

# Priprava finih prašaka La1-xSrxMnO3 mljevenjem

---

Vuković, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:721204>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Vuković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Vuković

PRIPREMA FINIH PRAŠAKA  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  MLJEVENJEM

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, 2022.

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na prenesenom znanju, pomoći i strpljenju pri izradi rada. Također se zahvaljujem asistentici Andreji Žužić na uputama i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada i na nesebično darovanom vremenu i savjetima pri pisanju rada. Zahvaljujem se i svojoj obitelji na neizmornoj podršci, i Miroslavu, Anđeli i Lani što su uljepšali i obogatili moje studentske dane.*

## SAŽETAK

Cilj rada bio je pripremiti fine praške  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mljevenjem.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dobiven je postupkom koprecipitacije, u kojem se dodaje precipitacijski reagens  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  koji smanjuje topljivost i nastaje talog. Dobiveni talog žaren je pri  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pri čemu dolazi do gubitka karbonata iz uzorka i kristalizacije  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Struktura i sastav dobivenih prašaka karakterizirani su metodom rendgenske analize (XRD) kojom je dokazan sastav manganitne faze u žarenim uzorcima i karbonatne faze u prekursoru. Infracrvenom spektroskopijom (FTIR) potvrđene su karbonatne vrpce u prekursoru, prisutnost željene ionske veze u žarenom uzorku, i dokazano je postojanje Mn-O-Mn veze u mljevenim žarenim uzorcima.

Žareni uzorci dalje su mljeveni u mlinu u različitim vremenskim intervalima od jednog, dva i tri sata da bi se ispitaio utjecaj duljine mljevenja na svojstva nastalih prašaka. Dodatno je provedeno mokro mljevenje u etanolu u trajanju od dva sata. Iz finih prašaka dobivenih mljevenjem pripremljene su zatim tanke prevlake. Prašci su prethodno homogenizirani u ahatnom tarioniku s otopinom poli-vinilidenfluorida u 1-metil-2-pirolidinonu kako bi se dobila homogena pasta, a zatim su na predmetnim stakalcima izvučene prevlake debljine  $20\text{ }\mu\text{m}$  *doctor blade* tehnikom. Morfologija dobivenih prevlaka istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

Dobivene keramičke prevlake slabo prijanjaju uz podlogu i skidaju se dodiranjem. Stoga ovaj pristup nije pogodan za dobivanje tankih keramičkih prevlaka  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Ključne riječi: koprecipitacija, mljevenje, prevlake, stroncijem dopiran lantanov manganit

## ABSTRACT

### Preparation of fine $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powders by milling

The aim of the work was to prepare fine  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  powders by milling.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  was obtained by the coprecipitation process, in which the precipitation reagent  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  was added to reduce the solubility and form a precipitate. The precipitate obtained was annealed at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , during which the carbonate from the sample is lost and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  crystallizes.

The structure and composition of the obtained powders were characterized by the X-ray analysis (XRD), which proved the composition of the manganite phase in the annealed samples and the carbonate phase in the precursor. Infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the carbonate bands in the precursor, the presence of the desired ionic bond in the annealed sample and proved the existence of the Mn-O-Mn bond in milled annealed samples.

The annealed samples were further milled at different time intervals, one, two and three hours, in order to examine the influence of the length of milling on the properties of the resulting powders. In addition, wet milling in ethanol was carried out for two hours. Thin coatings were then prepared from the fine powders obtained by milling. The powders were previously homogenized in an agate mortar with a solution of polyvinylidene fluoride in 1-methyl-2-pyrrolidinone to obtain a homogeneous paste, and then  $20\text{ }\mu\text{m}$  thick coatings were drawn on the glass slides using the doctor blade technique. The morphology of the obtained coatings was investigated with a scanning electron microscope (SEM).

The resulting ceramic coatings adhere poorly to the substrate and come off by touching. Therefore, this approach is not suitable for obtaining thin  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ceramic coatings.

Key words: coatings, coprecipitation, milling, strontium-doped lanthanum manganite

## SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO.....   | 2  |
| 2.1. Struktura i svojstva perovskita.....                                   | 2  |
| 2.2. Postupak mljevenja.....  | 4  |
| 2.3. Nanošenje tankih prevlaka.....   | 8  |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....   | 12 |
| 3.1. Popis kemikalija.....  | 12 |
| 3.2. Priprema uzoraka.....  | 13 |
| 3.2.1. Koprecipitacijski postupak sinteze.....                              | 13 |
| 3.2.2. Mljevenje uzoraka u planetarnom mlinu.....                           | 13 |
| 3.3. Metode instrumentalne analize.....                                     | 14 |
| 3.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija(SEM).....                         | 14 |
| 3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)..... | 14 |
| 3.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....                           | 14 |
| 3.4. Priprema smjese za nanošenje prevlaka.....                             | 15 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 16 |
| 4.1. Infracrvena spektroskopija.....  | 16 |
| 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza.....                                   | 18 |
| 4.3. Mikrografija suspenzija prašaka.....                                   | 21 |
| 4.4. Mikrografija tankih prevlaka.....                                      | 22 |
| 5. ZAKLJUČAK .....  | 25 |
| 6. LITERATURA.....  | 26 |

## 1. UVOD

U razvoju novih materijala posebno interesantna skupina kemijskih spojeva su perovskitni oksidi, koji se istražuju zbog svojih obećavajućih fizikalnih i kemijskih svojstava. Neka od njih su elektronska i ionska vodljivost, magnetičnost te toplinska i kemijska stabilnost [1]. Tanki filmovi danas se koriste gotovo u svim industrijama kako bi se osigurala potrebna fizikalna i kemijska svojstva površina materijala. Primjena tankih filmova je vrlo široka i seže od zaštite materijala od trošenja i korozije do kompleksnijih primjena u mikroelektronici i biomedicini [2]. Da bi se perovskitni oksidi mogli primijeniti, potrebno ih je pripremiti u obliku tankih filmova, što često predstavlja izazov zbog velikih dimenzija kristalita koja je posljedica visokotemperaturnih postupaka sinteze tih materijala.

Cilj ovog istraživanja je pripremiti  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2$ ) postupkom koprecipitacije te zatim fino usitniti uzorak mljevenjem u planetarnom mlinu i provjeriti mogu li se iz finih prašaka pripremiti tanke prevlake. Koprecipitacija je razmjerno jednostavan postupak sinteze u usporedbi s raširenim, ali skupim tehnikama nanošenja tankih prevlaka, što ga čini potencijalno isplativim. Pogodan je i zbog toga što nudi mogućnost sinteze vrlo čistih višekomponentnih materijala, kemijsku stehiometriju i strukturnu homogenost bez potrebe za posebnom opremom [3]. Prednosti koprecipitacije su i mogućnost modificiranja površine čestica, sinteza prekursora pri niskim temperaturama, energetska učinkovitost procesa i nekorištenje organskih otapala [4]. Usporedbom s drugim metodama pripreme, koprecipitacija također daje uski raspon veličina kristalita čije se dimenzije mogu kontrolirati [5].

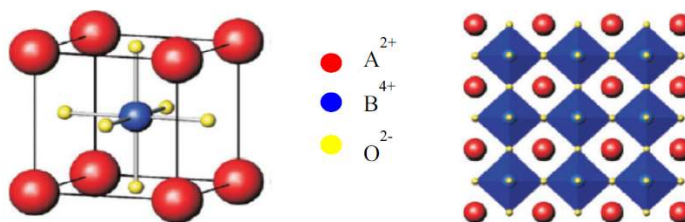


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Struktura i svojstva perovskita

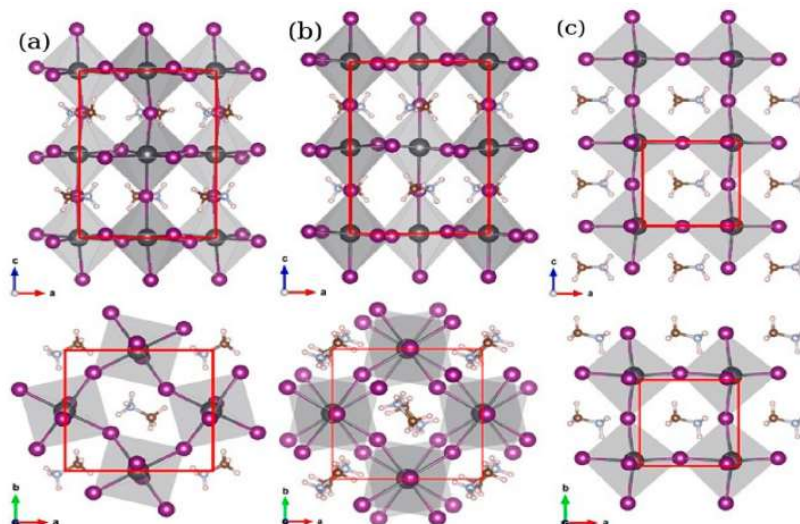
Perovskiti su spojevi koji se općenito opisuju kemijskom formulom  $ABX_3$ . Ovisno o tome je li na poziciji X kisik ili halogenidni anion, perovskiti se dijele na okside i halide, a također mogu biti i sulfidi te nitridi. U strukturi perovskitnih oksida A predstavlja lantanoidni ili zemnoalkalijski metal, a B prijelazni metalni ion [6]. U daljnjem tekstu će biti riječi isključivo o perovskitnim oksidima za koje će se koristiti kraći naziv perovskiti.

Idealna struktura perovskita je kubična. A ion je većeg radijusa i nalazi se na vrhovima kubične ćelije, atom B je u središtu kubične ćelije i oktaedarski okružen anionima O koji su smješteni u središtu stranica kocke (slika 1.). Perovskiti imaju vrlo stabilnu strukturu, tvore veliki broj spojeva koji imaju različita svojstva, a samim time i mnogo primjena.



