

UNIVERZITET U NOVOM SADU



TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD



INŽENJERSTVO MATERIJALA

Dobijanje piezoelektrične keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

prof. dr Vladimir Srdić
prof. dr Marija Milanović

Kandidat:
Andrea Lazić

Novi Sad, 2023.



Ovo delo je licencirano pod uslovima the Creative Commons Autorstvo-Bez prerada 3.0 Unported License. Da biste videli kopiju ove licence, posetite: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>, ili pošaljite pismo na: Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA¹

Vrsta rada:	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora:	Andrea Lazić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje, institucija)	dr Vladimir V. Srđić, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad dr Marija Milanović, vanredni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad
Naslov rada:	Dobijanje piezoelektrične keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata
Jezik publikacije (pismo):	Srpski (latinica)
Fizički opis rada	Uneti broj: Stranica: 73 Poglavlja: 7 Referenci: 87 Tabela: 5 Slika: 43 Priloga: 0
Naučna oblast:	Tehničko-tehnološke nauke
Uža naučna oblast (naučna disciplina):	Inženjerstvo materijala
Ključne reči/ predmetna odrednica:	Bizmut natrijum titanat, piezoelektrični materijali, hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, sinterovana keramika, tanki filmovi, dieleksična merenja
Rezime na jeziku rada:	Piezoelektrično prikupljanje energije predstavlja jednu od obećavajućih alternativnih tehnologija koje bi mogle doprineti zameni fosilnih goriva i smanjenju njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu. Ova tehnologija se zasniva na prikupljanju mehaničke energije iz dostupnih izvora, kao što su pri-

¹Autor doktorske disertacije potpisao je i priložio sledeće Obrasce:

5b – Izjava o autorstvu;

5v – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije i o ličnim podacima;

5g – Izjava o korišćenju.

Ove izjave se čuvaju na fakultetu u štampanom i elektronskom obliku i ne koriče se sa tezom.

tisak i vibracija, i njihovoj transformaciji u električnu energiju, koja se skladišti i napaja energijom manje potrošače. Piezoelektrični materijali predstavljaju osnovne komponente uređaja za prikupljanje energije, a od početka njihovog razvoja do danas, keramički materijali na bazi olova su prepoznati kao najbolji kandidati za ovu primenu. Otkako je zakonom definisano ograničenje upotrebe olova u elektronskim komponentama, traje intenzivna potraga za materijalima koji mogu da zamene materijale na bazi olova. Bizmut natrijum titanat ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) predstavlja obećavajuće rešenje, s obzirom da poseduje sličnu strukturu kao olovo cirkonijum titanat, visoku Kirijevu temperaturu (oko 320 °C) i mogućnost dodatka različitih jona (npr. jona barijuma) kada dolazi do formiranja morfotropne granice faza i visokih vrednosti piezoelektričnog koeficijenta.

U ovoj doktorskoj disertaciji su sintetisani prahovi na bazi bizmut natrijum titanata hidrotermalnom metodom, pri čemu je praćen uticaj parametara sinteze na fazni sastav i morfologiju prahova. Prahovi su potom presovanjem oblikovani u tablete i sinterovani, kako bi se dobila gusta keramika. Ispitan je uticaj termičkog tretmana i dodatka jona barijuma na fazni sastav, gustinu i dielektrična svojstva bizmut natrijum titanata. Takođe, uočeno je formiranje sekundarne faze sa povećanjem udela barijuma u strukturi, te je jedan od ciljeva ovog rada bio optimizacija $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sistema, pri čemu je sekundarna faza eliminisana u potpunosti, što je značajno poboljšalo funkcionalna svojstva materijala.

Trend minijaturizacije elektronskih komponenti, koji danas predstavlja neophodan korak u razvoju tehnologije, usmerio je veliki deo istraživanja piezoelektričnih komponenti na tehnologiju razvoja tankih filmova. U ovom radu, pripremljeni su tanki filmovi sintezom iz tečne faze (sol-gel metodom), a prethodna iskustva u sintezi prahova iz tečne

	<p>faze značajno su doprinela uspešnoj sintezi filmova. Naime, ispitan je uticaj različitih parametara procesiranja, kao što su različiti rastvarači, supstrati i termički tretman. Na ovaj način dobijeni su homogeni nanokristalni filmovi debljine ispod 300 nm, sa dobrom adhezijom na supstrat, željenog faznog sastava i dielektričnih svojstava.</p>
Datum prihvatanja teme od strane nadležnog veća:	4.9.2020.
Datum odbrane: (Popunjava odgovarajuća služba)	
Članovi komisije: (titula, ime, prezime, zvanje, institucija)	<p>Predsednik: dr Jelena Vukmirović, naučni saradnik Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član/Mentor: dr Vladimir Srđić, redovni profesor Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član/Mentor: dr Marija Milanović, vanredni profesor Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član: dr Milan Nikolić, vanredni profesor Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku</p> <p>Član: dr Jovana Stanojev, naučni saradnik, Univerzitet u Novom Sadu, Institut Biosens</p>
Napomena:	-

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Andrea Lazić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Vladimir V. Srđić, full professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad Dr. Marija Milanović, associate professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad
Thesis title:	Obtaining of bismuth sodium titanate based piezoelectric ceramics and thin films
Language of text (script):	Serbian language, Latin
Physical description:	Number of: Pages: 73 Chapters: 7 References: 87 Tables: 5 Illustrations: 43 Appendices: 0
Scientific field:	Technical-Technological Sciences
Scientific subfield (scientific discipline):	Materials Engineering
Subject, Key words:	Bismuth sodium titanate, Piezoelectric materials, Hydrothermal synthesis, Sol-gel synthesis, Sintering, Ceramic materials, Thin films, Dielectric measurements
Abstract in English language:	Piezoelectric energy harvesting is one of the most promising alternative technologies that could replace the use of fossil fuels and their negative impact on the environment. This technology is based on the harvesting of mechanical energy from available sources such as pressure and vibration, and its conversion

²The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

5b – Statement on the authority,

5v – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5g – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

into electrical energy, which is stored and can power smaller energy consumers. Piezoelectric materials are the key components of the piezoelectric energy harvesters. From the beginning of their development, lead-based materials have been recognized as the main candidates for this purpose due to their superior functional properties. Since the use of lead in electronic components has been regulated by law, there is a need to find suitable materials to replace lead-containing systems. Bismuth sodium titanate is considered as a promising solution, because it has similar crystal structure to lead zirconate titanate, high Curie temperature (about 320 °C) and the possibility of chemical modification of the composition with different ions (e.g. barium) when the morphotropic phase boundary forms, resulting in a significant increase of piezoelectric properties.

In this dissertation, bismuth sodium titanate based powders were synthesized by hydrothermal method and the influence of the synthesis parameters on the phase composition and morphology were studied. The obtained powders were pressed into pellets and sintered in order to obtain dense ceramics. The effect of thermal treatment and addition of barium ions on the phase composition, density and dielectric properties of bismuth sodium titanate was investigated. Moreover, the formation of a secondary phase with the increase of barium ion concentration was noticed.

Therefore, one of the main objectives of this research was to optimize the processing of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$. The complete elimination of the secondary phase resulted in a significant improvement of the functional properties.

The trend toward miniaturization of electronic components, which is one of the necessary steps in the development of technology, has directed one big part of research on piezoelectric components towards the development of thin film technology. The experience of powder synthesis by wet chemical method has been

	<p>of significant importance for the synthesis of thin films. In this research, multilayered $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ films were prepared by sol-gel technique, and the influence of various synthesis parameters (such as solvents, substrates and thermal treatment) was investigated. Optimization of the processing parameters resulted in homogeneous nanocrystalline films with a thickness below 300 nm, good adhesion to the substrate, the desired phase composition and good dielectric properties.</p>
Accepted on Scientific Board on:	4.9.2020.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Jelena Vukmirović, research associate, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad Member/supervisor: Dr. Vladimir Srđić, full professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad Member/supervisor: Dr. Marija Milanović, associate professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad Member: Dr. Milan Nikolić, associate professor, University of Kragujevac, Faculty of Agronomy in Čačak Member: Dr. Jovana Stanojev, research associate, University of Novi Sad, BioSense Institute</p>
Note:	-

Mom Luki.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Vladimiru Srdiću na pruženoj prilici da budem deo sjajne istraživačke grupe i bavim se istraživanjem pod njegovim mentorstvom. Ljubav prema nauci javila se upravo slušajući Vaša predavanja na osnovnim studijama, jer sam još tada bila fascinirana načinom na koji ste znali da prenesete znanje. Hvala na savetima, razgovorima i pomoći tokom svih ovih godina rada na doktoratu i što ste imali strpljenja da me ohrabrite da nastavim dalje i onda kada istraživanja nisu išla u željenom smeru.

Prof. dr Mariji Milanović želim da se zahvalim na neizmernoj pomoći i sjajnom mentorstvu. Hvala što ste uvek bili tu za razgovor i što ste svoje znanje nesebično delili sa mnom. Lepo je bilo znati da uvek mogu da pokucam na vrata Vaše kancelarije i da ćete biti tu da me podstaknete na rad i pomognete da savladam svaki izazov tokom izrade ove disertacije.

Dr Jeleni Vukmirović želim posebno da se zahvalim jer je bila moja podrška od prvog do poslednjeg dana rada na doktoratu. Hvala na nesebičnoj pomoći, zajedničkim danima u laboratoriji, svakodnevnom druženju, ali i ohrabrivanju kada nisam dobijala željene rezultate.

Kolegi dr Ivanu Stijepoviću zahvaljujem se na tome što je uvek bio spreman, uz skuvan u kaficu, da mi da dragocen savet, koji mi je pomogao da savladam velike izazove tokom istraživačkog rada. Hvala i na tehničkoj podršci tokom svih ovih godina, nadam se da te nisam previše ugnjavila.

Profesoru Srdiću, profesorici Milanović, Ivanu, Jeleni i mast. inž. Danici Piper se zahvaljujem na prijatnom radnom okruženju, svim zajedničkim druženjima, jutarnjim kaficama i smehu. Svaki dan na poslu bio je ispunjen lepim trenucima i uvek ću taj period pamtit kao jedno prelepo poglavlje mog života!

Veliku zahvalnost dugujem dr Branimiru Bajcu, dr Jovani Stanojev, dr Marku Radoviću, dr Nikoli Kanasu, mast. inž. Sari Joksović i MSc. Milinku Periću, kolegama sa BioSens Instituta, sa kojima sam tokom svih ovih godina imala sjajnu saradnju. Posebno bih se zahvalila dr Jovani Stanojev na veoma korisnim sugestijama za pisani tekst moje doktorske disertacije.

Dipl. biol. Milošu Bokorovu i MSc. Marku Radenkoviću iz Centra za elektronsku mikroskopiju hvala na strpljenju i celodnevnom snimanjima mojih uzoraka. Uvek u prijatnoj atmosferi, uz veliki trud, uspevali su da dođu do sjajnih SEM snimaka i na tome sam im veoma zahvalna.

Hvala prof. dr Željki Cvejić i MSc. Elviri Tóth sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta, što su uvek bile ljubazne da urade Ramanovu analizu uzoraka i daju veoma korisne savete pri tumačenju rezultata. Iako smo nekada satima snimale, uvek smo uz razgovor i smeh savladavale izazove i dobijale željene rezultate.

Zahvaljujem se prof. dr Zbigniewu Pędzichu, dr Dawidu Kozienu i dr Piotru Jelenu sa AGH Univerziteta u Krakovu na pruženoj prilici da mesec dana provedem u njihovim

laboratorijama i steknem nova iskustva, a posebno hvala na SEM analizi uzoraka koje smo snimili tokom mog boravka u Krakovu.

Dr Imreu Szenti i prof. dr Akosu Kukoveczu i sa Univerziteta u Segedinu veliko hvala na SEM analizi tankih filmova i pomoći pri tumačenju rezultata.

Prof. dr Milanu Nikoliću sa Agronomskog fakulteta Čačak (Univerzitet u Kragujevcu) dugujem veliku zahvalnost na svim savetima i sugestijama koji su bili od velikog značaja za ovu doktorsku disertaciju.

Dr Jeleni Bobić i njenim saradnicama sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu hvala na svim dragocenim savetima, razmenjenim iskustvima i prijatnom druženju.

Nini, Jeleni i Jovani hvala što su, kako to pravi prijatelji rade, uvek bile tu da sa njima podelim moje slatke muke oko doktorata.

Posebnu zahvalnost bih da uputim mom suprugu Stefanu koji je sve ove godine bio moja najveća podrška i oslonac.

I na kraju, najveće hvala mojim roditeljima, tati Gordanu i mami Ljiljani. Hvala što ste me naučili kako da se borim i verujem u sebe, i što ste uvek podupirali moje odluke i želje!

*U Novom Sadu,
Decembar 2023.*

Andrea Lazić

Sadržaj

Spisak slika	iii
Spisak tabela	v
Izvod	vi
Abstract	viii
1 Uvod	1
2 Teorijski deo	4
2.1 Tehnologija prikupljanja energije	4
2.1.1 Piezoelektrično prikupljanje energije	6
2.2 Piezoelektrični materijali	10
2.2.1 Matematička formulacija piezoelektričnog efekta	11
2.2.2 Olovo cirkonijum titanat (PZT)	15
2.2.3 Materijali koji u svom sastavu ne sadrže olovo	16
2.3 Bizmut natrijum titanat	17
2.3.1 Bizmut natrijum titanat - barijum titanat	18
2.4 Prah, keramika i tanki filmovi na bazi bizmut natrijum titanata	19
2.4.1 Prah i keramika	19
2.4.2 Tanki filmovi	22
3 Eksperimentalni deo	24
3.1 Sinteza BNT praha	25
3.1.1 Odabir metode sinteze praha	25
3.1.2 Hidrotermalna metoda sinteze praha	25
3.1.3 Označavanje uzoraka	27
3.2 Dobijanje BNT keramike	28
3.3 Dobijanje BNT-BT praha i keramike	29
3.4 Dobijanje BNT tankih filmova	30
3.5 Strukturna karakterizacija	31
3.5.1 Rendgenostrukturna analiza (XRD)	31
3.5.2 Ramanova spektroskopija	31

3.5.3	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	31
3.6	Funkcionalna karakterizacija	32
4	Rezultati	34
4.1	Dobijanje BNT praha	34
4.1.1	Uticaj temperature grejnog medijuma na fazni sastav i morfologiju BNT praha	34
4.1.2	Uticaj različite postavke hidrotermalne metode na fazni sastav BNT praha	36
4.1.3	Uticaj vremena hidrotermalne sinteze u sušnici na fazni sastav i morfologiju BNT praha	37
4.1.4	Uticaj prekursora na fazni sastav BNT praha	38
4.1.5	Dobijanje BNT keramike	40
4.2	Dobijanje BNT-BT praha i keramike	42
4.2.1	Strukturna karakterizacija BNT-BT praha i keramike	42
4.2.2	Dielektrična merenja BNT-BT keramike	45
4.2.3	Optimizacija BNT-6BT keramike	47
4.3	Dobijanje tankih BNT filmova	50
4.3.1	Uticaj različitog odnosa rastvarača na strukturu BNT filmova	50
4.3.2	Uticaj termičkog tretmana	51
4.3.3	Uticaj različitih supstrata	51
4.3.4	Finalni termički tretman	53
4.3.5	Mikrostrukturna analiza BNT tankih filmova	54
4.3.6	Dielektrična merenja	55
5	Diskusija	57
5.1	Optimizacija procesa dobijanja prahova i keramike na bazi bizmut natrijum titanata	57
5.2	Optimizacija procesa dobijanja tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata	60
6	Zaključci	63
7	Bibliografija	66

Spisak slika

2.1.1	Elektrostatički, elektromagnetni i piezoelektrični mehanizam konverzije mehaničke u električnu energiju [2]	6
2.1.2	Piezoelektrični uređaj za prikupljanje energije - konzola [6, 8]	8
2.1.3	Piezoelektrični uređaj za prikupljanje energije - činelna i slojevita struktura [13]	8
2.1.4	Instalacije piezoelektričnih ploča od strane kompanije Pavegen	9
2.2.1	Šematski prikaz dipola [19]	13
2.2.2	Kristalna rešetka olovo cirkonijum titanata iznad i ispod Kirijeve temperature [16]	14
2.2.3	Struktura i funkcionalna svojstva olovo cirkonijum titanata [23]	15
2.2.4	Poređenje funkcionalnih svojstava materijala koji u svom sastavu ne sadrže olovo sa PZT materijalom [23]	17
2.3.1	Jedinična ćelija bizmut natrijum titanata [38]	18
2.3.2	Morfotropna granica faza BNT-BT keramike [3, 4, 23]	19
2.4.1	Dijagrami prinosa i stabilnosti u Na-Bi-Ti-H ₂ O sistemima na 200 °C [45]	21
2.4.2	Uticaj mešanja reakcione smeše na morfologiju BNT praha [49]	21
2.4.3	Uticaj odnosa dodatka natrijuma i bizmuta u višku na fazni sastav BNT filmova [58]	23
3.1.1	Različiti načini postavke hidrotermalne sinteze	26
3.2.1	Različite postavke uzorka za sinterovanje	29
3.6.1	LCR uređaj i uzorci pripremljeni za merenje dielektričnih svojstava	32
4.1.1	Rendgenogram BNT prahova sintetisanih na različitim temperaturama pomoću grejnog medijuma	35
4.1.2	SEM mikrografi BNT prahova sintetisanih na različitim temperaturama pomoću grejnog medijuma	36
4.1.3	Rendgenogram BNT prahova sintetisanih pri različitim postavkama hidrotermalne metode	37
4.1.4	Rendgenogram BNT prahova sintetisanih pri različitom vremenu sinteze na 180 °C u sušnici	38
4.1.5	SEM mikrografi BNT prahova sintetisanih pri različitom vremenu sinteze na 180 °C u sušnici	38
4.1.6	Rendgenogram BNT prahova sintetisanih na 180 °C/6 h u sušnici kada je prekursor TiO ₂ ili C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	39

4.1.7	Rendgenostruktorna analiza uticaja vremena sinteze na fazni sastav BNT prahova kod kojih je $C_{16}H_{36}O_4Ti$ korišćen kao prekursor	40
4.1.8	SEM mikrografi uzoraka sintetisanih 6, 20 i 48 h	40
4.1.9	Rendgenogrami BNT keramike sinterovane na različitim temperaturama	41
4.1.10	Ramanovi spektri BNT keramike sinterovane na različitim temperaturama	42
4.2.1	Rendgenogram BNT-BT prahova nakon sinteze	43
4.2.2	Rendgenogram BNT-BT keramike nakon sinterovanja na $1100^{\circ}C/1 h$.	43
4.2.3	Ramanov spektar BNT-BT keramike nakon sinterovanja na $1100^{\circ}C/1 h$	44
4.2.4	SEM mikrografi BNT-BT keramike	44
4.2.5	Dielektrična svojstva BNT-BT keramike	46
4.2.6	Dielektrična svojstva BNT-BT keramike na 1 MHz	47
4.2.7	Uticaj promene procesnih parametara na fazni sastav BNT-6BT keramike	48
4.2.8	XRD analiza i dielektrična merenja BNT-6BT 1 i BNT-6BT 2 na 1 MHz .	49
4.3.1	Uticaj različitog odnosa rastvarača na strukturu BNT filmova	50
4.3.2	Uticaj termičkog tretmana na fazni sastav BNT filmova	51
4.3.3	XRD analiza uticaja različitih supstrata na strukturu BNT filmova . . .	52
4.3.4	Ramanovi spektri uticaja različitih supstrata na strukturu BNT filmova	52
4.3.5	Rendgenogrami BNT filmova nakon različitih finalnih termičkih tretmana	53
4.3.6	Mikrostruktorna analiza BNT tankih filmova	54
4.3.7	Dielektrična merenja BNT filmova nakon finalnog termičkog tretmana	55
5.1.1	Šematski prikaz romboedarske strukture i veličine jonskih radijusa u sistemu $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ [82]	59
5.2.1	Rendgenostruktorna analiza BNT filmova na silicijumskom supstratu .	62

Spisak tabela

2.1.1	Izvori za prikupljanje energije [2, 6]	5
3.1.1	Oznake uzoraka sintetisanih BNT prahova	28
3.3.1	Oznake uzoraka sinterovane BNT-BT keramike	30
3.4.1	Različit odnos rastvarača sirćetne kiseline i vode	31
4.2.1	Promena procesnih parametara tokom optimizacije BNT-6BT keramike	48

IZVOD

Piezoelektrično prikupljanje energije predstavlja jednu od obećavajućih alternativnih tehnologija koje bi mogle doprineti zameni fosilnih goriva i smanjenju njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu. Ova tehnologija se zasniva na prikupljanju mehaničke energije iz dostupnih izvora, kao što su pritisak i vibracija, i njihovoj transformaciji u električnu energiju, koja se skladišti i napaja energijom manje potrošače. Piezoelektrični materijali predstavljaju osnovne komponente uređaja za prikupljanje energije, a od početka njihovog razvoja do danas, keramički materijali na bazi olova su prepoznati kao najbolji kandidati za ovu primenu. Otkako je zakonom definisano ograničenje upotrebe olova u elektronskim komponentama, traje intenzivna potraga za materijalima koji mogu da zamene materijale na bazi olova. Bizmut natrijum titanat ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) predstavlja obećavajuće rešenje, s obzirom da poseduje sličnu strukturu kao olovo cirkonijum titanat, visoku Kirijevu temperaturu (oko $320\text{ }^\circ\text{C}$) i mogućnost dodatka različitih jona (npr. jona barijuma) kada dolazi do formiranja morfotropne granice faza i visokih vrednosti piezoelektričnog koeficijenta.

U ovoj doktorskoj disertaciji su sintetisani prahovi na bazi bizmut natrijum titanata hidrotermalnom metodom, pri čemu je praćen uticaj parametara sinteze na fazni sastav i morfologiju prahova. Prahovi su potom presovanjem oblikovani u tablete i sinterovani, kako bi se dobila gusta keramika. Ispitan je uticaj termičkog tretmana i dodatka jona barijuma na fazni sastav, gustinu i dielektrična svojstva bizmut natrijum titanata. Takođe, uočeno je formiranje sekundarne faze sa povećanjem udela barijuma u strukturi, te je jedan od ciljeva ovog rada bio optimizacija dopiranih sistema, pri čemu je sekundarna faza eliminisana u potpunosti, što je značajno poboljšalo funkcionalna svojstva materijala.

Trend minijaturizacije elektronskih komponenti, koji danas predstavlja neophodan korak u razvoju novih tehnologija, usmerio je veliki deo istraživanja piezoelektričnih komponenti na tehnologiju razvoja tankih filmova. U ovom radu, pripremljeni su tanki $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ filmovi sintezom iz tečne faze (sol-gel metodom), a prethodna iskustva u sintezi prahova iz tečne faze značajno su doprinela uspešnoj sintezi filmova. Naime, is-

pitan je uticaj različitih parametara procesiranja, kao što su različiti rastvarači, supstrati i termički tretman. Na ovaj način dobijeni su homogeni nanokristalni filmovi debljine ispod 300 nm, sa dobrom adhezijom na supstrat, željenog faznog sastava i svojstava.

ABSTRACT

Piezoelectric energy harvesting is one of the most promising alternative technologies that could replace the use of fossil fuels and their negative impact on the environment. This technology is based on the harvesting of mechanical energy from available sources such as pressure and vibration, and its conversion into electrical energy, which is stored and can power smaller energy consumers. Piezoelectric materials are the key components of the piezoelectric energy harvesters. From the beginning of their development, lead-based materials have been recognized as the main candidates for this purpose due to their superior functional properties. Since the use of lead in electronic components has been regulated by law, there is a need to find suitable materials to replace lead-containing systems. Bismuth sodium titanate is considered as a promising solution, because it has similar crystal structure to lead zirconate titanate, high Curie temperature (about 320 °C) and the possibility of chemical modification of the composition with different ions (e.g. barium) when the morphotropic phase boundary forms, resulting in a significant increase of piezoelectric properties.

In this dissertation, bismuth sodium titanate based powders were synthesized by hydrothermal method and the influence of the synthesis parameters on the phase composition and morphology were studied. The obtained powders were pressed into pellets and sintered in order to obtain dense ceramics. The effect of thermal treatment and addition of barium ions on the phase composition, density and dielectric properties of bismuth sodium titanate was investigated. Moreover, the formation of a secondary phase with the increase of barium ion concentration was noticed. Therefore, one of the main objectives of this research was to optimize the processing of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$. The complete elimination of the secondary phase resulted in a significant improvement of the functional properties.

The trend toward miniaturization of electronic components, which is one of the necessary steps in the development of technology, has directed one big part of research on piezoelectric components towards the development of thin film technology. The experience of powder synthesis by wet chemical method has been of significant importance

for the synthesis of thin films. In this research, multilayered $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ films were prepared by sol-gel technique, and the influence of various synthesis parameters (such as solvents, substrates and thermal treatment) was investigated. Optimization of the processing parameters resulted in homogeneous nanocrystalline films with a thickness below 300 nm, good adhesion to the substrate, the desired phase composition and good dielectric properties.

GLAVA 1

UVOD

Piezoelektrični materijali se decenijama koriste kao osnovne komponente u elektronskim uređajima kao što senzori, aktuatori, motori i rezonatori. Međutim, početkom XXI veka, ovi materijali su pronašli primenu u tehnologijama prikupljanja energije (eng. *energy harvesting technologies*) zahvaljujući specifičnoj strukturi koja omogućava pretvaranje mehaničke energije u električnu energiju, koja se zatim skladišti i napaja energijom manje potrošače [1]. Motivacija za razvoj alternativnih izvora energije leži u činjenici da se svet suočava sa raznim problemima usled upotrebe fosilnih goriva kao primarnog izvora energije. Najveći udeo u obnovljivim izvorima zauzimaju energija vetra i Sunca, međutim, ako se uzme u obzir da količina prikupljene energije značajno zavisi od vremenskih uslova, jasno je da se istraživanja moraju usmeriti u iskorišćenje drugih vidova energije. U poslednjih dvadeset godina, u fokusu istraživanja se nalazi piezoelektrično prikupljanje energije (eng. *piezoelectric energy harvesting*), pomoću kojeg se mehanička energija, u vidu vibracije ili pritiska, može pretvoriti u električnu energiju. Imajući u vidu da je svaki pokret, potencijalni izvor energije, bilo da potiče od ljudskog koraka, kretanja automobila putem ili ugrađenih piezoelektričnih uređaja u patikama za trčanje, ova tehnologija zaista predstavlja obećavajuće alternativno rešenje za dobijanje električne energije u budućnosti [2].

Od početka razvoja tehnologije prikupljanja energije koja se zasniva na piezoelektričnim materijalima, keramički materijali na bazi olova, od kojih je najvažniji olovo cirkonijum titanat, predstavljaju dominantne materijale zbog izvanrednih piezoelektričnih svojstava. Uvođenje zakona o ograničenju koncentracije olova u materijalima početkom XXI veka, usmerilo je istraživanja ka materijalima koji u svom sastavu ne sadrže olovo [3]. Grupa materijala koja je privukla veliku pažnju su materijali na bazi bizmut natrijum titanata, koji su prvenstveno prepoznati kao interesantni zbog specifične strukture slične strukturi olovo cirkonijum titanata. Bizmut natrijum titanat poseduje perovskitnu strukturu i spada u grupu relaksorskih feroelektrika, koje karakteriše poste-

pen (difuzan) prelazak iz jedne faze u drugu. Takođe, otvorenost perovskitne strukture omogućava dopiranje materijala različitim jonima koji mogu da poboljšaju funkcionalna svojstva. Dodavanjem određene količine jona barijuma u strukturu (između 6 mol% i 8 mol%) dolazi do pojave morfotropne granice faza, koja predstavlja istovremeno postojanje dve različite faze u strukturi: romboedarske $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ faze i tetragonalne BaTiO_3 faze [4, 5]. Ova specifična pojava u materijalu utiče na drastično povećanje dielektrične konstante i piezoelektričnog koeficijenta, što veliki deo istraživanja usmerava upravo ka $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ materijalu kao potencijalnoj zameni za olovo cirkonijum titanat. Jedan od najvećih problema prepoznat kod ovog materijala jeste dobijanje jednofaznog sistema bez prisustva sekundarnih faza, što u velikoj meri otežava njegovu komercijalizaciju i implementiranje na tržište. Iako postoji brojna literatura koja se bavi ovom problematikom, još uvek nije jasno definisana termodinamika i fazni dijagrami ovog sistema, a i sama struktura je pod detaljnim istraživanjem sa mnoštvom međusobno različitih informacija dostupnim u naučnim radovima.

Velika pažnja usmerena je i ka odabiru adekvatne metode sinteze materijala. Od početka razvoja tehnologije prikupljanja energije, najveći deo istraživanja fokusiran je na dobijanje materijala sintezom iz čvrste faze, koja je već dobro istražena, jednostavna i daje zadovoljavajuće rezultate u pogledu faznog sastava i visokih vrednosti piezoelektričnih koeficijenata. Međutim, korišćenje visokih temperatura kako bi se od praha dobila gusta keramika, predstavlja jedan od najvećih nedostataka ove metode, jer na ovaj način dolazi do isparavanja jedinjenja bizmuta i natrijuma iz strukture, a samim tim i do kristalizacije nepoželjnih faza. Osim toga, visoke temperature i dugo vreme kalcinacije i sinterovanja troše enormne količine energije, što se kosi sa osnovnom motivacijom istraživanja alternativnih izvora energije. Metode sinteze u tečnoj fazi, predstavljaju obećavajuće metode kojim se mogu dobiti piezoelektrični materijali, pružajući mogućnost dobijanja različitih morfologija prahova, manipulaciju veličinom čestica i dobijanje materijala na relativno niskim temperaturama u odnosu na metodu sinteze u čvrstoj fazi. Sa druge strane, kompleksnost ove metode ogleda se u odabiru adekvatnih parametara procesa, pri čemu je potrebno poznavanje termodinamike i kinetike reakcija, kako bi se izbeglo odvijanje reakcije u nepoželjnom smeru i formiranju sekundarnih faza. Ugradnja velikog broja jona u strukturu iz rastvora predstavlja kompleksan izazov koji će biti značajan deo istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije.

Prateći trend minijaturizacije savremenih mikroelektronskih uređaja, dobijanje tankih filmova ima veliku ulogu u razvoju tehnologije piezoelektričnog prikupljanja energije. Metode sinteze iz tečne faze u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju nit koja povezuje dobijanje prahova i dobijanje tankih filmova željenog faznog sastava. Naime, saznanja dobijena tokom procesiranja prahova bila su od velikog značaja pri procesiranju tankih filmova (i obrnuto), jer je kontrolom sličnih procesnih parametara, kao što su temperatura i vreme termičkog tretmana, brzina zagrevanja, izbor prekursora i slično, moguće dobiti željenu perovskitnu strukturu bez sekundarne faze.

U teorijskom delu doktorske disertacije biće dat pregled tehnologije prikupljanja energije i najvažnijih grupa piezoelektričnih materijala. Takođe, dat je detaljan prikaz matematičke formulacije piezoelektričnog efekta i dielektričnih svojstava koji je neophodan za razumevanje ponašanja piezoelektrika. Struktura i svojstva materijala na bazi bizmut natrijum titanata detaljno su objašnjena u nastavku ovog poglavlja, uz sveobuhvatan pregled literature i istaknutih rezultata od strane drugih autora koji se odnose na dobijanje praha, keramike i tankih filmova, bili veoma značajni za ovaj istraživački rad. U trećem poglavlju dat je pregled procesa dobijanja prahova, keramike i tankih filmova na bazi $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, kao i opis metoda koje su korišćene za strukturnu i funkcionalnu karakterizaciju. U narednom poglavlju predstavljeni su dobijeni rezultati koji su analizirani i protumačeni, dok je peto poglavlje posvećeno detaljnoj diskusiji optimizaciji procesa i ključnim parametrima za dobijanje jednofaznog sistema. Zaključci koji se mogu izvesti iz celokupnog istraživačkog rada prikazani su u finalnom, šestom poglavlju ove doktorske disertacije.

