

FAZNA TRANSFORMACIJA U DOPIRANOJ BaTiO₃ KERAMICI

Vesna Paunović, Ljubomir Vračar, Ljiljana Živković, Elektronski fakultet u Nišu, Aleksandra Medvedeva 14

Sadržaj - Fazna transformacija feroelektrične u paraelektričnu fazu dopirane BaTiO₃ keramike ispitivana je na osnovu zavisnosti dielektrične konstante od temperature. Za ispitivanje feroelektričnih svojstava korišćeni su uzorci monodopirane Nb-BaTiO₃ i Mn-BaTiO₃ keramike kao i kodopirana Nb/Mn- BaTiO₃ keramika dobijena procesom sinterovanja u čvrstoj fazi. Najveću vrednost dielektrične konstante kako na sobnoj temperaturi tako i na temperaturi fazne transformacije pokazivala je kodopirana BaTiO₃ keramika sa povećanim sadržajem Mn. Kirijeva temperatura svih uzoraka pomerena je ka nižim vrednostima u odnosu na nedopiranu keramiku. Koristeći Kiri-Vajsov zakon i modifikovani Kiri-Vajsov zakon ispitivani su parametri kao što su Kirijeva konstanta C i parametri C' , γ i δ koji opisuju difuzivnost i stepen nelinearnosti promene ϵ_r od temperature iznad Kirijeve temperature.

1. UVOD

BaTiO₃ (BT) ima perovskitnu strukturu i prolazi kroz niz faznih transformacija pri hlađenju, od kubne do tetragonalne feroelektrične faze na 128°C-130°C (za monokristalni BT), do ortorombične feroelektrične na 0°C, i daljim hlađenjem do romboedarske feroelektrične faze na -80°C [1]. Za čist, nedopirani BaTiO₃ fazna transformacija iz tetragonalne u kubnu fazu zavisi u velikoj meri od veličine čestica i gustine uzoraka. U keramici čija je početna veličina čestica manja od 0.8 μm fazna transformacija iz tetragonalnog u kubni sistem, odvija se na nižoj temperaturi. S druge strane u polikristalnoj BaTiO₃ keramici temperatura prelaza iz tetragonalne u kubnu fazu ostaje relativno konstantna čak i kad se menja veličina zrna, mada je uticaj promene veličine zrna na dielektričnu konstantu značajan [2].

Uticaj aditiva na temperaturu fazne transformacije kao i na Kirijevu konstantu se najbolje može pratiti preko zavisnosti dielektrične konstante od temperature. Ispitivanja modifikovane BaTiO₃ keramike su pokazala da fazna transformacija može biti sa veoma oštrim prelazom iz jedne faze u drugu, da može doći do pomeranja Kirijeve temperature kao i do difuznog prelaza ali i da može doći do znatnog zaravnjenja u oblasti fazne transformacije što je karakteristično za "relaksor" keramiku [3-6].

Jedan od razloga što se koristi modifikovana BaTiO₃ keramika je taj što aditivi imaju efekat pomeranja Kirijeve temperature odnosno pomeranja maksimalne vrednosti dielektrične propustljivosti u temperaturnu oblast koja se može efikasno koristiti. Pomeranje Kirijeve temperature ka nižim vrednostima, u odnosu na Kirijevu temperaturu za čist BaTiO₃, zavisi od vrste i koncentracije dopanata kao i od njihovog valentnog stanja. Kod keramike dopirane Nb pomeranje Kirijeve temperature je naročito izraženo kod uzoraka sa većim sadržajem Nb. Kirijeva temperatura se kod ovih uzoraka kretala od 30°C za uzorke dopirane sa 3 mol% Nb₂O₅ do -98°C za uzorke sa 8 mol% Nb₂O₅ [6,7]. U principu i donori i

akceptori teže da transformišu tetragonalnu simetriju jedinične perovskitne ćelije BaTiO₃ u kubnu simetriju.

