su hlađeni po inerciji do sobne temperature, a zatim sprášeni u ahatnom avanu.

4.1.2. Sinteza $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova

Prahovi sastava $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($B=\text{Ti}, \text{Ru}$) sintetisani su mehanohemijski u planetarnom mlinu. Kao polazne komponente korišćeni su komercijalni prahovi kalcijum karbonata (CaCO_3) (>99 %, Centrohem, Serbia), bakar oksida (CuO) (>99%, Kemika, Zagreb) titanium oksida (TiO_2) (rutil >99,8%, Ventron GmbH, Germany) i rutenijum oksida (RuO_2) u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu. Smeša prahova je mlevana u planetarnom kugličnom mlinu (Accross International PQ-NO4). Mlevenje je vršeno u čeličnim posudama od 100 ml u prisustvu čeličnih kuglica (\varnothing 5 mm). Masa praha je bila 5 g, a odnos mase kuglica i mase praha bio je 10:1. Smeša prahova mlevana je 2 h u atmosferi vazduha, bez dodatka aditiva. Ugaona brzina posuda bila je 400 rpm. Posude mlina su otvarane na svakih sat vremena kako bi se oslobodio natpritisak ugljendioksida, s obzirom da natpritisak gasa u posudama mlina može negativno da utiče na efikasnost mlevenja.

4.2. Karakterizacija

U ovoj doktorskoj tezi korišćene su sledeće metode karakterizacije ispitivanih prahova: metoda rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF), rendgenska i neutronska difrakcija na polikristalnim uzorcima i Ritveldova metoda, metode elektronske visokorezolucione mikroskopije (TEM, HRTEM i SAED) i ramanska spektroskopija. Električne karakteristike proučavanih materijala određene su impedansnom spektroskopijom i merenjem kapacitivnosti. Uslovi pri kojima su korišćene pomenute metode za karakterizaciju uzoraka u ovom radu, detaljnije su opisani dalje u tekstu.

4.2.1. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)

Kvalitativna i kvantitativna elementna analiza BTS prahova urađena je rendgenskom fluorescentnom spektromerijom (XRF) (ED 2000 Oxford Instruments). Pre analize, prahovi su osušeni i presovani sa bornom kiselinom (H_3BO_4). Na osnovu dobijenih rezultata izračunate su stehiometrijske formule proučavanih prahova.

4.2.2. Rendgenska difrakciona analiza na prahu (XRPD)

Na osnovu rezultata rendgenske difrakcije na polikristalnim uzorcima određeni su kvalitativni sastav ispitivanih prahova kao i strukturne karakteristike. Podaci su prikupljeni na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru za prah Philips PW 1050 sa $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) sa Ni filterom. Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu od 20 do $120^\circ 2\theta$ sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 12 s po koraku. Podaci su prikupljeni pri naponu od 40 kV i jačini struje od 20 mA . Ritveldova analiza ispitivanih prahova urađena je korišćenjem kompjuterskog programa *FullProf* u WinPLOTR okruženju (Young, 1993; Rodriguez-Carvajal, 1990, 2005; Roisnel i Rodríguez-Carvajal, 2001). Kao početni parametri utičnjavanja uzete su vrednosti jediničnih ćelija izračunatih pomoću LSUCRI kompjuterskog programa (Garvey, 1986) kao i literaturne vrednosti položaja atoma (Hayward i dr., 2005; Aoyagi i dr., 2002). Bazna linija određena je polinomom šestog stepena, dok je za opisivanje profila refleksija korišćena Thompson-Cox-Hastings (TCH)–pseudo-Voigt-ova funkcija. Prilikom utičnjavanja korišćeni su strukturni faktori za neutralne atome. Takođe su utičnjavani temperaturni faktori za sve atome u jediničnoj ćeliji. Na kraju su pušteni da variraju okupacioni faktori katjonskih položaja titanijuma, odnosno kalaja kako bi se utvrdio procentualni saržaj kalaja na mestu titanijuma. Vrednosti okupacionih faktora atoma kiseonika držani su konstantnim tokom utičnjavanja u skladu sa BaTiO_3 stehiometrijom.

4.2.3. Neutronska difrakciona analiza na prahu (NPD)

Neutronska difrakciona analiza na prahu (NPD) urađena je na visokorezolucionom difraktometru za prah Echidna u okviru australijskog centra za nuklearne nauke i tehnologiju (Australian Nuclear Science and Technology Organisation's OPAL facility). Podaci su prikupljeni na polikristalnom uzorku nanetom na nosač od vanadijuma pri talasnoj dužini $\lambda = 1,6215 \text{ \AA}$ u intervalu od 10 do $163^\circ 2\theta$ ugla sa korakom od $0,05^\circ 2\theta$. Rietveldova analiza dobijenih podataka urađena je uz pomoć *Fullprof* kompjuterskog programa (Young, 1993; Rodriguez-Carvajal, 1990,

2005; Roisnel i Rodríguez-Carvajal, 2001; Garvey, 1986). Thompson-Cox-Hastings (TCH) pseudo-Voigt-ova profilna funkcija odabrana je kao najpogodnija za opisivanje profila difrakcionih maksimuma. Bazna linija procenjena je na osnovu polinoma šestog reda. Kao početni parametri prilikom utičnjavanja uzete su u obzir teorijske vrednosti prečnika jezgra atoma Ba, Ti, Sn i O koje su redom 5,07; -3,30; 6,22 i 5,80 fm (Sears, 1992).

4.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) kao i elektronska difrakcija u izabranoj zoni (SAED) urađena je uz pomoć uređaja JEOL 2010F, na 200 kV. Priprema uzoraka vršena je metodom postepenog ukapavanja disperzije na polikarbonatnu membranu sa bakarnom mrežicom od 300 meša. Furijeova transformacija (FFT) urađena je uz pomoć kompjuterskog programa Digital Micrograph (verzija 3.7.4; GatanInc., Pleasanton, CA, USA).

4.2.5. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri snimani su u geometriji povratnog zračenja, koristeći μ -Raman sistem sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom i CCD (liquid nitrogen cooled charge-coupled-device) detektorom. Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ar laser na 514,5 nm. Merenja su urađena pri snazi lasera od 80 mW. Ramanski spektri snimani su u intervalu frekvencija od 100-1500 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

4.2.6. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

Fazne transformacije BTS prahova uslovljene promenom temperature dodatno su analizirane uz pomoć DSC metode. Korišćen je DSC131 Evo (SETARAM Instrumentation, Caluire, France) uređaj, prethodno kalibrisan indijumom. Polikristalni uzorak mase oko 20 mg smešten je u aluminijumsku posudu (30 μL), koja je hermetički zatvorena. Prazna zatvorena posuda korišćena je kao referentna. Obe posude smeštene

su u komoru, koja je držana na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oko 5 minuta, a zatim postepeno grejana od -30 do $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa konstantnom brzinom zagrevanja od $5\text{ }^{\circ}/\text{min}$. Protok azota bio je $20\text{ ml}/\text{min}$. Bazna linija je određena tako što su dve prazne posude smeštene u komoru DSC uređaja i snimane pod istim eksperimentalnim uslovima. Bazna linija je oduzeta uz pomoć softvera CALISTO PROCESSING implementiranog u SETARAM Instrumentation.

4.2.7. Dielektrična merenja

Merenja kapaciteta i provodljivosti u funkciji temperature izvršena su na frekvenciji od 1 kHz (unutrašnja frekvencija instrumenta), upotrebom instrumenta Wayne Kerr Universal Bridge B224. Sva merenja su izvršena u hlađenju od 150 do $21,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, u atmosferi vazduha.



Slika 23. Slika uređaja Wayne Kerr Universal Bridge B224.

Dielektrična konstanta (ϵ_r) je izračunata na osnovu jednačine

$$\epsilon_r = \frac{C h}{\epsilon_0 S} \quad (31)$$

gde je C kapacitivni otpor uzorka, ϵ_0 dielektrična propustljivost vakuuma, $8,85 \cdot 10^{-12}$ [F/m], h visina uzorka [cm] i S površina uzorka [cm²].

U cilju poboljšanja kontakta između elektroda od srebra i površina uzoraka, obe baze uzoraka su premazivane suspenzijom praha srebra i etil acetata.

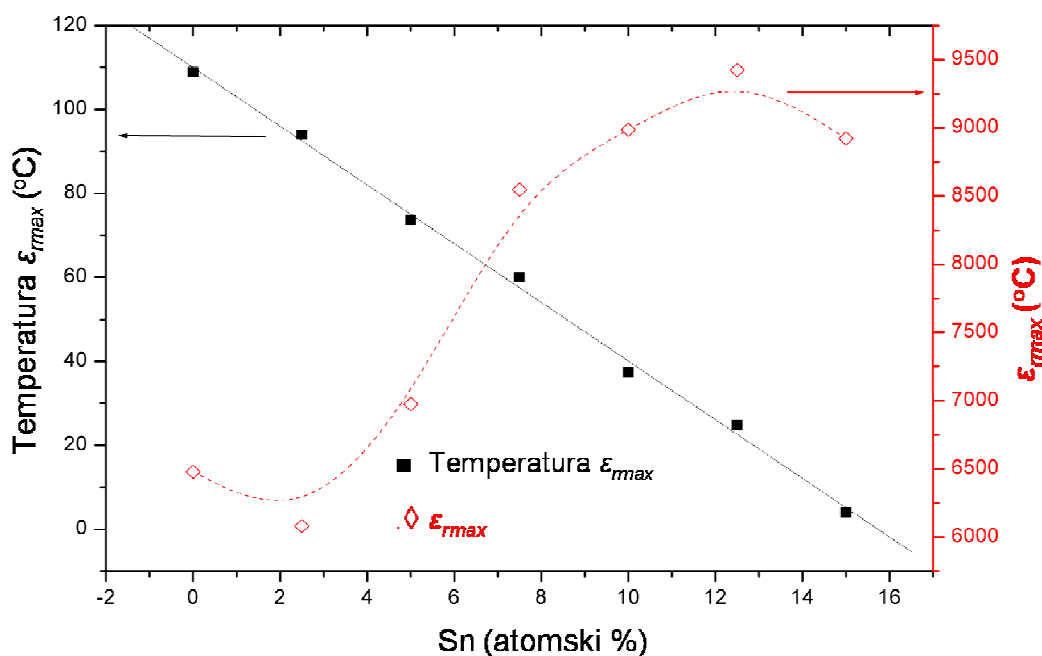
4.2.8. Impedansna spektroskopija (IS)

Impedansna merenja su urađena na potenciostatu-galvanostatu marke PAR 273A, spregnutim sa Dual Phaslock-in Amplifier-om 5210. Merenja su izvršena u intervalu frekvencija od 0,01 Hz do 100 kHz i to od 150 °C do sobne temperature (merenja su vršena u hlađenju). Za matematičko modeliranje eksperimentalno dobijenih podaka poslužio je kompjuterski program *Zview 2* (2.6 demo verzija).

5. Rezultati i diskusija

5.1. Serija čvrstih rastvora $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS)

Električne i strukturne karakteristike keramičkih materijala na bazi barijum titanata već dugi niz godina proučavaju se u okviru naše grupe (Instituta tehničkih nauka SANU). Na slikama 5.1 i 5.2 prikazan je uticaj sadržaja kalaja na dielektrične karakteristike BTS keramika, koji proizilaze iz rezultata jednog dela istraživanja prikazanih u Teorijskom delu ove teze (slika 9, tabela 21) (Marković i dr., 2007, Marković 2008).



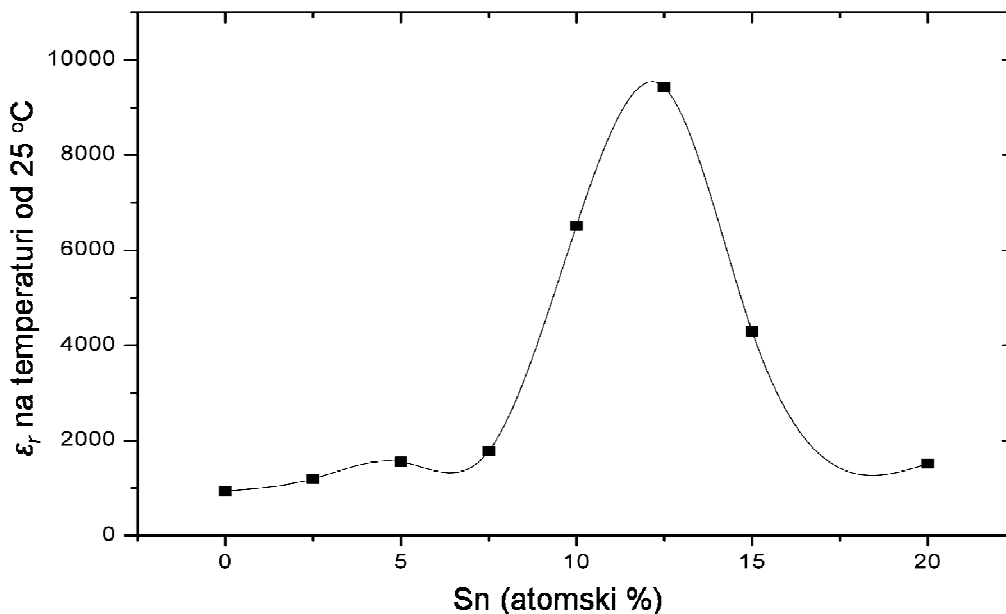
Slika 5.1. Zavisnost dielektrične konstante od nominalnog sadržaja kalaja u BTS materijalima.

Uočeno je da postepeno povećanje sadržaja Sn^{4+} jona u BTS kristalnim strukturama prouzrokuje:

1. Povećanje vrednosti dielektrične konstante, pri čemu najveću vrednost ϵ_r ima za $x=0,12$ (slika 5.1),
2. pomeranje Kirijeve tačke ka nižim temperaturama (slika 5.1)
3. povećanje vrednosti ϵ_r na sobnoj temperaturi (slika 5.2)

Takođe, postepena zamena titanijumovih jona jonima kalaja u BTS keramikama dovodi do promene od tipično feroelektričnog do relaksacionog ponašanja pri većim

koncentracijama kalaja (Marković i dr., 2006, Marković i dr., 2007). Ukoliko je koncentracija kalaja manja od 10 mol%, BTS keramike pokazuju uobičajena feroelektrična svojstva, sa dve fazne transformacije, kubne u tetragonalnu ($T_{C \rightarrow T}$) i tetragonalne u ortorombičnu ($T_{T \rightarrow O}$).

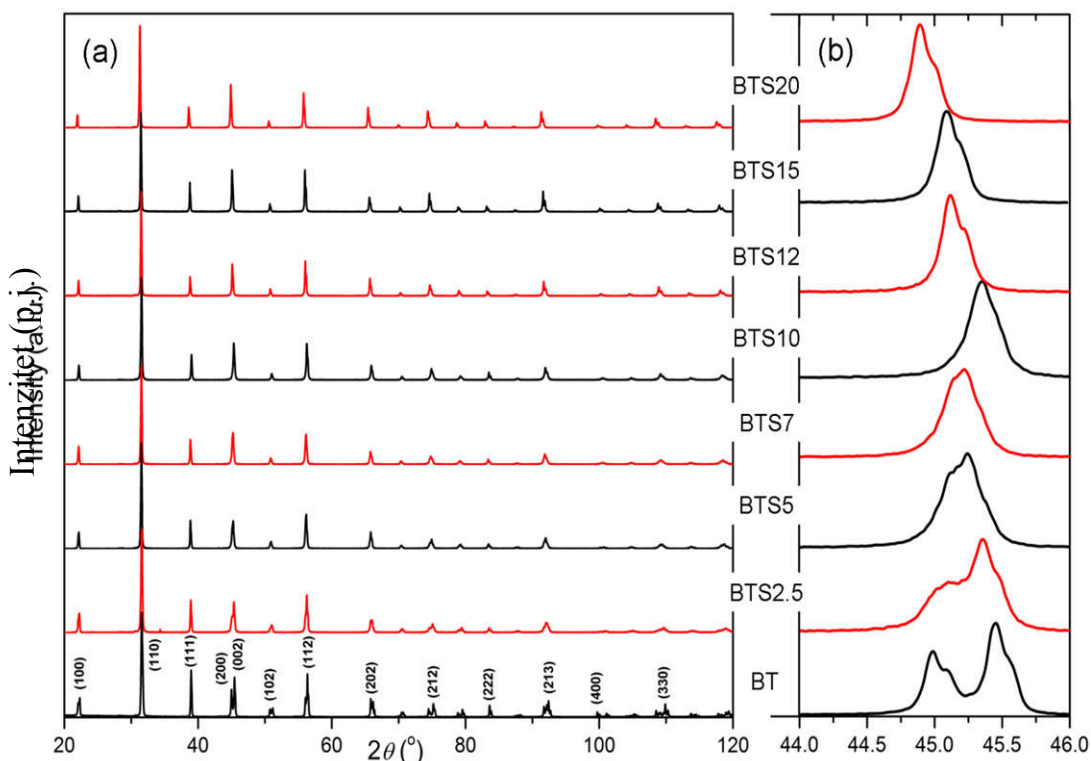


Slika 5.2. Zavisnost vrednosti relativne dielektrične konstante od nominalnog sadržaja kalaja u BTS materijalima (na sobnoj temperaturi).

Sa porastom sadržaja kalaja dve temperature faznih transformacija i odgovarajuće maksimalne vrednosti ϵ_r , približavaju se jedna drugoj da bi se za $x=10$ mol% spojile u jedan široki maksimum. Uzorci sa $x \geq 10$ mol% kalaja pokazuju širok Kirijev maksimum ukazujući na postojanje difuznog faznog prelaza. Veoma značajna činjenica jeste da se vrednosti relativne dielektrične permitivnosti, ϵ_r , kao i Kirijeve tačke T_C mogu podešavati podešavanjem Ti/Sn odnosa u BTS kristalnim strukturama. Zbog toga, detaljno poznavanje kristalne strukture i faznog sastava, tj. faznih transformacija ovih materijala ima kako fundamentalni tako i praktični značaj.

5.1.1. Rendgenska difrakciona analiza sa polikristalnih uzoraka

Na slici 5.3a prikazan je rendgenski dijagram BTS prahova sintetisanih reakcijom u čvrstom stanju na 1420 °C. Svi difrakcioni maksimumi odgovaraju barijum titanatnoj (BaTiO_3) kristalnoj fazi bez vidljivih drugih faza ili nečistoća što potvrđuje monofaznu perovskitnu strukturu. Detaljna analiza dobijenih dijagrama praha jasno pokazuje da postepeno povećanje sadržaja kalaja u strukturi barijum titanata vodi ka polimorfnoj faznoj transformaciji od tetragonalne kristalne strukture ka kubnoj.



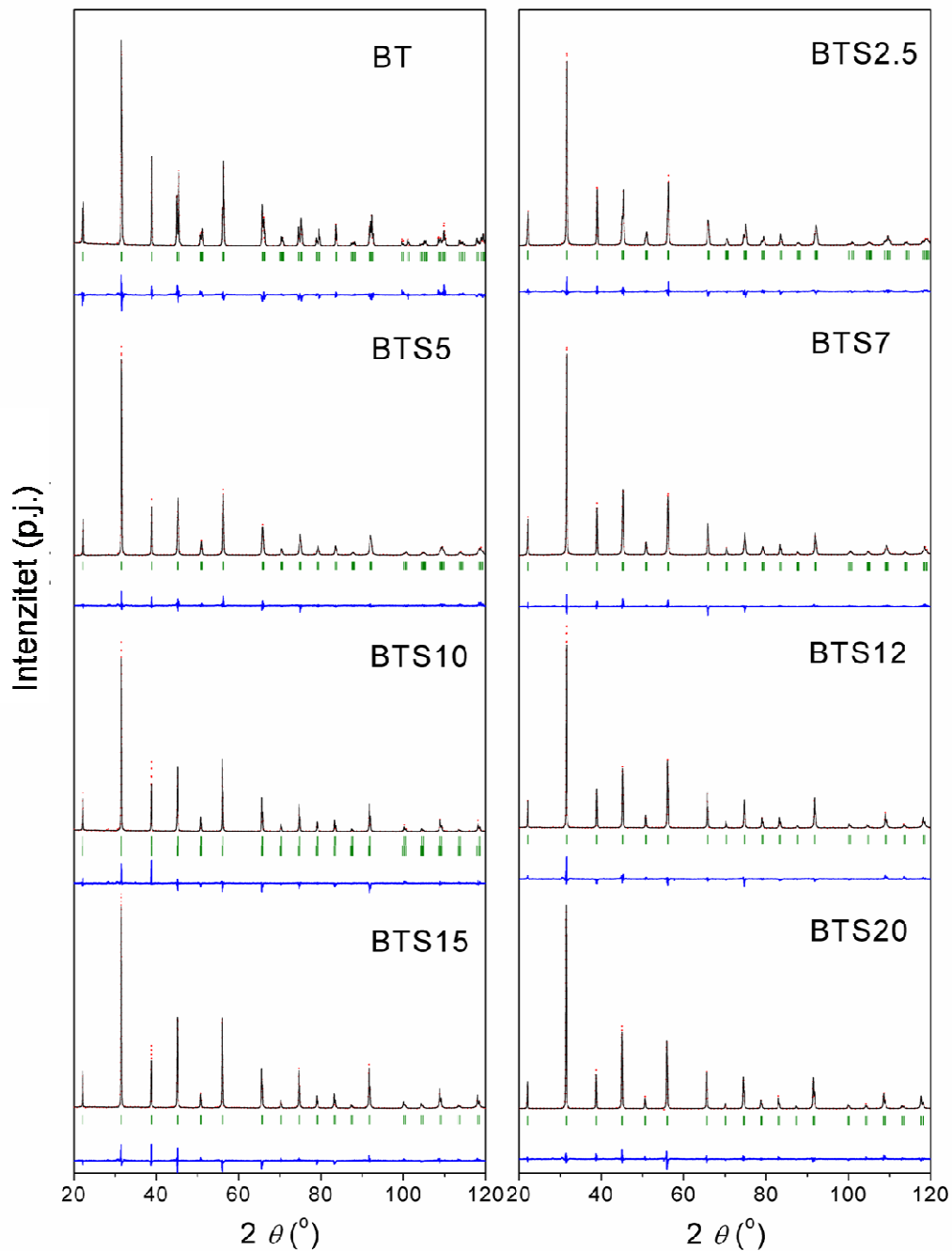
Slika 5.3. Rendgenski dijagram BTS prahova (a), promena oblika (200) refleksije sa promenom sadržaja kalaja (b).

Očigledno je da se refleksije između 44 i 46° ugla 2θ koje odgovaraju ravnima (200) i (002) karakterističnim za tetragonalnu perovskitnu strukturu, postepeno stapaju u jednu refleksiju, (200) na 46° 2θ , karakterističnu za kubnu BaTiO_3 kristalnu strukturu (slika 5.3b). Takođe, primećuje se i izvesno cepanje refleksija na većim 2θ uglovima, posebno za prahove kod kojih je $x = 0,12$; $0,15$ i $0,20$. Ovo cepanje refleksija nije posledica strukturnih promena, već predstavlja izdvajanje $K\alpha_2$ komponente s obzirom da su podaci rendgenske difrakcije prikupljeni bez prisustva monohromatora. Sa porastom

sadržaja kalaja u ispitivanim kristalnim strukturama, primećuje se pomeranje difrakcionih maksimuma ka nižim 2θ uglovima kao posledica povećanja parametara jedinične ćelije. Povećanje parametara jediničnih ćelija, posledica je delimične zamene jona titanijuma (radijus Ti^{4+} u koordinaciji 6 je 0,60 Å) (Shannon, 1976) većim jonima kalaja (radijus Sn^{4+} u koordinaciji 6 je 0,69 Å) (Shannon, 1976) u $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ kristalnoj strukturi. Dodatna potvrda promena parametara kristalne rešetke kao i analiza uticaja zamene titanijumovih jona jonima kalaja na strukturne karakteristike i fazne transformacije u ispitivanim prahovima, dobijena je daljom analizom ovih prahova različitim metodama. Rezultati ovih istraživanja prikazani su dalje u tekstu.

5.1.1.1. Ritveldova analiza

Kao polazni parametri za Ritveldovu analizu uzete su vrednosti parametara jediničnih ćelija izračunate pomoću LSUCRI kompjuterskog programa, kao i literaturne vrednosti položaja atoma (Hayward i dr., 2005; Aoyagi i dr., 2002; Marković i dr., 2007). Utačnjavanje je započeto variranjem nule brojača i parametara koji definišu baznu liniju. Zatim su varirani parametri koji opisuju širinu difrakcionih maksimuma (U, V, W), asimetrija i parametri jedinične ćelije. Posle utičjenih profilnih parametara, pristupilo se utičjavanju strukturnih parametara, tj. atomskih koordinata i izotropnih parametra pomeranja atoma, kao i parametara zauzeća atoma. Najpre je utičjen ukupni parametar pomeranja atoma, a zatim je ta vrednost uzeta kao početna vrednost za pojedinične izotropne parametare pomeranja za svaki od atoma u ispitivanim strukturama. Tokom procesa utičjavanja izotropni parametri pomeranja atoma utičjavani su za Ba, Ti i Sn, dok su za O atome ogranični na istu vrednost i nisu varirani tokom utičjavanja. Parametri zauzeća (okupacioni faktori) B položaja izračunati su tako što je variran odnos Ti/Sn pri čemu je ukupna okupacija ovog položaja držana konstantnom u skladu sa odgovarajućim stehiometrijskim odnosom. Okupacioni parametri atoma kiseonika nisu varirani. Da bi se održala pravilna geometrija BO_6 oktaedara za prah sa $x = 0,10$ dužine veza Ti/Sn—O ograničene su tokom utičjavanja na vrednost od 2,01 Å. Na osnovu diferencijalne krive Ritveldovog dijagrama prikazanih na slici 5.4. može se zaključiti da je izračunati strukturni model ispitivanih uzoraka u saglasnosti sa izmerenim strukturnim modelom.



Slika 5.4. Difraktogrami BTS prahova dobijeni eksperimentalno (crvena linija) i izračunavanjem Ritveldovom metodom (crna linija), kao i njihova razlika (plava linija).