GLAVA 2

TEORIJSKI DEO

2.1 Tehnologija prikupljanja energije

U današnje vreme, čovečanstvo se susreće sa nizom problema u pogledu korišćenja konvencionalnih izvora energije, kao što su ugalj, nafta i prirodni gas, koji za posledicu imaju crpljenje zaliha i zagađenje životne sredine. Prema najnovijim rezultatima Nacionalne agencije za istraživanje okeana i atmosfere, u 2021. godini, količina CO₂ u atmosferi dostigla je istorijski maksimum, dok su obnovljivi izvori iznosili svega oko 10% od ukupno iskorišćene energije, uprkos činjenici da naučnici u celom svetu intenzivno rade na razvoju tehnologije prikupljanja energije iz alternativnih izvora. Prikupljanje energije (eng. *Energy harvesting*) u najširem smislu predstavlja proces prikupljanja energije iz bilo kojeg prirodnog fizičkog fenomena iz okruženja i pretvaranje u električnu energiju, koja se zatim skladišti i šalje do potrošača. Ovaj proces se sastoji od četiri osnovna koraka:

- prikupljanje energije od dostupnog izvora (Sunce, vetar, toplota, pritisak, vibracija itd.);
- konverzija prikupljene energije u električnu energiju (pomoću komponenti kao što su: solarna ćelija, termoelektrik, piezoelektrični materijal, vetrogenerator itd.);
- skladištenje generisane električne energije;
- distribucija električne energije do potrošača.

U tabeli 2.1.1 prikazano je poređenje najznačajnijih vrsta prikupljanja energije, koji su podeljeni u dve osnovne kategorije (mikro i makro) u zavisnosti od količine prikupljene energije.

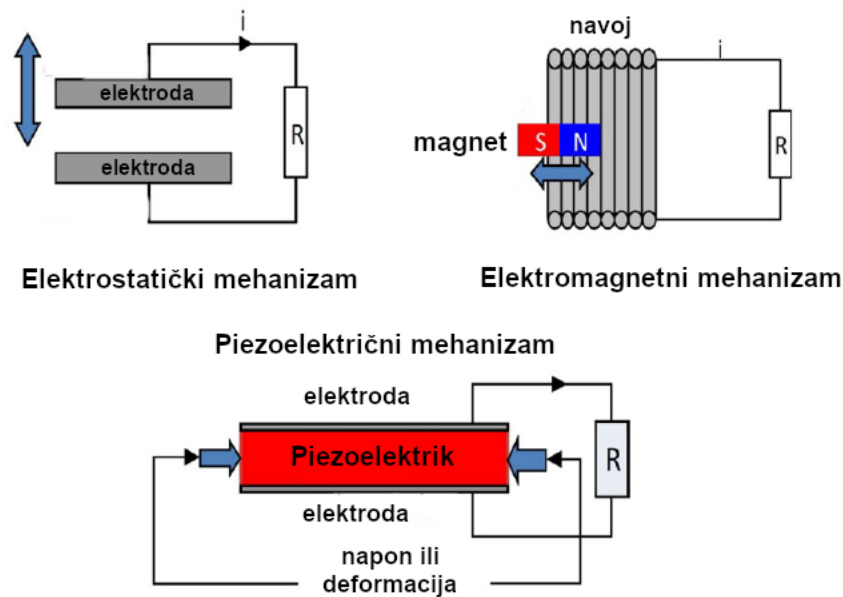
Podaci prikazani u Tabeli 2.1.1 ukazuju da je solarna energija i dalje dominantan alternativni izvor energije, jer može da obezbedi gustinu snage i do $15000\mu\text{W}/\text{cm}^3$,

Tabela 2.1.1: Izvori za prikupljanje energije [2, 6].

Kategorija	Izvor prikupljanja energije	Mehanizam konverzije	Gustina energije [$\mu\text{W}/\text{cm}^3$]	Efikasnost [%]
makro	solarna energija	fotoelektrični efekat	1000-15000	10-22
mikro	radiofrekventna energija	elektromagnetni	0.1-20	> 50
	termička energija	termoelektrični efekat	10-500	0.1-3
	mehanička (vibraciona) energija	elektrostatički, elektromagnetni, piezoelektrični efekat	0.01-100	25-50

što je barem dva reda veličine ispred ostalih navedenih tehnologija. Međutim, trend minijaturizacije elektronskih komponenti ograničava upotrebu solarnih ćelija, jer se efikasnost konverzije solarne u električnu energiju drastično smanjuje sa smanjenjem površine solarne ćelije. Drugi nedostatak pri upotrebi solarne energije je to što je efikasnost maksimalna samo ukoliko je sistem izložen direktnoj sunčevoj svetlosti, u predelima sa velikim brojem sunčanih dana. U suprotnom, solarna energija kao izvor električne energije, nije odgovarajuća. Kada je u pitanju radiofrekventna energija, u širem smislu može da se definiše kao sistem koji emituje električnu energiju na jednom mestu i prenosi je do drugog mesta bežičnim putem. Iako je efikasnost ove energije veoma velika i iznosi preko 50%, veoma mala gustina energije u odnosu na druge uređaje, limitira njenu primenu u tehnologijama prikupljanja energije. Kada se kao izvor koristi termička energija, do generisanja električne energije dolazi usled temperaturnog gradijenta koji se javlja kao posledica kretanja nosilaca naelektrisanja (elektrona ili šupljina). Nedostatak ove tehnologije jeste to što je efikasnost direktno zavisna od temperaturnog gradijenta, pa na primer, ukoliko je temperaturni gradijent manji od $40\text{ }^\circ\text{C}$, efikasnost konverzije je manja od 1% [6].

Kada je mehanička energija u pitanju, postoje tri osnovna mehanizma pomoću kojih se vibracija konvertuje u električnu energiju, a to su: elektrostatički, elektromagnetni i piezoelektrični mehanizam (slika 2.1.1). Elektrostatičko prikupljanje energije se zasniva na principu stvaranja razlike potencijala na paralelnim pločama kondenzatora kada se kondenzator priključi na eksterno napajanje. Mehaničke vibracije dovode do pojave rastojanja između ploča kondenzatora, pri čemu dolazi do promene kapacitivnosti. Ukoliko je količina elektriciteta na pločama kondenzatora konstantna, doći će do promene napona. Na taj način se od mehaničke energije može dobiti električna energija. Prednosti ovog mehanizma su veliki izlazni napon i mogućnost integracije u mikro-elektro-mehaničke sisteme (skraćeno MEMS), ali neophodno eksterno napajanje



Slika 2.1.1: *Elektrostatički, elektromagnetni i piezoelektrični mehanizam konverzije mehaničke u električnu energiju [2]*

sistema ograničava primenu ovog mehanizma. Drugi mehanizam se zasniva na elektromagnetnom principu, tačnije, na Faradejevom zakonu elektromagnetne indukcije. Pod dejstvom spoljašnje vibracije dolazi do kretanja magneta unutar kalema, što dovodi do promene magnetnog fluksa, a zatim do generisanja električne energije. Iako ovaj mehanizam ne zahteva eksterno napajanje, velike dimenzije uređaja limitiraju njihovu integraciju u elektronske uređaje koje prate trend minijaturizacije. Treći mehanizam predstavlja primenu mehaničke sile (vibracija ili pritisak) na materijal, kada usled specifične strukture piezoelektričnog materijala dolazi do generisanja električne energije. Limitirajući faktor piezoelektričnog mehanizma je frekvencija vibracije, što znači da se efikasnost prikupljanja energije značajno smanjuje sa smanjenjem frekvencije primene mehaničke sile. Međutim, ukoliko se sistemi postavljaju na mesta na kojima je velika frekvencija vibracije, kao što su podovi prometnih mesta, poput železničkih stanica, muzeja, ili se ugrade u obuću, ovaj izvor postaje veoma efikasan. Još jedna prednost piezoelektričnog prikupljanja energije je mogućnost ugradnje u mikroelektronske sisteme i na taj način, praćenje trenda minijaturizacije. Dakle, u fokusu ove doktorske disertacije biće piezoelektrično prikupljanje energije koje predstavlja najefikasniji mikro-mehanizam za prikupljanje energije i potencijalnu zamenu za fosilna goriva, kada je u pitanju napajanje malih potrošača električnom energijom [2].

2.1.1 Piezoelektrično prikupljanje energije

Piezoelektrično prikupljanje energije se zasniva na transformaciji mehaničke energije u električnu, njeno skladištenje i snabdevanje finalnog potrošača električnom energijom. Osnovna komponenta piezoelektričnog uređaja za prikupljanje energije (eng.

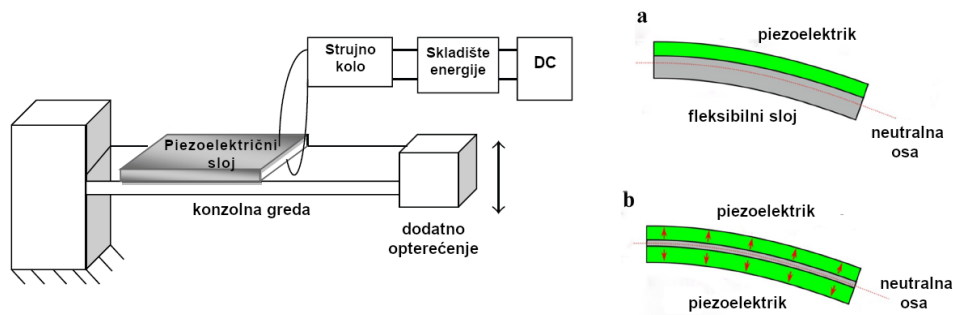
Piezoelectric Energy Harvester, ili skraćeno PEH) je piezoelektrični materijal pomoću kojeg se vrši transformacija mehaničke u električnu energiju, a keramički materijali su prepoznati kao materijali koji imaju značajno veći piezoelektrični koeficijent u odnosu na polimerne i metalne materijale. Međutim, zbog relativno velikog Jungovog modula elastičnosti keramike, generisanje piezoelektričnog efekta istezanjem i ugradnja u fleksibilne uređaje predstavlja kompleksan izazov. Da bi se dobio što bolji odgovor, dizajnirani su različiti PEH uređaji, kao što su konzola (eng. *cantilever*), činela (eng. *cymbal*) i složene strukture (eng. *stacks*). Konzole predstavljaju sisteme najjednostavnijeg dizajna, dok istovremeno obezbeđuju veliku količinu energije u uređajima malih dimenzija [7]. Prema istraživanju na osnovu rezultata baze citata Web of Science, koje je sprovedeno za period od 2000. do 2016. godine, oko 90% ukupnog broja istraživanja PEH uređaja vezano je za konzole, dok činele i složene strukture zauzimaju preostalih 10% [8].

Na slici 2.1.2 prikazan je dizajn piezoelektrične konzole. Za osovину je pričvršćena konzolna greda, napravljena od provodnog (metalnog) ili poluprovodnog materijala koji ne poseduju piezoelektrična svojstva. Na gredi se nalazi sloj piezoelektričnog materijala na koji su sa gornje i donje strane nanesele provodne metalne elektrode. Greda se izlaže naizmeničnim ciklusima kompresije i relaksacije primenom eksterne sile ili vibracije. Mehanička sila se sa grede prenosi na piezoelektrični sloj koji izaziva naprezanja u strukturi materijala i pojavu naelektrisanja suprotnog predznaka na krajevima piezoelektrika. Na taj način dolazi do generisanja naizmenične struje između elektroda [9, 10]. Naizmenična struja se zatim konvertuje u jednosmernu i skladišti u bateriji. Dizajn koji je prethodno opisan naziva se unimorfni dizajn konzole (slika 2.1.2a).

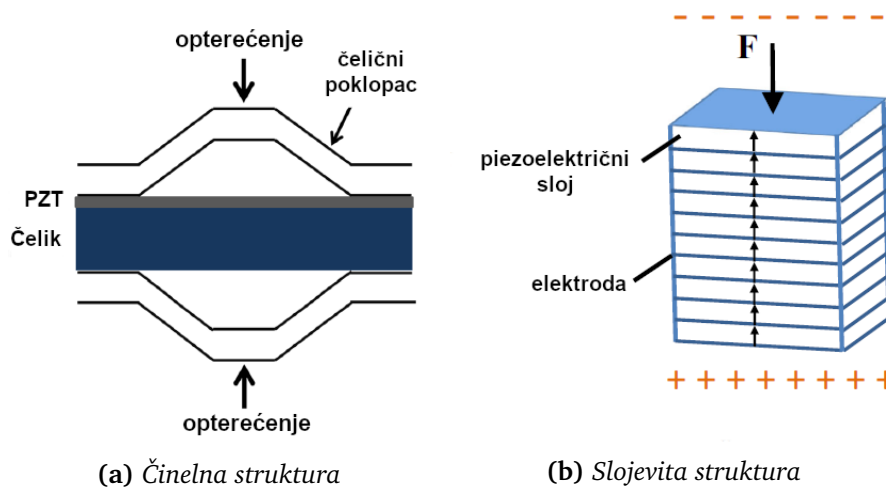
Osim njega, postoji i bimorfni dizajn (slika 2.1.2b) koji se sastoji od grede i piezoelektričnih slojeva koji su nanesele na obe strane grede. Ovaj sistem omogućava veću izlaznu struju pri manjim frekvencijama i manjem dodatnom opterećenju. Međutim, mala efikasnost konverzije mehaničke u električnu energiju, kao i uzak frekvencijski opseg, zahtevaju dodatnu modifikaciju uređaja. Iako bi povećanje dužine grede značajno poboljšalo izlaznu energiju, dizajn se ne uklapa u trenutni trend minijaturizacije uređaja, te je ovaj način vremenom odbačen kao obećavajuće rešenje.

Druga modifikacija dizajna predstavlja dodavanje dodatne mase (opterećenja) na kraj savijajućeg dela konzole. Na taj način se povećava broj oscilacija grede, a tako i količina generisane struje. Konzolni sistemi za prikupljanje energije se zbog ograničenja konverzije energije i male fleksibilnosti danas više ne koriste u ovom obliku, ali svakako predstavljaju dizajn koji je poslužio za razvoj uređaja modernijih tehnologija, kao što su piezoelektrične ploče, fleksibilni filmovi i dr. [6, 8].

Činele predstavljaju PEH uređaje koji se sastoje od piezoelektričnog sloja sa elektrodama, koji je postavljen između dve metalne konveksne kape u obliku činele, što je prikazano šematski na slici 2.1.3a. Između vrhova kape i piezoelektričnog sloja se nalazi prazan prostor koji omogućava metalnim kapama da transformišu aksijalni napon u radialni i tangencijalni, a takođe povećavaju i mehaničku izdržljivost piezokeramike.



Slika 2.1.2: Piezoelektrični uređaj za prikupljanje energije - konzola [6, 8]



Slika 2.1.3: Piezoelektrični uređaj za prikupljanje energije - činelna i slojevita struktura [13]

Međutim, frekvencija okruženja (okoline) je uglavnom manja od 300 Hz, dok je rezonantna frekvencija ovih uređaja velika, što rezultuje malom izlaznom snagom i ograničava primenu činelnih uređaja [11]. Jedno od obećavajućih rešenja vezano za malu izlaznu snagu su slojevite strukture (2.1.3b) koje se dobijaju tako što se umesto jednog ili dva piezoelektrična sloja, nanosi više tankih piezo-filmova između kojih se nalaze provodne elektrode. Ovaj način slaganja slojeva značajno poboljšava efikasnost transformacije mehaničke energije u električnu, kao i izlaznu snagu, međutim, sam dizajn i procesiranje je veoma kompleksno [12]. Istraživanja su i dalje usmerena u modifikaciji jedne od navedene tri strukture, ili njihovoj kombinaciji, a veliki naponi se ulažu u kompozitne piezoelektrične materijale koji bi posedovali veću fleksibilnost od keramike, a zadržali bi velike vrednosti piezoelektričnog koeficijenta.

Jedan od primera modernih uređaja za prikupljanje energije jeste njihova ugradnja u puteve. Prilikom kretanja vozila preko površinskog sloja puta, točkovi vrše pritisak koji se prenosi na ugrađen piezoelektrični materijal, i na taj način izazivaju njegovu deformaciju. Deformacija piezoelektričnog elementa dovodi do pojave električnog signala koji se dalje skladišti i snabdeva električnom energijom male potrošače, kao što

su ulična rasveta ili semafor. Skladištenje energije je u ovom slučaju neophodno, jer je frekvencija vozila uglavnom velika tokom dana, kada se i generiše najveća količina energije, a njeno iskorišćenje se vrši uglavnom noću, kada se ulična rasveta aktivira.

Interesantno istraživanje, koje ukazuje na značaj piezoelektričnog prikupljanja energije, sprovedeno je 2014. godine od strane engleske kompanije POWERleap. Prema njihovim proračunima, snabdevanje energijom 10 uličnih svetiljki tokom 24 h košta oko 18 britanskih funti, kada se kao izvor koriste fosilna goriva. Međutim, ukoliko bi jedan kilometar puta bio pokriven PEH uređajima, kojim u proseku prođe između 300 i 600 automobila u toku 24 h, generisana energija bi iznosila između 600 i 800 kWh. U poređenju sa konvencionalnim izvorom energije, korišćenjem mehaničke energije na ovaj način, 10 svetiljki bi moglo da radi 6 dana na račun energije generisane tokom jednog dana. Na osnovu navedenih podataka, jasno je da alternativni izvori energije mogu značajno da doprinesu finansijskoj isplativosti i smanjenju korišćenja fosilnih goriva. Međutim, treba uzeti u obzir da količina dobijene energije zavisi od mnogo faktora, kao što su frekvencija prolaska vozila, njihova težina i brzina prolaska, debljina sloja puta, efikasnost piezoelektričnog elementa i tako dalje [14–16].

Osim primera primene PEH uređaja ugradnjom u puteve, poznat je i primer ugradnje uređaja u đonove obuće, kada se pritisak prenosi na piezoelektričnu komponentu i na taj način se generiše električna energija. Skladištena energija se naknadno može povezati sa drugim uređajima, kao što su mobilni telefoni ili pametni satovi i na taj način ih napajati energijom umesto punjača [17].



Slika 2.1.4: Instalacije piezoelektričnih ploča od strane kompanije Pavegen

Za sada je mali broj ovih sistema komercijalizovan i to uglavnom u tehnološki vodećim zemljama sveta. Najpoznatija kompanija koja se bavi ugradnjom piezoelektričnih ploča je engleska kompanija Pavegen, koja je za sada ugradila preko 250 instalacija u 35 država sveta. Najpoznatiji projekti bili su ugradnja ploča u metro stanicama tokom Olimpijskih igara u Londonu 2012. godine i demonstracija instalacije u saradnji sa kompanijom Schneider Electric na Pariskom maratonu 2013. godine. Kompanija je tokom prethodnih godina imala značajne izložbe piezoelektričnih ploča tokom dana kompanije Siemens, Roskilde festivala, maratona u Milanu, aerodroma u Abu Dabiju, kao i instalacije u Żabka marketima širom Poljske, koji su podržali ideju iskorišćenja energije koraka kako bi se generisala električna energija. Neki od navedenih primera prikazani su na slici 2.1.4.

Najveći naponi danas se ulažu u smanjenje troškova potrebnih za izradu komponenta, a da se pri tome ne naruši efikasnost, jer je jedan od osnovnih uslova za komercijalizaciju proizvoda ekonomska isplativost. Pojednostavljenjem procesiranja materijala i razvojem tehnologije skladištenja energije znatno bi se povećala mogućnost implementacije ove tehnologije u svakodnevni život.

2.2 Piezoelektrični materijali

Piezoelektrični efekat prvi put je definisan 1880. godine od strane braće Źaka i Pjera Kiri (fr. *Jacques and Pierre Curie*). Braća Kiri su prilikom izvođenja eksperimenta primetili da kada se primeni mehanička sila u određenom pravcu na turmalin, na suprotnim površinama kristala dolazi do pojave suprotnog naelektrisanja proporcionalno primenjenom pritisku. Ovu pojavu su prvo nazvali polarni elektricitet. Sledeći eksperiment su radili na kristalu kvarca i došli su do zaključka da do ove pojave dolazi kod kristala koji ne poseduju centar simetrije, a samu pojavu su nazvali piezoelektrični efekat. Nekoliko meseci nakon značajnog otkrića braće Kiri, Gabrijel Lipman (fr. *Gabriel Lippmann*) je dao značajan doprinos u definisanju obrnutog piezoelektričnog efekta, tako što je dokazao da se kristal koji nema centar simetrije deformiše ukoliko se na njega primeni električno polje [18]. Najznačajniji korak za široku primenu piezoelektričnih materijala bio je u Drugom svetskom ratu kada su istraživačke grupe iz Japana, Sovjetskog Saveza i Sjedinjenih Američkih Država nezavisno došle do revolucionarnog otkrića da sintetski keramički materijali dobijeni sinterovanjem metalnih oksida pokazuju dielektrična i piezoelektrična svojstva koja su i za dva reda veličine bolja u odnosu na prirodne kristale. Kao najbolji kandidat pokazao se barijum titanat (BaTiO_3) čija sinteza je jednostavna i ekonomična, a funkcionalna svojstva značajno bolja od svojstava prirodnih kristala [19].

2.2.1 Matematička formulacija piezoelektričnog efekta

Osnovna primena piezoelektričnih materijala jeste u senzorskim i aktuatorskim uređajima. Za aktuatore se vezuje obrnuti piezoelektrični efekat koji opisuje deformaciju (mehaničko naprezanje) materijala kao odgovor na primenjeno električno polje, što bi se matematički moglo prikazati pomoću izraza:

$$S_i = d_{ij}E_j \quad (2.2.1)$$

u kojem S_i predstavlja mehaničko naprezanje [%] nastalo primenom električnog polja, E_j [V/m] predstavlja primenjeno električno polje, a d_{ij} [m/V] označava piezoelektrični koeficijent [20]. U jednačini 2.2.1 i i j predstavljaju pravce polarizacije i mehaničkog naprezanja. S obzirom da do polarizacije, kao i primene električnog polja dolazi uglavnom dužinom z ose, to znači da je $j=3$. Mehanička deformacija se najčešće javlja u pravcu dejstva električnog polja kada je $i=3$ ili u pravcu normalnom na dejstvo polja kada je $i=1$. To znači da se u primeni najčešće sreću dva piezoelektrična koeficijenta, a to su d_{31} i d_{33} [18].

Za primenu u sensorima važan je direktni piezoelektrični efekat koji se opisuje kao promena u polarizaciji materijala nastala primenom mehaničke sile, što se matematički može prikazati jednačinom:

$$D_i = d_{ij}\sigma_{ij} \quad (2.2.2)$$

u kojoj D_i [C/m²] predstavlja dielektrični pomeraaj, dok σ_{ij} [Pa] predstavlja primenjenu mehaničku silu na površinu materijala, a d_{ij} [C/N] označava piezoelektrični koeficijent koji se još naziva i deformacioni piezoelektrični koeficijent [20].

Navedeni izrazi za računanje piezoelektričnog koeficijenta u slučaju direktnog i obrnutog piezoelektričnog efekta podrazumevaju prisustvo slabog električnog polja i na ovaj način mogu da se pojednostave i predstave kao linearne jednačine 2.2.1 i 2.2.2. Prilikom računanja piezoelektričnog koeficijenta u realnim uslovima, potrebno je uzeti u obzir elastično ponašanje materijala i njegova dielektrična svojstva. Kada su u pitanju dielektrici, najznačajnije svojstvo koje ih definiše jeste dielektrična konstanta, koja predstavlja bezdimenzionalnu veličinu tj. faktor za koji se poveća kapacitivnost kondenzatora kada se između ploča nađe dielektrik ili drugim rečima, sposobnost materijala da se polariše kada se na njega primeni električno polje. Dielektrična konstanta se može prikazati jednačinom [21]:

$$D = \varepsilon E \quad (2.2.3)$$

u kojoj D predstavlja dielektrični pomeraj, a E jačinu električnog polja.

Kada se dielektrično ponašanje uvrsti u formulu za računanje direktnog piezoelektričnog ponašanja, onda formula dobija sledeći oblik:

$$D_i = d_{ij}\sigma_j + \varepsilon'_{ij}E_{j'} \quad (2.2.4)$$

pri čemu j' predstavlja pravac polarizacije koji može biti j , ali i neki drugi pravac, dok $\varepsilon_{j'}$ predstavlja dielektričnu konstantu kada je na materijal primenjen konstantan napon.

Kada se mehanički koeficijent uvrsti u jednačinu za obrnuti piezoelektrični efekat, jednačina dobija sledeći oblik:

$$S_i = d_{ij}E_j + s_{ij'}\sigma_{ij} \quad (2.2.5)$$

u kojem $s_{ij'}$ označava mehanički faktor pri konstantnom električnom polju, a predstavlja recipročnu vrednost Jungovog modula elastičnosti.

Još jedna značajna veličina vezana za piezoelektrične materijale jeste naponski piezoelektrični koeficijent g koji se može definisati kao odnos piezoelektričnog koeficijenta d i dielektrične konstante ε [21]:

$$g = \frac{d}{\varepsilon} \quad (2.2.6)$$

S obzirom da keramički kristalni materijali mogu da imaju različite vrednosti dielektričnih i piezoelektričnih veličina u zavisnosti od kristalografskog pravca po kojem se računaju, obično se predstavljaju u tenzorskim formama, što je prikazano na primeru deformacionog i naponskog piezoelektričnog koeficijenta:

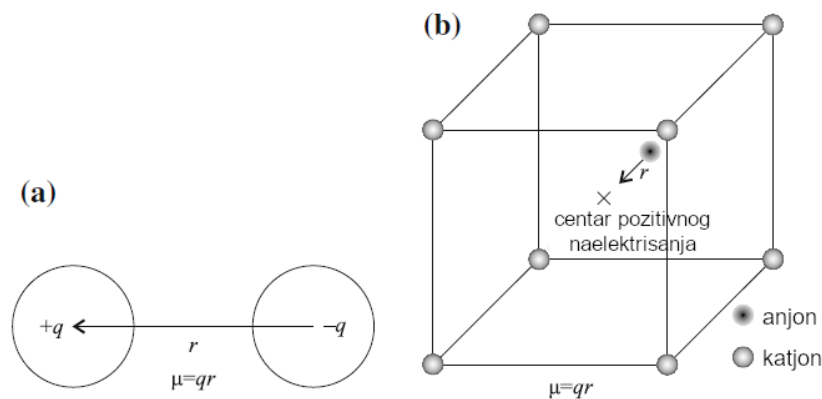
$$d = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma} \right)_{E} \quad (2.2.7)$$

$$g = - \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{D} = \left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_{\sigma} \quad (2.2.8)$$

U jednačinama 2.2.7 i 2.2.8, prvi deo jednačine se odnosi na obrnuti piezoelektrični efekat, dok se drugi deo jednačine odnosi na direktni piezoelektrični efekat, a veličine prikazane iza zagrade su konstantne u pojedinačnim slučajevima.

Veličina koja karakteriše kvalitet piezoelektričnog pretvaranja jednog oblika energije u drugi se naziva elektromehanički faktor kuplovanja k_p koji predstavlja količinu mehaničke energije koja se pretvori u električnu u odnosu na primenjenu mehaničku energiju (direktni efekat) i obrnuto (za obrnuti piezoelektrični efekat). Elektromehanički faktor kuplovanja može da se definiše kao [21]:

$$k_p = \sqrt{\frac{\text{mehanička energija konvertovana u električnu}}{\text{ulazna mehanička energija}}} = \sqrt{\frac{\text{električna energija konvertovana u mehaničku}}{\text{ulazna električna energija}}}$$

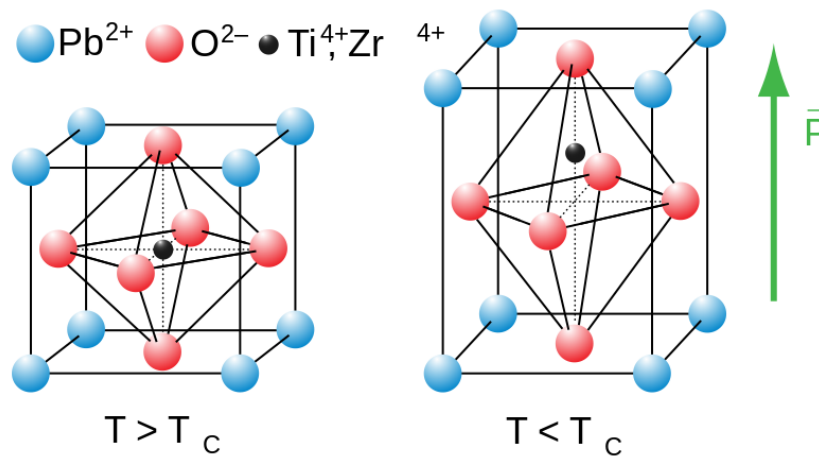


Slika 2.2.1: Šematski prikaz dipola [19]

Piezoelektrični efekat je direktno zavisano od kristalne strukture materijala i simetričnosti kristalne rešetke. Kristalni materijali se mogu podeliti na 7 kristalnih sistema: kubni, tetragonalni, ortorombični, romboedarski, triklični, monoklični i heksagonalni sistem. Simetrija navedenih sistema omogućava podelu na kristalne klase, kojih u trodimenzionalnom prostoru ima 32. Od 32 klase, 11 poseduje centar simetrije što znači da ne daju piezoelektrični odgovor. Od preostalih 21, 20 klasa nije centrosimetrična i kod njih je prepoznat piezoelektrični odgovor. 10 klasa poseduje spontanu polarizaciju (pirelektrici), a njihova podgrupa su feroelektrici, materijali čiji se smer polarizacije može menjati kada se na njih primeni spoljašnje električno polje.

Piezoelektrici, kao i njihove podgrupe, spadaju u grupu dielektrika (izolatora), koje karakteriše široka zabranjena zona (>2 eV) i posedovanje indukovanih ili stalnih električnih dipola [22]. Jedno od najvažnijih svojstava dielektričnih materijala jeste jako mala gustina slobodnih nosilaca naelektrisanja, kao i postojanje dipolnih jedinica kod kojih su centri pozitivnog $q+$ i negativnog naelektrisanja $q-$ razdvojeni, tj. nalaze se međusobno na nekom određenom rastojanju r (slika 2.2.1a). Zbir proizvoda svih pozitivnih i negativnih naelektrisanja i njihovog međusobnog rastojanja definisano je vektorskom veličinom koja se zove dipolni momenat. Kao što je prikazano na slici 2.2.1b, centar pozitivnog naelektrisanja označen je na mestu x , dok je centar negativnog naelektrisanja na određenoj udaljenosti (r) od njega. Ukoliko je neki materijal polaran, dipoli unutar tog materijala će biti najvećim delom nasumično orijentisani. Kada se na materijal primeni električno polje, doći će do polarizacije materijala, kada dolazi do pomeranja naelektrisanja u smeru primenjene sile koja deluje na materijal. Nakon prestanka dejstva električnog polja, doći će do ponovnog nasumičnog orijentisanja dipola. Polarizacija se još može definisati kao i ukupni dipolni momenat po jedinici zapremine materijala [19].