Pored toga što utiču na faznu transformaciju, aditivi utiču i na dielektrična i električna svojstva dopirane keramike. Niobium Nb⁵⁺, kao donorska primesa, na mestu Ti⁴⁺ pri koncentracijama nižim od 0.5 mol% vodi ka poluprovodnim svojstvima BaTiO₃ keramike na sobnoj temperaturi i PTC efektu [3,7]. Sa povećanjem sadržaja Nb, BaTiO₃ keramika ima izolaciona svojstva i sitnozrnastu mikrostrukturu. Joni Nb⁵⁺ u kristalnoj rešetki BaTiO₃ mogu biti kompenzovani elektronima (e⁻) što predstavlja elektronsko kompenzacioni mehanizam [8] ili vakancijama titana ($V_{Ti}^{\prime\prime}$) odnosno vakancijama barijuma ($V_{Ba}^{\prime\prime}$) što predstavlja jonski kompenzacioni mehanizam [9].

Akumulacija vakancija titana povezana je sa smanjenjem vakancija kiseonika što dovodi do smanjenja difuzije jona kiseonika i do smanjenja pokretljivosti granice zrna.

Mesta Ti⁴⁺ jona mogu biti zamenjena i jonima Mn kao akceptorskom primesom koji mogu imati Mn²⁺, Mn³⁺ i Mn⁴⁺ valentna stanja. Za razliku od donorskih primesa, koje se uglavnom ne izdvajaju po granici zrna, akceptorske primese se akumuliraju po granici zrna stvarajući barijere za rast zrna. Uvođenjem akceptorskih primesa kao što je Mn²⁺ može se uticati na jonski kompenzacioni mehanizam i posredno na pokretljivost granice zrna.

Ugrađivanjem Mn²⁺ na mesto Ti⁴⁺ u BaTiO₃ dolazi do formiranja anjonskih vakancija Ti a oksidacijom dela Mn²⁺ jona u Mn³⁺ jon dolazi do smanjenja kiseoničnih vakancija [10].

U kodopiranim sistemima, donor-akceptor sistemima, kao što je Nb-Mn BaTiO₃, vakancije kiseonika se smanjuju reoksidacijom jona Mn.

Za kodopiranu Nb-Mn-BaTiO₃ keramiku karakteristično je formiranje stabilnog kompleksa između Mn²⁺ i Nb⁵⁺ jona u BaTiO₃ [10]. Sa povećanjem koncentracije donora i formiranjem kompleksa $2[Nb_{Ti}]^{\bullet}-[Mn_{Ti}]^{\prime\prime}$ smanjuje se mogućnost oksidacije Mn²⁺ u stanja Mn³⁺ i Mn⁴⁺. Stabilizacija dvovalentnog jona mangana zavisi od koncentracije i naelektrisanja donorskih primesa u čemu se ogleda sinergističko dejstvo dve vrste dopanata. Kontrolisanim ugrađivanjem donorskih Nb⁵⁺ i akceptorskih Mn²⁺ primesa u perovskitnu strukturu BaTiO₃ dobija se keramika sa uniformnom mikrostrukturuom i većom dielektričnom konstantom na sobnoj i na temperaturi fazne transformacije u odnosu na nedopiranu BaTiO₃ keramiku.

U ovom radu ispitivana je zavisnost dielektrične konstante od temperature i vrste aditiva u dopiranoj BaTiO₃ keramici u cilju dobijanja keramike sa visokim vrednostima dielektrične konstante. Takođe je ispitivan uticaj odnosa donor/akceptor na dielektrične karakteristike. Koristeći Kiri-Vajsov zakon i modifikovani Kiri-Vajsov zakon izračunata je Kirijeva konstanta C kao i parametri γ , C' i δ koji opisuju odstupanje od linearne zavisnosti ϵ_r od T iznad temperature fazne transformacije.