Slika 1. idealna kubična ćelija perovskita  $ABO_3$  [6].

Perovskiti mogu kristalizirati i u ortorompskoj, romboedarskoj, heksagonskoj ili tetragonskoj kristalnoj rešetci. Uzrok tome je različita kombinacija kationa, čije dimenzije odstupaju od idealnih, nužnih za nastajanje kubične strukture.



Slika 2. Usporedba različitih perovskitnih struktura: a) ortorompska, b) tetragonska, c) kubična. U prvom redu dani su prikazi u a-c ravnini, a u drugom redu prikazi u a-b ravnini [1].

Za određivanje strukture perovskita V. M. Goldschmidt empirijski je odredio faktor tolerancije ( $t$ ) koji se izračunava prema izrazu (1) i označava stupanj distorzije od idealne kubične rešetke za koju  $t = 1$  [6]:

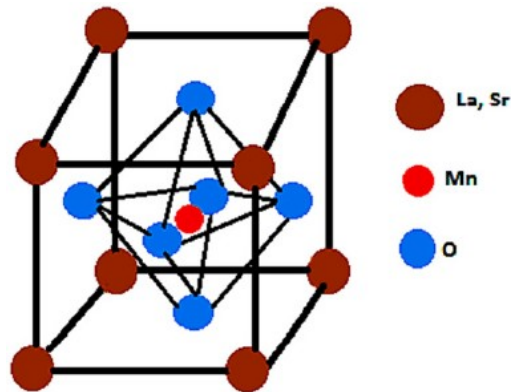
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (1)$$

U izrazu (1)  $r_A$  je polumjer kationa A,  $r_B$  polumjer kationa B i  $r_O$  je polumjer aniona kisika. Ovisno o vrijednosti  $t$  razlikuju se heksagonska ( $1,0 < t < 1,13$ ), kubična ( $0,9 < t < 1$ ) i ortorompska ( $0,75 < t < 0,9$ ) distorzija perovskitne strukture [6].

Da bi došlo do stvaranja perovskitne strukture, potrebno je ispuniti dva osnovna zahtjeva. Prvi zahtjev je elektroneutralnost spoja, tako da zbroj naboja iona A i B bude ekvivalentan naboju iona kisika. Drugi zahtjev se odnosi na radijus iona koji za ion A mora biti veći od 0,090 nm, a za ion B veći 0,051 nm, dok vrijednost faktora tolerancije mora biti u rasponu od 0,8 do 1 [6].

Stroncijem dopirani lantanov manganit ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), koji se skraćeno označava LSMO, jedan je od najviše istraživanih perovskita zbog svojih svojstava. Poznat je kao električki vodljiv materijal [7], a u usporedbi s drugim oksidima, ima relativno visoke Curierove temperature što znači da na sobnoj temperaturi posjeduje magnetska svojstva. Svojstva LSMO ovise o uvjetima rasta kristala, temperaturi, nestehiometriji kisika, brzini desorpcije kisika, naprezanju, debljini

filmova, tlaku, itd. Magnetska svojstva ovog perovskita mogu se poboljšati naknadnim žarenjem u atmosferi kisika te povećanjem udjela Sr-dopiranja [8]. Međutim, preveliki udjeli dopiranja mogu dovesti do narušavanja kristalnosti [9]. Osim dobre električne provodnosti i obećavajućih magnetskih svojstava prikladnih za izradu memorijskih uređaja i u spintronici [10], LSMO posjeduje i dobru katalitičku aktivnost [11].



Slika 3. Idealna kubična struktura LSMO [12]

## 2.2. Postupak mljevenja

Mljevenje je postupak usitnjavanja uzorka, tj. dobivanja manjih čestica određene raspodjele veličina i deaglomeracije praha. Uključuje udar, smicanje i gnječenje između tvrdih površina. Pri mljevenju se energija oslobađa u obliku topline, energije trenja i energije potrebne za nastajanje sitnog praška. Postupak mljevenja započinje pripremom praha (npr. sušenje, prosijavanje) i unošenjem praha u mlin zajedno sa sredstvom pomoću kojeg se melje, a to su najčešće kuglice. Slijedi mljevenje određeno vrijeme do postizanja stabilnog stanja, te toplinska obrada ukoliko je svrha mljevenja predobrada reaktanata za daljnji postupak sinteze. Ovisno o načinu pripreme fino mljevenih prašaka, mljevenje se dijeli na suho i mokro mljevenje [13].

Suho mljevenje je mljevenje koje ne uključuje dodatak kapljevine i najčešće se provodi u kugličnom mlinu [14]. Koristi se za smanjenje veličina čestica suhih materijala kao što su prahovi i granule, za deaglomeraciju i uklanjanje grudica u praškastim materijalima [15]. Prednosti suhog

mljevenja su što nema međukoraka sušenja praška, nema stvaranja tvrdih aglomerata uzrokovanih prisutnošću tekućine, te je smanjena mogućnost kontaminacije uzorka od opreme mlina i kuglica. Nedostatak suhog mljevenja očituje se u nastajanju tzv. mrtvih točaka najčešće oko poklopca ili na dnu mlina gdje se mljevenje ne odvija. Rješenje tog problema bilo bi povremeno zaustavljanje mlina i struganje praha s tzv. mrtvih točaka, kao i čišćenje brtve, ili dodavanje površinski aktivne tvari koja bi spriječila stvrdnjavanje praha u tim područjima. Drugi nedostatak suhog mljevenja, prisutan kod malih laboratorijskih mlinova, je da ne mogu razviti dovoljnu energiju za željeno usitnjavanje čestica, te se u tom slučaju primjenjuju visokoenergijski mlinovi, kao što su planetarni mlinovi ili mlinovi s miješanjem [13]. U upotrebi su i mlazni mlinovi kod kojih se miješaju dva nasuprotna mlaza zraka koji u sebi imaju raspršene sitne čestice keramike. Mlazni mlin postiže veću energije mljevenja od mlinova s kuglicama i ima minimalnu kontaminaciju uzorka. Kod njega se odvajanje čestica iz plinske smjese postiže upotrebom ciklona, a glavni su nedostaci primjena visokog radnog tlaka te otežano čišćenje mlina. Raspodjela veličina čestica samljevenih u uvjetima suhog mljevenja je šira nego u uvjetima mokrog mljevenja te je također grublja površinska morfologija uz prisutnost više aglomeriranih čestica [16].

Drugi tip mljevenja je mokro mljevenje u kojem se uzorku dodaje otapalo poput etanola ili acetona [13]. Takav oblik mljevenja je u pravilu intenzivniji, učinkovitiji i složeniji. Složenost procesa omogućuje dobivanje željenog produkata i poboljšanje fizikalnih svojstava nastale suspenzije [15]. Češće se primjenjuje u laboratorijima, dok je za industrijsku primjenu prisutnost otapala nedostatak. Masa koja se melje sastoji se od keramičkih čestica suspendiranih u otapalu, a glavna prednost je smanjenje veličine čestica i raspršenje aglomerata unutar smjese [13]. Također, mokro mljevenje je prikladnije za dobivanje finijih prašaka jer se molekule otapaju u otapalu i te solvatizirane molekule se apsorbiraju na novonastalim površinama i smanjuju im površinsku energiju. Utvrđeno je i brže postizanje amorfizacije kod mokrog mljevenja nego kod suhog [14]. Problem procesa mokrog mljevenja su kontaminacije uzrokovane habanjem tijela mlina i kuglica. Da bi se kontaminacija svela na minimum potrebno je odabrati pogodan mlin i kuglice, ako je moguće od istog materijala kao što je i prah koji se melje, ili obložiti mlin i kuglice tankom prevlakom koji daje čvrstoću materijala. Također je potrebno paziti na odabir pogodnog otapala koje ne reagira s uzorkom [14].

Vrlo važan parametar za postupak mljevenja je odabir pogodne opreme. Oprema se razlikuje po kapacitetu, učinkovitosti i dodatnim uređajima npr. za hlađenje ili grijanje. Postoje

različite vrste mlinova, a jedna od vrsta koje se najčešće upotrebljavaju u laboratorijskim ispitivanjima su mlinovi za mućkanje. Takvi mlinovi pripadaju skupini visokoenergijskih mlinova i mogu istovremeno mljeti 10-20 g praha. Obično imaju jednu bočicu u kojoj je uzorak i kuglice za mljevenje. Pomiču se naprijed-nazad, a krajevi bočice se bočno pomiču i stvaraju oblik brojke osam te taj pokret ponavljaju po nekoliko tisuća puta u minuti. Mogu biti izrađeni od različitih materijala, a bočica je najčešće izrađena od volframova karbida.

Za eksperimentalna istraživanja često se koriste i planetarni mlinovi s kuglicama. Oni imaju mogućnost mljevenja i do nekoliko stotina grama praha u isto vrijeme. Sastoje se od rotirajućeg potpornog diska koji se pokreće u jednom smjeru i pojedinačnih cilindričnih tijela (posuda) koja se vrte oko svoje osi u suprotnom smjeru. U cilindričnim tijelima nalaze se kuglice pomoću kojih se melje i tvar koja se melje. Ime su dobili po načinu rotiranja posuda koji slični kretanju planeta: rotiraju oko središta mlina i istovremeno oko svoje osi. U takvom mlinu može postojati različiti broj stanica za cilindrične posude, od jedne do četiri. Cilindrične posude i kuglice za mljevenje mogu biti izrađene od ahata, silicijeva nitrida, sinteriranog korunda, cirkonijeva dioksida, nehrđajućeg čelika, Cr-Ni čelika, volframova karbida ili plastičnih poliamida [14].