Najpoznatiji primeri polarnih piezoelektričnih materijala su barijum titanat (BaTiO_3) i olovo titanat (PbTiO_3). Ovi materijali spadaju u feroelektrike, podgrupu dielektrika, koji poseduju spontanu polarizaciju tj. postojanje dipola i kada materijal nije pod dejstvom električnog polja. Na slici 2.2.2 prikazana je kristalna rešetka olovo titanata do-



Slika 2.2.2: Kristalna rešetka olovo cirkonijum titanata iznad i ispod Kirijeve temperature [16]

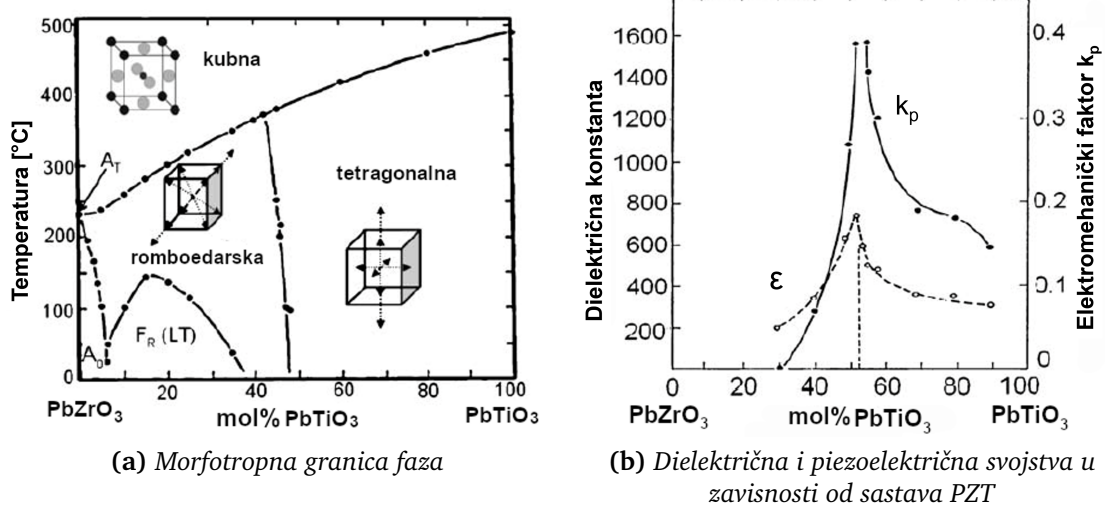
piranog cirkonijumom. Iznad Kirijeve temperature, ovaj materijal poseduje kubnu kristalnu rešetku, koja je simetrična i samim tim ne daje piezoelektrični odgovor. Kako se temperatura snižava, kristalna rešetka postaje asimetrična (u ovom slučaju tetragonalna), jer dolazi do pomeranja jona u odnosu na pozicije u kubnoj rešetki, a samim tim i do pojave polarizacije. Tada materijal pokazuje piezoelektrična svojstva. Materijal može da se polarizuje dužinom kristalnog pravca u kojem su određeni joni pomereni, što znači da u jednom materijalu može da postoji više oblasti unutar kojih su dipoli orijentisani u istom smeru, a ove oblasti se nazivaju domeni. Kada se mehanička sila primeni na materijal, neki domeni će imati znatno veći dipolni momenat u odnosu na druge domene. Međutim, kada se posmatra materijal u celini, ukupna polarizacija će biti bliska nuli.

Kako bi se materijal mogao koristiti kao piezoelektrik, potrebno je da se izvrši dodatni proces koji se naziva poling. To je proces u kome primenom električnog polja na materijal na temperaturama iznad Kirijeve, dolazi do usmeravanja velikog broja dipola i domena u pravcu električnog polja. Nakon prestanka dejstva električnog polja, većina ovih domena će ostati usmerena u istom pravcu, što znači da će materijal posedovati određenu zaostalu (remanentnu) polarizaciju. Poling proces ima veoma značajnu ulogu pri dobijanju piezoelektričnog odgovora, te se gotovo uvek uključuje u procesiranje keramičkih materijala.

Olovo titanat je prepoznat kao jedan od najznačajnijih piezoelektričnih materijala, a njegova upotreba je dostigla veliki napredak kada je poling uveden kao jedan od koraka procesiranja. Osim toga, specifična struktura koju karakteriše slobodan elektronski par u spoljašnjem pojasu $6s^2$ uzrokuje značajno povećanje dipolnog momenta. Osim toga, Kirijeva temperatura ovog materijala je 490°C , što predstavlja veliku prednost sa aspekta primene [16].

2.2.2 Olovo cirkonijum titanat (PZT)

Kao što je pomenuto u prethodnom pasusu, olovo cirkonijum titanat predstavlja najznačajniji materijal u oblasti piezokeramike zbog izuzetno visokih vrednosti piezoelektričnog koeficijenta. Ovaj materijal poseduje perovskitnu (ABO_3) strukturu u kojoj dvovalentni katjoni Pb^{2+} zauzimaju mesta u rogljevima kocke. Četvorovalentni katjoni Zr^{4+} i Ti^{4+} zauzimaju centar kuba, dok se kiseonik O^{2-} nalazi na sredinama strana. PZT je čvrsti rastvor (eng. *solid solution*) feroelektričnog olovo titanata ($PbTiO_3$) i antiferoelektričnog olovo cirkonata ($PbZrO_3$).



Slika 2.2.3: Struktura i funkcionalna svojstva olovo cirkonijum titanata [23]

Strukturna formula ovog materijala se može izraziti kao $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ u kojoj je $0 < x < 1$. Kada je sastav bogat titanijumom ($Zr:Ti < 48:52$) kristalna rešetka je tetragonalna, dok je za sastave bogate cirkonijumom ($Zr:Ti > 54:46$) kristalna rešetka romboedarska. Međutim, ukoliko je odnos cirkonijuma i titanijuma oko 53:47 na sobnoj temperaturi, dolazi do pojave morfotropne granice faza (ili skraćeno MPB) koja se može definisati kao istovremeno postojanje tetragonalne i romboedarske kristalne rešetke (slika 2.2.3a).

Na slici 2.2.3b se jasno vidi da su funkcionalna svojstva znatno poboljšana kada je molski udeo $PbZrO_3$ oko 53 mol%. Kada postoji MBP u sistemu, PZT ima čak 14 mogućih pravaca polarizacije, od kojih 6 potiče od tetragonalne faze, a 8 od romboedarske. Ovi polarizacioni pravci se orijentišu tokom poling procesa i dolazi do postizanja veoma visokih vrednosti dielektrične konstante i piezoelektričnog koeficijenta. [24, 25].

Iako je PZT dominantan u oblasti piezokeramike zbog izvanrednih svojstava, Evropska unija je 2003. godine donela odluku da se toksični materijali, među kojim je i olovo, izbace iz elektronskih uređaja kako bi se umanjio njihov štetan uticaj na okolinu i zdravlje živih bića. Već decenijama pre odluke Evropske unije je poznat negativan uticaj olova na zdravlje, ali se smatralo da oksid olova (PbO) i PZT kao finalan proizvod ne

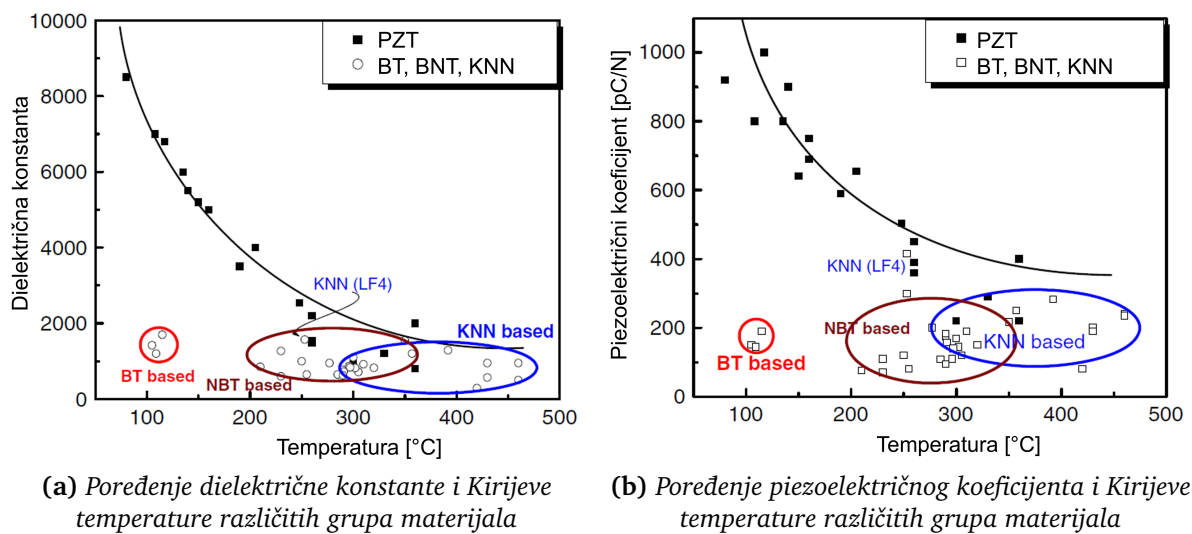
predstavljaju ekološku opasnost. Međutim, nekoliko istraživačkih grupa, među kojima su i Kosec i saradnici [26], su pokazali da PZT nije stabilan u vodenoj sredini i da nakon određenog vremena može doći do njegovog delimičnog rastvaranja i oslobađanja olova. Osim toga, prepoznat je i efekat izluživanja (eng. *leaching*) olova u vodu i zemljište prilikom pojave kiselih kiša [27].

2.2.3 Materijali koji u svom sastavu ne sadrže olovo

Uvrštavanje materijala na bazi olova na spisak štetnih hemikalija i ograničavanje njihove primene u elektronskim uređajima podstaklo je razvoj alternativnih materijala koji bi mogli da zamene olovo cirkonijum titanat. Saito i saradnici [28] su 2004. godine objavili rad u časopisu *Nature* koji je obuhvatao najvažnije grupe materijala koje bi u budućnosti mogle da zamene materijale na bazi olova. U ovom radu najveći fokus je stavljen na materijale na bazi niobata, kao što je $(K, Na)NbO_3$, koji je i danas jedan od najvažnijih materijala u oblasti piezokeramike. Prema istraživanjima u prethodnih desetak godina, tri grupe materijala su se istakle kao potencijalni kandidati koji bi mogli da zamene olovo cirkonijum titanat, a to su:

- barijum titanat, $BaTiO_3$ (BT);
- kalijum natrijum niobat, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN);
- bizmut natrijum titanat, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT).

Na slici 2.2.4 prikazano je poređenje funkcionalnih svojstava materijala koji ne sadrže olovo (eng. *lead-free materials*) sa svojstvima olovo cirkonijum titanata. Grafik 2.2.4a prikazuje vrednosti dielektrične konstante i Kirijeve temperature za BT, BNT, KNN i PZT materijale. Kao što se može videti na grafiku, vrednosti dielektrične konstante su značajno veće za PZT u odnosu na ostale grupe materijala. Osim toga, može se videti da od materijala koji ne sadrže olovo, KNN ima najvišu vrednost Kirijeve temperature, što u smislu primene predstavlja veliku prednost u odnosu na BNT i BT [29]. Za razliku od KNN, BT ima izuzetno nisku vrednost Kirijeve temperature (oko $120^\circ C$), što u velikoj meri ograničava njegovu primenu, dok BNT ima Kirijevu temperaturu oko $320^\circ C$ i dielektričnu konstantu blisku vrednostima KNN materijala. Grafik 2.2.4b prikazuje vrednosti piezoelektričnog koeficijenta i Kirijeve temperature za prethodno pomenute materijale. Na ovom grafiku se može uočiti da je i piezoelektrični koeficijent olovo cirkonijum titanata znatno viši od vrednosti sve tri grupe materijala koji ne sadrže olovo [23, 27, 30]. Iako nijedan od navedenih materijala ne poseduje izvanredna funkcionalna svojstva kao PZT, mogućnost modifikacije sastava materijala, npr. bizmut natrijum titanata, pokazalo je da značajno povećava vrednosti piezoelektričnog koeficijenta, te na taj način mogu da pariraju materijalima na bazi olova.



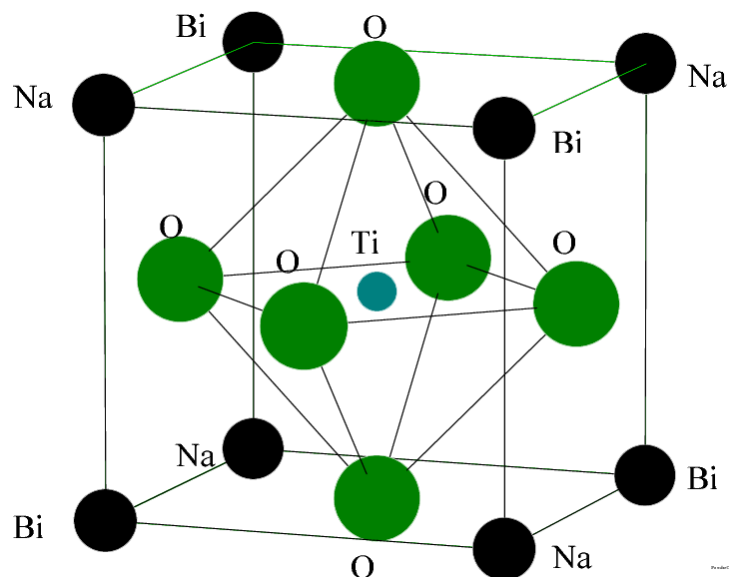
Slika 2.2.4: Poređenje funkcionalnih svojstava materijala koji u svom sastavu ne sadrže olovo sa PZT materijalom [23]

2.3 Bizmut natrijum titanat

Bizmut natrijum titanat ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) je otkriven 1961. godine od strane Smolenskog i saradnika [31], a devedesetih godina prošlog veka je prepoznat kao jedan od materijala koji mogu da zamene materijale na bazi olova za primenu u piezoelektričnim uređajima. BNT poseduje perovskitnu strukturu tipa $A'B''\text{BO}_3$, pri čemu polovinu mesta u rogljevima jedinične ćelije zauzimaju Na^+ katjoni, a drugu polovinu Bi^{3+} katjoni. Katjon Ti^{4+} zauzima centar kuba, dok se kiseonik O^{2-} nalazi na sredinama strana. Jedinična ćelija bizmut natrijum titanata prikazana je na slici 2.3.1. Od otkrivanja ovog materijala pa sve do danas, nekoliko puta se menjao opis kristalne strukture, zbog svoje kompleksnosti i poteškoća da se tačno definiše u jednoj kristalnoj jedinici. Na najmanjoj skali veličine, kod $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ materijala je prepoznata pojava specifične elektronske strukture bizmuta, koja je posledica slobodnog elektronskog para u poslednjem elektronskom pojasu, analogno pojavi primećenoj kod olovo cirkonijum titanata. Efekat izolovanog elektronskog para je posledica hibridizacije $6s^2$ bizmuta i kiseoničnih $2p$ orbitala, što dovodi do pomeranja bizmuta iz centralnog položaja rešetke BiO_{12} . Pojava ovog efekta je bila inicijator istraživanja bizmut natrijum titanata kao moguće zamene za PZT. Uprkos kompleksnosti strukture i poteškoćama da se definiše jedinična ćelija koja je kroz istoriju definisana kao kubna, monoklinična, romboedarska i pseudoromboedarska [32–34], Jones i saradnici [35] su 2002. godine ustanovili da romboedarska faza najbolje odgovara bizmut natrijum titanatu na sobnoj temperaturi, te su definisali fazne prelaze, koji su i danas aktuelni i potvrđeni u literaturi. Iznad 540°C BNT poseduje kubnu kristalnu rešetku, koja snižavanjem temperature prelazi u tetragonalnu. Ovaj prelaz nije oštar i ne dešava se na tačno određenoj temperaturi, već se između 540°C i 500°C dešava postupan prelazak iz jedne faze u drugu. Tetragonalna faza je prisutna

između 500 °C i 400 °C, a daljim hlađenjem, u opsegu 400-255 °C dolazi do tranzicije u romboedarsku fazu. Čista romboedarska faza prisutna je u temperaturnom opsegu od 255 °C do -268 °C [35].

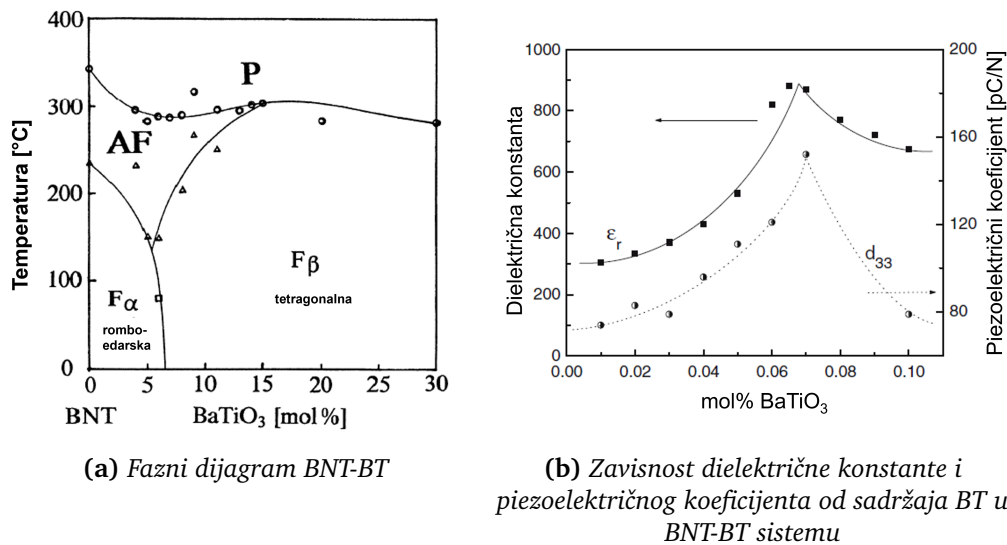
Bizmut natrijum titanat spada u relaksorske feroelektrike, a difuzni prelazak iz jedne faze u drugu jeste jedna od karakteristika ove grupe materijala. Osim toga, ovu grupu karakterišu jaka zavisnost dielektrične konstante od frekvencije i mala remanentna polarizacija [36]. Piezoelektrični koeficijent bizmut natrijum titanata iznosi 70-98 pC/N [37], što je relativno niska vrednost u odnosu na vrednosti dobijene za keramiku na bazi olova, kada izmerena vrednost piezoelektričnog koeficijenta iznosi i do jedan red veličine više od navedenog [24]. S obzirom da BNT poseduje perovskitnu strukturu koja omogućava dopiranje različitim jonima, prepoznati su različiti dopanti koji značajno poboljšavaju funkcionalna svojstva. Najznačajniji materijal na bazi bizmut natrijum titanata je $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, koji je pokazao veoma visoku vrednost piezoelektričnog koeficijenta, o čemu će više reči biti u sledećem pasusu.



Slika 2.3.1: Jedinična ćelija bizmut natrijum titanata [38]

2.3.1 Bizmut natrijum titanat - barijum titanat

Sa ciljem da se poboljšaju funkcionalna svojstva, bizmut natrijum titanat je hemijski modifikovan barijum titanatom, što predstavlja čvrsti rastvor sa hemijskom formulom $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$. Ovaj materijal je specifičan zbog postojanja morfotropne granice faza (eng. *morphotropic phase boundary* ili skraćeno MPB) koja predstavlja istovremeno postojanje dve faze u materijalu, a to su romboedarska faza bizmut natrijum titanata i tetragonalna faza barijum titanata [39]. Morfotropna granica faza za BNT-BT keramiku se javlja kada je sadržaj barijum titanata 6 mol% [4], ali ovaj prelaz može da se dešava u širem opsegu (od 5-11 mol%) u zavisnosti od različitih parametara, kao što



Slika 2.3.2: Morfotropna granica faza BNT-BT keramike [3, 4, 23]

su način procesiranja, debljina uzorka i da li je materijal u vidu keramike (eng. *bulk*) ili tankog filma [3]. Grafik prikazan na slici 2.3.2a pokazuje pojavu morfotropne granice faza u zavisnost od temperature i sadržaja barijum titanata u BNT-BT sistemu. Na sobnoj temperaturi, koegzistencija BNT i BT faze se javlja kada je sadržaj BT 6 mol.%. Grafik prikazan na slici 2.3.2b prikazuje zavisnost najvažnijih funkcionalnih veličina od sadržaja BT. Na grafiku se može uočiti da dielektrična konstanta i piezoelektrični koeficijent naglo rastu sa povećanjem sadržaja BT, a onda naglo opadaju. Obe veličine maksimum dostižu pri sadržaju oko 6 mol% što se poklapa sa prisustvom morfotropne granice faza. Na ovaj način, moguće je drastično poboljšati funkcionalna svojstva, što BNT-BT sistem čini jednim od najatraktivnijih kao zamenom za materijale na bazi olova.

2.4 Prah, keramika i tanki filmovi na bazi bizmut natrijum titanata

2.4.1 Prah i keramika

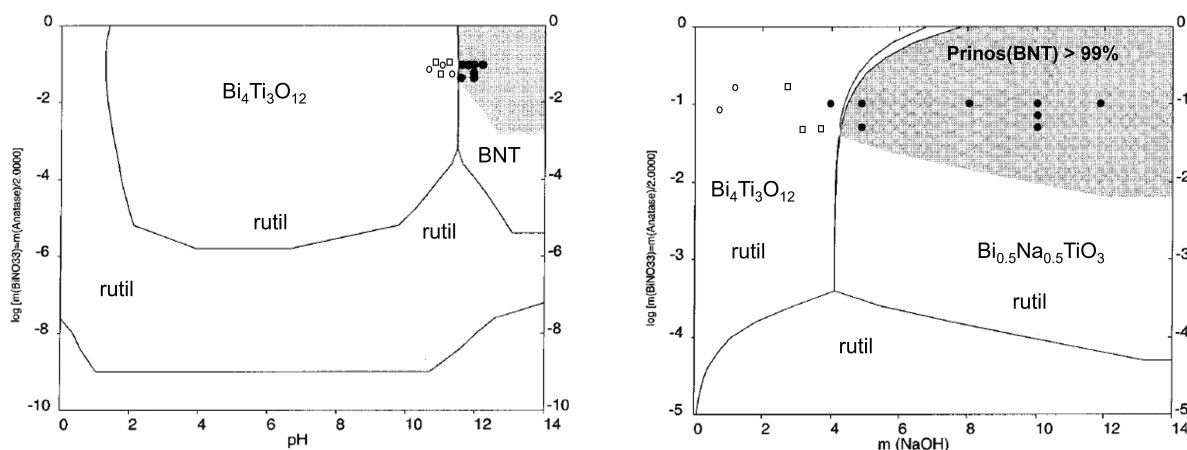
Materijali na bazi bizmut natrijum titanata se intenzivno istražuju poslednje dve decenije, a najveći deo istraživanja je vezan za dobijanje materijala sintezom u čvrstoj fazi. Ovaj način sinteze karakteriše dostupnost i niska cena prekursora koji su obično oksidi bizmuta, natrijuma i titanijuma, mogućnost lakše kontrole stehiometrije u odnosu na metode sinteze iz tečne faze, odsustvo rastvarača i dr. Međutim, sinteza u čvrstoj fazi uglavnom podrazumeva višestepenu kalcinaciju, a samim time i ponovljeno usitnjavanje, sinterovanje na visokim temperaturama (uglavnom iznad 1200 °C) i poteškoće sa kontrolom veličine zrna materijala [34, 40, 41].

Sinteze u tečnoj fazi, kao što su sol-gel metoda i hidrotermalna sinteza imaju niz prednosti u odnosu na sintezu u čvrstom stanju, a neke od najvažnijih su: niža temperatura termičkog tretmana, niska cena celokupnog procesa i jednostavna oprema, lakša kontrola veličine čestica praha, kao i mogućnost dobijanja različitih morfologija, kao što su sferične čestice, 2D strukture, nanocevi i nanovlakna [42–44].

Hidrotermalna metoda se koristi decenijama za sintezu različitih materijala, a kod bizmut natrijum titanatnih sistema pomenuta je 2000. godine kada su Lencka i saradnici sintetisali $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ prah u baznoj sredini i predstavili analizu dijagrama prinosa i izračunate stabilnosti Na-Bi-Ti- H_2O sistema koji predstavlja osnovu današnjih istraživanja (slika 2.4.1) [45]. Dijagram stabilnosti predstavlja oblasti u kojima su rastvor i čvrsta faza sistema u ravnoteži, dok dijagram prinosa pokazuje pri kojim parametrima sinteze se dobija željeni jednofazan sistem. Dijagram stabilnosti i dijagram prinosa se prikazuju u funkciji određenih promenljivih, kada se na y-osi najčešće nalazi početna koncentracija metalnih jona u rastvoru, dok se na x-osi uglavnom nalazi pH ili koncentracija rastvora. Dijagrami prinosa i stabilnosti Na-Bi-Ti- H_2O sistema u zavisnosti od pH rastvora (slika 2.4.1a) i koncentracije NaOH (slika 2.4.1b) prikazuju da se čista BNT faza, prema teorijskim proračunima, dobija kada je pH rastvora veći od 10,9 i kada je koncentracija NaOH veća od 2 mol/dm^3 . Međutim, prema eksperimentalnim podacima prikazanim na slici 2.4.1 (obeleženi simbolima kruga i pravougaonika na graficima) prelaz između stabilnih faza nije oštra linija, već do transformacije iz jedne faze u drugu dolazi postepeno, što rezultuje u istovremenom postojanju više faza u sistemu u oblasti bliskoj teorijskoj liniji. Eksperimentalni rezultati su pokazali da se čista BNT faza javlja pri temperaturi od 300°C i vremenu sinteze od 72 h, kada je koncentracija NaOH 4 mol/dm^3 , pH rastvora 11,4 i mešanje nije neophodno. Takođe, ispitani su minimalni temperatura i vreme sinteze pri kojima se dobija čista BNT faza, a rezultati su pokazali da je to moguće pri temperaturi 200°C i vremenu sinteze od 24 h, sa ili bez mešanja. Kada se vreme sinteze spusti na 8 h, pri 180°C ili 300°C moguće je dobiti čistu BNT fazu, ali uz neophodno mešanje tokom sinteze. Ovi rezultati su pokazali da postoji niz parametara koji utiču na stabilnost jednofaznog sistema i da je potrebno optimizovati sistem kako bi se izbegla pojava sekundarnih faza [45].

Pomenuto istraživanje profesora Lencke i saradnika bilo je temelj istraživanja koja su usledila narednih dvadeset godina, a različiti autori su objavili naučne radove uticaja procesnih parametara na fazni sastav i morfologiju BNT praha [46–48]. Cheng i saradnici su ispitivali uticaj brzine mešanja na morfologiju BNT praha (slika 2.4.2), te su pokazali da se pri statičkoj sintezi (bez mešanja) dobijaju sferične čestice, dok se sa mešanjem dobijaju nanovlakna [49]. U zavisnosti od brzine mešanja pri istim uslovima pritiska i temperature, mogu da se dobiju nanovlakna nasumičnog rasporeda, snopovi nanovlakana ili mreža nanovlakana.

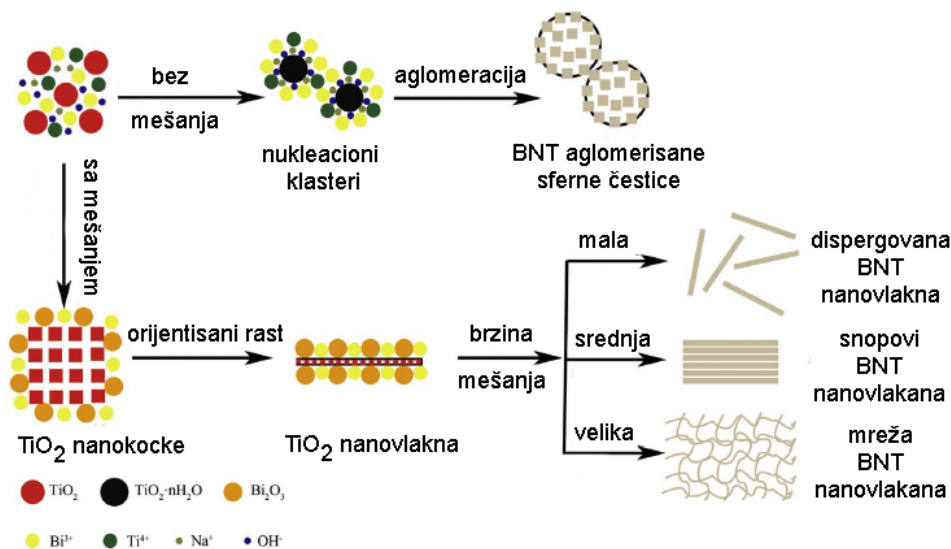
Većina naučnih radova se bavi uticajem parametara hidrotermalne sinteze na strukturu BNT praha, dok samo mali broj njih obuhvata i prevođenje BNT praha u gustu



(a) Dijagram prinosa i stabilnosti Na-Bi-Ti-H₂O sistema u zavisnosti od pH rastvora (b) Dijagram prinosa i stabilnosti Na-Bi-Ti-H₂O sistema u zavisnosti od koncentracije

Slika 2.4.1: Dijagrami prinosa i stabilnosti u Na-Bi-Ti-H₂O sistemima na 200 °C [45]

keramiku i uticaj dopanata na funkcionalna svojstva BNT keramike [50–54]. Mahmood i saradnici [55] su BNT, BNT-6BT i BNT-7BT prahove dobijene hidrotermalnom metodom sinterovali na 1150 °C/4 h i merili dielektrična svojstva keramike, te su dobili relativno niske vrednosti dielektrične konstante (niže od 100) za sve ispitivane uzorke, dok su Wang i saradnici [47] dobili znatno višu vrednost dielektrične konstante (oko 450) i piezoelektrični koeficijent od 78 pC/N za BNT keramiku sinterovanu na 1130 °C. Ovi rezultati su pokazali da hidrotermalna metoda sinteze praha i njegovo prevođenje u keramiku predstavlja obećavajući korak ka unapređenju BNT materijala kao zamene za materijale na bazi olova, ali da je potrebno znatno unapređenje samog procesa, davanjem dopanata u strukturu, jasnije definisanje termodinamike sistema koja su još uvek nepotpuno ispitana, kao i optimizacija procesa sinterovanja.



Slika 2.4.2: Uticaj mešanja reakcione smeše na morfologiju BNT praha [49]

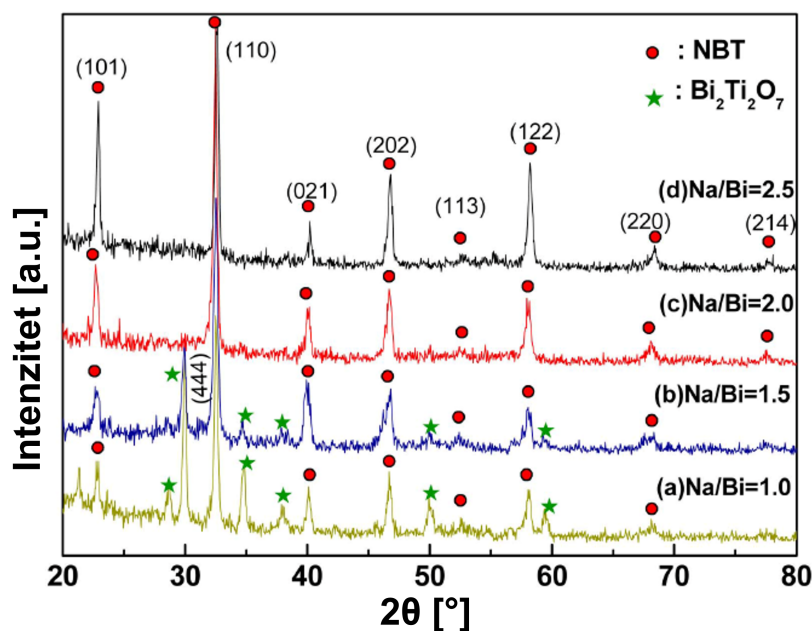
2.4.2 Tanki filmovi

Primena piezoelektričnih tankih filmova u mikroelektronici i mikroelektromehaničkim sistemima datira još iz osamdesetih godina prošlog veka, kada su objavljeni prvi rezultati sa uspešnim sintezama olovo cirkonijum titanatnih (PZT) tankih filmova. Materijali na bazi olova su i danas neprevaziđeni sa aspekta primene i superiornih piezoelektričnih svojstava, ali ograničenje količine olova u sastavu materijala usmerilo je istraživanja ka materijalima koji u svom sastavu ne sadrže olovo, a jednu od najvažnijih grupa predstavljaju materijali na bazi bizmut natrijum titanata. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ tanki filmovi se najčešće dobijaju sol-gel metodom, pri čemu se kao prekursori koriste nitrati ili acetati bizmuta i natrijuma, a alkoksidi kao izvor jona titanijuma.

Remondiere i saradnici su 2007. godine sintetisali BNT tanki film sol-gel metodom, kada su kao prekursori koristili bizmut acetat, natrijum acetat i titanijum butoksid, a kao rastvarač 2-metoksietanol bez dodavanja organskih aditiva za stabilizaciju rastvora [56]. Odsustvo aditiva smanjilo je količinu organskih jedinjenja u rastvoru, što je dovelo do početka kristalizacije perovskitne faze direktno iz rastvora, već na 500 °C te se na taj način izbeglo formiranje pirohlorne faze. Ovaj rezultat je veoma značajan u oblasti dobijanja BNT filmova, jer je dobijena čista perovskitna faza na najnižoj temperaturi termičkog tretmana u objavljenoj literaturi. Međutim, korišćenje metoksietanola kao rastvarača se u sintezama izbegava, usled negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje čoveka.

