

**Nastavno-naučnom veću  
Tehnološko-metalurškog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta održanoj 26. 05. 2011. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije kandidata Jelene D. Bobić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: "Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatne keramike". Posle pregleda i analize dostavljenog materijala, Komisija podnosi sledeći

**IZVEŠTAJ**

**1. Podaci o kandidatu**

**Jelena Bobić** je rođena 04. septembra 1981. godine u Virovitici, Hrvatska, I Zemunsku gimnaziju, prirodno-matematičkog smera završila je 2000. godine u Beogradu. Nakon toga upisuje Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu na smeru Neorganska hemijska tehnologija, odsek Analitička kontrola. Studije završava u septembru 2006. godine sa prosečnom ocenom 8,50. Doktorske akademske studije započinje školske 2006/2007. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Hemija i inženjerstvo materijala. Sa prosečnom ocenom 9,70 položila je sve potrebne ispite. 1. decembra 2006. godine zaposlila se kao istraživač pripravnik u Centru za multidisciplinarnе studije Univerziteta u Beogradu (sada Institut za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu), gde 2008. godine dobija zvanje istraživač-saradnik.

Aktuelne aktivnosti kandidata su u oblasti nauke o materijalima i fizike čvrstog stanja i fokusirane su na istraživanja koja se odnose na sintezu elektronskih materijala. U toku dosadašnjeg rada na projektima Ministarstva i međunarodnim projektima COST 539 i COST MP 0904 u svojstvu autora i koautora objavila je 9 radova u časopisima od međunarodnog značaja, odnosno prezentovani na međunarodnim konferencijama.

**1.1. Spisak objavljenih radova koji opredeljuju afinitet kandidata na predloženoj temi:**

***Naučni radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21)***

1. Lazarevic Z.Z., Romcevic N.Z., **Bobic J.D.**, Romcevic M.J., Dohcevic-Mitrovic Z., Stojanovic B.D., "Study on bi-layered ceramics powders prepared by the mechanochemical synthesis" Journal of Alloys and Compounds, 486, 848–852, 2009. (ISSN 0925-8388, IF (2009) = 2.135)
2. **Bobic J.D.**, Vijatovic M.M., Greicius S., Banys J., Stojanovic B.D. "Dielectric and relaxor behavior of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics" Journal of Alloys and Compounds, 499, 221-226, 2010 (ISSN 0925-8388, IF (2010) = 2.135)
3. Vijatovic M.M., Stojanovic B.D., **Bobic J.D.**, Ramoska T., Bowen P., "Properties of lanthanum doped BaTiO<sub>3</sub> produced from nanopowders", Ceramics International, 36, 1817-1824, 2010 (ISSN 0272-8842, IF (2010) = 1.686)
4. M.M. Vijatovic Petrovic, **J.D. Bobic**, T. Ramoska, J. Banys, B.D. Stojanovic, "Antimony doping effect on barium titanate structure and electrical properties", Ceramics International, doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.015 (ISSN 0272-8842, IF (2011) = 1.686)

***Naučni radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)***

1. Vijatovic M.M., **Bobic J.D.**, Stojanovic B.D., "History and Challenges of Barium Titanate: Part I", Science of Sintering, 40 (2): 155-165, 2008. (ISSN 0350-820X, IF (2008) = 0.412)
2. Vijatovic M.M., **Bobic J.D.**, Stojanovic B.D., "History and Challenges of Barium Titanate: Part II", Science of Sintering, 40 (3): 235-244, 2008. (ISSN 0350-820X, IF (2008) = 0.412)
3. Lazarević Z.Ž., **Bobić J.**, Romčević N.Ž., Paunović N., Stojanović B.D. "Study of Barium Bismuth Titanate Prepared by Mechanochemical Synthesis", Science of Sintering, 41, 329-335, 2009. (ISSN 0350-820X, IF (2009) = 0.486)