Za potrebe mljevenja većih količina praha, od 0,5 do 40 kg, koriste se atritorski mlinovi u kojima je brzina sredstva za mljevenje niska (0,5 m/s), a time je i energija niža nego kod prethodno navedenih. Atritorski mlinovi se sastoje od okomitog bubnja koji u sebi ima niz okomito postavljenih impelera (rotora). Impelери se pokreću pomoću motora i na taj način pokreću kuglice koje smanjuju veličinu praha čije se čestice sudaraju s drugim česticama praha, kuglicama, stijenkama i impelerom. Spremnici mogu biti od nehrđajućeg čelika koji se za dodatnu čvrstoću mogu obložiti aluminijevim oksidom, silicijevim karbidom, silicijevim nitridom, cirkonijevim dioksidom, gumom i poliuretanom. Komercijalni mlinovi su još veći i mogu preraditi i do nekoliko stotina kilograma u isto vrijeme. U pravilu vrijeme potrebno za mljevenje smanjuje se s povećanjem energije mlina. U posljednje vrijeme razvijeni su novi dizajni mlinova. Neki od njih su mlinovi sa šipkama i mlinovi s vibrirajućim okvirom [14].

Ključni dio mlina je posuda za mljevenje koja može biti izrađena od raznih materijala, a najčešće se koriste posude izrađene od porculana, tj. 60 – 70 % aluminijeva oksida, dok ostatak čini silicijsko staklo sa zemnoalkalijskim elementima poput magnezija ili barija. Porculanske posude nisu potpuno otporne na habanje i zato ih se koristi kada je kontaminacija silicijevim dioksidom i aluminijevim oksidom prihvatljiva. Općenito, većina kontaminacije dolazi od sredstva

za mljevenje (kuglica), a ne od tijela (posude) mlina. Za ispravno održavanje keramičkih mlinova potrebno je održavati čistoću brtvljenih površina i poklopca mlina. Postoje i posude s nešto većim postotkom aluminijske oksida (engl. *High Alumina Jar Mills*) koje se sastoje od 85 do 90 % aluminijske oksida, a ostatak čine silicij i zemnoalkalijski elementi. Otpornost na trošenje ovog mlina ovisi o sadržaju aluminijske oksida, volumenu pora i veličini kristala, a optimalni uvjeti se postižu za sastav od 90 % aluminijske oksida, manje od 5 % poroznosti i promjer kristalnih zrna od 3  $\mu\text{m}$ . Ovakvi mlinovi su lako lomljivi u slučaju pada pa se unutarnja strana posude i poklopca oblaže poliuretanom kako bi se dobilo na čvrstoći posude i smanjilo njeno habanje. Međutim, mana poliuretana je to što u dodiru s većinom otapala nabubri ili se otopi, pa je ovakav tip kućišta ograničen samo na korištenje određenih otapala. Na veći broj otapala otporniji su mlinovi obloženi neoprenom koji je snažan i žilav elastomer. Osnovna mana mu je što nakon procesa mljevenja može doći do crnog ostatka neoprena na površini nastale smjese pa se ovaj tip posude može koristiti samo u slučaju kada je takva kontaminacija prihvatljiva. Na kontaminaciju su vrlo otporne čelične posude za mljevenje kojima su dodatne prednosti i relativno niska cijena, otpornost na oštećenja i mogućnost čišćenja ostataka uzorka kiselinom. U slučajevima kada je nužno koristiti keramičke posude za mljevenje, a želi se izbjeći kontaminacija, koriste se keramičke posude visoke čistoće izrađene od aluminijske oksida visoke čistoće, itrijem stabiliziranog cirkonijske oksida ili silicijske nitrida. Posebna kvaliteta ovih mlinova je da ne uzrokuju kontaminacije mljevenih uzoraka, da u mlinu nema mrtvih točaka i da tijekom vibracija nema prskanja praha po brtvi. Razlozi smanjene kontaminacije su dizajn posude i upotreba kuglica izrađenih od materijala koji je izuzetno otporan na habanje. [13].

Sredstvo kojim se melje najčešće je u obliku kuglica, koje mogu biti izrađene od različitih materijala ovisno o zahtjevima procesa. U praksi se često koriste kuglice od porculana, smjese boksita i aluminijske oksida, čistog aluminijske oksida, stabiliziranoga cirkonijske dioksida, silicijske nitrida, silicijske karbida, čelika, kremena, ahata ili od materijala koji sami sebe melju čime se postiže tzv. autogeno mljevenje. Najčešći i najuobičajeniji materijal je smjesa boksita i aluminijske oksida. Za mljevenje fine keramike preporuča se korištenje kuglica za mljevenje koje su napravljene od istog materijala od kojih su načinjeni prašci koji se melju kako bi se što više reducirala kontaminacija uzorka. Promjer kuglica ovisi o tome koji se materijal melje, a obično je u rasponu od 1 mm do 8 cm. Općenito pravilo je da se uzima najmanja veličina koja ima dovoljnu energiju da samelje smjesu, jer time ima veću specifičnu površinu tj. veći broj dodirnih točaka s

praškom. S druge strane, sitnije kuglice su skuplje od krupnijih, tj. krivulja troškova logaritamski se povećava sa smanjenjem veličine promjera kuglica. Najčešće se odabire skuplja opcija prilikom kupnje kuglica, tj. čvršće kuglice otpornije na habanje, kako ne bi došlo do kontaminacije. Osim kuglica, često su u upotrebi i cilindrična tijela zaobljenih vrhova jer bi se oštri rubovi prilikom mljevenja pojačano trošili i kontaminirali smjesu [13]. Važan parametar kod mljevenja je omjer mase kuglica i praha. U mlinovima manjih kapaciteta najčešće se koristi omjer 10:1. Ako se koriste mlinovi većeg kapaciteta, taj omjer može doseći i do 50:1, a ponekad i 100:1. Što je omjer veći, to je vrijeme mljevenja manje, a prilikom punjenja mlina kuglicama treba paziti na volumen koji kuglice i prah zauzimaju. Mlin se najčešće puni do pola kuglicama kako bi se osiguralo dovoljno prostora za slobodno kretanje kuglica i čestica praha te najbolja kvaliteta mljevenja. U slučaju premale količine kuglica i praha, niska je učinkovitost mlina i dolazi do pojačanog trošenja kuglica. Ako je pak količina kuglica i praha prevelika, tada nema dovoljno prostora za kretanje pa je energija udarca mala, a samim time i njegova učinkovitost [14].

Na brzinu mljevenja utječe vrsta mlina, veličina medija i specifična težina medija. Mlinovi velikog promjera učinkovitiji su od mlinova s malim promjerima, jer čestice padaju s veće visine, gdje se onda razvije i više energije kretanjem [13]. Brzina mljevenja ima određena ograničenja. Ako je brzina iznad određene kritične brzine kuglice će se samo vrtjeti po stijenci posude i neće samljeti sav prah. Drugo ograničenje odnosi se na toplinu proizvedenu prilikom mljevenja, koja je to veća što brzina veća. U nekim slučajevima toplina ubrzava proces transformacije koji može biti nepoželjan, npr. razgradnja otopina i kontaminacija praha [14].

### 2.3. Nanošenje tankih prevlaka

Kemijsko taloženje tankih filmova iz otopine (engl. *Chemical solution deposition*, CSD) započelo se istraživati 1980-tih godina. Izrađeni filmovi pokazivali su dobra svojstva feroelektričnosti i dielektričnosti te su zbog toga privukli veliku pozornost za daljnja istraživanja. To je dovelo do sve većeg razvoja tehnika sinteza perovskita koji posjeduju dobra svojstva za izradu tankih prevlaka [7].

Metode sinteze dijele se na reakcije u čvrstom stanju, sintezu iz otopine i reakcije u plinovitom stanju. Fizikalna, kemijska i optička svojstva materijala uveliko ovise o načinu pripreme perovskitnih filmova.

Najčešće korištena metoda sinteze je reakcija u čvrstom stanju, homogeniziranjem prekursora (polaznih sirovina) i zatim njihovim žarenjem da kristalizira željena keramička struktura. Naziva se još i keramička metoda jer se na takav način sintetizira većina keramike. Prekursori su u pravilu u obliku karbonata ili oksida te su nužne povišene temperature kalciniranja (700 – 1500 °C) [17]. Nedostaci ove metode su nehomogenosti proizvoda, defekti, kemijske nečistoće i grubost čestica [1]. Jedan od načina sinteze u čvrstom stanja je mehanička metoda kugličnog mljevenja, gdje se prekursori homogeniziraju i usitnjuju u kugličnom mlinu. Slična metoda je visokoenergijsko mljevenje gdje se koristi vrlo veliki broj okretaja u minuti (od nekoliko stotina do nekoliko tisuća) s vrlo malim promjerima kuglica. Ta metoda najviše se koristi za proizvodnju nanočestica, a uslijed velike energije oslobođene mljevenjem njome je moguće dobiti konačne produkte bez dodatnog koraka žarenja. Prilikom sinteze tom metodom koriste se samo metalni oksidi, jer velika energija prilikom mljevenja može proizvesti kemijsku reakciju koja kao produkt može razviti toksične plinove [17]. Kako bi se poboljšala metoda sinteze perovskita, uz postupke u čvrstom stanju razvijene su nove metode sinteze, a to su one iz otopine, te reakcije u plinovitom stanju [1].