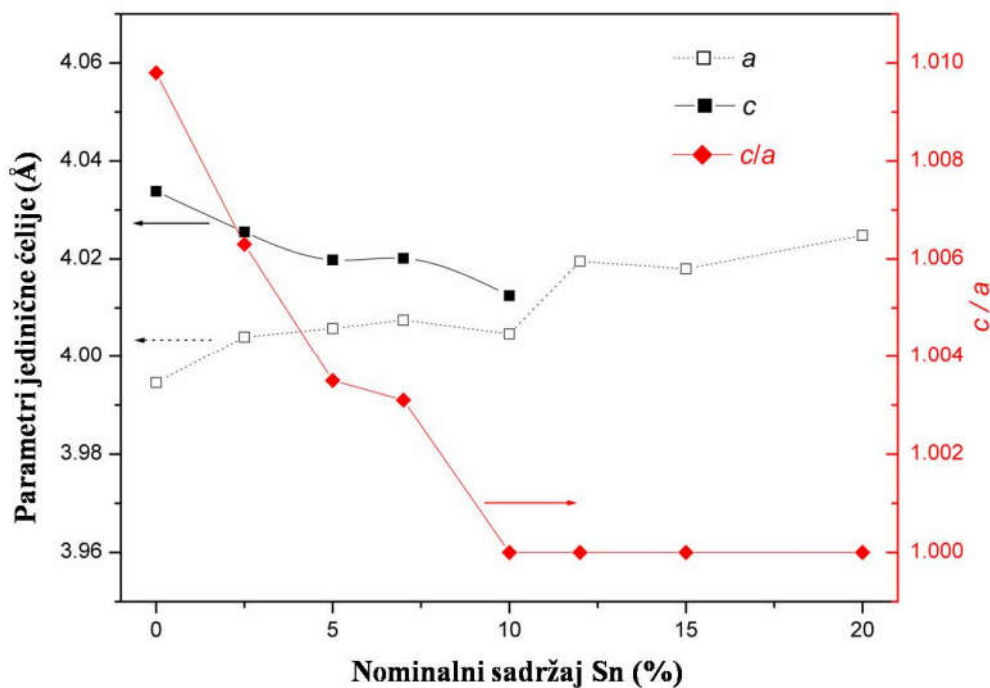
Analiza difraktograma kao i strukturno utačnjavanje pokazali su da ispitivani prahovi predstavljaju monofazne sisteme BaTi_{1-x}Sn_xO₃ bez obzira na sadržaj kalaja u strukturi. Utačnjene vrednosti parametara jediničnih ćelija prikazane su tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Promena parametara jediničnih ćelija sa porastom sadržaja kalaja.

x	Prostorna grupa	Parametri jediničnih ćelija			
		a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
0	$P4mm$	3,9946(6)	4,0338(1)	1,0098	64,37(2)
0,025	$P4mm$	3,9978(5)	4,0245(8)	1,0063	64,42(2)
0,05	$P4mm$	4,0038(8)	4,0188(1)	1,0035	64,50(3)
0,07	$P4mm$	4,0075(3)	4,0201(5)	1,0031	64,56(3)
0,10	$P4mm$	4,0245(4)	4,0383(5)	1,0034	65,40(2)
	$Pm\bar{3}m$	4,0164(2)			64,78(3)
0,12	$Pm\bar{3}m$	4,0165(1)			64,94(1)
0,15	$Pm\bar{3}m$	4,0196(6)			64,87(3)
0,20	$Pm\bar{3}m$	4,0247(5)			65,12(3)

Polazni strukturni model odabran je na osnovu detaljne analize rendgenskog profila. Ispitivani prahovi u kojima je sadržaj kalaja 0; 2,5; 5 i 7 % ($x = 0; 0,025; 0,05$ i $0,07$) utučnjeni su u tetragonalnoj $P4mm$ prostornoj grupi, dok su prahovi u kojima je sadržaj kalaja 12, 15, i 20 % ($x = 0,12; 0,15$ i $0,20$) utučnjeni kao kubni u prostornoj grupi $Pm\bar{3}m$. Zadovoljavajuće vrednosti strukturnih faktora potvrđuju valjanost izabranih strukturnih modela (tabela 5.2). Prah sa sadržajem kalaja od 10 % ($x=0,10$) utučnjavan je, najpre kao tetragonalan u prostornoj grupi $P4mm$ pri čemu su dobijene relativno velike vrednosti faktora pouzdanosti ($R_p = 15,4; R_{wp} = 19,9; \chi^2 = 1,54$). Zatim, utučnjavanje je urađeno u kubnoj $Pm\bar{3}m$ prostornoj grupi pri čemu, takođe, nije postignuto dobro slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela. Problem je prevaziđen kombinacijom kubne $Pm\bar{3}m$ i tetragonalne $P4mm$ prostorne grupe, što je dovelo do značajnog smanjenja faktora pouzdanosti ($R_p = 13,9; R_{wp} = 18,1; \chi^2 = 1,31$) ukazujući na odgovarajući strukturni model kao i postupak utučnjavanja. Izračunati maseni udeo tetragonalne faze je 81,48 %, dok je kubna faza zastupljena sa 18,52 %. Fazne transformacije primećene u ispitivanim $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ prahovima izazvane su delimičnom zamenom titanijumovih jona jonima kalaja, čiji je jonski radijus veći.

Poznato je da čist BaTiO_3 na sobnoj temperaturi poseduje tetragonalnu kristalnu strukturu zahvaljujući pomeranju Ti^{4+} jona iz centra oktaedarske šupljine, što je povezano sa pojavom spontane elektronske polarizacije. U skladu sa Neumann-ovim principom, spontana električna polarizacija redukuje elemente simetrije tačkaste grupe u subgroupu (Veselinović i dr., 2014). Jon Sn^{4+} u kristalnoj strukturi barijum titanata vodi smanjenju spontane elektronske polarizacije uslovljavajući faznu transformaciju iz tetragonalne u kubnu (Steinhausen i dr., 2004; Marković, i dr., 2007b). Očigledno je da postepeno povećanje sadržaja kalaja u strukturi ispitivanih uzoraka prouzrokuje povećanje vrednosti parametra a , dok se parametar rešetke c smanjuje. Međutim, vrednosti zapremina jedinične ćelije povećavaju se sa porastom sadržaja kalaja što potvrđuje pretpostavku da je veći jon Sn^{4+} zamenio manji Ti^{4+} u kristalnoj strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$. Struktura BTS prahova potpuno prelazi iz tetragonalne u kubnu kada koncentracija supstituenta pređe 10 at.%. Ova zapažanja u skladu su sa literaturnim podacima u kojima se navodi da ulazak većeg katjona na mesto B u kristalnoj rešetki BaTiO_3 , vodi ka umerenom porastu a parametra kristalne rešetke i izraženijem smanjenju c parametra, prateći faznu transformaciju od tetragonalne ka kubnoj kristalnoj sistemi (Buscaglia i dr., 2000). Promena parametara jedinične ćelije sa povećanjem sadržaja kalaja u kristalnoj strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova pokazuje skoro linearnu zavisnost što potvrđuje postojanje serije čvrstih BTS rastvora u opsegu $0 \leq x \leq 0,2$ (slika 5.5.). Promena tetragonalnosti (c/a) sa porastom sadržaja kalaja (slika 5.5.), dodatno potvrđuje smanjenje tetragonalne distorzije kristalne strukture BTS prahova. Literaturna vrednost tetragonalnosti izračunate za monokristal tetragalnog BaTiO_3 perovskita je 1,010 (Buscaglia i dr., 2000; Harada i dr., 1970), dok je za kubni barijum titanat ova vrednost jednaka jedinici.



Slika 5.5. Zavisnost parametara jedinične ćelije od nominalnog sastava BTS prahova.

Rezultati predstavljeni u tabeli 5.1 pokazuju da prisustvo substituenta u BaTiO_3 kristalnoj strukturi smanjuje tetragonalnost, tj. vodi ka transformaciji u kubnu kristalnu sistem. Smanjenje odnosa c/a posledica je gore opisanih promena parametara jedinične ćelije a i c . Utačnjene vrednosti položaja atoma, okupacionih faktora, kao i faktori pouzdanosti prikazani su tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Utačnjene vrednosti strukturnih parametara i R faktori BTS prahova.

Atom	x	y	z	B (Å ²)
			$x=0$ $P4mm$	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,29(2)
Ti	0,50	0,50	0,488(4)	0,14(4)
O1	0,50	0,50	-0,01(3)	0,635
O2	0,50	0,0	0,529(6)	0,635
$R_p = 11,8; R_{wp} = 16,6; R_B = 8,65; \chi^2 = 6,34$				

Tabela 5.2. Utačnjene vrednosti strukturnih parametara i R faktori BTS prahova.

$x=0,025 P4mm$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,93(3)
Ti	0,50	0,50	0,481(3)	0,85(5)
Sn	0,50	0,50	0,481(3)	0,85(5)
O1	0,50	0,50	0,002(3)	1,10
O2	0,50	0,00	0,547(4)	1,10
$Occ(Ti)=0,976(3)$				
$Occ(Sn)=0,024(3)$				
$R_p = 8,45; R_{wp} = 14,4; R_B = 4,83; X^2 = 1,67$				
$x=0,05 P4mm$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,67(3)
Ti	0,50	0,50	0,4848(9)	0,54(5)
Sn	0,50	0,50	0,4848(9)	0,54(5)
O1	0,50	0,50	-0,008(3)	0,638
O2	0,50	0,00	0,523(2)	0,638
$Occ(Ti)=0,944(2)$				
$Occ(Sn)=0,056(2)$				
$R_p = 9,1; R_{wp} = 12,2; R_B = 5,30; X^2 = 1,94$				
$x=0,07 P4mm$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,91(4)
Ti	0,50	0,50	0,4854(9)	0,43(2)
Sn	0,50	0,50	0,4854(9)	0,43(2)
O1	0,50	0,50	0,011(9)	0,865
O2	0,50	0,00	0,536(2)	0,865
$Occ(Ti)=0,934(2)$				
$Occ(Sn)=0,066(2)$				
$R_p = 8,69; R_{wp} = 11,4; R_B = 5,55; X^2 = 1,83$				
$x=0,10 P4mm$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,72(4)
Ti	0,50	0,50	0,496(2)	0,99(5)
Sn	0,50	0,50	0,496(2)	0,99(5)
O1	0,50	0,50	-0,002(2)	1,115
O2	0,50	0,00	0,543(1)	1,115
$Occ(Ti)=0,928(8)$				
$Occ(Sn)=0,072(2)$				
$R_p = 13,9; R_{wp} = 18,1; R_B = 7,71; X^2 = 1,31$				
$x=0,10 Pm\bar{3}m$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,99(3)
Ti	0,50	0,50	0,50	0,46(4)
Sn	0,50	0,50	0,50	0,46(4)
O	0,50	0,00	0,50	1,104
$Occ(Ti)=0,928(8)$				
$Occ(Sn)=0,072(2)$				
$R_p = 13,9; R_{wp} = 18,1; R_B = 11,1; X^2 = 1,31$				
$x=0,12 Pm\bar{3}m$				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,26(3)
Ti	0,50	0,50	0,50	0,37(6)
Sn	0,50	0,50	0,50	0,37(6)
O	0,50	0,00	0,50	0,168
$Occ(Ti)=0,88(8)$				
$Occ(Sn)=0,11(2)$				

Tabela 5.2. Utačnjene vrednosti strukturnih parametara i R faktori BTS prahova.

$R_p = 9,09; R_{wp} = 11,6; R_B = 7,13 \chi^2 = 1,27$				
			$x=0,15 Pm \bar{3} m$	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,29(6)
Ti	0,50	0,50	0,50	0,57(8)
Sn	0,50	0,50	0,50	0,57(8)
O	0,50	0,00	0,50	0,835
$Occ(Ti)=0,866(3)$				
$Occ(Sn)=0,134(2)$				
$R_p = 9,01, R_{wp} = 11,9, R_B = 6,91 \chi^2 = 1,26$				
			$x=0,20 Pm \bar{3} m,$	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,21(3)
Ti	0,50	0,50	0,50	0,57(3)
Sn	0,50	0,50	0,50	0,57(3)
O	0,50	0,00	0,50	0,780
$Occ(Ti)=0,822(3)$				
$Occ(Sn)=0,178(3)$				
$R_p = 8,48, R_{wp} = 10,9, R_B = 7,78 \chi^2 = 2,72$				

Sadržaj titanijuma u $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ kristalnim strukturama procenjen je na osnovu utaćnjenih vrednosti faktora zauzeća položaja atoma. Dobijene vrednosti su 0, 2, 6, 7, 7, 11, 13 i 18 at.% za nominalne vrednosti redom 0; 2,5; 5; 7; 10; 12; 15 i 20 at.%. Dobijeni rezultati poslužili su za izračunavanje stehiometrijskih formula ispitivanih prahova, koje su predstavljene u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Stehiometrijske formule BTS prahova

Uzorak	Hemijski sastav		
	Nominalni	Ekperimentalni (XRF)	Ritveldova analiza
BT	$BaTiO_3$	$BaTiO_3$	$BaTiO_3$
BTS2,5	$BaTi_{0,975}Sn_{0,025}O_3$	$BaTi_{0,98}Sn_{0,02}O_3$	$BaTi_{0,98}Sn_{0,02}O_3$
BTS5	$BaTi_{0,95}Sn_{0,05}O_3$	$BaTi_{0,96}Sn_{0,04}O_3$	$BaTi_{0,94}Sn_{0,06}O_3$
BTS7	$BaTi_{0,93}Sn_{0,07}O_3$	$BaTi_{0,95}Sn_{0,05}O_3$	$BaTi_{0,93}Sn_{0,07}O_3$
BTS10	$BaTi_{0,90}Sn_{0,10}O_3$	$BaTi_{0,92}Sn_{0,08}O_3$	$BaTi_{0,93}Sn_{0,07}O_3$
BTS12	$BaTi_{0,88}Sn_{0,12}O_3$	$BaTi_{0,90}Sn_{0,10}O_3$	$BaTi_{0,89}Sn_{0,11}O_3$
BTS15	$BaTi_{0,85}Sn_{0,15}O_3$	$BaTi_{0,88}Sn_{0,12}O_3$	$BaTi_{0,87}Sn_{0,13}O_3$
BTS20	$BaTi_{0,80}Sn_{0,20}O_3$	$BaTi_{0,83}Sn_{0,17}O_3$	$BaTi_{0,82}Sn_{0,18}O_3$

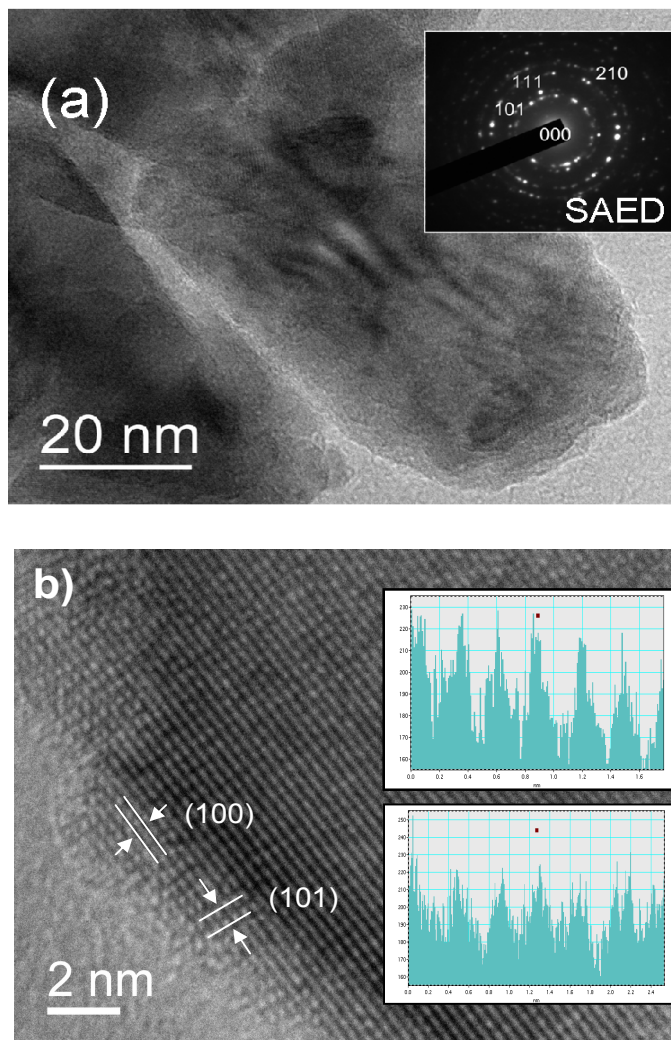
U istoj tabeli prikazane si stehiometrijske formule izračunate na osnovu sadržaja dobijenih XRF metodom. Bliske vrednosti dobijenih sadržaja potvrđuju efikasnost Ritveldove analize u proceni supstitucije jona Ti^{4+} jonima Sn^{4+} , čak i kod manjih sadržaja substituenata. U tabeli 5.4 prikazane su izračunate vrednosti međuatomskih rastojanja kao i njihove srednje vrednosti za ispitivane BTS sisteme. Teorijska vrednost sume jonskih radijusa $Ti^{4+} + O^{2-}$ u koordinaciji šest je 2,005 Å (Shannon, 1976). Na osnovu Ritveldovog utičnjavanja izračunate srednje vrednosti međuatomskih rastojanja Ti—O u istoj koordinaciji su u intervalu od 2,007 do 2,012 Å. Očigledno je da srednja vrednost dužina Ti—O veza, značajno raste sa porastom sadržaja Sn^{4+} jona u ispitivanim strukturama. Ovakva zavisnost potvrđuje jonsku zamenu manjeg Ti^{4+} jona (0,60 Å za koordinaciju 6) većim Sn^{4+} katjonom (0,69 Å za koordinaciju 6) u $BaTiO_3$ strukturama, vodeći povećanju međuatomskih rastojanja.

Tabela 5.4. Utačnjene vrednosti međuatomske rastojanja (Å) BTS prahova.

x Među- atomska rastojanja	0	0,025	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,20	
	$P4mm$	$P4mm$	$P4mm$	$P4mm$	$P4mm$ (81,48%)	$Pm\bar{3}m$ (18,52%)	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Ba O1 x 4	2,823(2)	2,827(3)	2,831(1)	2,833(6)	2,846(2)	2,8402(6)	2,840(3)	2,842(3)	2,841(4)
Ba O2 x 4	2,751(2)	2,704(1)	2,772(6)	2,736(5)	2,731(4)				
Ba O2 x 4	2,925(2)	2,975(1)	2,903(6)	2,944(6)	2,983(4)				
Ti O1	2,014(2)	1,928(2)	1,980(1)	1,911(4)	2,010(1)	2,0083(6)	2,0082(3)	2,010(3)	2,012(4)
Ti O1	2,018(1)	2,097(2)	2,038(1)	2,110(4)	2,028(1)				
Ti O2 x 4	2,003(2)	2,017(2)	2,008(7)	2,014(9)	2,021(5)				

5.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija

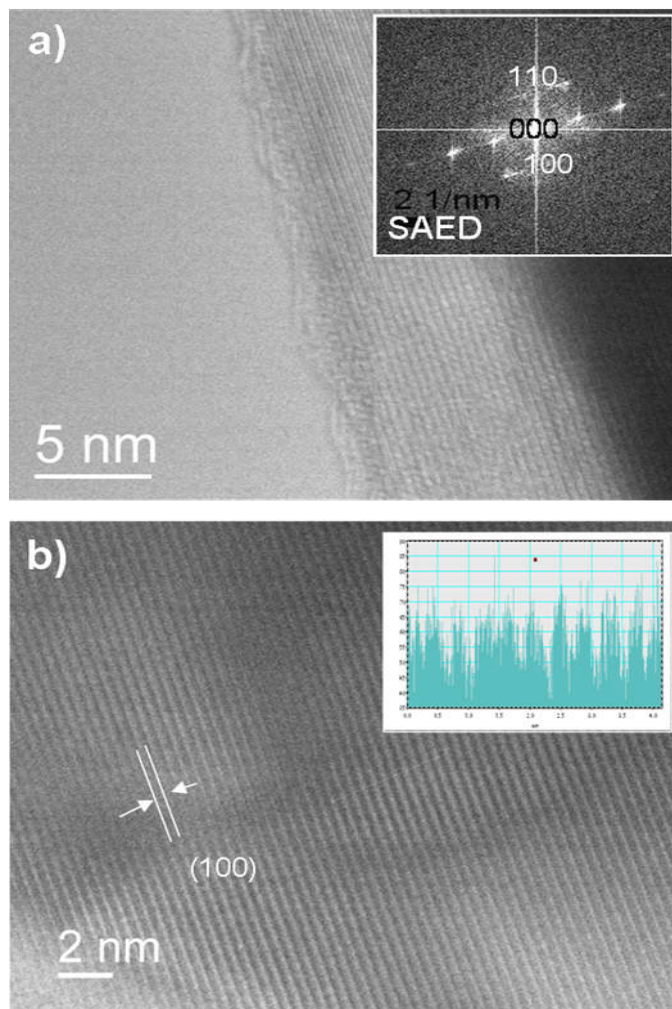
Za dalju analizu kristalne strukture ispitivanih prahova korišćena je metoda transmisione elektronske mikroskopije (TEM, HRTEM i SAED). Analizirano je pet karakterističnih $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova sa $x=0; 0,5; 0,10; 0,15$ i $0,20$.



Slika 5.6. TEM mikrografija i SAED analiza (a), HRTEM sa FFT analizom za BaTiO_3 prah.

Metoda elektronske difrakcije u izabranoj oblasti (SAED) potvrdila je strukturne promene izazvane porastom sadržaja Sn^{4+} jona u BTS kristalnoj strukturi procenjene na osnovu podataka dobijenih Ritveldovom analizom. Na slici 5.6a prikazana je TEM mikrografija BaTiO_3 praha. Koncentrični krugovi dobijeni metodom elektronske difrakcije u izabranoj oblasti (SAED) predstavljaju još jedan dokaz polikristalne

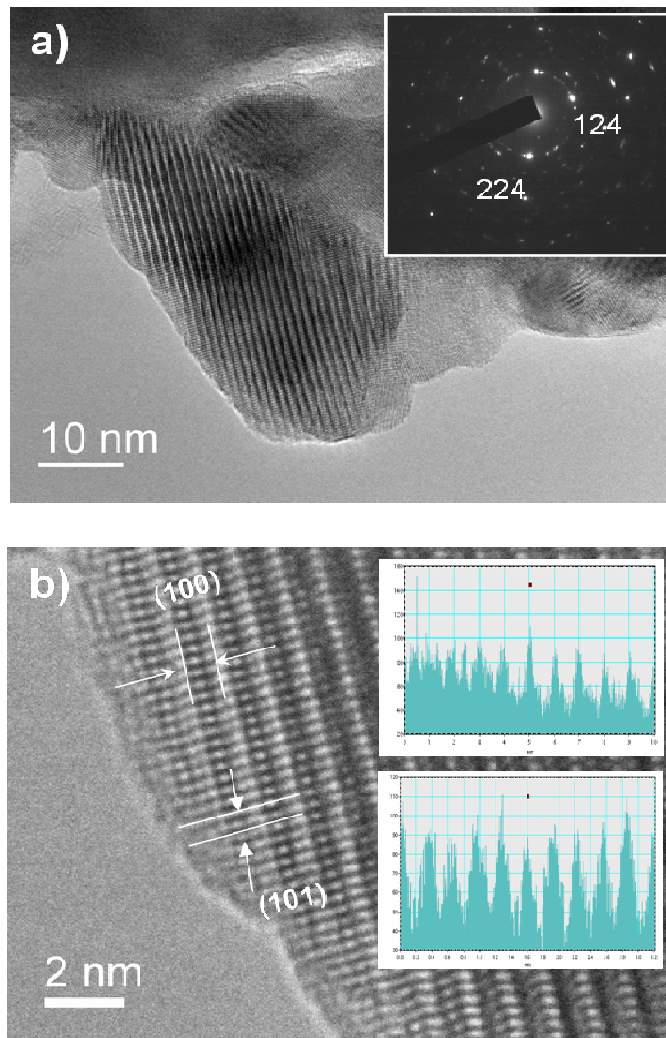
tetragonalne faze sa $P4mm$ prostornom grupom (JCPDS 05-0626) (isečak na slici 5.6a). Međupljosna rastojanja određena HRTEM analizom (slika 5.6b) odgovaraju kristalografskim ravnima (101) i (100) što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za tetragonalni $BaTiO_3$.



Slika 5.7. TEM mikrografija i SAED analiza (a), HRTEM sa FFT analizom za prah $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, $x=0,05$.

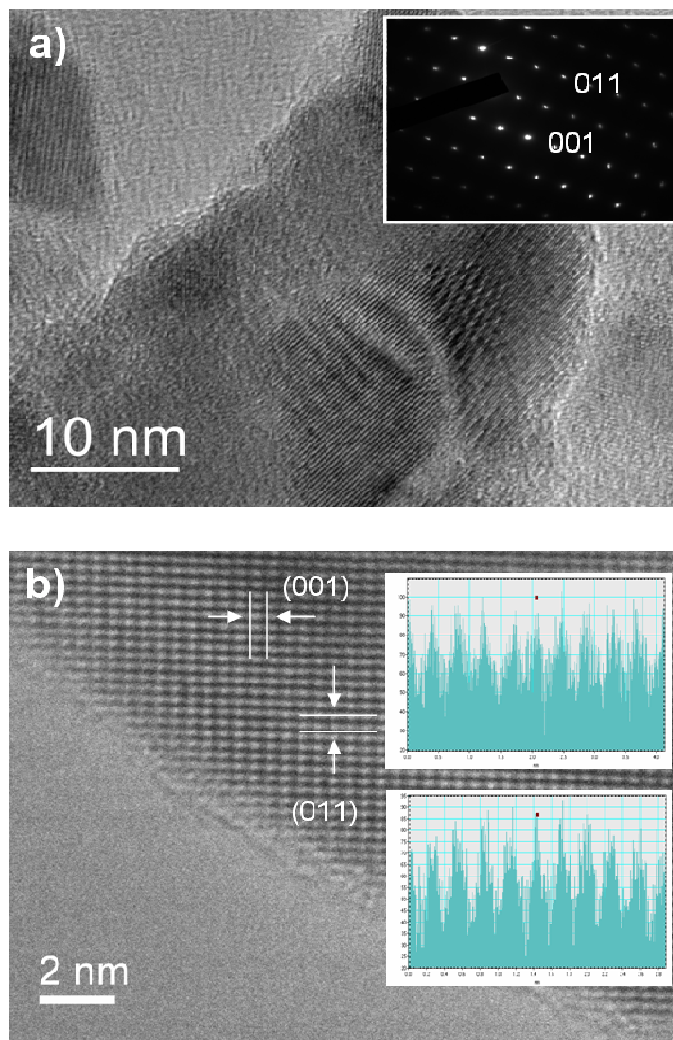
Rezultati transmisionne elektronske mikroskopije za prah $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, $x=0,5$ (slika 5.7) takođe su u saglasnosti sa rendgenskom difrakcionom analizom. Difrakcioni maksimumi dobijeni SAED analizom (slika 5.7a) odgovaraju tetragonalnoj $P4mm$ kristalnoj strukturi. Na osnovu HRTEM mikrografije i odgovarajuće Furijeove transformacije (FFT) (slika 5.7b) ustanovljena su tri seta kristalografskih ravni (100),

(111) i (101), kojima odgovaraju d vrednosti redom 4,02; 2,32 i 2,84 Å, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za tetragonalni BaTiO₃ (JCPDS 05-0626).



Slika 5.8. TEM mikrografija i SAED analiza (a), HRTEM sa FFT analizom BaTi_{1-x}Sn_xO₃, $x=0,10$ sistema.

Rezultati dobijeni Ritveldovim utičnjavanjem podataka prikupljenih sa praha BaTi_{1-x}Sn_xO₃, $x=0,10$ pokazuju koegzistenciju kubne i tetragonalne kristalne strukture. Izvestan procenat kubne faze u ispitivanom prahu pojavljuje se kao posledica stabilizacije dela tetragonalne kristalne strukture sa porastom sadržaja Sn⁴⁺ jona u BaTiO₃ kristalnoj strukturi. Metoda elektronske difrakcije (isečak na slici 5.8a) kao i HRTEM analiza (slika 5.8.b) ukazuju na tetragonalnu prirodu ispitivanog praha.

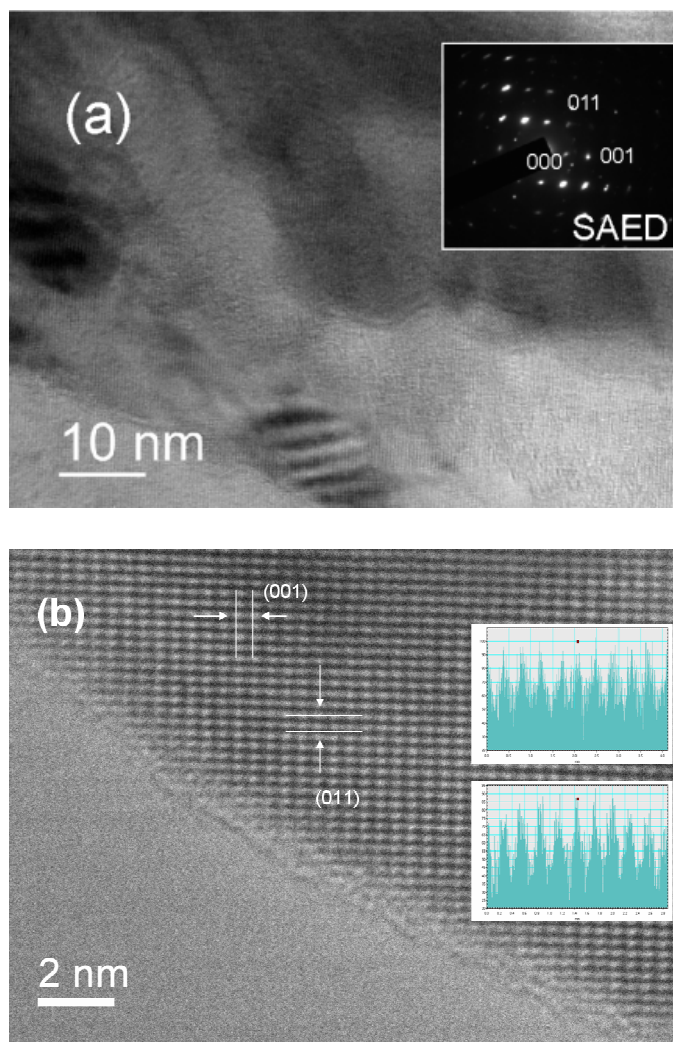


Slika 5.9. TEM mikrografija i SAED analiza (a), HRTEM sa FFT analizom praha $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, $x=0,15$.

Izračunata Furijeova transformacija pokazuje dva seta kristalografskih ravni (100) i (110) kojima odgovaraju d vrednosti redom 3,99 i 2,82 Å, što potvrđuje tetragonalnu kristalnu sistem. S obzirom da je sadržaj tetragonalne faze u ispitivanom prahu znatno veći nego kubne faze, nije moguće sa sigurnošću detektovati prisustvo kubne faze u ispitivanom prahu.

Dalje povećanje sadržaja Sn jona u strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ vodi ka dodatnoj stabilizaciji perovskitne strukture. Visoko rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) (slika 5.9a-b) kao i elektronska difrakcija u izabranoj zoni (SAED) (slika 5.9b) potvrđuju prisustvo kubne BaTiO_3 kristalne faze.

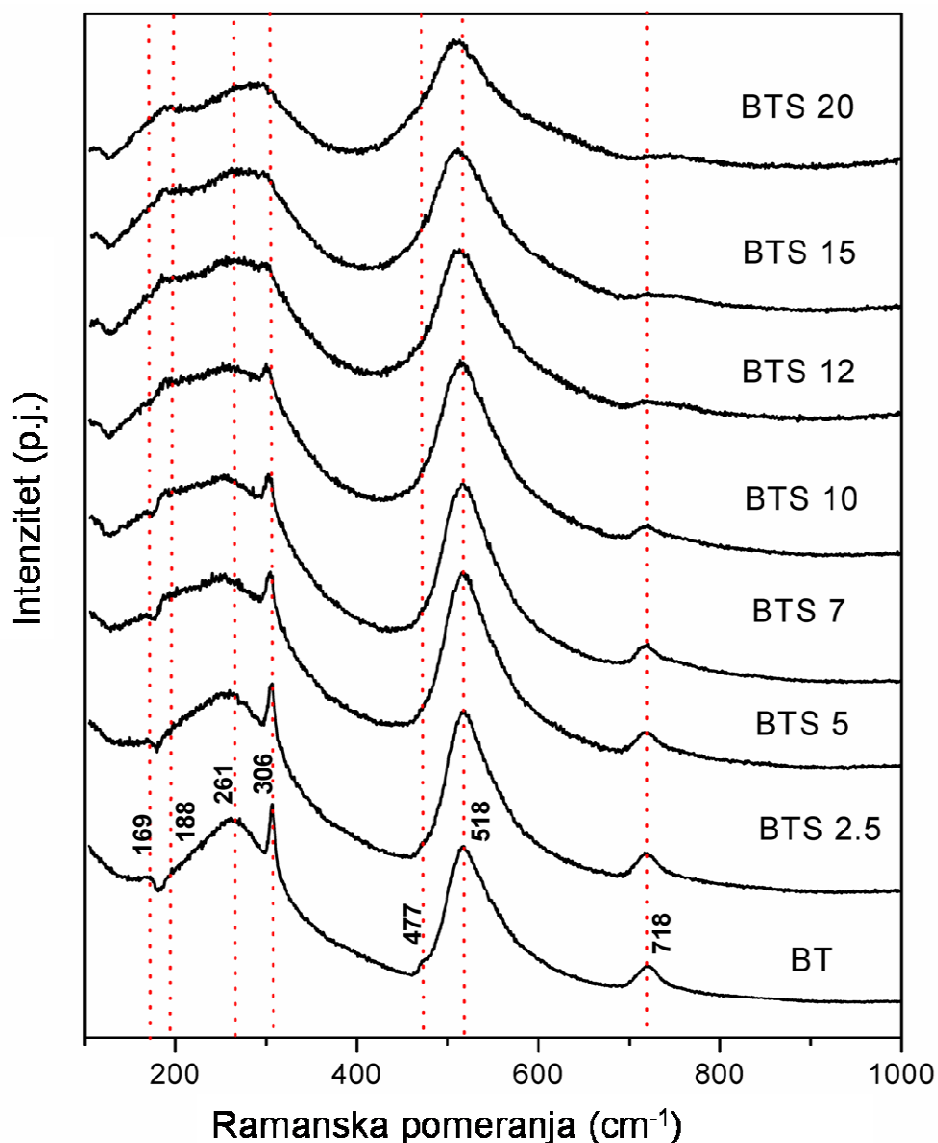
Furijevom transformacijom određene su d vrednosti od 4,05 i 2,02 Å, koje odgovaraju kristalografskim ravnima (001) i (002) kubne BaTiO₃ strukture (JCPDS 36-0019). Dalje povećanje sadržaja Sn⁴⁺jona u BaTi_{1-x}Sn_xO₃ strukturi sa nominalnim sadržajem od 20 % ne dovodi do promene strukture. Difrakcioni maksimumi SAED analize (isečak na slici 5.10a) potvrđuju kubnu perovskitnu BaTiO₃ strukturu. FFT analiza (slika 5.10b) pokazuje dva seta kristalografskih ravni, (011) i (001) sa odgovarajućim d -vrednostima od 2,86 i 4,05 Å, koji takođe, potvrđuju kubnu kristalnu strukturu (JCPDS 36-0019) praha BaTi_{1-x}Sn_xO₃, $x=0,20$.



Slika 5. 10. TEM mikrografija i SAED analiza (a), HRTEM sa FFT analizom praha BaTi_{1-x}Sn_xO₃, $x=0,20$.

5.1.3. Ramanska spektroskopija

Dok je na osnovu rendgenske difrakcione analize određena kristalna struktura i strukturne promene na tzv. dugom dometu strukturnog uređenja, rezultati ramanske spektroskopije upotrebljeni su za razmatranje lokalnog uređenja proučavanih prahova. Naime, ramanska spektroskopija poslužila je za određivanje lokalne distorzije kristalne rešetke u funkciji zamene jona titanijuma jonima kalaja u BTS kristalnoj strukturi.



Slika 5.11. Ramanski spektri BTS prahova.

Uzimajući u obzir teoriju grupa, za kubnu BT fazu sa O_h^1 ($Pm\bar{3}m$) prostornom grupom očekivani vibracioni modovi su $3F_{1u}$ i F_{2u} (Kim i dr., 2004; Buscaglia i dr., 2014).

Mod F_{1u} aktivan je samo u infracrvenom spektru, dok je F_{2u} mod dosta prigušen i zato nema ramansku aktivnost.

Snižavanje kristalne simetrije ka tetragonalnoj BT fazi sa C_{4v}^1 ($P4mm$) prostornom grupom, prouzrokuje deljenje F_{1u} modova na A_1 i E modove, dok se F_{2u} mod deli na B_1 i E mod: $\Gamma_{\text{optical}} = 3A_1 + 4E + B_1$. Modovi A_1 i E aktivni su i u ramanskom i u infracrvenom spektru, dok je B_1 mod aktivan samo u ramanskom spektru. Četiri optička E moda, koji odgovaraju tetragonalnoj fazi, su dvostruko izmenjeni i polarizovani duž x i y osa, dok su tri optička A_1 moda polarizovana duž z -ose. Modovi E i A_1 su podeljeni na longitudinalnu (LO) i transferzalnu (TO) komponentu usled delovanja elektrostatičkih sila dugog dometa povezanih sa jonskim karakterom rešetke (Kim i dr., 2004). Prema tome, tetragonalni barijum titanat poseduje ramanski aktivnu kristalnu simetriju C_{4v}^1 , koja pokazuje uočljive ramanske pikove na sobnoj temperaturi, nasuprot kubnom barijum titanatu, koji poseduje C_h^1 simetriju neaktivnu u ramanskom spektru. Ovo omogućava razlikovanje kristalnih faza pomoću ramanskog spektra. Na slici 5.11 predstavljen je ramanski spektar $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$) prahova, dok su oznake i položaji traka prikazani u tabeli 5.5. U ramanskom spektru BT praha, široka traka na 261 cm^{-1} povezana je sa A_1 (TO) fononskim modom; oštra traka na 306 cm^{-1} javlja se usled B_1, E (TO, LO); traka na 518 cm^{-1} označena je kao A_1 (TO) mod; dok je široka traka sa malim intenzitetom na 719 cm^{-1} posledica A_1, E (LO) fononskih modova. Ovo su karakteristične trake ramanskog spektra tetragonalne BaTiO_3 faze (DiDomenico i dr., 1968). Evolucija ramanskog spektra sa postepenim porastom procenta zamene titanijumovih jona jonima kalaja od BT do BTS20 prikazana je na slici 5.11. Očigledno je kontinuirano slabljenje trake na oko 715 cm^{-1} , takođe, traka na 306 cm^{-1} postaje manje oštra i postepeno se gasi, za uzorake sa sadržajem Sn većim od 12 at. %. Nestajanje ovih traka jasan je dokaz fazne transformacije od centričnog lokalnog okruženja (tetragonalna simetrija) do potpuno simetričnog lokalnog okruženja (kubna simetrija). Poznato je da su trake na oko 305 i 715 cm^{-1} karakteristične za tetragonalnu fazu i nestaju kod kubne faze, dok u ramanskom spektru kubne faze postoje jedino trake na 270 i 510 cm^{-1} (Kim i dr., 2004;

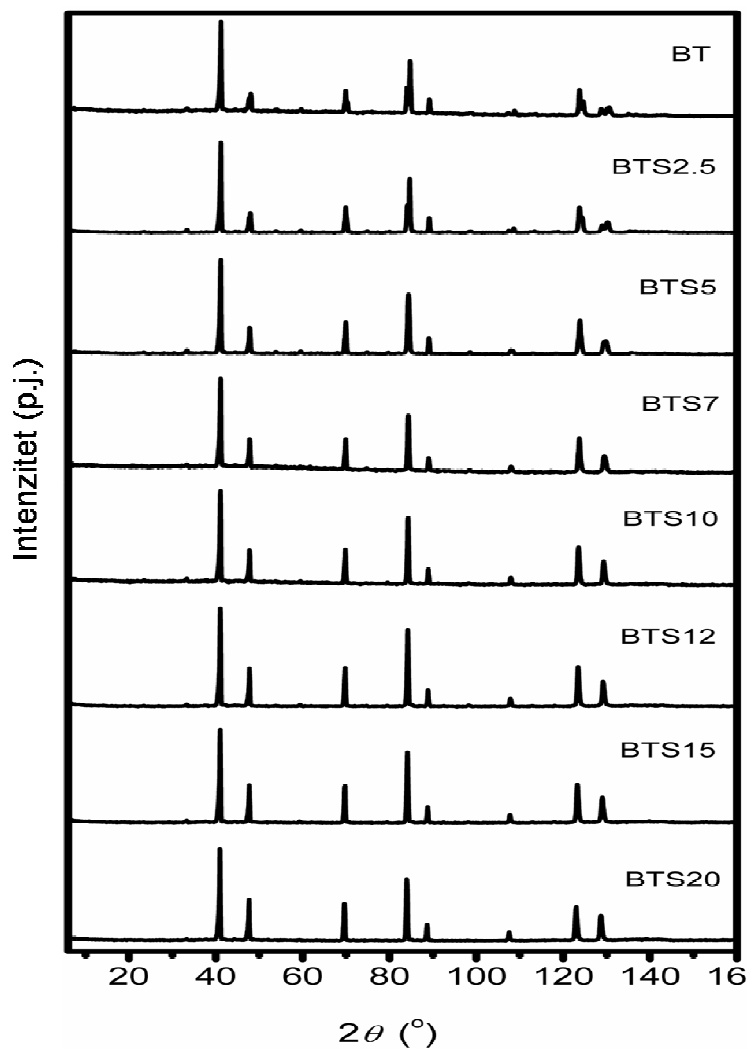
Lu i dr., 2000). Trake uočljive na oko 715 cm^{-1} u ramanskom spektru prahova BTS12-BTS20 sastava, ukazuju na postojanje distorzija unutar $[\text{TiO}_6]$ klastera u kubnoj fazi pre nego na sadržaj tetragonalne faze u uzorcima. Međutim, očigledno je da sve trake spektara prahova BTS12-BTS20 pokazuju značajno širenje sa porastom sadržaja Sn. Širenje može da bude posledica mešovitoeg sastava $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova. Tačnije, BTS serija čvrstih rastvora uključuje Ti^{4+} i Sn^{4+} katjone, sa jonskim radijusima redom 0,605 i 0,69 Å. Razlika u jonskim radijusima uzrok je koegzistenciji dva lokalna oktaedarska okruženja unutar BTS strukture, rezultirajući lokalnom strukturnom distorzijom, što dalje uslovljava promenu položaja i širenje traka ramanskih spektara BTS keramika. Širenje traka onemogućava precizno određivanje položaja, zbog čega je izvršena dekonvolucija ispitivanih spektara programom *PeakFit* (verzija 4.0; SPSS Inc., Chicago, IL, USA). U tabeli 4.5 prikazani su položaji traka iz ramanskih spektara gde su sa * označene one dobijene dekonvolucijom. Pojava slabih traka $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ i $E(\text{TO})$ u ramanskim spektrima ispitivanih BTS prahova jasan su pokazatelj prisustva ortorombične faze (Xiao i dr., 2007; Deng i dr., 2006). Ramanski spektar ortorombične faze veoma je sličan spektru tetragonalne faze, ali sa mnogo slabijim intenzitetima. Koegzistencija ortorombične i tetragonalne faze (BT-BTS10), odnosno kubne faze (BTS12-BTS20) na sobnoj temperaturi može da se objasni postojanjem unutrašnjeg naprezanja koje nastaje tokom sinterovanja BTS keramika. Slična zapažanja primećena su i ranije u literaturi (Xiao i dr., 2007). Ovakvi rezultati pokazuju da postepena zamena titanijumovih jona jonima kalaja vodi ka faznoj transformaciji od tetragonalne ka lokalno neuređenoj kubnoj strukturi uz istovremeno prisustvo slabije uređene ortorombične simetrije. Rendgenska strukturna analiza pokazala je prisustvo polimorfne fazne transformacija kristalne strukture BTS prahova od tetragonalne do kubne, izazvane postepenim povećanjem sadržaja kalaja. Sa druge strane, ramanska spektroskopija ukazuje na nižu simetriju kristalne strukture (tetragonalna sa malim sadržajem ortorombične) bez obzira na sadržaj kalaja. Ovo neslaganje može da bude objašnjeno činjenicom da rendgenska strukturna analiza i Ritveldovo utaćnjavanje uzimaju u obzir usrednjenu i statičnu simetriju, dok se ramanska spektroskopija odnosi na lokalnu i dinamičnu simetriju. Slična zapažanja mogu se naći u literaturi (Wada i dr., 2000; Xiao i dr., 2008; Perry i Hall, 1965; Maxim i dr., 2008).

Tabela 5.5. Položaji transversalnih (TO) i longitudinalnih (LO) optičkih modova (cm^{-1}) BTS prahova dobijeni ramanskom spektroskopijom.

Uzorak	A_1 (LO)	A_1 (TO), E (TO)	E (TO,LO)	A_1 (LO), A_1 (TO)	A_1 (TO)	Simetrija		
BT	718,4	517,7	477	306	216*	169	261	T + O
BTS2,5	717,1	518,3	477	306	209*	168	254	T + O
BTS5	717,8	516,5	477	305	197*	168	252	T + O
BTS7	721,0	517,1	476	303	199*	166	254	T + O
BTS10	720,9	513,3	475*	303	191*	152*	260*	T + O
BTS12	714,6	512,7	475*	305*	187*	153*	259*	T + O
BTS15	720,9	510,8	475*	303*	187*	153*	252*	T + O
BTS20	744,8	512,7	475*	293*	185*	155*	234*	T + O

5.1.4. Neutronska difrakciona analiza sa polikristalnih uzoraka

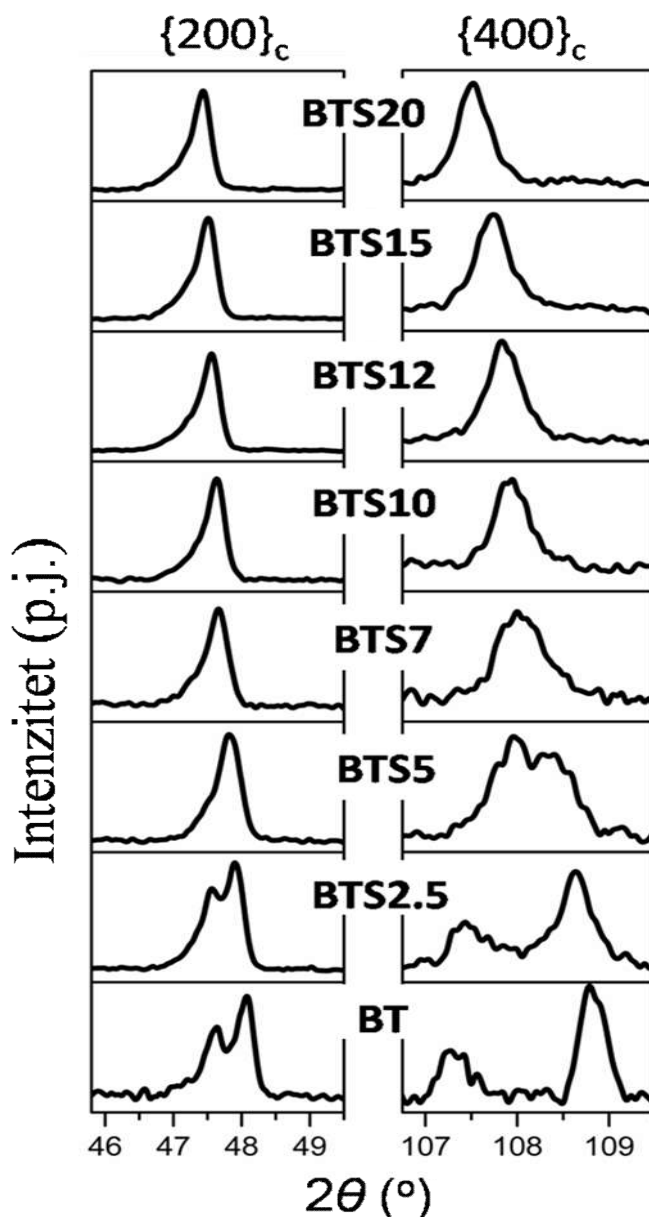
Na slici 5.12 prikazani su dijagrami BTS prahova dobijeni neutronsom difrakcionom analizom (NPD). Sve uočene refleksije odgovaraju BaTiO_3 kristalnoj fazi, bez prisustva drugih faza ili nečistoća.



Slika 5.12. Dijagrami neutronske difrakcione analize BTS prahova.

U cilju detaljnije analize evolucije kristalnih faza izazvane porastom sadržaja kalaja u strukturi ispitivanih prahova, posmatrane su karakteristične refleksije (200) i (400) (slika 5.13). Dobijeni rezultati pokazuju da porast sadržaja kalaja u kristalnoj strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova izaziva fazne transformacije. Na dijagramima praha BTS uzoraka kod kojih je sadržaj kalaja u intervalu $0 \leq x \leq 0,07$, jasno se uočava cepanje

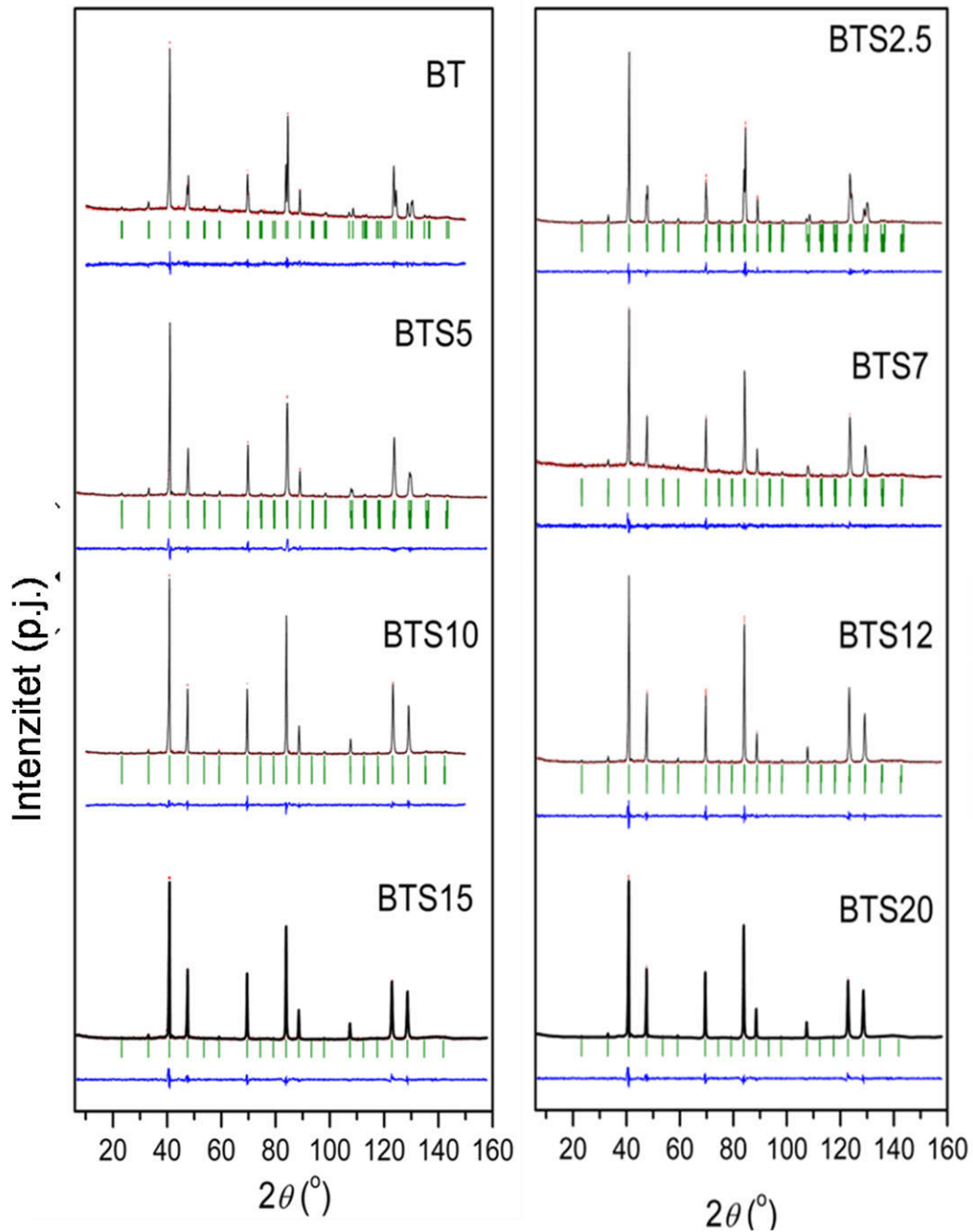
karakterističnih pseudokubnih difrakcionih maksimuma (200) i (400) na dve odvojene refleksije (200)/(002), odnosno (400)/(004) što jasno ukazuje na tetragonalnu distorziju jedinične ćelije. Postepeno spajanje karakterističnih refleksija 200/002 i 400/004 sa porastom sadržaja kalaja ($x \geq 0,1$) posledica je strukturnog uređenja i fazne transformacije od tetragonalne ka kubnoj kristalnoj sistemi.



Slika 5.13. Promena oblika refleksija (200) i (400) sa promenom nominalnog sadržaja kalaja u BTS strukturama.

Detaljnija strukturna analiza postignuta je metodom Ritveldovog utaćnjavanja podataka prikupljenih neutronsom difrakcijom sa polikristalnih uzoraka. Podaci dobijeni rendgenskom strukturnom analizom poslužili su kao polazni parametri prilikom Ritveldovog utaćnjavanja podataka dobijenih neutronsom difrakcijom (Veselinović i dr., 2014). Slika 5.14 pokazuje dobro slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela ispitivanih uzoraka. Za utaćnjavanje kristalne strukture poslužio je kompjuterski program *FullProf* u WinPLOTTR okruženju (McCusker i dr., 1999; Young, 1993; Rodriguez-Carvajal, 1990., 2005; Roisnel& Rodriguez-Carvajal, 2001). Na početku utaćnjavanja pušteni su da variraju samo parametri šuma, faktor skale i nula brojača. U sledećem koraku uključeni su parametri oblika refleksija (U , V , W), asimetrije i parametri jedinične ćelije. Na kraju su varirani strukturni parametri, odnosno, koordinate atoma i izotropni parametri pomeranja atoma. Okupacioni faktori B položaja, takođe su utaćnjavani kako bi se utvrdio tačan procenat zamene titanijumovih jona jonima kalaja. Kristalna struktura $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ praha kod koga je $x=0$, utaćnjavana je u tetragonalnoj $P4mm$ prostornoj grupi. Zadovoljavajuće vrednosti faktora pouzdanosti ($Rwp=16,2$ i $\chi^2=1,68$) dobijene ovim utaćnjavanjem potvrđuju valjanost izbora strukturnog modela. Takođe, difrakcioni podaci $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova kod kojih je x u intervalu $0,025 \leq x \leq 0,07$, utaćnjavani su u istoj prostornoj grupi. Međutim, slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela nije bilo zadovoljavajuće, pri čemu su i vrednosti faktora pouzdanosti bile relativno velike ($Rwp=24,2$ i $\chi^2=2,68$). Da bi se prevazišao ovaj problem utaćnjavanje je urađeno kao dvofazni sistem uz prisustvo tetragonalne $P4mm$ i ortorombične $Amm2$ prostorne grupe. Pri ovakvoj strategiji utaćnjavanja dobijene su značajno niže vrednosti faktora pouzdanosti ($Rwp=16,3$ i $\chi^2=1,94$), kao i bolje slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela što ukazuje na dobro izabran strukturni model. Podaci neutronske difrakcije za $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova kod kojih je $x=0,1$ i $0,12$, najpre su utaćnjavani kao monofazni tetragonalni sistemi sa prostornom grupom $P4mm$ što nije dalo zadovoljavajuće rezultate. U skladu sa tim, utaćnjavanje difrakcionih podataka za ove prahove izvedeno je kao kombinacija romboedarske $R3m$ i kubne $Pm\bar{3}m$ kristalne faze, čime je postignuto znatno bolje slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela, kao i niže vrednosti R faktora. Dakle, neutronska difrakciona analiza pokazala je

prisustvo romboedarske kristalne strukture, koja nije bila primećena primenom rendgenske difrakcione analize (Veselinović i dr., 2014).



Slika 5.14. Difraktogrami BTS prahova dobijeni eksperimentalno (crvena linija) i izračunavanjem Ritveldovom metodom (crna linija), kao i njihova razlika (plava linija).

Da bi se jasno razlikovale romboedarske refleksije u ovakvim sistemima, neophodno je veoma precizno odrediti položaje kiseonikovih atoma, koji su povezani sa tzv. nagnutošću TiO_6 oktaedara. Jasno razlikovanje refleksija koje pripadaju romboedarskoj kristalnoj strukturi u ovim sistemima, uslovljeno je položajima kiseonikovih atoma. S obzirom da rendgenska difrakciona analiza ne daje tačne položaje atoma kiseonika, posebno u jedinjenjima u kojima je prisutan atom veće atomske mase, otežana je jasna detekcija difrakcionih maksimuma romboedarske kristalne strukture. Zbog toga se romboedarska faza, u ovakvim sistemima, primenom rendgenske difrakcione analize, najčešće detektuje kao kubna (Varez i dr., 2004; Gaudon i dr., 2015). Imajući u vidu ova ograničenja XRD analize, struktura ispitivanih prahova proučavana je i metodom neutronske difrakcije. Dalje povećanje sadržaja kalaja u BaTiO_3 kristalnoj strukturi vodi ka potpunoj faznoj transformaciji u kubnu simetriju. Zato strukturno utačnjavanje difrakcionih podataka prikupljenih sa $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova za $x=0,15$ i $0,20$, daje najbolje rezultate za kubnu $Pm\bar{3}m$ prostornu grupu. Vrednosti parametara jediničnih ćelija u mnogome zavise od sadržaja kalaja u kristalnim strukturama. Sa porastom sadržaja kalaja u BaTiO_3 strukturi, refleksije se pomeraju ka nižim 2θ uglovima kao posledica povećanja vrednosti parametara jedinične ćelije zahvaljujući zameni Ti^{4+} jona većim jonima Sn^{4+} (tabela 5.6). Skoro linearna zavisnost parametra jedinične ćelije a od koncentracije Sn^{4+} jona (slika 5.15) potvrđuje da serija čvrstih rastvora $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prati Vegardovo pravilo (Végard, 1922):

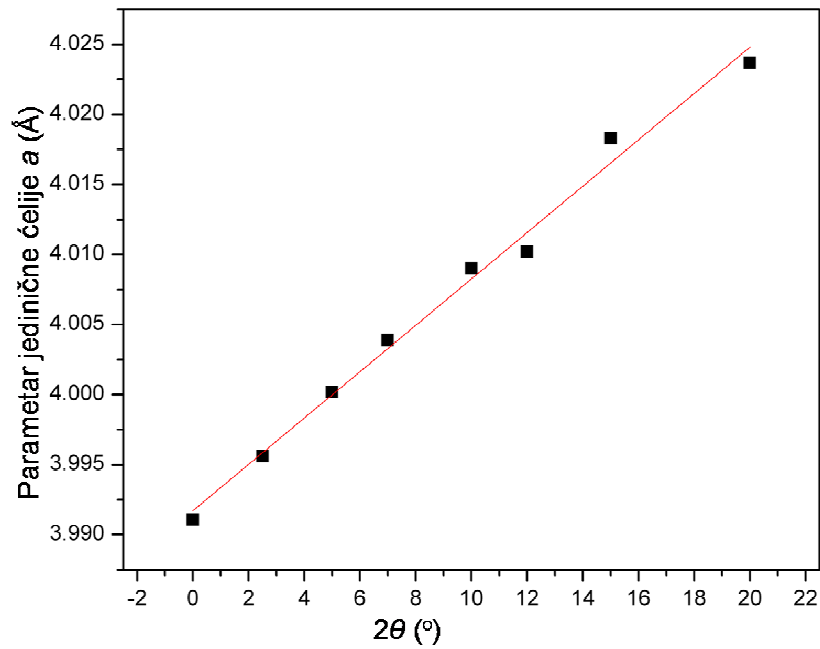
$$a(x) = 0.1640(4)x + 10.6021(5) \quad (32)$$

Vrednosti zapremina jediničnih ćelija (tabela 5.6), pokazuju približno linearnu zavisnost od sadržaja titanijuma u BTS strukturama (slika 5.16) što je potvrđeno i sledećom jednačinom:

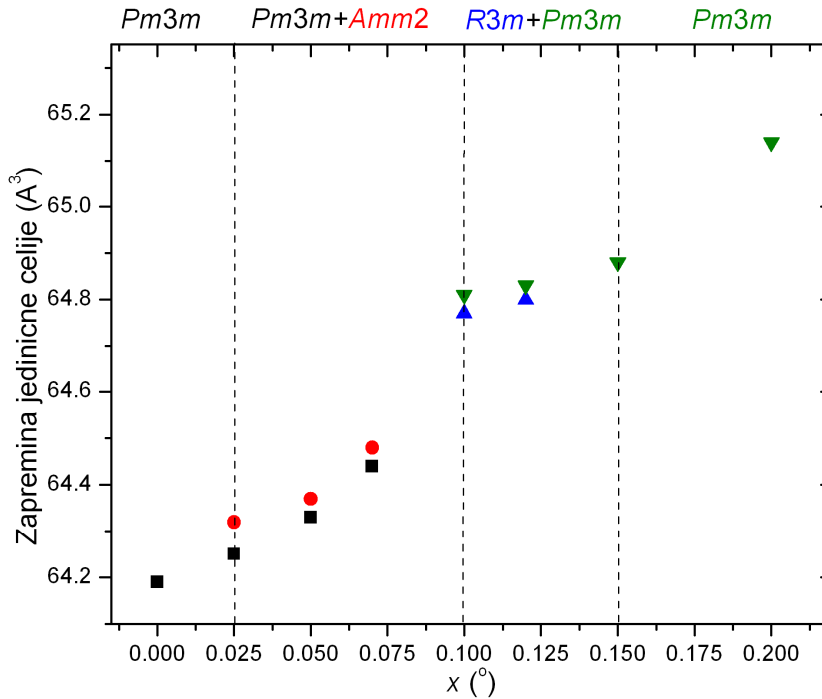
$$V(x) = 5.2(4)x + 64.15(4) \quad (33)$$

Tabela 5.6. Parametri jediničnih ćelija BTS prahova izračunati na osnovu podataka dobijenih NPD metodom.

x	Prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	$P4mm$	3,9924(7)		4,0302(7)	64,19(3)
0,025	$P4mm$	3,9956(5)		4,0248(6)	64,25(2)
	$Amm2$	3,9974(8)	5,6632(12)	5,6825(9)	64,32(4)
0,05	$P4mm$	4,0002(3)		4,0202(4)	64,33(3)
	$Amm2$	3,9998(14)	5,6698(2)	5,6773(2)	64,37(8)
0,07	$P4mm$	4,0039(7)		4,0200(10)	64,44(3)
	$Amm2$	4,0044(2)	5,6737(8)	5,6762(8)	64,48(2)
0,10	$R3m$	5,6779(8)		6,960(2)	64,77(4)
	$Pm\bar{3}m$	4,0168(1)			64,81(3)
0,12	$R3m$	5,6789(6)		6,9601(7)	64,80(3)
	$Pm\bar{3}m$	4,0173(4)			64,83(1)
0,15	$Pm\bar{3}m$	4,0183(5)			64,88(7)
0,20	$Pm\bar{3}m$	4,0237(5)			65,14(3)



Slika 5.15. Zavisnost promene parametra jedinične ćelije a od sadržaja Sn^{4+} jona u kristalnoj strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova.



Slika 5.16. Zavisnost vrednosti zapremine jedinične ćelije V od sadržaja Sn^{4+} jona u kristalnoj strukturi $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ prahova.

Zamena jona sa manjim jonskim radijusom ($Ti^{4+}=0,605\text{Å}$) jonom većeg jonskog radijusa vodi ka smanjenju distorzije idealne kubne rešetke ABO_3 perovskitne strukture što se ogleda u smanjenju tzv. Goldšmitovog faktora tolerancije t . Ovaj parametar može da se prikaže sledećom jednačinom:

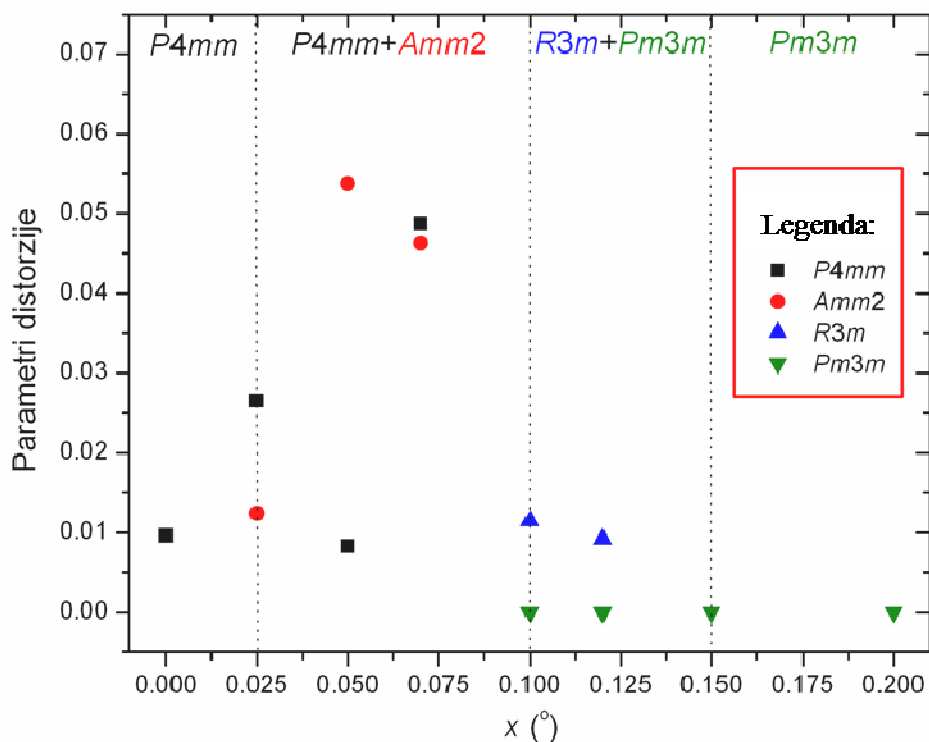
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (34)$$

gde su R_A , R_B jonski radijusi A i B katjona, a R_O jonski radijus kiseonika u ABO_3 perovskitnim strukturama. Goldšmitov faktor idealno kubne perovskitne ABO_3 strukture jednak je jedinici (Zhang i dr., 2007; Li i dr., 2004, Wang i dr., 2010, Veličkov i dr., 2007). Potpuna zamena Ti^{4+} jona većim Sn^{4+} jonima, redukuje t vrednost od 1,059 za čist $BaTiO_3$ na 1,016 za $BaSnO_3$ što pokazuje da je stabilisana kubna perovskitna struktura.

Utačnjene vrednosti položaja atoma i okupacionih faktora prikazane su u tabeli 5.7. Frakcione okupacije Ti^{4+} i Sn^{4+} unutar kristalografskog B -položaja utičnjavane su u skladu sa projektovanim hemijskim sastavom za sve ispitivane prahove. Zahvaljujući značajnoj razlici u neutronske form faktora jezgara atoma Ti (-3,3 fm) i Sn (6,22 fm), moguće je sa velikom preciznošću odrediti distribuciju ovih atoma unutar B kristalografskog položaja. Utačnjavanje okupacionih položaja atoma kiseonika nije pokazalo značajno odstupanje od punog zauzeća tako da su okupacije za ove položaje fiksirane na jedinicu.

Srednje vrednosti međuatomskih rastojanja metal-kiseonik rastu sa porastom sadržaja kalaja, ukazujući na prisustvo većeg katjona u kristalografskom B položaju. Katjon Ba^{2+} u $BaTiO_3$ kristalnim strukturama, okružen je sa 12 susednih kiseonikovih atoma tako da je teorijska vrednosti dužina veza $Ba-O$, izračunata na osnovu tabelarnih vrednosti jonskih radijusa, jednaka 2,8 Å (Shannon, 1976). Izračunate srednje vrednosti dužina $Ba-O$ veza su u intervalu 2,833-2,845 Å (tabela 5.7). Lako je uočiti da srednje vrednosti ovih dužina lagano rastu sa porastom sadržaja kalaja u BTS kristalnim strukturama. Katjon Ti^{4+} povezan je sa šest atoma kiseonika, obrazujući TiO_6 oktaedre. Teorijska dužina $Ti-O$ veza unutar TiO_6 oktaedra, izračunata kao suma $Ti^{4+}-O^{2-}$ jonskih radijusa, jeste 2,005 Å (Shannon, 1976). Strukturno utičnjavanje pokazuje porast srednje vrednosti dužina veza $Ti-O$ u intervalu od 2,006 do 2,012 Å

kao posledica ulaska katjona većeg jonskog radijusa u kristalnu strukturu BTS prahova (tabela 5.7). Dobijeni rezultati pokazuju da uvođenje kalaja vodi ka smanjenju distorzije TiO_6 oktaedara, tj. boljem uređenju kristalne strukture. Duže apikalne Ti—O veze se skraćuju sa porastom sadržaja kalaja, dok se kraće apikalne Ti—O veze produžavaju, čime dolazi do formiranja pravilnog TiO_6 oktaedra karakterističnog za kubnu simetriju (Liu i dr., 1998). Koristeći izračunate vrednosti međuatomske Ti—O rastojanja procenjene su distorzije TiO_6 oktaedara. Na slici 5.17 predstavljena je promena vrednosti distorzija TiO_6 oktaedara u zavisnosti od promene sadržaja titanijuma u BTS kristalnim strukturama. Očigledno je da distorzija TiO_6 oktaedara opada sa porastom sadržaja titanijuma, da bi se vrednost ovog parametra za $x \geq 0,15$ izjednačila sa nulom što je karakteristično za kubnu simetriju.



Slika 5.17. Zavisnost parametara distorzije oktaedara i nominalnog sadržaja Sn^{4+} jona u BTS prahovima.

Tablela 5. 7. Utačnjene vrednosti položaja atoma, okupacionih faktora i faktora pouzdanosti BTS prahova.

<i>x</i>	0,0	0,025	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,20					
Prostorna grupa	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i>	<i>R3m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	<i>R3m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>
Sadržaj faza (%)	100	42,74	57,26	13,82	86,18	7,30	93,70	6,30	93,7	11,44	88,56	100	100
Ba													
<i>x</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>y</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>z</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Occ</i>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ti/Sn													
<i>x</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,512(3)	0,5	0,504(6)	0,5	0,5	0,5
<i>y</i>	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,512(3)	0,5	0,504(6)	0,5	0,5	0,5
<i>z</i>	0,4983(2)	0,4986(2)	0,529(3)	0,4993(6)	0,518(4)	0,513(7)	0,522(4)	0,512(3)	0,5	0,504(6)	0,5	0,5	0,5
<i>Occ</i> (Ti)	1	0,962(7)	0,962(7)	0,940(4)	0,940(4)	0,092(6)	0,092(6)	0,891(2)	0,891(2)	0,871(6)	0,871(6)	0,857(5)	0,799(8)
<i>Occ</i> (Sn)		0,038(3)	0,038(3)	0,059(9)	0,059(9)	0,078(3)	0,078(3)	0,108(3)	0,108(3)	0,123(3)	0,123(3)	0,142(5)	0,201(2)
O1													
<i>x</i>	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,514(8)	0,0	0,510(8)	0,0	0,0	0,0
<i>y</i>	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,514(8)	0,5	0,510(8)	0,5	0,5	0,5
<i>z</i>	0,0021(2)	0,0017(2)	0,490(1)	0,0018(7)	0,494(5)	0,0147(1)	0,492(2)	-0,0164(7)	0,5	-0,017(3)	0,5	0,5	0,5
<i>Occ</i>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
O2													
<i>x</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
<i>y</i>	0,0	0,0	0,252(8)	0,0	0,255(1)	0,0	0,251(3)	0,0					
<i>z</i>	0,5182(2)	0,511(2)	0,233(5)	0,4988(1)	0,239(3)	0,542(7)	0,240(5)	0,553(3)					
<i>Occ</i>	1	1	1	1	1	1	1	1		1			
Srednja dužina veza (Å)													
Ti/Sn—O	2,006	2,003	2,012	2,003	2,007	2,007	2,009	2,007	2,007	2,008	2,009	2,009	2,012
Ba—O	2,833	2,832	2,832	2,834	2,834	2,837	2,836	2,842	2,838	2,842	2,840	2,841	2,845
R faktori													
<i>Rwp</i>	16,2		16,3	16,6		16,9		19,2		15,1		17,2	18,6
χ^2	1,68		1,94	2,97		1,98		0,74		1,71		3,36	2,77
<i>R_B</i>	8,72	4,85	5,48	5,08	4,97	8,08	4,49	4,65	2,88	4,54	3,16	3,11	4,85

Ako se uporede rezultati dobijeni medom rendgenske difrakcione analize i podaci dobijeni metodom neutronske difrakcije, mogu se uočiti izvesna odstupanja u faznom sastavu ispitivanih prahova (tabela 5.8).

Rendgenska difrakciona analiza predstavlja metodu koja je veoma korisna, čak i u prednosti u odnosu na neutronske difrakciju pri analizi cepanja difrakcionih maksimuma što je od neprocenjivog značaja za praćenje faznih transformacija. Takođe, razlika u snazi rasipanja (atomske faktore rasipanja) rendgenskog zračenja prisutnih katjona kod BTS prahova veća je nego razlika u neutronske faktore rasipanja. Sa druge strane, podaci dobijeni neutronske difrakcijom daju neuporedivo tačnije vrednosti položaja atoma i njihovih parametara pomeranja (temperaturnih parametara), posebno kada je u pitanju visoka pseudo simetrija (Barnes i dr., 2006, Baszczuk i dr. 2015, Avdeev i dr., 2014).

Tabela 5.8. Fazni sastav BTS prahova određen na osnovu XRD i NPD podataka.

Uzorak	XRD	NPD
BT	T	T
BTS2,5	T	T+O
BTS5	T	T+O
BTS7	T	T+O
BTS10	T+C	R+C
BTS12	C	R+C
BTS15	C	C
BTS20	C	C

- C-kubna, T-tetragonalna, R-romboedarska i O-ortorombična simetrija

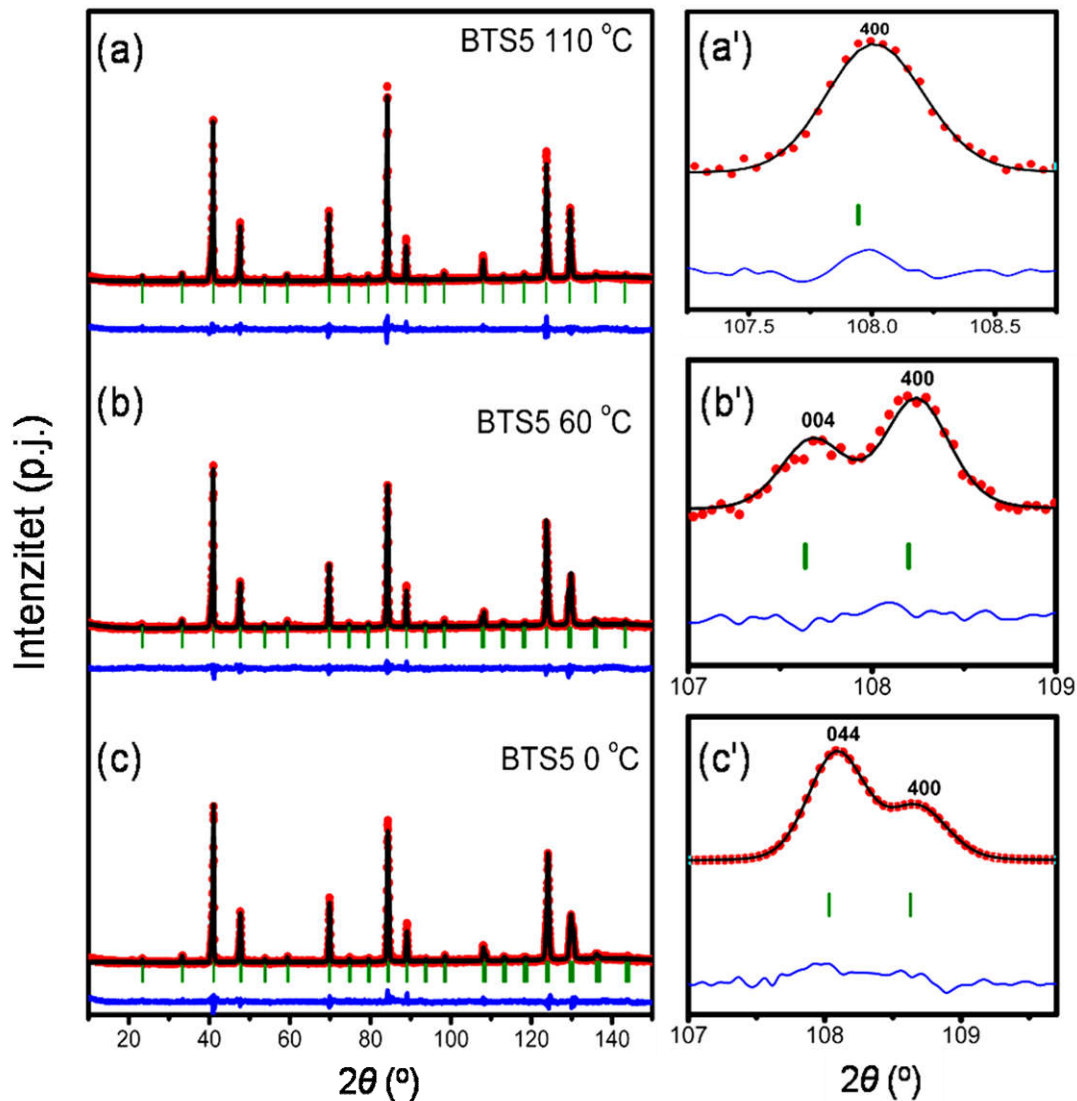
Rezultati Ritveldovog utičnjavanja podataka dobijenih rendgenske difrakcione analizom pokazali su faznu transformaciju od tetragonalne (za $0 \leq x \leq 0,07$) do kubne (za $x = 0,12; 0,15$ i $0,20$) kristalne strukture, bez prisustva druge faze. Izuzetak je jedino prah sa $x = 0,10$ kod koga je strukturno utičnjavanje pokazalo istovremeno prisustvo tetragonalne i kubne kristalne faze. Međutim, podaci dobijeni strukturnim utičnjavanjem podataka prikupljenih neutronske difrakcione analizom ukazuju na

prisustvo određene količine ortorombične $Amm2$ kristalne faze u $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ prahovima sa nominalnim sastavom $0 \leq x \leq 0,07$, kao i prisustvo romboedarske $R3m$ kristalne faze u uzorcima kod kojih je $x=0,10$ i $0,12$. Ova odstupanja mogu da budu objašnjena činjenicom da položaji kiseonikovih atoma, posebno uz prisustvo atoma sa većim atomskim brojem (kao što je Ba), ne mogu da budu određeni sa velikom tačnošću korišćenjem rendgenske difrakcione analize. Udeo u intenzitetima difrakcionih maksimuma na rendgenskom dijagramu praha, koji potiče od teških atomima dominantan je zahvaljujući velikim vrednostima faktora rasipanja, sa druge strane, elementi sa malim atomskim brojem, kao što je kiseonik, nedovoljno doprinose intenzitetu refleksija usled male vrednosti atomskog faktora rasipanja rendgenskog zračenja (Ebbinghaus i dr., 2002, Sears, 1992). Sa druge strane, snaga neutronske rasejanja ne zavisi od atomskog broja, omogućavajući značajno preciznije određivanje položaja lakih atoma, kao što je kiseonik, kao i dužina veza metal-kiseonik, čime se postiže preciznije određivanje i bolje razumevanje faznih transformacija (Ivanov i dr., 2010, Larrégola i dr., 2010). Pored toga, ispitivani prahovi, zapravo poseduju pseudo kubnu jediničnu ćeliju, što dodatno komplikuje određivanje prostorne grupe i kristalne strukture (Barnes i dr., 2006). U ovom slučaju, neutronske difrakcionom analizom dobijene su tačnije vrednosti položaja atoma kiseonika kao i vrednosti parametara pomeranja atoma.