Acharya i saradnici su sintetisali BNT film korišćenjem sirćetne kiseline kao rastvarača, i ispitivali su uticaj termičkog tretmana na fazni sastav (600 °C, 650 °C i 700 °C), kada su pokazali da se na 700 °C javlja čista perovskitna faza, dok se na nižim temperaturama javlja i pirohlorna faza [57]. Usled pojave isparavanja bizmuta i natrijuma, koji dovode do narušavanja stehiometrije i formiranja sekundarnih faza, ispitivan je uticaj dodatka natrijuma i bizmuta u višku pri sintezi tankih filmova.

Kang i saradnici su 2013. godine objavili značajno istraživanje koje se zasniva na ispitivanju uticaja dodatka natrijuma i bizmuta na fazni sastav BNT filmova [58]. Naime, dodato je 10-25 mol% prekursora natrijuma u višku i 10 mol% bizmuta u višku, pa su finalni rastvori sa sledećim molarnim odnosima u višku pripremljeni: 1, 1,5, 2 i 2,5 (broj predstavlja odnos natrijuma u višku i bizmuta u višku). Na slici 2.4.3 prikazana je rendgenostrukturalna analiza filmova pripremljenih od prethodno pomenutih rastvora sa različitim odnosom natrijuma i bizmuta u višku i termički tretiranih na 700 °C u trajanju od 10 min. Istraživanje je pokazalo da se perovskitna faza javlja kada je odnos Na/Bi u opsegu između 2 i 2,5, dok se pri manjim odnosima javlja i pirohlorna faza. Veliki napredak u sintezi sa ekološkog aspekta primećen je 2017. godine kada je istraživačka grupa sa norveškog NTNU univerziteta objavila rad sinteze BNT filmova iz vodenog rastvora [59]. Iako je dobijena perovskitna faza sa malim udelom pirohlorne faze, što predstavlja izuzetan rezultat, nedostatak ove sinteze predstavlja veoma kompleksan proces i dodatak mnoštva aditiva, ali je svakako dobra osnova za dalja istraživanja u ovom smeru.



Slika 2.4.3: Uticaj odnosa dodatka natrijuma i bizmuta u višku na fazni sastav BNT filmova [58]

Na osnovu prikazanih rezultata iz literature, jasno je da je veliki napredak u sintezi BNT tankih filmova sol-gel metodom ostvaren u prethodne dve decenije, ali da i dalje nije jasno definisan mehanizam formiranja čiste perovskitne faze. Takođe, funkcionalna svojstva tankih filmova materijala koji u svom sastavu ne sadrže olovo još uvek nisu dostigla vrednosti više od PZT filmova, te je potrebno uložiti dodatne napore kako bi se to ostvarilo.

GLAVA 3

EKSPERIMENTALNI DEO

U sklopu ove doktorske disertacije sintetisani su prahovi na bazi bizmut natrijum titanata hidrotermalnom metodom, pri čemu je bilo potrebno odabrati odgovarajuće parametre kao što su temperatura i vreme sinteze, izbor polaznih supstanci kao i izbor postavke sinteze kako bi se dobio prah željenog faznog sastava i morfologije.

Nakon odabira odgovarajućih parametara i dobijanja praha sa čistom perovskitnom fazom, sledeći korak je bio prevođenje praha u keramiku visoke gustine procesom sintetrovanja. U ovom delu istraživanja bilo je značajno ispratiti uticaj procesnih parametara (temperature i vremena sintetrovanja) kao i dodatka jona barijuma na strukturu i dielektrična svojstva sintetrovane keramike. S obzirom na problematiku postizanja željenog faznog sastava, posebno u BNT-BT sistemima, veliki deo istraživanja fokusiran je na optimizaciju BNT-6BT praha i keramike, sa ciljem da se dobije jednofazni sistem i isprati uticaj različitih parametara na eliminaciju sekundarne faze.

Treći deo istraživanja obuhvata procesiranje tankih filmova koji su sintetisani sol-gel metodom i na odgovarajuće supstrate nanoseni spin tehnikom (eng. *spin coating*), nakon čega su termički tretirani na različitim temperaturama kako bi se dobili homogeni, nanokristalni filmovi željenih svojstava, debljine ispod 300 nm.

Cilj ove teze bio je dobijanje prahova (koji su sintetrovanjem prevedeni u gustu keramiku) i tankih filmova metodama sinteze iz tečne faze kako bi se dobili sistemi sa čistom perovskitnom fazom i eliminisalo prisustvo sekundarne pirohlorne faze uz varijaciju procesnih parametara. Iako je za dobijanje tankih filmova odabrana sol-gel metoda, prethodna istraživanja tokom sinteze prahova hidrotermalnom metodom bila su od velikog značaja za uspešnu sintezu filmova i dobijanje čiste perovskitne faze. Naime, metode sinteze iz tečne faze se zasnivaju na veoma sličnim principima, pa je promena određenih parametara (kao što uslovi termičkog tretmana, izbor prekursora i slično) tokom sinteze prahova hidrotermalnom metodom dovela do značajnih saznanja koja se mogu primeniti na dobijanje filmova sol-gel metodom i obrnuto.

Nakon dobijanja praha, keramike i tankih filmova, izvršena je strukturna i funkcionalna karakterizacija uzoraka različitim metodama, kako bi se ustanovilo da li je optimizacijom procesnih parametara dobijen željeni sastav sistema sa zadovoljavajućim funkcionalnim svojstvima.

3.1 Sinteza BNT praha

3.1.1 Odabir metode sinteze praha

Prvi korak prilikom postavljanja eksperimenta ove doktorske disertacije bio je odabir najpogodnije metode sinteze praha. Prah je preliminarno sintetisan metodama sinteze u čvrstoj fazi (eng. *solid-state synthesis*) i sol-gel metodom. Sintezom praha u čvrstoj fazi, dobijena je čista perovskitna faza, ali je kod keramike sinterovane na 1100 °C primećena značajna poroznost čak i nakon višestepenog termičkog tretmana. Iako bi se optimizacijom procesa i povećanjem temperature, vremena i broja ciklusa kalcinacije i finalnog sinterovanja mogla dobiti keramika visoke gustine i željenog faznog sastava, ova metoda se nije pokazala kao adekvatna i zbog samih ograničenja u vidu velike potrošnje energije tokom procesa, visokih temperatura sinterovanja, ograničenja pri dobijanju čestica različite morfologije i veličine, kao i kontrole veličine zrna.

Osim ove metode, prah je sintetisan i sol-gel metodom u baznoj sredini, variranjem različitih procesnih parametara kao što su: vreme sinteze, dodavanje prekursora u višku, način ispiranja čestica do neutralnog pH i temperatura termičkog tretmana. Menjanjem pomenutih procesnih parametara niskotemperaturne sol-gel sinteze praha nije postignuto dobijanje praha sa dominantnom perovskitnom fazom, a analizom dobijenih rezultata zaključeno je da je ugradnja tri različita katjona (Na^+ , Bi^{3+} i Ti^{4+}) i jednog anjona O^{2-} u jediničnu ćeliju bizmut natrijum titanata, veoma kompleksan proces pri niskim temperaturama sinteze. Uključivanje visokog pritiska i temperature u sam proces sinteze praha, sa ciljem da se pospeši ugradnja svih jona u jediničnu ćeliju i dovede do kristalizacije perovskitne bizmut natrijum titanatne faze, hidrotermalna metoda je predstavljala obećavajuće rešenje za sintezu prahova u ovoj doktorskoj disertaciji.

3.1.2 Hidrotermalna metoda sinteze praha

Sinteza praha na bazi bizmut natrijum titanata izvršena je hidrotermalnom metodom, pri čemu je ispitan uticaj različitih parametara sinteze na fazni sastav i morfologiju praha. Parametri koji su promenjeni u sintezi su:

- temperatura sinteze;
- vreme sinteze;
- različita postavka hidrotermalne sinteze;

- različiti prekursori.

Sinteza praha sa titanijum dioksidom kao prekursorom

Kao prekursori u sintezi korišćeni su: titanijum dioksid (TiO_2), bizmut nitrat penta-hidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) i natrijum hidroksid (NaOH). Prvi korak sinteze je priprema 10 M (mol/L) rastvora natrijum hidroksida, pri čemu je 24 g NaOH rastvoreno u 60 mL destilovane vode. Početni molarni odnos NaOH i TiO_2 je 40:1, na osnovu kojeg je stehiometrijski preračunata masa titanijum dioksida. Molarni odnos TiO_2 i $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ je 2:1. Bizmut nitrat je rastvoren u 30 mL destilovane vode na povišenoj temperaturi (oko 70°C) kako bi se dobio 0,25 M rastvor, pri čemu je dodata manja količina 68% azotne kiseline (2 mL) kako bi se prekursor u potpunosti rastvorio. U pripremljeni rastvor je dodata odmerena masa prekursora titanijuma, te je nova smeša mešana u trajanju od 30 min na sobnoj temperaturi. Nakon što je dodato 60 mL NaOH , smeša je prenesena u reaktor.



(a) Sinteza u silikonskom ulju kao medijumu



(b) Sinteza u autoklavu



(c) Sinteza u sušnici

Slika 3.1.1: Različiti načini postavke hidrotermalne sinteze

Sinteza praha bizmut natrijum titanata je izvršena na tri različita načina. Prvi način postavke eksperimenta uključuje postavljanje reaktora u čašu napunjenu silikonskim uljem (slika 3.1.1a), pri čemu je temperatura medijuma praćena pomoću termometra. Vreme sinteze je iznosilo 3 h dok je temperatura varirana od 150 °C do 180 °C kako bi se pratio uticaj temperature na fazni sastav praha. Drugi način postavke uključuje autoklav (proizvođač *Carl Roth*) koji se sastoji od zatvorenog reaktora u koji se stavlja smeša, manometra preko kojeg se podešava pritisak i indirektno prati temperatura i trećeg dela pomoću kojeg se uključuje grejač i brzina mešanja (slika 3.1.1b). Treći način postavke se sastoji od zatvorenog reaktora sa rastvorom koji se stavlja u sušnicu na željenu temperaturu, dok je vreme sinteze varirano od 3 h do 48 h (slika 3.1.1c). Prahovi sa titanijum dioksidom kao prekursorom su kalcinirani na 800 °C u trajanju od 1 h sa stepenom zagrevanja od 5 °C/min.

Sinteza praha sa titanijum butoksidom kao prekursorom

Sinteza praha gde je titanijum butoksid ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) korišćen kao izvor jona titanijuma imala je za cilj ispitivanje uticaja različitih prekursora na fazni sastav BNT praha. Prvi korak u sintezi bila je priprema rastvora, gde je 2,91 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ je rastvoreno u 30 mL destilovane vode i 2 mL azotne kiseline. Titanijum butoksid je dodat u stehiometrijskom odnosu $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O/C_{16}H_{36}O_4Ti = 1:2$. Zatim je 60 mL 10 M NaOH dodato u reakcionu smešu i sve zajedno je mešano 30 min. Nakon pripreme, početna smeša je tretirana na dva načina: i) u sušnici na 180 °C u trajanju od 6 h i ii) u autoklavu uz promenu vremena sinteze (tabela 3.1.1). Produkti hidrotermalne sinteze su centrifugisani i ispirani destilovanom vodom do neutralnog pH (pH = 7). Nakon ispiranja, izvršeno je sušenje prahova u trajanju od 20 h na 100 °C.

Prah sintetisan u sušnici je kalcinisan na 800 °C u trajanju od 1 h sa stepenom zagrevanja od 5 °C/min, kako bi bio pogodan za poređenje sa prahovima gde je titanijum dioksid korišćen kao prekursor. S druge strane, prahovi sintetisani u autoklavu su oblikovani u tablete i sinterovani sa ciljem da se dobije gusta keramika.

3.1.3 Označavanje uzoraka

Način označavanja hidrotermalno sintetisanih prahova prikazan je u tabeli 3.1.1. Oznake prahova obuhvataju najvažnije procesne parametre koji su menjani u toku sinteze, kao što su različita temperatura sinteze, postavka hidrotermalne metode, vreme sinteze i tip prekursora koji je korišćen kao izvor jona titanijuma. Na oznake navedene u tabeli, dodata je oznaka K kod prahova koji su nakon sinteze kalcinirani na 800 °C u trajanju od 1 h sa stepenom zagrevanja od 5 °C/min.

Tabela 3.1.1: Oznake uzoraka sintetisanih BNT prahova.

Ispitivani parametar sinteze praha	Oznaka uzorka	Temperatura sinteze [°C]	Vreme sinteze [h]	Postavka sinteze	Prekursor titanijuma
Različita temperatura grejnog medijuma	BNT1503U	150	3	ulje	TiO ₂
	BNT1603U	160	3	ulje	TiO ₂
	BNT1703U	170	3	ulje	TiO ₂
	BNT1803U	180	3	ulje	TiO ₂
Različite postavke hidrotermalne metode	BNT1803U	180	3	ulje	TiO ₂
	BNT1803A	180	3	autoklav	TiO ₂
	BNT1803S	180	3	sušnica	TiO ₂
Različito vreme sinteze praha u sušnici	BNT1803S	180	3	sušnica	TiO ₂
	BNT1806S	180	6	sušnica	TiO ₂
	BNT18020S	180	20	sušnica	TiO ₂
	BNT18048S	180	48	sušnica	TiO ₂
Različiti prekursori titanijuma	BNT1806S-O	180	6	sušnica	TiO ₂
	BNT1806S-B	180	6	sušnica	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti
Različito vreme sinteze u autoklavu	BNT1806A	180	6	autoklav	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti
	BNT18020A	180	20	autoklav	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti
	BNT18048A	180	48	autoklav	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti

3.2 Dobijanje BNT keramike

Bizmut natrijum titanatni prah koji je sintetisan na 180 °C u trajanju 6 h je oblikovan na jednoosnoj hidrauličnoj presi u kalupima prečnika 10 mm i pritisku od 1250 bar tj. 125 MPa. Pritisak je izračunat na osnovu sledeće formule:

$$P_2 = P_1 \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2 \quad (3.2.1)$$

pri čemu je:

P_1 - pritisak očitana na manometru [bar];

- P_2 - pritisak na tableticu [bar];
- d_1 - prečnik klipa prese (50 mm);
- d_2 - prečnik klipa koji vrši pritisak na tableticu (10 mm).

Nakon presovanja, uzorci su termički tretirani na različitim temperaturama od 1050 °C do 1150 °C u cevnoj *Carbolite* peći, a takođe je primenjena i različita postavka uzorka za sinterovanje koja je prikazana na slici 3.2.1. Slika 3.2.1a prikazuje prvi način postavljanja uzorka za sinterovanje. Tabletica je postavljena direktno na držač od alumine i stavljena u peć na sinterovanje u otvorenoj atmosferi. Drugi način, prikazan na slici 3.2.1b uključuje postavku navoja platinske žice čija je uloga sprečavanje moguće interakcije uzorka sa držačem od alumine. Prah sintetisanog bizmut natrijum titanata je postavljen oko uzorka, a sve je poklopljeno platinskim lončićem tako da se pravi zatvorena atmosfera. Uloga praha jeste zasićenje atmosfere parama bizmuta i alkalija, što bi trebalo da spreči ili minimizuje njihovo isparavanje iz tablete, koje vodi ka narušavanju stehiometrije i pojavi sekundarnih faza.



(a) Sinterovanje uzorka postavljenog na držač od alumine

(b) Sinterovanje uzorka postavljenog na platinsku žicu, sa BNT prahom i zatvorenom atmosferom

Slika 3.2.1: Različite postavke uzorka za sinterovanje

3.3 Dobijanje BNT-BT praha i keramike

Nakon optimizacije parametara sinteze i termičkog tretmana dobijanja čistog bizmut natrijum titanata, deo jona Bi^{3+} i Na^+ zamenjen je jonima Ba^{2+} kako bi se dobio čvrsti rastvor sa hemijskom formulom $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ pri čemu je $x = 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$ i $0,1$. Sinteza praha izvršena je hidrotermalnom metodom, na identičan način kao sinteza praha čistog bizmut natrijum titanata sa titanijum butoksidom kao prekursorom, s tim što je kao izvor jona barijuma dodat barijum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu. Sledeći korak je bilo presovanje uzoraka u tablete i njihovo prevođenje u gustu keramiku procesom sinterovanja. Sinterovani uzorci su označeni na način koji je prikazan u tabeli 3.3.1.

Tabela 3.3.1: Oznake uzoraka sinterovane BNT-BT keramike.

Hemijska formula	Oznaka uzorka
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	BNT
$0.98\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.02\text{BaTiO}_3$	BNT-2BT
$0.96\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.04\text{BaTiO}_3$	BNT-4BT
$0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$	BNT-6BT
$0.92\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.08\text{BaTiO}_3$	BNT-8BT
$0.9\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.1\text{BaTiO}_3$	BNT-10BT

3.4 Dobijanje BNT tankih filmova

Rastvor bizmut natrijum titanata pripremljen je sol-gel metodom. Kao prekursori su korišćeni bizmut nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), natrijum nitrat (NaNO_3) i titanijum butoksid ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), dok su destilovana voda i glacijalna sirćetna kiselina (CH_3COOH) korišćeni kao rastvarači. U prvom koraku, prekursor bizmuta je rastvoren u sirćetnoj kiselini na magnetnoj mešalici na povišenoj temperaturi (oko 90°C), a natrijum nitrat je rastvoren u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi. Prekursor natrijuma dodat je 20% u višku, dok je prekursor bizmuta dodat 10% u višku. Nastala dva rastvora su pomešana i u njih je dodat metodom ukapavanja titanijum butoksid koji je prethodno stabilisan sa 1 mL acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). Proziran žućkast rastvor koncentracije 0,25 M je dobijen nakon 30 min mešanja rastvora na sobnoj temperaturi. Nakon toga, pripremljeni rastvor je deponovan na različite supstrate (silicijumski i $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ supstrat) spin metodom. Mokri filmovi su termički tretirani u dvostepenoj proceduri u cevnoj *Carbolite* peći. Prvi korak je brzo zagrevanje uzorka na 250°C sa vremenom zadržavanja od 2 min, nakon čega sledi brzo pomeranje uzorka u središte peći u kojoj je podešena željena maksimalna temperatura termičkog tretmana (600°C , 700°C ili 800°C) sa zadržkom od 5 min. Ova procedura je ponovljena još 5 puta, kako bi se dobili šestoslojni filmovi. Nakon nanošenja svih 6 slojeva, uzorci su finalno termički tretirani na temperaturama od 700°C do 850°C sa ciljem da se dobije homogen, dobro kristalisan film sa željenim sastavom.

Prilikom sinteze tankih filmova, variran je odnos rastvarača, sirćetne kiseline i vode, kako bi se ispratio njihov uticaj na fazni sastav i homogenost filma. U tabeli 3.4.1 je prikazan sistem označavanja uzoraka u kojem S označava sirćetnu kiselinu, a V označava vodu.

Tabela 3.4.1: Različit odnos rastvarača sirćetne kiseline i vode.

Oznaka	Zapreminski udeo sirćetne kiseline [%]	Zapreminski udeo vode [%]
S50:V50	50	50
S60:V40	60	40
S70:V30	70	30
S80:V20	80	90
S90:V10	90	10

3.5 Strukturna karakterizacija

3.5.1 Rendgenostrukturalna analiza (XRD)

Rendgenostrukturalna analiza praha, keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata izvršena je na uređaju *Rigaku MiniFlex 600* (Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad) sa ciljem da se dobiju podaci o faznom sastavu materijala. U ovom radu korišćeno je Cu-K_α zračenje čija talasna dužina iznosi 1,54 Å. Snimanje je izvršeno u opsegu 2θ od 10° do 70°, sa korakom snimanja 0,03° i vremenom zadržavanja 3 sekunde.

3.5.2 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je metoda karakterizacije materijala koja na osnovu vibracija hemijskih veza atoma unutar molekula daje informaciju o strukturi materijala. Snimanje keramike i tankih filmova je izvršeno na *DXR Raman Microscope* proizvođača *Thermo Fisher Scientific* (Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet), pri čemu je korišćen laser talasne dužine 780 nm u opsegu Ramanovog pomeraja od 100 cm⁻¹ do 1000 cm⁻¹.

3.5.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

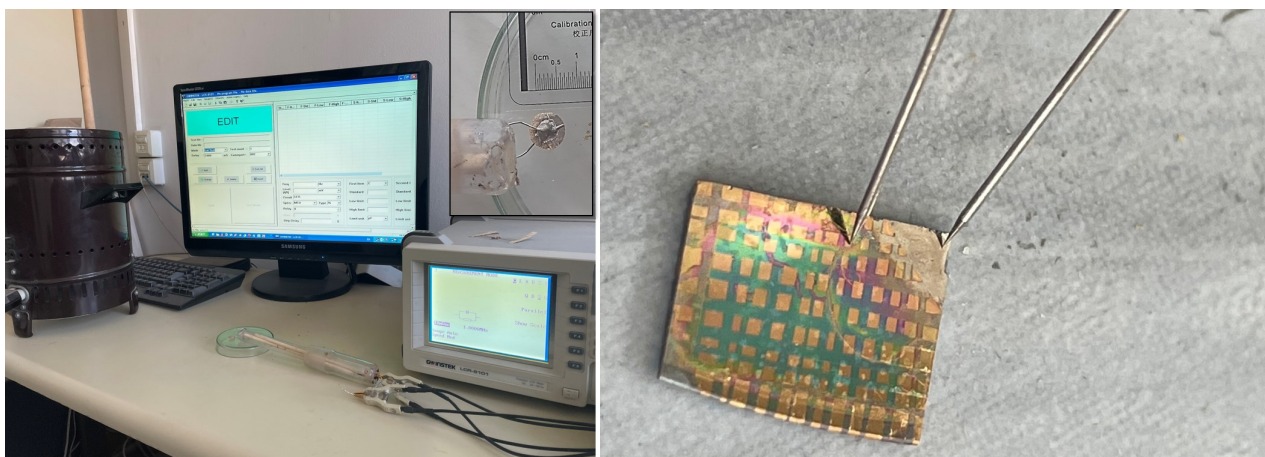
Skenirajuća elektronska mikroskopija je tehnika koja se najčešće koristi za analizu mikrostrukture uzoraka. Morfologija i veličina čestica prahova na bazi bizmut natrijum titanata izvršena je na *JEOL* mikroskopu *JSM-6460LV* (Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet) i *FEI VERSA 3D* na AGH Univerzitetu u Krakovu (eng. *AGH University of Science and Technology, Department of Materials Science and Ceramics*). Površina poprečnog preseka sinterovane keramike posmatrana je pod mikroskopom nakon svežeg loma sa ciljem da se dobije informacija o veličini i obliku zrna, kao i gustini uzoraka. Ispitivanje je izvršeno na *JEOL* mikroskopu *JSM-6460LV* (Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet). Debljina, uniformnost i prisustvo mogućih defekata tankih filmova su analizirani na skenirajućem elektronskom mikroskopu *FEI Apreo 2C* proizvođača *Thermo Fisher Scientific* na Univerzitetu u Segedinu (eng. *University of*

Szeged, Department of Applied and Environmental Chemistry).

3.6 Funkcionalna karakterizacija

Funkcionalna karakterizacija izvršena je merenjem dielektričnih osobina sinterovane keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata. Dielektrična konstanta i dielektrični gubici izmereni su na uređaju *LCR-8101 1 MHz Precision LCR Meter, GW Instek Tajvan* (Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad). Na slici 3.6.1a je prikazan LCR uređaj i pripremljen sinterovan uzorak u obliku tablete pre stavljanja u peć za temperaturna merenja.

Prvi korak u pripremi uzoraka za merenje je nanošenje srebrne paste, koja ima ulogu provodnih elektroda, na obe strane tablete. Platinske žice su pričvršćene jednim krajevima za srebrnu pastu, a drugim krajevima za uređaj i tako spremljen uzorak je postavljen u peć kako bi se mogla izvršiti merenja dielektričnih osobina na različitim temperaturama (od sobne temperature do 400 °C) i frekvencijama (od 100 Hz do 1 MHz). Priprema tankih filmova za merenje dielektričnih osobina je takođe neophodna. Ulogu donje elektrode ima provodni platinski sloj supstrata, dok ulogu gornje elektrode ima tanak sloj naparenog zlata. Na film se nanosi maska, koja se nakon neparavanja uklanja, a kao rezultat se dobija mreža kvadratnih elektroda čija je površina pojedinačno oko 0,3 x 0,3 mm. Vrh jednog mikropozicionera se naslanja na donju elektrodu, dok se vrh drugog mikropozicionera naslanja na gornju elektrodu. Veoma važan faktor pri pripremi samog uzorka jeste uniformnost filma i odsustvo pukotina, kako ne bi došlo do proboja i kontakta između gornje i donje elektrode. Na slici 3.6.1b prikazan je izgled tankog filma sa elektrodama za merenje dielektričnih osobina.



(a) LCR uređaj i priprema sinterovane keramike za merenje

(b) Izgled tankog filma sa mrežom zlatnih elektroda

Slika 3.6.1: LCR uređaj i uzorci pripremljeni za merenje dielektričnih svojstava

LCR uređaj meri kapacitivnost i otpornost materijala, dok se dielektrična konstanta

i tangens gubitaka preračunavaju na osnovu ovih veličina. Dielektrična konstanta se može izračunati pomoću jednačine [22]:

$$\varepsilon' = C \cdot \frac{d}{S\varepsilon_0} \quad (3.6.1)$$

pri čemu je:

C - izmerena kapacitivnost [F];

d - razmak između elektroda (debljina uzorka) [m];

S - površina elektroda [m²];

ε_0 - dielektrična permitivnost vakuumu ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Kako bi se izračunao tangens gubitaka $tg \delta$, potrebno je prethodno izračunati faktor gubitaka ε'' u kojoj figuriše izmerena vrednost otpornosti [22]:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{2\pi v S \varepsilon_0} \quad (3.6.2)$$

pri čemu je:

R - izmerena otpornost [Ω];

v - frekvencija [Hz].

Tangens gubitaka $tg \delta$ se može izračunati kao odnos faktora gubitaka i dielektrične konstante [22]:

$$tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.6.3)$$

GLAVA 4

REZULTATI

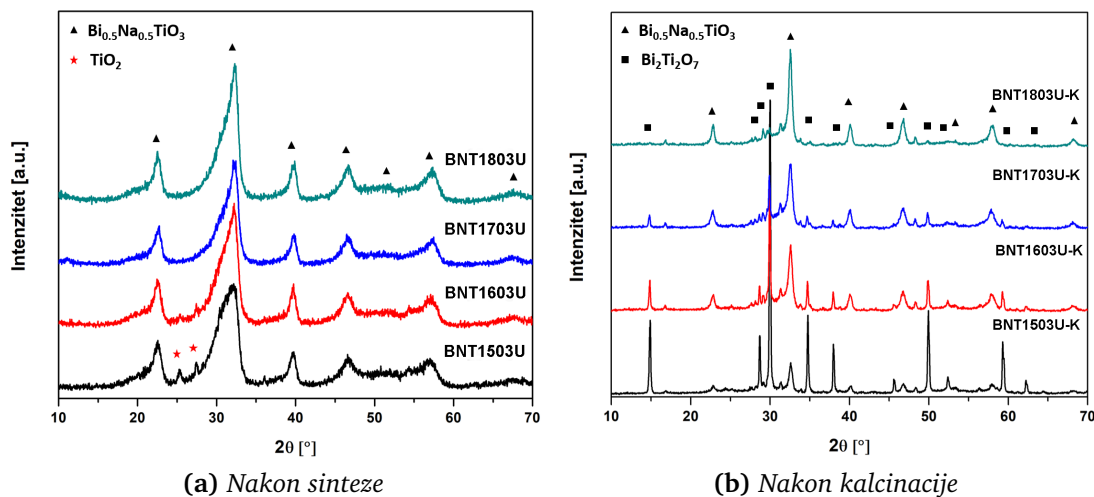
U ovom poglavlju će biti dat pregled rezultata strukturne i funkcionalne karakterizacije praha, keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata. Prvi deo rezultata pokazuje uticaj različitih parametara hidrotermalne sinteze na fazni sastav i morfologiju prahova, dok drugi deo pokazuje uticaj procesnih parametara i dodatka Ba^{2+} na strukturu i funkcionalna svojstva sinterovane keramike. U fokusu trećeg dela rezultata su tanki filmovi i uticaj odnosa različitih rastvarača, supstrata, kao i termičkih tretmana na fazni sastav i dielektrične osobine materijala.

4.1 Dobijanje BNT praha

4.1.1 Uticaj temperature grejnog medijuma na fazni sastav i morfologiju BNT praha

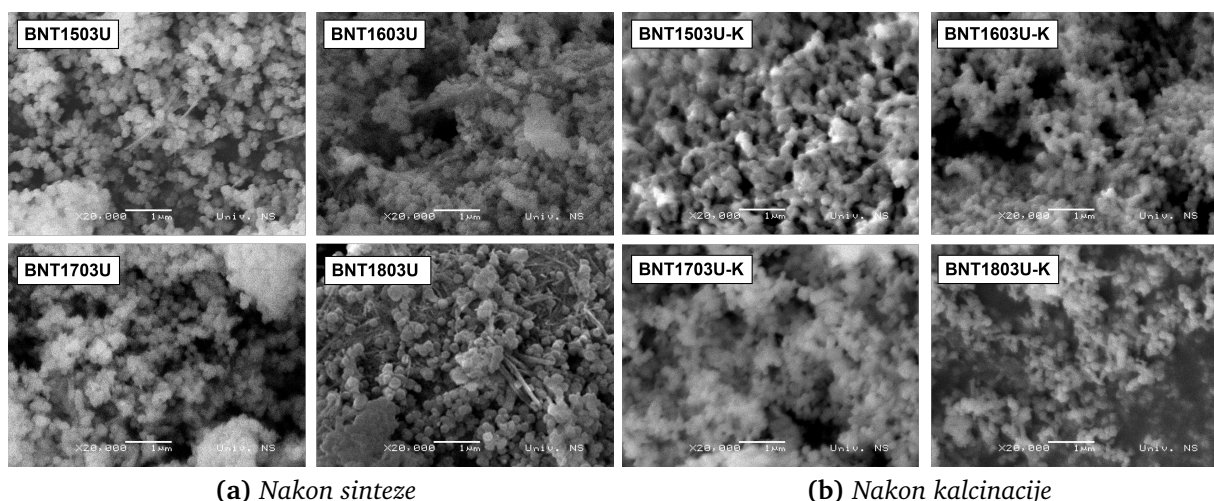
Prvi korak u optimizaciji sinteze BNT prahova sa ciljem da se dobije željeni fazni sastav i morfologija, jeste ispitivanje uticaja temperature grejnog medijuma na strukturu BNT prahova. Prahovi su sintetisani hidrotermalnom metodom sa silikonskim uljem kao grejnim medijumom, a kao izvor jona titanijuma korišćen je titanijum dioksid. Slika 4.1.1a prikazuje rendgenograme prahova koji su sintetisani pri temperaturama medijuma od $150^{\circ}C$ do $180^{\circ}C$ u trajanju od 3 h. Prahovi koji su sintetisani pri temperaturi medijuma $150^{\circ}C$ (BNT1503U) i $160^{\circ}C$ (BNT1603U), osim dominantne romboedarske perovskitne faze bizmut natrijum titanata (JCPDS kartica 36-0340) poseduju i pikove koji ukazuju na neproreagovan TiO_2 . Prahovi koji su sintetisani pri temperaturi $170^{\circ}C$ (BNT1703U) i $180^{\circ}C$ (BNT1803U) poseduju pikove koji odgovaraju perovskitnoj BNT kristalnoj fazi, dok je primećeno odsustvo pikova koji ukazuju na neproreagovan titanijum dioksid. Takođe, uočena je pojava asimetričnosti pikova, koja je pomenuta i u literaturi od strane različitih autora, a povezana je sa načinom sinteze materijala, ve-

ličinom čestica i njihovom morfologijom. Iako ova pojava još uvek nije u potpunosti definisana, jasno je da je karakteristična za rendgenogramе prahova dobijenim hidrotermalnom metodom [47, 49, 60]. Sintetisani prahovi su zatim kalcinirani na 800 °C u trajanju od 1 h i sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min. Na slici 4.1.1b su prikazani rezultati XRD analize za kalcinirane uzorke koji pokazuju da se nakon kalcinacije dobijaju oštri i simetrični pikovi kod svih ispitivanih uzoraka. Kod praha BNT1503U-K sintetisanog na 150 °C uočeno je značajno prisustvo sekundarne pirohlorne $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ faze (JCPDS kartica 32-0118), dok je perovskitna BNT faza prisutna u mnogo manjem udelu. U ostalim kalciniranim uzorcima perovskitna faza postaje dominantna, dok se prisustvo pirohlorne faze smanjuje sa povišenjem temperature sinteze. Uzorak BNT1803U-K, koji je sintetisan na 180 °C i zatim kalcinisan, pokazuje skoro potpunu eliminaciju sekundarne faze, te je ova temperatura odabrana kao optimalna za dalja istraživanja.