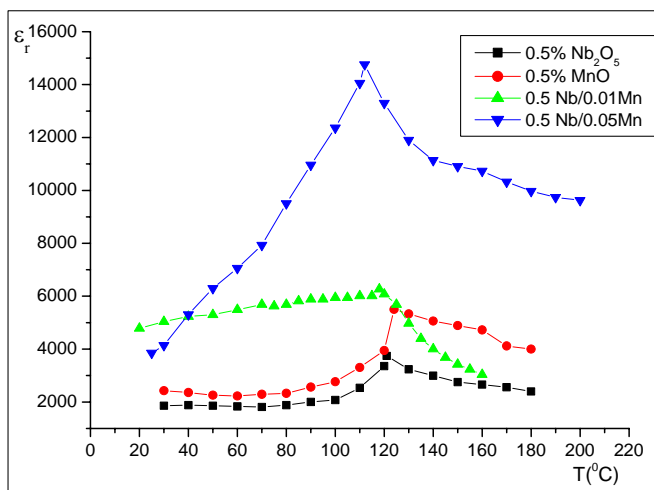
2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje zavisnosti dielektrične konstante od temperature korišćeni su uzorci BaTiO₃ keramike dobijeni sinterovanjem u čvrstoj fazi polazeći od čistih prahova BaTiO₃, Nb₂O₅ i MnO. Temperatura sinterovanja iznosila je 1310°C a vreme sinterovanja 2h.

Za monodopiranu keramiku, koncentracija Nb₂O₅ i MnO kretala se od 0.5 do 1.5 mol%. Za kodopiranu keramiku korišćeni su uzorci 0.5Nb/0.01Mn-BaTiO₃ i 0.5Nb/0.05Mn-BaTiO₃. Mikrostrukturna ispitivanja keramike su vršena na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL, SEM-5300 koji je opremljen i energijsko disperzivnim spektrometrom (EDS). Pre merenja dielektričnih karakteristika direktno na površinu sinterovanih uzoraka nanete su elektrode od srebrne paste. Promena dielektrične konstante sa temperaturom je merena na uređaju HP 4276A, LCZ-metru u temperaturnom opsegu od 20°C do 200°C.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Temperaturna zavisnost dielektrične konstante za neke od uzoraka dopirane keramike data je na sl.1. Kao što se može videti dielektrična konstanta zavisi u velikoj meri od vrste i koncentracije aditiva. Generalno posmatrajući kodopirana keramika pokazuje veće vrednosti dielektrične konstante kako na sobnoj tako i na temperaturi fazne transformacije u odnosu na monodopiranu keramiku. Takođe treba istaći da ova keramika ima veću gustinu (95%TG) u odnosu na monodopiranu keramiku (80%TG). Najveću vrednost dielektrične konstante na Kirijevoj temperaturi $\epsilon_r=14700$ pokazuje 0.5Nb-0.05Mn BaTiO₃ keramika. Takođe za ovaj uzorak je karakterističan nagli porast dielektrične konstante sa temperaturom na Kirijevoj temperaturi.

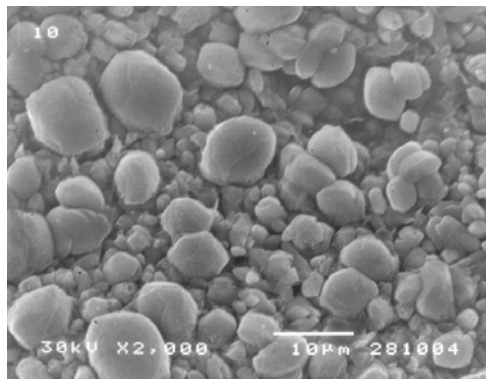


Sl.1. Dielektrična konstanta modifikovane BaTiO₃ keramike u funkciji temperature

Za uzorke 0.5Nb-0.01Mn kodopirane BaTiO₃ keramike vrednost dielektrične konstante na sobnoj temperaturi je $\epsilon_r=5000$, međutim, kod ove keramike promena dielektrične konstante sa temperaturom nije tako izražena. Ova razlika potiče kako od razlika u mikrostrukтури tako i od udela Mn²⁺ jona u frakciji Mn²⁺+Mn³⁺ jona [10, 11].

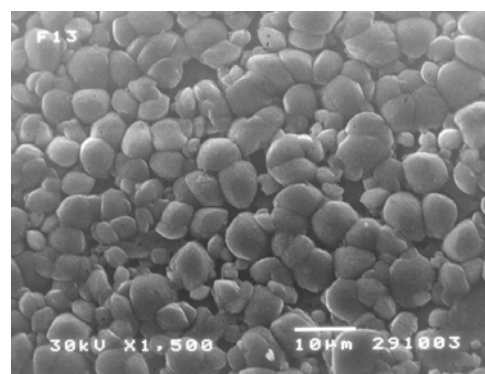
Kvalitativno različito ponašanje u feroelektričnoj i paraelektričnoj oblasti može se objasniti i preko mikrostrukturnih karakteristika datih uzoraka.