5.1.5 Temperaturna zavisnost strukturnih svojstava BTS prahova

U cilju što boljeg razumevanja faznih transformacija BTS keramika izazvanih promenom temperature urađena je detaljna strukturna analiza BTS5 praha na tri različite temperature (110, 60 i 0 °C). Strukturne promene proučavane su metodom Ritveldovog utičnjavanja podataka prikupljenih neutronske difrakcionom analizom na polikristalnom uzorku. Neutronske dijagrami praha prikazani na slici 5.18 (a-c) pokazuju odsustvo bilo kakvih nečistoća ili nehomogenosti ispitivanog praha na datim temperaturama. Sa dijagrama BTS5 praha na 110 °C (slika 5.18a') vidi se da nema cepanja (400) refleksije što ukazuje na kubnu kristalnu strukturu. Na nižim temperaturama oblik analizirane refleksije se menja što je pokazatelj snižavanja kristalne simetrije. Na temperaturi od 60 °C, dijagram praha pokazuje cepanje

karakterističnog difrakcionog maksimuma na (004) i (400) refleksije sa odnosom intenziteta približno 2:1 (slika 5.18b') kao posledica razlike u dužinama a i c kristalografske ose karakteristične za tetragonalnu kristalnu simetriju. Analizom dijagrama praha dobijenog na temperaturi od 0°C , refleksija (400) je podeljena na (044) i (400) ukazujući na ortorombičnu kristalnu strukturu sa parametrima jedinične ćelije $a \approx b \neq c$ (slika 5.18c').



Slika 5.18. Dijagrami utajčnjavanja strukture BTS5 praha i promena oblika refleksije 400 na temperaturama od (a) 0° , (b) 60° i (c) 110°C .

Utačnjene vrednosti parametara jediničnih ćelija, položaja atoma kao i faktora pouzdanosti BTS5 praha na temperaturama od 0, 60 i 110 °C prikazane su tabeli 5.9. Promena parametara jedinične ćelije sa temperaturom ukazuje na pojavu faznih transformacija. Očigledno je (slika 5.19) da promena temperature implicira promenu parametara jedinične ćelije u sva tri kristalografska pravca. Povećanje temperature uslovljava izduženje kristalografske a ose uz istovremeno skraćenje c ose što predstavlja potvrdu faznih transformacija.

Tabela 5.9. Promena vrednosti međuatomskih rastojanja BTS5 praha (u Å) sa promenom temperature.

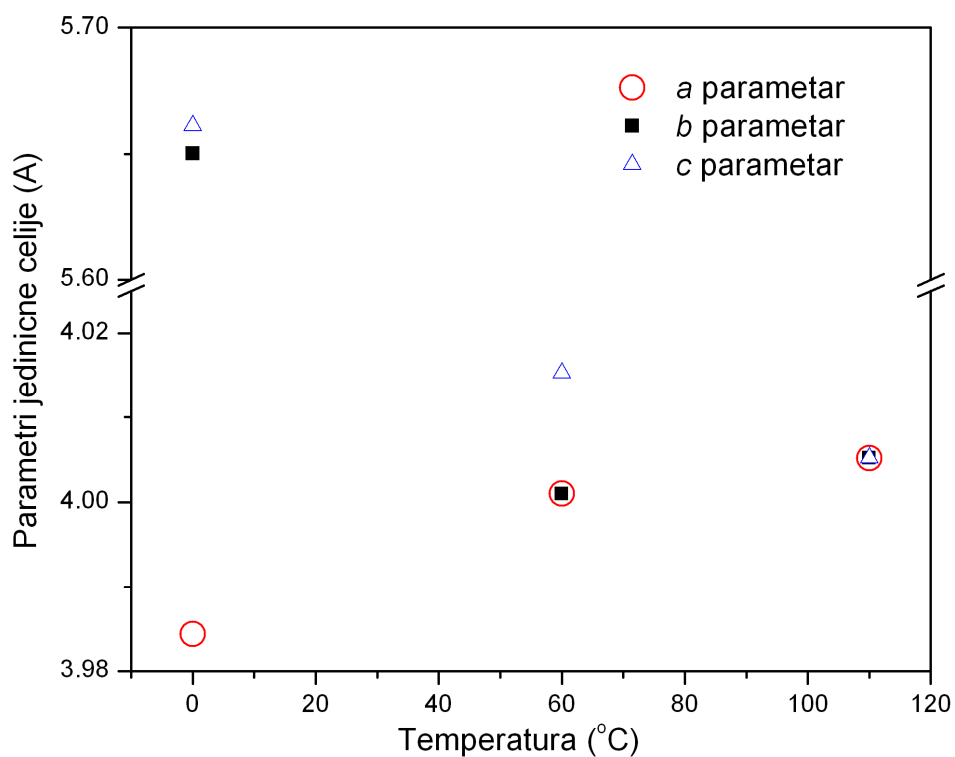
Utačnjeni parametri	Temperatura (°C)		
	Prostorna grupa		
	0 <i>Amm2</i>	60 <i>P4mm</i>	110 <i>Pm-3m</i>
Parametri rešetke			
a (Å)	3,9844(6)	4,0010(5)	4,0052(4)
b (Å)	5,6503(9)	4,0010(5)	
c (Å)	5,6614(9)	4,0153(3)	
V (Å ³)	127,45(5)	64,27(5)	64,25(9)
Položaji atoma i parametri pomeranja atoma B (Å ²)			
Ba			
x	0,0	0,0	0,0
y	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0
B_{11}	-0,9(9)	-0,58(5)	-0,45(3)
B_{22}	0,2(6)	-0,58(5)	-0,45(3)
B_{33}	-01,4(7)	-1,89(7)	-0,45(3)
Ti/Sn			
x	0,5	0,5	0,5
y	0,5	0,5	0,5
z	0,502(5)	0,489(2)	0,5
B_{11}	0,24(6)	-0,3(10)	-0,21(10)
B_{22}	-2,08(1)	-0,3(10)	-0,21(10)
B_{33}	1,37(6)	0,09(7)	-0,21(10)
O1			
x	0,0	0,5	0,0
y	0,0	0,5	0,5
z	0,489(5)	-0,021(14)	0,5
B_{11}	0,00580	-0,51(2)	0,051(5)
B_{22}	-0,00319	-0,51(2)	-0,29(3)
B_{33}	-0,00580	-0,12(3)	-0,29(3)

O2

x	0,5	0,5
y	0,250(4)	0,0
z	0,245(9)	0,506(7)
B_{11}	-0,36(3)	-0,22(1)
B_{22}	-0,21(5)	-0,22(1)
B_{33}	0,31(1)	-0,55(1)

Faktori pouzdanosti

R_{wp}	14,5	16,4	16,2
R_B	5,81	6,73	5,43
χ^2	1,44	1,23	1,25



Slika 5.19. Promena vrednosti parametara jedinične ćelije BTS5 praha sa promenom temperature.

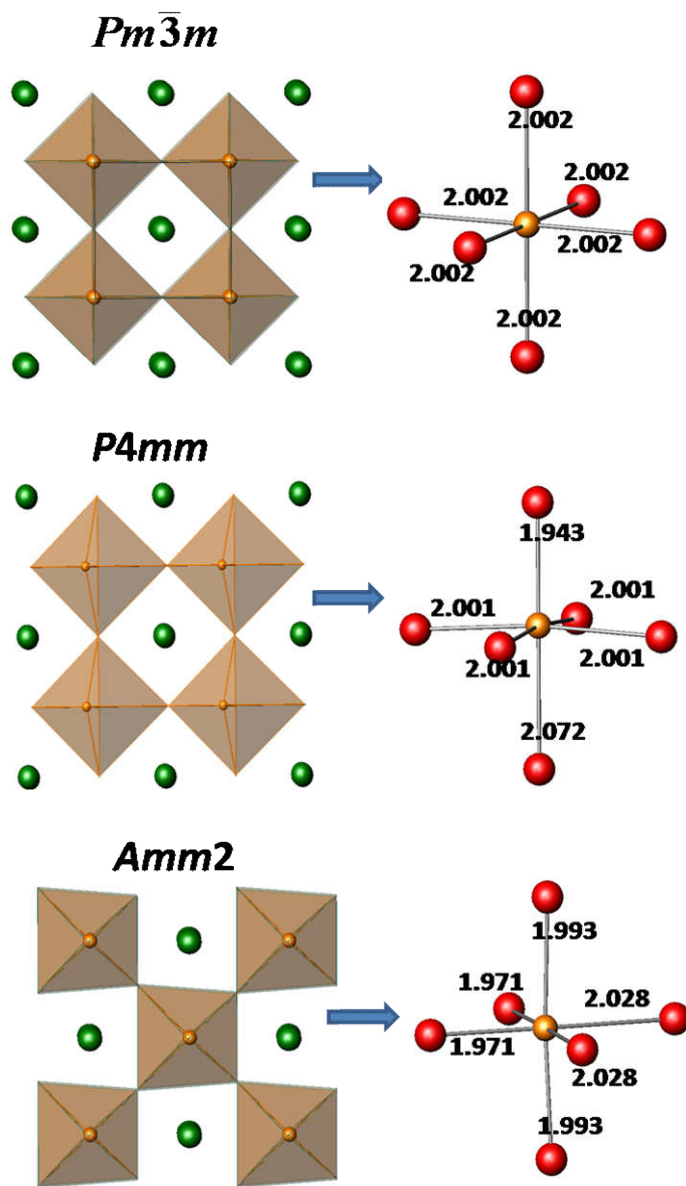
U tabeli 5.10 prikazane su utučnjene vrednosti međuatomskih rastojanja BTS5 praha na temperaturama od 0, 60 i 110 °C. Srednje vrednosti dužina veza menjaju se sa

promenom temperature što je jasan pokazatelj strukturnih promena. Na temperaturi od 110 °C kristalna struktura BTS5 praha je kubna sa $Pm\bar{3}m$ prostornom grupom. Ritveldovo utičnjavanje pokazalo je šest identičnih Ti—O međuatomskih rastojanja od 2,0026(5) Å. Snižavanje temperature od 110 do 60 °C prouzrokovalo je promenu dužina veza unutar TiO_6 oktaedara kao i pomeranje titanijumovih i kiseonikovih jona uslovljavajući faznu transformaciju od kubne $Pm\bar{3}m$ ka tetragonalnoj $P4mm$ prostornoj grupi. Ova pomeranja atoma rezultirala su distorzijom TiO_6 oktaedara duž [001] kristalografskog pravca. Tako da je duž ovog pravca dobijena jedna kraća Ti—O veza od 1,9435(3) Å i jedna duža Ti—O veza od 2,0720(3) kao i četiri planarne Ti—O veze jednakih dimenzija od 2,0010(9) Å. Rezultati Ritveldovog utičnjavanja NPD podataka prikupljenih za BTS5 uzorak na 0 °C pokazuju dalje snižavanje simetrije do

Tabela 5.10. Promena vrednosti međuatomskih rastojanja BTS5 praha (u Å) sa promenom temperature

Dužina međuatomskih rastojanja	Temperatura (°C)		
	Prostorna grupa		
	0	60	110
	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>
Ba-O1	2,8897	2,8303	2,832
Ba-O1	2,7718	2,8303	2,832
Ba-O1	2,8258	2,8303	2,832
Ba-O1	2,8258	2,8303	2,832
Ba-O2 x2	2,8121	2,8628	2,832
Ba-O2 x2	2,8121	2,8628	2,832
Ba-O2 x2	2,8332	2,8059	2,832
Ba-O2 x2	2,8332	2,8059	2,832
Srednja vrednost	2,824	2,833	2,832
Ti-O1	1,9936	1,9435	2,0026
Ti-O1	1,9936	2,072	2,0026
Ti-O2 x2	2,028	2,001	2,0026
Ti-O2 x2	1,9717	2,001	2,0026
Srednja vrednost	1,997	2,003	2,0026

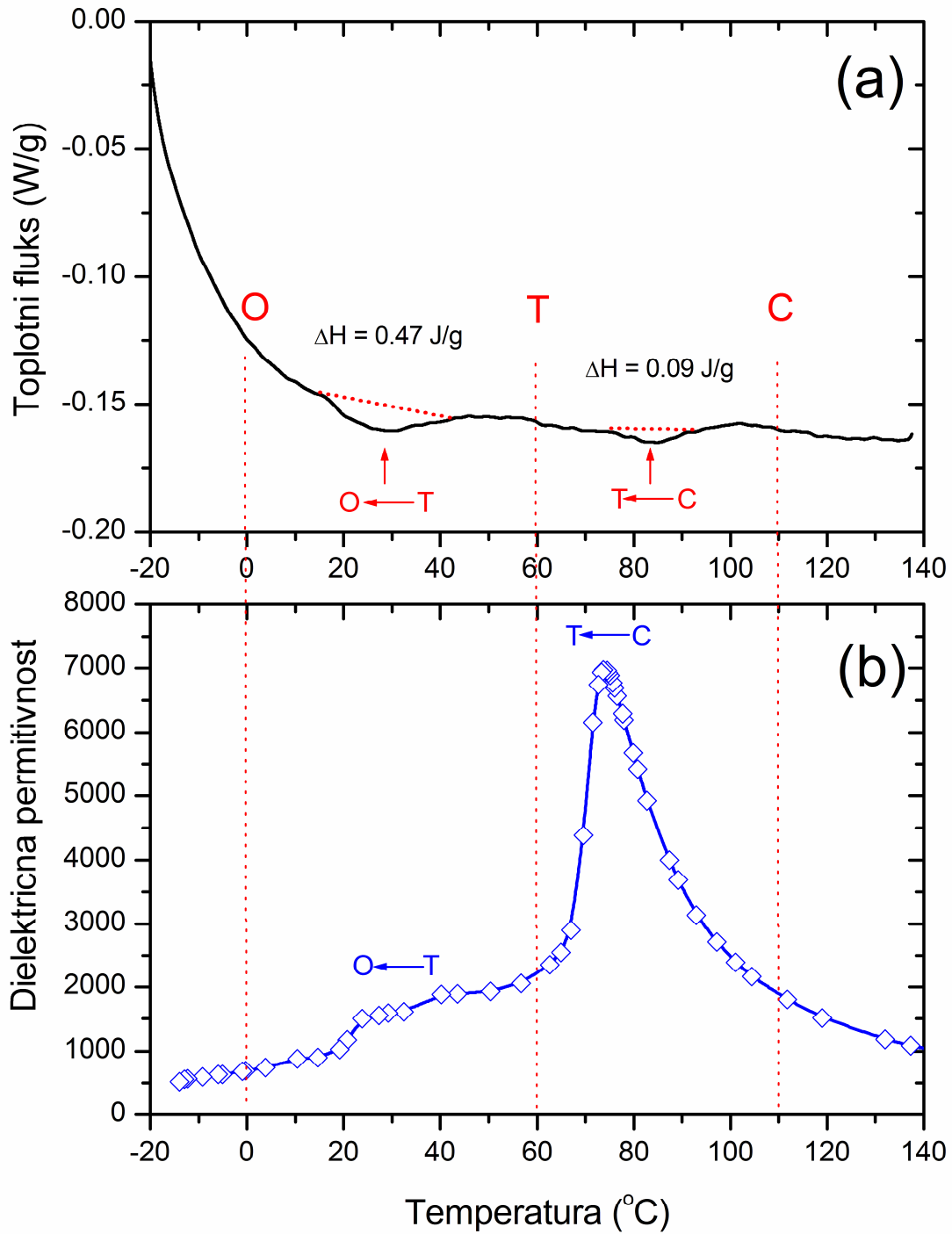
ortorombične $Amm2$ kristalne sisteme. Ova fazna transformacija vodi ka daljoj distorziji TiO_6 oktaedara duž $[011]$ kristalografskog pravca, pri čemu se uočavaju dve duže $Ti-O$ veze od 2,0280(3) Å, dve kraće $Ti-O$ veze od 1,9717(2) Å, kao i dve $Ti-O$ veze srednje dužine od 1,9936(6) Å. Utačnjene srednje vrednosti dužina veza $Ba-O$ su 2,832(9), 2,833(5) i 2,824(5) Å za prah BTS5 na temperaturama redom 110, 60 i 0 °C (slika 5.20), ukazujući na to da promena temperature od 110 preko 60 do 0 °C ne dovodi do značajnih promena u geometriji BaO_{12} poliedara.



Slika 5.20. Promena strukture BTS5 materijala sa promenom temperature.

5.1.6. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija urađena je sa ciljem da se potvrde podaci o faznim transformacijama BTS prahova, dobijeni primenom strukturnog utajavanja NPD podataka. Rezultati DSC analize i relativne dielektrične permitivnosti prikazani su na slici 5.21. U temperaturskom intervalu od 140 do -20 °C, zapažaju se dva endotermna pika (slika 5.21a) što ukazuje na dve polimorfne fazne transformacije u posmatranom temperaturskom intervalu (C→T→O). Pik na 74 °C odgovara faznoj transformaciji od kubne ka tetragonalnoj kristalnoj strukturi BTS praha, dok je širok pik između 40 i 25 °C posledica fazne transformacije od tetragonalne ka ortorombičnoj simetriji. Odgovarajuće entalpije faznih transformacija izračunate na osnovu podataka dobijenih DSC analizom su $0,09$ J/g za C→T transformaciju i $0,47$ J/g za T→O faznu transformaciju. Na slici 5.21b prikazana je relativna dielektrična permitivnost pri frekvenci od 1 kHz tokom hlađenja od 140 do -20 °C. Merenje je urađeno na frekvenci od 1 kHz jer se na taj način dobijaju informacije relevantne za praktičnu primenu barijum titanatnih keramičkih materijala. Na osnovu podataka predstavljenih na slikama 5.21a i 5.21b jasno se uočavaju dve fazne transformacije što je u skladu sa rezultatima NPD analize. Rezultati DSC analize prikupljeni u režimu zagrevanja pokazuju da je temperatura faznog prelaza od ortorombične ka tetragonalnoj strukturi na ~ 30 °C, dok je temperatura faznog prelaza od tetragonalne ka kubnoj simetriji na 74 °C. Rezultati dielektrične permitivnosti prikupljeni u režimu hlađenja pokazuju jasno definisan C→T fazni prelaz na 76 °C, kao i difuzni T→O fazni prelaz između 50 i 20 između 40 i 25 °C. Blago odstupanje u temperaturama faznih prelaza određenih na osnovu DSC merenja i merenja dielektrične permitivnosti može da bude posledica uslova merenja: DSC merenje je urađeno u režimu grejanja (od 20 do 140 °C), dok su podaci dielektrične permitivnosti prikupljeni u režimu hlađenja (od 140 do 20 °C).



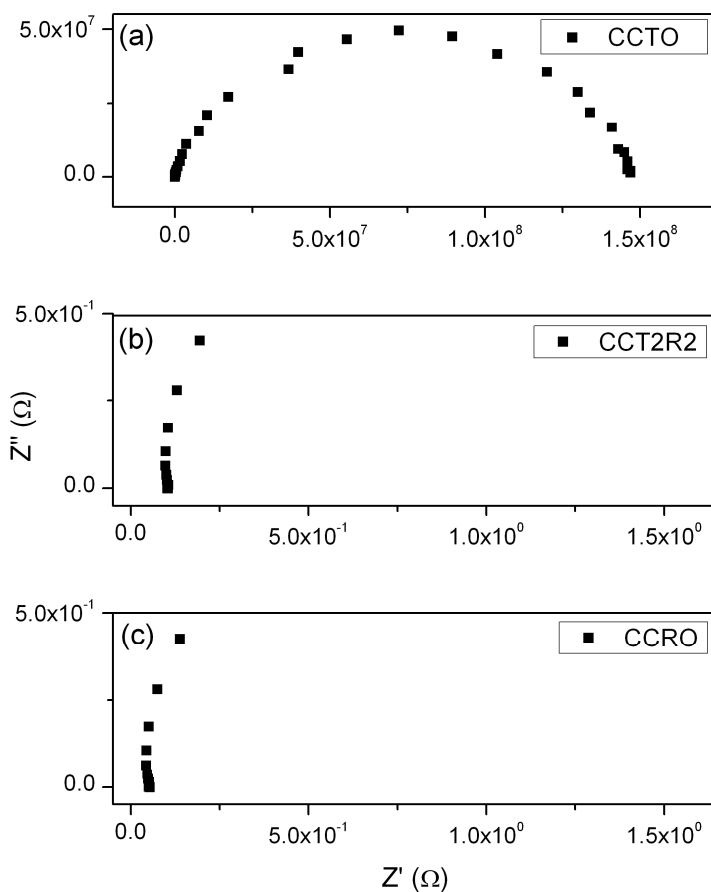
Slika 5.21. DSC kriva i promena dielektrične permitivnosti sa promenom temperature BTS5 praha.

5. 2. Serija čvrstih rastvora $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$

5.2.1. Električna svojstva $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijala

5.2.1.1. Impedansna spektroskopija (IS)

U cilju detaljne analize električnih svojstava $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijala, kao i analize uticaja promene stehiometrije na električnu otpornost ovih materijala, urađena je impedansna spektroskopska karakterizacija.



Slika 5.22. Impedansni spektri: a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), b) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ (CCT2R2), i c) $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (CCRO) na sobnoj temperaturi.

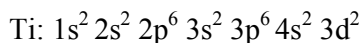
Prvo su urađena impedansna merenja na sobnoj temperaturi za sva tri ispitivana uzorka: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ (CCT2R2) i $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (CCRO). Dobijeni rezultati prikazani su Najkvistovim (Nyquist) dijagramima, koji prikazuju zavisnost imaginarne komponente impedanse Z'' u funkciji realne komponente Z' pri čemu

dobijene tačke u dijagramima odgovaraju različitim frekvencijama (slika 5.22 a-c). Vidi se da je impedansni dijagram CCTO keramike potpuno drugačiji u odnosu na impedansne dijagrame CCR2T2 i CCRO materijala. Ekvivalentno kolo koje odgovara dobijenim podacima za CCTO materijal je paralelna veza otpornika i kondenzatora (CPE komponente). Dobijene vrednosti otpora kreću se približno od 1 do 150 M Ω . Dobijeni podaci za CCT2R2 i CCRO materijale pokazuju nagomilavanje tačaka za sve više i srednje frekvencije oko vrednosti 0,1 Ω , odnosno 0,05 Ω . Tek na vrlo niskim frekvencijama od 0,1 do 0,01 Hz ponašanje ovih provodnih keramika može se predstaviti serijskom vezom otpornika i kondenzatora. Razlika u dobijenim otporima između ovih materijala iznosila bi više od osam redova veličine u kolu jednosmerne struje. Specifična provodljivost za ove tri keramike, na četiri karakteristične frekvencije, prikazana je u tabeli 5.11.

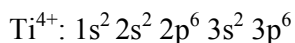
Tabela 5. 11. Zavisnost specifične električne provodljivosti od frekvencije $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijala na sobnoj temperaturi.

Frekvencija (kHz)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		
	CCTO	CCT2R2	CCRO
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	6,0	7,1
10	$2,6 \cdot 10^{-5}$	11,6	21,0
1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	11,3	19,0
0,1	$4,0 \cdot 10^{-7}$	11,2	18,6

Ovako velika razlika u provodljivosti ova dva tipa materijala, CCTO s jedne strane i CCRO i CCT2R2 s druge strane, u literaturi (Brize i dr., 2011, Tran i dr., 2006) se objašnjava elektronskim konfiguracijama jona Ti^{4+} i jona Ru^{4+} u ovim jedinjenjima. Atom titanijuma je 3d element sa sledećom elektronskom konfiguracijom:

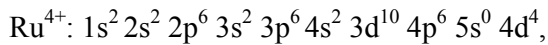


Međutim, kao četvorovalnetni katjon u CCTO materijalu ima sledeću elektronsku konfiguraciju:

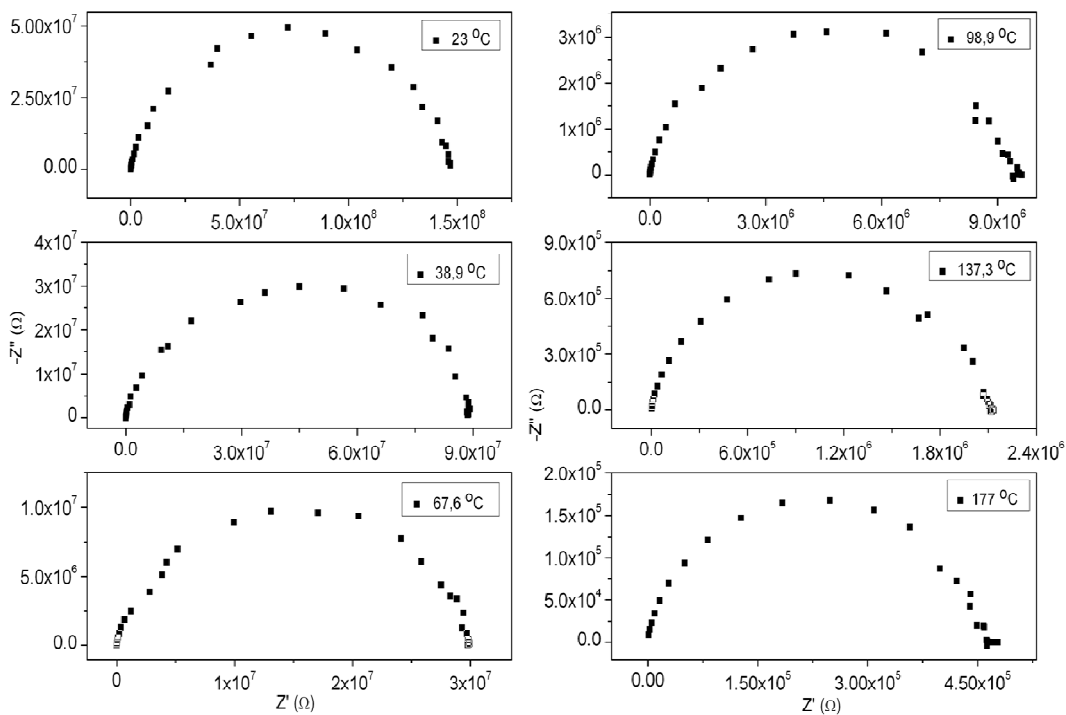


sa zatvorenim spoljašnjim $3p^6$ ljuskama pa se u skladu sa njihovom dobrom lokalizovanošću može objasniti relativno niska elektronska provodljivost. Izomorfnom

zamenom jona Ti^{4+} jonom Ru^{4+} dolazi do potpuno drugačije elektronske konfiguracije. Naime, Ru^{4+} ima sledeću elektronsku konfiguraciju:



odnosno odlikuje se nepopunjenom d podljuskom jer se u njoj sadrže $4d^4$ elektrona. Ova četiri elektrona u oktaedarskom kristalnom okruženju naseljavaju t_g kristalne orbitale koje sadrže dva nesparena d elektrona, tj. Ru^{4+} predstavlja magnetni jon u CCRO kristalu. Ovo stvara uslove za pojavu tzv. Kondovog mehanizma gde ulogu lokalizovanih elektrona igraju Cu 3d elektroni dok ulogu provodnih elektrona imaju 4d elektroni magnetnog jona Ru^{4+} kao što je opisano u literaturi.