### *Naučni radovi objavljeni u međunarodim časopisima (M23)*

1. **Bobic J.D.**, Paiva-Santos C.O., Jovalekic C.D., Vijatovic M.M., Stojanovic B.D., "Structure and properties of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis", *Ferroelectrics*, 368: 1-9, 2008. (ISSN 0015-0193, IF (2008) = 0.562)
2. Lazarevic Z.Z., Romcevic N.Z., **Bobic J.D.**, "[Study of ferroelectric BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> obtained via mechanochemical synthesis](#)", *Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications*, [3] 7, 700-703, 2009. (ISSN 1842-6573, IF (2009) = 0.451)
3. Lazarevic Z., Romcevic N., Romcevic M., Trajic J., Vijatovic M., **Bobic J.**, Stojanovic B., "Infrared and Raman Spectroscopy Study of Antimony Doped Barium Titanate Prepared from Organometallic Complex", *International Journal of Modern Physics B*, 24 (6-7): 676-681, 2010. (ISSN 0217-9792, IF (2010) = 0.408)

### *Naučni radovi objavljeni u časopisima nacionalnog značaja (M52)*

1. Vijatović M.M., Vasić M.R., **Bobić J.D.**, Živković Lj.M., Stojanović B.D., "Effect of powder synthesis method on BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Processing and Applications of Ceramics*, 2 (1): 27-31, 2008. (ISBN 1820-6131)
2. **Bobić J.D.**, Vijatovic M.M., Rojac T., Stojanović B.D., "Characterization and properties of barium bismuth titanate", *Processing and Application of Ceramics*, 3 (1): 9-12, 2009. (ISBN 1820-6131)
3. Vijatovic M.M., **Bobic J.D.**, Stojanovic B.D., Malic B., "Barium titanate thick films prepared by screen printing technique", *Processing and Application of Ceramics*, 4 (2) 53-58, 2010. (ISBN 1820-6131)

## **1.2. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi**

Na osnovu biografskih podataka, spiska objavljenih radova i dosadašnjeg rada sa kandidatom, Komisija ocenjuje da je kandidat podoban za rad na predloženoj temi.

## **2. Predmet i cilj istraživanja**

Bizmutni strukturno-slojeviti feroelektrici, Auriviliusovog tipa strukture, poslednjih godina privlače veliku pažnju zbog primene u proizvodnji feroelektričnih trajnih memorija (ferroelectric non-volatile memories-FeRAM) sa dugim trajanjem polarizacionog zamora, zatim kao piezoelektrični pobuđivači, optoelektrični uređaji i piroelektrični senzori [J. Mater. Science, 41 (2006) 31-52; The Science of Hysteresis, 3 (2005) 338-465; Microelectronic Engineering 80 (2005) 296-304; Electronic Ceramics, Marcel Dekker, INC, New York (1987); Progress in Solid State Chemistry, 37 (2009) 15-39; Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker, INC, New York (1986)]. Mogućnost primene u pomenutim uređajima imaju zahvaljujući relativno visokoj Kiri temperaturi, malim dielektričnim gubicima i velikoj anizotropnosti. Feroelektrični materijali koji su do sada najviše ispitivani su perovskitna jedinjenja olova, a njihov najveći nedostatak je relativno niska Kiri temperatura koja ograničava njihovu primenu [J. Ceram. Soc. Jpn. 116 (2008) 511-518; J. Phys.:Condens. Matter 19 (2007) 1-10; J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 629-635]. S obzirom na veliku potrebu da se jedinjenja na bazi olova zamene zbog njihove toksičnosti, poslednjih nekoliko decenija velika pažnja u literaturi je posvećena ispitivanju Auriviliusovih jedinjenja bizmuta upravo zbog relativno visoke temperature fazne transformacije kao i njihove netoksičnosti [Electroceramics, John Wiley & Sons Ltd, 2003; Journal of Applied Physics, 41, 7 (1970) 2834-2838; Current Applied Physics, [doi:10.1016/j.cap.2010.07.008](#) (2010); J. Alloy Compd. 464 (2008) 252-258; J. Am. Ceram. Soc. 89 [9] (2006) 2839-2844]. Zahvaljujući mogućnosti zamene dela već postojećih katjona u jediničnoj ćeliji katjonima različite vrste i valentnosti kao i dobijanja velikog broja materijala kompleksnijeg sastava, bizmutni strukturno-slojeviti feroelektrici pokazuju izvanredne osobine, naročito feroelektrične i piezoelektrične što omogućava raznovrsnu primenu ovih materijala u oblasti visoke tehnologije [J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1327-1331; J. Am. Ceram. Soc. 84 [11] (2001) 2702-2704; J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 075405; J. Alloy Compd. 497 (2010) 416-419; Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 574-579]. Zbog toga je tema ove doktorske disertacije veoma aktuelna, što je već potvrđeno objavljivanjem dela rezultata u vrhunskom međunarodnom časopisu [Journal of Alloys and Compounds, 499, 221-226, 2010].