Postupci sinteze iz otopine danas se koriste za sintezu nanočestica metalnih oksida te za pripremu njihovih tankih filmova. Prednost postupaka sinteze iz otopine je što prekursori mogu biti nitrati, acetati ili oksalati koji su lako topljivi u vodi i međusobno reagiraju pri relativno niskim temperaturama koje se kreću od sobne do 300 °C. Jednostavna i jeftina metoda sinteze iz otopine je metoda samoizgaranja. Za postizanje samoizgaranja, reakcijskoj smjesi se dodaje organsko gorivo kao što je urea, limunska kiselina ili glicin. Iskuhavanjem vodene otopine nastaje gelasta struktura u kojoj su homogeno raspoređeni kationi iz otopine, koja se daljim sušenjem samozapali i daje potpuno ili djelomično kristalizirani prašak. Drugi česti postupak sinteze iz otopine je sol-gel postupak, koji kao prekursor koristi metalne alkoksidge otopljene u alkoholu ili vodi [17]. Postupak se sastoji od reakcije hidrolize i kondenzacije putem kojih se formira veza metal-kisik-metal [7]. Važan faktor je održavanje konstantnog pH kako bi se izbjeglo stvaranje taloga i kako bi se dobio homogeni gel koji se može dobiti samo u neutralnim ili kiselim otopinama. Proces kondenzacije dovodi do stvaranja lančanih struktura koje konačno stvaraju gel. Dobiveni gel potrebno je osušiti



kako bi se uklonilo otapalo i zatim žariti pri temperaturi od 400 do 1000 °C, ovisno o sastavu željene keramike, da bi se dobio čisti materijal. Glavni nedostatak sol-gel postupka je taj što mali broj metala tvori stabilne alkoksidi, što ograničava izbor materijala koji se mogu pripremiti. Za proizvodnju nanomaterijala koristi se i metoda koprecipitacije, koja za početnu sirovinu koristi otopinu metalnih kationa koji talože uz dodatak oksalata, karbonata, citrata ili hidroksida. Dobiveni talog ispiru se destiliranom vodom, a zatim žari na visokim temperaturama u rasponu 500 – 1000 °C. Prednost ove metode su dobiveni gotovo homogeni polikristalni prahovi, manje veličine čestica i niske temperature pripreme prahe prekursora, a često i žarenja [17].

Za pripremu perovskitnih filmova određene debljine i strukture koristi se reakcija u plinovitom stanju [1]. Proces sinteze može uključivati različite tehnike kao što su plazma, plamen i laser. Na ovakav način pripremaju se tanki filmovi koji se koriste za razne elektroničke uređaje i solarne ćelije. Tehnike sinteze tankih filmova reakcijom u plinskoj fazi su: kemijsko taloženje iz pare, epitaksija molekulskim snopom, laserska ablacija, magnetsko raspršenje, toplinsko isparavanje i isparavanje snopom elektrona. Priprema filmova reakcijom u plinovitoj fazi može se provoditi na temperaturi kristalizacije pri odgovarajućim atmosferskim uvjetima. Također se provodi i pri srednjem temperaturnom rasponu od 500 do 800 °C i pri vrlo niskim temperaturama, ali onda slijedi žarenje pri vrlo visokim temperaturama [18].

Osnovna razlika između navedenih tehnika pripreme perovskita i njihovih tankih filmova jest što se jedino postupkom sinteze u plinovitom stanju može izravno dobiti tanki film konačnog produkta. Postupci pripreme perovskita reakcijom u čvrstom stanju ili sintezom iz otopine zahtijevaju primjenu dodatne tehnike nanošenja tankog filma kao što su lijevanje, tehnika rakel nož (engl. *doctor blade*), prevlačenje vrtanjom (engl. *spin coating*), te nanašanje sprejanjem ili uranjanjem [7].

Tehnika lijevanja je najjednostavnija tehnika stvaranja filma i za nju je potrebna samo horizontalna ravna površina. Otopina se nanese na ravnu površinu (podlogu) i zatim suši. Glavna mana ovog procesa je nemogućnost kontroliranja debljine filma i nastajanje defekata u blizini rubova filma.

Tehnika kod koje je moguća kontrola debljine filma je tehnika rakel nož (engl. *doctor blade*). Ova metoda je vrlo štedljiva i ispravnim korištenjem gubici praška se mogu svesti na manje od 5 %. Rakel nož ima oštricu koja se postavi na fiksnu udaljenost, najčešće od 10 do 500 μm, od površine koja se želi premazati. Suspenzija za premazivanje stavlja se na podlogu ispred oštrice i

oštrica se pomiče po podlozi i za sobom ostavlja tanki i mokri film jasno definirane debljine. Debljina mokrog filma koji ostaje na površini je u idealnom slučaju jednaka polovici razmaka oštrice i površine, premda često dolazi do odstupanja zbog površinske energije podloge, površinske napetosti i viskoznosti suspenzije, te meniskusa formiranog između oštrice i vlažnog filma na stražnjem rubu oštrice [18]. Suspenzija koja se nanosi obično mora sadržavati znatnu količinu veziva i sredstva za zgušnjavanje, kako bi imala konzistenciju paste. Kako bi tehnika bila ponovljiva i uspješna, viskoznost suspenzije (tj. paste) mora biti u rasponu od 1000 do 10000 mPas, što se može regulirati dodavanjem polimernih aditiva kao što su PVDF, glicerol ili etilen-glikol [19]. Ako je viskoznost prevelika, na podlozi dolazi do stvaranja praznina i pruga, a ako je premala dolazi do isparavanja otapala već pri razvlačenju prevlake [20]. Debljina osušenog filma može se izračunati iz matematičkog izraza:

$$d = \frac{1}{2} * (g \frac{c}{\rho}), \quad (2)$$

gdje  $d$  predstavlja debljinu filma,  $g$  je razmak filma i oštrice,  $c$  je koncentracija suhog filma u  $g/cm^3$ ,  $\rho$  je gustoća materijala u završnom filmu u  $g/cm^3$ . Mana ove tehnike je u tome što je formiranje mokrog filma u usporedbi s prevlačenjem vrtnjom relativno sporo i česti slučaj je da materijal stvara agregate ili kristalizira pri visokoj koncentraciji.

Brža tehnika nanošenja filmova je prevlačenje vrtnjom kojom je omogućena ponovljivost stvaranja filmova i stvaranje vrlo homogenih filmova na velikoj površini. Tehnika se sastoji od ručnog ili automatskog kapanja otopine prekursora na fiksirani supstrat koji se vrti određenom i poznatom brzinom, a često se koristi u industriji izrade DVD-a i CD-a [7,18].

Nanošenje sprejanjem ili raspršivanjem je tehnika koja omogućuje nanošenje filma na neravnu površinu, npr. na poluvodičke čipove. Ovom tehnikom se provodi transformacija otopine premaza u aerosol pomoću ultrazvučnog raspršivača ili nekog drugog raspršivača s mlaznicom, pri čemu je potrebno dobiti kapljice što manje viskoznosti. Kapljice se zatim talože na površinu podloge djelovanjem gravitacije. Brzina taloženja ovisi o veličini kapljica i smanjuje se sa smanjenjem veličine kapljica [11].

Kod tehnike uranjanja proces se odvija tako da se uroni supstrat u otopinu koju se želi nanijeti, a zatim se supstrat iz otopine izvlači točno određenom brzinom. Krajnji korak je sušenje dobivenog filma kako bi se u potpunosti uklonilo otapalo [7].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Popis kemikalija

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- stroncijev karbonat,  $\text{SrCO}_3$ , 99,5 %; Alfa Aesar GmbH;  $M = 147,63 \text{ g mol}^{-1}$
- lantanov(III) oksid,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , p.a.;  $\geq 99 \%$ ; Sigma-Aldrich;  $M = 325,81 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(II) nitrat tetrahidrat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a.; min. 97,5 %; Fisher Scientific;  $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , p.a.; 65%; Riedel-de Haën,  $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijev bikarbonat,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , p.a.; 99 – 101%; Honeywell;  $M = 79,06 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijak 28 %,  $\text{NH}_3$ , p.a.; VWR Chemicals;  $M = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$
- etanol, 96 %,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , p.a.; KEFO;  $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$
- N-metil-2-pirolidon (NMP)
- Polivinilidenfluorid (PVDF)

Tablica 1. Oznake uzoraka i uvjeti njihove pripreme

| OZNAKE                 | ZNAČENJE   |
|------------------------|--|
| LSMO_prekursor         | miješani La,Sr,Mn-karbonati  |
| LSMO_0h                | Ne mljeven $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$                              |
| LSMO_1h                | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mljeven u mlinu 1 sat                   |
| LSMO_2h                | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mljeven u mlinu 2 sata                  |
| LSMO_3h                | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mljeven u mlinu 3 sata                  |
| LSMO_3h_dodatno žareni | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mljeven u mlinu 3 sata i naknadno žaren |
| LSMO_mm                | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mokro mljeven u mlinu 2 sata            |

## 3.2. Priprema uzoraka

### 3.2.1. Koprecipitacijski postupak sinteze

Na početku rada odvažu se reaktanti  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u stehiometrijskim količinama te se otape u 0,5 M  $\text{HNO}_3$  uz dodatak koncentrirane  $\text{HNO}_3$  da bi se poboljšalo otapanje  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Odvojeno se pripremi otopina precipitacijskog agensa, 10 %-tnog  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , koja se na magnetskoj miješalici s grijачem zagrije na 65 °C. Pripremljena otopina nitrata ulije se u lijevak za dokapavanje te se kap po kap dodaje u zagrijanu otopinu precipitacijskog sredstva. Ovim postupkom se dobivaju miješani (La, Sr i Mn)-karbonati. Talog se zatim odvoji od otopine postupkom filtracije, ispere filtratom i nekoliko puta destiliranom vodom te se suši 24 h na sobnoj temperaturi. Dobiveni osušeni talog usitnjava se u ahatnom tarioniku s tučkom nakon čega slijedi žarenje.

Uzorci se stavljaju u peć za žarenje i zagrijavaju postepeno 120 min do temperature od 1200 °C, zatim žare 120 min uz konstantnu temperaturu od 1200 °C i hlade ponovno do sobne temperature. Žarenjem se gube karbonati u obliku  $\text{CO}_2$  i dobiva se željena manganitna faza.

### 3.2.2. Mljevenje uzoraka u planetarnom mlinu

Uzorci su nakon žarenja mljeveni u kugličnom planetarnom mlinu izrađenom od itrijem stabiliziranog cirkonijeva oksida (YSZ). Uzorci su bili mljeveni pri brzini od 500 o/min s omjerom praha i kuglica 1:5. Najprije se u mlinu melje probni uzorak 10 minuta kako bi se mlin dobro očistio, a zatim se pripremljeni uzorak melje i povremenim zaustavljanjem mlina nakon 1, 2 i 3 sata uzima se manji dio usitnjenog uzorka za analizu.

Provedeno je i mokro mljevenje uz dodatak etanola u omjeru  $m(\text{praha}):m(\text{etanola})=1:2,5$ . Tako pripremljeni mokri uzorak stavi se u mlin i melje 2 h pri brzini od 500 o/min.

### 3.3. Metode instrumentalne analize

#### 3.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

SEM analiza suspenzija pripremljenih i usitnjenih prašaka te prevlaka provedena je SEM-om Tescan Vega 3 Easyprobe pri radnom naponu od 10 kV. Priprema uzoraka: odvagano je 10 mg uzorka (nemljeven, mljeven 1, 2 i 3 h te mokro mljeven 2 h) u plastičnu kiveticu. U svaki uzorak dodano je po 1 ml etanola. Uzorci su ručno protreseni u svrhu homogenizacije, a zatim suspendirani pomoću ultrazvuka 2 min kako bi se dobila suspenzija. Od svake suspenzije uzeta je 1 kap, kapnuta na nosač za SEM, sušena 10 min na sobnoj temperaturi prije analize. Prevlake na nevodljivom staklu potrebno je prije karakterizacije na SEM-u neparivati legurom zlata i paladija kako bi se osigurala dobra vodljivost uzorka.

#### 3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektri snimljeni su na infracrvenom spektrofotometru Bruker Vertex 70 s ATR (engl. *attenuated total reflectance*) detektorom. Raspon snimanja bio je od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , rezolucija 4  $\text{cm}^{-1}$ , te je za svaki uzorak napravljeno 16 snimanja.

#### 3.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

XRD analiza provedena je difraktometrom Shimadzu XRD-6000 na naponu od 40 kV i na struji od 30 mA. Difraktogram prekursora snimljen je pri difrakcijskim kutevima  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $70^\circ$  jer su maksimumi La-karbonata najintenzivniji u rasponu  $10-20^\circ$ . Raspon snimanja žarenih uzoraka (manganita) bio je od  $20^\circ$  do  $70^\circ$  jer se u tom području nalaze karakteristični maksimumi. Svi difraktogrami snimljeni su uz pomak od  $0,02^\circ$  i vrijeme zadržavanja od 0,6 s.

### 3.4. Priprema smjese za nanošenje prevlaka

Smjese za nanošenje prevlaka metodom *doctor blade* pripremljene su miješanjem 100 mg uzoraka manganita i 5 kapi otopine NMP-a s 3 % PVDF-om. Dobivene paste nanijete su kapalicom na predmetna stakalca prethodno očišćena etanolom te su izvučene prevlake debljine 20  $\mu\text{m}$ .

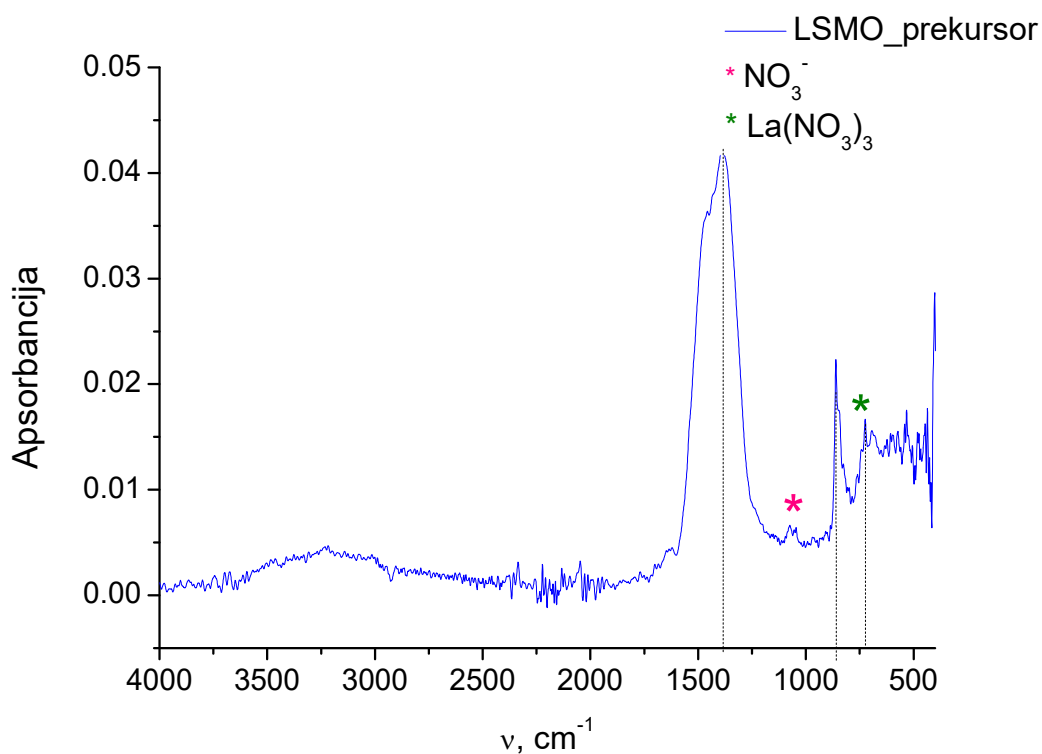
Napravljene su dvije varijante pasti: one pripremljene miješanjem u plastičnim kiveticama s čepom i one dobivene u ahatnom tarioniku. Istraživanje je pokazalo da miješanje paste za prevlake u tarioniku dodatno pridonosi deaglomeraciji čestica i homogenizaciji paste: tako dobivene prevlake naočigled su homogenije, te su one odabrane za daljnju karakterizaciju SEM-om. Sve prevlake jako slabo prijanjaju na podlogu i mogu se ukloniti dodiranjem prsta.



Slika 4. Prevlake nanosene na predmetna stakalca. U prvom redu prikazane su prevlake dobivene iz paste pripremljene u plastičnoj kiveti uz 3 ili 5 kapi PVDF-a (oznaka b = 5 kapi). U drugom redu prikazane su prevlake dobivene iz paste pripremljene u ahatnom tarioniku uz dodatak 5 kapi PVDF-a.

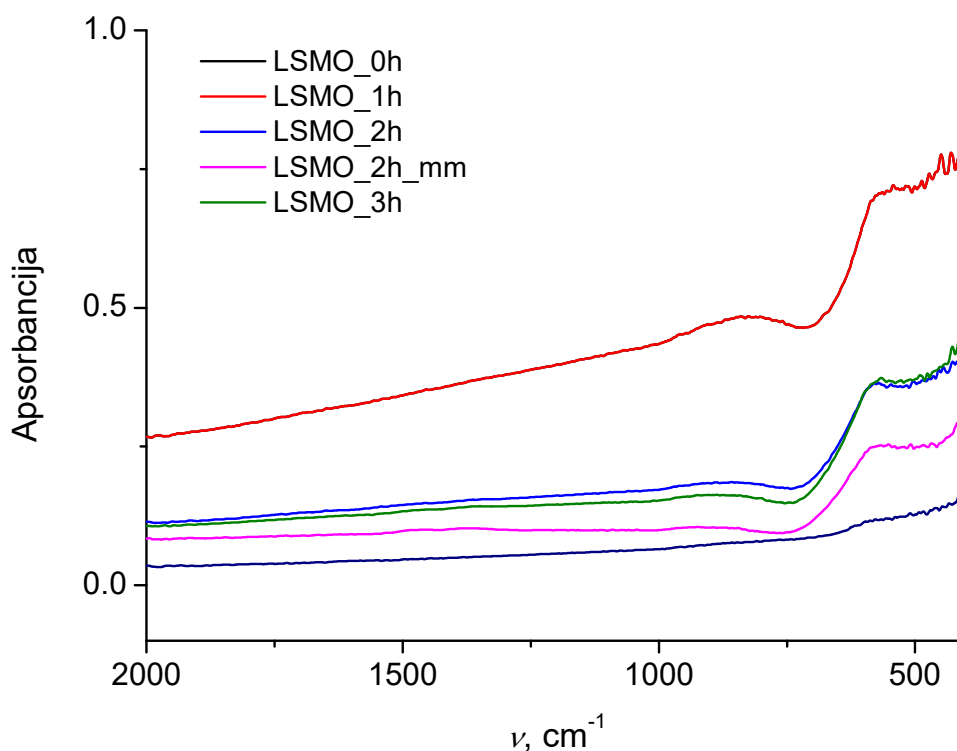
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Infracrvena spektroskopija



Slika 5. FTIR analiza uzorka LSMO\_prekursor

Analizom FTIR spektra uzorka LSMO\_prekursor vidljive su tri karakteristične vrpce karbonata. Prva vrpca nalazi se na poziciji 1385 cm<sup>-1</sup> i potječe od asimetričnog rastezanja karbonatne CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> skupine. Druga vrpca nalazi se na 861 cm<sup>-1</sup> i rezultat je svijanja karbonatne skupine izvan ravnine. Zadnja karakteristična vrpca nalazi se na 721 cm<sup>-1</sup> i potječe od svijanja karbonatne skupine u ravnini. Na 1071 cm<sup>-1</sup> je smještena karakteristična vrpca koja ukazuje na prisutnost NO<sub>3</sub><sup>-</sup> skupine, dok vrpca na 744 cm<sup>-1</sup> potječe od La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zaostalih u prašku uslijed postupka sinteze [3].

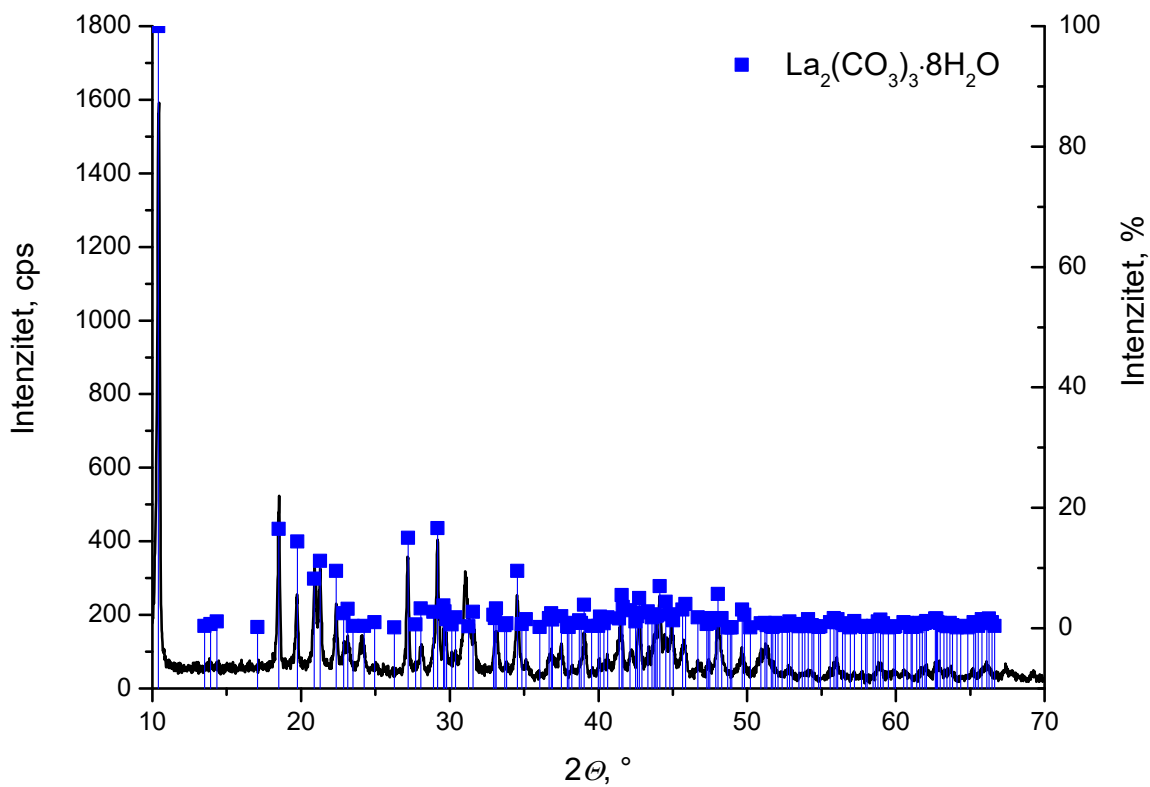


Slika 6. FTIR spektri žarenih LSMO uzoraka mljevenih navedeno vrijeme

FTIR spektri manganita prikazani su u rasponu od 2000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  jer u području od 4000 do 2000  $\text{cm}^{-1}$  nisu uočene vrpce. Uzorak LSMO\_0h nema vidljivih vibracija u cijelom snimljenom području te je spektar ravna linija koja se uzdiže u području od 700 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , što ukazuje na uspješno dopiranje uzorka i prisutnost ionske prirode veze [3]. Ostali uzorci (LSMO\_1h, LSMO\_2h, LSMO\_3h, LSMO\_2h\_mm) imaju vidljive vibracije u području 600 – 400  $\text{cm}^{-1}$  koje su karakteristične za Mn-O-Mn veze u manganitima. Moguće je da su vrpce u naknadno usitnjavanim uzorcima vidljive jer je došlo do reakcije na površini čestica uzorka tijekom mljevenja ili pak do nastanka nove faze. Nije vidljiv izrazitiji utjecaj vremena mljevenja na FTIR spektre.

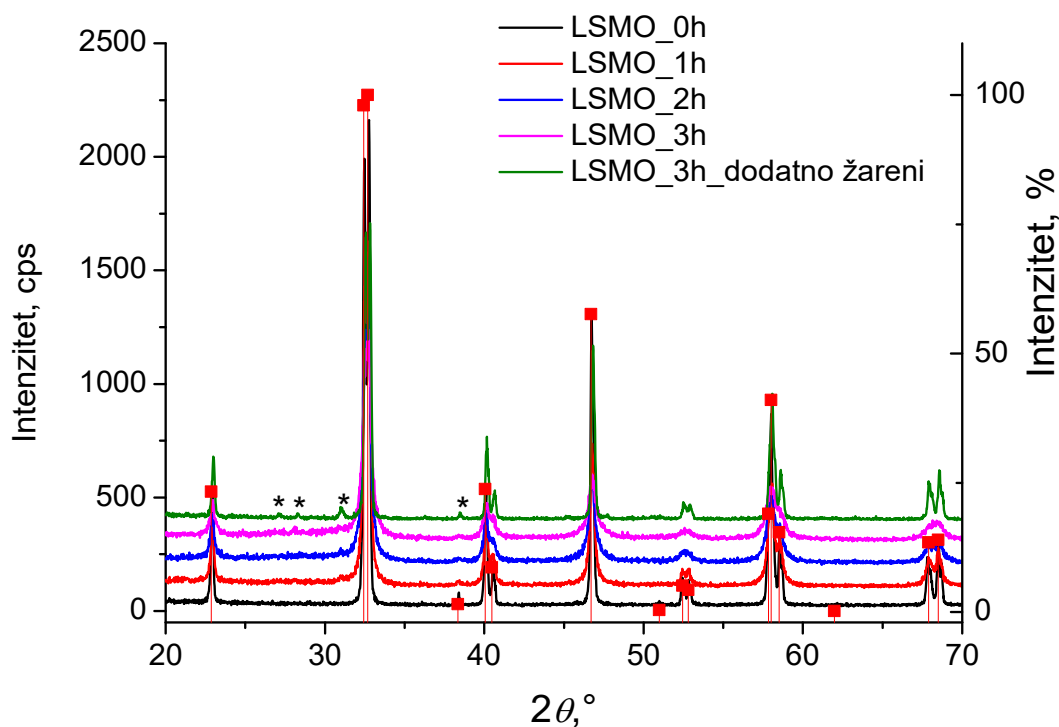


## 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza



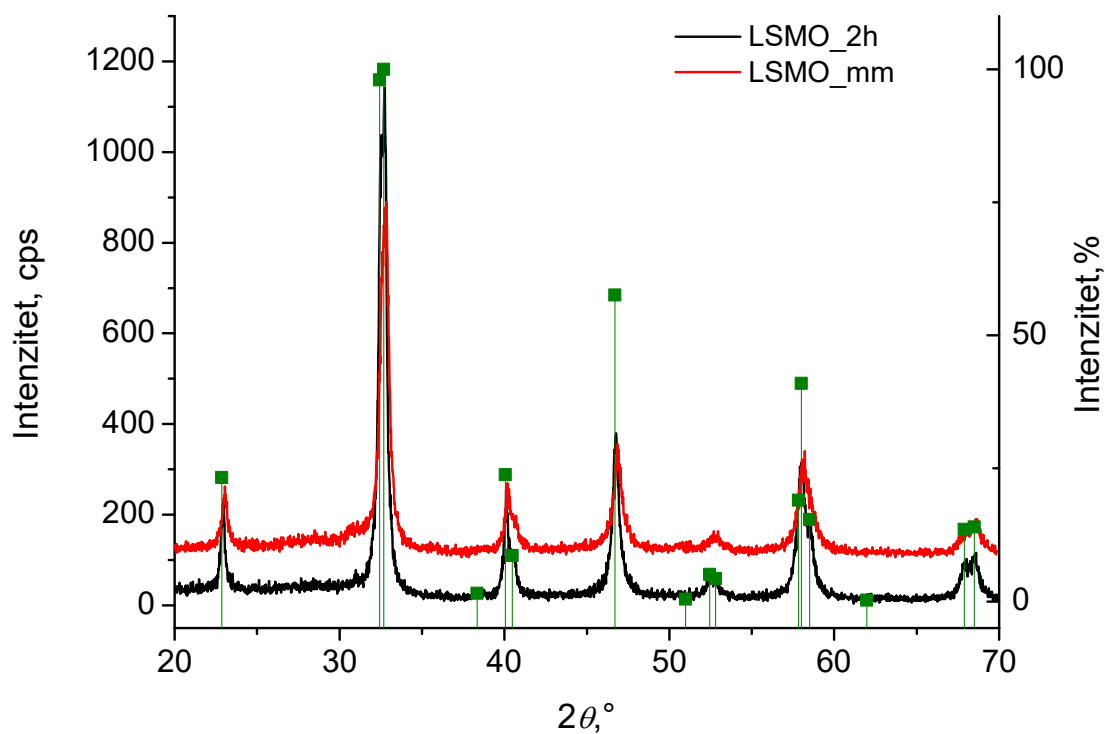
Slika 7. Rezultat rendgenske difrakcijske analize uzorka LSMO\_prekursor

Usporedbom difraktograma uzorka LSMO\_prekursor sa standardnom rendgenskom karticom faze  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 73-0439) dobiveno je dobro podudaranje maksimuma što ukazuje na prisutnost očekivane karbonatne faze u uzorku prekursora. Zbog niske kristalnosti praha prekursora, maksimumi koji potječu od  $\text{SrCO}_3$  i  $\text{MnCO}_3$  nisu uočeni.



Slika 8. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka LSMO mljevenih navedeno vrijeme

Preklapanjem difratograma uzoraka LSMO\_0h, LSMO\_1h, LSMO\_2h, LSMO\_3h, LSMO\_3h\_dodatno žareni sa standardnom rendgenskom karticom  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (ICDD 89-0648) dokazano je da željena Sr-dopirana manganitna faza dobivena žarenjem i da ne nestaje mljevenjem. Uočeno je da je kristalnost naknadno usitnjavanih uzoraka manja od neusitnjenog LSMO\_0h uzorka čime je potvrđeno da je usitnjavanje rezultiralo smanjenjem veličine kristalita. U usitnjavanim uzorcima su uočeni maksimumi označeni \* koji ne potječu od manganitne faze. Kako bi se njihov intenzitet povećao u svrhu lakše identifikacije, uzorak LSMO\_3h koji je najviše vremena proveo u mlinu, dodatno je žaren na  $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . Iz priloženog difraktograma vidljivo je da uzorak LSMO\_3h\_dodatno žareni ima veću kristalnost te su nađeni maksimumi na položajima  $27,1^\circ$ ,  $28,3^\circ$ ,  $31,1^\circ$  i  $38,4^\circ$ . Usporedbom tih maksimuma sa standardnim rendgenskim karticama utvrđeno je da maksimum na  $28,3^\circ$  potječe od  $\text{LaYO}_3$  (ICDD 40-0133) i rezultat je reakcije uzorka s Y prisutnim u mlinu i kuglicama, dok ostali maksimumi potječu od (Ca,La)-silikata (ICDD 29-0337) i vjerojatno su rezultat reakcije uzorka sa zaostalim silikatnim pijeskom korištenim za čišćenje mlina.



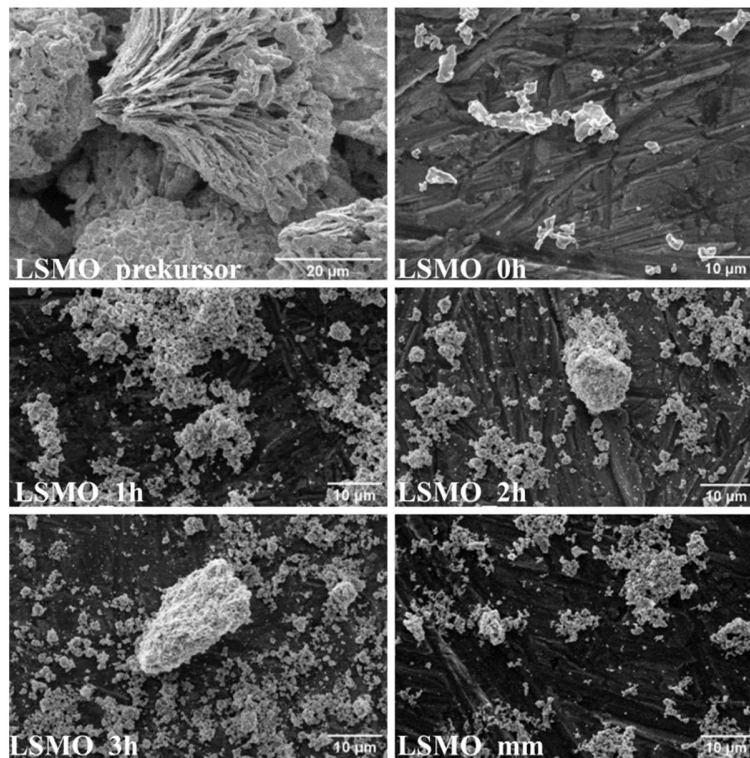
Slika 9. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka LSMO\_2h i LSMO\_mm

Analizom difraktograma uzoraka LSMO\_2h i LSMO\_mm utvrđeno je da je kristalnost oba uzorka gotovo je identična, što pokazuje da mokro mljevenje nije rezultiralo dodatnim smanjenjem veličine kristalita u odnosu na suho mljevenje. U oba uzorka je vidljiv maksimum niskog intenziteta na  $28,3^\circ$  koji potječe od faze  $\text{LaYO}_3$  kao što je ranije objašnjeno.

### 4.3. Mikrografija suspenzija prašaka

Morfologija suspenzija pripremljenih prašaka istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a dobiveni rezultati prikazani su na slici 10.

U uzorku LSMO\_prekursor vidljive su velike čestice, gusto poslagane u ponavljajući i porozni grmoviti oblik. U suspenziji uzorka LSMO\_0h prevladavaju rijetke i veće čestice, koje se prilikom ultrazvučnog mješanja nisu uspjele zadržati jednoliko raspoređene u cijeloj smjesi već su istaložile na dno. U suho mljevenim uzorcima u trajanju od 1, 2 i 3 h vidljive su manje čestice sklone stvaranju aglomerata. Najfiniji prašci dobiveni su mokrim mljevenjem te je vidljivo da u uzorku LSMO\_mm nema većih aglomerata.

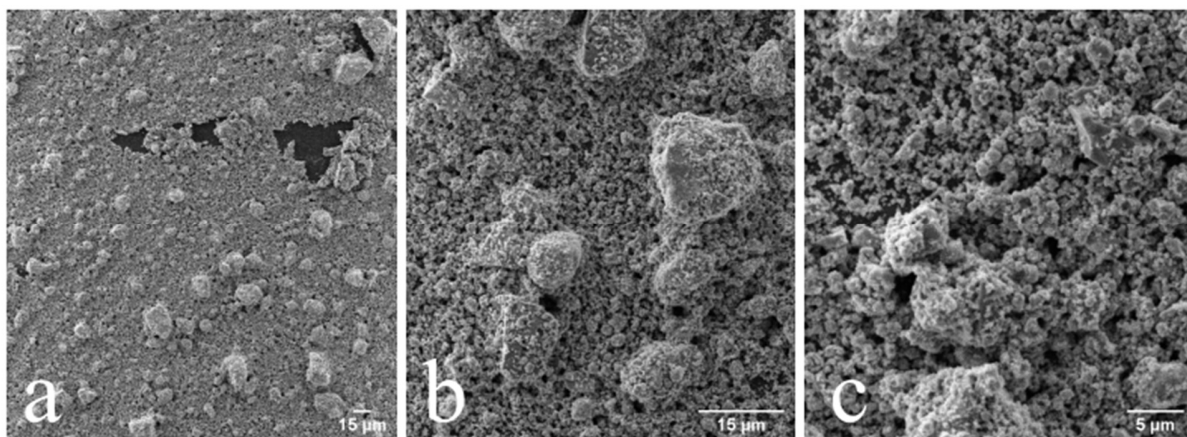


Slika 10. SEM mikrografije suspenzija pripremljenih praškastih LSMO uzoraka.

#### 4.4. Mikrografija tankih prevlaka

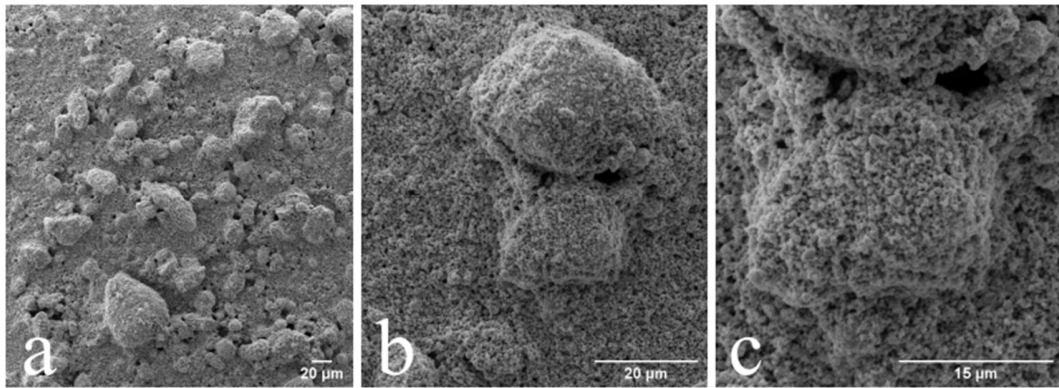
Morfologije pripremljenih prevlaka također su istražene pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te su rezultati prikazani na slikama 11-14.

Prevlaka uzorka LSMO\_1h (slika 11.) pokazala je nezadovoljavajuće prijanjanje, nedovoljnu prekrivenost površine i poroznu strukturu. Pri većim uvećanjima (Slika 11.c) uočeno je grumenje koje se nije uspjelo razbiti u prethodnom koraku mljevenja. Prisutno grumenje pruža otpor pri razvlačenju prevlake po podlozi, što uzrokuje određene praznine po predmetnom stakalcu i nezadovoljavajući rezultat.



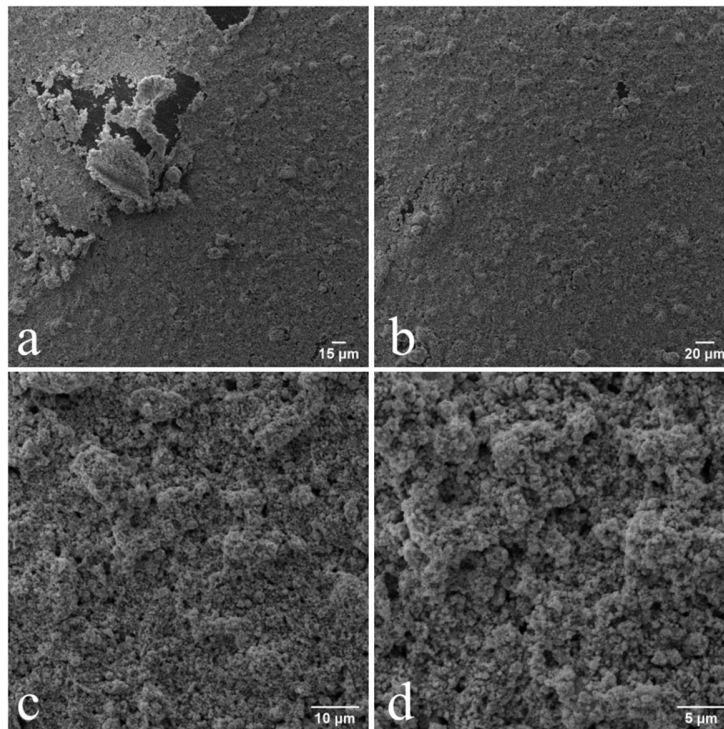
Slika 11. SEM mikrografije prevlaka pripremljenih od uzorka LSMO\_1h pri povećanjima od a) 500x, b) 2500x i c) 5000x.

Prevlaka uzorka LSMO\_2h (Slika 12.) pokazala je bolju prekrivenost stakalca u odnosu na prethodni uzorak, ali i dalje nezadovoljavajuću. Glavni problem manjih čestica je njihova sklonost stvaranju aglomerata, koji pružaju otpor nanošenju prevlake. Razlog aglomeracije čestica je njihova težnja za manjom površinom.



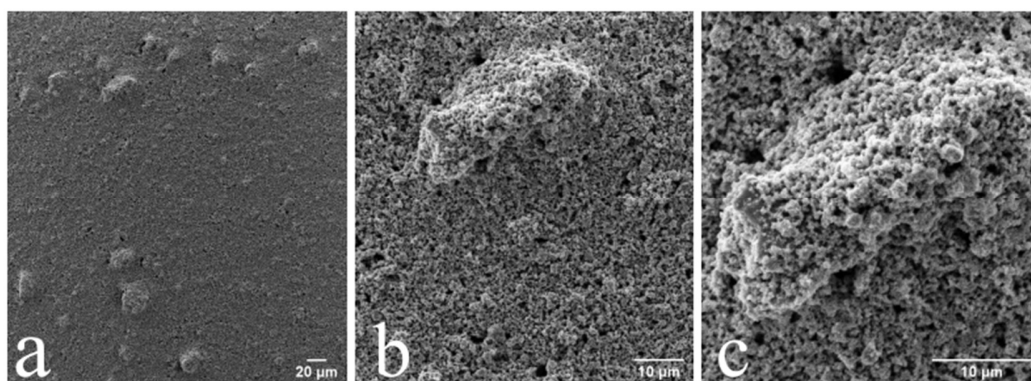
Slika 12. SEM mikrografije prevlaka pripremljenih od uzorka LSMO\_2h pri povećanjima od a) 500x, b) 2500x i c) 5000x

Na prvoj SEM mikrografiji prevlake uzorka LSMO\_3h (Slika 13.a) vidljivo je fizičko oštećenje prevlake uzrokovano vanjskom silom prilikom odvajanja komadića prevlake za SEM analizu. Razlog tome nedovoljno je prijanjanje prevlake za podlogu koje rezultira njenim lakim skidanjem. Na slici 13.b vidljivo je da je pokrivenost površine prevlakom zadovoljavajuća i bolja u odnosu na prethodna dva slučaja. Dakle, 3 h suhog mljevenja rezultirala su manjim česticama i bolje razbijenim aglomeratima kao što je vidljivo na slikama 13. c i d.



Slika 13. SEM mikrografije prevlaka pripremljenih od uzorka LSMO\_3h pri povećanjima a) 500x, (fizičko oštećenje) b) 500x, c) 2500x i d) 5000x

Prevlake dobivene od uzorka LSMO\_mm (Slika 14.) pokazale su najbolje prekrivanje predmetnog stakalca bez uočenih praznih prostora. Prvi većim SEM uvećanjima od 2500x i 5000x uočeni su sitni aglomerati koji pružaju određeni otpor nanošenju prevlaka.



Slika 14. SEM mikrografije prevlaka pripremljenih od uzorka LSMO\_mm pri povećanjima od a) 500x, b) 2500x i c) 5000x

## 5. ZAKLJUČAK

Metodom koprecipitacije uspješno su pripremljeni prašci stroncijem dopiranog lantanova manganita (LSMO). Dobiveni prašci su zatim dodatno usitnjeni postupkom mljevenja u planetarnom mlinu u trajanju od jednog, dva i tri sata, kao i mokrim mljevenjem uz dodatak etanola. Cilj naknadnog usitnjavanja bio je dobiti fine praške koji bi bili pogodni za izvlačenje tankih prevlaka *doctor blade* tehnikom. Morfologija mljevenih prašaka ispitana je analizom njihove suspenzije u etanolu, dok je morfologija prevlake ispitana otkidanjem reprezentativnog komadića uzorka predmetnog stakalca s nanesenom prevlakom.

Različito vrijeme mljevenja rezultiralo je različitim morfološkim svojstvima prašaka. Naime, u suspenzijama nemljevenog uzorka i suho mljevenih uzorka bili su prisutni aglomerati čija je veličina reducirana tek u postupku mokrog mljevenja. Te razlike odrazile su se i na morfologiju pripremljenih prevlaka budući da aglomerati predstavljaju prepreku nanošenju tankog i homogenog sloja.

Zadovoljavajuća prekrivenost površine postignuta je za uzorak LSMO\_3h dobiven suhim mljevenjem te za uzorak LSMO\_mm dobiven mokrim mljevenjem. Međutim, dobivene prevlake su vrlo osjetljive te se gule i skidaju već laganim dodiranjem prilikom rukovanja njima, iz čega je zaključeno da *doctor blade* tehnika nije pogodna za izradu perovskitnih tankih filmova.



## 6. LITERATURA

- [1] Assirey, E.A.R., *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, Saudi Pharmaceutical Journal, 27 (2019) 817-829.
- [2] Acosta, E., *Thin Films/Properties and Applications*, u: *Thin Films* (Ares, A.E.) IntechOpen 2021, <https://www.intechopen.com/chapters/75002> (pristup 5.9.2022.).
- [3] Žužić, A., Ressler, A., Macan, J., *Evaluation of carbonate precursors in manganite coprecipitation synthesis by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, Solid State Communications, 341 (2022) 114594.
- [4] Rane, A.V., Kanny, K., Abitha, V.K., Thomas, S., *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, u: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 2018, pages 121-139] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081019757000051> (pristup 3.9.2022.) .
- [5] Bajaj, N.S., Joshi, R.A., *Synthesis and characterization techniques*, u: *Energy materials*: 2021, pages 61-82.
- [6] Atta, N.F., Galal, A., El-Ads, E.H., *Perovskite Nanomaterials- Synthesis, Characterization, and Application*, IntechOpen 2016.
- [7] Schwartz, R.W., Schneller, T., Waser, R., *Chemical solution deposition of electronic oxide films*, C.R. Chemie 7 (2004) 433-461.
- [8] Yuan, W., Zhao, Y, Tang, S., Song, Q., Shi, J., Han, W., *Epitaxial growth and properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films with micrometer wide atomic terraces*, Applied Physics Letters 107 (2015) 022404
- [9] Jayakumar, G., Poomagal, D.S., Irudayaraj, A.A., Ray, A.D., Thresa, S.K., Aksahadha, P., *Study on structural, magnetic, and electrical properties of perovskite lanthanum strontium manganite nanoparticles*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2020) 20945-20953.
- [10] Kumari, S., Mottaghi, N., Huang C.-Y., Trappen, R., Bhandari, G. Yousefi, S., Cabrera, G., Seehra, M.S., Holcomb M.B., *Effects of Oxygen Modification on the Structural and Magnetic Properties of Highly Epitaxial  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO) thin films*, Scientific Reports 10 (2020) 3659.

- [11] Thenmozhi, N., Sasikumar, S., Sonai, S., Saravanan, R., *Electronic structure and chemical bonding in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  perovskite ceramics*, Materials Research Express 4 (2017) 046103
- [12] Majumdar, S., van Dijken S., *Pulsed laser deposition of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ : thin-film properties and spintronic applications*, Journal of Physics D: Applied Physics 47 (2014) 034010.
- [13] King, A.G., *Ceramic Technology and processing*, Noyes Publications, Norwich, New York,, U.S.A., 2001., str. 20-55.
- [14] Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [15] <https://hockmeyer.com/blog/articles/wet-milling-vs-dry-milling-the-differences-advantages-and-challenges/> (pristup 3.10.2022.)
- [16] Jung, H.J., Sohn, Y., Sung, H.G., Hyun, H.S., Shin, W.G., *Physicochemical properties of ball milled baron particles: Dry vs. wet ball milling process*, Powder Technology 269 (2015) 548-553.
- [17] Kumar, D., Yadav, R.S, Monika, Kumar Singh, A., Rai, S.B., *Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials*, u: *Perovskite Materials, Devices and Integration* (H. Tian, ur.), IntechOpen, 2020, <https://doi.org/10.5772/intechopen.86794> (pristup: 5.9.2022.).
- [18] Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, Solar Energy Materials & Solar cells 93 (2009) 394-412.
- [19] Cherrington, R., Liang J., *Materials and Deposition Processes for Multifunctionality*, u: *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*, 2016, pages 19-51.
- [20] Kralj, S., *Priprava tankih prevlaka  $CaMnO_3$* , završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2019.