Za 0.5Nb-0.05Mn dopiranu BaTiO₃ keramiku karakteristična je bimodalna mikrostruktura sa veličinom zrna od 5-10 μm i od 1-3 μm (sl.2). Imajući u vidu mogućnost stvaranja kompleksa 2[Nb_{Ti}][•]-[Mn_{Ti}]^{//} može se pretpostaviti da je u uzorcima sa povećanim sadržajem Mn (0.05 mol%) efektivna, slobodna, koncentracija Nb niža, što uslovljava povećani rast zrna.



Sl.2 SEM mikrofotografija 0.5Nb-0.05Mn kodopirane BaTiO₃ keramike

U 0.5Nb-0.01Mn-BaTiO₃ keramici dobijena je uniformna mikrostruktura sa normalnim rastom zrna od 3-5 μm. Zbog povećane koncentracije Nb u odnosu na Mn kod ove keramike je zapažena sitnozrnasta mikrostruktura (sl.3).



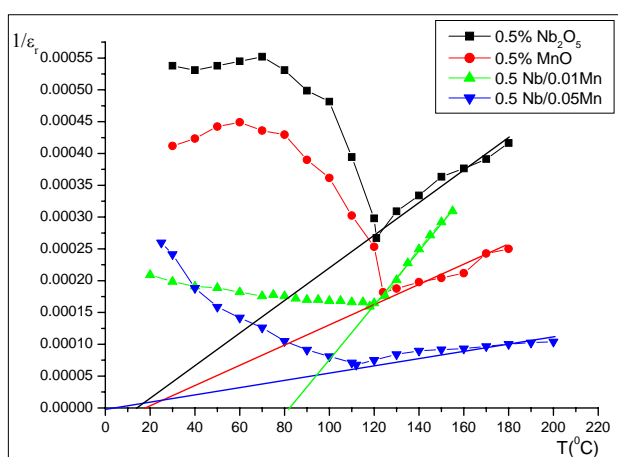
Sl.3 SEM mikrofotografija 0.5Nb-0.01Mn kodopirane BaTiO₃ keramike

Niske vrednosti dielektrične konstante i njihove manje promene sa temperaturom, zapažene u monodopiranoj keramici, mogu se pripisati sa jedne strane, manjoj gustini keramike, i sa druge strane, nehomogenoj mikrostrukтури ne samo u pogledu veličine zrna već i u pogledu sastava. EDS analize uzoraka dopiranih Nb₂O₅ i MnO su pokazale postojanje oblasti sa povećanim sadržajem Nb odnosno Mn [12]. Postojanje oblasti sa paraelektričnom fazom (obogaćene oblasti) pored oblasti sa feroelektričnom fazom ima za posledicu sniženje dielektrične konstante.

Razlike u zavisnosti dielektrične konstante između Nb-BaTiO₃ keramike i Nb/Mn-BaTiO₃ mogu se pripisati uticaju valentnih stanja Mn-jona. Za keramiku dopiranu Mn je karakteristično da bez obzira na početno valentno stanje Mn koje je obično Mn²⁺ ono može biti i Mn³⁺ ili Mn⁴⁺. Sa povećanjem temperature od 20 do 200°C oksidaciono stanje Mn jona varira od Mn²⁺ do Mn³⁺. Na temperaturi ispod Kirijeve temperature stabilnije je stanje Mn³⁺ jona a iznad Kirijeve temperature Mn²⁺ stanje [11]. Dodavanjem akceptorskih primesa povećava se koncentracija i pokretljivost kiseoničnih

vakancija koje dovode do degradacije električne otpornosti materijala. Međutim, u kodopiranoj keramici smanjuje se koncentracija kiseoničnih vakancija i dobija se keramika sa visokim vrednostima dielektrične konstante.