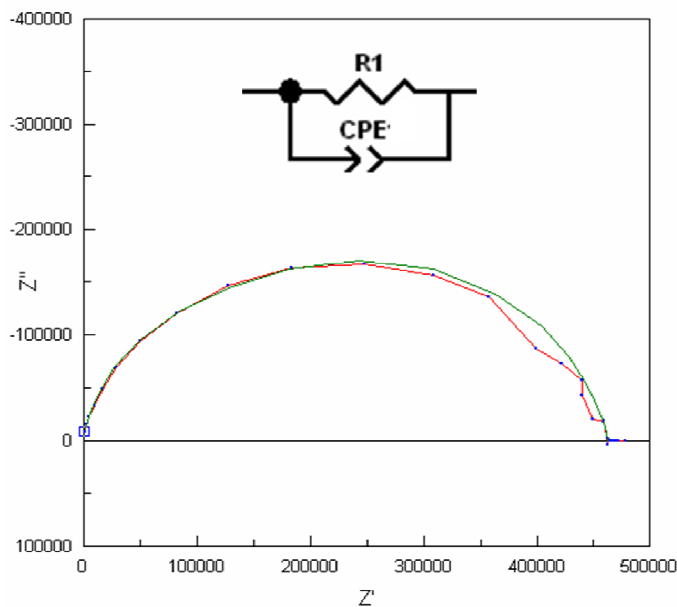


Slika 5.23. Prikaz zavisnosti impedanse od promene temperature CCTO sistema.

Dalja analiza električnih karakteristika CCTO keramike izvršena je merenjem električne otpornosti u režimu hlađenja od 150 °C do sobne temperature (23 °C) u intervalu frekvencija od 0,01Hz do 100 kHz.

Na slici 5.23 prikazani su Najkvistovi dijagrami CCTO materijala izmereni na različitim temperaturama u atmosferi vazduha. Dobijeni impedansni dijagrami najverovatnije potiču i od impedanse zrna i od impedanse granice zrna. Zbog nemogućnosti da se ovi doprinosi kvalitetno razdvoje urađeno je fitovanje sumarnih

podataka primenom ekvivalentnog kola prikazanog na slici 5.24, uz pomoć kompjuterskog programa *Z-View2*.



Slika 5.24. Prikaz modela ekvivalentnog kola koji je korišćen za fitovanje impedansnih spektara CCTO materijala.

Na osnovu vrednosti električnog otpora dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka izračunate su vrednosti specifičnog električnog otpora ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$], kao i vrednosti specifične električne provodljivosti σ [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$] i prikazane u tabeli 5. 12.

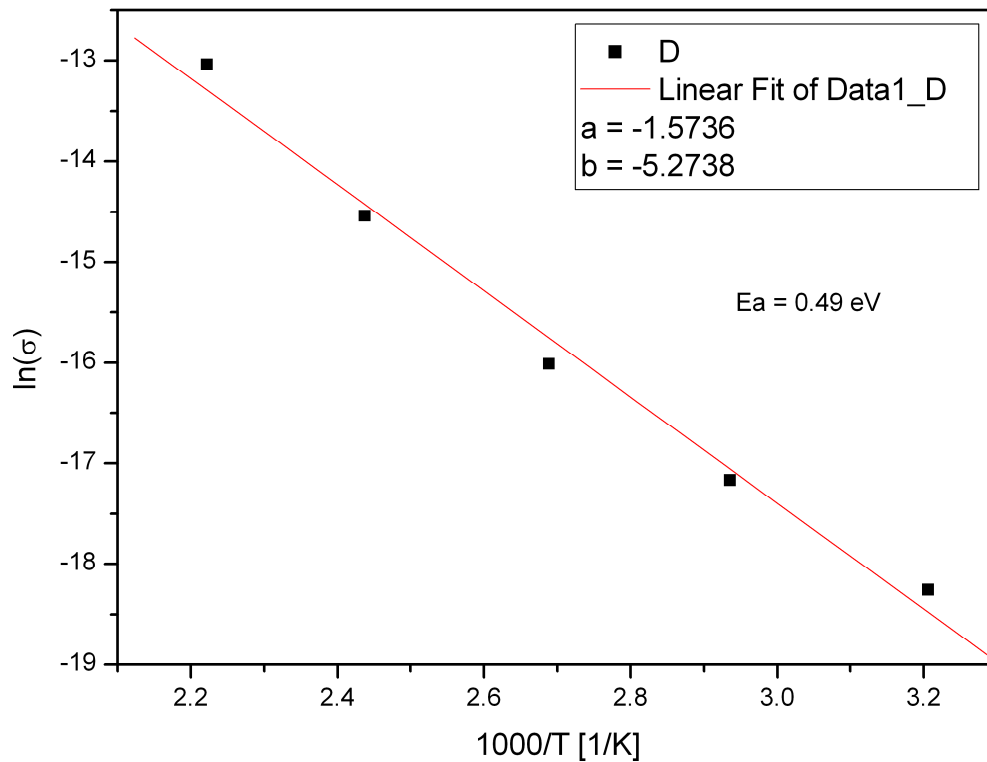
Tabela 5. 12. Promena vrednosti specifičnog električnog otpora i specifične električne provodljivosti CCTO materijala sa promenom temperature.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Specifični električni otpor ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Specifična električna provodljivost ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
177,0	$4,85 \cdot 10^5$	$0,22 \cdot 10^{-3}$
137,3	$2,17 \cdot 10^4$	$0,48 \cdot 10^{-4}$
98,9	$9,39 \cdot 10^4$	$0,11 \cdot 10^{-4}$
67,6	$2,72 \cdot 10^5$	$0,35 \cdot 10^{-5}$
38,9	$8,96 \cdot 10^5$	$0,12 \cdot 10^{-5}$
23,0	$1,47 \cdot 10^6$	$0,72 \cdot 10^{-6}$

Vrednosti električne provodnosti su upotrebljene za izračunavanje energije aktivacije E_a na osnovu Arenijusove jednačine (Sangwong i dr., 2012):

$$\ln \sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (35)$$

gde je E_a energija aktivacije, k_B je Bolcmanova konstanta ($8,8617343 \cdot 10^{-5}$ eV/K), σ_o je konstanta. Dobijena zavisnost je linearna i prikazana je na slici 5.25. Izračunata energija aktivacije za provodljivost je 0,49 eV, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Kumar i dr., 2015, Fang i Shiau 2004, Prakash i dr., 2008, Thongbai i dr., 2012).

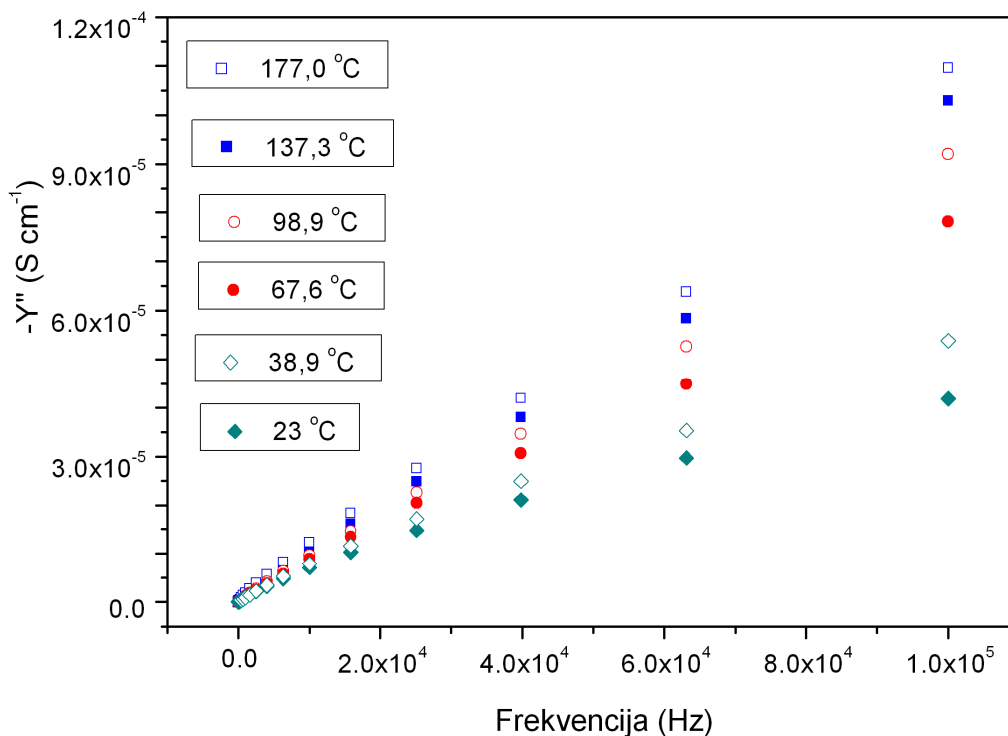


Slika 5.25. Arenijusov dijagram zavisnosti $\ln(\sigma)$ od $1000/T$ CCTO materijala.

Kompleksna admitansa u funkciji frekvencije i temperature određena je kao recipročna vrednost impedanse:

$$Y(T, \omega)^* = Y' + jY'' = \frac{1}{Z^*} \quad (36)$$

Sa dobijenog dijagrama jasno se može uočiti povećanje provodnosti sa porastom frekvencije i temperature (slika 5.26).



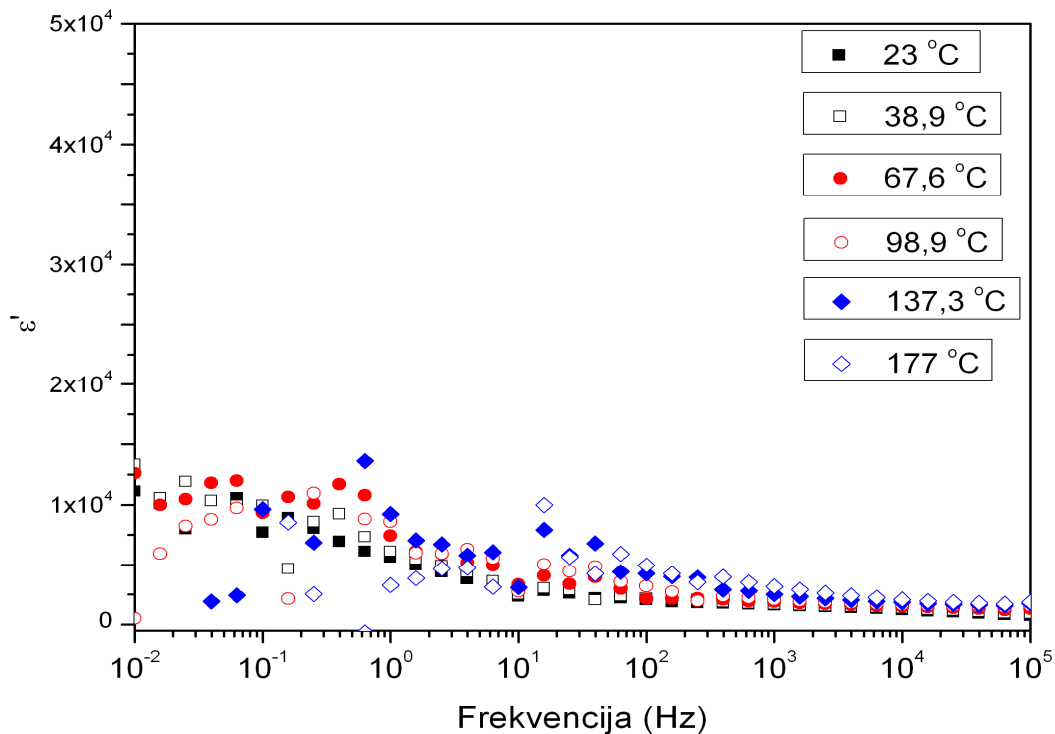
Slika 5.26. Zavisnost admitanse Y'' od promene frekvencije i temperature CCTO materijala.

Promena vrednosti dielektrične konstante (ϵ') u zavisnosti od frekvencije i temperature prikazana je na slici 5.27. Promena dielektrične konstante analizirana je u frekventnom opsegu od 0,01 Hz do 100 kHz pri promeni temperature od 177 do 23 °C. Može se zaključiti da ovi materijali pokazuju velike vrednosti dielektrične konstante ($>10^3$), koja veoma zavisi od promene vrednosti frekvencije i temperature (tabela 5.13). Sa povećanjem frekvencije i temperature smanjuje se vrednost dielektrične konstante (slika 5.27). Na frekvencijama većim od 1 kHz, na svim temperaturama, dolazi samo do blagog opadanja vrednosti dielektrične konstante tako da se može očekivati da se na frekvencijama višim od 100 kHz dielektrična konstanta vrlo malo menja.

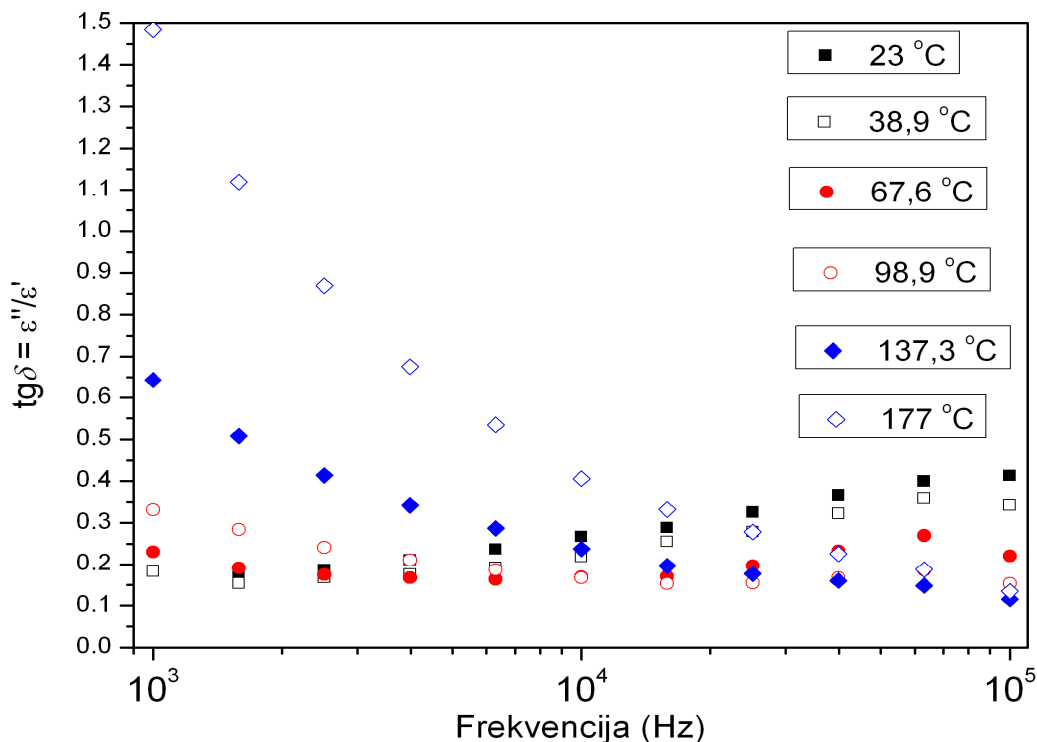
Tabela 5. 13 Promena vrednosti dielektrične konstante sa promenom frekvencije i temperature CCTO materijala

Frekvencija (kHz)	Temperatura (°C)					
	23,0	38,9	67,6	98,9	137,3	177,0
	ϵ'					
100	712,7	916,4	1330,2	1569,2	1753,9	1867,9
10	1295,9	1344,3	1507,3	1698,5	1849,9	2093,9
1	1597,9	1687,0	1875,2	2868,6	2519,8	3178,8
0,1	2050,9	2170,0	2140,3	3195,5	4249,7	4950,5

Dielektrični gubici, $\text{tg}\delta$, izračunati su kao odnos ϵ''/ϵ' . Uticaj promene temperature i frekvencije (od 1 kHz do 100 kHz) na $\text{tg}\delta$ prikazan je na slici 5.28. Za tri najviše temperature dielektrični gubici monotono opadaju sa porastom frekvencije. Za tri najniže temperature dielektrični gubici pokazuju blagi porast u oblasti od 10 do 100 kHz.



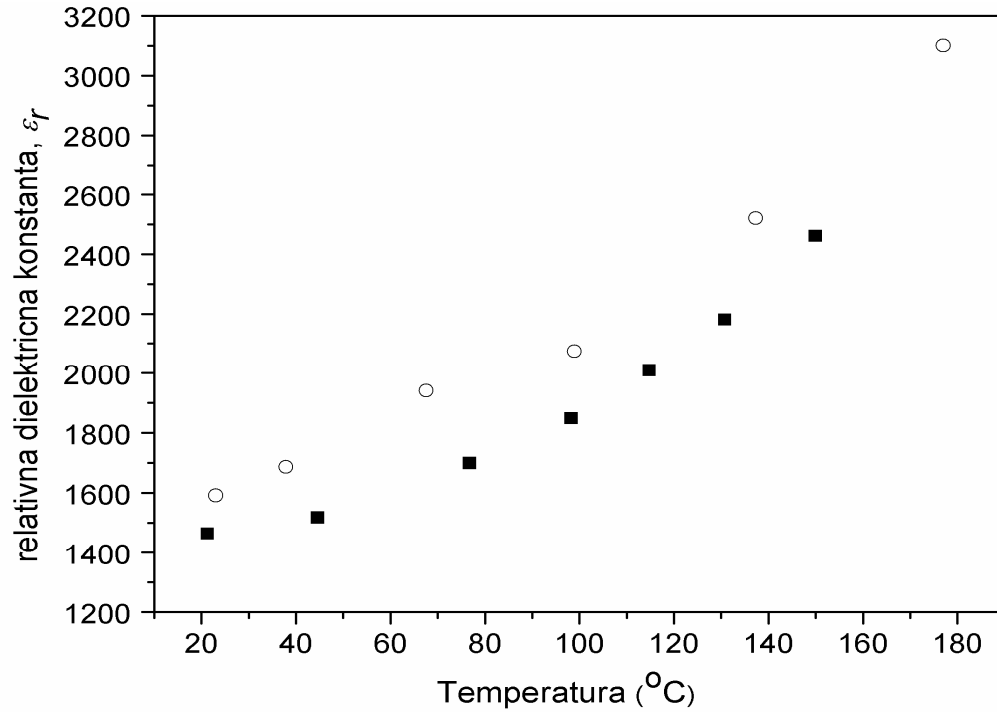
Slika 2.57. Prikaz promene dielektrične konstante sa promenom temperature i frekvencije CCTO materijala.



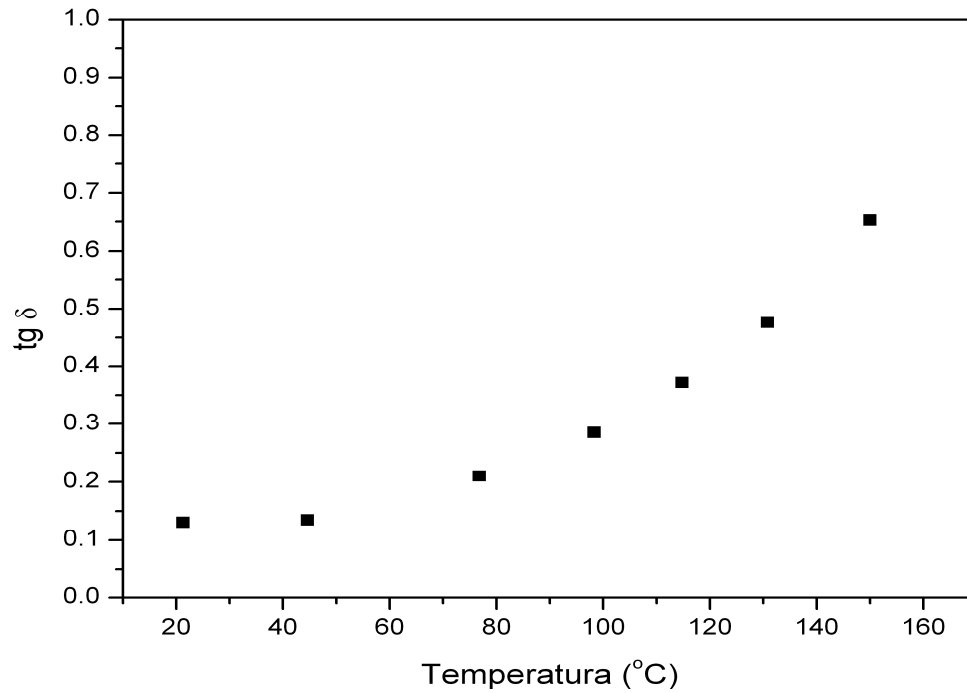
Slika 5.28. Uticaj promene temperature i frekvencije na vrednost dielektričnih gubitaka CCTO materijala.

5.2.1.2. Dielektrične karakteristike merene na frekvenciji od 1kHz

Na slici 5.29. prikazana je zavisnost relativne dielektrične permitivnosti (ϵ_r) CCTO sistema od promene temperature u režimu hlađenja od 150 °C do sobne temperature i pri frekvenciji od 1 kHz. Vrednost ϵ_r raste sa porastom temperature od oko 1460 (na sobnoj temperaturi) do 2460 (na temperaturi od 150 °C). Vidi se da su ova merenja u dobroj saglasnosti sa vrednostima dobijenim iz impedansnih merenja na istoj frekvenciji od 1 kHz. Na slici 5.30. prikazana je promena dielektričnih gubitaka ($tg\delta$) sa porastom temperature. Vrednosti dielektričnih gubitaka rastu sa porastom temperature. Međutim, njihove vrednosti kreću se u intervalu od 0,13 na sobnoj temperaturi do 0,65 na temperaturi od 150 °C što je u dosta dobroj saglasnosti sa vrednostima za frekvenciju od 1kHz, prikazano na Slici 5.30.



Slika 5.29. Promena vrednosti relativne dielektrične konstante izračunate iz impedansi (krug) i vrednosti relativne dielektrične konstante izračunate na osnovu izmerene kapacitivnosti (kvadrat) CCTO uzorka sa porastom temperature.



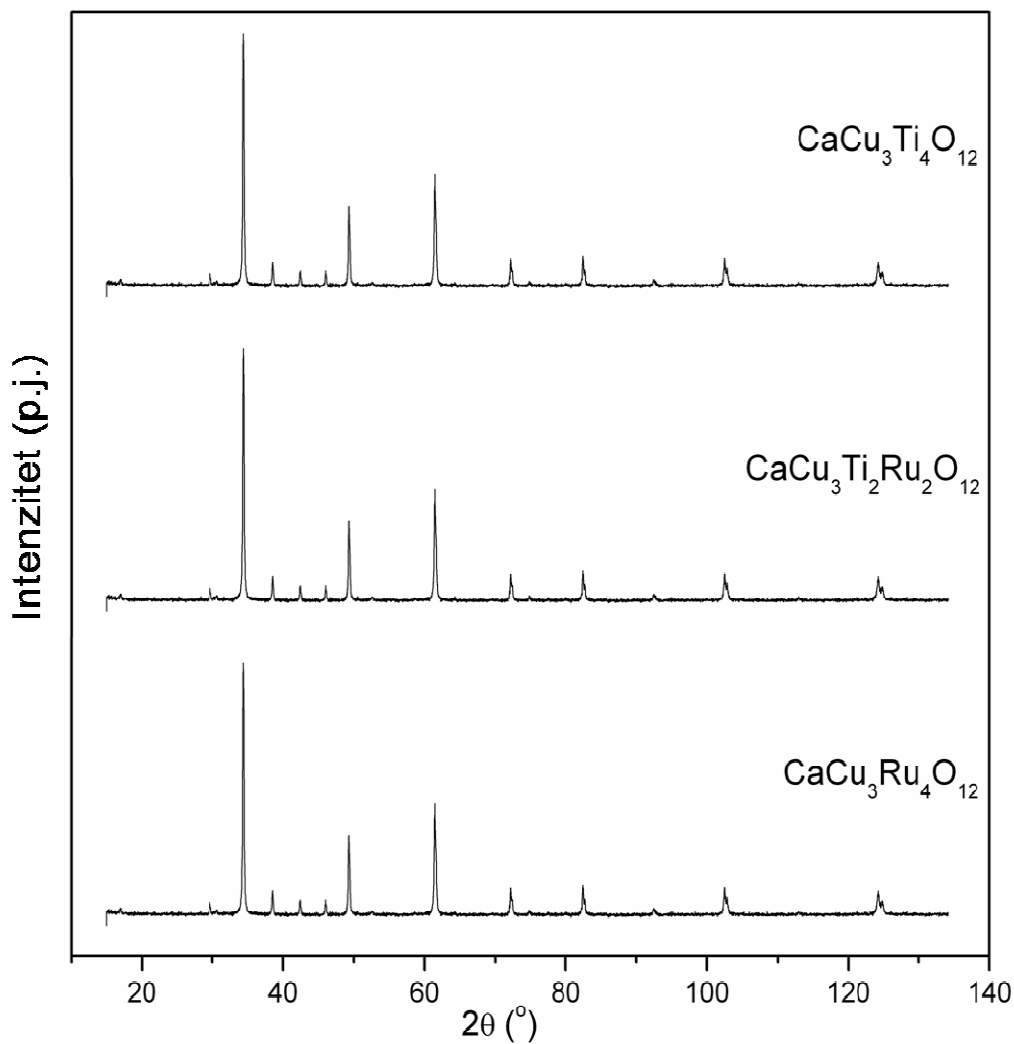
Slika 5.30. Prikaz zavisnosti $tg \delta$ od temperature za uzorak CCTO.

Rezultati električnih merenja jasno pokazuju da stehiometrijski sastav $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijala značajno utiče na njihove električne karakteristike. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sistemi predstavljaju materijale sa dobrim dielektričnim karakteristikama. Međutim, kada se dva atoma titanijuma na kristalografskom položaju *B* zameni atomima rutenijuma ovi materijali pokazuju odlična provodna svojstva koja poseduju čisti rutenati $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. Ovakva električna svojstva ovih materijala veoma su važna za njihovu primenu u elektronskoj industriji. CCTO materijali kao odlični dielektrici imaju značajnu primenu u proizvodnji kondenzatora. Međutim, kod ovakvih komponenata javlja se problem naprezanja na kontaktnom sloju dielektrik/elektroda usled različitih strukturnih karakteristika metalnih i keramičkih materijala. Ovaj problem je moguće prevazići upotrebom materijala koji bi imali iste ili slične strukturne karakteristike i sa dielektrikom i sa elektrodom, a koji bi se koristili kao međusloj. Potencijalni materijali koji bi mogli da se koriste za proizvodnju kontaktnog, odnosno, međusloja su upravo CCT2R2 i CCRO. U daljem istraživanju detaljno je proučena kristalna struktura ovih materijala da bi se utvrdilo da li su pogodni za izradu elektronskih komponenti u formi: dielektrik/međusloj/metalna elektroda, tj. u konkretnom slučaju: CCTO/CCT2R2/CCRO/ Ru, Pt, Ag ili Au.

5.2.2. Strukturna svojstva $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ uzoraka

5.2.2.1. Rendgenska difrakciona analiza

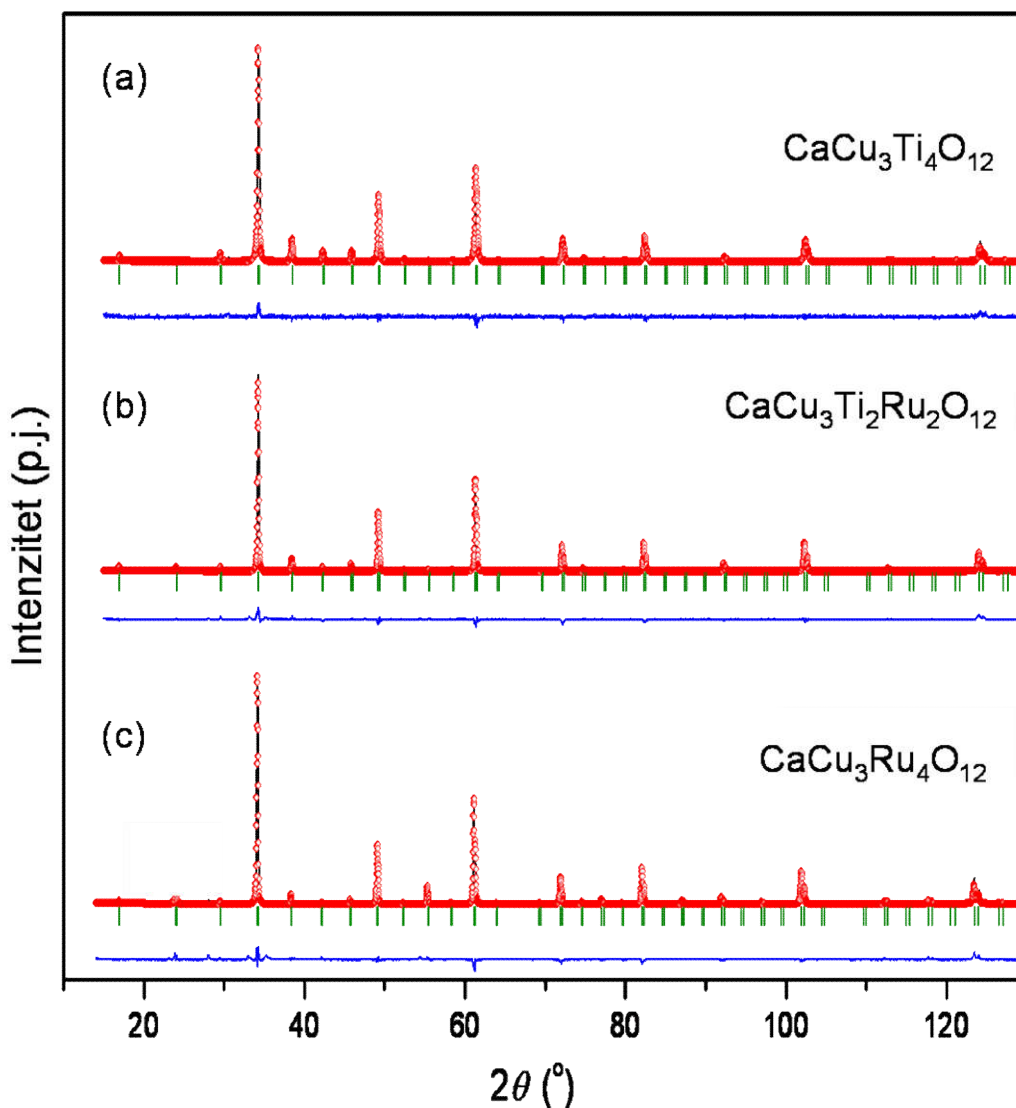
Rezultati rendgenske difrakcione analize sa $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ polikristalnih uzorak prikazani su na slici 5.31. Sve refleksije na prikazanim dijagramima praha odgovaraju refleksijama kalcijum bakar titanijum oksida u skladu sa ICSD karticom broj 156375 (Subramanian i Sleight, 2002).



Slika 5.31. Rendgenski dijagrami prahova $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$.

5.2.2.2. Ritveldova analiza

Slika 5.32 predstavlja grafički prikaz utajavanja kristalne strukture prahova čistog titanata $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) (a), titanata kod koga je jedan atom titanijuma zamenjen rutenijumom $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ (CCT2R2) (b) kao i čistog rutenata $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (CCRO) (c).



Slika 5.32. Ritveldovi dijagrami $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova.

Ritveldovi dijagrami analiziranih prahova pokazuju dobro slaganje izmerenog i izračunatog strukturnog modela. Strukture sva tri pomenuta perovskita utučnjavane su u kubnoj $Im\bar{3}$ prostornoj grupi. Ritveldova analiza podataka prikupljenih rendgenskom difrakcijom na polikristalnim materijalima urađena uz pomoć *FullProf* kompjuterskog programa. Kao početne vrednosti parametara jediničnih ćelija i atomskih koordinata korišćeni su literaturni podaci za čist $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Subramanian & Sleight, 2002). Bazna linija (šum, pozadina) određena je polinomom šestog stepena, dok je za opisivanje profila refleksija korišćena Thompson-Cox-Hastings (TCH)–pseudo-Voigt-

ova funkcija. U procesu utičnjavanja, najpre su varirani nula brojča, faktor skale kao i parametri bazne linije. Zatim, uključeni su parametri širine difrakcionih maksimuma (U , V , W), asimetrije i jedinične ćelije. Tek pošto su postignute zadovoljavajuće vrednosti profilnih parametara prešlo se na utičnjavanje strukturnih parametara, tj. frakcionih koordinata atoma i izotropnih temperaturnih parametara. Najpre, utičnjen je ukupni parametar pomeranja atoma, čija je vrednost uzeta kao početna u procesu izračunavanja izotropnih parametara pomeranja pojedinačnih atoma. Izotropni parametri pomeranja utičnjavani su za atome Ca, Cu, Ti i Ru, dok je ovaj parametar za atome kiseonika ograničen na istu vrednost i nije variran tokom utičnjavanja. U strukturi $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{RuO}_{12}$ praha, joni Ti i Ru zauzimaju isti kristalografski položaj tako da su njihove frakcione koordinate setovane na istu vrednost. Njihovi okupacioni faktori su međusobno povezani i utičnjan je samo odnos Ti/Ru zadržavajući ukupni faktor zauzeća datog položaja konstantnim u skladu sa odgovarajućom stehiometrijskom formulom ispitivanog jedinjenja. Parametri zauzeća kiseonikovih atoma nisu varirani tokom utičnjavanja. Utačnjene vrednosti parametara jediničnih ćelija, položaja atoma, okupacionih faktora i parametara pomeranja atoma prikazani su u tabeli 5.14. Očigledno je da parametri jediničnih ćelija, kao i vrednosti zapremine jediničnih ćelija rastu sa porastom sadržaja rutenijuma u strukturi $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova (slika 5.33). Porast vrednosti parametara rešetke posledica je ulaska većeg jona Ru^{4+} , čiji je radijus 0,62 Å u koordinaciji šest na mesto jona Ti^{4+} , čiji je radijus 0,605 Å u istoj koordinaciji. Na slici 5.33 prikazana je skoro linearna promena vrednosti parametara jediničnih ćelija i vrednosti zapremine jediničnih ćelija $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova u zavisnosti od saržaja Ru^{4+} jona. Linearnom interpolacijom baziranom na metodi najmanjih kvadrata dobijene su jednačine:

$$a(x) = 7,395(6) - 0,0064(5)x \quad (37)$$

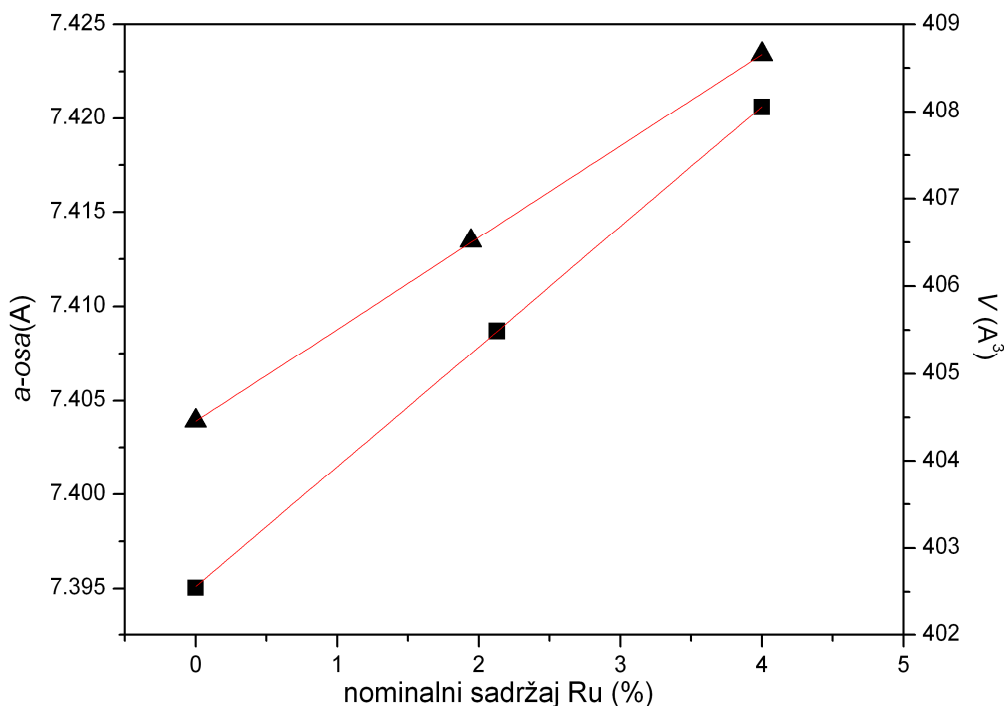
sa korelacionim koeficijentom $R = 0,98$ i

$$V(x) = 404,45(7) - 0,0063(4)x \quad (38)$$

sa korelacionim faktorom $R = 0,99$, što znači da su ovi rezultati u skladu sa eksperimentalnim.

Tabela 5.14. Utačnjene vrednosti položaja atoma i parametara pomeranja atoma $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova.

Utačnjeni parametri	Ispitivani prah Prostorna grupa		
	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$	$\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$
Parametri rešetke			
a (Å)	7,3954(2)	7,4016(5)	7,4209(6)
V (Å ³)	404,46(8)	405,50(5)	408,66(5)
Položaji atoma i parametri pomeranja atoma B (Å ²)			
Ca			
x	0,0	0,0	0,0
y	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0
B	1,082(8)	1,36(3)	0,76(9)
Cu			
x	0,5	0,5	0,5
y	0,5	0,5	0,5
z	0,0	0,0	0,0
B	1,974(3)	0,974(3)	0,76(6)
Ti/Ru			
x	0,25	0,25	0,25
y	0,25	0,25	0,25
z	0,25	0,25	0,25
B	0,657(5)	0,657(5)	0,76
O			
x	0,3043(8)	0,3044(4)	0,3063(7)
y	0,1805(8)	0,1817(5)	0,1839(7)
z	0,0	0,0	0,0
B	0,775(3)	0,942(5)	0,76(3)



Slika 5.33. Zavisnost parametara jedinične ćelije a (kvadrat) i zapremine jedinične ćelije V (trougao) od sadržaja rutenijuma u $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahovima.

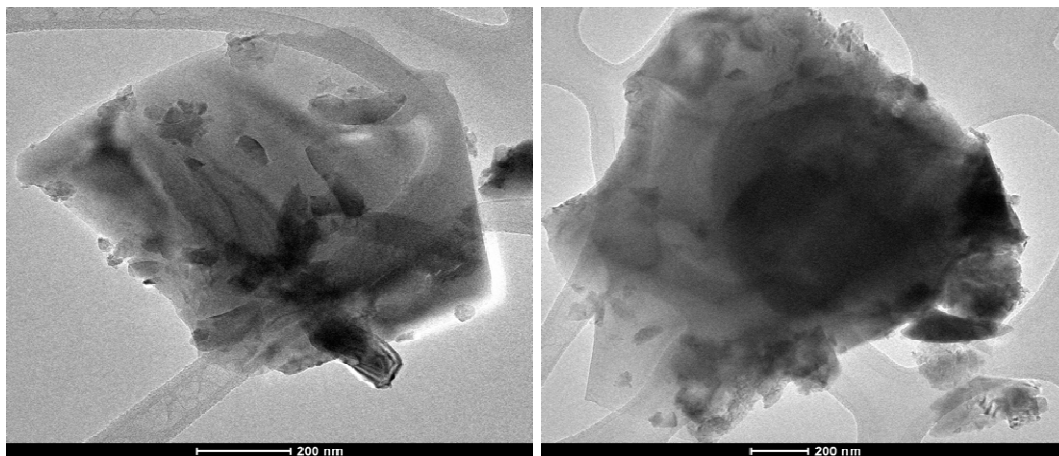
Mikrostrukturna analiza ispitivanih kristalnih prahova pokazuje povećanje veličine kristalita sa povećanjem sadržaja rutenijuma. Srednje vrednosti veličine kristalita rastu od 48, 71 i 70 nm za prahove redom $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ i $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. U tabeli 5.15 prikazane su dužine veza metal-kiseonik ($M\text{—O}$) kao i njihove srednje vrednosti preračunate na osnovu podataka dobijenih Ritveldovom analizom za prahove $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ i $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (tabela 5.15). Teorijske dužine veza mogu da se izračunaju na osnovu tabelarnih vrednosti radijusa jona (Shannon, 1976). Radijus Ca^{2+} jona u koordinaciji dvanaest je 1,34 Å, dok je radijus Cu^{2+} jona u koordinaciji četiri 0,57 Å. S obzirom da je radijus O^{2-} jona 1,40 Å, lako je izračunati da su teorijske dužine Ca—O veze 2,74 Å i Cu—O veze 1,97 Å. Sa druge strane radijus četvorovalentnog titanijuma u koordinaciji šest je 0,605 Å tako da je teorijska dužina Ti—O jednaka 2,005 Å. Rezultati prikazani u tabeli 5.15 pokazuju da su dužine Ti/Ru—O veza u intervalu od 1,953-1,967 Å. Očigledno je da uvođenje rutenijuma na mesto titanijuma u $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ strukturama vodi ka povećanju vrednosti međuatomskih $M\text{—O}$ rastojanja.

Tabela 5.15. Vrednosti dužina veza (Å) i faktori pouzdanosti $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova.

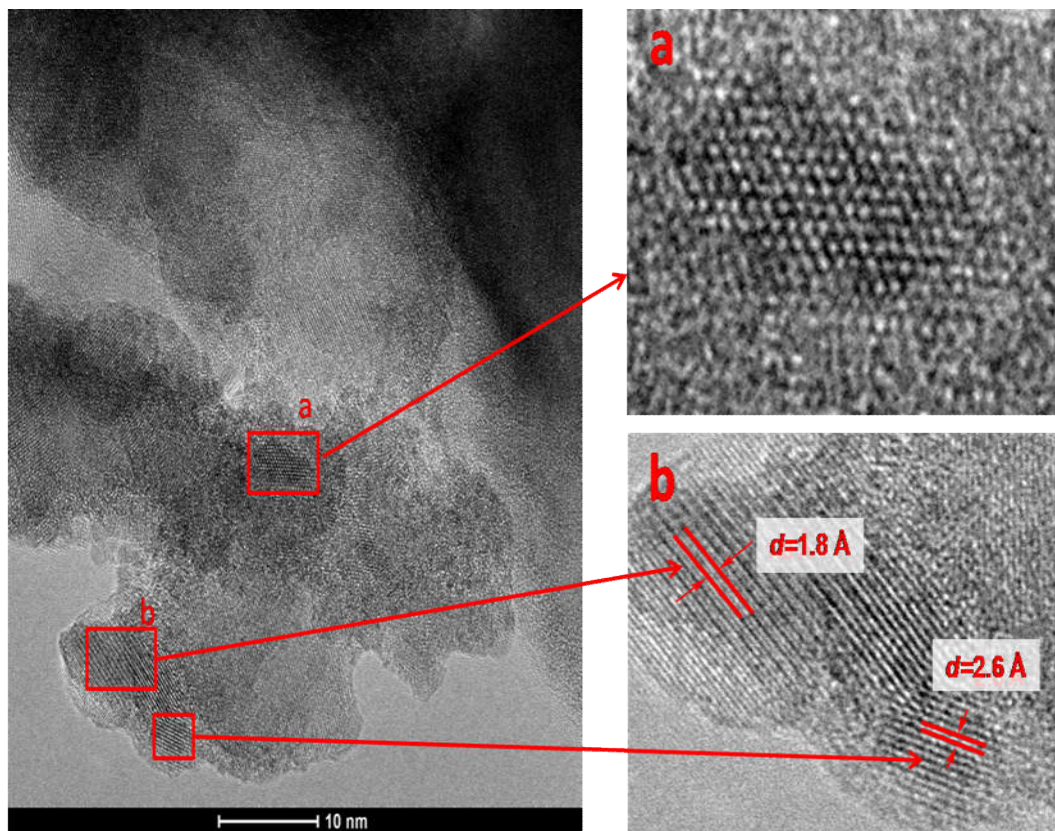
Utačnjeni parametri	Ispitivani prah Prostorna grupa		
	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$	$\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ $Im\bar{3}$
Dužine međuatomskih rastojanja (Å)			
Ca—O			
Cu—O	2,618(5)	2,623(7)	2,649(5)
Ti/Ru—O	1,960(4)	1,985(4)	1,985(4)
	1,953(5)	1,957(5)	1,965(5)
Faktori pouzdanosti (%)			
R_{wp}			
R_B	16,0	13,7	14,5
χ^2	10,9	12,6	9,75
	0,9	2,72	3,55

5.2.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Podaci dobijeni rendgenskom strukturnom analizom $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ prahova, dodatno su potvrđeni na osnovu podataka dobijenih TEM mikrografijom kao i HRTEM analizom.

5.33. TEM mikrografija $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha.

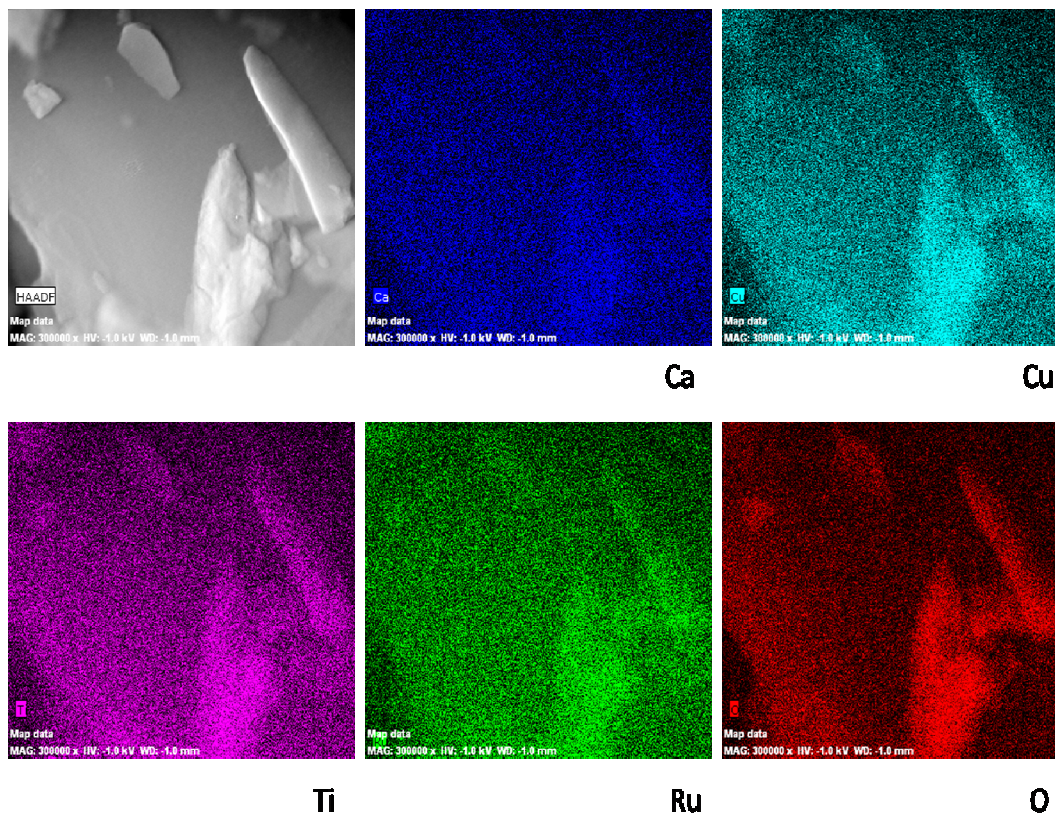
Transmisiona elektronska mikroskopija pokazuje znatnu aglomerisanost ovih materijala (5.33). Visoko rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) pruža dodatni uvid kako u morfologiju tako i u strukturne karakteristike ispitivanog praha. Na osnovu HRTEM analize (slika 5.34a) i odgovarajuće Furijeove transformacije (FFT) (slika 5.34b), potvrđena je kubna simetrija $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha (slika 5.34).



Slika 5.34. TEM mikrografija, (a) HRTEM analiza, (b) Furijeova transformacija $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha.

Dobijeni podaci pokazuju dva niza kristalografskih ravni (400) i (220) sa odgovarajućim d vrednostima od 1,8 i 2,6 Å što je u skladu sa literaturnim podacima datim za $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS 75-2188). Na osnovu d vrednosti i odgovarajućih kristalografskih ravni lako može da se zaključi da su kristaliti koje prikazuje HRTEM analiza orjentisani normalno na kristalografsku osu c .

Da bi se odredila distribucija jona rutenijuma unutar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha urađena je ADF/STEM analiza i EDXS elementarno mapiranje (slika 5.35).



Slika 5.35. ADF/STEM analiza i EDXS elementarno mapiranje $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha.

Ova analiza potvrđuje prisustvo rutenijuma u strukturi $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ praha kao i homogenu distribuciju svih elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku.

Na osnovu rezultata dobijenih detaljnom strukturnom analizom i Ritveldovim utajnjavanjem podataka prikupljenih rendgenskom difrakcijom na polikristalnim materijalima utvrđeno je da $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ materijali koji na *B* položaju u kristalnoj strukturi sadrže jon Ti^{4+} , kao i materijali koji na istom položaju sadrže jon Ru^{4+} kristališu u istoj $Im\bar{3}$ prostornoj grupi. Ovaj zaključak je veoma značajan za primenu ovih materijala u proizvodnji kondenzatora gde je važno da se prevaziđe problem lošeg prijanjanja metalnih elektroda i keramičkih dielektrika (CCTO) koji je primećen u praksi. Ista kristalna struktura omogućava potencijalnu praktičnu primenu ovih materijala za izradu elektronskih komponenti u formi: dielektrik/međusloj/metalna elektroda, tj. u konkretnom slučaju: CCTO/ CCT2R2 i CCRO/CCRO/ Ru, Pt, Ag ili Au.

6. Zaključak

U ovom radu analizirane su kristalne strukture, strukturne promene, kao i fazne transformacije perovskita ABX_3 tipa i duplih perovskita $AC_3B_4O_{12}$ tipa. Najpre, proučavana je evolucija faza u sistemu čvrstih rastvora barijum titanata stanata ($BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, $x = 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15$ i $0,20$) u funkciji porasta sadržaja jona kalaja na mestu titanijuma. Detaljna analiza kristalne strukture urađena je na osnovu strukturnog utačnjavanja podataka prikupljenih rendgenskom difrakcijom sa polikristalnih uzoraka ritveldovom metodom. Dobijeni rezultati pokazuju da porast sadržaja kalaja u $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ kristalnoj strukturi uslovljava postepenu transformaciju kristalne strukture od tetragonalne ka kubnoj. Utačnjene vrednosti parametara zauzeća kristalografskih položaja (*Occ*) pokazuju da je katjon Sn^{4+} smešten u *B* položaju, odnosno u *1a* Wyckoff-ovom položaju. Sadržaj jona titanijuma u $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ strukturama izračunat na osnovu utačnjenih vrednosti okupacionih faktora približno je 0, 2, 6, 7, 7, 11, 13 i 18 at. %, za prahove kod kojih je *x* redom 0; 0,025; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15 i 0,20. Na ovaj način izračunati sadržaji titanijumovih jona pokazuju dobro slaganje sa sadržajima dobijenim XRF metodom: 0, 2, 4, 5, 8, 10, 12 i 17 at. %. Promene kristalne strukture kao i evolucija kristalnih faza BTS perovskita dodatno je potvrđena HRTEM i SAED analizom. Ramanska spektroskopija kao metoda komplementarna rendgenskoj difrakcionoj analizi takođe je korišćena za identifikaciju evolucije faza u zavisnosti od zamene katjona. Ova metoda je pokazala prisustvo tetragonalne i malog procenta ortorombične kristalne strukture za sve ispitivane BTS prahove, ukazujući na nižu lokalnu simetriju od simetrije na dugom dometu.

U cilju preciznijeg određivanja korelacija između faznih transformacija, strukturnih parametara i sadržaja kalaja u $BaTiO_3$ strukturama korišćena je metoda neutronske difrakcije na polikristalnim uzorcima (NPD). Utačnjavanjem podataka prikupljenih NPD metodom, postignuta je preciznija analiza strukturnih promena i evolucije kristalne strukture BTS prahova, izazvanih promenom Ti/Sn odnosom, kao i promenom temperature. Utačnjavanje kristalne strukture urađeno je Ritveldovom analizom prikupljenih difrakcionih podataka. Rezultati dobijeni na ovaj način pokazuju da porast sadržaja kalaja u $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ kristalnim strukturama prouzrokuje sledeće fazne transformacije: kristalna struktura BT praha ($x=0$) najbolje slaganje pokazuje sa tetragonalnom ($P4mm$) prostornom grupom, BTS prahovi kod kojih je $0,025 \leq x \leq 0,07$ pokazuju koegzistenciju tetragonalne ($P4mm$) i ortorombične ($Amm2$) prostorne grupe,

dok prahovi sa $x=0,10$ i $0,12$ pokazuju prisustvo romboedarske ($R3m$) i kubne ($Pm\bar{3}m$). Prahovi sa $x=0,15$ i $0,20$ poseduju potpuno uređenu (bez distorzija) kubnu ($Pm\bar{3}m$) strukturu. Rezultati dobijeni metodom neutronske difrakcionone anlike, donekle, se razlikuju od rezultata dobijenih rendgenskom difrakcionom analizom. Ovo može da se objasni činjenicom da je NPD metoda mnogo pogodnija za određivanje $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ struktura, kod kojih je teži atom (atom barijuma) smešten pored lakog atoma (atom kiseonika). Kod ovakvih struktura, NPD metoda omogućava preciznije određivanje položaja atoma unutar strukture, a samim tim i preciznije određivanje međuatomskih rastojanja i parametara pomeranja atoma. U cilju što boljeg razumevanja temperaturski uslovljenih faznih transformacija u BTS keramikama, urađena je i neutronska difrakciona analiza na određenim temperaturama ($110, 60$ i 0 °C) za prah BTS kod koga je $x=0,5$. Ritveldova analiza podataka prikupljenih NPD metodom pokazuje faznu transformaciju od kubne ($Pm\bar{3}m$ prostorna grupa) na 110 °C, preko tetragonalne ($P4mm$ prostorna grupa) na 60 °C, do ortorombične ($Amm2$ prostorna grupa) na 0 °C. Rezultati dobijeni NPD metodom u saglasnosti su sa podacima dobijenim DSC analizom, kao i sa podacima dobijenim merenjem dielektrične permitivnosti.

U cilju što boljeg razumevanja strukture i strukturnih promena složenih perovskita $AC_3B_4O_{12}$ tipa, urađena je detaljna strukturna analiza $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$ prahova i to titanata $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), titanata kod koga su dva atoma titanijuma zamenjena atomima rutenijuma $CaCu_3Ti_2Ru_2O_{12}$ (CCT2R2) kao i rutenata $CaCu_3Ru_4O_{12}$ (CCRO). Strukturnim utajnjavanjem podataka prikupljenih rendgenskom difrakcionom analizom na polikristalnim uzorcima, pokazano je da ispitivane strukture kristališu kubnoj $Im\bar{3}$ prostornoj grupi. Povećanje vrednosti parametara jediničnih ćelija i zapremina jediničnih ćelija pokazuju da je jon većeg radijusa (rutenijum) ugrađen u strukturu $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$ prahova. Povećane vrednosti međuatomskih rastojanja za uzorke sa većim sadržajem rutenijuma takođe potvrđuju ulazak katjona većeg radijusa na mesto katjona sa manjim radijusom u ispitivanim strukturama. Kao dodatna potvrda rendgenskoj strukturnoj analizi urađena je TEM, HRTEM i FFT analiza. Analiza električnih svojstava $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$ materijala urađena je na osnovu impedansne spektroskopije i dielektričnih merenja. Najpe je električna otpornost izmerena na sobnoj temperaturi za sva tri ispitivana uzorka: $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), $CaCu_3Ti_2Ru_2O_{12}$ (CCT2R2) i $CaCu_3Ru_4O_{12}$ (CCRO). Dobijeni rezultati pokazali su da

uvođenjem atoma rutenijema, kao metalnog jona u $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ strukturu, menjaju se električne osobine ovih materijala iz dielektričnih u provodne. Dodatkom rutenijuma provodljivost raste na 100 kHz za više od pet redova veličine, a na 100 Hz za skoro osam redova veličine. Sa druge strane, pokazano je da promena stehiometrije ne dovodi do promene kristalne strukture. Ovakva svojstva ovih materijala od izuzetnog su značaja za njihovu primenu u elektronskoj industriji. Dalja analiza električnih karakteristika ovog materijala izvršena je merenjem električne otpornosti CCTO materijala u režimu hlađenja od 177 °C do sobne temperature (23 °C) u intervalu frekvence od 100 kHz do 0,01 Hz. Određena je energija aktivacije za provodljivost koja je iznosila 0,49 eV. Na osnovu merenja kapacitivnosti i provodnosti u režimu hlađenja od 150 °C do sobne temperature i pri frekvenci od 1 kHz praćena je promena dielektrične konstante sa promenom temperature. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da vrednost ϵ_r raste sa porastom temperature od 820 (na sobnoj temperaturi) do 2460 (na temperaturi od 150 °C).

Može se zaključiti da električne i strukturne karakteristike ovih materijala, utvrđene u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju na mogućnost praktične primene ovih materijala za izradu elektronskih komponenti u formi: dielektrik/međusloj/metalna elektroda, tj. u konkretnom slučaju: CCTO/ CCT2R2/CCRO/ Ru, Pt, Ag ili Au.

7. Literatura

- Adams, T. B., Sinclair, D. C., Ramirez A. R. (2002). *Adv. Mater.* **14**, 1321.
- Almeida, A. F. L., Fechine, P. B. A, Kretly, L. C., Sombra, A. S. B. (2006). *J. Mat. Sci.* **41**, 4623–4631.
- Antić-Jovanović, A. “Molekulska spektroskopija-Spektrohemijski aspekt” Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2006.
- Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Sawada, A., Yamashita, I., Atake, T. (2002). *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1218–1221.
- Avdeev, M., Kennedy, B. J. i Kolodiazhnyi, T. (2014). *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 095401.
- Barnes, P. W., Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2006). *Acta Cryst.* **B62**, 384-396.
- Balzar, D., Audebrand, N., Daymond, M. R., Fitch, A., Hewat, A., Langford, J. I., Le Bail, A., Louër, D., Masson, O., McCowan, C. N., Popa, N. C., Stephens, P. W. i Toby, B. H. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 911–924
- Baszczuk, A., Dabrowski, B., i Avdeev, M. (2015). *Dalton Trans.* **44**, 10817-10827.
- Belous, A., V’yunov, O., Kovalenko, L., Makovec D. (2005). *J. Solid State Chem.* **178**, 1367-75.
- Bévilion, É., Chesnaud, A., Wang, Y., Dezanneau, G., Geneste, G. (2008). *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 145217 (6pp).
- Bish, D. L.; Post, J.E. “Modern powder diffraction” The Mineralogical Society of America, *Review in Mineralogy* **20** (1989).
- Bochu, B., Deschizeaux, M. N., Joubert, J. C., Collomb, A., Chenavas, J., Marezio M. (1979) *J. Solid State Chem.* **29**, 291.
- Brizé, V., Autret-Lambert, C., Wolfman, J., Gervais, M., Gervais, F. (2011) *J. Solid State Chem.* **184**, 2719–2723.
- Buscaglia, M., Buscaglia, V., Viviani, M., Nanni, P. & Hanuskova, M.(2000). *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 1997–2007.

- Buscaglia, V., Tripathi, S., Petkov, V., Dapiaggi, M., Deluca, M., Gajović, A., Ren, Y. (2014). *J. Phys. Condens. Matter.* **26**, 065901.
- Cai, W., Fan, Y., Gao, J. Fu, C., Deng, X. (2011). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 265–272.
- Chaouchi A., Kennour S. (2012). *Process. Applic. Ceram.* **6[4]**, 201–207.
- Chen, S., Yu, S., Zhang, B., Zhang, J., Ma, B., Liu, Q., Zhang W. (2016). *Ceram. Inter.* **42**, 9341–9346.
- Clark, J. H., Dyer, M. S, Palgrave, R. G., Ireland, C. P., Darwent, J. R., Claridge, J. B., Rosseinsky, M. J. (2011) *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1016–1032.
- Cruz W., Si, E. M., Johnson, P. D., Barnes P. W., Woodward P., Ramirez, A. P. (2002). *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2056.
- Compton, A. H & Allison, S. K. *X-Rays in Theory and Experiment*, Now York, 1935.
- Cvejic, Z., Rakic, S., Kremenovic, A., Antic, B., Jovalekic, C., Colomban, P. (2006). *Solid State Sci.* **8**, 908-915.
- Das, V. D., Lakshmi, P. J. (1988). *Phys. Rev.* **B37**, 720-725.
- De la Rubia, M. A., Leret, P., De Frutos, J., Fernández, J. F. (2012). *J. Am. Cera. Soc.* **95**, 1866–1870.
- Deng, X., Wang, X., Wen, H., Kang, A., Gui, Z., Li, L. (2006). *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1059–1064.
- DiDomenico, M., Wemple, S., Porto, S., Bauman, R. (1968). *Phys. Rev.* **174**, 522–530.
- Dungan, R. H., Kane, D. F., Bickford, L. R. (1952). *J. Am. Ceram. Soc.* **35**, 318–321
- Ebbinghaus, S. G., Weidenkaff, A., Cava, R. J. (2002). *J. Solid State Chem.* **167**, 126-136.
- Fan, Z., Sun, K., Wang, J. (2015). *J. Mater. Chem.* **A3**, 18809–18828.
- Farhi, R., El Marssi, M., Simon, A., Ravez, J. (1999). *Eur. Phys. J.* **B9**, 599–604.

- Fang, T. T. i Shiau, H. K. (2004). *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 2072-2079.
- Fu, C., Cai, W., Chen, H., Feng, S., Pan, F., Yang, C. (2008). *Thin Solid Films*, **516**, 5258–5261.
- Garvey, R. G. (1986). *Powder Diffraction B 1[1]*, 114-116.
- Gaudon M. (2015). *Polyhedron* **88**, 6–10.
- Glazer, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384-3392.
- Glazer, A. M. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 756-762.
- Goldsmidt, V. M., Barth, T., Lunde, G. (1945). *J. Mat. Naturv. Klasse.* **7**, 21.
- Goodenough, J. B. (2004). *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1915-1993.
- Haertling, G. H. (1999). *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797–818.
- Hammond, C. “The Basics of Crystallography and Diffraction” Oxford University Press, Oxford, 2009.
- Harada, J., Pedersen, T., Barnea, Z. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 336–344.
- Hayward, S. A., Redfern, S. A. T., Stone, H. J., Tucker, M. G., Whittle, K. R., Marshall, W. G. (2005). *Z. Kristallogr.* **220**, 735–739.
- He, J., Borisevich, A., Kalinin, S. V., Pennycook, S. J. i Pantelides, S. T. (2010). *Phys. Rev. Lett.* **105**, 227203.
- Helmont, Von R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K. (1993). *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2332.
- Hirose, N., West, A. R. (1996). *J. Am. Ceram Soc.* **79(6)**, 1633-41.
- Hoffman, A. (1935). *Phys. Chem.* **B28**, 65.
- Howard, C. J., Stokes, H. T. (2005). *Acta Cryst.* **A61**, 93–111.
- http://wanda.fiu.edu/teaching/courses/Modernlab_manual/Electron_diffraction.htm

<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>.

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAg3UUAG/calorimetria-exploratoria-diferencial-differential-scanning-calorimetry-dsc>.

Ivanov, S. A., Nordblad, P., Mathieu, R., Tellgren, R., Ritter, C. (2010). *Dalton Trans.* **39**, 11136-11148.

Jeon, J. -H. (2004). *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1045–1048.

Jo, S. K., Han, Y. H., (2009). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 680–684.

Kalyani, A. K., Krishnan, H., Sen, A., Senyshyn, A. i Ranjan, R. (2015). *Phys. Rev.* **B91**, 024101.

Kalnicky, D. J., Singhvi, R. (2001). *J. Hazard. Mater.* **83**, 93–122.

Karanović, Lj., Poleti, D. “Rendgenska strukturna analiza”, Beograd 2003.

Kay, H. F., Bailey, P. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 219-226.

Kim, Y., Jung, J. K., Ryu, K. (2004). *Mater. Res. Bull.* **39**, 1045–1053.

King, G., Woodward, P. M. (2010). *J. Mater. Chem.* **20**, 5785–5796.

Kisi, E. H., Howard, C. J. “Applications of neutron powder diffraction”, Oxford University Press, Oxford, 2008.

Knight, K. S. (1994). *Solid State Ionics*, **74**, 109

Krohns, S., Lu, J., Lunkenheimer, P., Brize, V., Autret-Lambert, C., Gervais, M., Gervais, F., Bouree, F., Porcher, F., Loidl, A. (2009). *Eur. Phys. J.* **B72**, 173

Kumar, R., Zulfequar, M., Sharma, L., Singh, V. N., Senguttuvan, T. D. (2015) *Cryst. Growth Des.* **15**, 1374–1379.

Kumar, R., Zulfequar, M., Singh, V. N., Tawale, J. S, Senguttuvan, T. D., (2012). *J. Alloys Compd.*, **541**, 428–432.

Kwei, G.H., Lawson, A. C., Billinge, S. J. L (1993). *J. Phys. Chem.* **97**, 2368-2377.

- Labeau, M., Bochu, B., Joubert, J. C., Chenavas Marezio, J. (1980). *J. Solid State Chem.* **33**, 257
- Larrégola, S. A., Alonso, J.A., Sheptyakov, D., Algueró M., Munoz, A., Pomjakushin, V., Pedregosa, J.C. (2010). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14470-14480.
- Late, R., Hari Mohan Rai, H. M., Saxena, S. K., Kumar, R., Archana Sagdeo, A., Sagdeo, P. R. (2016). *J. Mater. Sci: Mater Electron.* **27**, 5878–5885.
- Li, C., Soh, K. C. K., Wu P. (2004). *J. Alloys Compd.* **372**, 40–48.
- Liu, R. S., Cheng, J. M., Chen, J. M., Liu, R. G., Wang, J. L., Tsai, J. C., Hsu, M. Y. (1998). *Mater. Lett.* **37**, 285-289.
- Liu, J., Smith, R. W., Mei, W. -N. (2007). *Chem. Mater.* **19**, 6020–6024.
- Lu, S. W., Lee, B. I., Wang, Z. L. & Samuels, W. D. (2000). *J. Cryst. Growth*, **219**, 269–276.
- Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 725–738.
- Macdonald, J. R. “Impedance Spectroscopy” (John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1987)
- Marković, S. “Sinteza i karakterizacija BaTi_{1-x}Sn_xO₃ prahova i višeslojnih keramičkih materijala” 2008. Doktorska disertacija.
- Marković, S., Mitrić, M., Jovalekić, Č., Miljković, M. (2007a). *Mater. Sci. Forum*, **555**, 249–254.
- Marković, S., Lukić, M., Jovalekić, C., Skapin, S. D., Suvorov, D., Uskoković, D. (2013). *Ceram. Transactions.* **240**, 337-348.
- Marković, S., Mitrić, M., Cvjetičanin, N., Uskoković, D. (2006). *Mater. Sci. Forum.* **518**, 241–246.
- Marković, S., Mitrić, M., Cvjetičanin, N. & Uskoković, D. (2007b). *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 505–509.

- Marković, S., Uskoković, D. (2009). *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2309–2316.
- Marković, S., Jovalekić, Č., Veselinović, Lj., Mentus, S., Uskoković, D. (2010). *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1427–1435.
- Matos, M., Walmsley, L. (2006). *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 1793–1803.
- Maxim, F., Ferreira, P., Vilarinho, P. M., Reaney, I. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 3309–3315.
- McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. “Rietveld refinement guidelines” *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36-50
- Mentus, S., Mioč, U., ”Odabrane metode fizičko-hemijske analize” Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.
- Mirsaneh, M., Hayden, B. E., Furman, E., Perini, S., Lanagan, M. T., Reaney, I. M. (2012). *Appl. Phys. Lett.* **100**, 082901.
- Morrison, F. D. Sinclair, D. C., West, A. R. (2001). *J. Am. Ceram. Soc.* **84(3)**, 531-38.
- Morrison, F. D., Sinclair, D. C. & West, A. R. (1999). *J. Appl. Phys.* **86**, 6355–6366.
- Mountstevens, E. H., Attfield, J. P., Redfern, S. A. T. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 8315-26.
- Mulder, W. H., Sluyters, J.H., Pajkossy, T., Nyikos, I. (1990). *J Electroanal Chem*; **285**, 103–15.
- Новосильцев, Н. С., Ходаков, А. Л.. (1956). *Журнал Технической Физики* **ТомXXVI, 2.** 310-22.
- Orazem, M. E., i Tribollet, B. “Electrochemical Impedance Spectroscopy” (John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 2008).
- Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”, Springer, New York, 2003.
- Perry, C., Hall, D. (1965). *Phys. Rev. Lett.* **15**, 700–702.

- Pradhan, S., Roy, G. S. (2013). *Researcher* **5(3)**, 63-67.
- Prakash, S., Varma, K. B. R., Michau, D., Maglione, M. (2008). *Thin Solid Films* **516**, 2874-2880.
- Raković, D. “Fizičke osobine i karakteristike elektrotehničkih materijala”, Elektrotehnički fakultet, Beograd, 1995.
- Ramirez, A. P., Subramanian, M., Gardel, A. M., Blumberg, G., Li, D., Vogt, T., Shapiro, S. M. (2000). *Solid State Commun.* **115**, 217
- Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990, p. 127.
- Rodríguez-Lorenzo, L. M.; Hart, J. N.; Gross, K. A. (2003). *J. Phys. Chem.* **B107**, 8316-8320.
- Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118–123.
- Rondinelli, J. M. i Spaldin, N. A. (2011). *Adv. Mater.* **23**, 3363–3381.
- Sangwong, N., Somphan, W., Thongbai, P., Yamwong, T., Meansiri, S. (2012). *Appl. Phys. A* **108**, 385–392.
- Sears, V. F. (1992). *Neutron News*, **3(3)**, 26-37.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sinclair, D. C., West, A. R. (1989), *J. Appl. Phys.* **66(8)**, 3850-56.
- Li, J., Sleight, A. W., Subramanian, M. A. (2005). *Solid State Commun.* **135**, 260-262.
- Smolenskii, G. A. (1970). *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl.* **28**, 26–37
- Smolenskii, G. A., Isupov, V. A. (1954). *Zh. Tech. Fiz.* **24**, 1375–1386.
- Steinhausen, R., Kouvatov, A., Pientchke, C, Langhammer, H. T., Seifert, W., Beige, H., Abicht, H. (2004). *Integrated Ferroelectrics* **63**, 15–20.

- Subramanian, M. A., Li, D., Duan, N., Reisner, B. A., Sleight, A. W. (2000). *J. Solid State Chem* **151**, 323–325.
- Subramanian, M. A., Sleight, A. W. (2002). *Solid State Sci.* **4**, 347-351.
- Sun, D. -L., Wu, A. -Y., Yin, S. -T. (2008). *J. Am. Cera. Soc.* **91**, 169–173.
- Tareev, B. (1979). "Physics of Dielectrics Materials", MIR Publishers Moscow, English Translation, pp. 203-18.
- Tang L., Zhai, J., Shen, B., Yao, X. (2012). *Ceram. Inter.* **38**, 4967–4971
- Thomas, N. W. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 337-344.
- Thomas, N. W. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 16-31.
- Thongbai, P., Jumptam, J., Putasaeng, B., Yamwong, T., Maensiri, S. (2012). *J. Appl. Phys.* **112**, 114115.
- Toby, B. H. (2006). *Powder Diffr.* **21**, 67-70.
- Tran, T. T., Takubo, K., Mizokawa, T., Kobayashi, W., Terasaki, I. (2006). *Phys. Rev.* **B73**, 193105.
- Vailionis, A., Boschker, H., Siemons, W., Houwman, E. P., Blank, D. H. A., Rijnders, G. i Koster, G. (2011). *Phys. Rev.* **B83**, 064101.
- Varez, A., Fernandez-Díaz, M., Sanz, J. (2004). *J. Solid State Chem.* **177**, 4665–4671.
- Vegard, L. (1922). *Z. Phys.* **9**, 395.
- Veličkov, B., Kahlenberg, V., Bertram, R. i Bernhagen, M. (2007). *Z. Kristallogr.* **222**, 466-473.
- Veselinović, Lj., Mitrić, M., Mančić, L., Vukomanović, M., Hadžić, B., Marković, S., i Uskoković, D. (2014). *J. Appl. Cryst.* **47**, 999–1007.
- Vincze, L. (2005). *Microsc. Microanal.* **11**, 682-683.

- V'yunov, O. I., Kovalenko, L. L., Belous, A. G., Belyakov, V. N. (2005). *Inorganic Mat.* **41(1)**, 93-100.
- Wada, S., Yano, M., Suzuki, T., Noma, T. (2000). *J. Mater. Sci.* **35**, 3889–3902.
- Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987). *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908.
- Wang, Y., Sui, Y., Ren, P., Wang, L., Wang, X. J., Su, W. H. i Fan, H. (2010). *J. Inorg. Chem.*, **49**, 3216-3223.
- Wei, X., Yao, X. (2007). *Mat. Sci. Eng.* **B137**, 184–188.
- West, A. R. “Solid State Chemistry and Its Applications”, John Wiley and Sons, New York, 1984).
- Will, G. “Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- Woodward, P. M., (1997a). *Acta Cryst.* **B53**, 32-43.
- Woodward, P. M. (1997b). *Acta Cryst.* **B53**, 44-66.
- Wul, B., Goldman, I. M. (1945). *C.R. Acad. Sci. URSS*, **46**, 139.
- Xiao, C., Chi, Z., Zhang, W., Li, F., Feng, S., Jin, C., Wang, X., Deng, X., Li, L. (2007). *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 311–314.
- Xiao, C., Jin, C., Wang, X. (2008). *Mater. Chem. Phys.* **111**, 209–212.
- Xin, Y., Zho, H. D., Cheng, J. G., Zhou, J. S., Goodenough, J. B. (2013). *Ultramicroscopy* **127**, 94–99.
- Yadav, A., K., Singh, P. (2015). *RSC Adv.* **5**, 67583–67609.
- Young, R. A. “Rietveld refinement” Oxford University Press: U.K, 1993.
- Yasuda, N., Ohwa, H., Asano, S. (1996). *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5099–5103.

Yasuda, N., Ohwa, H., Arai, K., Iwata, M., Ishibashi, Y. (1997). *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 1315-18.

Zayak, A. T., Huang, X., Neaton, J. B. i Rabe, K. M. (2006). *Phys. Rev.* **B74**, 094104.

Zeng, Z., Greenblatt, M., Subramanian, M. A., Croft, M. (1999). *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164.

Zang, G., Zhang, J, Zheng, P., Wang, J., Wang, C. (2005). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1824–1827.

Zhang, H., Li, N., Li, K., Xue, D. (2007). *Acta Crystallogr.* **B63**, 812–818.

Zheng, J. –Ch., Frenkel, A. I., Wu, L., Hanson, J., Ku, W., Božin, E. S., Billinge, S. J. L., Zhu, Y. (2010). *Phys. Rev.* **B81**, 144203.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Ljiljana Veselinović, Miodrag Mitrić, Lidija Mančić, Marija Vukomanović, Branka Hadžić, Smilja Marković, Dragan Uskoković, „The effect of Sn for Ti substitution on the average and local crystal structure of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$)”, *Journal of Applied Crystallography* (2014). **47**, 999–1007A.
2. Smilja Marković, Čedomir Jovalekić, Ljiljana Veselinović, Slavko Mentus, Dragan Uskoković, “Electrical properties of barium titanate stannate functionally graded materials”, *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) 1427–1435.
3. Ljiljana Veselinović, Miodrag Mitrić, Maxim Avdeev, Smilja Marković, Dragan Uskoković, “New insights into $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) crystal structure based on refinement of NPD data” *Journal of Applied Crystallography*, prihvaćen za štampu.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. Lj. Veselinović, M. Mitrić, S. Marković, D. Uskoković, XRD and vibrational spectroscopy investigation of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ solid solution, *Twelve Annual Conference, YUCOMAT 2010*, Book of abstract, str. 89.
2. Lj. Veselinović, M. Mitrić, M. Vukomanović, S. Marković, D. Uskoković, Rietveld Refinement of Barium Titanate Stannate Crystal Structure, *Thirteenth Annual Conference, YUCOMAT 2011*, Book of Abstracts, str. 136.
3. Ljiljana Veselinović, S. Marković, M. Lukić, L. Mančić, S. D. Škapin, M. Mitrić, D. Uskoković, The Structural investigation of $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($B=\text{Ti, Ru}$). *Sixteenth Annual Conference, YUCOMAT 2014*, Book of Abstracts, str. 67.

Biografski podaci o kandidatu

Ljiljana Veselinović (devojačko Kandić) rođena je 23. 12. 1975. godine u Smederevu, Srbija. Osnovne studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, smer za mineralogiju i kristalografiju upisala je školske 1994/95. godine. Diplomski rad pod nazivom „*Kvantitativna rendgenska analiza smeša magnetita, hematita i fluorita Ritveldovom metodom*“ odbranila je 2002. godine. Magistrirala je na istom fakultetu 2010. godine sa temom „*Rendgenska analiza nanostrukturnih prahova kalcijum fosfata dobijenih novim postupcima sinteze*“ čime je stekla zvanje magistra tehničkih nauka. U Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti je zaposlena od maja 2005. godine. Angažovana je na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja III 45004, „Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi“ pod rukovodstvom Prof. dr Dragoljuba Uskokovića. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 2010. godine

Прилог 1.**Изјава о ауторству**Потписани-а Љиљана М. Веселиновић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Кристална структура и електричне карактеристике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ перовскитних материјала

- 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 докторандаУ Београду, _____

Прилог 2.**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**Име и презиме аутора _____ **Љиљана М. Веселиновић** _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____ **Кристална структура и електричне карактеристике
BaTi_{1-x}Sn_xO₃ и CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ перовскитних материјала**

Ментор__ др Никола Цвјетићанин и

др Смиља Марковић _____

Потписани/а _____ **Љиљана М. Веселиновић** _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторандаУ Београду, _____

_____**Прилог 3.**

Изјава о коришћењу

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

Кристална структура и електричне карактеристике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ перовскитних материјала

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, _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.