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija čistog i dopiranog barijum bizmut-titanatnog praha, procesiranje i karakterizacija keramike na njihovoj osnovi, kao i ispitivanje uticaja lantana (kao izovalentnog dopanta) i niobijuma (kao donorskog dopanta) na električna svojstva materijala u cilju prevazilaženja visoke provodnosti.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije će biti proučavanje procesa sinteze nanoprahova barijum bizmut titanata od kojih bi se u procesima oblikovanja i sinterovanja dobila gusta keramika za primenu u elektronici. Takođe, cilj

disertacije je i ispitivanje uticaja dopanata na električna svojstva materijala dobijenih sinterovanjem dobijenih prahova. Prahovi će biti sintetizovani:

- konvencionalnim postupkom reakcije u čvrstom stanju, u cilju dobijanja čistog i dopiranog  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Dopiranje će biti izvršno dodatkom lantana odnosno niobijuma kao supstituenta u različitim količinama:  $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  i  $0.30$ ) i  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_{4-(5/4)x}\text{Nb}_x\text{O}_{15}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  i  $0.30$ ).

- metodom reakcije u čvrstom stanju predhodno potpomognutim mehaničkom aktivacijom. Pokazano je da hemijska aktivnost polaznog materijala može biti značajno poboljšana mehaničkom aktivacijom, što za posledicu ima značajno sniženje temperature na kojoj se reakcija odvija.

### 3. Polazne hipoteze

Poznato je da ugradnja jona dopanata na mesto bizmuta, barijuma ili titana u rešetki materijala na bazi bizmut-titanata dovodi do kako strukturnih, tako i mikrostrukturnih promena (veličina zrna, gustina), što dalje bitno utiče na promenu električnih svojstava ovog materijala. Nedostatak barijum bizmut-titanata za visokotemperaturnu piezoelektričnu primenu jeste njegova relativno visoka provodnost p-tipa gde su elektronske šupljine većinski nosioci naelektrisanja. One su rezultat kompenzacije unutrašnjih strukturnih defekata (katjonske vakansije) ili akceptorskih nečistoća. Mnogo napora je uloženo za kontrolu ove nepoželjno visoke električne provodljivosti bilo donorskim dopiranjem, bilo smanjenjem veličine zrna. Smanjenje provodljivosti je važno za piezoelektrične osobine iz dva razloga: postizanje dovoljno velikog (jakog) polja radi polarizacije materijala i održavanje efikasnosti na visokim temperaturama. Da bi se ispitao uticaj određenih dopanata na promenu provodljivosti barijum bizmut titanata izbor dopanata izvršen je na osnovu veličine katjona  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) i  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.17 \text{ \AA}$ ). Jon  $\text{Nb}^{5+}$  veličine  $0.64 \text{ \AA}$  može zameniti jon titana pri čemu se ponaša kao donorski dopant dok jon  $\text{La}^{3+}$  čija je veličina jona  $1.16 \text{ \AA}$  može zameniti jon  $\text{Bi}^{3+}$  u kristalnoj strukturi barijum bizmut titanata i ponaša se kao izovalentni dopant.

Da bi se dobila zahtevana električna svojstva neophodno je posebnu pažnju usmeriti na praćenje međuzavisnosti parametara sinteze odnosno tehnologije i dobijene strukture čime se može utvrditi i njihova povezanost sa krajnjim svojstvima dobijenog materijala, što će biti učinjeno u ovoj doktorskoj disertaciji.