Slika 4.1.1: Rendgenogram BNT prahova sintetisanih na različitim temperaturama pomoću grejnog medijuma

Nakon rendgenostrukturalne analize, uzorci su podvrgnuti skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji kako bi se ispitala morfologija dobijenih prahova. Na slici 4.1.2a su prikazani mikrografi prahova nakon sinteze, a veličina čestica kod svih ispitanih uzoraka iznosi između 100 nm i 150 nm. Kod uzoraka sintetisanih na 150, 160 i 170 °C, dominantne su sferične čestice, dok je kod uzorka sintetisanog na 180 °C uočeno značajno prisustvo jednodimenzionalnih struktura. Na osnovu SEM mikrografa se može zaključiti da viša temperatura sintetisanja vodi ka formiranju 1D struktura. Prahovi su i nakon kalcinacije analizirani SEM metodom, a dobijeni mikrografi su prikazani na slici 4.1.2b. Mikrografi svih kalciniranih uzoraka ukazuju na dominantno prisustvo sferičnih čestica prosečne veličine oko 150 nm. U poređenju sa mikrografima prahova nakon sinteze, može se primetiti da nije došlo do značajnog rasta čestica i da se morfologija uzorka sintetisanog na 180 °C značajno promenila u vidu skoro potpunog nestanka jednodimenzionalnih struktura.

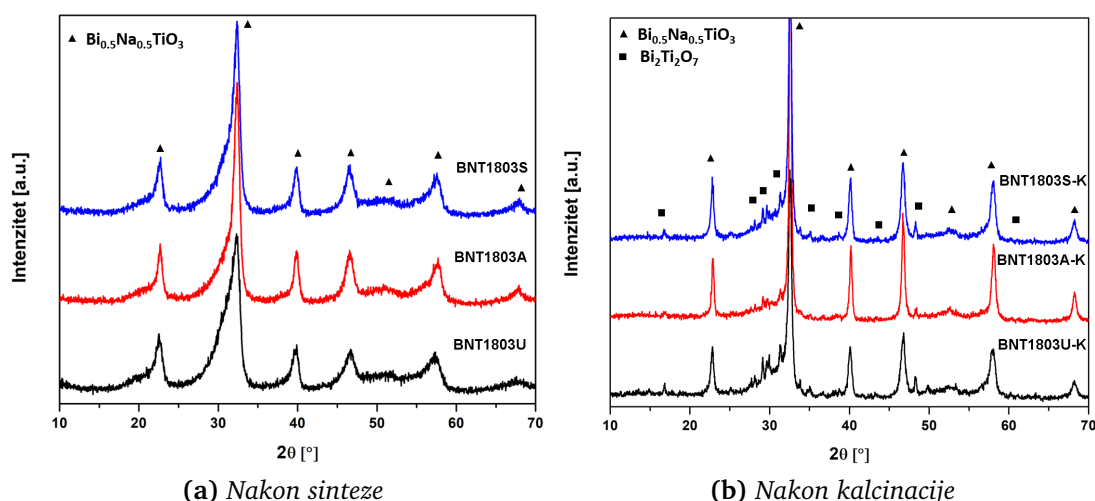


Slika 4.1.2: SEM mikrografi BNT prahova sintetisanih na različitim temperaturama pomoću grejnog medijuma

4.1.2 Uticaj različite postavke hidrotermalne metode na fazni sastav BNT praha

Nakon ispitivanja uticaja temperature grejnog medijuma, izvršeno je ispitivanje uticaja različitih postavki hidrotermalne sinteze. Različite postavke hidrotermalne sinteze detaljno su objašnjene u poglavlju Eksperimentalni postupak i prikazane na slici 3.1.1. Na osnovu rendgenograma prahova sintetisanih na 180 °C i prikazanih na slici 4.1.3a se može uočiti da je dominantna faza perovskitna BNT faza, bez obzira na način postavke hidrotermalne sinteze. Prahovi dobijeni različitim postavkama sinteze su takođe kalcinirani na 800 °C u trajanju od 1 h sa stepenom zagrevanja od 5 °C/min.

Rendgenogrami prikazani na slici 4.1.3b prikazuju da je sekundarna faza minimalizovana kod sva tri uzorka. Sinteza koja uključuje *Roth* autoklav zahteva veću količinu uzorka (180 ml) u odnosu na sintezu sa grejnim medijumom, te je postavljen teflonski umetak kako bi se smanjio veliki utrošak hemikalija. Nakon postavke teflonskog umetka javljaju se poteškoće pri postizanju temperature 180 °C uzrokovane previše debelim slojem materijala kroz koji se vrši razmena toplote. Iz navedenih razloga je zaključeno da postavka sa autoklavom nije adekvatna za dalji nastavak istraživanja. Sinteza pomoću grejnog medijuma je takođe pokazala određene nedostatke, kao što je nestabilnost (ključanje) silikonskog ulja na temperaturama iznad 150 °C, iako je teorijski predviđena stabilnost do 200 °C. Nestabilnost ulja, posebno nakon duže izloženosti višim temperaturama usmerila je dalja istraživanja ka sintezi u sušnici koja, osim što predstavlja najjednostavniji način sinteze, pokazuje i zadovoljavajuće rezultate rendgenostrukturne analize praha.



Slika 4.1.3: Rendgenogram BNT prahova sintetisanih pri različitim postavkama hidrotermalne metode

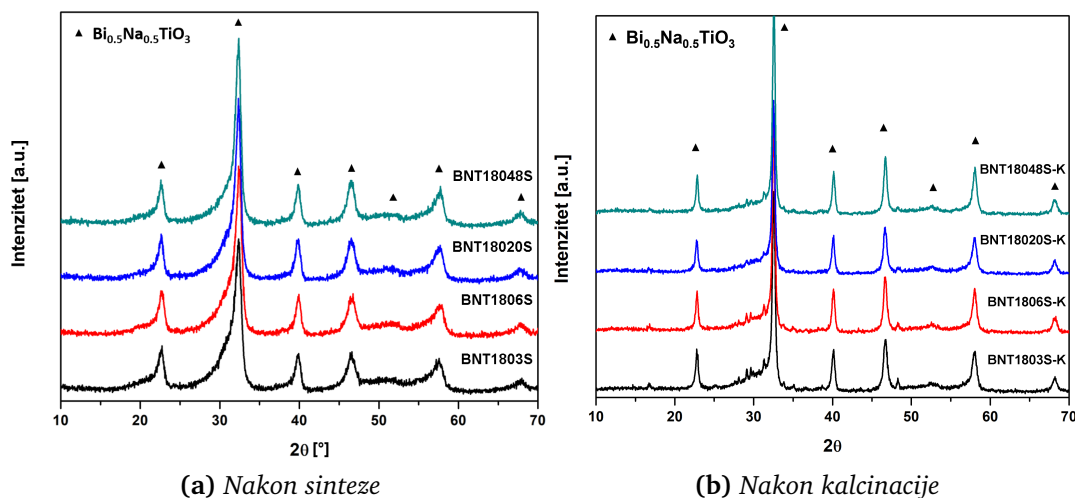
4.1.3 Uticaj vremena hidrotermalne sinteze u sušnici na fazni sastav i morfologiju BNT praha

Sledeći korak u optimizaciji procesnih parametara hidrotermalne sinteze jeste ispitivanje uticaja vremena sinteze u sušnici na fazni sastav BNT praha. Sinteza praha izvršena je u trajanju od 3 h (BNT1803S), 6 h (BNT1806S), 20 h (BNT18020S) i 48 h (BNT18048S) na 180 °C. Rendgenogrami sintetisanih prahova prikazani na slici 4.1.4a ukazuju na prisustvo dominantne perovskitne faze pri svim ispitivanim vremenima sinteze. Prisustvo sekundarnih faza karakteristično za sinteze u tečnoj fazi u vidu nepreoragovalog TiO_2 nije primećeno ni kod jednog sintetisanog uzorka. Prahovi sintetisani u sušnici su kalcinirani na 800 °C u trajanju od 1 h i sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min, nakon čega je izvršena rendgenostrukturalna analiza prahova (slika 4.1.4b). Dominantna faza u svim uzorcima je perovskitna BNT faza, dok je prisustvo sekundarne faze skoro u potpunosti eliminisano. S obzirom da je zadovoljavajući fazni sastav postignut pri vremenu sinteze od 6, 20 i 48 h, uzorak sintetisan u trajanju od 6 h (BNT1806S) je izabran za dalja istraživanja.

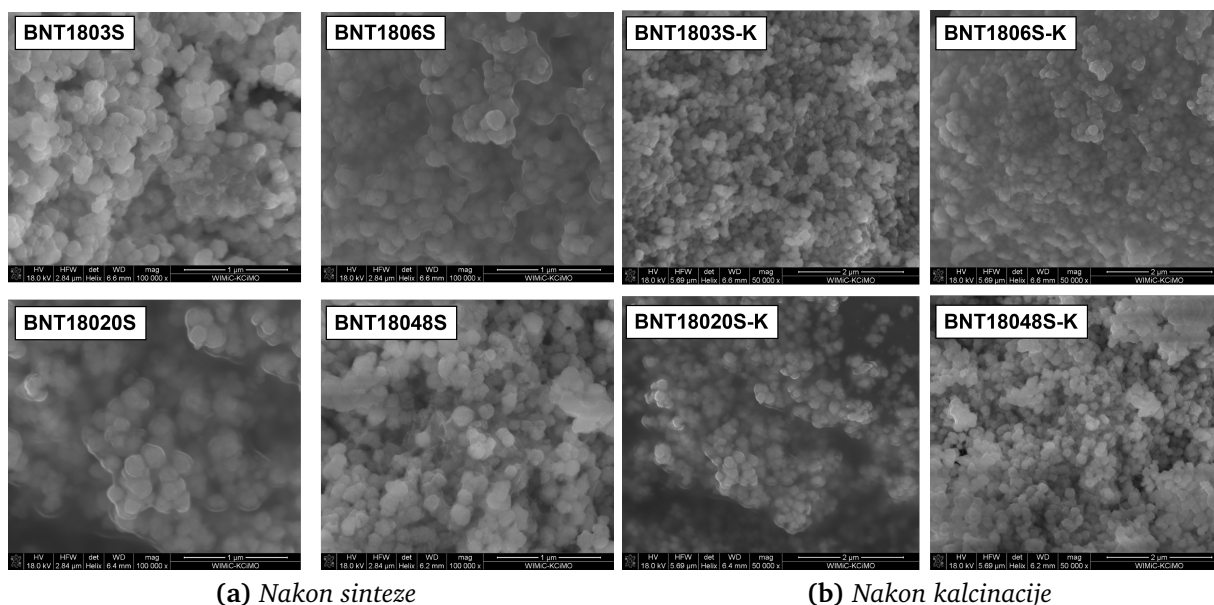
Nakon XRD analize sintetisanih (slika 4.1.5a) i kalciniranih (slika 4.1.5b) prahova, izvršeno je ispitivanje morfologije čestica skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Na osnovu mikrografa sintetisanih i kalciniranih uzoraka može se zaključiti da nije došlo do značajnog rasta čestica ni sa povećanjem vremena sinteze, a ni nakon kalcinacije uzoraka. Veličina čestica kod svih uzoraka se nalazi u opsegu između 100 nm i 200 nm. Takođe, primećeno je da prilikom sinteze u sušnici ne dolazi do formiranja jednodimenzionih struktura, čak ni kod uzorka BNT18048S, nakon sinteze koja traje 48 h. S obzirom da je sinteza u sušnici bila statična tj. bez mešanja, nameće se zaključak da pored vremena sinteze, još jedan bitan faktor utiče na morfologiju čestica, a to je mešanje.

Postavkom reaktora u sušnicu, onemogućeno je uporedo mešanje reakcione smese,

koje je veoma važan faktor za formiranje jednodimenzionih struktura, te se na ovaj način pretežno dobijaju sferične čestice [49].



Slika 4.1.4: Rendgenogram BNT prahova sintetisanih pri različitom vremenu sinteze na 180°C u sušnici

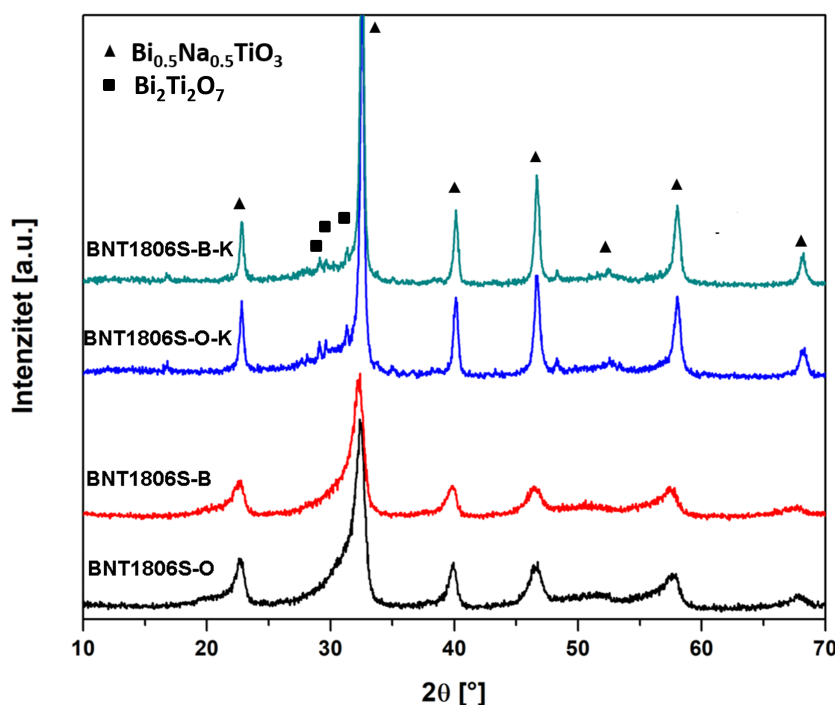


Slika 4.1.5: SEM mikrografi BNT prahova sintetisanih pri različitom vremenu sinteze na 180°C u sušnici

4.1.4 Uticaj prekursora na fazni sastav BNT praha

U sklopu istraživanja ispitan je uticaj izvora jona titanijuma na fazni sastav BNT praha, a rendgenogrami prahova nakon sinteze na $180^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ u sušnici i kalcinacije na $800^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ prikazani su na slici 4.1.6. Uzorak označen kao BNT1806S-O predstavlja prah koji je dobijen kada je titanijum dioksid korišćen kao izvor jona titanijuma,

dok je kod uzorka BNT1806S-B prekursor titanijum butoksid. Uzorci BNT1806S-O-K i BNT1806S-B-K predstavljaju prahove nakon kalcinacije na 800 °C/1 h. Na osnovu XRD analize može se zaključiti da je dominantna faza u oba sistema romboedarska BNT faza, dok je prisustvo sekundarnih faza minimalizovano u oba sistema, ali posebno kod uzoraka gde je titanijum butoksid korišćen kao prekursor.

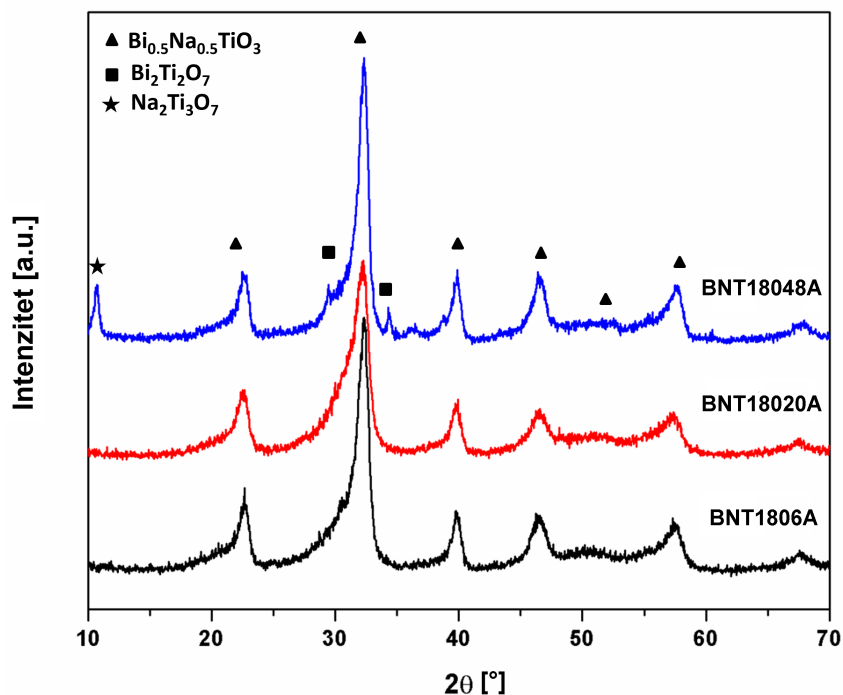


Slika 4.1.6: Rendgenogram BNT prahova sintetisanih na 180 °C/6 h u sušnici kada je prekursor TiO_2 ili $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$

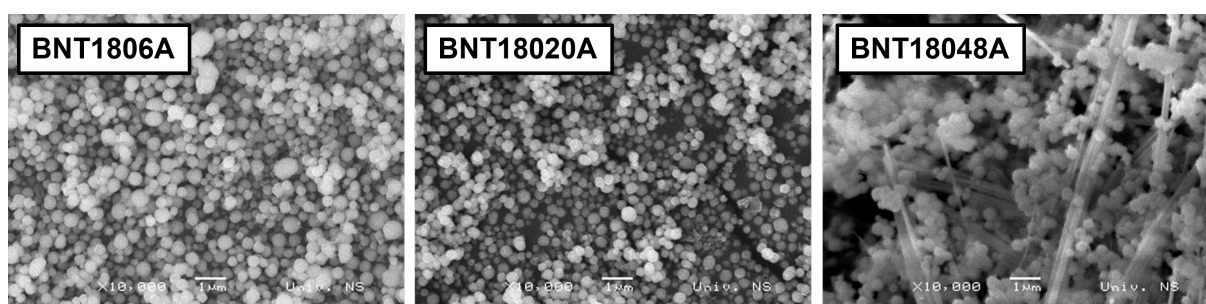
Na slici 4.1.7 prikazan je uticaj vremena sinteze na fazni sastav praha bizmut natrijum titanata gde je kao prekursor korišćen titanijum butoksid. Prah je sintetisan na 180 °C u trajanju od 6 h (BNT1806A), 20 h (BNT18020A) i 48 h (BNT18048A) u autoklavu. Kod sva tri sistema, identifikovana je romboedarska BNT faza kao primarna, pirohlorna faza u maloj količini, dok je kod uzorka BNT18048A, sintetisanog 48 h primećeno prisustvo pika na 10,8°, koji odgovara $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ i karakterističan je za 1D strukturu. Visok pritisak i duže vreme hidrotermalne sinteze vodi ka raskidanju slabih veza između titanijuma i kiseonika, koja je napadnuta jonima Na^+ i OH^- , praćeno formiranjem nanoslojeva. Nanoslojevi imaju tendenciju ka uvijanju na ivicama, što dovodi do razvijanja jednodimenzionih nanovlakana. Ovaj mehanizam je detaljnije objašnjen u literaturi [61, 62]. Na SEM mikrografima (slika 4.1.8) se može videti da su sferične čestice sa prosečnom veličinom između 100 nm i 200 nm prisutne kod uzoraka sintetisanih 6 h i 20 h, dok je kod uzoraka sintetisanih 48 h utvrđena pojava i jednodimenzionih struktura. Na osnovu XRD-a i SEM snimaka se može zaključiti da duže vreme sinteze dovodi do pojave nanovlakana.

Rezultati optimizacije BNT praha ukazuju na to da se sintezom na 180 °C u trajanju od 6 h u autoklavu ili sušnici dobijaju prahovi sa željenim faznim sastavom i sferičnim

česticama veličine između 100 nm i 200 nm. Takođe, BNT prah za čiju sintezu je korišćen titanijum butoksid kao izvor jona titanijuma se pokazao kao pogodan način za dobijanje jednofaznog sistema, te su prahovi dobijeni pri ovim uslovima korišćeni za dalje istraživanje i prevođenje prahova u gustu keramiku, o čemu će više reči biti u sledećem segmentu istraživanja ove doktorske disertacije.



Slika 4.1.7: Rendgenostrukturalna analiza uticaja vremena sinteze na fazni sastav BNT prahova kod kojih je $C_{16}H_{36}O_4Ti$ korišćen kao prekursor

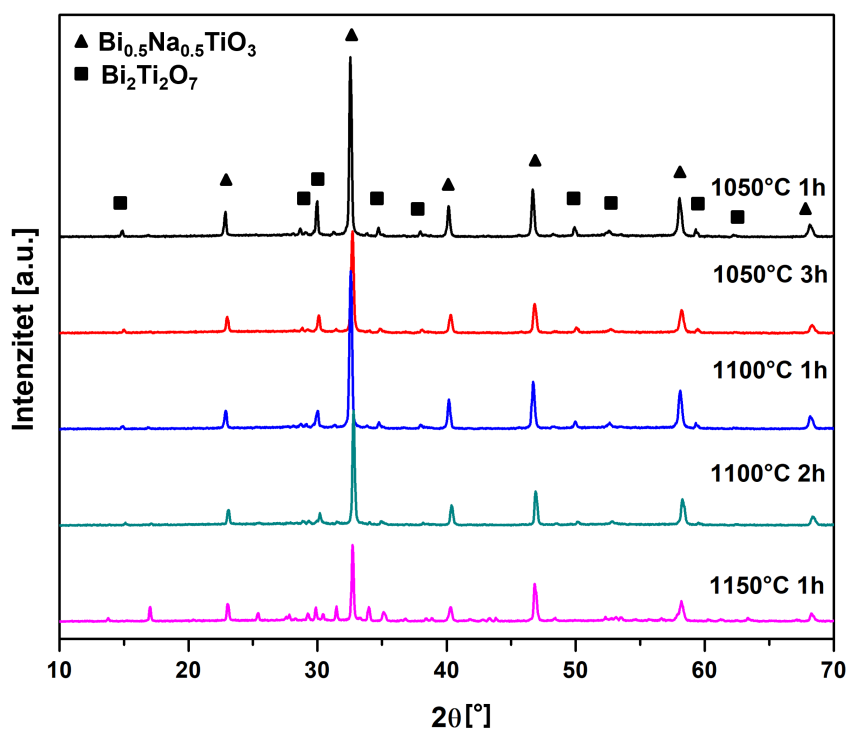


Slika 4.1.8: SEM mikrografi uzoraka sintetisanih 6, 20 i 48 h

4.1.5 Dobijanje BNT keramike

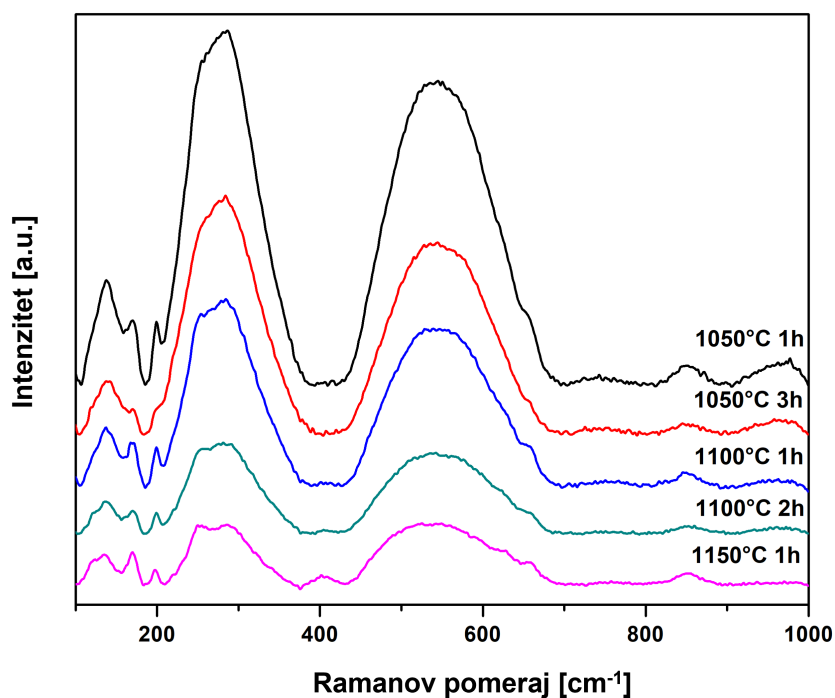
Nakon optimizacije procesnih parametara za dobijanje praha bizmut natrijum titanata, sledeći korak je prevođenje praha u keramiku željenog faznog sastava i visoke gustine (preko 90% teorijske gustine). Dobijeni prah (BNT1806A) je sinterovan na temperaturama od 1050 °C do 1150 °C u trajanju od 1 h do 3 h u otvorenoj atmosferi.

XRD analizom (slika 4.1.9) je utvrđeno da je kod svih uzoraka primarna faza perovskitna BNT faza, dok je potvrđeno i prisustvo sekundarne pirohlorne $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ faze. Kod uzorka sinterovanog na 1150°C primećeno je i prisustvo dodatnih pikova za koje se pretpostavlja da potiču od nestehiometrijskih titanatnih faza. Na osnovu XRD analize utvrđeno je da je optimalna temperatura sinterovanja 1100°C i vreme zadržke na maksimalnoj temperaturi 1 h, jer su sekundarne faze pri navedenim uslovima minimalizovane [63].



Slika 4.1.9: Rendgenogrami BNT keramike sinterovane na različitim temperaturama

Struktura istih uzoraka ispitana je i Ramanovom spektroskopijom (slika 4.1.10). Pikovi u opsegu Ramanovog pomeraja između 100 i 200 cm^{-1} posledica su vibracija veza Bi-O i Na-O . Zbog preklapanja pikova, teško je utvrditi koji pik odgovara vibraciji bizmuta sa kiseonikom, a koji natrijuma sa kiseonikom. Jasno definisan pik na 137 cm^{-1} odgovara Na-O vibraciji u $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [64, 65]. Intenzivan pik sa maksimumom na 286 cm^{-1} posledica je vibracije TiO_6 oktaedara. Razdvajanje ovog pika na dva pika može biti posledica dvofaznog sistema (prisustvo perovskitne i pirohlorne faze), u kojima je različita dužina veze Ti-O , a samim tim i njihova vibracija [65]. Pikovi prisutni u opsegu od 413 do 820 cm^{-1} nastaju usled vibracija atoma kiseonika, dok pik na 850 cm^{-1} ukazuje na postojanje vakansi kiseonika u sistemu [66, 67].



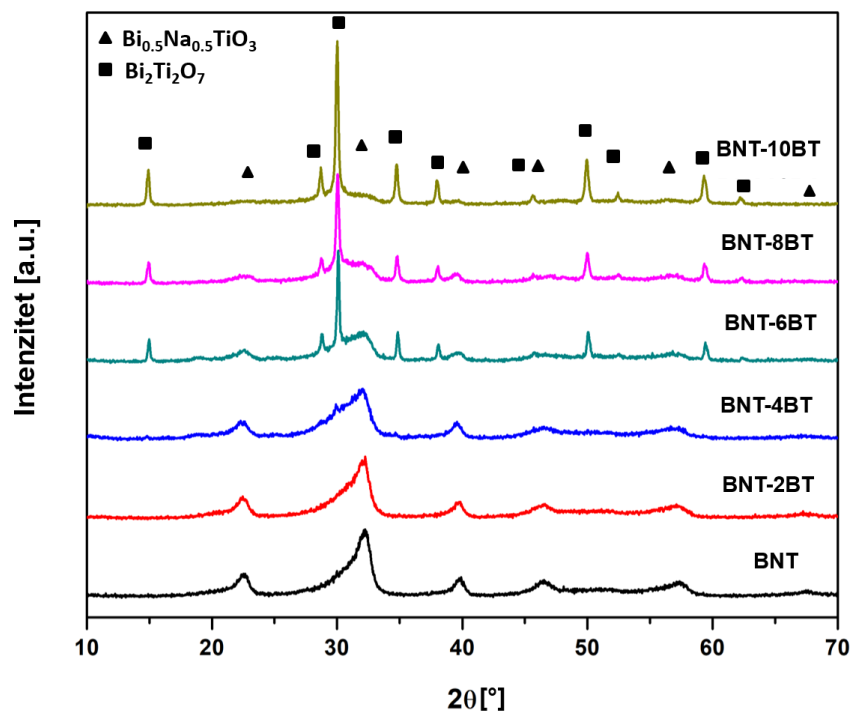
Slika 4.1.10: Ramanovi spektri BNT keramike sinterovane na različitim temperaturama

4.2 Dobijanje BNT-BT praha i keramike

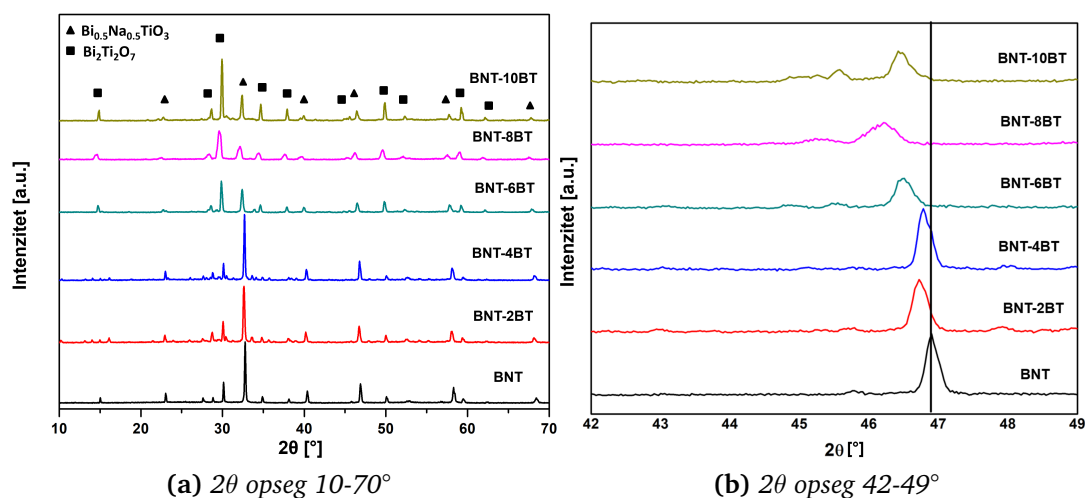
4.2.1 Strukturna karakterizacija BNT-BT praha i keramike

Nakon optimizacije procesnih parametara za dobijanje čistog BNT praha i keramike, ispitan je uticaj dodatka jona Ba^{2+} na strukturu i funkcionalna svojstva bizmut natrijum titanata. Na slici 4.2.1 prikazani su rezultati XRD analize BNT-BT prahova nakon sinteze. Na osnovu rendgenograma se može videti da je dominantna faza u uzorcima BNT, BNT-2BT i BNT-4BT perovskitna BNT faza, dok je kod uzoraka BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT pirohlorna faza primarna. U ovom slučaju se može zaključiti da sa povećanjem udela barijuma u sistemu dolazi do stabilizacije pirohlorne faze.

Slični rezultati XRD analize dobijeni su i nakon sinterovanja na $1100^{\circ}C/1 h$, kada je perovskitna faza primarna u uzorcima sa malim sadržajem BT, dok je za uzorke sa 6 mol% i više BT, pirohlorna faza primarna (slika 4.2.2a). Ukoliko se posmatra izdvojeni deo spektra, za 2θ opseg $42-49^{\circ}$ (slika 4.2.2b), uočava se pomeranje pika karakterističnog za romboedarsku BNT fazu u levo, što može biti posledica različitih kristalnih rešetki BNT i BT, odnosno ulaska u strukturu većih jona Ba^{2+} (1.35 \AA) u odnosu na Bi^{3+} (1.03 \AA) i Na^{+} (1.02 \AA) [68]. Takođe, kod uzoraka sa 6 mol% BT i više, uočava se prisustvo dodatnih pikova sa leve strane prethodno pomenutog pika, koji se javljaju kada je u sistemu prisutna i tetragonalna faza BT, odnosno kada dolazi do nastanka morfotropne granice faza [69, 70]. Na osnovu navedenih pikova, može se pretpostaviti da, iako je dominantna faza pirohlorna, kod uzoraka BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT dolazi do koegzistencije romboedarske i tetragonalne faze.



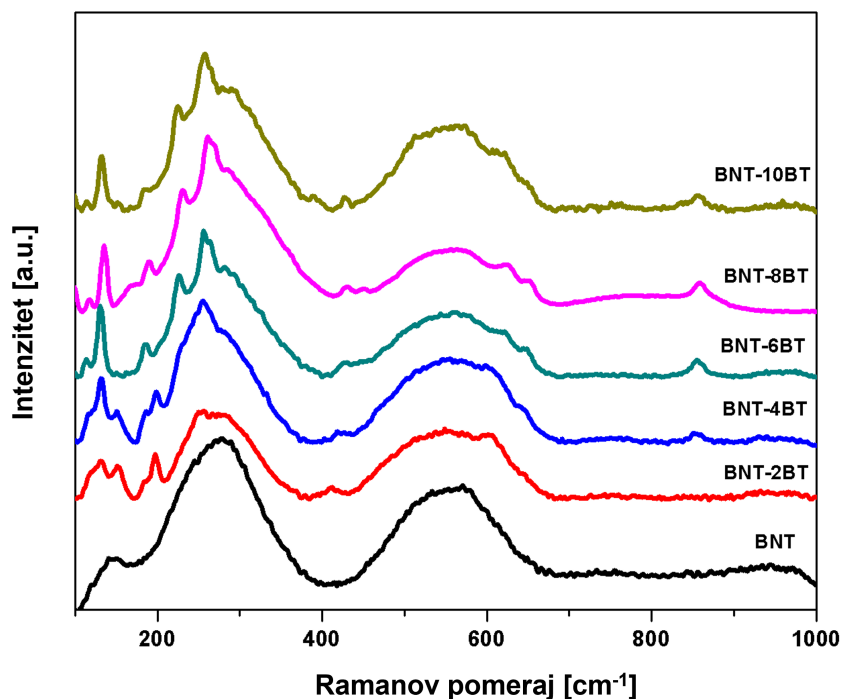
Slika 4.2.1: Rendgenogram BNT-BT prahova nakon sinteze



Slika 4.2.2: Rendgenogram BNT-BT keramike nakon sinterovanja na 1100°C/1 h

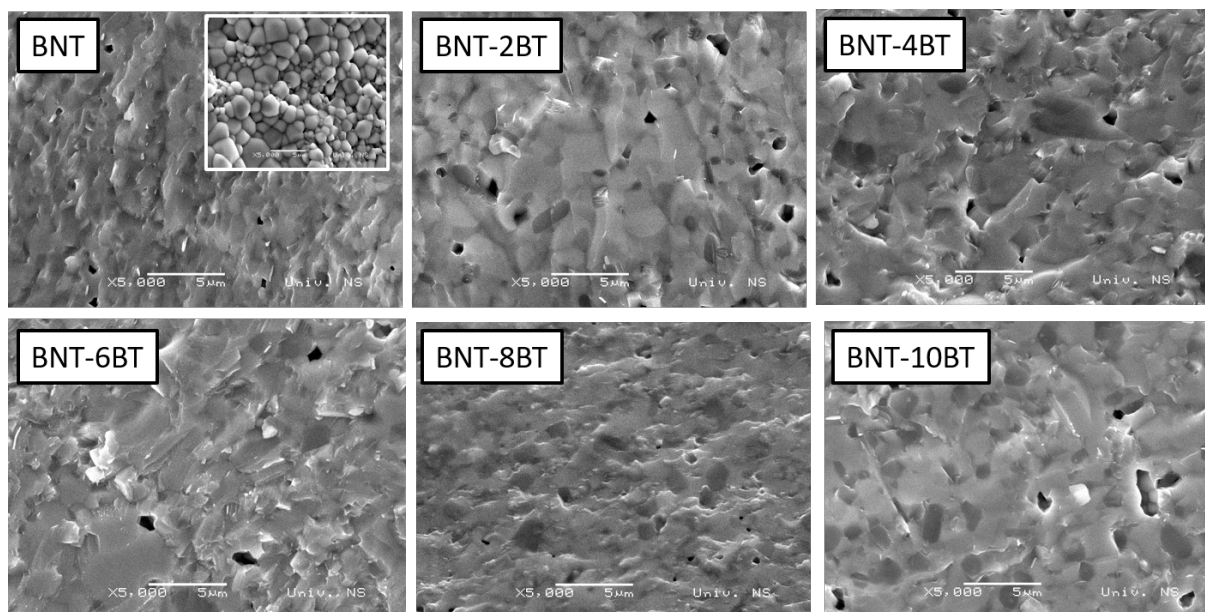
Ramanov spektar BNT-BT keramike prikazan je na slici 4.2.3. Na spektru čistog BNT uzorka se može videti prisustvo pika na 280 cm^{-1} koji odgovara vibracijama TiO_6 oktaedara u strukturi $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Kod dopiranih uzoraka uočava se razdvajanje ovog pika na tri različita, sa maksimumima na 231 , 260 i 290 cm^{-1} koji odgovaraju različitim vibracijama Ti-O u BNT-BT, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ i BNT fazi. Razdvajanje ovih pikova postaje značajnije sa povećanjem sadržaja barijuma u sistemu. Takođe, dodatni pikovi u opsegu Ramanovog pomeraja od 630 do 644 cm^{-1} se povezuju sa prisustvom barijumovih jona u strukturi, koji imaju znatno veći jonski radijus u odnosu na bizmut i natrijum, te dovode do promene parametara jedinične ćelije u BNT-BT uzorcima. Pikovi u opsegu

između 800 i 1000 cm^{-1} ukazuju na prisustvo vakansi kiseonika [65, 66].



Slika 4.2.3: Ramanov spektar BNT-BT keramike nakon sinterovanja na 1100°C/1 h

Na slici 4.2.4 prikazani su mikrofografi za BNT-BT keramiku koja je sinterovana na 1100°C/1 h. Snimljena je površina poprečnih preseka tableta nakon svežeg loma. Na osnovu mikrofogra se može videti da je dobijena keramika visoke gustine, sa gustinama većim od 90% teorijske gustine i malim udelom pora veličine ispod 1 μm .



Slika 4.2.4: SEM mikrofografi BNT-BT keramike

Na umetnutoj fotografiji za čist BNT, može se videti snimak površine uzorka, koji ukazuje na jasno definisana zrna veličine oko 1,5 μm . Takođe, na snimcima je uoče-

no prisustvo tamnijih oblasti veličine oko 2-3 μm čiji udeo se povećava sa povećanjem sadržaja barijuma u sistemu. Ove oblasti mogu biti povezane sa povećanjem udela sekundarne faze u BNT-BT keramici, što je prethodno pomenuto u tumačenju rezultata dobijenih XRD analizom (slika 4.2.2a).

4.2.2 Dielektrična merenja BNT-BT keramike

U sklopu funkcionalnih merenja BNT-BT keramike izmereni su dielektrična konstanta i tangens gubitaka u zavisnosti od temperature i frekvencije, što je prikazano na slikama 4.2.5 i 4.2.6. Merenje je izvršeno u opsegu od sobne temperature do 375 °C u opsegu frekvencija od 50 kHz do 1 MHz za uzorke: čist BNT, BNT-2BT, BNT-4BT, BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT.

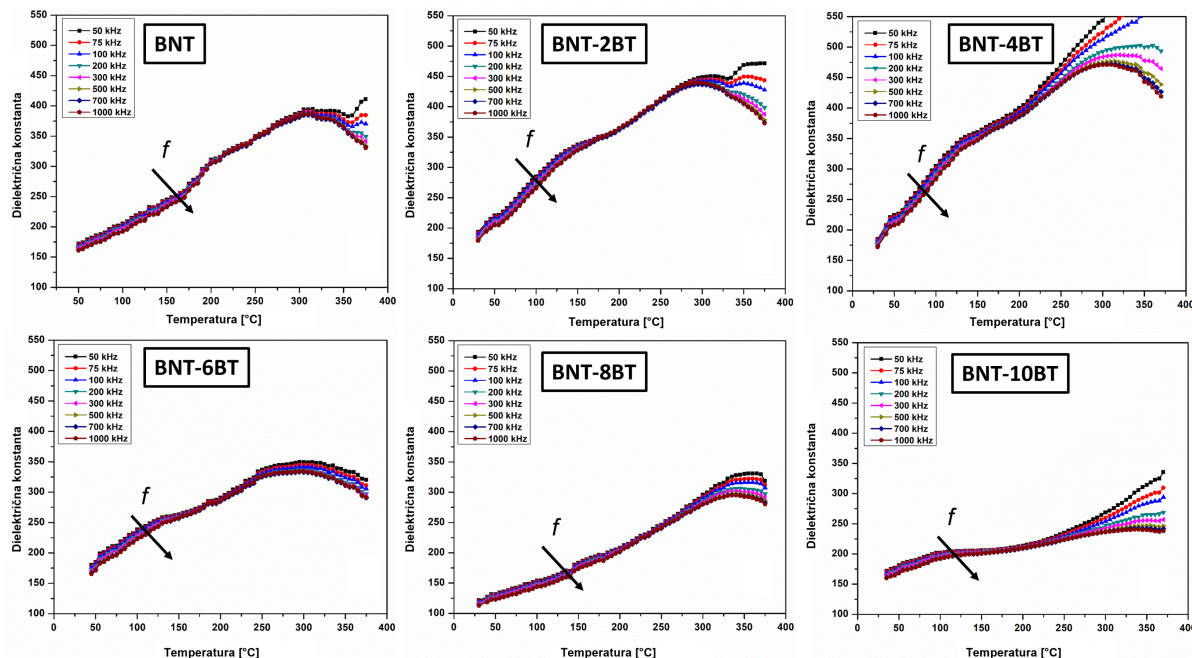
Na slici 4.2.5a su prikazani grafici zavisnosti dielektrične konstante od temperature pri 12 različitih frekvencija. Jasno se može videti da su kod svih uzoraka prisutni široki pikovi karakteristični za relaksorske feroelektrične materijale, koji ukazuju na difuzne fazne prelaze. Kod svih ispitivanih uzoraka, vrednost dielektrične konstante je niža (ispod 400) u poređenju sa vrednostima koji poseduje materijal dobijen sintezom iz čvrste faze [37, 71, 72], što može biti posledica malih zrna, više granica zrna, kao i prisustva pirohlorne faze. Pirohlorna $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ faza poseduje simetričnu kubnu kristalnu rešetku, što se ogleda u niskim vrednostima dielektrične konstante, te značajno narušava funkcionalna svojstva perovskitne keramike.

Na graficima (slika 4.2.5a i 4.2.6a) se može primetiti da dielektrična konstanta čistog BNT-a raste sa porastom temperature do maksimalne vrednosti od 398 na 320 °C i nakon toga naglo opada. Ovaj fenomen predstavlja prelazak iz antiferoelektrične u paraelektričnu fazu, a još se naziva i temperatura maksimalne vrednosti dielektrične konstante, ili skraćeno T_m [73]. Još jedna anomalija primećena je na krivoj u opsegu temperatura između 150 i 200 °C, kada dolazi do blagog porasta, a zatim blagog pada dielektrične konstante. Ova pojava je definisana kao i temperatura depolarizacije ili skraćeno T_d , što predstavlja prelaz iz feroelektrične faze u antiferoelektričnu fazu [54, 74].

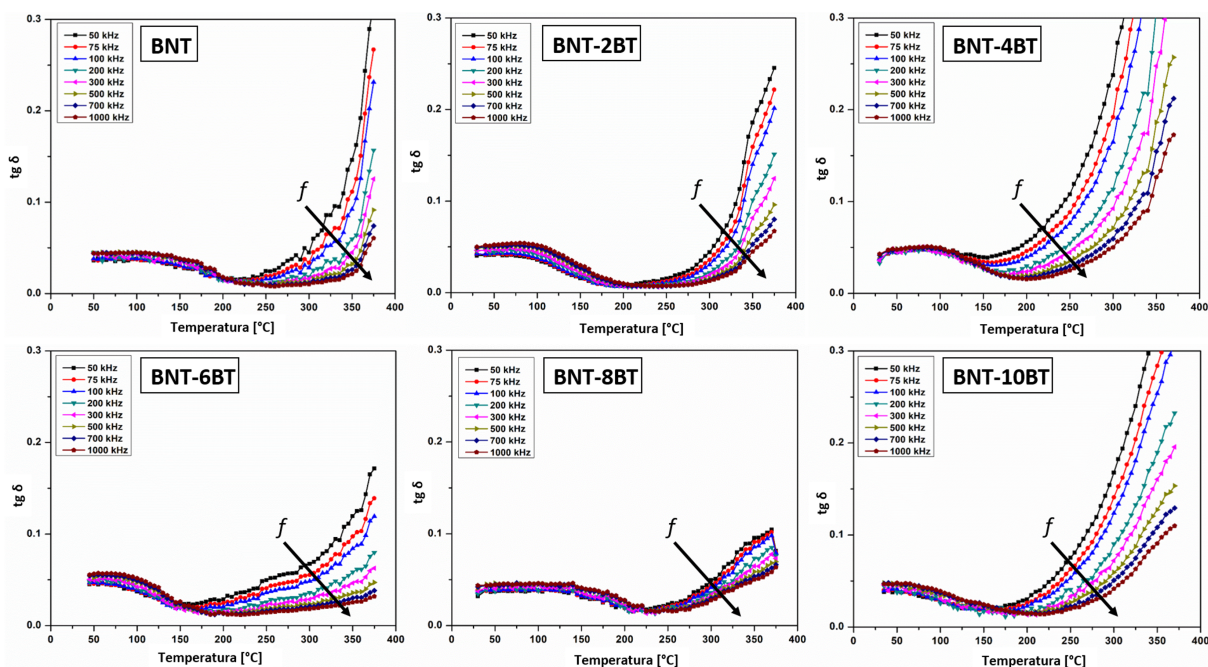
Na slici 4.2.6a, grafici zavisnosti dielektrične konstante od temperature, izmerene na 1 MHz, ukazuju na porast dielektrične konstante u celom temperaturnom opsegu, kao i T_m kod uzoraka BNT-2BT i BNT-4BT u odnosu na čist BNT. Zatim, dolazi do pada dielektrične konstante sa povećanjem sadržaja barijuma u uzorcima. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom, kada je utvrđeno da je primarna faza u uzorcima BNT, BNT-2BT i BNT-4BT perovskitna faza, dok je pirohlorna faza dominantna u uzorcima BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT i utiče na smanjenje dielektrične konstante.

Na slikama 4.2.5b i 4.2.6b prikazana je zavisnost tangensa gubitaka od temperature i frekvencije za BNT i BNT-BT sinterovanu keramiku. Na osnovu grafika se može za-

ključiti da su gubici za sve uzorke ispod 0,1 kada je temperatura niža od 200°C, dok do njihovog porasta dolazi na višim temperaturama. Ova pojava se može povezati sa termički aktiviranom provodljivošću [63, 75].

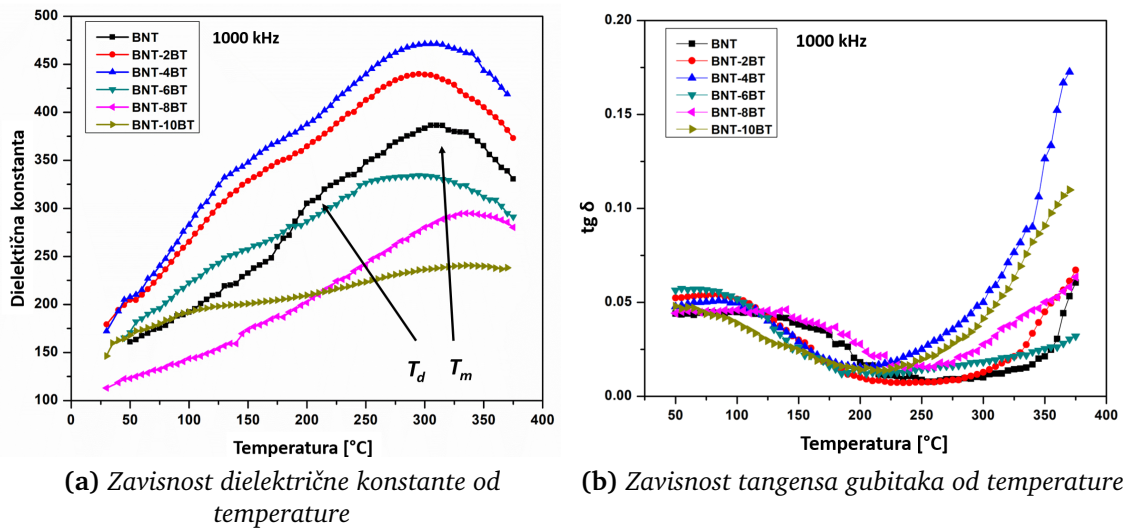


(a) Grafik zavisnosti dielektrične konstante BNT-BT keramike od temperature i frekvencije



(b) Grafik zavisnosti tangensa gubitaka BNT-BT keramike od temperature i frekvencije

Slika 4.2.5: Dielektrična svojstva BNT-BT keramike



Slika 4.2.6: Dielektrična svojstva BNT-BT keramike na 1 MHz

4.2.3 Optimizacija BNT-6BT keramike

Na osnovu rezultata XRD analize BNT-BT praha i sinterovane keramike (slike 4.2.1 i 4.2.2a) i dielektričnih merenja (slika 4.2.5), može se zaključiti da sa povećanjem sadržaja barijum titanata dolazi do povećanja udela sekundarne faze, koja u značajnoj meri narušava funkcionalna svojstva BNT-BT keramike tj. dovodi do smanjenja vrednosti dielektrične konstante. Prema tome, bilo je neophodno optimizovati proces dobijanja dopiranih sistema, te smanjiti ili u potpunosti eliminisati sekundarnu fazu. Kod sistema sa 6 mol% i više barijuma, pirohlorna faza je dominantna, te je BNT-6BT odabran kao sistem na čijem primeru će se izvršiti optimizacija procesnih parametara, s obzirom da se morfotropna granica faza po literaturi nalazi upravo pri ovom sastavu.

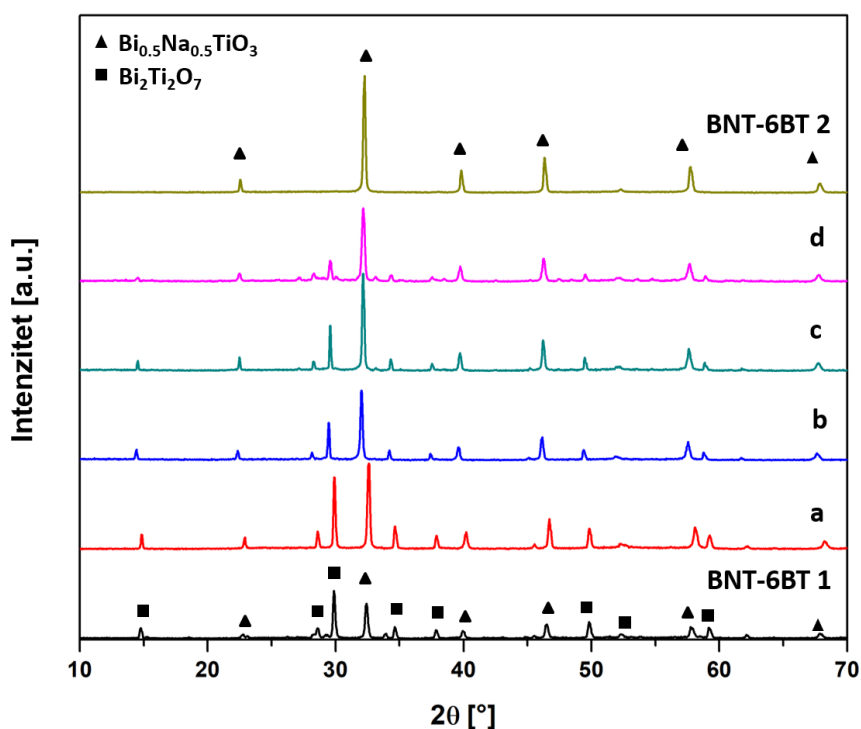
U prethodnim sintezama, BNT-6BT dobijen je hidrotermalnom metodom, kada su nitrati bizmuta i barijuma istovremeno rastvoreni u zajedničkom rastvaraču, u koji je potom dodat natrijum hidroksid. Rastvor prekursora je sintetisan na 180°C u trajanju od 6 h. Nakon toga je izvršeno sinterovanje tableta u cevnoj peći, kada je uzorak postavljen na podlogu od alumine i sinterovan u otvorenoj atmosferi (objašnjeno u eksperimentalnom postupku, slika 3.1.1). Ovaj uzorak je u daljem istraživanju nazvan **BNT-6BT 1**, a prethodno pomenuti procesni parametri su sumirani u tabeli 4.2.1. Rendgenogram uzorka **BNT-6BT 1** prikazan je na slici 4.2.7 kao referentni uzorak za dalje istraživanje. Sledeći koraci su uključivali promenu niza procesnih parametara, koji su se jedan po jedan uključivali u proces, a promena svakog novog parametra praćena je XRD analizom prikazanom na slici 4.2.7.

Prvi korak ka optimizaciji bila je promena redosleda dodavanja prekursora u sintezi praha, kada su pripremljeni odvojeni rastvori BNT i BT, koji su se tek nakon potpunog rastvaranja pomešali. Na rendgenogramu označenom slovom **a**, vidi se da pirohlorna faza više nije primarna. Kao sledeći korak, uveden je proces kalcinacije praha na

800 °C/1 h, a rendgenogram označen slovom **b** pokazuje da je uvođenje kalcinacije dodatno smanjilo udeo pirohlorne faze. Nakon toga, promenjen je i način postavke uzorka za sinterovanje, te je uzorak postavljen na platinsku žicu, okružen prahom prekursora i poklopljen platinskim lončićem, praveći zatvorenu atmosferu zasićenu parama bizmuta i alkalija (detaljnije opisano u eksperimentalnom postupku, slika 3.2.1). Rendgenogram **c** ukazuje da je zatvorena atmosfera pospešila stvaranje perovskitne faze, ali da je pirohlorna faza i dalje prisutna u značajnom udelu, te je bilo potrebno promeniti same uslove sintetisanja, kao što su temperatura i vreme hidrotermalne sinteze. Na rendgenogramu **d** prikazano je da je promena temperature sinteze sa 180 °C na 200 °C skoro u potpunosti eliminisala sekundarnu fazu, te je kao finalni korak povećano i vreme sinteze sa 6 h na 20 h i može se videti da je dobijena jednofazna sinterovana keramika bez prisustva sekundarne faze označena kao **BNT-6BT 2**.

Tabela 4.2.1: Promena procesnih parametara tokom optimizacije BNT-6BT keramike.

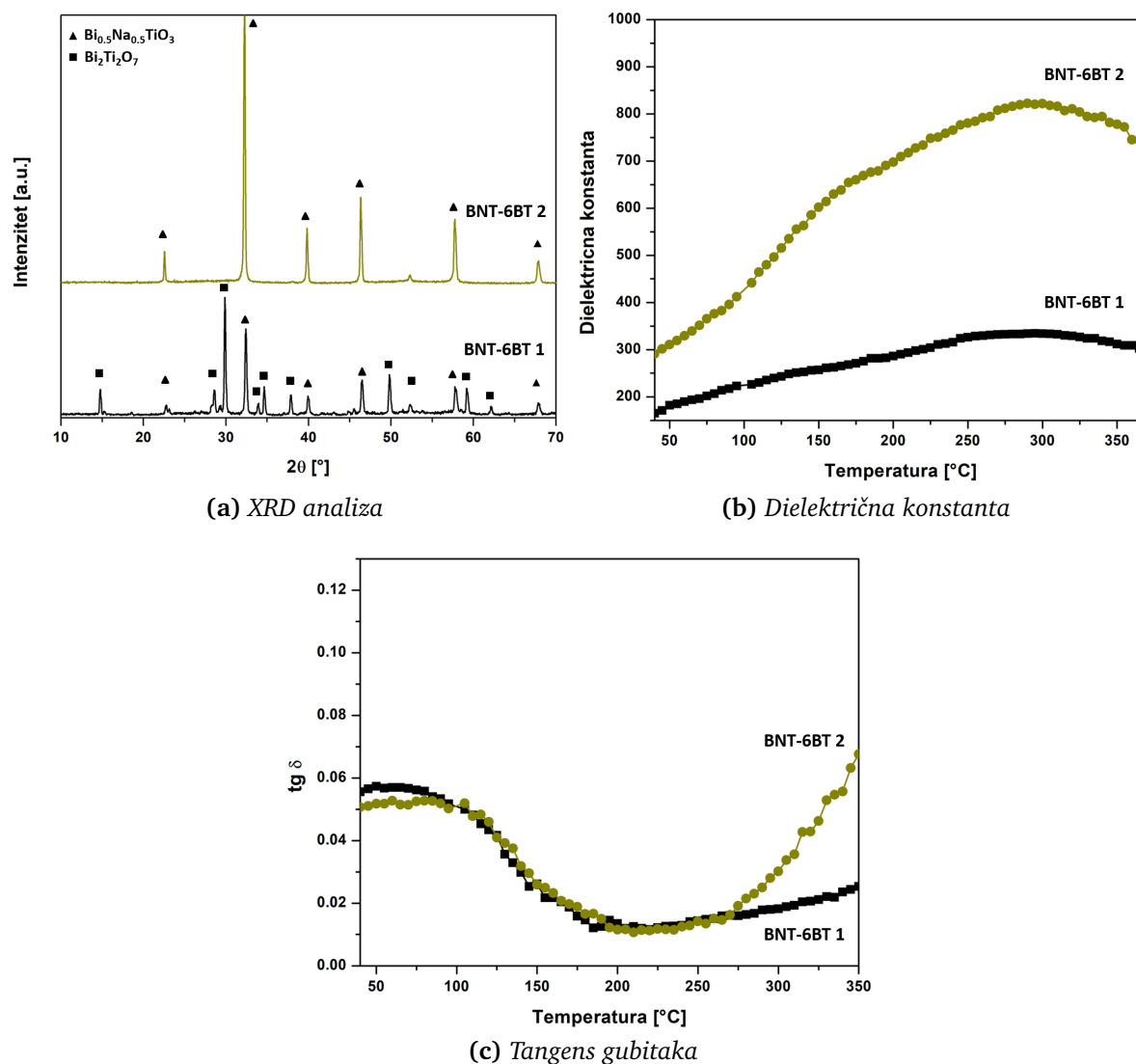
Procesni parametar	BNT-6BT 1	BNT-6BT 2
Redosled dodavanja prekursora	BNT-BT rastvor	Odvojeni BNT i BT rastvori
Kalcinacija	-	800 °C/1 h
Postavka uzorka za sinterovanje	Otvorena atmosfera	Zatvorena atmosfera
Temperatura sinteze	180 °C	200 °C
Vreme sinteze	6 h	20 h



Slika 4.2.7: Uticaj promene procesnih parametara na fazni sastav BNT-6BT keramike

Nakon optimizacije BNT-6BT uzorka, izmerene su dielektrična konstanta i tangens gubitaka za BNT-6BT 1 i BNT-6BT 2 u temperaturnom opsegu od 40 °C do 350 °C na fre-

kvenciji 1 MHz, kako bi se uporedio uticaj faznog sastava na funkcionalna svojstva keramike. Na slici 4.2.8a su izdvojeni rendgenogrami početnog (referentnog) BNT-6BT 1 i optimizovanog BNT-6BT 2, a dielektrična konstanta u zavisnosti od temperature za ova dva sistema prikazana je na slici 4.2.8b. Na grafiku se jasno vidi da je dielektrična konstanta za BNT-6BT 2 značajno veća u odnosu na dielektričnu konstantu za BNT-6BT 1 u celom temperaturnom opsegu merenja. Vrednost ϵ na 40 °C za BNT-6BT 2 iznosi 291, dok ϵ za BNT-6BT 1 na istoj temperaturi iznosi 160. Maksimalna vrednost dielektrične konstante na T_m za BNT-6BT 2 dostiže vrednost od 825, dok za BNT-6BT 1 na istoj temperaturi iznosi 335. Takođe, tangens gubitaka je izmeren za oba uzorka, te se može videti da nije došlo do značajne promene vrednosti, osim u opsegu iznad 270 °C kada dolazi do porasta gubitaka kod BNT-6BT 2 uzorka.



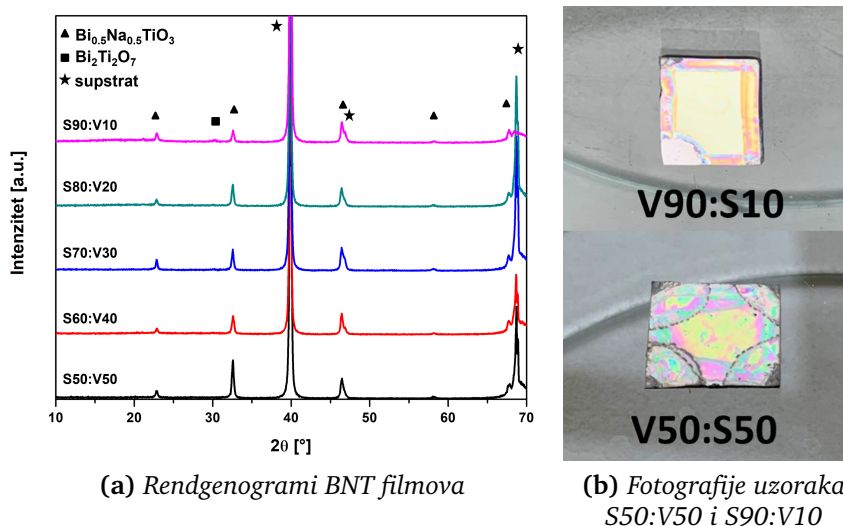
Slika 4.2.8: XRD analiza i dielektrična merenja BNT-6BT 1 i BNT-6BT 2 na 1 MHz

4.3 Dobijanje tankih BNT filmova

Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije jeste dobijanje uniformnih, nanokristalnih tankih bizmut natrijum titanatnih filmova željenog faznog sastava metodom sinteze iz tečne faze, tačnije, sol-gel sintezom. Ispitan je uticaj odnosa rastvarača, izbora supstrata, kao i temperature termičkog tretmana na strukturu i funkcionalna svojstva filmova, a prethodna iskustva stečena tokom sinteze praha metodom iz tečne faze bila su od velikog značaja za optimizaciju procesa dobijanja tankih bizmut natrijum titanatnih filmova.

4.3.1 Uticaj različitog odnosa rastvarača na strukturu BNT filmova

Šestoslojni BNT film nanosen je na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstrat, gde je svaki sloj termički tretiran na 250 °C/2 min i zatim na 700 °C/5 min. Različiti odnosi rastvarača su detaljno objašnjeni u poglavlju Eksperimentalni postupak (tabela 3.4.1), a u ovom poglavlju će biti ispitan njihov uticaj na fazni sastav i kvalitet tankih filmova. Na slici 4.3.1a su prikazani rendgenogrami filmova prilikom čije sinteze su korišćeni sledeći odnosi rastvarača: S50:V50, S60:V40, S70:V30, S80:V20 and S90:V10, pri čemu se udeo sirćetne kiseline povećavao sa 50% na 90% zapremine ukupnog rastvarača.



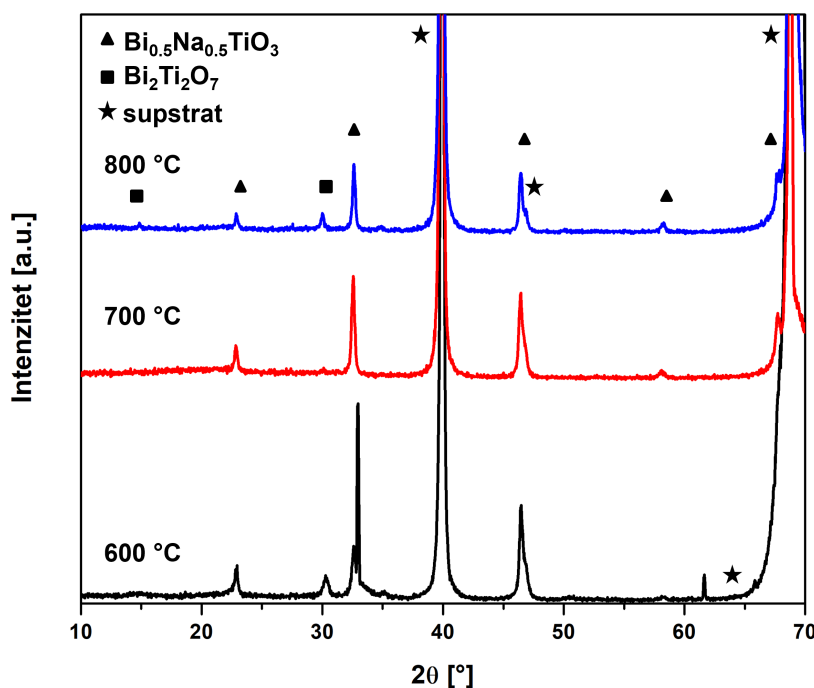
Slika 4.3.1: Uticaj različitog odnosa rastvarača na strukturu BNT filmova

Na prikazanim rendgenogramima se vidi da je dominantna faza u svim uzorcima perovskitna romboedarska Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ faza, identifikovana pomoću COD baze podataka (kartica broj 2103297). Takođe, prisustvo sekundarne pirohlorne Bi₂Ti₂O₇ faze je primećeno, naročito u uzorcima sa većom količinom sirćetne kiseline kao rastvarača. Na slici 4.3.1b su prikazane fotografije uzoraka S50:V50 i S90:V10, na osnovu kojih se jasno vidi da se kvalitet i homogenost filmova narušavaju kada je udeo vode kao rastvarača veći. Naime, BNT film sa odnosom rastvarača S80:V20, se pokazao kao najoptimalniji,

sa dominantnom perovskitnom fazom i uniformnim filmom bez vidljivih pukotina, pa je ovaj uzorak odabran za dalja istraživanja.

4.3.2 Uticaj termičkog tretmana

Osim različitog odnosa rastvarača, ispitan je i uticaj termičkog tretmana na fazni sastav BNT filmova. Filmovi su prošli dvostepeni termički tretman, od kojih je prvi korak na 250 °C/2 min kod svih uzoraka, a drugi korak zagrevanje na 600 °C, 700 °C ili 800 °C sa zadržkom od 5 min na maksimalnoj temperaturi. Na osnovu rendgenograma prikazanih na slici 4.3.2 može se zaključiti da je sekundarna $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ faza prisutna kod filmova zagrevanih na 600 °C i 800 °C, dok je skoro potpuno eliminisana kada je temperatura termičkog tretmana 700 °C. S obzirom da ovaj uzorak poseduje željeni sastav, BNT filmovi u nastavku istraživanja su tretirani termički na 700 °C.

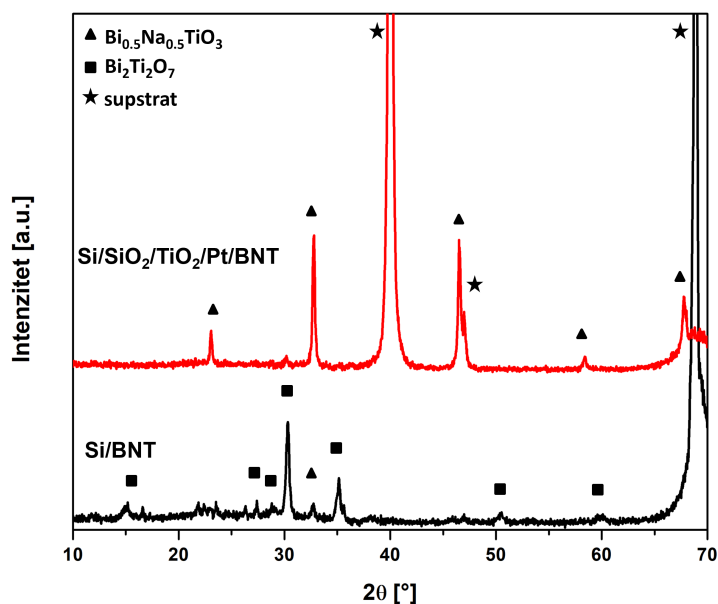


Slika 4.3.2: Uticaj termičkog tretmana na fazni sastav BNT filmova

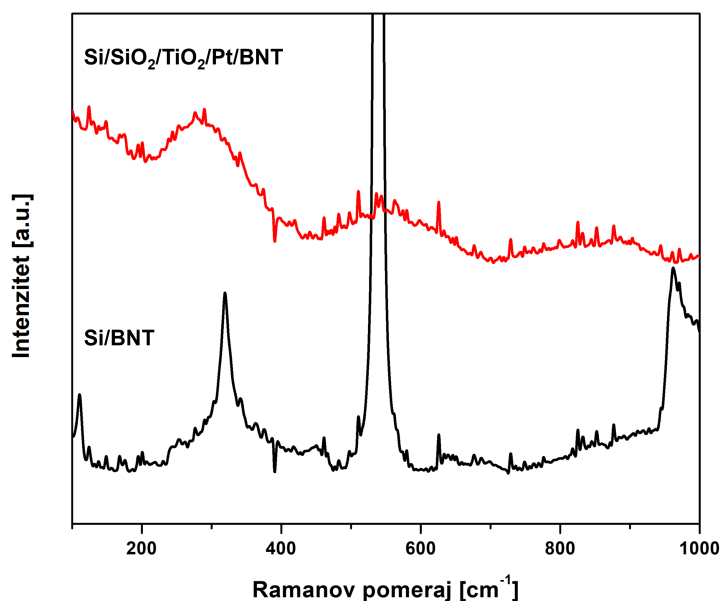
4.3.3 Uticaj različitih supstrata

Bizmut natrijum titanatni rastvor nanesen je na dva različita supstrata: silicijumski (Si supstrat) i $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ (Pt supstrat). Nakon nanošenja 6 slojeva i dvostepenog termičkog tretmana (na 250 °C i 700 °C), fazni sastav uzoraka je ispitan XRD analizom. Uticaj supstrata na fazni sastav BNT filmova, prikazan je na slici 4.3.3. Na grafiku se može videti da je pirohlorna faza kristalisala kao primarna kada je film deponovan na Si supstrat, dok je perovskitna faza kristalisala kao primarna kada je film deponovan na Pt

supstrat. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da sloj platine na površini Pt supstrata igra značajnu ulogu u sprečavanju moguće interakcije silicijumskog supstrata i nanesenih slojeva filma.



Slika 4.3.3: XRD analiza uticaja različitih supstrata na strukturu BNT filmova



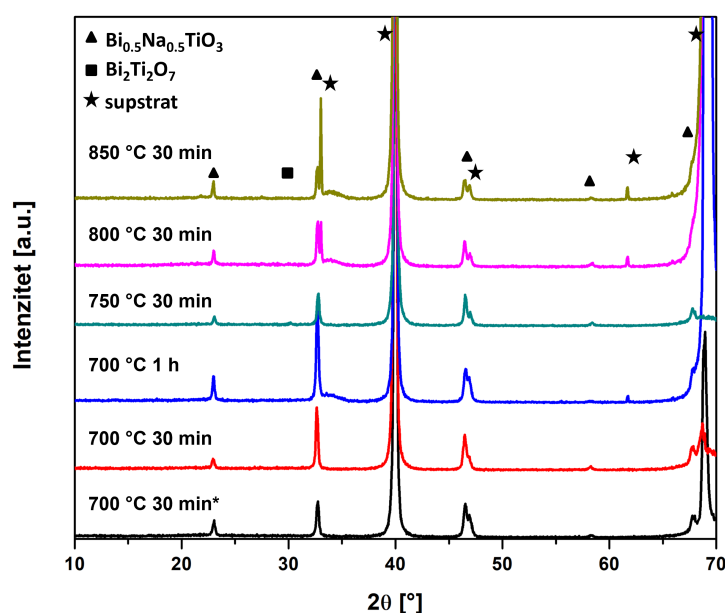
Slika 4.3.4: Ramanovi spektri uticaja različitih supstrata na strukturu BNT filmova

Isti uzorci su ispitani i Ramanovom spektroskopijom, a grafici su prikazani na slici 4.3.4. Film nanesen na Si supstrat poseduje oštre i intenzivne pikove na 111 cm⁻¹, 319 cm⁻¹, 539 cm⁻¹ i 961 cm⁻¹ koji odgovaraju silicijumskom supstratu [76]. Odsustvo

pikova koji odgovaraju vibracijama veza Bi–O i Ti–O u $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fazi povezano je sa kubnom kristalnom strukturom pirohlorne faze, koja je po teoriji Raman neaktivna, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom. Kada se posmatra Ramanov spektar BNT filma nanesenog na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstrat, uočavaju se široki pikovi koji odgovaraju vibracijama veza u perovskitnoj $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ strukturi. Široki pik sa maksimumom na 281 cm⁻¹ povezan je sa vibracijama Ti–O veza [77], dok je drugi široki pik u opsegu 400-700 cm⁻¹ posledica istezanja TiO₆ oktaedara u perovskitnoj strukturi [71, 78, 79].

4.3.4 Finalni termički tretman

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ filmovi na Pt supstratu su finalno zagrevani na temperaturama do 850 °C kako bi se poboljšala kristalizacija i gustina pripremljenih filmova. Uzorak označen kao 700 °C 30 min* je pripremljen prethodno objašnjenim dvostepenim postupkom zagrevanja svakog sloja, dok je nakon termičkog tretmana šestog sloja, ostavljen u peći na 700 °C još dodatnih 30 min. Ostali uzorci su nakon dvostepenog termičkog tretmana izvučeni iz peći, ohlađeni i zatim podvrgnuti finalnom termičkom tretmanu na temperaturama do 850 °C. Uticaj različitih finalnih termičkih tretmana na fazni sastav pripremljenih filmova prikazan je na slici 4.3.5, na osnovu koje se može zaključiti da je sekundarna faza u potpunosti eliminisana kada su uzorci zagrevani na 700 °C.



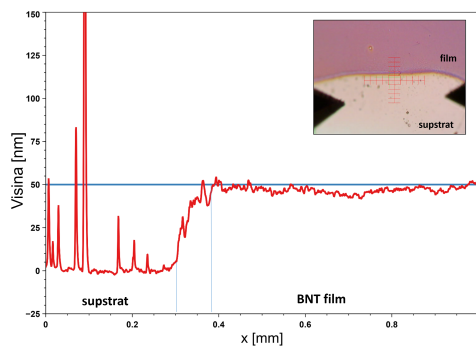
Slika 4.3.5: Rendgenogrami BNT filmova nakon različitih finalnih termičkih tretmana

Kada se maksimalna temperatura termičkog tretmana poveća na 750 °C, 800 °C ili 850 °C dolazi do pojave sekundarne faze. Viša temperatura termičkog tretmana dovodi do pojave isparavanja bizmuta i alkalija koje vode ka formiranju sekundarne faze. Takođe, primećuje se da je kod prvog uzorka (700 °C 30 min*) pik na 22° znatno intenzivniji

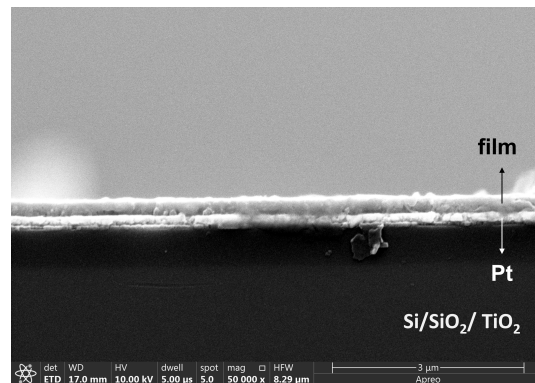
u odnosu na teorijski odnos ovog pika i najintenzivnijeg pika na $32,5^\circ$. Pojava jačeg intenziteta ovog pika (100) se može povezati sa orijentacijom Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstrata koji je takođe 100. Međutim, kako slična pojava nije uočena kod ostalih uzoraka na istom supstratu, može se zaključiti da je termički tretman bio ključan za pojavu usmerenosti u filmu.

4.3.5 Mikrostrukturalna analiza BNT tankih filmova

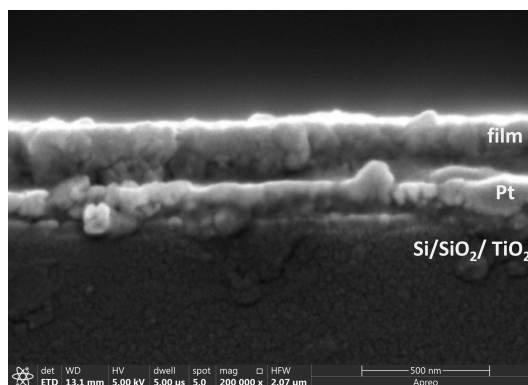
Mikrostrukturalna analiza, analiza debljine slojeva i uniformnost tankih filmova izvršena je pomoću profilometrije i skenirajuće elektronske mikroskopije. Slika 4.3.6a prikazuje profilometrijsku analizu jednog sloja filma nanesenog na Si/SiO₂/TiO₂/Pt supstrat koji je prošao dvostepeni termički tretman (250 °C i 700 °C). Prvi deo grafika predstavlja merenje debljine supstrata, sa kojeg je na ivici uklonjen mokar film kako bi se zadržao kontakt sa platinskim slojem koji ima ulogu donje elektrode u električnim merenjima. U ovom delu snimanja, jasno se vide velike varijacije u debljini i intenzivni pikovi, koji ukazuju na pojavu defekata i neravnomerno uklanjnje mokrog filma sa ivice supstrata. Suprotno od pojave defekata na ovom delu uzorka, deo sa filmom je uniforman i ne dolazi do značajnih odstupanja u debljini filma, a debljina jednog sloja filma iznosi između 40 nm i 53 nm.



(a) Profilometrijska analiza



(b) SEM snimak pri uvećanju 50.000x



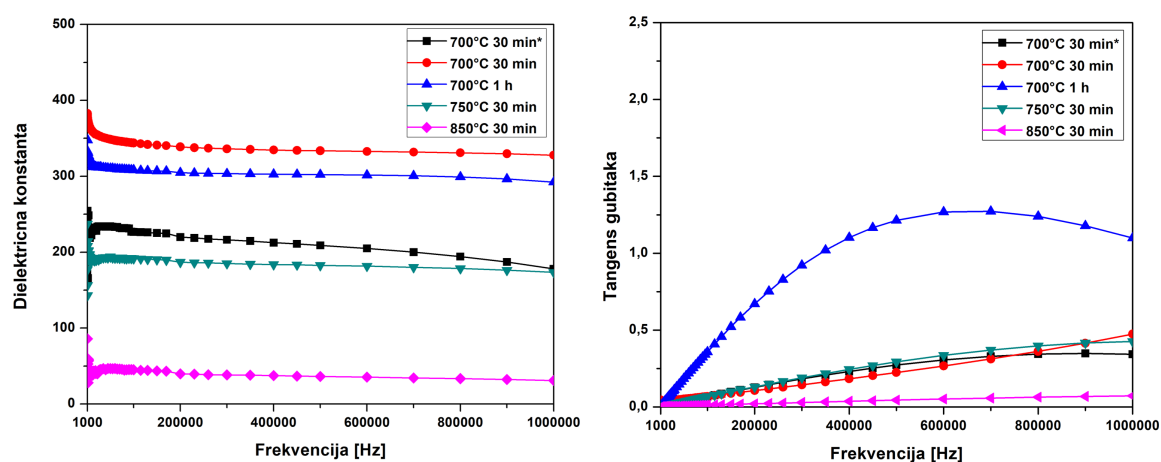
(c) SEM snimak pri uvećanju 200.000x

Slika 4.3.6: Mikrostrukturalna analiza BNT tankih filmova

Slike 4.3.6b i 4.3.6c predstavljaju SEM snimke poprečnog preseka šestoslojnog tanog filma koji je prošao dvostepeni termički tretman i finalno je zagrevan na 700 °C u trajanju od 30 min. Na slici 4.3.6b, pri uvećanju od 50.000x vidi se kontinuitet filma i dobra adhezija na supstratu, kao i odsustvo pukotina. Nakon toga, izvršeno je snimanje pri većem uvećanju (200.000x), gde se vidi da je šestoslojni film uniformne debljine koja varira između 235 nm i 260 nm u celom opsegu snimanja. Ovo je u odličnoj saglasnosti sa rezultatima profilometrijske analize gde se može videti da je debljina jednog sloja oko 40 nm. Takođe, utvrđeno je dobro prijanjanje filma na supstrat, kao i homogenost bez značajnih defekata i pukotina.

4.3.6 Dielektrična merenja

Dielektrična merenja tankih filmova nakon finalnog zagrevanja su izvršena kako bi se ispitaio uticaj termičkog tretmana na funkcionalna svojstva BNT filmova. Dielektrična konstanta i tangens gubitaka izmereni su u opsegu frekvencija od 1 kHz do 1 MHz na sobnoj temperaturi. Na slici 4.3.7a je prikazan grafik zavisnosti dielektrične konstante od frekvencije za 5 uzoraka koji su prošli drugačiji termički tretman, a čiji su rendgenogrami prikazani prethodno na slici 4.3.5. Najveću vrednost dielektrične konstante (između 330 i 350) poseduje uzorak koji je prošao finalni termički tretman na 700 °C u trajanju od 30 min, kao i uzorak zagrevan na 700 °C u trajanju od 1 h kod kojeg dielektrična konstanta iznosi 295-325 u merenom opsegu frekvencija. Zatim, uzorak koji je prošao drugačiji termički tretman (700 °C/30 min*) ima nižu dielektričnu konstantu (175-230). Naime, uzorci zagrevani na višim temperaturama (750 °C i 850 °C) pokazuju niže vrednosti dielektrične konstante, što može biti posledica prisustva sekundarnih faza. Takođe, može se primetiti da ne dolazi do značajne promene dielektrične konstante sa promenom frekvencije ni kod jednog uzorka.



(a) Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije (b) Zavisnost tangensa gubitaka od frekvencije

Slika 4.3.7: Dielektrična merenja BNT filmova nakon finalnog termičkog tretmana

Na slici 4.3.7b prikazana je zavisnost tangensa gubitaka od frekvencije na sobnoj temperaturi. Tangens gubitaka je kod svih uzoraka, osim uzorka zagrevanog na 700 °C/1 h, u opsegu do 0,4, dok samo kod pomenutog uzorka dolazi do neočekivanog porasta krive gubitaka. Na osnovu dielektričnih merenja, može se zaključiti da uzorak koji je prošao finalni termički tretman na 700 °C u trajanju od 30 min poseduje najvišu vrednost dielektrične konstante, jednofazan sistem bez sekundarne faze, a kao što se moglo videti i na SEM snimku (4.3.6c) i uniformnost u strukturi bez značajnih defekata.

GLAVA 5

DISKUSIJA

U prethodnom poglavlju dat je prikaz svih dobijenih rezultata, kao i tumačenje i analiza navedenih, dok će u ovom poglavlju akcenat biti na dubljoj analizi optimizacije procesa dobijanja prahova, keramike i tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata.

5.1 Optimizacija procesa dobijanja prahova i keramike na bazi bizmut natrijum titanata

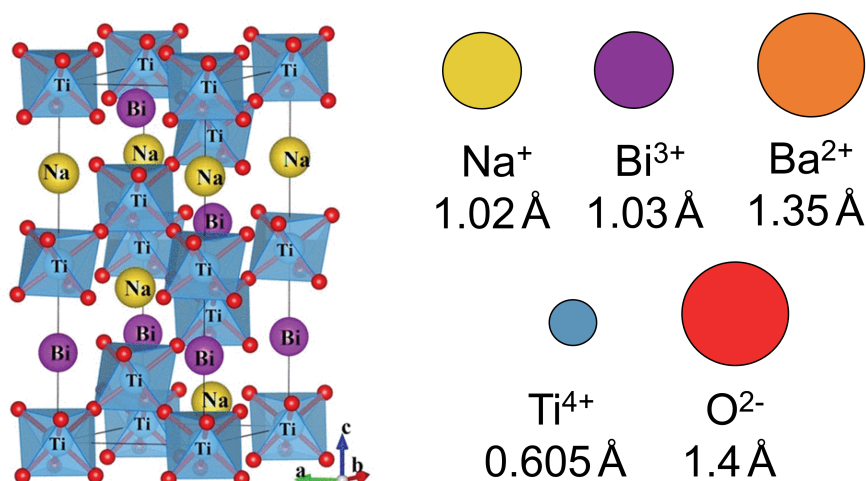
Metode sinteze prahova iz čvrste faze predstavljaju dominantan način dobijanja bizmut natrijum titanatnih prahova otkako su ovi sistemi prepoznati kao potencijalni kandidati za primenu u piezoelektričnim komponentama. Postoji niz prednosti dobijanja prahova iz čvrste faze, a neke od najznačajnijih su dostupni oksidni prekursori, sinteza bez rastvarača, a samim tim i problema sa njegovim uklanjanjem, kao i lakša kontrola stehiometrije. Međutim, ova metoda nosi niz nedostataka kao što su visokotemperaturna i često nekoliko puta ponovljena kalcinacija praha, česta pojava unošenja nečistoća prilikom usitnjavanja prahova i sinterovanje na visokim temperaturama prilikom prevođenja praha u keramiku visoke gustine. Takođe, usled velike potrošnje energije tokom procesa, metode sinteze u čvrstoj fazi ne prate osnovne ciljeve ekoloških principa, kao što su ušteda i smanjenje potrošnje energije [80, 81].

U ovoj doktorskoj disertaciji, prahovi su sintetisani iz tečne faze, hidrotermalnom metodom, koja pruža niz prednosti u odnosu na metodu sinteze u čvrstoj fazi, kao što su niske temperature sinteze i visoka reaktivnost, mogućnost manipulacije morfologijom (dobijanje 1D, 2D i 3D struktura) i veličinom čestica (od nekoliko nanometara do mikronskih čestica) kao i ušteda energije, koja vodi do zadovoljavanja ekoloških zahteva i ekonomske isplativosti procesa. Međutim, iako su se metode sinteze u tečnoj fazi pokazale kao adekvatne za dobijanje bizmut natrijum titanatnih prahova, ključni izazov

predstavlja ugradnja velikog broja jona iz tečne faze na odgovarajuća mesta u strukturi kako bi se dobio jednofazni sistem. Iako se u većini naučnih radova akcenat formiranja jednofaznog sistema stavlja na odgovarajući termički tretman, u poglavlju 4.1 (Dobijanje BNT praha) pokazano je da različiti parametri celog procesa utiču na fazni sastav praha. Počevši od same hidrotermalne sinteze, koja je zastupljena u ovoj doktorskoj disertaciji, bilo je potrebno odabrati adekvatne uslove sinteze kao što su vreme sinteze, temperatura sinteze, izbor prekursora, a i sam izbor postavke hidrotermalne sinteze je imao značajan uticaj na strukturu prahova. Sa osvrtom na literaturu, većina autora je kao optimalne parametre sinteze navela 180 °C i 20 h, dok je u ovom radu vreme sinteze čistog bizmut natrijum titanata skraćeno na samo 6 h. Takođe, većina prethodnih naučnih radova favorizuje korišćenje postavke *Roth* autoklava i podešavanja temperature preko pritiska, a u ovoj disertaciji je pokazan postupak pojednostavljenja sinteze u sušnici, kod kojeg je vreme postavke sinteze i same reakcije smanjeno i do nekoliko časova, a dobijeni rezultati su zadovoljavajući i uporedivi sa rezultatima dobijenim od strane drugih autora [47, 49, 54, 60].

Nakon optimizacije BNT praha, sledeći izazov bio je prevođenje dobijenog praha u keramiku visoke gustine, što je detaljno prikazano u poglavlju 4.2. XRD analizom (slika 4.1.9) keramike sinterovane na različitim temperaturama, ustanovljeno je da sa povišenjem temperature sinterovanja sa 1050 °C na 1100 °C dolazi do smanjenja udela sekundarne faze, ali da sa daljim povišenjem temperature na 1150 °C ponovo dolazi do javljanja sekundarne faze. Uporedo sa praćenjem faznog sastava, bilo je potrebno dobiti i keramiku visoke gustine, iznad 90% teorijske gustine, što dodatno povećava kompleksnost samog procesa. S obzirom da se povećanje gustine materijala postiže povišenjem temperature, kada u isto vreme dolazi i do narušavanja stehiometrije prilikom ispravljanja bizmuta i alkalija i pojave sekundarne faze, bilo je potrebno naći optimalne parametre kako bi se dobio sistem sa željenom fazom, ali i sa gustinom iznad 90% teorijske gustine. Na osnovu rendgenograma (slika 4.1.9) i SEM snimaka (slika 4.2.4) utvrđeno je da je su optimalni parametri sinterovanja 1100 °C/1 h.

Optimizacija čistog BNT praha i keramike predstavlja kompleksan proces u kojem se dva katjona ugrađuju u rogljeve jedinične kristalne ćelije, tako što polovinu mesta zauzimaju joni bizmuta, a drugu polovinu zauzimaju joni natrijuma. Međutim, proces se dodatno komplikuje kada se deo jona bizmuta i natrijuma zamenjuje jonima barijuma, kako bi došlo do formiranja morfotropne granice faza u sistemu $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sa ciljem da se poboljšaju funkcionalna svojstva bizmut natrijum titanata. Na osnovu rezultata prikazanih u poglavlju 4.3.1 (Strukturalna karakterizacija BNT-BT praha i keramike) vidi se da sa povećanjem udela Ba^{2+} u BNT-BT prahu i keramici dolazi do povećanja sadržaja pirohlorne faze. U uzorcima koji sadrže 6 mol% Ba^{2+} i više, pirohlorna faza postaje dominantna. Ukoliko se u obzir uzme činjenica da je u strukturu potrebno ugraditi jon Ba^{2+} (1.35 Å) koji je mnogo većeg radijusa od prisutnih Na^+ (1.02 Å) i Bi^{3+} (1.03 Å), jasno je da može doći do pojave sekundarnih faza. Šematski prikaz rom-



Slika 5.1.1: Šematski prikaz romboedarske strukture i veličine jonskih radijusa u sistemu $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ [82]

boedarske strukture $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ i poređenje veličina jonskih radijusa mogu se videti na slici 5.1.1. S obzirom na problematiku faznog sastava u dopiranim sistemima, ceo segment ove doktorske disertacije (poglavlje 4.3.3) bavi se optimizacijom BNT-6BT keramike, kako bi se dobio jednofazni sistem, ali i ispratio uticaj različitih parametara na eliminaciju sekundarne faze. Tabela 4.2.1 i slika 4.2.7 prikazuju na koji način sukcesivna promena procesnih parametara utiče na uklanjanje sekundarnih faza. Pokazano je da redosled dodavanja prekursora (pravljenje odvojenih BNT i BT rastvora), uvođenje koraka kalcinacije i postavka uzorka za sinterovanje imaju veliki uticaj na fazni sastav BNT keramike. Međutim, da bi se postigao sistem bez sekundarne faze, bilo je potrebno vratiti se korak unazad i promeniti parametre same sinteze, kao što su temperatura i vreme. Nakon povećanja temperature sinteze sa 180 °C na 200 °C i vremena sinteze sa 6 h na 20 h, dobijen je jednofazni sistem. Naime, poznato je da u hidrotermalnoj sintezi u autoklavu, pri konstantnoj zapremini, dolazi do povećanja pritiska sa povećanjem temperature, što je uticalo na inkorporaciju jona barijuma u strukturu i zauzimanje predviđenih mesta. Takođe, u ovom delu disertacije pokazano je da je usmeravanje reakcije u željenom smeru i dobijanje jednofaznog sistema posledica, ne samo promene jednog parametra procesa, već niza parametara od kojih je svaki delimično doprineo eliminaciji pirochlorne faze.

5.2 Optimizacija procesa dobijanja tankih filmova na bazi bizmut natrijum titanata

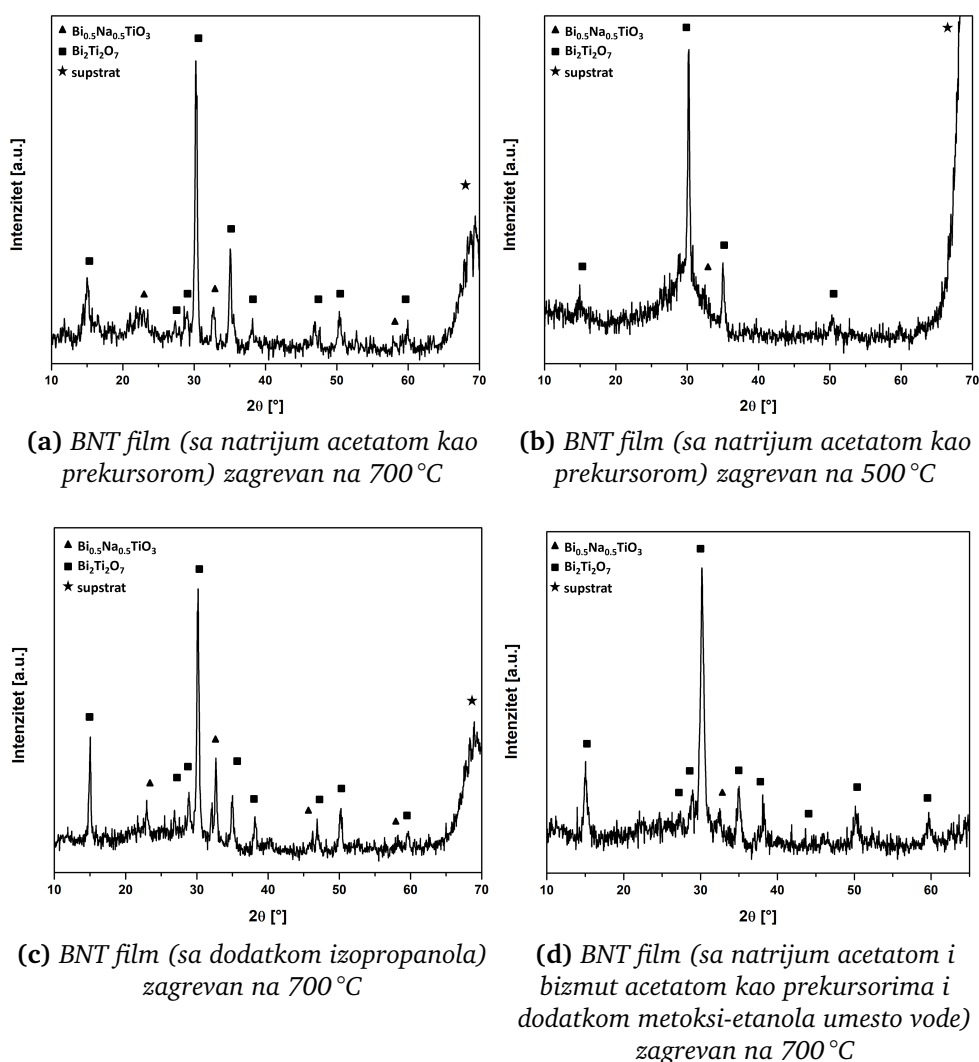
Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio je dobijanje $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ tankih filmova i praćenje uticaja procesnih parametara na strukturu, kvalitet i funkcionalna svojstva materijala. Od ključnog značaja jeste optimizacija procesa dobijanja filmova sa perovskitnom strukturom i eliminisanje neželjene pirohlorne $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ faze koja je često prisutna u sistemu, a značajno narušava funkcionalna svojstva, kao što je pokazano na primeru rezultata merenja dielektričnih svojstava BNT filmova sa različitim finalnim termičkim tretmanima (poglavlje 4.4.6 - slika 4.3.7a). Prethodna istraživanja u ovoj oblasti od strane drugih autora su pokazala da je pirohlorna faza intermedijarna faza koja favorizuje niže temperature termičkog tretmana (ispod 650°C) i da se najčešće javlja kao prva kristalna faza iz rastvora, a adekvatnim procesiranjem se prevodi u stabilnu perovskitnu BNT fazu [57, 83, 84]. Međutim, prisustvo pirohlorne faze je veoma često i na višim temperaturama (uobičajeno iznad 800°C) usled isparavanja bizmuta i alkalija i narušavanja stehiometrije [58]. Činjenica da se neželjena faza javlja i na nižim i na višim temperaturama termičkog tretmana ukazuje na kompleksnost samog sistema i tanke granice između postizanja jednofaznog materijala i pojave pirohlorne faze.

U ovom radu, prikazano je dobijanje filmova sol-gel metodom, pri čemu su ispitani uticaji različitog odnosa rastvarača, odabira supstrata i termičkog tretmana na fazni sastav, homogenost filma i finalno na dielektrična svojstva materijala. Prvi parametar koji je ispitan jeste variranje odnosa sirćetne kiseline i vode kao rastvarača. Na osnovu rezultata XRD analize i prikazanih fotografija (slike 4.3.1a i 4.3.1b), može se zaključiti da velika količina sirćetne kiseline kao rastvarača (uzorak S90:V10) vodi ka pojavi sekundarne faze zbog velikog broja organskih komponenti koje je termičkim tretmanom neophodno ukloniti iz sistema, a sa druge strane, usled manjeg površinskog napona sirćetne kiseline u odnosu na vodu, dobija se kontinualan film bez značajnih defekata i pukotina. Nasuprot tome, kod uzoraka s velikom količinom vode (S50:V50) dolazi do formiranja željene faze, ali je ustanovljeno da voda kao rastvarač ima negativan uticaj na kvalitet tankog filma i dovodi do poteškoća nanošenja rastvora na supstrat usled velikog površinskog napona vode. Finalno, kao optimalan odnos rastvarača se pokazao sistem sa 80% sirćetne kiseline i 20% vode, pri čemu je dobijen jednofazan sistem bez pirohlorne faze.

Sledeći korak bio je odabrati adekvatnu temperaturu termičkog tretmana pojedinačnih slojeva, te je izvršeno dvostepeno zagrevanje uzoraka. Prvi korak za sve uzorke bio je zagrevanje na 250°C , a zatim na 600°C , 700°C ili 800°C . Rezultati rendgenostrukturne analize, prikazani na slici 4.3.2, pokazali su da je optimalna temperatura zagrevanja 700°C , kada je sekundarna faza skoro u potpunosti eliminisana, dok na nižim i višim temperaturama dolazi do pojave pirohlorne faze, što je u saglasnosti sa pomenutim navodima iz literature [58].

Nakon ispitivanja uticaja termičkog tretmana, izvršena je analiza uticaja supstrata na fazni sastav BNT filmova. U analizu su uključeni Si/SiO₂/TiO₂/Pt (Pt supstrat) i silicijumski (Si supstrat). Iako silicijumski supstrat nije adekvatan odabir za primenu u elektronskim komponentama, a samim tim ni za merenja dielektričnih osobina, jer nije provodan i ne može da se koristi kao donja elektroda pri merenju, ovaj supstrat se najčešće koristi u početnim koracima istraživanja strukture i faznog sastava, s obzirom na svoju dostupnost i znatno nižu cenu, u odnosu na ostale supstrate, uključujući i Pt supstrat. Tokom prvih nekoliko sinteza, filmovi su nanošeni na Si supstrat uz promenu termičkog tretmana, nakon čega je izvršena je XRD analiza ovih uzoraka. Na slici 5.2.1 su prikazani rezultati rendgenostrukturne analize filmova nanosenih na silicijumski supstrat pri različitim uslovima sinteze ili termičkog tretmana. Primećeno je da se kod svih uzoraka, bez obzira na promene procesnih parametara, kao dominantna faza dobija pirohlorna Bi₂Ti₂O₇ faza. Ovaj podatak nije pronađen u literaturi, jer je većina radova fokusirana na nanošenje filmova na provodan Pt supstrat. Osim toga, nije primećen značajan negativan uticaj silicijumskog supstrata na fazni sastav sličnih sistema (kao što je barijum titanat), pri čemu se niz različitih istraživanja strukture materijala pronađen u literaturi vrši upravo na filmovima nanesenim na silicijumski supstrat [85–87]. Ovaj zanimljiv fenomen pojave pirohlorne faze kada se rastvor nanese na Si supstrat ispitan je u poređenju sa rastvorom nanesenim na Pt supstrat, pri istim uslovima. U rezultatima (slike 4.3.3 i 4.3.4) jasno se vidi da je pirohlorna faza dominantna kad je BNT film nanesen na Si supstrat, a da je perovskitna faza dominantna kada je BNT film nanesen na Pt supstrat. S obzirom da je pirohlorna Bi₂Ti₂O₇ faza veoma kompleksan sistem, tačan mehanizam formiranja ove faze na silicijumskom supstratu nije definisan, ali je jasno da dolazi do određene interakcije između supstrata i bizmut titanijum oksidne faze. Jedno od mogućih objašnjenja jeste da dolazi do povezivanja kiseonika iz oksidisanog površinskog sloja silicijuma (SiO₂) sa bizmutom i titanijumom iz nanesenog rastvora kada dodatna količina kiseoničnih jona favorizuje formiranje pirohlorne u odnosu na bizmut natrijum titanatnu fazu. Iako ova teorija nije potvrđena, jasno je da prisustvo inertnog sloja platine na supstratu sprečava interakciju između supstrata i filma, te se u tom slučaju kao primarna faza javlja Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ perovskitna faza.

Poslednji korak optimizacije u ovom radu jeste ispitivanje uticaja finalnog termičkog tretmana na fazni sastav i dielektrične osobine BNT filmova. Finalni termički tretman predstavlja dodatni korak u procesiranju tankih filmova koji ima ulogu poboljšanja kristalizacije i gustine tankog filma. Uzorci su zagrevani na različitim temperaturama od 700 °C do 850 °C, a na slici 4.3.5 (poglavljje 4.4.4) se može primetiti da je krucijalan korak ka jednofaznom sistemu dvostepeni postupak zagrevanja svakog pojedinačnog sloja filma, dok finalni termički tretman u mnogo manjoj meri može da promeni fazni sastav filmova. S obzirom da je primarna BNT faza već formirana prilikom dvostepenog procesa zagrevanja, ona ostaje stabilna i dominantna i nakon finalnog zagrevanja. Nakon strukturne analize, izmerena su dielektrična konstanta i tangens gubitaka, te je



Slika 5.2.1: Rendgenostrukturalna analiza BNT filmova na silicijumskom supstratu

ustanovljeno da uzorak zagrevan na 700 °C/30 min poseduje dielektričnu konstantu do 350, dok je kod uzorka zagrevanog na 850 °C/30 min dielektrična konstanta oko 50. Naime, dielektrična merenja ovih uzoraka su pokazala da se i najmanja promena u sastavu tankih filma, koja ne deluje značajna prilikom strukturne analize, odražava na funkcionalna svojstva materijala.

U ovom poglavlju predstavljena je analiza kompleksnosti strukture materijala na bazi bizmut natrijum titanata (praha, keramike i tankih filmova) i značaj odabira odgovarajućih procesnih parametara na dobijanje jednofaznog sistema. Može se zaključiti da i najmanja promena temperature termičkog tretmana, prekursora, dodatka jona u strukturu i drugo, vodi ka značajnoj promeni faznog sastava, koji je potrebno optimizovati sa ciljem da se ukloni nepoželjna pirohlorna faza, što je bio jedan od osnovnih ciljeva ove doktorske disertacije.

GLAVA 6

ZAKLJUČCI

U sklopu ove doktorske disertacije sintetisani su prahovi na bazi bizmut natrijum titanata hidrotermalnom metodom, koji su procesom sinterovanja prevedeni u gustu keramiku. Ispitan je uticaj različitih parametara hidrotermalne sinteze na fazni sastav i morfologiju prahova, a nakon toga i uticaj termičkog tretmana i dodatka Ba^{2+} na strukturu i funkcionalna svojstva sinterovane keramike. Takođe, izvršena je sinteza tankih višeslojnih filmova sol-gel metodom koji su nanoseni na odgovarajuće supstrate. Uticaj supstrata, rastvarača i termičkog tretmana na dobijanje filmova sa željenim faznim sastavom je praćen i određeni su optimalni parametri koji vode ka dobijanju čiste perovskitne faze. U narednom delu teksta biće prikazani najvažniji rezultati koji su izvedeni na osnovu strukturne i funkcionalne karakterizacije praha, keramike i tankih filmova.

U prvom delu ovog poglavlja biće predstavljeni najvažniji zaključci vezani za dobijanje praha i keramike na bazi bizmut natrijum titanata.

- Prahovi $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ su uspešno sintetisani hidrotermalnom metodom, pri čemu su se temperatura od $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i vreme sinteze od 6 h pokazali kao optimalni parametri sa dominantnom perovskitnom fazom i sfernim česticama veličine u opsegu 100-200 nm.
- Sinteza je izvršena pri različitim postavkama hidrotermalne metode od kojih se postavka sa *Roth* sistemom pokazala kao prihvatljiva u smislu dobijanja željenog faznog sastava praha, ali neadekvatna zbog velike potrošnje hemikalija i indirektnog merenja temperature preko pritiska, koje može uneti nepreciznosti u proračun. Postavka koja uključuje grejni medijum takođe nije dala najbolje rezultate zbog poteškoća sa postizanjem temperatura viših od $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ i nestabilnosti silikonskog ulja. Sinteza praha u sušnici se pokazala kao najadekvatnija, s obzirom da je dobijen željeni fazni sastav praha, a sam proces je pojednostavljen i mnogo kraći od prethodna dva.

- Ispitan je i uticaj prekursora titanijuma na fazni sastav BNT praha, pri čemu su na oba načina dobijeni zadovoljavajući fazni sastavi, ali je kod sistema sa titanijum butoksidom kao prekursorom sekundarna faza smanjena u značajnijoj meri, te je ovaj prekursor korišćen za dalje istraživanje.
- Optimizovani prah $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ je presovan u tablete i sinterovan na različitim temperaturama u opsegu od 1050°C do 1150°C pri čemu je temperatura sinterovanja 1100°C odabrana kao optimalna, s obzirom da je dominantna faza romboedarska BNT faza. Rezultati Ramanove spektroskopije ukazuju na prisustvo vibracija veza Bi–O, Na–O, Ti–O što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom.
- Nakon optimizacije praha i keramike čistog bizmut natrijum titanata, izvršena je sinteza $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (pri čemu je $x = 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$ i $0,1$) i prevođenje ovog sistema u gustu keramiku. XRD analiza praha i keramike ukazuje na prisustvo romboedarske BNT faze kao dominantne faze u sistemima BNT, BNT-2BT i BNT-4BT, dok sa daljim povećanjem sadržaja barijuma pirohlorna faza postaje primarna. SEM mikrofotografije pokazuju da je dobijena keramika visoke gustine (oko 90% teorijske gustine) sa veličinom pora ispod $1\ \mu\text{m}$. S obzirom da je površina poprečnog preseka tablete snimljena nakon svežeg loma, zrna i granice zrna su slabo vidljive, ali na osnovu snimka površine tablete se može pretpostaviti da su zrna veličine oko $1.5\ \mu\text{m}$.
- Dielektrična merenja BNT-BT keramike ukazuju da su u svim uzorcima prisutni difuzni fazni prelazi karakteristični za relaksorsku grupu feroelektričnih materijala. Dielektrična konstanta koja kod čistog bizmut natrijum titanata iznosi 398 na temperaturi T_m (oko 320°C), raste kod uzoraka BNT-2BT i BNT-4BT, dok sa većim sadržajem barijuma, dielektrična konstanta naglo opada. Ovaj rezultat dielektričnih merenja je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize, gde se vidi da je kod uzoraka BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT pirohlorna faza dominantna, što u značajnoj meri narušava dielektrična svojstva materijala.
- Pojava pirohlorne faze kao primarne kod uzoraka BNT-6BT, BNT-8BT i BNT-10BT ukazala je na činjenicu da prethodno odabrani procesni parametri jesu odgovarajući za čist BNT, ali da je potrebno ponovo optimizovati sistem kada se u sastav doda i barijum. Priprema odvojenih BNT i BT rastvora, povećanje temperature sinteze na 200°C vremena sinteze na 20 h, uvođenje koraka kalcinacije i drugačije postavke uzorka za sinterovanje (zatvorena atmosfera sa prahom oko tablete) kao rezultat dale su jednofazan BNT-6BT sistem sa potpunom eliminacijom sekundarne faze. Optimizacija faznog sastava imala je značajan uticaj i na dielektrična merenja, pa je dielektrična konstanta kod optimizovanog uzorka i do 3 puta veća u odnosu na vrednosti dobijene kod neoptimizovanog uzorka.

U drugom delu ovog poglavlja biće izneti zaključci koji se mogu izvesti na osnovu strukturne i funkcionalne karakterizacije tankih filmova.

- $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ tanki filmovi sintentisani su sol-gel metodom, tako što su nitrati bizmuta i natrijuma rastvoreni u sirćetnoj kiselini i vodi, a titanijum butoksid je stabilisan malom količinom acetyl acetona. Ustanovljeno je da odnos sirćetne kiseline i vode kao rastvarača ima značajnu ulogu u procesiranju BNT tankih filmova. Na osnovu XRD analize i posmatranja površine filma, kao optimalan odnos pokazao se rastvarač sa 80% sirćetne kiseline i 20% vode, kada su dobijeni uniformni filmovi sa dominantnom perovskitnom fazom.
- XRD analiza pokazala je da je optimalna temperatura termičkog tretmana je $700\text{ }^\circ\text{C}$, dok se na višim temperaturama ($800\text{ }^\circ\text{C}$) i nižim temperaturama ($600\text{ }^\circ\text{C}$) javlja i pirohlorna faza.
- Ispitivanjem uticaja supstrata na fazni sastav BNT filmova, XRD analizom i Ramanovom spektroskopijom je ustanovljeno da perovskitna BNT faza kristališe kada je film nanesen na Si/SiO₂/TiO₂/Pt, dok pirohlorna faza kristališe kada je film nanesen na Si supstrat. Ovaj rezultat pokazuje značaj sloja platine koji sprečava mogući uticaj supstrata na fazni sastav filma.
- Različiti uslovi finalnog termičkog tretmana su ispitani, pri čemu se film termički tretiran na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 30 min pokazao kao najoptimalniji. XRD analiza je pokazala da je pri ovim uslovima sekundarna faza u potpunosti eliminisana, a SEM snimci da je dobijen homogen, uniforman film debljine između 235 nm i 260 nm sa dobrom adhezijom na supstrat. Dielektrična merenja su pokazala da ovaj uzorak poseduje najvišu vrednost dielektrične kontante, koja iznosi između 330 i 350 na sobnoj temperaturi u celom opsegu frekvencija (od 1 kHz do 1 MHz).

GLAVA 7

BIBLIOGRAFIJA

- [1] K. Shibata, R. Wang, T. Tou, J. Koruza, Applications of lead-free piezoelectric materials, *MRS Bulletin* 43 (8) (2018) 612–616.
- [2] E. L. Pradeesh, S. Udhayakumar, M. G. Vasundhara, G. K. Kalavathi, A review on piezoelectric energy harvesting, Vol. 28, Springer Berlin Heidelberg, 2022.
- [3] J. Rödel, W. Jo, K. T. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (6) (2009) 1153–1177.
- [4] T. Takenaka, K.-i. Maruyama, K. Sakata, $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (Part 1, No. 9B) (1991) 2236–2239.
- [5] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic, J. Rödel, Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics, *Journal of Applied Physics* 109 (1) (2011) 014110.
- [6] A. Nechibvute, A. Chawanda, P. Luhanga, Piezoelectric energy harvesting devices: An alternative energy source for wireless sensors, *Smart Materials Research* 2012 (2012) 1–13.
- [7] L. Dhakar, *Triboelectric Devices for Power Generation and Self-Powered Sensing Applications*, Springer Singapore, 2017.
- [8] L. Li, J. Xu, J. Liu, F. Gao, Recent progress on piezoelectric energy harvesting: structures and materials, *Advanced Composites and Hybrid Materials* 1 (3) (2018) 478–505.

- [9] D. Maurya, M. Peddigari, M.-G. Kang, L. D. Geng, N. Sharpes, V. Annapureddy, H. Palneedi, R. Sriramdas, Y. Yan, H.-C. Song, Y. U. Wang, J. Ryu, S. Priya, Lead-free piezoelectric materials and composites for high power density energy harvesting, *Journal of Materials Research* 33 (16) (2018) 2235–2263.
- [10] S. Priya, H.-C. Song, Y. Zhou, R. Varghese, A. Chopra, S.-G. Kim, I. Kanno, L. Wu, D. S. Ha, J. Ryu, R. G. Polcawich, A review on piezoelectric energy harvesting: Materials, methods, and circuits, *Energy Harvesting and Systems* 4 (1) (2019) 3–39.
- [11] D. Arnold, W. Kinsel, W. W. Clark, C. Mo, Exploration of new cymbal design in energy harvesting, *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems* 2011 7977 (2011) 79770T.
- [12] T. B. Xu, E. J. Siochi, J. H. Kang, L. Zuo, W. Zhou, X. Tang, X. Jiang, Energy harvesting using a PZT ceramic multilayer stack, *Smart Materials and Structures* 22 (6) (2013).
- [13] N. Sezer, M. Koç, A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting, *Nano Energy* 80 (2021) 105567.
- [14] S. K. Ghosh, R. Bhattacharyya, M. M. Mondal, P. K. Choudhury, T. Sanyal, S. Stabilization, Fernando, S. Kim, D. Ph, J. Shen, D. Ph, R. Kour, A. Charif, Piezoelectric roads: Energy harvesting method using piezoelectric technology, *Innovative Energy & Research* 5 (1) (2016) 1–6.
- [15] A. M. Elhalwagy, M. Y. M. Ghoneem, M. Elhadidi, Feasibility study for using piezoelectric energy harvesting floor in buildings' interior spaces, *Energy Procedia* 115 (2017) 114–126.
- [16] A. Qabur, K. Alshammari, A systematic review of energy harvesting from roadways by using piezoelectric materials technology, *Innovative Energy & Research* 07 (01) (2018) 1–6.
- [17] J. Sirohi, Wind energy harvesting using piezoelectric materials, *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage* (2020) 187–207.
- [18] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, J. Prívratská, *Fundamentals of Piezoelectric Sensors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [19] P. Dineva, D. Gross, R. Müller, T. Rangelov, *Piezoelectric materials*, 2014, pp. 7–32.
- [20] E. Aksel, Structure and properties of sodium bismuth titanate ferroelectric ceramics, Ph.D. thesis, University of Florida (2012).

- [21] B. Chandra Sekhar, B. Dhanalakshmi, B. Srinivasa Rao, S. Ramesh, K. Venkata Prasad, P. Subba Rao, B. Parvatheeswara Rao, Piezoelectricity and its applications, in: Multifunctional Ferroelectric Materials, Vol. 11, IntechOpen, 2021, p. 13.
- [22] S. V. V. Nikolić, Ljubica M., Osobine keramičkih materijala, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2011.
- [23] T. R. Shrout, S. J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, Journal of Electroceramics 19 (1) (2007) 113–126.
- [24] P. K. Panda, B. Sahoo, PZT to lead free piezo ceramics: A review, Ferroelectrics 474 (1) (2015) 128–143.
- [25] C.-H. Hong, H.-P. Kim, B.-Y. Choi, H.-S. Han, J. S. Son, C. W. Ahn, W. Jo, Lead-free piezoceramics - where to move on?, Journal of Materiomics 2 (1) (2016) 1–24.
- [26] M. Kosec, B. Malič, W. W. Wolny, A. S. James, C. Alemany, L. Pardo, Effect of a chemically aggressive environment on the electromechanical behaviour of modified lead titanate ceramics, Journal of the Korean Physical Society 32 (1998) 1163–1166.
- [27] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 1659–1681.
- [28] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, Nature 432 (7013) (2004) 84–87.
- [29] O. Tokay, M. Yazici, A review of potassium sodium niobate and bismuth sodium titanate based lead free piezoceramics, Materials Today Communications 31 (2022) 103358.
- [30] D. Damjanovic, N. Klein, J. Li, V. Porokhosky, What can be expected from lead-free piezoelectric materials?, Functional Materials Letters 3 (1) (2010) 5–13.
- [31] G. Smolenskii, V. Isupov, A. Agranovskaya, N. Krainik, New ferroelectrics of complex composition, Soviet Physics-Solid State 2 (11) (1961) 2651–2654.
- [32] E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, J. L. Jones, P. A. Thomas, Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution X-ray diffraction, Applied Physics Letters (2011).
- [33] E. Aksel, J. S. Forrester, J. L. Jones, P. A. Thomas, K. Page, M. R. Suchomel, Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, Applied Physics Letters (2011).

- [34] D. Hou, E. Aksel, C. M. Fancher, T.-M. Usher, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, J. L. Jones, Formation of sodium bismuth titanate-barium titanate during solid-state synthesis, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (4) (2017) 1330–1338.
- [35] G. O. Jones, P. A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 58 (2) (2002) 168–178.
- [36] G. A. Samara, The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites, *Journal of Physics Condensed Matter* 15 (9) (2003).
- [37] A. R. Paterson, H. Nagata, X. Tan, J. E. Daniels, M. Hinterstein, R. Ranjan, P. B. Groszewicz, W. Jo, J. L. Jones, Relaxor-ferroelectric transitions: Sodium bismuth titanate derivatives, *MRS Bulletin* 43 (8) (2018) 600–606.
- [38] C. J. Walsh, Bond valence structural analysis of doped bismuth sodium titanate, Master thesis, Alfred University, USA (2004).
- [39] J. Zhao, N. Zhang, Y. Quan, G. Niu, W. Ren, Z. Wang, K. Zheng, Y. Zhao, Z.-G. Ye, Evolution of mesoscopic domain structure and macroscopic properties in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ferroelectric ceramics, *Journal of Applied Physics* 129 (8) (2021) 084103.
- [40] B.-J. Chu, D.-R. Chen, G.-R. Li, Q.-R. Yin, Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* (2002).
- [41] S. Hajra, N. Pradhani, R. Choudhary, S. Sahoo, Fabrication, dielectric and electrical characteristics of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 ceramics, *Processing and Application of Ceramics* 13 (1) (2019) 24–31.
- [42] X. Jing, Y. Li, Q. Yin, Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ fine powders, *Materials Science and Engineering B99* (2003) 506–510.
- [43] M. Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future, *Journal of Materials Science* 43 (7) (2008) 2085–2103.
- [44] S. Supriya, Synthesis mechanisms and effects of BaTiO_3 doping on the optical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Solid State Chemistry* 308 (2022) 122940.
- [45] M. M. Lencka, M. Oledzka, R. E. Riman, Hydrothermal synthesis of sodium and potassium bismuth titanates, *Chemistry of Materials* 12 (5) (2000) 1323–1330.

- [46] X. L. Zhang, W. P. Tang, H. Y. Wu, B. B. Zhang, X. C. Zheng, Effect of hydrothermal temperatures on the structure of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanomaterials, *Advanced Materials Research* 482-484 (2012) 2573–2576.
- [47] Y. Wang, J. H. Lin, H. Li, M. Deng, S. H. Chen, Characterization and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate prepared by the hydrothermal synthesis method, *Advanced Materials Research* 763 (3) (2013) 135–138.
- [48] M. B. Ghasemian, Q. Lin, E. Adabifiroozjaei, F. Wang, D. Chu, D. Wang, Morphology control and large piezoresponse of hydrothermally synthesized lead-free piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanofibres, *RSC Advances* 7 (25) (2017) 15020–15026.
- [49] C. Cheng, Z. Han, Y. Liu, J. Cheng, J. Yang, X. Wang, G. Zheng, Controllable synthesis and growth mechanism of lead free bismuth sodium titanate nanowires, *Ceramics International* 43 (15) (2017) 11580–11587.
- [50] J. F. Trelcat, S. D’Astorg, C. Courtois, P. Champagne, M. Rguiti, A. Leriche, Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics, *Journal of the European Ceramic Society* (2011).
- [51] X. Jiang, M. Lin, N. Tu, C. Chen, S. Zhou, H. Zhan, Simple hydrothermal synthesis and sintering of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanowires, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (38) (2011) 9346–9350.
- [52] M. B. Ghasemian, A. Rawal, F. Wang, D. Chu, D. Wang, Lattice evolution and enhanced piezoelectric properties of hydrothermally synthesised $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 nanofibers, *Journal of Materials Chemistry C* 5 (42) (2017) 10976–10984.
- [53] E. A. Reshetnikova, I. V. Lisnevskaya, A. I. Terekhin, Hydrothermal synthesis of sodium bismuth titanate ferroelectrics, *Inorganic Materials* 56 (1) (2020) 83–90.
- [54] M. Mesrar, A. Elbasset, F. Abdi, T. Lamcharfi, Hydrothermal synthesis and characterization of sodium bismuth titanate for photocatalytic applications, *Journal of Ecological Engineering* 24(10) (2023) 185/197.
- [55] N. B. Mahmood, E. K. Al-Shakarchi, Dielectric properties of BNT-xBT prepared by hydrothermal process, *Journal of Advanced Dielectrics* 7 (3) (2017) 1–8.
- [56] F. Rémondière, B. Malič, M. Kosec, J.-P. Mercurio, Synthesis and crystallization pathway of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film obtained by a modified sol-gel route, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (13-15) (2007) 4363–4366.
- [57] S. K. Acharya, S.-K. Lee, J.-H. Hyung, Y.-H. Yang, B.-H. Kim, B.-G. Ahn, Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free BaTiO_3 doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin

- films from metal-organic solution deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 204–209.
- [58] D. H. Kang, Y. H. Kang, Dielectric and pyroelectric properties of lead-free sodium bismuth titanate thin films due to excess sodium and bismuth addition, *Journal of the Microelectronics and Packaging Society* 20 (4) (2013) 25–30.
- [59] M. Christensen, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Fabrication of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by aqueous chemical solution deposition, *Materials* (2017).
- [60] Y. Liu, Y. Lu, S. Dai, Hydrothermal synthesis of monosized $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ spherical particles under low alkaline solution concentration, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 801–805.
- [61] M. Milanovic, I. Stijepovic, L. Nikolic, Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates, *Processing and Application of Ceramics* 4 (2) (2010) 69–73.
- [62] M. Milanović, L. M. Nikolić, I. Stijepović, A. G. Kontos, K. P. Giannakopoulos, Steps in growth of Nb-doped layered titanates with very high surface area suitable for water purification, *Materials Chemistry and Physics* 148 (3) (2014) 874–881.
- [63] A. Nesterović, J. Vukmirović, I. Stijepović, M. Milanović, B. Bajac, E. Tóth, v. Cvejić, V. V. Srđić, Structure and dielectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ piezoceramics prepared using hydrothermally synthesized powders, *Royal Society Open Science* 8 (7) (2021) 202365.
- [64] M. K. Niranjana, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan, U. V. Waghmare, Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Journal of Applied Physics* 113 (19) (2013) 194106.
- [65] Y. Mendez-González, A. Peláiz-Barranco, A. Curcio, A. Rodrigues, J. Guerra, Raman spectroscopy study of the La-modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free ceramic system, *Journal of Raman Spectroscopy* 50 (7) (2019) jrs.5603.
- [66] R. Selvamani, G. Singh, V. Sathe, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, Dielectric, structural and Raman studies on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiCrO}_3)_x$ ceramic, *Journal of Physics Condensed Matter* 23 (5) (2011).
- [67] D. E. Jain Ruth, B. Sundarakannan, Structural and Raman spectroscopic studies of poled lead-free piezoelectric sodium bismuth titanate ceramics, *Ceramics International* 42 (4) (2016) 4775–4778.
- [68] J. Suchanicz, I. Jankowska-Sumara, T. V. Kruzina, Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ceramics, *Journal of Electroceramics* 27 (2) (2011) 45–50.

- [69] A. Chaouchi, S. Kennour, S. D'Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, S. Marinel, M. Aliouat, Characterization of sol-gel synthesised lead-free $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ -based ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (37) (2011) 9138–9143.
- [70] W.-S. Kang, J.-H. Koh, $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-(x)\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics for energy-harvesting applications, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (7) (2015) 2057–2064.
- [71] M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou, M. Es-Souni, Structural, Raman and electrical studies of 2at.% Dy-doped NBT, *Journal of Alloys and Compounds* 555 (2013) 56–61.
- [72] A. Zeb, S. Ulah Jan, F. Bamiduro, D. A. Hall, S. J. Milne, Temperature-stable dielectric ceramics based on $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (4) (2018) 1548–1555.
- [73] S. Hajra, S. Sahoo, M. De, P. K. Rout, H. S. Tewari, R. N. P. Choudhary, Structural and electrical characteristics of barium modified bismuth-sodium titanate ($\text{Bi}_{0.49}\text{Na}_{0.49}\text{Ba}_{0.02}\text{TiO}_3$), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2) (2018) 1463–1472.
- [74] V. Sidak, M. Trubitsyn, T. Panchenko, Dielectric relaxation induced by oxygen vacancies in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *Condensed Matter Physics* 25 (2022) 43705.
- [75] M. Cernea, G. Poli, G. V. Aldica, C. Berbecaru, B. S. Vasile, C. Galassi, Preparation and properties of nanocrystalline BNT–BT_x piezoelectric ceramics by sol-gel and spark plasma sintering, *Current Applied Physics* 12 (4) (2012) 1100–1105.
- [76] W.-J. Lee, Y.-H. Chang, Growth without postannealing of monoclinic VO_2 thin film by atomic layer deposition using VCl_4 as precursor, *Coatings* 8 (12) (2018).
- [77] Z. Wang, J. Zhao, W. Ren, Effect of the annealing conditions on the strain responses of lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaZrTiO}_3$ ferroelectric thin films, *Crystals* 13 (2023) 606.
- [78] J. Kreisel, P. Bouvier, High-pressure Raman spectroscopy of nano-structured ABO_3 perovskites: a case study of relaxor ferroelectrics, *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (7-8) (2003) 524–531.
- [79] I. H. Alaoui, N. Lemee, F. Le Marrec, M. Mebarki, A. Cantaluppi, D. Favry, A. Lahmar, Effect of oxygen annealing atmosphere on structural, electrical and energy storage properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ polycrystalline thin film, *Quantum Beam Science* 7 (3) (2023).

- [80] M. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J.-A. Peña Jiménez, S.-O. Rea-López, L. Pardo, Towards lead-free piezoceramics: Facing a synthesis challenge, *Materials* 9 (1) (2016) 21.
- [81] S. Supriya, A review on lead-free - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based ceramics and films: Dielectric, piezoelectric, ferroelectric and energy storage performance, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 32 (10) (2022) 3659–3676.
- [82] K. Reichmann, A. Feteira, M. Li, Bismuth sodium titanate based materials for piezoelectric actuators, *Materials* 8 (12) (2015) 8467–8495.
- [83] M. Cernea, A. C. Galca, M. C. Cioanher, C. Dragoi, G. Ioncea, Piezoelectric $\text{BNT}-\text{BT}_x$ thin films processed by sol-gel technique, *Journal of Materials Science* 46 (17) (2011) 5621–5627.
- [84] W. Li, P. Li, H. Zeng, J. Hao, J. Zhai, Enhanced dielectric and piezoelectric properties in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - SrTiO_3 thin films with seed layer, *Ceramics International* 41 (S1) (2015) S356–S360.
- [85] S. Sharma, M. Tomar, N. K. Puri, V. Gupta, Ultraviolet radiation detection by barium titanate thin films grown by sol-gel hydrothermal method, *Procedia Engineering* 87 (December) (2014) 1172–1175.
- [86] J. Vukmirović, D. Tripković, B. Bajac, S. Kojić, G. M. Stojanović, V. V. Srdić, Comparison of barium titanate thin films prepared by inkjet printing and spin coating, *Processing and Application of Ceramics* 9 (3) (2015) 151–156.
- [87] Z. V. Ooi, A. A. Saif, Y. Wahab, Z. A. Z. Jamal, X-ray line profile analysis of BaTiO_3 thin film prepared by sol-gel deposition, *AIP Conference Proceedings* 1835 (2017).