Za sve ispitivane uzorke karakteristično je pomeranje Kirijeve temperature T_c ka nižim vrednostima u odnosu na Kirijevu temperaturu nedopirane keramike koja iznosi 130°C . Najniža vrednost Kirijeve temperature zabeležena je kod $0.5\text{Nb}-0.05\text{Mn}$ BaTiO_3 keramike i iznosi 112°C . Za ostale uzorke T_c se kretala od 118°C za $0.5\text{Nb}-0.01\text{Mn}$ BaTiO_3 do 119°C za Nb_2O_5 i 125°C za MnO dopiranu keramiku (Tabela 1). Pomeranje T_c kod kodopirane keramike u velikoj meri zavisi od odnosa donor/akceptor. Odnos donor /akceptor u $0.5\text{Nb}-0.01\text{Mn}$ keramici je 50 a u $0.5\text{Nb}-0.05\text{Mn}$ 10. Sa povećanjem koncentracije Nb i formiranjem stabilnog kompleksa $2[\text{Nb}_{\text{Ti}}]^{+}[\text{Mn}_{\text{Ti}}]^{//}$ smanjuje se mogućnost oksidacije Mn^{2+} u stanja Mn^{3+} i Mn^{4+} pa je i uticaj Mn na pomeranje T_c u $0.5\text{Nb}-0.01\text{Mn}$ BaTiO_3 keramici manji.



Sl.4 Recipročna vrednost dielektrične konstante u funkciji temperature

Za oblast iznad Kirijeve temperature generalno važi Kiri-Vajsov zakon:

$$\varepsilon_r = C / (T - T_0) \quad (1)$$

gde je C - Kirijeva konstanta, T - temperatura a T_0 - Kiri-Vajsova temperatura. Fitovanjem krivih zavisnosti recipročne vrednosti dielektrične konstante od temperature, kao što je pokazano na sl.4 za neke od uzoraka, izračunate su Kirijeve konstante za sve ispitivane uzorke.

U tabeli 1 dati su podaci za Kirijevu konstantu C kao i za odgovarajuće dielektrične parametre za monodopiranu i kodopiranu BaTiO_3 keramiku. Na osnovu dobijenih podataka može se zaključiti da se Kiri-Vajsov zakon generalno može primeniti za široki opseg koncentracija aditiva, odnosno da postoji određen stepen linearnosti promene dielektrične konstante sa temperaturom u paraelektričnoj fazi.

Kao što se iz Tabele 1. može videti sa povećanjem sadržaja Nb_2O_5 dolazi do smanjenja vrednosti za Kirijevu konstantu. Kirijeva temperatura je nešto veća kod uzoraka sa većim sadržajem Nb ali su njene vrednosti dosta niže u odnosu na nedopiranu keramiku. Kod uzoraka dopiranih Mn sa povećanjem koncentracije Mn dolazi do smanjenja Kirijeve konstante i do pomeranja T_c ka nižim vrednostima.

U kodopiranoj keramici Kirijeva konstanta raste sa povećanjem koncentracije Mn. Tako da najveću vrednost Kirijeve konstante pokazuje kodopirana $0.5\text{Nb}/0.05\text{Mn}$ BaTiO_3 keramika. Ovo je u skladu sa smanjenjem efektivne koncentracije Nb koja dovodi do povećanja Kirijeve konstante.

Tabela 1. Dielektrični parametri izračunati na osnovu Kiri-Vajsovog zakona

Sadržaj aditiva mol%	$\varepsilon_{r \max}$	C [K]	T_c
0.5 Nb_2O_5	2805	$1.37 \cdot 10^5$	119
1.0 Nb_2O_5	1569	$1.008 \cdot 10^5$	120
1.5 Nb_2O_5	965	$0.83 \cdot 10^5$	123
0.5 MnO	5000	$3.83 \cdot 10^5$	125
1.0 MnO	5600	$2.33 \cdot 10^5$	124
1.5 MnO	4960	$2.17 \cdot 10^5$	122
0.5Nb/0.01Mn	6300	$2.35 \cdot 10^5$	118
0.5Nb/0.05Mn	14700	$15.20 \cdot 10^5$	112
Nedopirani BaTiO_3	4300	$2.09 \cdot 10^5$	130

U dopiranoj BaTiO_3 keramici moguća su odstupanja od linearnosti date Kiri-Vajsovom jednačinom iz više razloga: difuzna fazna transformacija i stepen relaksacionog ponašanja keramike na različitim frekvencijama. Stepennelinearnosti koji je zapažen kod ispitivanih uzoraka može se proceniti na osnovu modifikovanog Kiri-Vajsovog zakona. Da bi objasnili ova odstupanja Kirillov i Isupov [4] su predložili jednačinu:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r \max}} = \frac{(T - T_{\max})^2}{2\varepsilon_{r \max} \delta^2} \quad (2)$$

gde su: ε_r i $\varepsilon_{r \max}$ dielektrična konstanta na datoj temperaturi i maksimalna dielektrična konstanta i δ parametar koji opisuje promenu ε_r od temperature i frekvencije.

Tabela 2. Dielektrični parametri izračunati na osnovu modifikovanog Kiri-Vajsovog zakona

Sadržaj aditiva mol%	C' [K]	γ	δ [K]
0.5 Nb_2O_5	$1.68 \cdot 10^5$	1.07	5.47
1.0 Nb_2O_5	$1.58 \cdot 10^5$	1.31	7.09
1.5 Nb_2O_5	$1.00 \cdot 10^5$	1.0	7.2
0.5 MnO	$3.55 \cdot 10^5$	1.0	5.95
1.0 MnO	$2.38 \cdot 10^5$	1.0	4.61
1.5 MnO	$0.999 \cdot 10^5$	1.42	3.15
0.5Nb/0.01Mn	$2.81 \cdot 10^5$	1.109	4.72
0.5Nb/0.05Mn	$2.01 \cdot 10^6$	1.0	8.26

Kritični eksponent nelinearnosti γ se može izračunati koristeći relaciju [5,13]

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r \max}} = \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{C'} \quad (3)$$

gde je C' konstanta slična Kirijevoj konstanti. Koeficijent γ ima vrednosti $1 < \gamma < 2$, težeći 1 za nedifuzni feroelektrični prelaz i 2 za tipično relaksacioni prelaz.

Koristeći modifikovanu jednačinu (2) i (3) izračunati su parametri γ i δ koji pokazuju odstupanja od linearne zavisnosti ϵ_r od temperature u paraelektričnoj oblasti kao i meru difuznog faznog prelaza (Tabela 2).

Kao što se iz tabele 2 može videti kod monodopirane keramike sa povećanjem sadržaja Nb_2O_5 i MnO dolazi do linearnog smanjenja konstante C' . U kodopiranoj keramici, kao i u slučaju za Kirijevu konstantu najveću vrednost konstante C' ima 0.5Nb/0.05Mn dopirana $BaTiO_3$ keramika.

Na osnovu vrednosti kritičnog eksponenta nelinearnosti (γ) koja se kreće u oblasti od 1 do 1.42 može se zaključiti da je za sve uzorke karakterističan oštar prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu oblast koji ukazuje na strukturnu faznu transformaciju.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je feroelektrična fazna transformacija dopirane $BaTiO_3$ keramike na osnovu zavisnosti dielektrične konstante od temperature. Najveću vrednost dielektrične konstante na temperaturi fazne transformacije pokazivala je kodopirana $BaTiO_3$ keramika sa povećanim sadržajem Mn ($\epsilon_r=14700$). Kirijeva temperatura svih uzoraka pomena je ka nižim vrednostima u odnosu na nedopiranu keramiku. Najnižu vrednost Kirijeve temperature $T_c=112$ pokazivala je 0.5Nb/0.05Mn dopirana $BaTiO_3$ keramika. Kod monodopirane $BaTiO_3$ keramike sa povećanjem koncentracije aditiva dolazi do linearnog smanjenja Kirijeve konstante (C) čije se vrednosti kreću od $1.37 \cdot 10^5$ do $8.317 \cdot 10^4 K$ za uzorke dopirana sa 0.5 do 1.5% Nb_2O_5 i od $3.83 \cdot 10^5$ do $2.17 \cdot 10^5$ za uzorke dopirane sa 0.5 do 1.5% MnO . Kirijeva konstanta kod kodopirane keramike je veća za keramiku sa većim sadržajem Mn. Za sve ispitivane uzorke karakterističan je takođe oštar prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu oblast koji ukazuje na strukturnu faznu transformaciju. Kritični eksponent nelinearnosti (γ) za ove uzorke kreće se u oblasti od 1 do 1.42.

ZAHVALNOST

Istraživanja su deo projekta "Sinteza funkcionalnih materijala saglasno tetradi Sinteza- Struktura- Svojstva-Primena" (Br.1832). Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije na finansijskoj pomoći za ovaj rad.

LITERATURA

- [1] A.J.Moulson, J.M.Herbert, "Electroceramics", Chapman&Hall, 1995.
- [2] M.B.Park, N.H.Cho, C.D.Kim, S.K.Lee, "Phase transition and physical characteristics of nanograined $BaTiO_3$ ceramics synthesized from surface-coated nanopowders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, [3], pp.510-512, 2004.
- [3] K.Kowalski, M.Ijjaali, T.Bak, B.Dupre, J.Nowotny, M.Rekas, C.Sorrell, "Electrical properties of Nb-doped $BaTiO_3$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, 62, pp.543-551, 2001
- [4] V.Kirilov, V.Isupov, "Relaxation polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition", *Ferroelectric* 5, pp. 3-9, 1973.

- [5] I.Isupov, "Some problems of diffuse ferroelectric phase transition", *Ferroelectric* 90, pp. 113-118, 1989.
- [6] R.Zhang, J.F.Li, D.Viehland, "Effect of aliovalent substituents on the ferroelectric properties of modified barium titanate ceramics: relaxor ferroelectric behaviour", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [5] pp.864-870, 2004
- [7] T.B.Wu, J.N.Lin, "Transition of compensating defect mode in niobium doped barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, pp. 759-764, 1994.
- [8] M.N.Rahaman, R.Manalert, "Grain Boundary mobility of $BaTiO_3$ doped with aliovalent cations", *J. E. Ceram. Soc.* Vol.18, pp.1063-1071, 1998.
- [9] E.Brzozowski, M.S.Castro, C.R.Foschini, B.D.Stojanovic, "Secondary phase in Nb-doped $BaTiO_3$ ceramics", *Ceramics International*, 28, pp. 773-777, 2002.
- [10] K.Albertsent, D.henning, O.Steigelmann, "Donor-acceptor charge complex formation in barium titanate ceramics: Role of firing atmosphere", *Journal of Electroceramics*, 2:3. pp. 193-198, 1998.
- [11] T.Miki and A.Fujimoto "An Evidence of Trap Activation for Positive Temperature Coefficient of Resistivity in $BaTiO_3$ Ceramics Substitutional Nb and Mn as Impurities", *J. Appl. Phys.*, 83, pp.1592-603, 1998.
- [12] Lj.M.Zivkovic, V.V.Mitic, V.V.Paunovic, Lj.Vracar, B.D.Stojanovic, "The synergistic effects of Nb/Mn and Sb/Mn on the microstructural and electrical characteristics of $BaTiO_3$ based ceramics", *Ceramic Transactions*, Vol. 167, pp.117-126, 2005.
- [13] M.Kuwabara, K.Kumamoto, "PTC characteristics in barium titanate ceramics with Curie points between 60 and $360^\circ C$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, pp.C214, 1983.

Abstract- Ferroelectric to paraelectric phase transition in doped $BaTiO_3$ ceramics were investigated through temperature dependence of dielectric constant. For this investigation monodoped Nb- $BaTiO_3$ and Mn- $BaTiO_3$ together with codoped Nb/Mn $BaTiO_3$ samples, prepared by conventional solid state reaction technique, were used.

The highest value of dielectric permittivity at room temperature as well as at phase transition temperature and the greatest change of permittivity in function of temperature were found in codoped $BaTiO_3$ ceramic with a higher Mn content. The shift of Curie temperature, towards temperature lower than Curie temperature for undoped $BaTiO_3$, was observed in all investigated samples. At temperatures above Curie temperature, the permittivity of all investigated samples follow a Curie-Weiss law. According to Curie-Weiss law and modified Curie-Weiss law some parameters as Curie constant (C) and parameters γ and δ that describe the extent of nonlinearity and diffusivity were calculated.

PHASE TRANSFORMATION IN DOPED $BaTiO_3$ CERAMICS

Vesna Paunović, Ljubomir Vračar, Ljiljana Živković