### 4. Naučne metode istraživanja

Za sintezu i karakterizaciju dobijenih prahova i keramike barijum bizmut titanata koristiće se:

- Uređaj za mehaničku aktivaciju materijala, visokoenergetski planetarni mlin,
- Rendgenski difraktometri sa  $\text{CuK}_{\alpha/2}$  zračenjem i grafitnim monohromatorom,
- Uređaj za određivanje raspodele veličine čestica,
- Skenirajući elektronski mikroskop,
- Uređaj za određivanje električnih svojstava materijala.

### 5. Očekivani naučni doprinos

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije treba da dovedu do sledećih rezultata:

- definisanje relevantnih parametara sinteze u cilju dobijanja odgovarajuće mikrostrukture i svojstava keramike na bazi barijum bizmut titanata,
- utvrđivanje uticaja parametara sinteze na morfologiju praha i mikrostrukturu keramike barijum bizmut titanata, kao i na promenu električnih svojstava ovog materijala,
- utvrđivanje uticaja dopanata na električna svojstva materijala, a pre svega na provodljivost,
- na osnovu dobijenih rezultata biće moguće ukazati i na oblasti praktične primene sintetisanih barijum bizmut titanata.

### 6. Plan istraživanja i struktura rada

I Literaturni pregled prethodnih istraživanja:

- I.1) Struktura i kristalne fazne promene  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
- I.2) Dopanti koji menjaju električne osobine  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
- I.3) Savremeni pristup procesiranja  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  keramike

II Eksperimentalni deo

- II.1.) Analiza nastanka međuprodukata i produkata barijum bizmut titanata tokom termijske reakcije (reakcije u čvrstom stanju) primenom rendgenske difrakcije
- II.2.) Analiza procesa dobijanja praha barijum bizmut titanata mehanički aktiviranom sintezom od smeša prahova polaznih oksida primenom rendgenske difrakcije
- II.3.) Karakterizacija čistog i dopiranog barijum bizmut titanata kao i mehanički aktivirane smeše oksida: određivanjem raspodele veličine čestica, definisanjem morfologije čestica i utvrđivanjem faznog sastava
- II.4.) Analiza krive sinterovanja homogenizovane smeše prahova u cilju optimizacije procesa sinterovanja
- II.5.) Uticaj vrste i koncentracije dopanata na strukturne i mikrostrukturne promene u keramici barijum bizmut titanata analizom promene parametara rešetke
- II.6.) Uticaj vrste i koncentracije dopanata na dielektrična svojstva keramike barijum bizmut titanata, praćenjem temperaturne i frekventne zavisnosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka i formiranje relaksorskog faznog prelaza
- II.7.) Određivanje stepena difuzivnosti faznih prelaza i relaksacije keramičkih uzoraka korišćenjem modifikovanog Kiri Vajs (Curie-Weiss) zakona
- II.8.) Izračunavanje energije aktivacije, temperature zamrzavanja i Debajeve frekvence primenom Vogel Fučer (Vogel-Fulcher) relacije
- II.9.) Uticaj vrste i koncentracije dopanata na provodnost uzoraka keramike barijum bizmut titanata kao i doprinos određenih procesa (elektrode i kontakta, granice zrna i samog zrna) ukupnoj impendansi uzorka fitovanjem dobijenih impedansnih spektara

III Diskusija dobijenih rezultata i zaključak

## 7. Zaključak i predlog

Na osnovu izloženog, Komisija smatra da je tema doktorske disertacije "Uticaj parametara sinteze i dopanata na strukturu i svojstva barijum bizmut-titanatne keramike", koju je predložila Jelena D. Bobić, dipl. inž. tehnologije, naučno zasnovana, pa predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da je prihvati i da za mentora imenuje dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Predložena tema pripada oblasti Inženjerstvo materijala.

U Beogradu, 13. 06. 2011.

ČLANOVI KOMISIJE

1. Dr Đorđe Janačković, red. prof., mentor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

2. Dr Rada Petrović, van. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

3. Dr Biljana Stojanović, red. prof.  
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd