УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Физички факултет

Адриана П. Пелеш Тадић

ПОЛИМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ НА БАЗИ PVDF И МЕХАНИЧКИ АКТИВИРАНОГ ПРАХА ZnO, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА У МЕМС ТЕХНОЛОГИЈАМА

Докторска дисертација

Београд, 2020.

University of Belgrade
Faculty of Physics

Adriana P. Peleš Tadić

POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON PVDF POLYMER AND MECHANICALLY ACTIVATED ZNO POWDER, CHARACTERISATION AND APPLICATION IN MEMS TECHNOLOGIES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Ментор:

др **Зоран Николић**, ванредни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

Чланови комисије:

др **Зоран Николић**, ванредни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

др **Иван Белча**, редовни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

др **Душан Поповић**, ванредни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

др **Вера Павловић**, ванредни професор
Универзитет у Београду, Машински факултет

др **Ивана Јокић**, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

Захвалница

Ова докторска дисертација урађена је у оквиру научног пројетка ОИ 172057 „Усмерена синтеза, структура и својства мултифункционалних материјала“ под руководством проф. др Владимира Павловића, редовног професора Пољопровредног факултета Универзитета у Београду, научног саветника у Институту техничких наука САНУ.

У оквиру ове дисертације проучаван је утицај механички активираног праха ZnO, као пуниоца, на својства полимерне матрице на бази PVDF.

Докторска дисертација „Полимерни нанокомпозити на бази PVDF и механички активираног праха ZnO, карактеризација и примена у MEMC технологијама“ урађена је под руководством проф. др Зорана Николића, ванредног професора Физичког факултета Универзитета у Београду. Овим путем му се захваљујем на помоћи пруженој током израде ове дисертације.

Посебно се захваљујем др Вери П. Павловић, ванредном професору Машинског факултета Универзитета у Београду, на координирању делом истраживања који се односио на поједине спектроскопске анализе, као и на великој помоћи при снимању, тумачењу и интерпретацији резултата Раманове спектроскопије.

Посебну захвалност дугујем и Академику Зорану Ђурићу (САНУ) и др Ивани Јокић (Универзитрт у Београду - ИХТМ) на координирању делом истраживања везаних за MEMC технологије као и на указаној помоћи и саветима који су ми били од велике помоћи приликом израде ове дисертације.

Широк спектар истраживања као и њихова комплексност, захтевала су примену различитих експерименталних метода. Из тог разлога ова истраживања су обављена у више лабораторија. Зато се овом приликом захваљујем на сарадњи: др Миодрагу Митрићу (ИНН Винча), др Владимиру Ђоковићу (ИНН Винча), др Радовану Дојчиловићу (ИНН Винча), др Обраду Алексићу (институт за мултидисциплинарна истраживања), др Југославу Крстићу (Универзитет у Београду-ИХТМ), др Душици Стојановић (Универзитет у Београду-ТМФ) и др Николи Тасићу (институт за мултидисциплинарна истраживања).

Велику захвалност изражавам својим колегама из Института техничких наука САНУ др Нини Обрадовић, др Лидији Манчић и др Смиљи Марковић.

Проф др Владимиру Павловићу (ИТН САНУ) и др Владимиру Благојевићу се захваљујем на исцрпним дискусијама и саветима који су били од велике користи за израду ове дисертације.

Велику захвалност дугујем драгим колегама и пријатељима др Ненаду Тадићу (Универзитет у Београду-физички факултет), др Дарку Косановићу (ИТН САНУ), Јелени Живојиновић (ИТН САНУ), Јелени Вујанчевић (ИТН САНУ)

Посебну захвалност дугујем својој породици, мајци Снежани, оцу Предрагу и сестри Мариани, супругу Дејану и ћерци Магдалени на неизмерној подршци, бодрењу и пруженој љубави.

ПОЛИМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ НА БАЗИ PVDF И МЕХАНИЧКИ АКТИВИРАНОГ ПРАХА ZnO, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА У MEMC ТЕХНОЛОГИЈАМА

Сажетак

Истраживање у овој дисертацији базирано је на синтези, карактеризацији и примени полимерних нанокомпозита на бази полимера PVDF и механички активираног праха цинк-оксида у MEMC технологијама. Један од начина за добијање полимерних нанокомпозита са побољшаним сензорским карактеристикама је додавање пуниоца унутар полимерне матрице. У овој докторској дисертацији је као полимер коришћен PVDF, а као пунилац-прах цинк-оксида. Поред комерцијално добијеног (механички неактивираног) праха цинк-оксида, као пуниоци су коришћени и механички активирани прахови цинк-оксида. Механичка активација праха је извршена у планетарном механохемијском активатору (млину) са волфрам-карбидним куглицама. Времена активације су износила 5, 10 и 30 минута. И неактивиран и механички активирани прахови су подвргнути детаљној структурној анализи. Рендгеноструктурном анализом је утврђено да је процесом механичке активације дошло до ситњења честица праха и повећања микронапрезања. Рамановом спектроскопијом је утврђено да је процесом механичке активације дошло до повећања концентрације сопствених дефеката у кристалној решетки ZnO, што је битно утицало на повећање интензитета појединих Рамановних пикова, па и на појачано присуство тзв. површинских фонона. Методама електронске микроскопије (CEM и TEM) је анализирана површина прахова и јасно показан утицај механичке активације који са продуженим временом доводи до ситњења праха, а уједно након 30 минута активације и до стварања површинских меких агломерата. Адсорпционо-десорпционом анализом је одређена величина пора и утврђено је да се ради о мезопорозном праху. Добијени FTIR резултати су такође у корелацији са поменутим анализама. Неактивиран и механички активиран прах је додаван у полимерну матрицу у тежинском уделу од 2.5 %, 5% и 10%. Синтеза нанокомпозита са таквим тежинским уделом цинк-оксидног праха је вршена да би се утврдило да ли бољи утицај на механичке карактеристике има концентрација пуниоца или механичка активација пуниоца. С обзиром да су добијене приближно исте вредности Јунговог модула еластичности нанокомпозита при тежинском уделу механички активираног (10 мин) пуниоца од 5 и 10 wt%, у даљим истраживањима у склопу израде дисертације су детаљније анализирани полимерни нанокопозити са 5wt% механички активираног праха цинк-оксида. Добијени резултати, применом различитих метода, показали су да је дошло до повећања удела бета фазе након додавања механички активираног праха цинк-оксида. Скенирајућом електронском микроскопијом показано је да је дошло до умрежавања полимерних ланаца и стварања сферулитне струкутре. Рендгеноструктурном анализом је утврђено да је након додавања неактивираног праха цинк-оксида дошло до измена кристалне структуре полимерне матрице, у смислу пораста удела алфа фазе. Са друге стране, након додавања механички активираног праха дошло је до повећања удела поларних фаза. При томе су резултати Раманове спектроскопије указали да додавање механички активираног праха цинк-оксида подстиче кристализацију бета фазе PVDF-а, нарочито при краћим временима активације. Механичке карактеристике су одређене методом наноиндентације. Тако је утврђено да вредност Јунговог модула еластичности драстично расте код полимерних нанокомпозитима са механички активираним прахом цинк-оксида. Показано је да електричне карактеристике директно зависе од времена механичке активације пуниоца. Вредност диелектричне константе је најмања код чистог полимера и полимера са неактивираним прахом цинк-оксида. Микроскопом атомских сила утврђено је да храпавост узорака расте са временом активације пуниоца, а тиме и удео

бета фазе и вредности пиезоелектричних карактеристика. Пиезоелектричне карактеристике су одређене микроскопом атомских сила са пиезоелектричним врхом. Резултати указују на то да најјачи пиезоелектрични одговор имају узорци са прахом који је механички активиран у трајању од 10 до 30 минута.

Након детаљне анализе полимерних нанокомпозита, развијени су теоријски модели за примену оваквих узорака у MEMC технологијама. Адсорпционо-десорпциони хемијски и биолошки сензори са активном површином су били тема овог истраживања. Полимерни нанокомпозит је разматран као активна површина у таквом сензору. Процеси који би се одвијали на тој површини, када би се нашао у некој гасној атмосфери, би се генерално односили на: адсорцпију, десорпцију, површинску дифузију и трансфер масе. Математички модел за одређивање састава и количине гаса, на основу поменутих процеса, представљен је у дисертацији.

Кључне речи: полимерни нанокомпозит, механичка активација, MEMC, адсорпицоно-десорпциони биолошки и хемијски сензори, PVDF, ZnO

Научна област: Физика

Ужа научна област: Примењена и компјутерска физика

POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON PVDF POLYMER AND MECHANICALLY ACTIVATED ZNO POWDER, CHARACTERISATION AND APPLICATION IN MEMS TECHNOLOGIES

Abstract

The research in this dissertation is based on the synthesis, characterization and application of polymer nanocomposites based on PVDF polymer and mechanically activated zinc oxide powder in MEMS technologies. One way to obtain polymer nanocomposites with enhanced sensing characteristics is to add fillers within the polymer matrix. The PVDF polymer was used in this doctoral dissertation, and as a filler the zinc oxide powder was used. In addition to pure (mechanically inactivated) zinc oxide powder, mechanically activated zinc oxide powders were used as the filler. Mechanical activation of the powder was performed in a planetary mechanochemical activator (mill) with tungsten carbide beads. Activation times were 5, 10 and 30 minutes. Both, inactivated and mechanically activated powders were subjected to detailed structural analysis. X - ray diffraction analysis determined that the process of mechanical activation caused the decreasing in crystallite size and an increase in the micro strain. Raman spectroscopy revealed that the process of mechanical activation increased the concentration of its own defects in the ZnO crystal lattice, which significantly influenced the increase in the intensity of individual Raman peaks, as well as the increased presence of the so-called surface phonons. Electron microscopy (SEM and TEM) methods were used to analyze the surface of powders and clearly show the influence of mechanical activation, which with prolonged time leads to powder comminution, and at the same time after 30 minutes of activation to the formation of surface soft agglomerates. Adsorption-desorption analysis determined the size of the pores and found them to be mesoporous powder. The obtained FTIR results are also in correlation with the aforementioned analyzes. Such powder was added to the polymer matrix in wt 2.5%, 5% and 10%. The inactivated and mechanically activated powder was added to the polymer matrix in a weight fraction of 2.5%, 5% and 10%. The synthesis of nanocomposites with such a weight fraction of zinc oxide powder was performed. Since approximately the same values of the Jung modulus of elasticity of nanocomposites were obtained at a weight fraction of mechanically activated (10 min) filler of 5 and 10 wt%, in further research as part of the dissertation, polymer nanocomposites with 5wt% of mechanically activated zinc oxide powder were analyzed in more detail. The results obtained, using different methods, showed that there was an improvement in the beta phase after the addition of the mechanically activated zinc oxide powder. Scanning electron microscopy showed that the cross-linking of the polymer chains and the formation of a spherulite structure had occurred. X-ray diffraction analysis revealed that upon addition of mechanically activated zinc oxide powder, the crystal structure of the polymer matrix changed, in terms of the increase in the alpha phase content. After the addition of mechanically activated powder, there was an increase in the beta phase content. On the other hand, after the addition of mechanically activated powder, the share of polar phases increased. The results of Raman spectroscopy indicated that the addition of mechanically activated zinc oxide powder stimulates the crystallization of the beta phase of PVDF, especially at shorter activation times. The mechanical characteristics are determined by the nanoindentation method. Thus, the value of Jung's modulus of elasticity was found to increase drastically in polymeric nanocomposites with mechanically activated zinc oxide powder. The value of the dielectric constant is the lowest in pure polymer and polymer with inactivated zinc oxide powder. Atomic force microscopy have shown that the roughness of the samples increases with the activation

time of the filler, and thus the share of the beta phase and the values of piezoelectric characteristics. Piezoelectric characteristics were determined by an atomic force microscope with a piezoelectric tip. The results indicate that samples with mechanically activated powder at 10 and 30 minutes have the strongest piezoelectric response. After detailed analysis of polymer nanocomposites, theoretical models for the application of such samples in MEMS technologies have been developed. Adsorption-desorption chemical and biological sensors with an active surface were the topic of this research.The polymer nanocomposite is considered as the active surface in such a sensor. The processes that would occur on that surface, if it were in a gaseous atmosphere, would generally refer to: adsorption, desorption, surface diffusion and mass transfer. The mathematical models for determining the composition and quantity of gas, based on the mentioned processes, is presented in the dissertation.

Key words: Polymer nanocomposite, mechanical ativation, MEMS, adsorption-desorption bio/chemical sensors, PVDF, ZnO

Scientific field: Physics

Research area: Applied and computer physics

САДРЖАЈ

Увод ... 1
1. Теоријски део ... 3
1.1. Диелектрични материјали ... 5
1.1.1. Поларизација ... 6
1.1.2. Историја пиезоелектрика и пиезоелектричност ... 7
1.1.3. Пиезоелектрични коефицијенти ... 9
1.1.4. Пиезоелектрична својства полимера и примена пиезоелектрика ... 10
1.2. Физичко - хемијска својства PVDF полимера ... 11
1.2.1.Полиморфизам PVDF полимера ... 12
1.2.2. Формација фаза и међусобна фазна трансформација ... 14
1.3. Физичко-хемијска својства цинк-оксида ... 16
1.4. Механичка активација ... 17
1.4.1. Кинетика процеса механичке активације ... 19
1.4.2. Утицај дефеката кристалне структуре на активност дисперзног материјала ... 20
1.4.3. Активација прахова у високоенергијском планетарном млину са куглама ... 20
1.5. MEMC технологије и направе ... 21
1.5.1. MEMC направе засноване на пиезоелектричним материјалима ... 22
1.5.2. MEMC хемијски сензори и биосензори засновани на адсорпцији ... 25
2. Експериментални део 1- карактеризација материјала ... 27
2.1. Електронска микроскопија ... 29
2.1.1. Трансмисиона електронска микроскопија ... 29
2.1.2. Скенирајућа електронска микроскопија ... 30
2.2. Адсорпционо-десорпциона анализа ... 31
2.3. Рендгенско-дифракциона анализа (XRD) ... 34
2.4. Спектроскопија фотоелектрона насталих озрачивањем рендгенским зрацима (XPS) .. 35
2.5. Раманова спектроскопија ... 35
2.6. FTIR- Фуријерова трансформација инфрацрвеног зрачења ... *36*
2.7. Термијска анализа. Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC) ... 36
2.8. Наноиндентација ... 37
2.9. Електричне карактеристике ... 38
3. Експериментални део 2-механичка активација праха, синтеза полимера и нанокомпозита 41
3.1. Механичка активација праха цинк-оксида ... 43
3.2. Синтеза полимера и нанокомпозита на бази полимера PVDF и праха цинк-оксида ... 43
4. Резултати и дискусија ... 45
4.1. Анализа утицаја механичке активације на структуру ZnO праха ... 47
4.1.1. Анализа резултата добијених применом трансмисионе електронске микроскопије ... 47
4.1.2. Анализа резултата добијених применом скенирајуће електронске микроскопије 48
4.1.3. Анализа резултата добијених применом адсорпционо-десорпционе анализе ... 49
4.1.4. Анализа резултата добијених применом рендгеноструктурне методе (XRD) ... 53
4.1.5. Анализа резултата добијених применом рендгенске фотоелектронске спектроскопије (XPS) ... 55
4.1.6. Анализа резултата добијених применом Раманове спектроскопије ... 56
4.2. Анализа полимера и композита на бази полимера PVDF и праха цинк-оксида ... 61
4.2.1. Анализа резултата добијених применом скенирајуће електронске микроскопије 61

4.2.2. Анализа резултата добијених применом рендгеноструктурне методе 62
4.2.3. Анализа резултата добијених применом Раманове спетроскопије 63
4.2.4. Анализа резултата добијених применом FTIR методе 66
4.2.5. Анализа резултата добијених анализом диелектричних карактеристика 66
4.2.6. Анализа резултата добијених применом диференцијалне скенирајуће калориметрије 69
4.2.7. Анализа резултата добијених наноиндентацијом 71
4.2.8. Молекулске симулације 74
4.2.9. Анализа резултата добијених применом микроскопије на бази атомских сила 74
5. Резултати истраживања у области пиезоелектричних MEMC хемијских и биолошких сензора заснованих на адсорпцији 78
5.1. Танкослојни резонантни сензори са запреминским акустичким таласима – Принцип рада и основне математичке релације 81
5.1.1. Веза између адсорбоване масе и резонантне учестаности запреминских акустичких таласа у пиезоелектричном слоју 82
5.1.2. Веза између концентрације супстанце у узорку и адсорбоване масе на површини пиезоелектричног слоја 83
5.1.3. Веза између промене резонантне учестаности запреминских акустичких таласа и концентрације циљне супстанце 86
5.2. Анализа флуктуација учестаности излазног сигнала пиезоелектричних сензора 86
5.2.1. Математички модел флуктуација учестаности код резонантних пиезоелектричних сензора 87
5.2.2. Резултати анализе флуктуација учестаности излазног сигнала пиезоелектричних сензора 89
6. Закључак 93
7. Литература 99

УВОД

Микроелектромеханички системи (МЕМС) су предмет вишедеценијског истраживања. У последњих десет година, интензивно се ради на развоју и усавршавању МЕМС технологија и уређаја. Помоћу МЕМС технологија могуће је реализовати различите типове сензора, компонената и уређаја који су нашли примену у различитим техничким и научним областима. Посебну пажњу привлаче МЕМС хемијски и биолошки сензори који служе за детекцију присуства молекула, јона или атома неких супстанци у различитим срединама (гас, течност). Осим присуства честица, могуће је одредити и њихову концентрацију. Реверзибилна адсорпција честица представља једну од метода за детекцију супстанце. Велики број МЕМС хемијских и биолошких сензора заснован је на тој методи. Честице супстанце која се испитује долазе у контакт са активном површином која се налази на сензорском елементу и тим путем долази до адсорпције која мења механички, електрични или оптички параметар сензорског елемента и даље ге претвара у електрични сигнал сензора. Активне површине се израђују од материјала који показују афинитет према супстанцама које се испитују. Полимерни композити су материјали који су нашли велику примену у МЕМС сензорима и уређајима.

Сензори у оквиру МЕМС сакупљају информације из околине мерењем механичких, топлотних, биолошких, хемијских, оптичких и магнетних ефеката. Основне МЕМС структуре су гредице (*cantilever*) учвршћене на једном или на оба краја, мембране, шупљине, канали, дискови и плочице других облика. Постоје различите методе побуде од којих су најчешће електростатичка метода, оптотермичка, пиезоелектрична метода и др. [1]. Деформацију или померај МЕМС структуре потребно је претворити у електрични сигнал, да би он даље могао да се искористи за потребе неког уређаја. Постоје различите методе за конверзију сигнала, а најчешће коришћене су капацитивна, пиезоотпорна, пиезоелектрична, оптичка и др. [2].

Полимерни материјали спадају у групу материјала који се интензивно испитују и усавршавају већ деценијама. PVDF (Polyvinylidene fluoride) припада групи пиезополимера који се активно, већ неколико година, истражују за примену у МЕМС технологијама. PVDF, за разлику од других полимера, издваја висока вредност пиезоелектричног коефицијента (6-7 pC/N) [3]. Пиезоелектрични материјал као што је PDVF користи се за развој сензора, јер може да преводи механичка оптерећења у електричне сигнале. Од неколико кристалних модификација PVDF-а, β и γ су електроактивне, али се β кристална фаза најпре може ефикасно користити у изради сензора притиска. Наиме, присуство β фазе у овом полимеру је одговорно за пиезоелектрични одзив [4], [5]. PDVF је и пироелектрични материјал [6], нетоксичан је и флексибилан [7]. Постоје разни начини добијања бета фазе (кристализацијом из растопа, развлачењем полимерног филма са доминантном алфа (α) фазом, додавање наночестица као пуниоца…). Због своје пиезоелектричности и осталих механичких и хемијских особина као што су: висок коефицијент еластичности, нетоксичност и биокомпатибилност, неосетљивост на УВ зрачење и видљиву светлост и влагу, ниске цене израде као и могућност манипулисања обликом, дебљином композита и др., PVDF налази све већу примену као пиезоелектрични материјал унутар сензора. Због поменутих карактеристика, све више замењује друге пиезоелектричне материјале, као што су пиезокерамике и др. Велику примену је нашао као инжењерски материјал.

PVDF се користи у изради сензора на бази пиезоелектричног ефекта. До сада је развијено неколико модела сензора. У поређењу са пиезоелектричним керамикама (PZT – олово-цирконат-титанат) које су крте (ломљиве), сензоре на бази PVDF је могуће користити

више пута и не оштећују структуру која се надгледа [8]. PVDF је нашао велику примену код ултразвучних NDE (*nondestructive examination*) претварача [9], [10]. Сензорски елементи на бази PVDF-а могу бити интегрисани у бежичне системе малих снага, да би умањили шум сигнала, цену целокупног уређаја и омогућили потпуно надгледање у реалном времену. За потребе одређивања оштећења, као и у контороли квалитета композитних производа, вршена су поређења сензорских система на бази PVDF-а са системом за скенирање ласерским виброметром и ту је предност показао систем са PVDF-ом [11]. PVDF филмови су такође коришћени у истраживањима везаним за конструкције које се надувавају и такве конструкције су нашле примену у сателитским системима. PVDF се показао као погодан за апликацију и у активном сузбијању вибрација тих „надуваних" структура [12]. Такође, примену је нашао и у одређивању напрезања унутар композитних материјала [13]. Из разлога што је PVDF флексибилан материјал, могуће га је користити у различитим облицима као и прилагођавати потребама испитивања и примене.

Усавршавање таквих материјала је довело до синтезе полимерних нанокомпозита. Полимерни нанокомпозити представљају посебну групу материјала са контролисано синтетисаним наночестицама унутар полимера. Честице као пуниоци оваквих нанокопозита су реда величине нанометра. Због својих тако малих димензија, наночестице поседују велики однос између запремине и површине и као такве након инкорпорирања у матрицу полимера, драстично мењају његове механичке, оптичке, термичке и електричне карактеристике. Врста нано честица, њихов облик, величина и концентрација, као и начин синтетисања, директно су одговорне за карактеристике полимерног нанокомпозита. До данас је развијено много различитих начина за синтетисање полимерних нанокомпозита као и начина за добијање нано честица.

Примена пуниоца са пиезоелекатричним особинама (нпр. пиезокерамике) може да појача пиезоелектрични ефекат код полимера.

Додавање нанофилера је уобичајена процедура за повећање удела β фазе у PVDF композитима и тиме је могуће довести и до повећања пиезоелектричних својстава. Наноматеријали на бази угљеника и графен-оксида су привукли велику пажњу због своје компатибилности, велике површине, механичких својства и транспорта електрона [14], [15]. Као пуниоци, велику примену су нашле наночестице CNT (карбон-нанотубе), $BaTiO_3$, графена и ZnO [16], [17], [18], [19]. ZnO поседује пиезоелектричне особине и зато је наишао на велику заступљеност као пунилац у композитима на бази полимера PVDF [20], [21], [22].

Предмет ове дисертације је био добијање полимерних нанокомпозита на бази PVDF-а и механички активираних честица цинк-оксида. Механичка активација, којој је био подвргнут прах цинк-оксида пре синтезе нанокомпозита, је одговорна не само за величину, већ и морфологију честица. На тај начин је добијен нанометарски прах цинк-оксида који је утицао на степен кристалиничности полимера. Кристалиничност је одговорна за механичке, електричне и пиезоелектричне карактеристике полимера.

1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

1.1. Диелектрични материјали

Диелектрик или изолатор представља материјал који има веома ниску концентрацију слободних носиоца наелектрисања [22]. Специфична отпорност диелектрика је веома велика (10^6 Ωm до 10^{18} Ωm), а енергетски процеп тј. ширина забрањене зоне је већа од 3.5 eV. Висока вредност специфичне отпорности показује да је диелектрик материјал који је на собној температури изолатор (непроводан материјал) [23], [24]. Електрични карактер материјала, је одређена типом хемијских веза унутар њега. Међу чврстим диелектрицима, поред диелектрика са јонском везом постоје и диелектрици са ковалентном везом, па и диелектрици у којима је потврђено постојање поларних (мешовитих) веза јонско-ковалентног типа **[25].** Цинк-оксид, који је разматран у оквиру ове дисертације, управо спада у поменуту последњу групу диелектрика**.**

На температурама блиским апсолутној нули, код диелектричних материјала, валентна енергијска зона је потпуно попуњена, док је проводна зона потпуно празна. Између диелектричних и полупроводних материјала у погледу енергијских зона електрона разлика је само квантитативна [26]. Молекули диелектрика могу бити поларни и неполарни. Сваки елемент запремине поларних диелектрика, код кога се не поклапају центри позитивног и негативног наелектрисања, поседује електрични диполни момент [27]. Резултујући диполни момент диелектрика, као целине, у одсуству спољашњег електричног поља је једнак нули, због хаотичне оријентације дипола. Диполи под утицајем спољашњег електричног поља, теже да заузму положај са минималном потенцијалном енергијом. Тада на честице делују електростатичке силе, те поларни молекули (перманентни диполи) теже да заузму правац поља и делимично се оријентишу у правцу поља. Неполарни молекули у одсуству поља немају диполни момент. У електричном пољу неполарни молекули се поларизују и оријентишу у правцу поља. Подела диелектрика може бити и на активне и пасивне [28]. Представници активних диелектрика су *фероелектрици*, код којих се поларизација врши услед уређивања одређених елемената у кристалној решетки, *пиезоелектрици* код којих се поларизација одвија услед механичке силе, *пироелектрици* код којих поларизација зависи од температуре и *електрети* код којих се успоставља перманентна поларизација – „замрзавање" центара позитивног и негативног наелектрисања након увођења у спољашње електрично поље и која не ишчезава када електричног поља нема.

Пасивни диелектрици или парадиелектрици представљају материјале код којих доминира диполна поларизабилност у статичком пољу. Поларизација је пропорционална електричном пољу.

Диелектрична пропустљивост (ε) неке средине се може приказати као производ релативне диелектричне пропустљивости те средине и диелектричне пропустљивости вакуума, што је приказано у једначини 1.1-1:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \varepsilon_r \qquad (1.1\text{-}1)$$

1.1.1. Поларизација

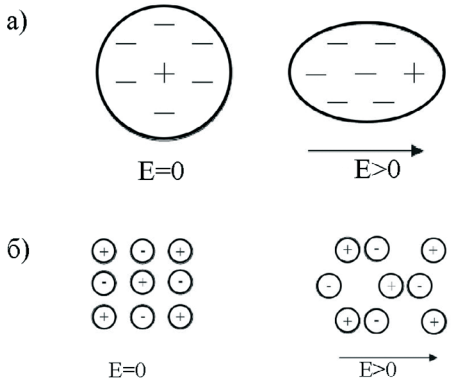
Једна од најзначајнијих карактеристика диелектрика је способност поларизације. Када се диелектрик изложи спољашњем електричном пољу долази до преоријентације дипола поларних молекула или до индуковања диполних момената неполарних молекула. Поларизација се дефинише као диполни момент јединице запремине диелектрика, при чему важи:

$$\vec{P} = N\,\vec{\mu} \tag{1.1-2}$$

где N представља број молекула у јединици запремине, а $\vec{\mu}$ усредњени диполни момент по молекулу.

Диполи се у спољашњем електричном пољу почињу усмеравати и прелазе у стање са минималном потенцијалном енергијом унутар диелектрика. Постоје четири типа поларизације диелектрика: електронска (P_e), јонска (P_i), оријентациона (P_o) и просторна (P_s). Укупна поларизација неког материјала представља суму доприноса ове четири поларизације [29], [30], [31].

$$\vec{P} = \vec{P_e} + \vec{P_i} + \vec{P_o} + \vec{P_s} \tag{1.1-3}$$

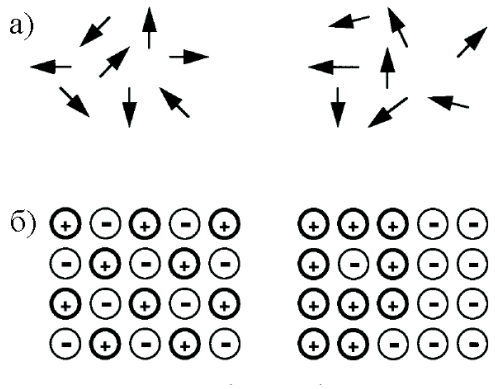


Слика 1. – Шематски приказ: а) електронске поларизације и б) јонске поларизације

Електронска поларизација (слика 1 а) представља померање облака електрона атома под дејством електричног поља. Овај тип поларизације заступљен је код свих диелектрика, било да се разматрају поларни или неполарни диелектрици. До електронске поларизације долази након $\tau = 10^{-17} - 10^{-16}$s изложености електричном пољу [32].

Јонска поларизација (слика 1б) је карактеристика само диелектрика са јонском кристалном структуром. Када се такав диелектрик изложи спољашњем електричном пољу долази до парцијалног померања - размештања његових позитивно и негативно наелектрисаних јона. Време успостављања јонске поларизације је $\tau = 10^{-15} - 10^{-14}$s. [32]

Оријентациона поларизација (слика 2а) је карактеристична само код диелектрика са сталним диполним моментом. Стални диполни моменти, под утицајем спољашњег електричног поља, теже да се усмере у правцу и смеру поља и тиме заузму положај са минималном потенцијалном енергијом. Из тог разлога код диелекрика на једној страни позитивно, а на другој страни негативно наелектрисан.



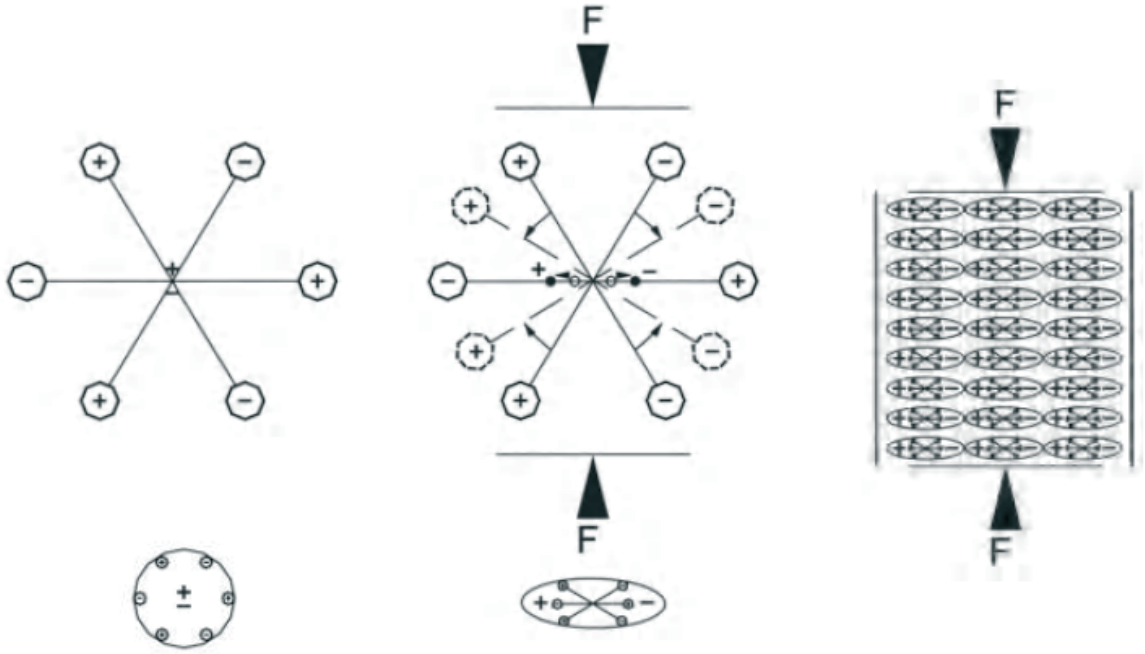
Слика 2. – Шематски приказ: а) оријентационе поларизације и б) просторне поларизације

Просторна поларизација (слика 2б), је карактеристика чврстих диелектрика код којих постоје дефекти у структури. Ако су у диелектрику на местима дефеката (ваканције, дислокације, интерстиције, нечистоће) нагомилана слободна наелектрисања онда у присуству спољашњег електричног поља долази до формирања диполних момената оваквих наелектрисања и просторне прерасподеле слободних наелектрисања.

1.1.2. Историја пиезоелектрика и пиезоелектричност

Пјер (Pierre Curie) и Жак Кири (Jacques Curie) су 1880. године открили пиезоелектрично својство код групе материјала проучавајући утицај притиска којем је изложен кристал на стварање електричног напона на њему (кварц, турмалин и Рошеове соли). Они су приметили да приликом примене спољашње силе (у различитим смеровима) на кристал, долази до појаве наелектрисања на његовој површини, у зависности од његове унутрашње симетрије [33]. Термин пиезоелектричност (грчка реч *Piezo* – притисак) је први предложио Ханкел још 1881. године. Волдермар (Woldemar Voigt) је 1910. године објавио књигу под називом „Lerbuch der Kristallphysic“ која даје детаље сложених електромеханичких односа у пиезоелектричним кристалима [34]. Пол Ланжевен (Paul Langevin) и његови сарадници осмислили су ултразвучни претварач током I светског рата [35]. Овакво откриће допринело је да се пиезоелектрични материјали користе у подводним применама а и другим применама попут ултразвучних претварача, микрофона и мерача убрзања. Пиезоелектричност у калијум-дихидроген-фосфату (KDP) је откривена 1935. године од стране Баша (Busch) и Шерера (Sherrer) [36]. У периоду од 1940–1960. године, након утврђивања детаљних карактеристика баријум-титаната и олово-цирконат-титаната дошло је до великог продора и комерцијализације пиезоелектричних материјала. Данашња употреба уређаја који имају пиезоелектричне материјале се креће од медицинских примена до телекомуникационог домена, па све до примене у аутомобилској и војној индустрији [37].

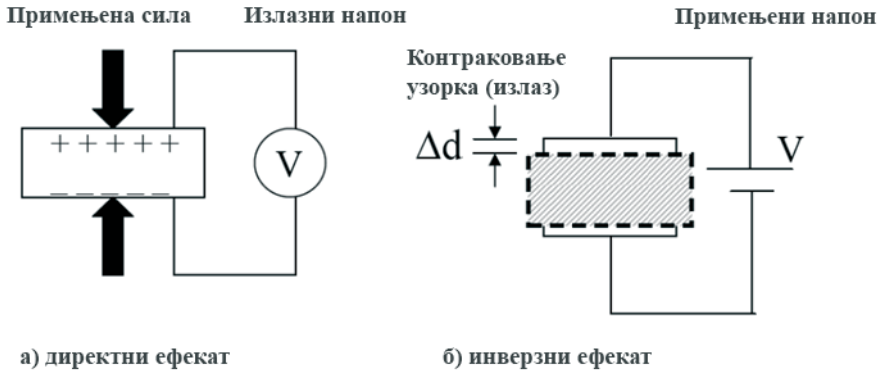
Да би материјал поседовао пиезоелектрична својства, његова кристална структура мора припадати некој од кристалографских класа карактеристичних по анизотропији. Као што се на слици 3 а) види, молекул који је електронеутралан након примене спољашње силе (слика 3 б) долази у стање нарушене електронеутралности, што доводи до индуковања диполног момента и поларизације материјала (слика 3 в).



Слика 3. – Шематски приказ пиезоелектричног ефеката код молекула:
а) непертубован молекул, б) молекул на коме је примењена спољашња сила и
в) поларизација на површини материјала [33]

Под дејством механичке силе на пиезоелектрични кристал (слика 4а), долази до стварања наелектрисања на његовој површини. Оваква појава назива се директни пиезоелектрични ефекат.

Уколико је случај обрнут, да се применом електричног поља кристал контракује, онда је у питању инверзни ефекат (слика 4 б).



Слика 4. – Пиезоелектрични ефекат код материјала

Пиезоелектрични ефекат се може описати формулама 1.1-4 и 1.1-5:

$$D = dT + \varepsilon E \text{ (директни ефекат)} \quad (1.1\text{-}4)$$

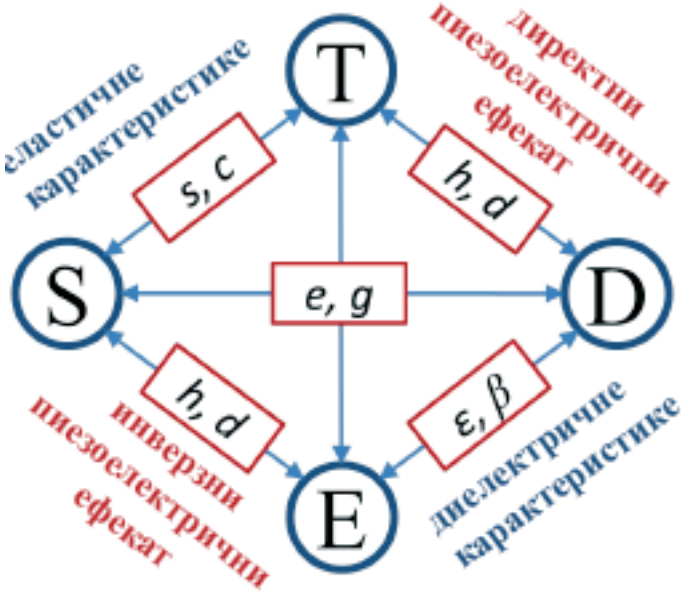
$$X = sT + dE \text{ (инверзни ефекат)} \quad (1.1\text{-}5)$$

где су: D – густина наелектрисања, d – пиезоелектрични коефицијент, T – примењена сила, ε – пропустљивост материјала, E – електрично поље, X – деформација, s – константа пропорционалности.

1.1.3. Пиезоелектрични коефицијенти

Као што је већ поменуто у претходном пасусу, пиезоелектрични елементи поседују анизотропну структуру, која указује на различита својства елемента у појединим правцима. Да би се ти смерови и правци описали, користи се систем са три осе (1, 2, 3) и три ротације (4, 5, 6) (слика 5а). Углавном је оса 3 та која је постављена дуж дебљине узорка који се испитује, а оса 1 дуж најдуже стране узорка. Сви механички и електрични параметри представљају тензоре. Да би се разликовали пиезоелектрични и еластични коефицијенти, који су мерени дуж различитих оса, они се представљају у форми матрице и обележавају се са d_{ij}. Да би се у потпуности описало понашање пиезоелектричног материјала потребно је одредити велики број коефицијената а најбитнија су три пиезоелектрична коефицијента d_{33}, d_{31}, d_{32}.

Слика 5а. – Смер сила које делују на пиезоелектрични материјал [38]



Слика 5б. – Шематски приказ зависности електричне и механичке силе код пиезоелектричног ефекта (**механичке константе**: *c* – крутост, *s* – константа пропорционалности; **диелектричне константе**: ε – диелектрична пропустљивост, β – пермитивност и **пиезоелектричне константе**: *d*, *e*, *g*, *h*,) [39]

На слици 5б су представљени коефицијенти који описују пиезоелектрична својства у функцији од електричних и механичких карактеристика материјала.

Четири пиезоелектричне константе могу се извести из функције слободне енергије код чврстог тела. Оне се одређују као парцијални изводи механичких величина (еластичног напона T и напрезања S) по електричним величинама (диелектрични померај D и електрично поље E), или обрнуто. Мере се под различитим механичким и електричним ограничењима или граничним условима као што су: константан притисак, константно напрезање, константан померај или константно електрично поље [40]. Важе следеће једначине [41]:

$$\text{Константа притиска: } d = (\partial S/\partial E)_T = (\partial D/\partial T)_E \tag{1.1-6}$$

$$\text{Напонска константа: } g = (-\partial E/\partial T)_D = (\partial S/\partial D)_T \tag{1.1-7}$$

$$\text{Константа напрезања: } e = (-\partial T/\partial E)_S = (\partial D/\partial S)_E \tag{1.1-8}$$

$$\text{Константа стишњености: } h = (-\partial T/\partial D)_S = (-\partial E/\partial S)_D \tag{1.1-9}$$

Сва четири пиезоелектрична формализма (1.1-6-9) су еквивалентна (слика 5б) . То значи да су сви пиезоелектрични коефицијенти међусобно повезани [39]:

$$e = c^E \cdot d \tag{1.1-10}$$

$$g = \beta^T \cdot d \tag{1.1-11}$$

$$h = \beta^S \cdot e \tag{1.1-12}$$

Коефицијент који представља фактор квалитета k^2, показује који део примењене механичке енергије (*Em*) прелази у електричну енергију (*Ee*), као што је приказано у једначини (1.1-13) [39].

$$\kappa^2 = \frac{Ee}{Em} \tag{1.1-13}$$

1.1.4. Пиезоелектрична својства полимера и примена пиезоелектрика

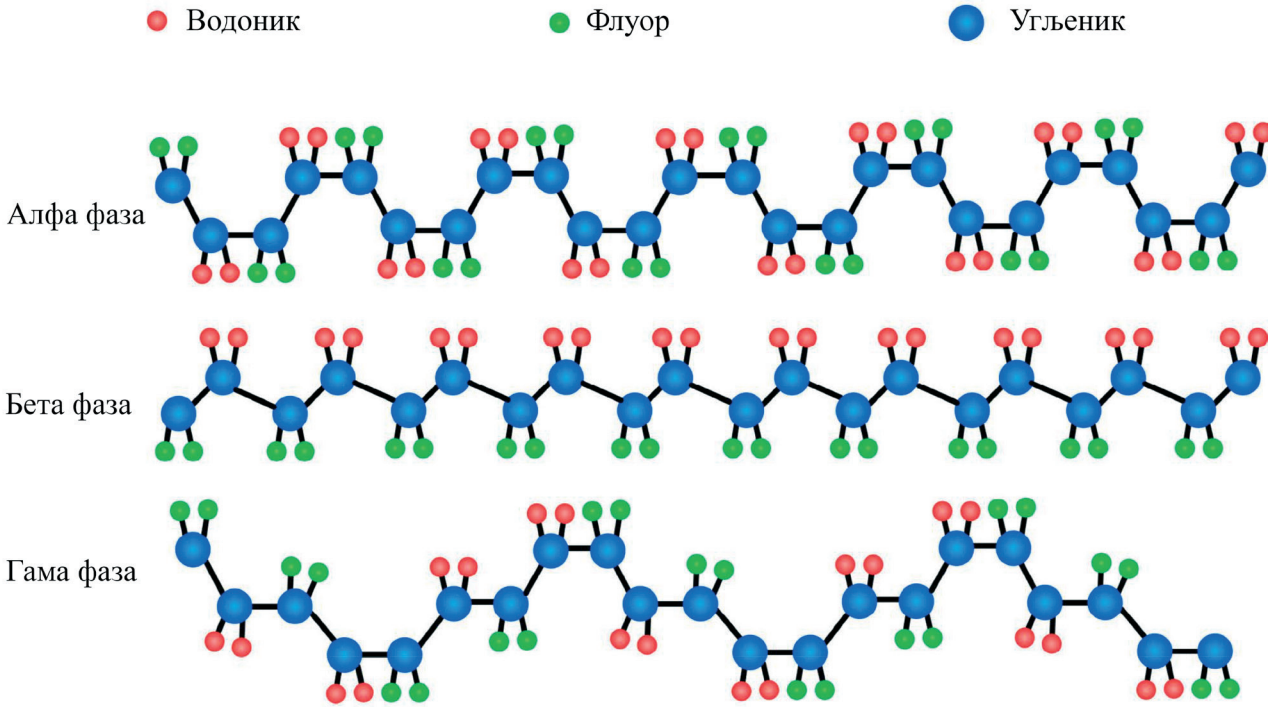
Пиезоелектрични полимери у односу на керамичке пиезоелектрике имају ширу примену. Прва предност је у самој изради (синтези) полимерних филмова, потом у флексибилности, диелектричним карактеристикама, акустичној импеданси, итд. Као што је већ поменуто у поглављу 1.1., помоћу такве структуре остварује се перманентна поларизација која се може постићи нпр. излагањем датог материјала електричном пољу јачине од неколико kV/cm, на вишим температурама. Пиезоелектрични материјали се примењују код сензора и актуатора већ скоро један век. Пиезоелектрични сензори и актуатори представљају електромеханичке претвараче, јер поседују способност претварања механичке деформације изазвану спољашњим утицајем, у електричну величину (сензорска функција). Дејство спољашње електричне побуде доводи до механичке деформације која се користи за обављање одређених актуаторских функција. У новије време, пиезоелектрични материјали су нашли велику примену код сензора и актуатора (за конверзију механичке енергије у електричну (energy harvesting)) израђених

технологијама микроелектромеханичких система (MEMC) [42]. MEMC направе садрже механичке делове чије су димензије реда величине 1-100 μm. Пошто је претварач (у виду танког слоја пиезоелектричног материјала) део MEMC структуре, пиезоелектричне MEMC направе су погодне за реализацију потпуно интегрисаних система (сензора, актуатора и електронских кола на истом супстрату, тј. у једном чипу). Примери MEMC сензора и актуатора са пиезоелектричним материјалима су сензори притиска, силе и масе, хемијски и биолошки сензори, прекидачи, осетљиви елементи микроскопа атомских сила – AFM (atomic force microscope) и многе друге минијатурне електромеханичке компоненте [43]. MEMC уређаји и технологије детаљно су објашњени у поглављу 1.5. ове дисертације.

Флуорополимер, као што је и PVDF, који је инертан на хемијске реакције, а притом има феноелектричне особине, нашао је велику примену као пиезоелектрични полимер [44], [45], на пример: 1) код ултразвучних и звучних претварача [46], [47], 2) у медицини као сензор откуцаја срца [48] и притиска [49], 3) као сензор притиска за дизелске убризгавајуће линије, а такође и као 4) пиезоелектрични систем паљења [50] за мерење механичког и физичког стања материјала при ударном оптерећењу. Због своје инертности, може се користити у захтевним окружењима као изолатор, а због своје чврстоће примену је нашао у индрустрији, фабрикама и цевним постројењима [51].

1.2. Физичко-хемијска својства PVDF полимера

Поливинилиден флуорид (Polyvinylidene fluoride – PVDF) представља семикристални полимер, у коме проценат удела кристалне фазе (у односу на аморфну) износи приближно 50–60 %. PVDF настаје тзв. слободно-радикалском полимеризацијом 1,1-винилден флуорида ($CH_2 = CF_2$) и поседује релативно једноставну молекуларну структуру $(CH_2CF_2)_n$, где је n углавном веће од 10 000 [52]. Групе -CF2 се налазе под правим углом у односу на осу правца простирања молекуларних ланаца и представљају примарне диполе који доприносе заосталој поларизацији унутар полимера [53].



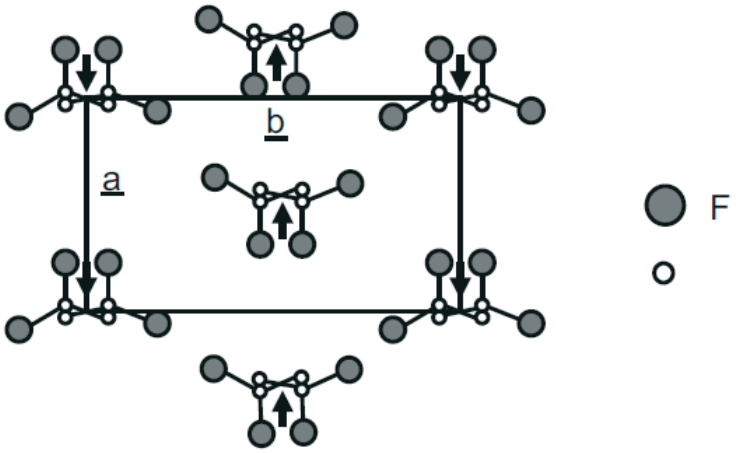
Слика 6. – Шематски приказ молекуларне конформације α, β и γ фазе PVDF-а [54].

PVDF може да кристалише у пет кристалних фаза: α, β, γ, δ и ε. Три најчешће фазе су алфа, бета и гама, приказане на слици 6. Фазе се карактеришу по конформацији -CH_2- и -CF_2- група у полимерном ланцу.

1.2.1.Полиморфизам PVDF полимера

Алфа фаза (α)

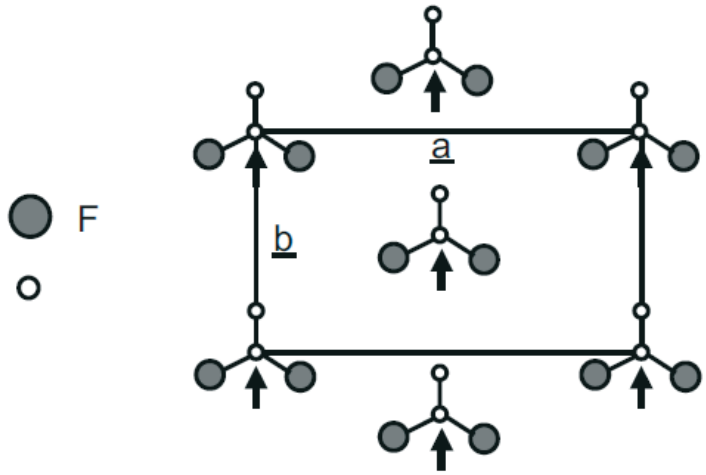
Алфа фаза (форма II) је најчешће присутна фаза, која се ствара током процеса полимеризације и кристалише из растопа. За ову фазу је карактеристична тзв. trans-gauche-trans-gauche' (TGTG`) конформација полимерних молекула (слика 8), где је укупни диполни момент једнак нули због антипаралелно оријентисаних атома флуора и угљеника. Као таква, алфа фаза је електро и пиезо-неактивна. [53], [55], [56], [57]. Диполни моменти алфа фазе дуж осе полимерног ланца и нормално на осу ланца по јединици мономера, је реда величине $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ Cm и $4 \cdot 10^{-30}$ Cm [44]. Параметри кристалне решетке алфа фазе износе a = 4.96 Å, b =9.64 Å и c= 4.62 Å и постављени су нормално један на други. И поред тога што углови између праваца параметара кристалне решетке износе α = β = γ = 90°, алфа фаза је по сруктури моноклинична [58].



Слика 7. – Кристална структура алфа фазе у својој TGTG конформацији [53]

Бета фаза (β)

Бета фаза (форма I) је фаза чија се молекуларна конформација највише проучавала због фероелектричних и пиезоелектричних карактеристика [53]. Она се састоји из специфичне кристалне структуре са C-C везама у транс конформацији (TTTT) (слика 8). Параметри орторомбичне кристалне решетке бета фазе износе a = 8.47 Å , b = 4.90 Å и c = 2.56 Å [59]. Бета фаза се, обично, добија механичком деформацијом (развлачењем) филма α-фазе. Такође, бета фаза може бити индукована унутар полимерног филма, поларизовањем полимерног узорка у јаком електричном пољу на високој температури [58]. Код тако развученог филма PVDF полимера, оса диполног момента (поларна оса), насумично је оријентисана у односу на правац развлачења полимера. Да би диполна оса била оријетисана дуж осе поларизације (*z*-осе), која је нормална на раван полимерног филма, потребно је да се полимер поларише и у електричном пољу [53]. Бета фаза има највиши диполни момент по јединичној ћелији од свих кристалних фаза полимера PVDF-а и износи $7 \cdot 10^{-30}$Cm [60].



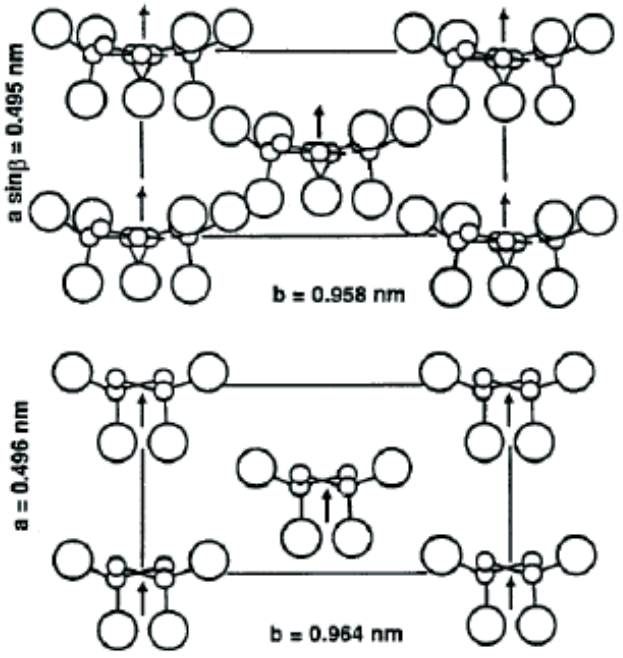
Слика 8. – Кристална структура бета фазе у TTTT конформацији [52]

Гама фаза (γ)

Гама фаза (форма III) има молекуларну конформацију T3GT3G´ и представља поларну фазу. Параметри моноклиничне кристалне решетке фама фазе износе: a = 4.96 Å, b = 9.58 Å и c = 9.23 Å [61]. Као и бета фаза, гама фаза има пиезоелектричне пироелектричне и фероелектричне особине [62], [63]. Један од начина добијања ове фазе је жарењем алфа фазе до температура у опсегу 160-170^{o}C [64] (Слика 9).

Делта фаза (δ)

Делта фаза (форма IV) са молекуларном конформацијом TTTGTTTG´ представља поларну фазу, такође познату и под називом поларна форма алфа фазе (α_p) и углавном се формира поларизацијом алфа фазе у јаком електричном пољу (~170 MV/ m). Такође, ова форма има исте димензије основне ћелије као и алфа фаза [61] (слика 9).



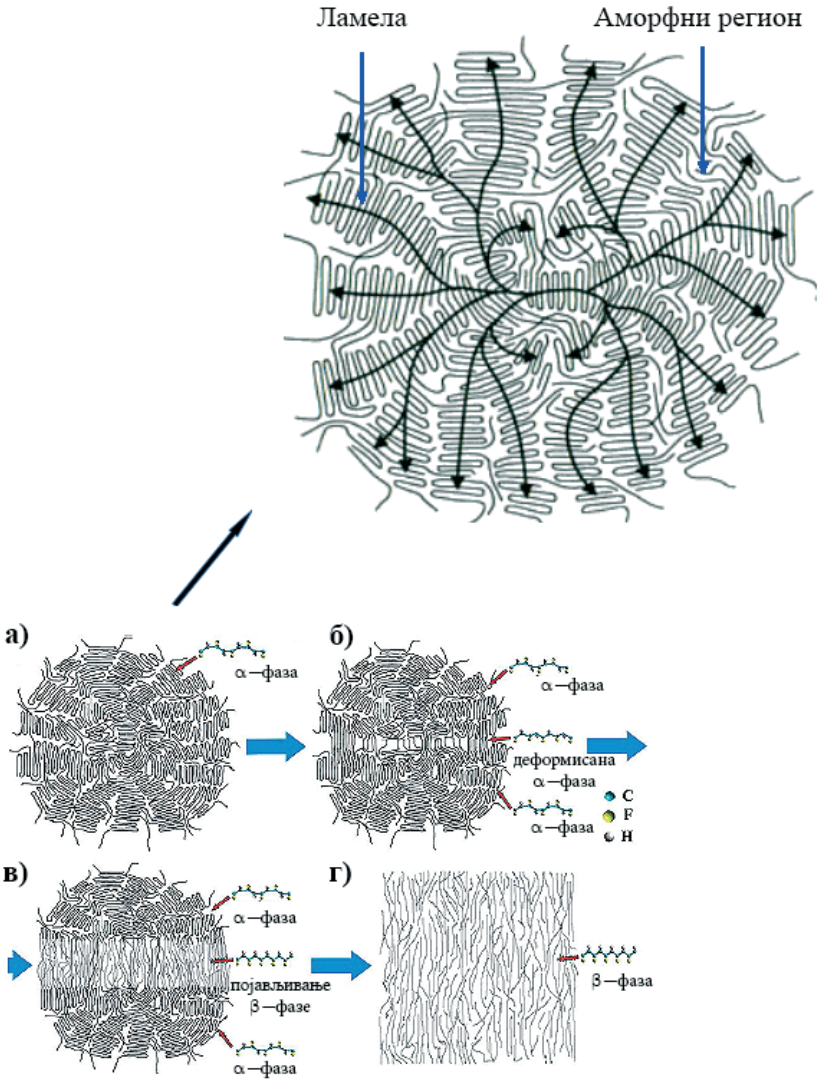
Слика 9. – Молекуларна оријентација гама фазе (горе) и делта фазе (доле) [52]

Епсилон фаза (ε)

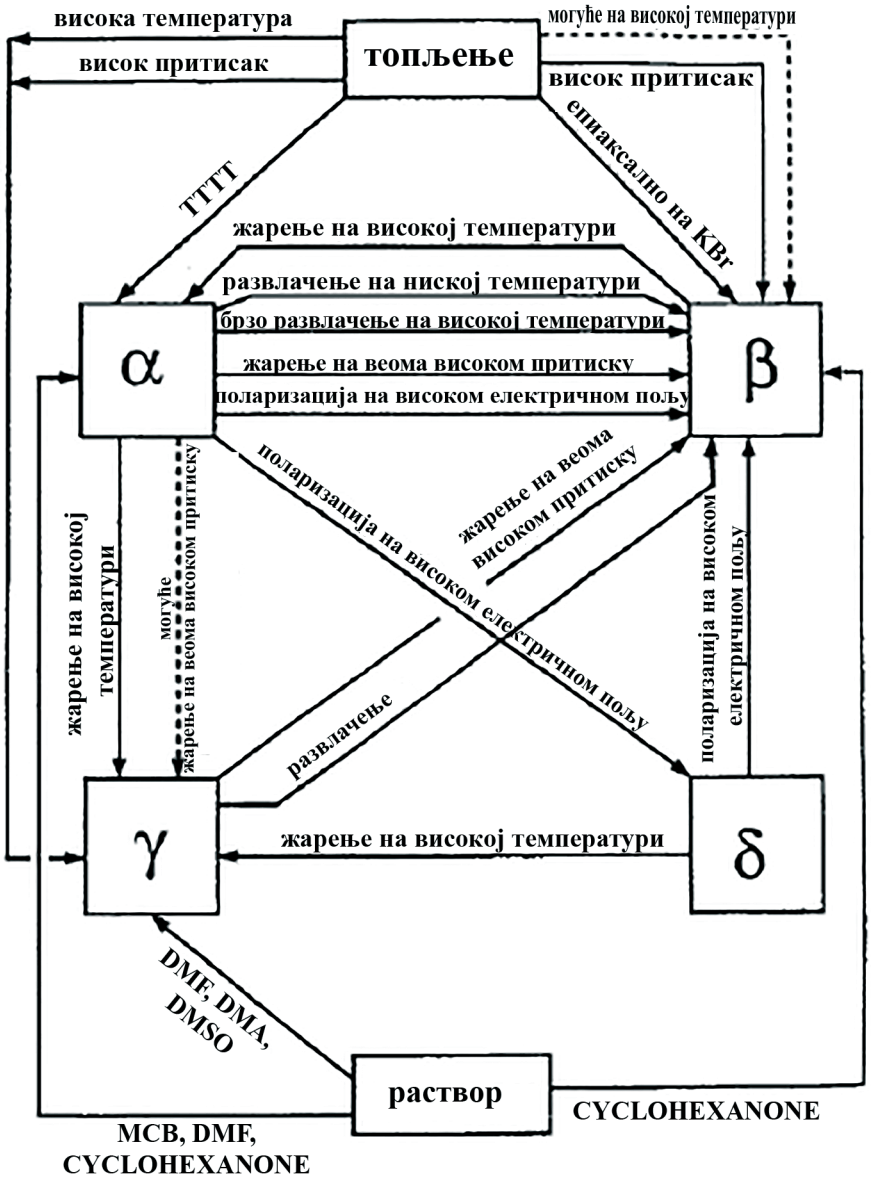
Епсилон фаза представља пету кристалну фазу PVDF-а, у конформацији T3GT3G´. Конформација је слична конформацији гама фазе али за разлику од гама фазе, епсилон фаза има антиполарно уређење.

1.2.2. Формација фаза и међусобна фазна трансформација

Сферулитна структура је типична структура за семикристалне полимере (слика 10). Сферулити су састављени од високо уређених ламела, што резултира већом густином, тврдоћом полимера, али исто тако и већом кртошћу у односу на неуређене регионе унутар полимера. Ламела представља кристални део полимера. Ламеле су међусобно повезане аморфним деловима који полимеру обезбеђују еластичност и отпорност на ударце. Како PVDF углавном кристалише из растопа током полимеризације и производње, углавном је састављен из алфа фазе.



Слика 10. – Сферулитна структура (црне стрелице представљају смер уређености молекула) и шематски приказ трансформације алфа фазе у бета фазу методом развлачења, у четири корака (а–г) [65].



Слика 11. – Трансформација између четири фазе PVDF-а [66]

На слици 11 представљени су начини остваривања појединих кристалних модификација унутар PVDF-а, тј. начини трансформације из једне у другу кристалну модификацију. Основни интерес је добијање β фазе, која је одговорна за све карактеристике PVDF-а као фероелектричног материјала који би даљу примену нашао у MEMC уређајима и сензорима. Бета фаза се може добити механичким развлачењем алфа фазе PVDF-а [67], [68], и то до три пута од своје првобитне дужине на температури од око 100°C. Тада долази до обртања молекуларних ланаца и спонтане поларизације (особина фероелектрика) у кристалитима. Бета фаза PVDF-а се састоји од хексагоналне ћелије са паралелном оријентацијом диполних момената. Бета фаза показује најбоља пиезоелектрична својства. Степен остварене трансформације из α у β фазу опада са порастом температуре, а најоптималнија температура за добијање бета фазе је око 80 °C, док је на температурама око 130 °C фаворизована алфа фаза. Поред механичког третирања полимера са доминантном алфа фазом, бета фазу је могуће индуковати и наглим хлађењем - квенчовањем (quenching) [69], као и кополимеризацијом. Поред поменутих, један од метода за добијање полимерног нанокомпозита са највећим уделом бета фазе је мешање полимера са

наноструктурним пуниоцем који ће се понашати као нуклеациони центар за кристализацију бета фазе. Комбиновање диелектричног пуниоца са матрицом PVDF омогућава повећавање диелектричне пропустљивости материјала [70].

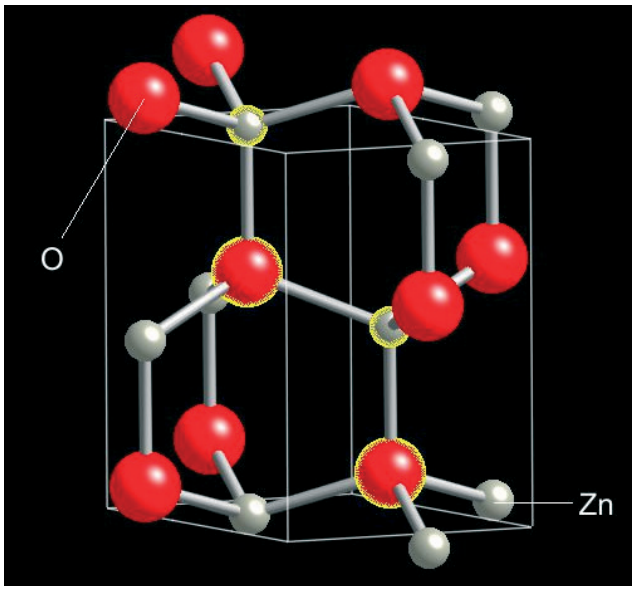
1.3. Физичко-хемијска својства цинк-оксида

Цинк оксид (ZnO) је неорганski прашкасти материјал. Беле је боје и веома је распрострањен у природи. Може се наћи у облику минерала цинкита (цинково белило). Цинкит најчешће садржи одређену количину мангана и примеса других елемената.

Због својих физичко-хемијских својстава, цинк оксид се издваја у технолошком смислу од осталих оксида прелазних метала. Хемијска инертност и термална стабилност битне су карактеристике које цинк оксид чине додатно погодним за примену.

Кристалне форме цинк оксида су: хексагонална вурцитна, кубна сфалеритна и кубна натријум-хлоридна. Најзаступљенија и најстабилнија у природи је хексагонална вурцитна структура. У чворовима кристалне решетке налазе се атоми цинка и кисеоника. Цинкови атоми су смештени у тетраедарској координацији са четири атома кисеоника у првој координацији.

Хексагонална вурцитна структура (слика 12) изграђена је од две хексагонално, густо паковане, међусобно преклопљене подћелије. Свака од подћелија садржи атоме који су померени један у односу на други дуж осе трећег реда. Вредности параметара решетке цинк оксида (хексагонално вурцитне структуре и $P6_3mc$ симетрије) варирају у опсегу од 3.2475 до 3.2501 Å за параметар a и од 5,2042 до 5.2075 Å за параметар c [71], [72]. Вурцитна структура кристала (тетраедарне коодринације) поседује карактеристичну ковалентну везу са sp3 хибридизацијом. Као код већине материјала II–VI групе, веза у ZnO је у великој мери јонска (Zn^{2+} -O^{2-}) са одговарајућим радијусима од 0,074 nm за Zn^{2+} и 0,140 nm за O^{2-}. Ово својство представља преференцијално стварање вурцитне структуре [73], као и јаку пиезоелектричност цинк-оксида. Због ове фракције јонске везе ZnO, дно проводне зоне је формирано од 4s нивоа Zn^{2+}, а врх валентне зоне од стране 2p нивоа O^{2-}. Експериментална вредност забрањене зоне E_{bg} (*band gap energy*), између проводне зоне и највише валентне зоне, износи око 3.437 eV на температури 2 K [74]. С обзиром да ZnO вурцитне стурктуре има делимично јонске везе и да му недостаје центар инверзије, поседује пиезоелектричне карактеристике.



Слика 12. – Вурцитна структура ZnO [75]

Када се узме у обзир нестехиометрија ZnO, познато је да ZnO спада у полупроводнике n- типа, са врло нестабилном хемијском везом метал-кисеоник. Таква веза се нарушава под дејством спољашњих утицаја, што директно има за последицу нестабилност специфичне електронске проводљивости и омогућава контролисање наелектрисања стехиометријом [76].

Присуство кисеоникових ваканција је разлог што је ZnO полупроводник n-типа. Електронска густина је директно пропорционална густини кисеоникових ваканција [77]. Овај полупроводник има веома повољне карактеристике, као што су: добра транспарентност у видљивој области спектра, велика покретљивост електрона, изразита луминисценција на собним условима. Овакве перформансе ZnO омогућавају широку примену у краткоталасној оптоелектроници (УВ и плави део спектра).

Поред поменутих, примену је нашао и као пунилац у полимерним композитима, побољшавајући карактеристике значајне за примену у сензорима [83][84][85]. Један од примера је конструкција нановлакана од полимерних материјала и честица цинк-оксида. Цинк-оксид се показао као одличан пиезоелектрични материјал за примену у сензорима [86].

Цинк-оксид поседује антибактеријска својства. Као такав нашао је велику примену у медицини и технологији, као и у фармацији [87].

1.4. Механичка активација

Механичка активација представља једну од метода којима се механичким путем модификују својства прахова различитих материјала. Процес механичке активације доводи до промене реактивности праха који се третира. Механохемијске реакције су реакције које су изазване уношењем механичке енергије у прашкасти материјал [88]. Један од начина примене механичке активације код чврстог тела је млевење у високоенергијским млиновима. Током млевења неорганских материјала у механохемијским реакторима (млиновима) догађа се ударно сабијање, пресовање, мрвљење итд., услед чега се могу добити високо дисперговани материјали. При томе долази до низа процеса као што су: уситњавање честица материјала, генерисање тачкастих и линијских структурних дефеката, смањење величине кристалита, промена кристалне структуре, итд. [89], [90], [91], [92].

У току механичке активације долази и до генерисања топлоте. За материјале који имају високу вредност температуре тачке топљења, на површинском слоју може се измерити температурни скок и до 1300 K [93]. Механичка активација се не одвија у целокупној запремини материјала, већ само на контактима између честица и зато остатак масе праха остаје хладан. Такви скокови температуре се одигравају на веома малим, локализованим површинама, реда 10^{-9} до 10^{-7} m^2, а време одигравања је реда величине 10^{-4}s [93]. Због велике брзине кретања честица праха, појачана је дисипација топлоте у околини, те долази до брзог хлађења. Поред појаве локализованог пораста температуре, долази и до пораста притиска. До тог закључка су индиректно дошли Дехел (Dahille F.) и Рој (Roy R.) у свом раду [94]. Претпоставља се да вредност притиска на контактним деловима површина може да има вредност од $5 \cdot 10^8$ Pa до $18 \cdot 10^8$ Pa. Такве претпоставке се заснивају на познатим подацима о трансформацијама фаза које настају на високим притисцима.

Механичким дејством, процесом млевења, чврстом телу се предаје механичка енергија приликом чега долази до промене материјала [95], [96], [97], [98], [99], и то у следећим корацима:

– пластичне деформације и нарушавање уређености кристалне структуре, као и формирање дефеката решетке праћено повећаним напрезањем решетке и смањењем величине кристалита;

– настајање финих диспергованих честица, са новим физичко-хемијским својствима, које се одликују повишеном енергијом (повећање слободних површина и површинске реактивности материјала, појава површинске аморфизације честица, структурне трансформације у јединичној кристалној ћелији, итд.),
– иницирање хемијских процеса [100], [101];
– настајање хемијских реакција замене јона,
– оксидо-редукција,
– формирање комплекса.

Честице добијене након процеса механичке активације према величини могу се поделити у три групе: грубе (0,1–1,0 mm), средње (0,01–0,1 mm) и фине (< 0,01 mm) [102].

За механохемијски третман прахова користе се различити типови млинова, а једни од најчешће коришћених су вибрациони, атриционi, планетарни и хоризонтални куглични [87].

Током млевења материјала у планетарном млину долази до судара кугли и материјала који се налазе у посуди млина, при чему судари могу бити еластични и нееластични. При еластичним сударима, деформација је делимично реверзибилна – структура пре и после судара је скоро непромењена и мала је промена унутрашње енергије материјала.

Приликом нееластичних судара у деформисаном стању енергија судара се делимично трансформише у депоновану енергију деформације [103]. Тада долази до промене у структури кристалне решетке, до стварања дефеката као што су тачкасти (шупљине, интерстицијални атоми, атоми нечистоћа), линијски дефекти (дислокације), запремински дефекти (поре и укључци) и електронски дефекти (ваканције и интерстиције) [95], [104]. Током пластичне деформације долази до миграције генерисаних дефеката при чему у извесној мери може доћи до анихилације дефеката. Током овог процеса побуђују се електронска стања која се карактеришу дугим временом живота (познате су побуђене честице са временом живота од 10^{-2} s) довољним да успоставе интеракцију са околним атомима. Са неуређеном структуром повезана је појава система електронских стања, јонизације дефеката и појава електричних поља, као и промена хемијских и физичких својстава материјала [105].

Током процеса млевења одигравају се три фазе: деформација, разарање и срастање честица праха (у 4 етапе) [106].

Прва етапа је етапа која претходи уситњавању честица материјала. Приликом уситњавања честица материјала долази до нарушавања правилности кристалне решетке услед промене међуатомских растојања. За ове процесе одговорна су заостала напрезања која се формирају услед померања атома из равнотежних положаја. Померање атома из равнотежних положаја се догађа под дејством спољашњих сила. Променом величине честица долази и до промене слободне Гибсове енергије. Она се може представити Томсоновом формулом (1.4.-1) [107]:

$$\Delta G = 2\delta \cdot V\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \qquad (1.4.\text{-}1)$$

где је: ΔG – промена слободне енергије, δ – површинска енергија, V – моларна запремина, r_1 и r_2 – средњи радијуси честице после и пре млевења, респективно.

У другој етапи долази до трансформације механичке енергије у површинску енергију, што води ка образовању микропукотина, а затим и нових површина услед ситњења честица.

Трећа етапа је повезана са финим млевењем и повећањем новообразованих површина и енергије у површинском слоју. У овој етапи долази до фазне трансформације и хемијске реакције, што доводи до смањења слободне енергије унутар система.

У четвртој етапи долази до супер-финог млевења, формирања материјала са драстично измењеном струкутром и својствима.Честице које чине тај материјал су ултрадисперговане. У неким случајевима може доћи до потпуне аморфизације - разарања кристалне структуре материјала.

1.4.1. Кинетика процеса механичке активације

Током процеса механичке активације настају ваканције, интерстиције и дислокације. Такви процеси одражавају тенденцију кристала да енергију, споља доведену, трансформише у енергију дефеката кристалне решетке. Време удара праха куглама је веома кратко (10^{-5}–10^{-4} s) због чега је процес промене стања приближно адијабатски. Том приликом пораст температуре износи 10^{-1}–10^{2} K, што значи да не може доћи до топљења материјала [108]. Прах пре механичке активације поседује слабо везане честице, док након примене механичке активације исти се претвара у систем са сложеном хетерогеном структуром. Овакав систем се одликује релативно крупним агрегатима који се састоје од финих честица. Такве фине честице имају унутрашњу структуру - микрокристалне блокове које раздвајају нискоугаоне границе зрна.

Процес механичке активације описује једначина (1.4.-2) [109]:

$$d\varepsilon = \frac{9bl}{a} + \frac{dS}{S} + \left(\frac{3b\beta l + \gamma}{a} + \sigma\right)dS - \frac{6\beta l^2}{4a}SdS \qquad (1.4.\text{-}2)$$

где је: $\frac{dS}{S}$ – инфинитезимална промена специфичне површине током млевења, β – густина енергије пластичних деформација, γ – слободна површина, b – запремински фактор облика, l – дебљина деформисаног слоја, а - константа која не зависи од димензија честица које се ситне процесом млевења, σ – напрезање и $d\varepsilon$ – елементарна утрошена енергија током млевења.

У једначини (1.4.-2), члан $\frac{9bl}{a}$ представља елементарну потрошњу енергије на запреминску деформацију, $\left(\frac{3b\beta l + \gamma}{a} + \sigma\right)dS$ представља утрошак енергије на нееластичне деформације и величину која је пропорционална елементарном раду силе трења извршеном на формирање нових површина, а $\frac{6\beta l^2}{4a}SdS$ представља елементарну промену запремине у области пластичне деформације. У пракси се користе следеће експериментално утврђене феноменолошке законитости које дефинишу повећање површине (S–S_0) у облику одговарајућих временских функција f(t) [109]:

1. Ритингеров (P. Rittinger) закон: $S - S_0 = k_1 t$ (1.4.-3)

2. Бондов (F. C. Bond) закон: $\sqrt{S} - \sqrt{S_0} = k_2 t$ (1.4.-4)

3. Екснер (W.F. Exner)-Фишмајстеров (H. F. Fischmeister) закон: $S^2 - S_0^2 = k_3 t$ (1.4.-5)

4. Киков (F. Kick)-Кирпичев (В.Л. Кирпичёв)закон: $\ln S - \ln S_0 = k_4 t$ (1.4.-6)

где су: S_0– специфична површина полазног праха, k_{1-4} – емпиријске константе. Међутим, кинетика млевења се може описати једначином (1.4.-7) [110], [111]:

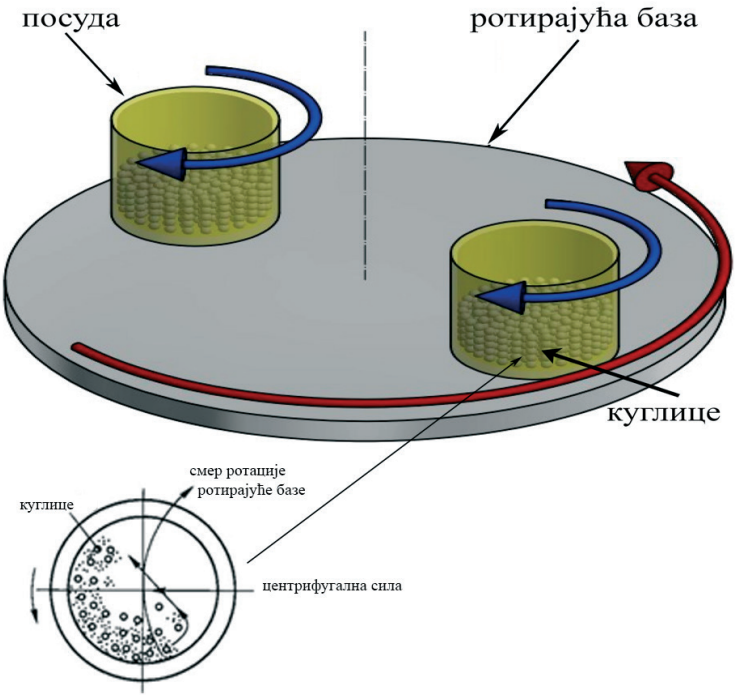
$$S = S_m - (S_m - S_0)e^{-kt} \tag{1.4.-7}$$

где су: S – специфична површина праха после млевења у временском трајању t, S_m – гранична специфична површина млевеног праха, S_0 – специфична површина полазног праха, и k – константа.

1.4.2. Утицај дефеката кристалне структуре на активност дисперзног материјала

Дефекти који се стварају током процеса механичке активације имају веома важну улогу у својствима материјала. Постоје различити типови дефеката, а посебно су интересантни они који се стварају у кристалној решетки, с тим да њихова концентрација зависи од својстава материјала и времена трајања механичке активације. Једна од важних појава које би требало истражити су начин на који дефекти и остале промене утичу на транспорт материјала. Такође, енергија која се акумулира услед деформација може да доведе до стварања иреверзибилних структурних промена као што су разарање кристалне структуре, стварање тачкастих дефеката и дислокација. Сви поменути дефекти имају даље улогу у топлотној и електричној проводљивости материјала. Утицај дислокација на својства материјала је веома интересантан феномен. Дислокације имају значајан утицај на проводна својства материјала. Настајање и транспорт тачкастих дефеката указују на слабљење кристалне решетке, деформацију и парцијално кидање међуатомских веза.

Механичка активација доводи до побољшања хемијске активности материјала, чиме се смањује температура на којој се реакција одвија. С обзиром да су за сензоре битни површински ефекти, јако је битно да се контролише порозност, површинска активност као и формирање и еволуција спинелне фазе.



Слика 13. – Високоенергијски планетарни млин са куглама [112]

1.4.3. Активација прахова у високоенергијском планетарном млину са куглама

Високоенергијски планетарни млин са куглицама се састоји од ротирајуће базе, на којој су постављене посуде са куглицама у којима се меље прах. У зависности од произвођача, млин може да има 1-4 посуде на ротирајућем диску. Принцип рада планетарног млина је следећи: посуде се окрећу истовремено одређеном брзином како око сопствене осе, тако и око осе ротирајуће базе (слика 13), тако што су ротације око сопствене осе и диска у супротним смеровима. Услед ротација, долази до стварања центрифугалне силе, одговорне за деловање куглица на прах који се налази унутар посуда. Куглице у посудама млина, услед ротација, крећу се ка зидовима посуда и на свом путу ситне честице праха. На тај начин долази и до повећања ослобођене топлотне енергије услед трења. Након тога, куглице се одвајају од зидова и заједно са прахом падају на дно посуде. У последњој фази прах и куглице завршавају на супротном делу зида од оног на ком су се нашле на почетку млевења (слика 13). Прах се наравно може наћи и између куглица, што значи да се не меље само ударом куглица о зид већ и ударцима између самих куглица. На субмикронском нивоу деформације контакта долази до квазиадијабатске акумулације енергије. Процес је описан у поглављима 1.4.2. и 1.4.3.

1.5. МЕМС технологије и направе

Развој МЕМС (Микро-електро-механички системи) технологија започет је у 20. веку, после настанка технологија интегрисаних кола. Циљ је била масовна, а тиме и економична производња сензора и актуатора минијатурних димензија, заснованих на силицијуму. Поступци за израду МЕМС направа су преузети из полупроводничких технологија интегрисаних кола, а временом су развијени и оригинални МЕМС поступци [113], [114].

За израду МЕМС компоненти користе се површинско и запреминско микромашинство (микрообрада), као и њихова комбинација [115]. Површинско микромашинство се састоји од наношења танких слојева материјала на површину супстрата (тј. основног материјала), а делови појединих (структурних) слојева се затим уклањају, док се жртвени слојеви уклањају у целини. Супстрат се не обрађује. Наношење слојева се врши напаравањем, спатеровањем и другим поступцима, а селективно уклањање се врши нагризањем. Запреминско микромашинство представља начин израђивања МЕМС структура у супстрату, селективним уклањањем материјала нагризањем [115], [116].

Најједноставније МЕМС структуре су гредице, мостови, шупљине, канали и дискови, а они могу да граде сложеније структуре и направе [115], [116]. Површинско микромашинство се користи за израду микрогредица, ротационих структура, затворених шупљина и микромостова. Компоненте које се могу добити на овај начин су микрооглеадала, микросочива, инерцијални сензори и други. Микроструктуре које се формирају запреминским микромашинством су мембране, канали и удубљења. Примери МЕМС компоненти израђених запреминским микромашинством су сензори притиска, акцелерометри и микровентили.

МЕМС структуре и направе су електромеханички претварачи (сензори и актуатори) [116]. Код сензора се механички помераји или деформације МЕМС структуре (који су резултат спољашњег утицаја чији параметри се мере) претварају у електрични сигнал. Ово претварање се најчешће заснива на пиезоотпорним, оптичким, капацитивним или пиезоелектричним ефектима [117]. Код актуатора се примењени електрични сигнал претвара у механичке помераје или деформације структуре (којима се остварује функција актуатора). Ово претварање се

остварује применом електростатичке, електромагнетске, пиезоелектричне или неке друге методе [117].

Прве МЕМС структуре су се израђивале коришћењем супстрата од монокристалног силицијума. Развојем МЕМС технологија омогућена је примена разноврсних материјала за израду микроструктура, као што су поликристални силицијум, силицијум-диоксид, силицијум -нитрид, галијум-арсенид, кварц, стакло, полимерни и керамички материјали, метали и др. [116].

На тржишту већ постоји већи број МЕМС направа. До сада су успешно комерцијализовани МЕМС сензори притиска, акцелерометри који се користе у ваздушним јастуцима у аутомобилима, жироскопи и микрофони примењени у мобилним телефонима и преносивим рачунарима, осцилатори који су део многих електронских склопова, млазнице за инк-џет штампаче, дуплексери у мобилним телефонима и други. Очекује се још будућих примена, пре свега, захваљујући увођењу нових материјала у МЕМС технологије [115].

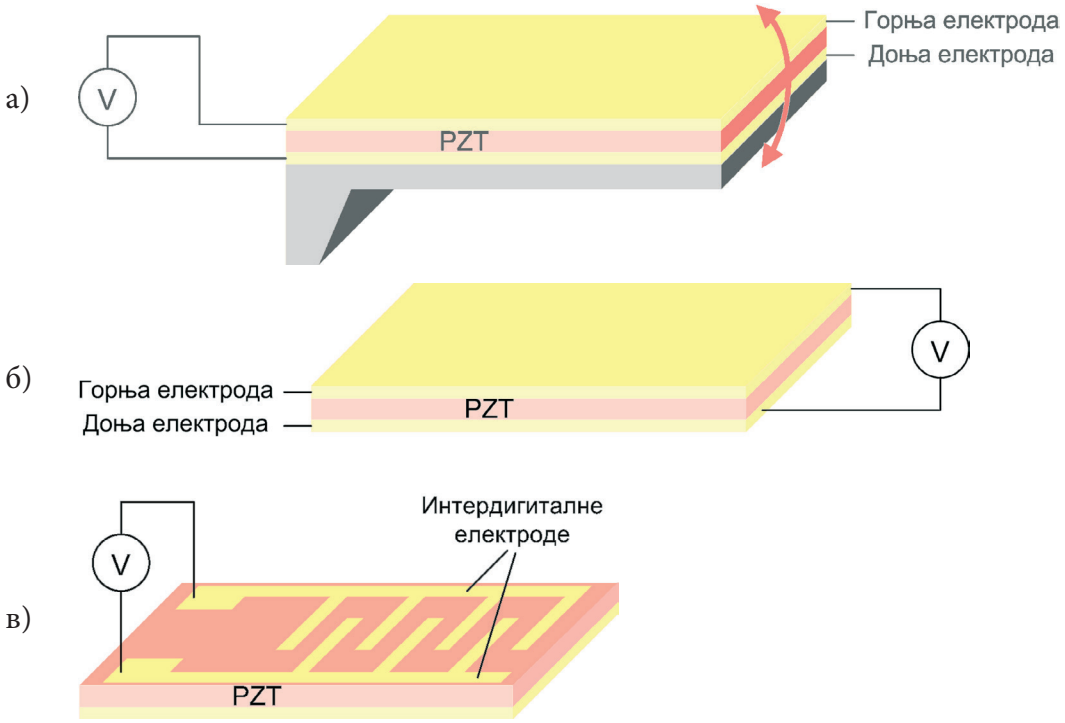
1.5.1. МЕМС направе засноване на пиезоелектричним материјалима

Растућа потреба за новим микросензорима и актуаторима, која је у непосредној вези са интензивним развојем информационих технологија претходних година, довела је до појаве нових типова микронаправа у односу на конвенционалне МЕМС засноване на силицијуму. Да би се испунили захтеви за напредним функцијама микросензора и актуатора, погодно је интегрисати функционалне материјале у МЕМС направе. Пиезоелектрични материјали су међу најпогоднијим функционалним материјалима за примену у МЕМС, због велике ефикасности конверзије енергије између механичких и електричних домена, чак и у структурама микрометарских димензија [117]. Ови материјали омогућују минијатуризацију система, јер се претварање механичког помераја у електрични сигнал, и обрнуто, дешава у МЕМС структури израђеној од пиезоелектричног материјала, па нису потребне додатне компоненте за побуду и очитавање помераја, које би биле „посредници“ између механичког и електричног дела система [117].

Код МЕМС сензора са пиезоелектричним материјалима користи се директни пиезоелектрични ефекат, док се код актуатора користи инверзни пиезоелектрични ефекат.

Пиезоелектрични материјали омогућују нову функционалност МЕМС направа, реализованих помоћу једноставних структура које се састоје од дебелих или танких филмова. Типичне пиезоелектричне МЕМС структуре су гредице и слојеви, најчешће у виду танког филма пиезоелектричног материјала који је у контакту са електродама (Слика 14).

Танки филмови пиезоелектрика су дебљине од 100 nm до неколико десетина микрометара, а њихова својства зависе од хемијског састава, морфологије филма, густине, нечистоћа и дефеката. Пажљивим одабиром методе за формирање танких филмова постиже се да њихов одзив на механичку деформацију буде велики. Постоје три приступа реализацији пиезоелектричних МЕМС направа: (1) наношење танког слоја пиезоелектричног материјала на супстрат, најчешће силицијумски, као и других одговарајућих проводних и изолаторских слојева, уз примену површинског и/или запреминског микромашинства; пиезоелектрични танки филмови могу да се формирају на више начина (спатеровањем, хемијским методама депоновања из течне фазе, поступцима штампе, техникама наношења познатим као *atomic layer deposition* и др.); (2) запреминско микромашинство монокристалних или поликристалних пиезоелектрика и пиезокерамика, са каснијим формирањем електрода; и (3) интеграција микромашинских најчешће силицијумских структура техником бондовања



Слика 14. MEMC пиезоелектричне структуре у виду: а) гредице која се савија,
б) танког слоја са запреминским акустичким таласима,
в) танког слоја са површинским акустичким таласима

(*Bonding technique*) на пиезоелектрични или пиезоелектричних структура бондовањем на силицијумски супстрат [42].

Пиезоелектрични танки филмови од PZT имају за ред величине веће пиезоелектричне коефицијенте и ниже побудне напоне од оних који су израђени од алуминијум-нитрида (AlN) и цинк-оксида (ZnO). Зато PZT има потенцијално широк опсег примена код минијатурних направа, као што су радиофреквенцијске компоненте (резонатори, кондензатори и други), сензори и актуатори. Међутим, формирање PZT слојева није компатибилно са CMOS (Complementary metal–oxide–semiconductor) технологијама, што је недостатак који онемогућује или знатно отежава и поскупљује интеграцију са другим деловима система. Због неопходности примене високотемпературских процеса (500–700°C) за добијање квалитетних танких слојева није могућа њихова монолитна интеграција са полимерним супстратима. Чак и код примене силицијумских супстрата ограничене су могућности у погледу дизајна MEMC направа, јер пиезоелектрични слојеви морају да се депонују пре увођења других материјала. Поред овог проблема, PZT садржи олово, које је штетно за живи свет.

Неки други пиезоелектрични материјали, као што је AlN, имају ниже вредности коефицијената спреге између електричних и механичких домена него PZT, али су CMOS-компатибилни и нису токсични за живи свет. Цинк-оксид је такође значајан пиезоелектрични материјал за реализацију MEMC направа. Пиезоелектрични коефицијенти ZnO имају нижу вредност него код PZT, а предност цинк-оксида, поред тога што није токсичан, је што се његово депоновање врши на собној температури, па нема ограничења карактеристична за PZT, која потичу од примене високотемпературских процеса. ZnO је погоднији од PZT за примену MEMC процеса (нагризање и др.) којим се формирају танкослојне структуре.

Пиезоелектрични полимери, а међу њима и PVDF током претходне две деценије су били интензивно истраживани као материјали за реализацију MEMC сензора и актуатора,

направа за *energy harvesting* и за примене у биомедицинским областима [119]. Иако по пиезоелектричним својствима заостају за керамичким материјалима, пиезополимери имају низ карактеристика које им отварају пут ка бројним применама. На пример, међу њиховим предностима су механичка флексибилност, нетоксичност, биокомпатибилност, ниска цена израде и једноставнија обрада у односу на PZT. Формирање полимерних филмова и обрада супстрата се врше на ниским температурама, применом постојећих MEMC поступака. Поред тога, за разлику од пиезоелектричних керамичких материјала и кристала, пиезоелектрични полимери имају ниску акустичку импедансу. Због тога су погоднији за сензорске примене у срединама као што су вода, ткива живих бића и други органски материјали.

PVDF припада пиезополимерима који су интензивно истраживани за примену у MEMC претходних година. Због добрих пиезоелектричних својстава, еластичности, нетоксичности, биокомпатибилности, неосетљивости на УВ зрачење, видљиву светлост и влагу, ниске цене израде и могућности једноставног формирања структура различитих облика и величина, PVDF све више замењује друге пиезоелектричне материјале (као што је нпр. PZT који је крт и токсичан, или кварц који је такође крт) у бројним применама. Одликују га и брз електромеханички одзив и механичка и хемијска стабилност. Пошто најизраженији пиезоелектрични ефекат има β–кристална фаза овог полимера, за примене у пиезоелектричним MEMC важно је да се постигне повећање њеног удела у материјалу. PVDF је коришћен за реализацију MEMC сензора притиска, акустичких сензора, сензора за мерење напрезања, акцелерометара, ултразвучних претварача и др.

Код композита керамичких материјала и полимера керамичка фаза је дисперговања у полимерну матрицу [120]. Примена пиезокерамичких пунилаца може да појача пиезоелектрични ефекат полимера. С друге стране, механичка својства полимера дају композиту флексибилност (савитљивост, растегљивост) и омогућују им нове примене, нпр. за реализацију флексибилних MEMC сензорских структура (које могу да буду део одеће или да пријањају уз тело човека), где не би могли да се користе традиционални пиезоелектрични керамички материјали [121]. У полимер се најчешће уводе микро- и наночестице, влакна или штапићи пиезокерамичких материјала, као што су нпр. $BaTiO_3$, PZT и ZnO. Композити на бази PVDF и PZT обједињују предности ова два материјала, али за многе примене није прихватљива употреба материјала који садрже олово. Комбинацијом PVDF и ZnO-честица као пуниоца решава се овај проблем. На пример, она је погодна за реализацију наногенератора и имплантабилних сензора и актуатора, који су нетоксични и биокомпатибилни. PVDF и ZnO су нашли примену у сензорима и то као сензор притиска, акустични сензори, јефтини акцелерометри, хидрофони (уређаји који служе за детекцију сеизмичких таласа у воденој средини) [122], [123], [124].

Пиезоелектричне MEMC направе су међу комерцијално најуспешнијим MEMC компонентама. У широкој употреби су MEMC дуплексери (*Agilent Technologies*) који се користе у примопредајном делу мобилних телефона. То су резонантне структуре са запреминским акустичким таласима, израђене од алуминијум-нитрида. До сада је у мобилне телефоне уграђено више милијарди ових компоненти. Друга пиезоелектрична MEMC направа по успеху на тржишту је жироскоп (*BEI Technologies*). Међу производима са пиезоелектричним MEMC компонентама, који се очекују у блиској будућности, су они који ће имати примене у медицини и заштити животне средине, као што су минијатурни ултразвучни интраваскуларни дијагностички уређаји, хемијски сензори и биосензори.

1.5.2. МЕМС хемијски сензори и биосензори засновани на адсорпцији

МЕМС хемијски сензори и биосензори су направе намењене детектовању присуства и мерењу концентрације хемијских супстанци и биолошких агенаса у узорку који се анализира. Узорак је у гасовитом или течном стању, а узима се из окружења (ваздуха, воде), живог организма, хране и др. Развој МЕМС хемијских сензора и биосензора је од великог значаја за медицину, заштиту животне средине, пољопривреду, одбрану, контролу исправности хране и друге области, где су често потребни минијатурни, преносиви и економични сензори, који омогућују добијање резултата *in situ*.

Принцип рада велике групе ових сензора заснива се на адсорпцији честица хемијске супстанце (молекула, атома, јона) или биолошког агенса (биомолекула, бактерија, вируса) на површини сензора. Адсорпција је процес везивања честица из течне или чврсте фазе за површину чврстог тела. Адсорпција честица на осетљивом елементу сензора проузрокује промену његовог механичког, електричног или оптичког параметра, која се одређеним механизмом (пиезоелектричним, пиезоотпорним, капацитивним, фотоелектричним, фотонапонским, оптоелектронским) претвара у електрични сигнал сензора.

Пиезоелектрични МЕМС хемијски и биолошки сензори припадају групи механичких сензора, јер им је рад заснован на промени механичких параметара сензорског елемента услед адсорпције честица које би требало детектовати. То су сензори са микрогредицама, сензори са површинским акустичким таласима и сензори са запреминским акустичким таласима. Одликује их висока осетљивост и мале димензије, као и могућност интеграције са електронским колима за обраду сигнала и бежичну комуникацију. Детекција присуства честица супстанце и мерење њене концентрације без потребе за претходним обележавањем честица (*label-free* детекција) је карактеристика ове врсте сензора, која значајно поједностављује и снижава цену методе, а такође скраћује време од узимања узорка до добијања резултата. Због наведених особина, пиезоелектрични МЕМС хемијски и биолошки сензори испуњавају услове за примену у преносивим уређајима, који омогућују анализе узорака на лицу места, у реалном времену.

Осетљиви елемент пиезоелектричних адсорпционих сензора са микрогредицама је гредица милиметарских или микрометарских димензија, која садржи слој пиезоелектричног материјала. Гредица је побуђена да осцилује на фреквенцији блиској њеној резонантној фреквенцији (динамички режим рада).Адсорпција честица на површини гредице резултује додатном масом на њеној површини, што повећава укупну масу тела које осцилује, а тиме мења и његову резонантну учестаност у односу на резонантну учестаност гредице пре адсорпције.. Промена резонантне учестаности одређена је адсорбованом масом, тј. бројем адсорбованих честица на површини гредице, а број адсорбованих честица је одређен концентрацијом честица у окружењу гредице. На тај начин, мерење промене резонантне учестаности гредице омогућава мерење концентрације супстанце у узорку. Пиезоелектрична метода се користи за побуду механичких осцилација гредице довођењем електричног сигнала (напона) на електроде, као и за очитавање механичких осцилација посредством генерисаног напона, што омогућује мерење промене резонантне учестаности гредице, а тиме и одређивање концентрације супстанце.

МЕМС сензори са површинским или запреминским акустичким таласима садрже танак слој пиезоелектричног материјала (типично дебљине реда величине 0.1–10 μm, а латералних димензија ~10–1000 μm), у којем се формирају површински или запремински акустички таласи применом побудног електричног сигнала. Адсорпција честица мења масу, густину и вискозност осетљивог површинског слоја те се тако мењају и параметри акустичких таласа: амплитуда, фаза, брзина простирања, резонантна учестаност. Ова промена је одређена бројем

адсорбованих честица, тј. концентрацијом супстанце у узорку, а добија се мерењем напона који се генерише између електричних извода као резултат пиезоелектричног ефекта.

Сензори код којих се акустички таласи формирају у запремини пиезоелектричног слоја функционишу као акустички резонатори. Код њих су електроде на наспрамним површинама пиезоелектричног слоја. Честице супстанце из окружења резонатора адсорбују се на једној површини. Адсорбована маса мења резонантну учестаност таласа. Промена резонантне учестаности акустичких таласа се посредством пиезоелектричног механизма претвара у промену учестаности електричног сигнала. Већа осетљивост детекције се постиже при већим резонантним учестаностима, које одговарају структурама мање дебљине. Кварцна микровага (QCM – *Quartz Crystal Microbalance*) је представник прве генерације адсорпционих сензора са запреминским акустичким таласима (BAW – *Bulk Acoustic Wave*). Типичне резонантне учестаности QCM структура су 5–20 MHz. Предности QCM сензора су једноставан дизајн, ниска цена и могућност рада у гасовитом и течном окружењу, али кртост материјала онемогућује реализацију довољно танких структура за добијање високих резонантних учестаности, које обезбеђују високу осетљивост сензора.

Код MEMC резонантних сензора са површинским акустичким таласима (SAW – *Surface Acoustic Wave*) интердигиталне електроде се налазе на једној површини пиезоелектричног слоја, а на њој се формирају и површински акустички таласи. И код овог типа сензора мерни параметар може да буде резонантна учестаност акустичких таласа, која се мења услед масе честица адсорбованих на површини пиезоелектричног слоја. Вредности резонантне учестаности су одређене геометријом и димензијама интердигиталних електрода и веће су (типично реда величине 100 MHz) него код QCM сензора, па је и осетљивост SAW сензора већа. Најчешће се као пиезоелектрични материјал користи литијум-танталат ($LiTaO_3$), литијум-ниобат ($LiNbO_3$) или алуминијум-нитрид (AlN).

Резонантни танкослојни сензори са запреминским акустичким таласима (FBAR – *thin Film Bulk Acoustic wave Resonators*) имају највећу осетљивост међу MEMC сензорима са акустичким таласима, због највиших резонантних учестаности (у GHz-опсегу) које се постижу применом танких пиезоелектричних слојева (дебљине 0.2 – 3 μm). Алуминијум-нитрид и цинк-оксид су материјали који се најчешће користе за реализацију пиезоелектричног слоја FBAR сензора. Оба материјала омогућују високе резонантне учестаности (више него PZT слојеви). Недостатак PZT је, уз токсичност, и изражено акустичко слабљење. У поређењу са AlN, ZnO танки филмови имају већи коефицијент електромеханичке спреге и једноставнији је поступак њиховог добијања. Полимерни FBAR сензори су погодни за рад са узорцима и у гасовитом и у течном стању, а биокомпатибилност материјала омогућује разноврсне примене у области биолошких сензора.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО 1- КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МАТЕРИЈАЛА

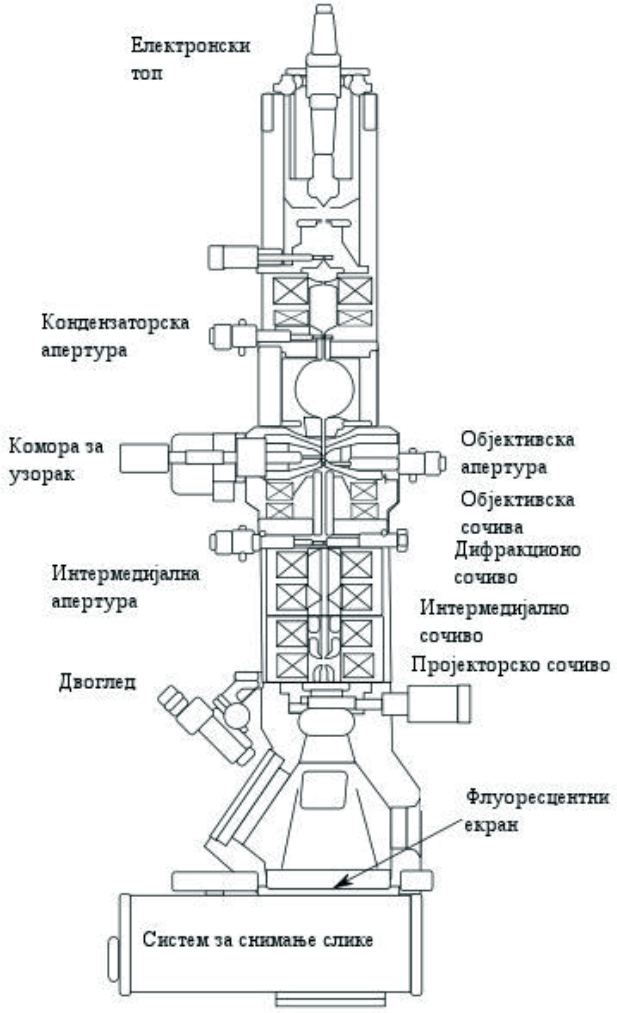
2.1. Електронска микроскопија

Електронски микроскоп је тип микроскопа који користи сноп електрона да би креирао слику узорка. Могуће је постићи много већа увећања и много већу резолуцију, у односу на оптички микроскоп. То омогућава да се виде веома ситни и фини детаљи узорка. Принцип рада, у поређењу са оптичким микроскопом, заснива се на коришћењу електрона уместо светлости и електромагнетних сочива уместо стаклених сочива. За анализирање узорака из ове дисертације, коришћени су Трансмисиони и Скенирајући електронски микроскоп.

2.1.1. Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиони електронски микроскоп (TEM) је постао један од водећих уређаја који су нашли примену у одређивању микроструктурних карактеристика материјала [125]. TEM-ом је могуће снимити слике резолуције реда величине неколико ангстрема [126]. За разлику од методе снимања дифракционих спекара X зрачењем, TEM користи електронски топ као извор електронског снопа. Топ је сачињен од катоде која је углавном израђена од волфрамове нити која приликом загревања емитује електроне. Тако емитоване електроне је лако фокусирати и зато је могуће мерити области микроскопких величина [125]. Електрони остварују интеракције са кристалном решетком испитиваног узорка, и на тај начин бивају расејани под различитим угловима, формирајући дифракциону слику. Таква дифракција подред тога што даје информације о структури узорка, има улогу и у формирању излазне слике. Оптички део микроскопа може да направи слику узорка који је озрачен електронима, тако што ће искористити енергије дифрактованих електрона (електрона који се емитују са узорка). Варијација у интензитету дифрактованих електрона назива се „дифракциони контраст“. Помоћу таквог контраста могуће је одредити дислокације, дефекте као и честице друге фазе унутар узорка. Поред овог типа микроскопије, постоји и миксроскопија „високе резолуције“. Микроскопи који се користе у овој микроскопији су HRTEM (High Resolution TEM) [125]. TEM се састоји од елекронског топа као извора снопа електрона једнаке брзине, кондензатора или магнетног сочива (електронског сочива које фокусира сноп електрона на испитивани узорак), као и носача узорка на који је могуће поставити узорак у жељени положај и оријетисати га према електронском снопу [125]. Ту се налази и систем електронских сочива који служи за преношење финалне слике на флуоросцентни застор, била то фотографска плоча или филм, и чине га: објектив, међусочива и пројектор. Објективско сочиво служи за изоштравање слике контролисањем јачине струје, а пројекторско за регулисање увеличања. Магнетно сочиво представља сочиво које фокусира електроне користећи магнетно поље и представља калем на који је навијена бакарна жица. Сочиво садржи и канале за хлађење водом. Како електрони пролазе кроз сочиво магетизује се омотач калема и производи се јако магнетно поље између полова.

Узорци који се снимају TEM-ом морају бити врло танки, дебљине реда до неколико стотина или десетина нанометара [126]. Да би се такав узорак добио, потребне су посебне технике за његово припремање. Након припреме узорка, он се озрачује паралелним снопом електрона који пролази кроз њега. Један део електрона бива отклоњен, док се други део распрши кохерентно (еластично) или нееластично. Подешавањем јачине сочива и ширине снопа електрона добија се микрографија или дифракциона слика објекта, на флуоресцентном застору.

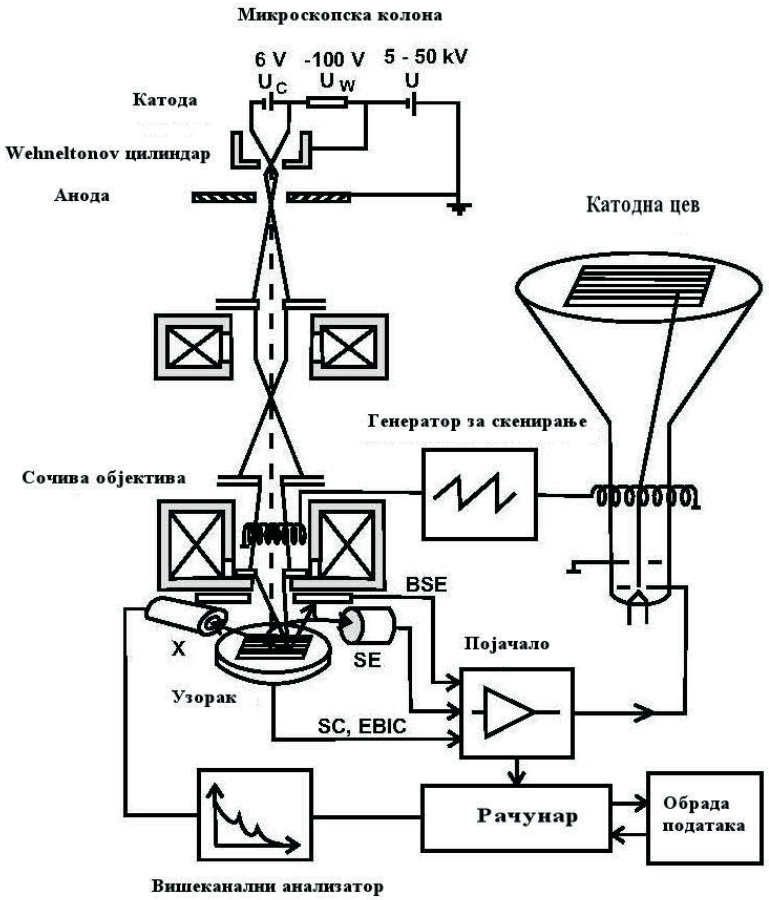


Слика 15. – Шематски приказ тансмисионог електронског микроскопа

2.1.2. Скенирајућа електронска микроскопија

Метода скенирајуће електронске микроскопије се заснива на итеракцији упадних електрона, који се емитују из електронског топа Скенирајућег Електронског Микроскопа (СЕМ), и атома са површине узорка који се испитује [127]. Иницијални електрони поседују енергије у вредности од 0.1 – 40 keV [128]. Као последица те интеракције долази до појаве више ефеката, као што су појава секундарних, Ожеових и рефлексионих електрона. Поред поменутих електрона, долази до појаве и континуалног X зрачења, као и катодне луминисценције. Да би се добила излазна слика испитиваног узорка, најбитнија је секундарна електронска емисија [127]. Она се одвија са површине дебљине неколико нанометара (0,5 – 3nm испод озрачене површине). Принос секундарних електрона зависи од морфологије узорка, угла под којим се рефлектовао зрак електрона и редног броја присутних елемената [127]. Узорци који се испитују, а притом нису проводни или поседују малу елекронску проводљивост, пре самог озрачивања електронима, бивају напарени танким слојем злата. Напаравање златом се врши да би се избегло нагомилавање негативног наелектрисања на површини узорка. Такво негативно наелектрисање би негативно утицало на слику која би требало да пружи информације о узорку. Електрони којима се озрачује узорак предају енергију која се емитује са узорка на неколико

различитих начина. Детектовањем те енергије као сигнала на детекторима који се налазе унутар СЕМ-а, формира се одоварајућа слика (микрографија) површине сниманог узорка.



Слика 16. – Шематски приказ скенирајућег електронског микроскопа

2.2. Адсорпционо-десорпциона анализа

Адсорпцино-десорпциона (АД) анализа материјала омогућава добијање информација о основним карактеристикама као што су: специфична површина, специфична запремина и дистрибуција пора.

Адсорпција је појава повећања или смањења (негативна адсорпција или десорпција) концентрација појединих компонената на површини фазе, при чему долази до смањивања слободне енергије граничне површине. Атоми и молекули могу да се вежу за чврсту површину адсорпцијом. Постоје два типа адсорпције на чврстим телима: физичка (физисорпција) и хемијска (хемисорпција). За процес физисорпције адсорбата на адсорбенту одговорна је ван дер Валсова сила (силе које учествују у кондензацији гаса, p/p_o тежи 1, количина адсорбованог гаса нагло расте јер се тада гас кондензује) [129].

У циљу одређивања специфичне површине неког материјала (прахова и порозних материјала) користи се адсорпција гаса (најчешће су то азот или аргон). Пре експонирања прашкасти узорак се суши, а затим осушени узорак познате масе, излаже се гасу на познатим притисцима. Брунауер (Brunauer), Емет (Emet) и Телер (Teler) (БЕТ) су извели једначину изотерме за вишеслојну физичку адсорпцију (тзв. БЕТ- ова изотерма) [130]. Линеарна форма БЕТ једначине дата је изразом (2.2.-1):

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{C-1}{V_m C}(p/p_0) \qquad (2.2.\text{-}1)$$

где је:
p – равнотежни притисак гаса на температури адсорпције,
p_0 – сатурациони притисак гаса на температури адсорпције,
V_m – запремина гаса који се адсорбовао на монослоју,
V – укупна запремина гаса који се адсорбовао,
C – БЕТ константа,
p/p_0 – релативни притисак адсорбата.

Применом једначине (2.2.-1), може се одредити параметар *Vm* на основу којег се израчунава вредност специфичне површине праха, према следећем изразу:

$$S_{BET}=\frac{V_m N_a A}{V_e} \qquad (2.2.\text{-}2)$$

где су:
V_m – запремина монослоја адсорбата,
N_a –Авогадров број,
A – површина коју заузима молекул адсорбата
V_e – запремина једног мола адсорбата.

Према класификацији коју је извршила Међународна унија за чисту и примењену хемију (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry), постоји шест основних типова изотерми. Кратак опис типова изотерми је дат у даљем тексту [131], [133], [134], [135]:

I тип је карактеристичан за чврсте материјале са малим честицама и порама величине свега неколико молекулских пречника. Карактеристика оваквих материјала је монослојна адсорпција на ниским притисцима. Овај тип изотерми је својствен хемисорпцији и физисорпцији која се одиграва на микропорозним материјалима.

II тип карактеристичан је за вишеслојне адсорпције,

III тип изотерми је карактеристичан за неполарне адсорбенсе и материјале код којих постоје слабе интеракције између честица адсорбата на почетку адсорпције, при нижем притиску,

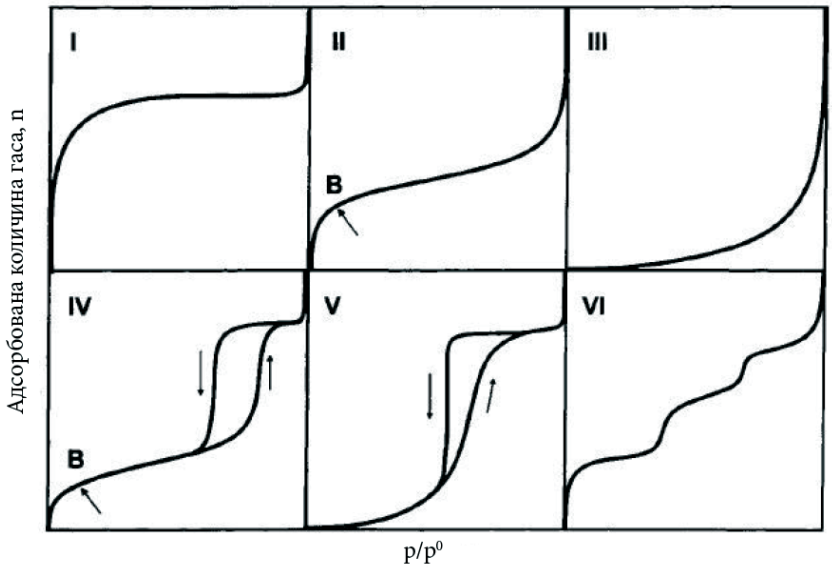
IV тип карактеристичан је за мезопорне материјале. Код овог типа зависности, на притиску засићења долази до „заласка“ изотерме у део са континуалном адсорпцијом. У овом делу изотерме опажено је да долази до испуњавања великих пора капиларном кондензацијом. Овакав тип изотерме је често присутан код оксидних гелова.

V тип карактеристичан је код мезопорних или микропорозних материјала. Адсорбат може бити и поларан и неполаран.

VI тип је карактеристичан код непорозних и макропорозних материјала (као и типови II и III).

Поре могу бити у домену микро и мезо величина, у зависности од величине њиховог пречника. Према IUPAC номенклатури постоје три групе пора и то су:

1. микропоре, тј. поре чији је пречник мањи од 2 nm
2. мезопоре, тј. поре чији се пречник налази у опсегу од 2 nm до 50 nm и
3. макропоре, тј. поре са пречником већим од 50 nm.



Слика 17. – Типови изотерми класификовани по IUPAC-у

На слици 17 код изотерми типа II и IV се уочава тачка B која се налази на почетку линеарног дела изотерме, а указује на прелаз из монослојне адсорпције у вишеслојну. Сматра се да је при параметрима који одговарају тачки B монослој потпуно формиран, што се користи за одређивање монослојног капацитета [136].

У сврху одређивања специфичне површине прахова, коришћена је анализа применом метода коју су дефинисали Барет, Џојнер и Халенда (*Barrett–Joyner–Halenda,* BJH метода) [137]. Основна претпоставка код ове методе је да се поре посматрају као цилиндри. Процес адсорпције се разматра као двостепени процес. Приликом овог процеса изграђује се адсорпциони слој на површини пора (на њеним зидовима) и тај процес је праћен појавом капиларне кондензације.

За процену дистрибуције пора из изотерми адсорпције гаса азота, у овој дисертацији је коришћена Долимор (Dollimore) и Хил (Heal) (DH) метода, уз апроксимацију да су поре цилиндичног облика [138].

Дубинин (Dubinin) и Радушкевич (Radushkevich) (DR) су представили једначину за дистрибуцију пора, која се базира на претпоставци да се адсорпција гаса одвија већом вероватноћом механизмом испуњавања пора него молекулским наслојавањем и капиларном кондензацијом (као код мезопорних материјала) [139]:

$$\theta = \frac{V}{V_0} = \exp\left[-\left(\frac{RT\ln p_0/p}{E_0\beta}\right)^2\right] \qquad (2.2.\text{-}3)$$

V/V_0 представља однос запремине адсорбоване на релативном притиску p_0/p и температури T и запремине микропора које су испуњене адсорбованим молекулима гаса, β је константа (коефицијент афинитета адсорбата), E_0 представља карактеристичну енергију адсорпције која зависи од средње величине пора и R је универзална гасна константа [140], [141].

У циљу одређивања специфичне површине и запремина пора ZnO праха испитиваних у овој дисертацији, урађена је адсорпционо-десорпциона анализа, на уређају Sorptomatic 1990 Thermo Electron. Узорци су били подвргнути физисорпцији N_2 на температури од –196°C. Сви снимљени подаци су обрађени софтверским пакетом Advanced Data Processing Version 5.1 Release 5.13. Узорци су пре снимања били подвргнути дегазирању на 110°C у трајању од 18 часова.

2.3. Рендгенско-дифракциона анализа (XRD)

Рендгенско-дифракциона анализа представља методу којом се врши дифракција X-зрачења на испитиваном узорку. Применом XRD методе могуће добити информацију о кристалној структури као и међураванском растојању [140]. Коришћењем дифракције, пре свега X-зрака, али и снопова електрона, протона, или неутрона чија је одговарајућа таласна дужина реда величине константе кристалне решетке, може се реализовати широк спектар недеструктивних експерименталних метода [142]. При рендгенско-дифракционој анализи, монохроматски сноп рендгенских зрака се користи за озрачивање узорка. Рендгенски зраци који пролазе кроз кристалну средину, бивају расејани на електронском облаку атома. Тада и сам електронски облак постаје извор сферних таласа X зрачења. Дифракциона слика се формира на основу интерференције рендгенских зрака [143]. Интензитет и геометријски распоред максимума на дифракционој слици, одговара атомској структури испитиваног материјала (кристала).

Положаји дифракционих максимума су одређени Браговим законом:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2.3.\text{-}1)$$

где су:
n – ред дифракције (цео број),
d – међураванско растојање,
θ – угао који упадно зрачење заклапа са кристалом,
λ– таласна дужина зрачења.

Свако кристално једињење има јединствени скуп међураванских растојања. База свих рефлексија је доступна у виду картица ICDD (International Centre for Diffraction Data) или ICSD (Inorganic Crystal Structure Base). Помоћу њих, могуће је идентификовати профиле (рефлексије, фазе) и одредити масени удео сваке појединачне компоненте у узорку. Поред раније поменуте кристалне структуре, методом рендгенске дифракције могуће је одредити микроструктурне параметре као што су: параметри решетке, величине кристалита, микронапрезање, итд. [143]. Да би се ти параметри одредили, потребно је користити Ритвелдову (Rietveld) методу утачњавања која се реализује коришћењем софтверских решења. У овом докторату коришћен је софтвер TOPAS 4.2.

Примењена је Double-Voigt-ова метода за испитивање праха ZnO, просторна група P63mc (No.186) је коришћена као модел, а за идентификацију пикова коришћене су картице из базе ICSD 82028. Да би се добили што бољи и прецизнији резултати коришћена је метода Fundamental Parameter Approach [144]. Утачњавање параметара решетке је вршено симултано са утачњавањем облика пикова. Запремина јединичне ћелије:

$$V=\sqrt{3}/2\,a^2c \qquad (2.3.\text{-}2)$$

је израчуната применом Double-Voigt-ове методе, помоћу претходно процењених величина као што су: средња величина кристалита (D) и микронапрезања (e_{hkl}). Квалитет Ритвелдовог утачњавања је процењен преко тежинског профилног фактора слагања (R_{wp} < 10%) и преко фактора доброте (Goodness-of-Fit): R_{gof} ~ 1.

У циљу одређивања микроструктурних параметара прахова и нанокомпозита, узорци су подвргнути рендгенском испитивању на дифрактометру Philips PW 1050 са λCuKα зрачењем при брзини од 0.05°/5 s. Испитивања су извршена на собној температури у опсегу углова 2θ од 0–90° .

2.4. Спектроскопија фотоелектрона насталих озрачивањем рендгенским зрацима (XPS)

Робинсон (H.Robinson) и Ролинсон (F.W.Rawlinson) су 1914. године објавили да расподела енергија фотоелектрона који су избачени из површинских атома под дејством X-зрака, одговара емисији електрона из спољних електронских орбитала материјала који се испитује [145]. Избијање електрона са електронских орбитала у виду фотоелектрона зависи од енергије X-зрака. Кинетичка енергија електрона је дискретна и одређена је енергијом везе орбитале (E_B):

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \tag{2.4.-1}$$

где је hν енергија упадних X-зрака, док Ф представља излазни рад електрона.

Меки X-зраци избацују валентне електроне као и електроне из орбитала блиских валентним. Енергије везе унутрашњих електрона сваког елемента периодног система су јединствене и ова метода се може користити за њихову идентификацију. При томе се користи чињеница да се максимуми интензитета у XPS спектру појављују на тачно одређеним енергетским позицијама. Као ексцитационе линије, при XPS анализи, користе се K_α Mg (1253,6 eV) или K_α Al (1486,6 eV). XPS представља погодну методу за квалитативно и квантитативно анализирање површинског слоја узорака.

Релативна концентрација присутних елемената у испитиваном узорку одређује се из релативног односа интензитета XPS линија у фотоелектронском спектру [146]. Промене у електронској конфигурацији које су настале услед формирања једињења или одређених интеракција између атома, дају информације о изменама електростатичког дејства језгра на електроне позициониране у омотачу. На тај начин се долази и до промена у вредности енергија орбитала. Такве промене детектује XPS метода и оне се очитавају у виду помераја унутар XPS спектра. У фотоелектричном спектру се поред XPS линија појављују и линије Ожеових електрона. Ожеове линије се могу користити за одређивање хемијских веза [147].

За потребе истраживања поменутих карактеристика у овој дисертацији је извршена XPS анализа прахова ZnO. XPS снимања су вршена на систему Kratos Axis Ultra XPS са монохроматским упадним Al K_α X-зрачењем, где је енергија фотона износила 1486.6 eV. Током снимања, притисак у вакуумској комори је био $2.5x10^{-8}$ torr, док је снага извора X зрачења износила 15kW. За анализу су коришћени електрони емитовани под углом од 90°, са површине узорка. Положаји детектованих XPS линија су калибрисани у односу на удео C-C веза у оквиру C1s пика на 284,5 eV.

2.5. Раманова спектроскопија

Раманова спектроскопија представља вибрациону спектроскопску методу којом се врши карактеризација материјала. Сваки молекул има карактеристичне учестаности у вибрационом спектру помоћу којих је могуће одредити врсту молекула и врсту хемијских веза у материјалу [148], [149]. Принцип Раманове спектроскопије заснован је на нееластичном расејању монохроматске светлости, емитоване из ласера, на кристалној решетки испитиваног узорка [150]. Уобичајени опсег таласних дужина светлости које емитује извор је у ултраљубичастој, видљивој и блиској инфрацрвеној области, а знатно ређе је у области X зрака [150]. Упадна ласерска светлост интерагује са молекулима узорка и деформише облак електрона око језгра. На тај начин врши се поларизација молекула и формирање „виртуелног стања“ које је кратког

времена полу-живота. Након врло кратког временског интервала систем прелази у неко од стабилнијих стања, уз емисију фотона. Раманова спектроскопија је метода којом се анализирају фотони који су емитовани из материјала након интеракције са ласерским снопом. На основу поменутих података о вибрационим стањима молекула, могуће је добити „отисак прста" испитиваног узорка [151]. Енергија светлости емитоване из материјала може бити померена ка вишим или ка нижим вредностима у односу на вредност монохроматског зрачења које пада на узорак. Дакле, читав процес се може посматрати као нееластично расејање ласерске светлости на кристалној решетки узорка. Такво расејање назива се Раманово расејање и у зависностиод тога да ли је фотон добио или изгубио енергију након расејања разликују се два типа расејања: Стоксово (Stokes) и анти-Стоксово (anti-Stokes) Раманово расејање. Уколико фотон губи енергију током расејања, тј. уколико се његова фреквенција смањује, у питању је Стоксово Раманово расејање [151]. Стоксове линије су знатно интензивније од анти-Стоксових, па се зато за анализу углавном користи Стоксов спектар [152]. Процес у којем светлост задржава исту енергију након расејања се назива Рејлијево (Rayleigh) расејање [153]. Промена таласног броја светлости при Рамановом расејању, у односу на таласни број упадне светлости, се назива Раманов померај.

Да би се детаљно испитао утицај механичке активације на структурне промене праха, а касније и утицај праха на полимерне композите, урађена је Раман-спектроскопија. Раманови спектри су снимљени на уређају Horiba JobinYvon Lab Ram ARAMIS. Као извор зрачења коришћен је првенствено He-Ne ласер (λ = 633 nm), али су допунска испитивања вршена и помоћу He-Cd ласера (λ = 442 nm), као и помоћу диодног ласера (λ = 785 nm). Коришћена је решетка са 1800 линија/mm. Прикупљање података је обављено у оквиру 5 циклуса, са временом задржавања од 5 секунди по циклусу.

2.6. FTIR- Фуријеова трансформација инфрацрвеног зрачења

Инфрацрвена спектроскопија (IC) је тип спектроскопије који користи инфрацрвени део електромагнетног спектра и служи за идентификацију и проучавање хемијских једињења. Постоје три основна региона инфрацрвеног зрачења: блиски, средњи и далеки. Блиски или високоенергетски регион је у интервалу од 14000–4000 cm^{-1} (или λ = 0,8–2,5 μm), средња област је у интервалу од 4000–400 cm^{-1} (2.5–25 μm), док далеки инфрацрвени спектар обухвата опсег: 400–10 cm^{-1} (25–1000 μm). FTIR метода је нашла велику примену у испитивању материјала и одређивању основног састава узорка. Користи се у идентификацији супстанце и назива се „отисак прста супстанце" [154].

Полимерни нанокомпозити, који су синтетисани током истраживања у овој дисертацији као и прахови ZnO, снимљени су на уређају Nicolet 6700 FTIR spectrometer (Thermo Scientific, USA). Узорци су припремљени у виду таблета добијених из ZnO праха који је диспергован у KBr и снимани су у региону таласних дужина од 500–4000 cm^{-1}.

2.7. Термијска анализа. Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC)

Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC) представља технику која се користи ради регистровања енергије (енергетског флукса) која је потребна да би се одржала нулта температурска разлика између испитиваног узорка и референтног материјала. Сва мерења и испитивања узорака врше се при унапред дефинисаној брзини грејања (хлађења). Као једна од метода карактеризације која је нашла велику примену, DSC омогућава да се квантитативно

одреде битни термички параметри испитиваног узорка, а то су температуре топљења, кључања и стакластог прелаза (из стакластог у вискозно стање). Уређај за DSC анализу може радити у два режима: изотермском или адијабатском (динамичком) [155], [156], [157].

Код изотермског режима снимања узорака најбитније је да се обезбеде једнаки услови (брзина загревања, хлађења, вредност максималне температуре, маса узорка, атмосфера у којој се врши снимање) за испитивани узорак и референтни материјал, у току загревања. Ти услови се обезбеђују варирањем снаге у оба дела пећи и тако се добија промена енталпије или топлотног капацитета у испитиваном узорку у односу на референтни материјал. Константна температура се одржава сталном довођењем или одвођењем вишка количине топлоте.

У адијабатском режиму рада, DSC калориметар обезбеђује константну вредност топлотног флукса између испитиваног узорка и референтног материјала. У овом режиму рада уређаја, промена енталпије или топлотног капацитета у узорку узрокује разлику температуре у односу на референтни узорак. Она се детектује (мери) преко разлике напона између испитиваног узорка и референтног материјала и то тако што се испитивани узорак загрева константном брзином, при чему долази до ослобађања топлоте. Тако ослобођена топлота се бележи у функцији од температуре или времена.

DSC мерења имају значајну улогу у испитивању материјала, јер омогућавају детекцију процеса и температуре на којима се дати процеси одигравају у испитиваном материјалу. DSC метода такође омогућава одређивање: промене топлотног капацитета, енергије активације, степен чистоће материјала који се испитује, итд.

DSC анализа полимерних нанокомпозита је извршена на уређају DSC, Q1000, TA Instruments; New Castle, DE, USA, у атмосфери азота са протоком од 50 ml/min. У таквим условима, узорци су прво прошли кроз циклус грејања, а након тога су охлађени у истим условима у којима су и грејани. Након хлађења, узорци су поново подвргнути циклусу грејања, при истим условима. Таква процедура се назива снимање термалне историје. Узорци су загревани од собне температуре до 220 ^{o}C, са брзином загревања од 10 °C/min. Истом брзином су подвргнути циклусу хлађења до собне темературе.

2.8. Наноиндентација

Наноиндентација представља једноставну методу која се заснива на утискивању материјала познатих механичких карактеристика у материјал који се испитује. Карактеристике које се одређују овом методом су модул еластичности и тврдоћа материјала. Дубине продора у испитивани материјал, које се мере овом методом, у вредностима су реда величине нанометра, за разлику од конвенционалне индентације, где та дубина продора може да буде реда милиметра па чак и центиметра [158]. За разлику од конвенционалне индентације, наноиндентација се не може тумачити директно са површине узорка, тј. из димензије трага који је остао притискањем површине. Код тестова наноиндентације, величина заосталог отиска је реда величине микрона и тај отисак је премали да би се могао директно мерити. Тако је уобичајено да се одређује област контакта мерењем дубине продора увлачењем у површину узорка. Ово, заједно са познатом геометријом материјала којом се површина узорка притиска (утискивач), омогућава индиректно мерење површине контакта при пуном оптерећењу. Утискивач је углавном пирамида дефинисане геометрије [158].

Наноиндентација је коришћена као метода за одређивање механичких карактеристика као што су модул еластичности и тврдоћа полимерних нанокомпозита, у истраживањима везаним за израду ове дисертације. Наноиндентер којим је извршена механичка карактеризација

полимера је Hysitron TI 950 TriboIndenter (Hysitron, Minneapolis, MN), који је опремљен СЕМ-ом са сондом на којој се налази утискивач. Утискивач који користи овај наноиндентер представља тространу пирамиду са дијамантским врхом са углом од 142.35°. Услови индентације су били следећи: индентер је притискао узорак у временском интервалу од 10 секунди. Након тога, задржан је у узорку следећих 20 секунди, и након тога је извлачен из узорка током наредних 10 секунди. Испитивања су одрађена под максималном примењеном силом од 2000 μN.

2.9. Електричне карактеристике

Већина диелектрика је класификована на основу вредности електричних карактеристика: диелектричних губитака, релативне диелектричне пропустљивост и поларизације. Ове електричне карактеристике су директно повезане са атомском и молекуларном структуром диелектричног материјала [159].

Релативна диелектрична пропустљивост (пермитивност) ε_r представља однос апсолутне диелектричне пропустљивости датог материјала (ε) и апсолутне диелектричне пропустљивости вакуума (ε_0),

$$\varepsilon_r=\varepsilon/\varepsilon_o \tag{2.9.-1}$$

У формализму комплексне диелектричне пропустљивости, може се говорити о реалној и имагинарној компоненти, па се комплексна релативна диелектрична пропустљивост може описати следећим изразом:

$$\varepsilon_r(\omega)=\varepsilon_r'(\omega)-j\varepsilon_r''(\omega)=\frac{1}{j\omega Z*(\omega)C_0}=\frac{C*(\omega)}{C_0} \tag{2.9.-2}$$

где ε_r' и ε_r'' представљају реални и имагинарни део, респективно, комплексне релативне диелектричне пропустљивости, Z* представља комплексну импедансу, C* комплексну капацитивност кондензатора у коме се налази диелектрик, а C_0 је капацитивност кондензатора у коме нема диелектрика.

Тангенс угла губитака *tg*δ представља угао између електричног поља и диелектричне поларизације, као и диелектрична пропустљивост, не зависи од геометрије материјала [159].

$$tg\,\delta=\frac{C''(\omega)}{C'(\omega)}=\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \tag{2.9.-3}$$

Диелектричне карактеристике су одређене у уређају који се састоји од ћелије, која се налази у оклопу, са кружним електродама дијаметра 13 mm, између којих се поставља узорак. Узорци полимерних нанокомпозита су обликовани као дискови округлим калупом константног пречника. Дебљина узорака је износила 30 μm. Овом методом су директно мерене кондуктанса (G) и сусцептанса (B). Кондуктанса је мерена као реални део, а сусцептанса као имагинарни део, комплексне адмитансе (Y- проводљивости наизменичне струје):

$$Y*=G+iB \tag{2.9.-4}$$

Инструмент на коме су извршена мерења је Hameg 8118, у фреквенцијском опсегу од 60 Hz до 60 kHz и у температурном опсегу од 150 до 400 K, користећи регулатор

температуре Temperature Controller Lake Shore 340. Корак загревања приликом мерења поменутих параметара је био 2 K min^{-1} са аквизиционим кораком од 10 K при напону од 1.5V. Карактеристични диелектрични параметри су израчунати коришћењем релација (2.9.-5 и 2.9.-6):

$$\tan \delta = G/B \qquad (2.9.-5)$$

$$B=2\pi fC \qquad (2.9.-6)$$

где је f фреквенција, а C капацитивност. Поред тога, важи: $C=\varepsilon'\varepsilon_0 S/d$, где параметар S/d описује геометрију узорка ($S = \pi D^2/4$), а ε' представља реални део комплексне диелектричне пропустљивости, док је ε_0 вредност диелектричне пропустљивости вакуума.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО 2 – МЕХАНИЧКА АКТИВАЦИЈА ПРАХА, СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА И НАНОКОМПОЗИТА

3.1. Механичка активација праха цинк-оксида

За истраживања спроведена у изради дисертације, коришћен је комерцијални прах ZnO (Sigma Aldrich, 99.99% p.a.). Прах је подвргнут процесу механичке активације у високоенергијском планетарном млину са куглама (Fritsch Pulverisette 7), у атмосфери ваздуха. Прах је млевен у посудама запремине 45 cm^3, са волфрам-карбидним куглицама пречника 5mm. Брзина млина је износила 396 обртаја у минуту. Однос масе куглица према маси праха био је 40:1. Време активирања праха је било: 5, 10 и 30 минута. Ознаке прахова, уведене на основу дужине трајања механичке активације, су дате у таблели 1.

Табела 1. – Ознаке прахова који су коришћени у овој дисертацији

Узорак	Време трајања механичке активације (min)
ZnO-0	0
ZnO-5	5
ZnO-10	10
ZnO-30	30

3.2. Синтеза полимера и нанокомпозита на бази полимера PVDF и праха цинк-оксида

У циљу добијања нанокомпозита на бази PVDF полимера и праха ZnO , извршена је синтеза на следећи начин: у 150 ml dimethyleformamide (DMF) растворено је 3 g полимера PVDF (Mw~530 000) – и тако је добијен 2% раствор полимера. Припрема овог раствора је вршена применом магнетне мешалице, а тај процес је трајао око 24 h. Након што је смеса постала хомогена и у потпуности транспарентна, без видљивих трагова полимера (без икаквог градијента у боји) синтетисани су нанокомпозити. Неактивиран и механички активиран прах ZnO (масе 0.1g) су растворени у 50 ml DMF-a и ултразвучно деагломерисани BransonW-450 D Digital сондом, 20 минута са 20% вредности амплитуде (80 W). Након тога, 18.75 ml дисперзије ZnO је помешано са 30 ml двопостотног раствора PVDF-a. Чист PVDF и нанокомпозити су „solution cast“ методом (методом изливања) изливени у Петријеве шоље. Након изливања, Петријеве шоље су постављене у сушницу, где су се на око 60°C узорци сушили око 12h. Дебљина филмова износила је ~30 μm. Са друге стране, у циљу праћења утицаја процентуалног удела механички активираног пуниоца на структуру и својства композита, формирани су и додатни композити, у којима је процентни удео праха ZnO-10 износио 2% и 10 %.

Ознаке полимерних наокомпозита дате су у Табели 2.

Табела 2. – Ознаке полимерних нанокопозита који су коришћени у овој дисертацији

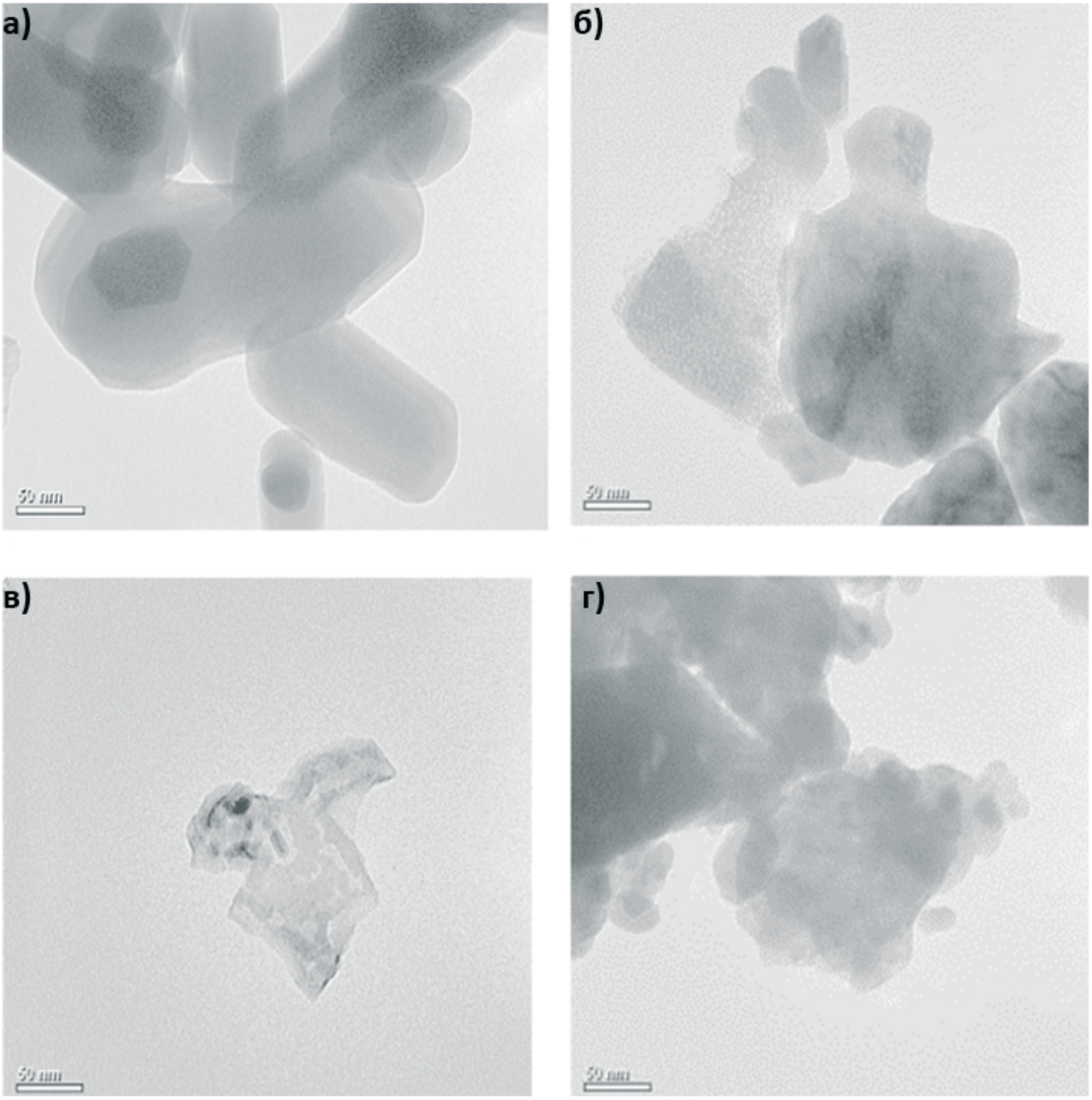
Прах ZnO	Удео праха у композиту (%)	Ознака нанокопозита
/		PVDF
ZnO-0	5	P5Z0
ZnO-5	5	P5Z5
ZnO-10	2	P2Z10
ZnO-10	5	P5Z10
ZnO-10	10	P10Z10
ZnO-30	5	P5Z30

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Анализа утицаја механичке активације на структуру ZnO праха

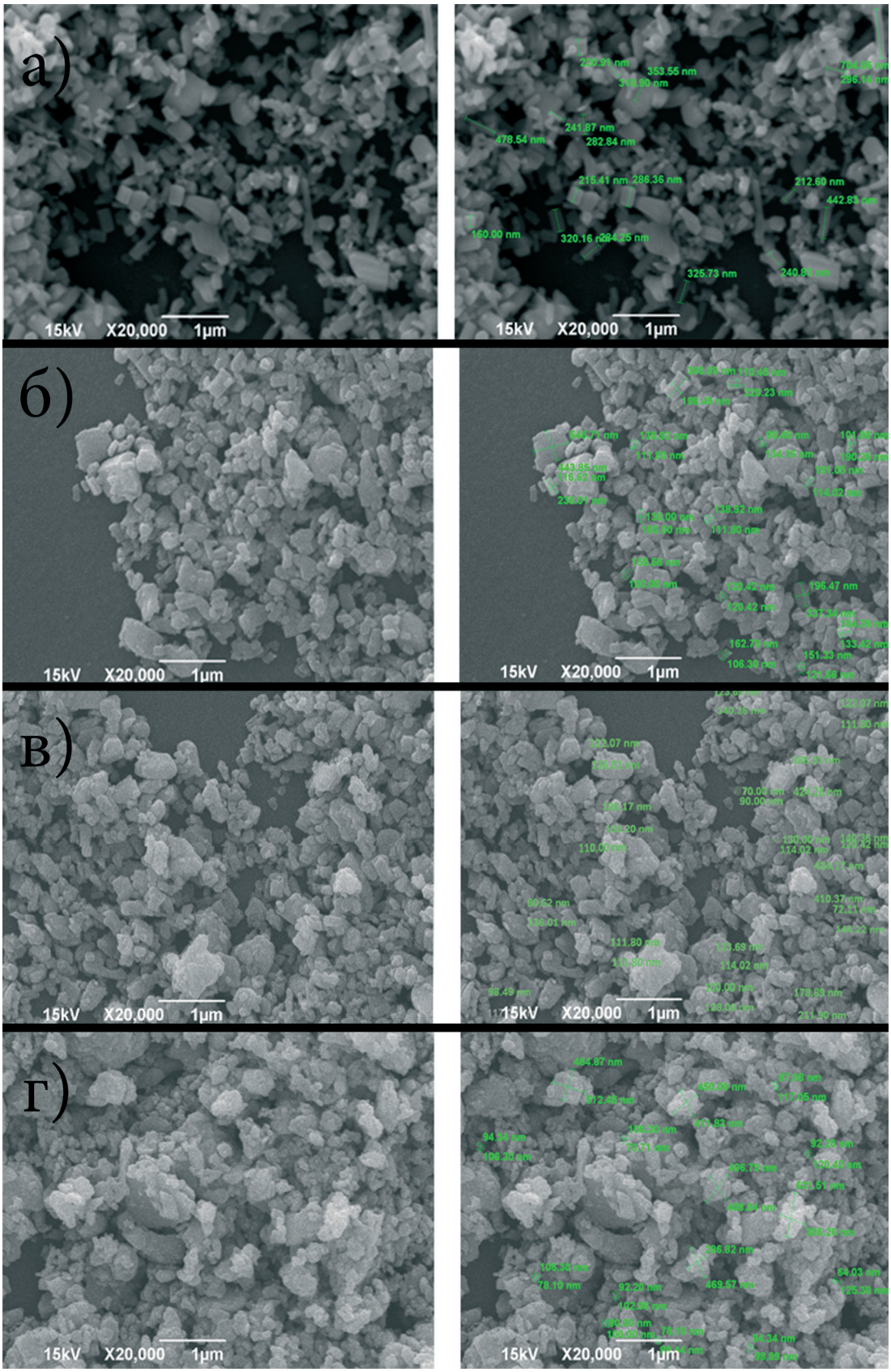
4.1.1. Анализа резултата добијених применом трансмисионе електронске микроскопије

Трансмисионом електронском микроскопијом утврђено је да механички нетретиран прах ZnO има полигонални облик честица, са глатким површинама (Слика 18). Са порастом времена активације дошло је до ерозије површине узорака, као и до ситњења честица. Након 30 минута активације, дошло је до стварања такозваних меких агломерата, на чијим површинама су присутне ситније честице праха. Да би се утврдило да је дошло до ситњења и стварања меких агломерата, снимљена је површина праха скенирајућом електронском микроскопијом.



Слика 18. Микрографије добијене применом трансмисионе електронске микроскопије:
а) ZnO-0, б) ZnO-5, в) ZnO-10, г) ZnO-30

4.1.2. Анализа резултата добијених применом скенирајуће електронске микроскопије



Слика 19. Микрографије добијене применом скенирајуће електронске микроскопије (лево) са величином честица (десно-бројеви означени зеленом бојом) за а) ZnO-0, б) ZnO-5, в) ZnO-10, г) ZnO-30.

Као што се може приметити, код неактивираног праха честице имају игличасту структуру, док се касније са временом активације структура нарушава. Прах се ситни док после 30 минута активације, почиње да агломерише у виду меких агломерата (Слика 19). Они настају на површини механички акивираног праха као резултат повећане унутрашње енергије. Подаци о промени величине честица, одређени статистичком анализом микрографија представљени су у табели 3.

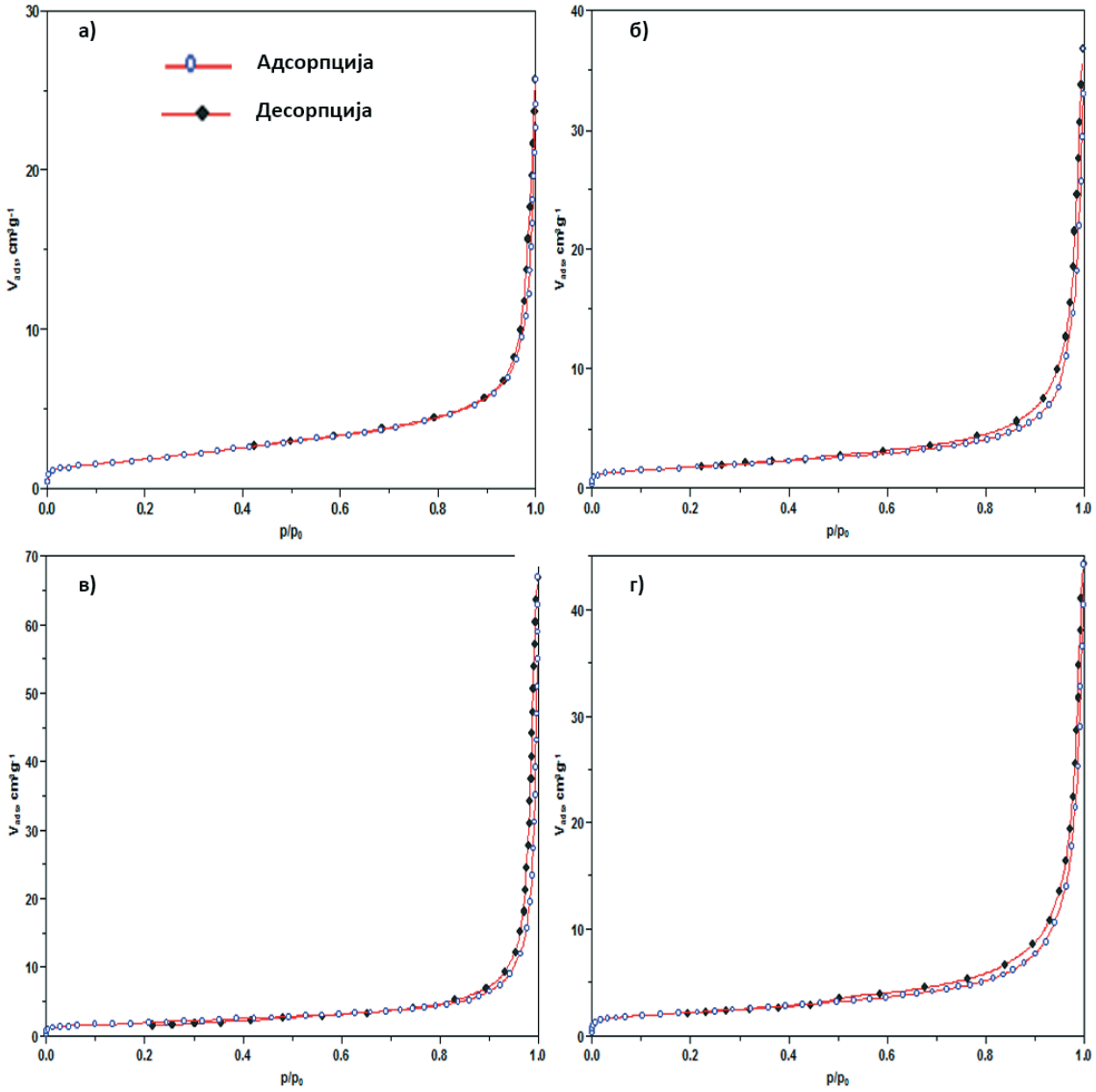
Табела 3. – Величина честица праха ZnO, добијена на основу статистичке анализе CEM микрографија.

Узорак	Величина честица (nm)
ZnO-0	212–704
ZnO-5	98–545
ZnO-10	76–510
ZnO-30	64–464

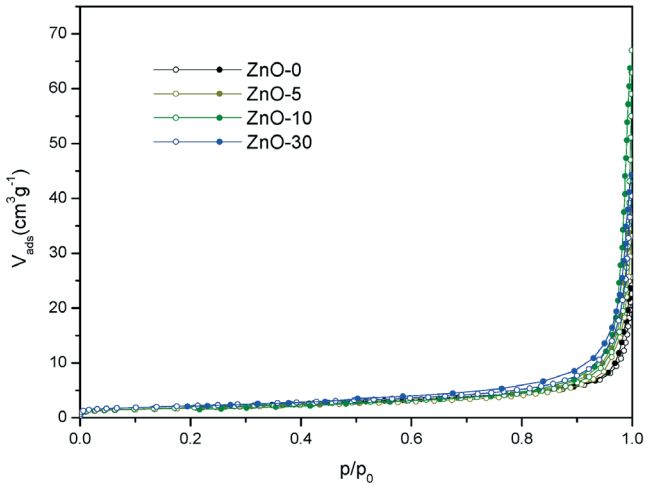
Може се приметити да су најситније честице код механички неактивираног праха величине ~ 212 nm, док са продуженим временом механичке активације имају све мање вредности. Димензије најкрупнијих честица (меких агломерата) се са продужењем времена механичке активације такође смањују. Статистичке грешке мерења су реда неколико процената, па се може сматрати да су апсолутне грешке утврђених вредности неколико nm.

4.1.3. Анализа резултата добијених применом адсорпционо-десорпционе анализе

Адсорпционо-десорпциони спектри приказани су на слици 20 за сваки узорак. Заједнички график је представљен на слици 21. Као што се може видети, све изотерме су типа II (по IUPAC-у) [131], што је једна од карактеристика непорозних материјала. Изотерме типа II карактеристичне су за непорозне оксиде метала, какав је и ZnO. Код испитиваних узорака хистерезис практично и не постоји, осим код узорка ZnO-30. Адсорпциона изотерма приказује количину адорбованог гаса (адсорбенса) на адсорбату у функцији равнотежног притиска p/p_0 при константној вредности температуре. На основу података добијених из кривих изотерми, изведене су БЕТ праве. Помоћу нагиба праве могуће је одредити запремину адсорбованог монослоја. Из вредности запремине монослоја могуће је одредити специфичну површину S_{BET} и запремину пора. Познато је да механичка активација доводи до смањења величине кристалита, појаве структурних дефеката, фазних трансформација, аморфизације, хемијских реакција. Промене настале током механичког третирања материјала, доводе и до промене у морфологији и порозности честица праха. Појава порозности након механичке активације, манифестује се међучестичним празнинама и порама у самим индивидуалним честицама. Као што се види на слици 19, величина пора драстично расте са механичком активацијом. Подаци о запремини пора добијени из кривих изотерми, представљени су у табели 4. Поред пора, механичка активација је променила специфичну површину. Код неактивираног праха она је износила 6.9 m^2/g, а након активације од 5 минута услед адхезије честица, вредност специфичне површине је пала на 5.9 m^2/g. Са пролонгираним временом активације, расте специфична површина, највероватније из разлога што је дошло до пуцања честица, што је праћено растом запремина мезопора. Помоћу података одређених са слике 20 и применом формуле (2.2-2) добијене су информације о специфичној површини праха представљене у табели 5.



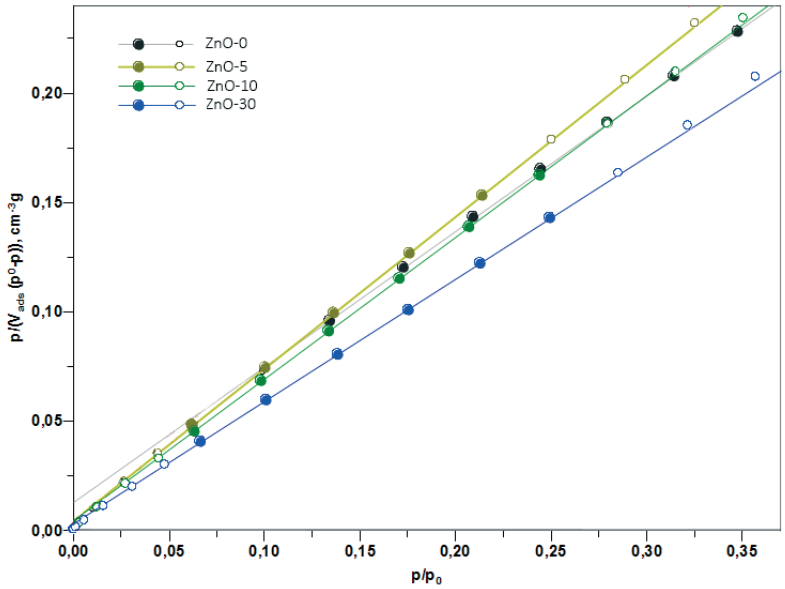
Слика 20. – Адсорпционо-десорпционе криве изотерме за прахове:
а) ZnO-0, б) ZnO-5, в) ZnO-10, г) ZnO-30



Слика 21. – Заједнички приказ адсорпционо-десорпционих изотерми за све узорке

Табела 4. – Специфична запремина пора одређена из кривих изотерме

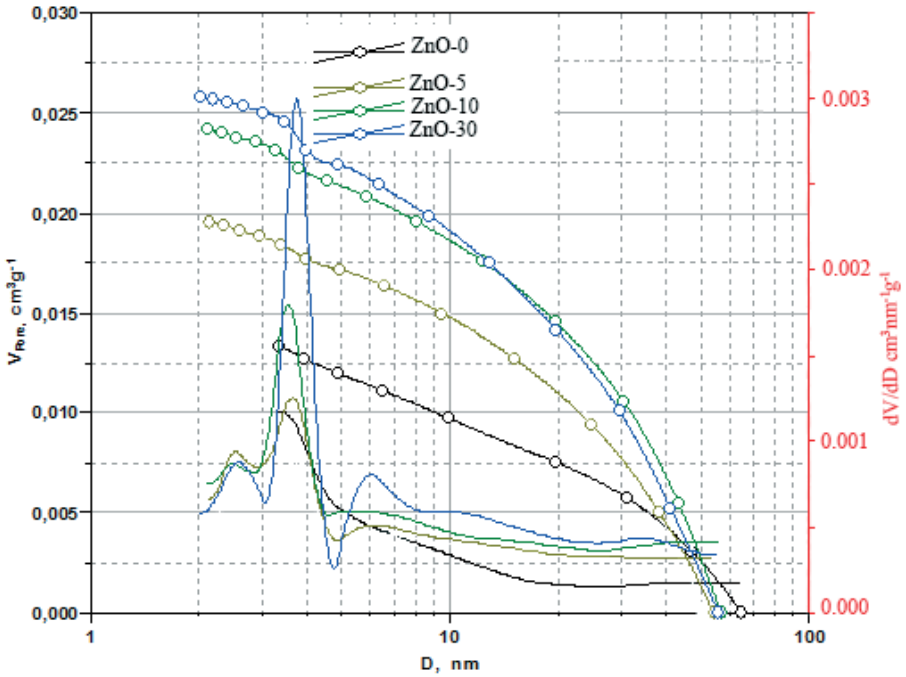
Узорак	ZnO-0	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-30
Спец. запремина пора из изотерме (cm^3/g)	0.0168	0.0236	0.1306	0.0659



Слика 22. – Приказ утицаја механичке активације на изглед БЕТ правих из којих су прорачунате вредности специфичне површине праха

Табела 5. – Специфична површина прахова одређена из **БЕТ** правих

Узорак	ZnO-0	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-30
S_{BET} (m^2/g)	6.8868	6.2272	6.6826	7.7517

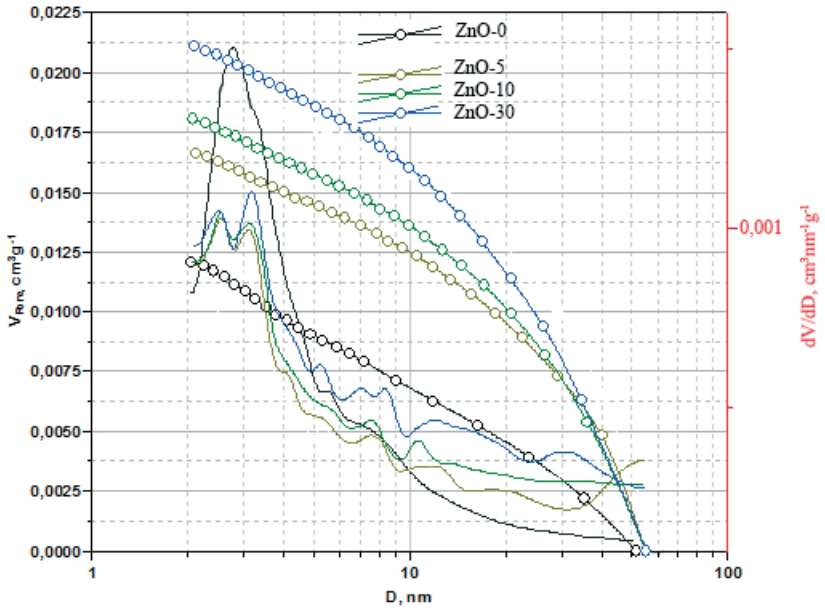


Слика 23. – Расподела величине пора (БЈХ)

Табела 6. – Расподела мезопора одређена **БЈХ** методом

Узорак	ZnO-0	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-30
V_{mezo}-B.J.H. (cm^3/g)	0.0134	0.0195	0.0242	0.0258

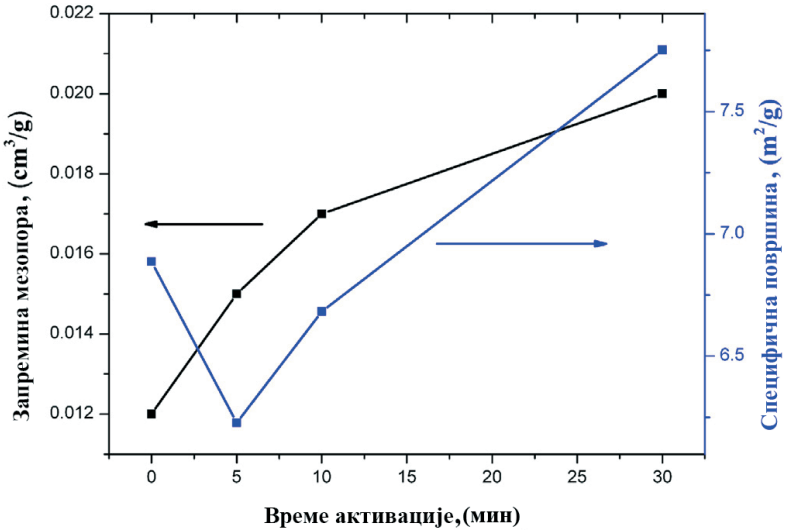
На слици 23 приказане су расподеле величине пора БЈХ методом. Подаци добијени том методом су представљени у табели 6. Из поменутих података се може видети да расподела пора расте са механичком активацијом и да доминирају мале поре.



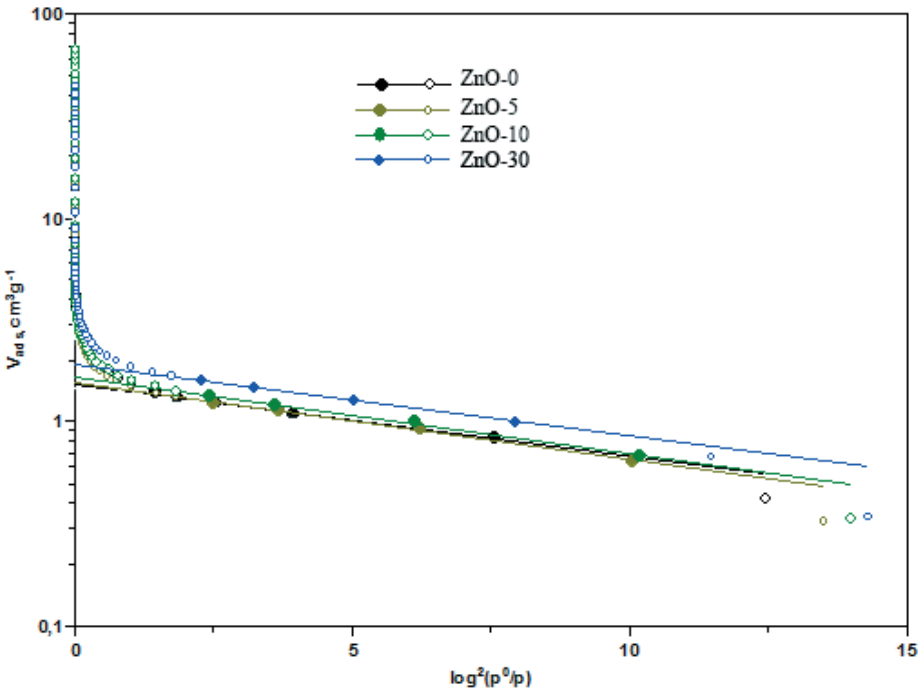
Слика 24. – Запремина мезопора (ДХ)

Табела 7. – Запремина мезопора одређена **ДХ** методом

Узорак	ZnO-0	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-30
V_{mezo}-D.H. (cm^3/g)	0.0121	0.0166	0.0181	0.0211



Слика 25. – Укупна запремина мезопора и специфична површина у функцији од времена механичке активације ZnO праха



Слика 26. – Запремина микропора (**ДР**)

Табела 8. – Запремина микропора одређена **ДР** методом

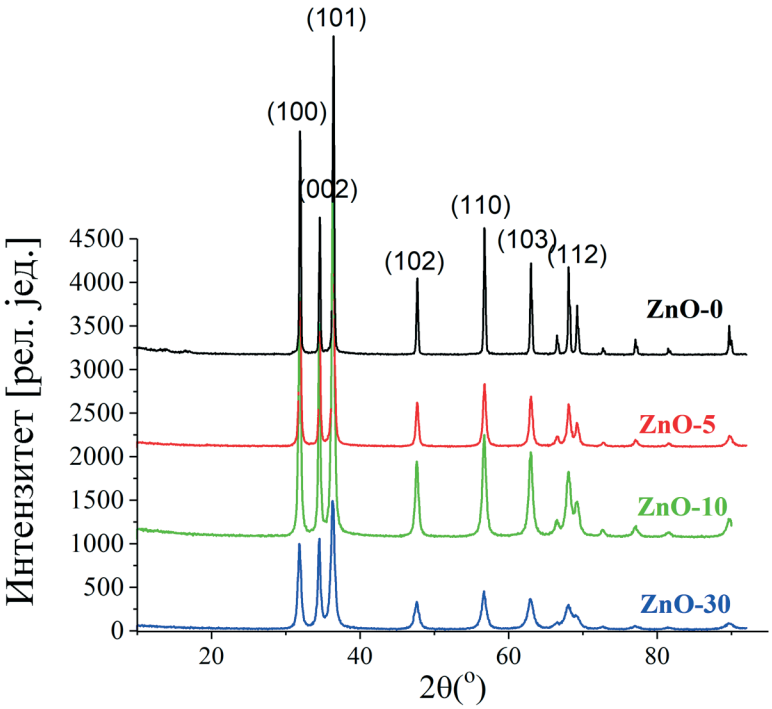
Узорак	ZnO-0	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-30
V_{mic} - (cm^3/g)	0.0024	0.0023	0.0026	0.003

На основу добијених резултата, приказаних у табелама 6, 7 и 8, прах ZnO према величини пора припада групи мезопорозних прахова.

4.1.4. Анализа резултата добијених применом рендгеноструктурне методе (XRD)

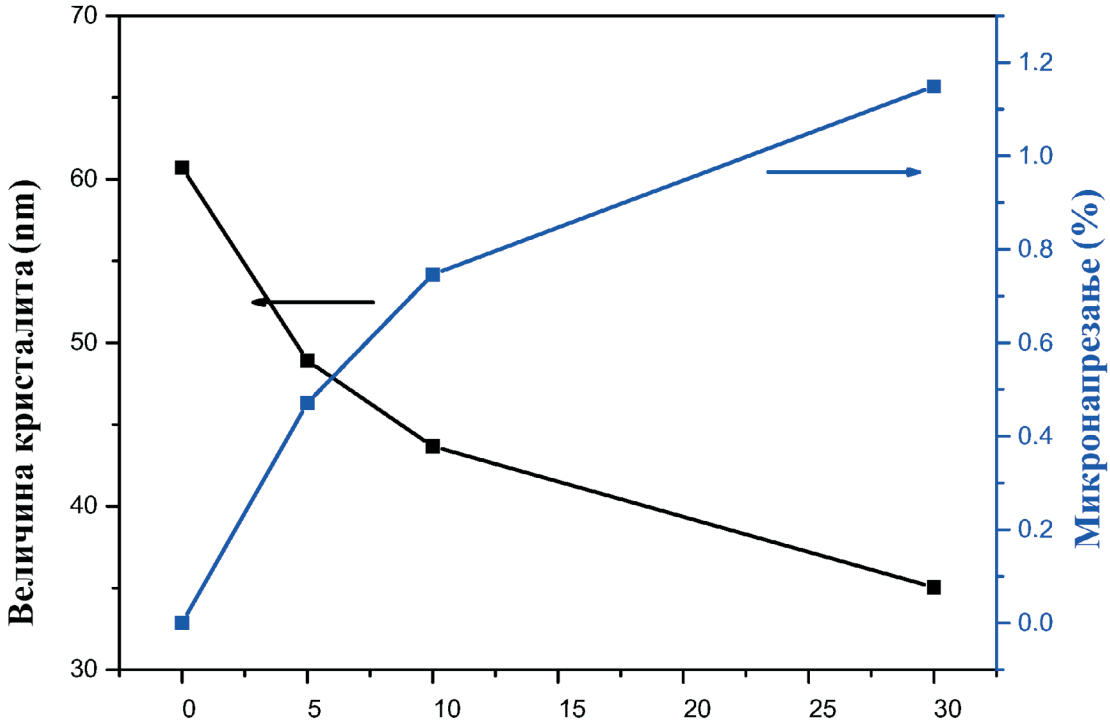
На слици 27 могу се видети рендгенски дифрактограми неактивираног и механички активираног праха ZnO. Идентификација и асигнација пикова је извршена помоћу картице ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) card #82028 за ZnO [132]. Три најинтензивнија пика уочена на положајима 2θ = 31.74°, 34.38°, 36.22°, приписана су (100), (002) и (101) рефлексијама вурцитне структуре ZnO.

Механичком активацијом у систем се уноси додатна енергија, која може изазвати низ ефеката унутар материјала, као што су: појава структурних дефеката, промена параметара кристалне решетке и појава структурног фазног прелаза из једне кристалне модификације у другу. Могућа је и појава аморфизације, нарочито у површинским слојевима честица. Такође, може доћи до повећања микронапрезања и смањења величине кристалита, што је праћено ширењем XRD пикова и опадањем њиховог интензитета. Последњи поменути ефекти су примећени и у овим истраживањима, где је помоћу Ритвелд (Rietveld) анализе целог дифрактограма процењен утицај механичке активације на величину кристалита и на вредност микронапрезања. Применом Double-Voigt-ове функције у програму TOPAS добијене



Слика 27. – Дифратограми неактивираног и механички активираног ZnO праха

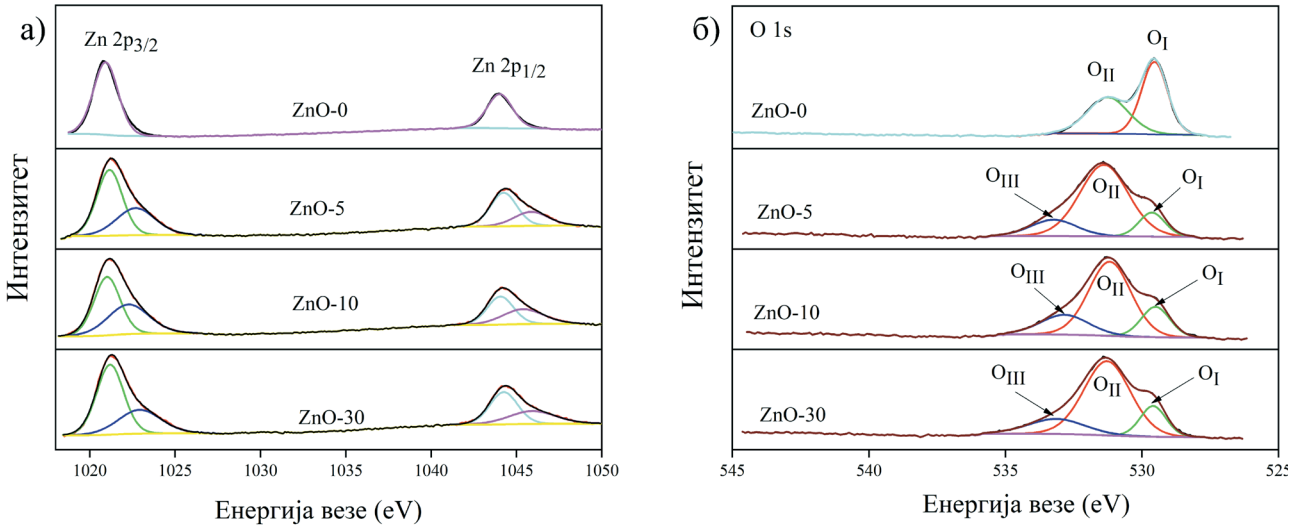
су вредности које су приказане на слици 28. Средња величина кристалита опада са временом активације са 60.7 nm, код неактивираног праха, на 35 nm за прах активиран 30 минута. Такође је уочен пораст микронапрезања са 0.0001 % код неактивираног праха, на 1.15 % код праха активираног 30 минута (слика 28).



Слика 28. – Величина кристалита и микронапрезања у функцији времена активације праха ZnO.

Такви подаци указују да је дошло до „уношења“ енергије у систем, којим је промењена структура материјала и његова својства.

4.1.5. Анализа резултата добијених применом рендгенске фотоелектронске спектроскопије (XPS)



Слика 29. – Утицај механичке активације ZnO праха на XPS спектре у области енергија веза које одговарају а) Zn2p и б) O1s пику

XPS представља веома осетљиву методу којом се испитује електронска структура у површинским слојевима узорка. На слици 29 представљени су карактеристични XPS пикови кисеоника и цинка, O 1s и Zn2p.

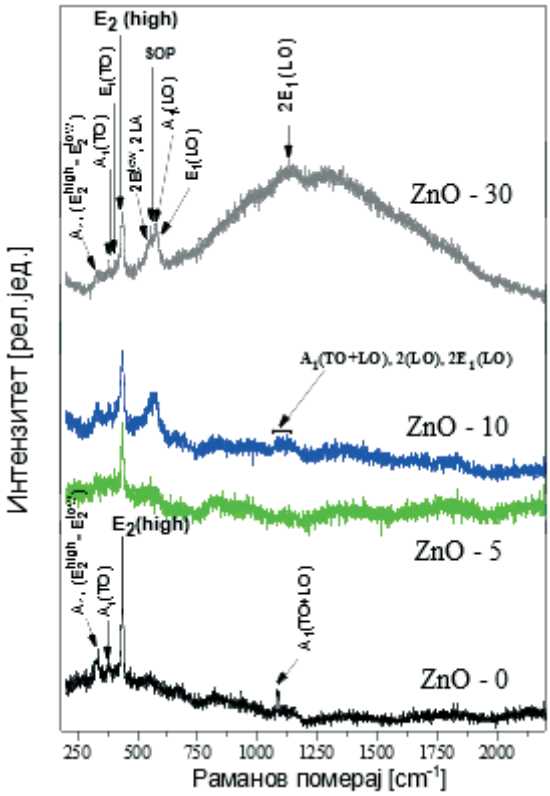
Код неактивираног праха ZnO могу се уочити два максимума који потичу од Zn2p дублета, тј. од пикова $Zn2p_{3/2}$ и $Zn2p_{1/2}$ (слика 29а) [160]. Добијен Zn2p спектар је фитован са два Гаусова профила чији се центри налазе на положајима ~1020,8 eV и ~1043,9 eV. Ове вредности су карактеристичне за Zn^{2+} стање цинка, у ZnO. Код праха цинк-оксида који је механички активиран уочава се блага асиметрија у пиковима који потичу од $Zn2p_{3/2}$, односно $Zn2p_{1/2}$. При фитовању сваког од тих пикова, извршена је деконволуција преко два Гаусова профила. Центри Гаусових профила добијених деконволуцијом пика $Zn2p_{3/2}$ су одговарали вредностима енергије везе ~1021,1 eV и ~1022,7 eVу најкраће активираном праху, односно вредностима енергије ~1021,2 eV и ~1022,9 eV у најдуже активираном праху. То је указало на постојање два оксидациона стања цинка у активираним праховима. На основу литературних података је закључено да компонента са нижом енергијом везе одговара јонима Zn^{2+} који су окружени јонима O^{2-} у хексагоналнолној геометрији ZnO. При томе, компонента са вишом вредношћу енергије везе одговара јону цинка у окружењу карактеристичном за метално стање цинка, а појава тог стања може бити узрокована појавом кисеоникових ваканција у узорку [160], [161]. Као што се може видети на слици 29 б), код неактивираног праха се у спектру O1s уочава главни пик OI (~529,6 eV) који одговара јонима O^{2-} у Zn-O вези , као и секундарни пик OII који потиче од OH група адсорбованих на површини честица ZnO. Поред та два пика, појављује се и пик OIII код узорака који су механички активирани. Појава овог пика може указивати на постојање нестехиометријског кисеоника у областима које имају мањак кисеоника, али може бити повезана и са постојањем хемисорбованог кисеоника [162].

4.1.6. Анализа резултата добијених применом Раманове спектроскопије

Прелиминарна испитивања Раманових спектара неактивираног и механички активираних прахова су вршена применом ласерске светлости таласне дужине λ = 633 nm. Добијени резултати су приказани на слици 30. Примећено је да у Рамановом спектру неактивираног праха доминира E_2(high) неполарна мода на ~ 438 cm^{-1}, која потиче од расејања првог реда. Ова мода се односи првенствено на вибрационо кретање кисеоникових атома у кристалној решетки вурцитне структуре ZnO [163], [164], [165]. Са слике 30 се види да интензитет ове моде опада са порастом времена активације. Такође, долази до ширења пика приписаног овој моди, као и до пораста асиметрије (у области ка нижим фреквенцијама) тог пика, што је посебно изражено након активације изнад 5 минута. Ови ефекти су узроковани неуређеношћу решетке и фонон-фонон интеракцијама. Код неактивираног праха се уочава и присуство слабе поларне моде првог реда A_1(TO) на ~ 380 cm^{-1}, као и присуство врло слабе поларне моде A_1(LO) на ~ 568 cm^{-1}. Остале моде потичу од мултифононских процеса и међу њима је најизраженија мода другог реда на ~ 333 cm^{-1}. Симетрија те моде је доминантно A_1 типа, са мањим доприносом E_2 компоненте, што се односи на ефекат: $(E_2^{high} - E_2^{low})$ у Г тачки Брилуенове (Brillouin) зоне [166], [167], [168]. Механичка активација праха доводи до пораста интензитета A_1(LO) моде.

Након 10 минута активације, знатно расте интензитет широког пика на ~ 570–580 cm^{-1}, који потиче од збирног доприноса поларних LO мода првог реда: A_1(LO) и E_1(LO). Наиме, поред доприноса моде A_1(LO), расте и допринос поларне моде првог реда E_1(LO), на ~ 580 cm^{-1}. Иначе, пик на положају ~ 570–580 cm^{-1} се у литератури повезује са сопственим дефектима у ZnO кристалној решетки (кисеоникове ваканције и Zn интерстиције [169], или комплекси ових дефеката [170]), као и са постојањем слободних носилаца наелектрисања [167],[171]. При томе се утицај кисеоникових ваканција првенствено односи на испољавање E_1(LO) моде, а утицај Zn интерстиција, првенствено на испољавање A_1(LO) моде. Нпр. битан пораст пика у области ~ 570–580 cm^{-1} може указати на пораст концентрације кисеоникових ваканција [172]. Заједно са пиком на ~ 570–580 cm^{-1}, са порастом времена активације расте и допринос Рамановог ефекта у области 545–555 cm^{-1}, који се запажа као прегиб (shoulder) на нискофреквентној страни пика A_1(LO)+E_1(LO). Процењено је да се у ZnO праховима који су механички активирани током 10 минута, или дуже, овај други ефекат јавља као суперпозиција два пика. При томе је пик на ~ 545 cm^{-1} према литературним подацима [166], [173],[174] повезан са мултифононским процесом и највише одговара резултујућем доприносу мода и 2LA у одређеним тачкама Брилуенове зоне. Пик на 550–560 cm^{-1}, може бити узрокован тзв. површинским оптичким фононима [175], [176]. Поменути пик је у литератури често запажен у опсегу 545–565 cm^{-1} [177][178], а може потицати од дефеката на површини честица, као и од дефеката у границама између субмикрометарских кристалних домена, тј. ултрафиних нанокристала, или неуређених области у омотачу језгра ZnO, у оквиру система наночестица [177]. Након 30 минута активације, битно расте међусобни однос интензитета пикова A_1(LO)+E_1(LO) и E_2(high), што је проузроковано смањењем величине честица праха. Пораст интензитета пика A_1(LO)+E_1(LO) може бити узрокован и Раман-појачањем преко заробљених наелектрисања на границама зрна. Повећање интензитета спектра у непосредној околини A_1(LO)+E_1(LO) пика може потицати и од појачаног присуства површинских фонона. Ови ефекти су генерално израженији у случају мале величине зрна, односно малих честица праха и кристалита [179] [180] [179], јер тада расте специфична површина у посматраном поликристалном узорку, тј. расте удео граница зрна. Раније поменути пик који је приписан моди и постојању површинских оптичких фонона постаје најизраженији при најдужој активацији и помера се на 555 cm^{-1}. У области Рамановог

помераја од 700–2000 cm^{-1} примећене су највеће промене, када се разматра прах ZnO-30. Моде у тој области су, код праха ZnO-30 значајно појачане и изглед овог дела спектра подсећа на изглед спектра у случају постојања резонантног појачања, иако је таласна дужина експцитације износила 633 nm (E_f=1.96 eV), што је много мање од ширине забрањене зоне цинк-оксида (E=3.3 eV). Доминантан допринос у области 1140–1150 cm^{-1} потиче од $2E_1$(LO) моде у Г тачки Брилуенове зоне, што припада Рамановом расејању другог реда. Поједини аутори, као што су R. Cusco и сарадници [168], сматрају да у области 1150–1160 cm^{-1} постоји и допринос $2A_1$(LO) мода (вишег хармоника A_1(LO) моде) у Г тачки Брилуенове зоне. Раманов ефекат који се код праха ZnO-30 уочава као прегиб на око 1100–1110 cm^{-1} се може приписати 2LO расејању, док се на око 1080 cm^{-1} запажа и мањи допринос A_1(TO+LO). Иначе, генерално се сматра да је ефикасност Рамановог расејања много већа за фононске процесе који укључују LO моде, него за процесе који укључују TO моде. Нпр., Калеја (J.M. Calleja) и Кардона (M. Cardona) [166] су констатовали да 2LO расејање може бити резонантно појачано већ за енергије фотона које су за ~ 1eV мање од ширине забрањене зоне. Управо чињеница да у механички активираном праху фактички није дошло до битне промене интензитета A_1(TO) моде, а да је при томе дошло до битног појачања LO мода (мање у оквиру пика који се односи на резултујући допринос A_1(LO)+E_1(LO) мода, а више у оквиру пика који се односи на $2E_1$(LO) моду), иде у прилог претпоставци о појави резонантног појачања у праховима активираним током 30 минута.

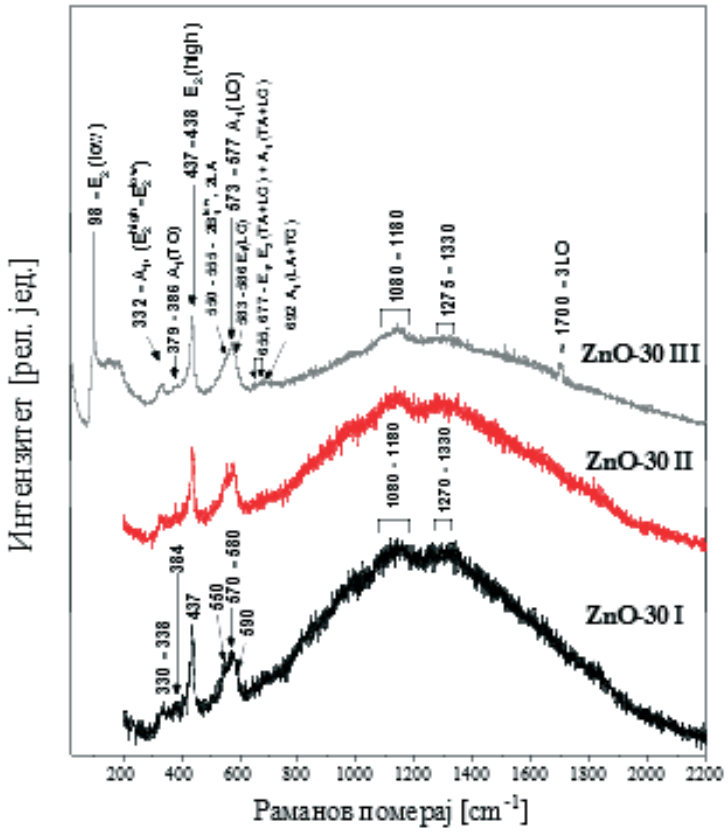


Слика 30. – Раманови спектри неактивираног и механички активираног ZnO праха (l = 633 nm); ознака SOP се односи на површински активне фононе

Наиме, Kalender (Callender) и сарадници [182] су у случају ZnO монокристала закључили да TO моде практично не зависе од таласне дужине побудног зрачења ласера, док интензитет E_1(LO) мода знатно расте ако су испуњени услови за резонантно појачање, а то се поклапа са оним што је запажено у праху активираном 30 минута. Појава резонантног појачања другог реда би могла да указује да се оно одвија преко нивоа у забрањеној зони [179]. Наиме, познато је да се ефекат резонантног Рамановог расејања генерално може очекивати онда када енергија ласерске

побуде достигне или превазиђе вредност ширине енергетског процепа у кристалу. Ипак, више аутора је истакло запажања појаве Рамановог резонантног расејања на собној температури, чак и са ексцитационим линијама чије су енергије доста мање од вредности ширине забрањене зоне. Тада је резонантно појачање тумачено преко нивоа у енергетском процепу [179], што би се у случају истраживања, везаних за ову дисертацију, односило на интермедијарна електронска стања дефеката створених током механичке активације. Нпр. резултати које су добили Гуо (Guo) и сарадници [184], при допирању ZnO нанокристала са манганом, потврђују могућност да се ефекат резонантног Рамановог расејања изазове ласерском побудом чија таласна дужина износи 633 nm. У литератури се наводе аналогни случајеви и за друге материјале [185]. Може се уочити извесна сличност овде добијених спектара за прах ZnO-30 са спектрима ZnO филма подвргнутог напрезањима у раду Хузоа (J. Huso) и коаутора [186].

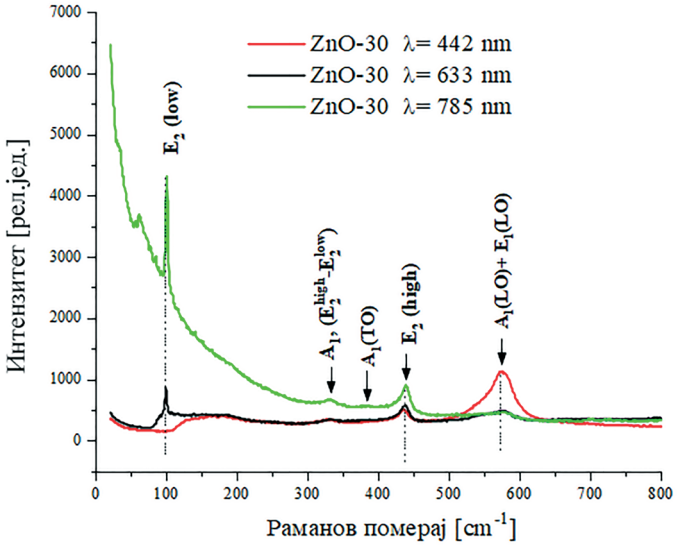
Спектри узорака ZnO-30, код којих је прво снимање указало на могућност појаве



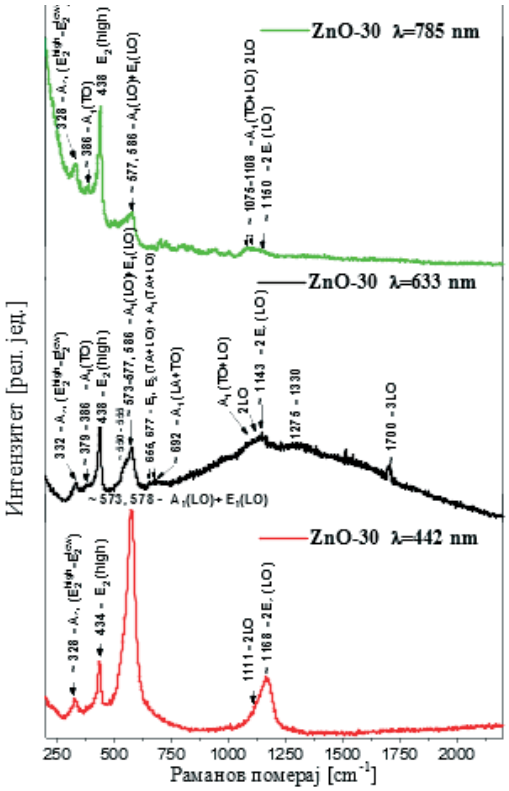
Слика 31. – Рамановi спектри ZnO праха механички активираног током 30 минута (λ = 633 nm): прво и друго мерење (у области Рамановог помераја изнад 200 cm^{-1}), треће мерење (у области изнад 20 cm^{-1})

резонантног расејања, су поново снимљени, најпре у истом опсегу Рамановог помераја, а затим и у ширем опсегу. Поређење спектара добијених током та три снимања је приказано на слици 31. Резултати оба поновљена мерења су потврдили најважније промене уочене у првој серији мерења, укључујући и закључак да део спектра изнад 700 cm^{-1} подсећа на случај резонантног Рамановог расејања. У том смислу је и појава 3LO моде тј. расејања трећег реда, код узорака ZnO-30, додатно указала да може бити реч о резонантном Рамановом расејању [179], [183]. Међутим, при снимању у ширем опсегу Рамановог помераја је уочено да је мода E_2(low) (неполарна мода првог реда, запажена на ~98 cm^{-1}, која је повезана са вибрацијама подрешетке цинка [179], [183]), већег интензитета него мода E_2(high), што је уобичајено за случај нерезонантног Рамановог расејања.

Због дилема око тога да ли се у спектру узорка ZnO30, снимљеном при ласерској побуди од 633 nm, јавља ефекат резонантног расејања или не, урађено је снимање Рамановог спектра истог узорка коришћењем још две ласерске побуде: λ = 442 nm (E_f=2.81 eV) и λ = 785 nm (E_f = 1.58 eV). Поређење спектара снимљених за узорке ZnO-30 при три различите ласерске побуде је приказано на сликама 32 и 33.



Слика 32. – Компаративни график Рамановних спектара праха ZnO активираног током 30 минута, за три ексцитационе ласерске таласне дужине у области Рамановог помераја од 20 до 800 cm^{-1}

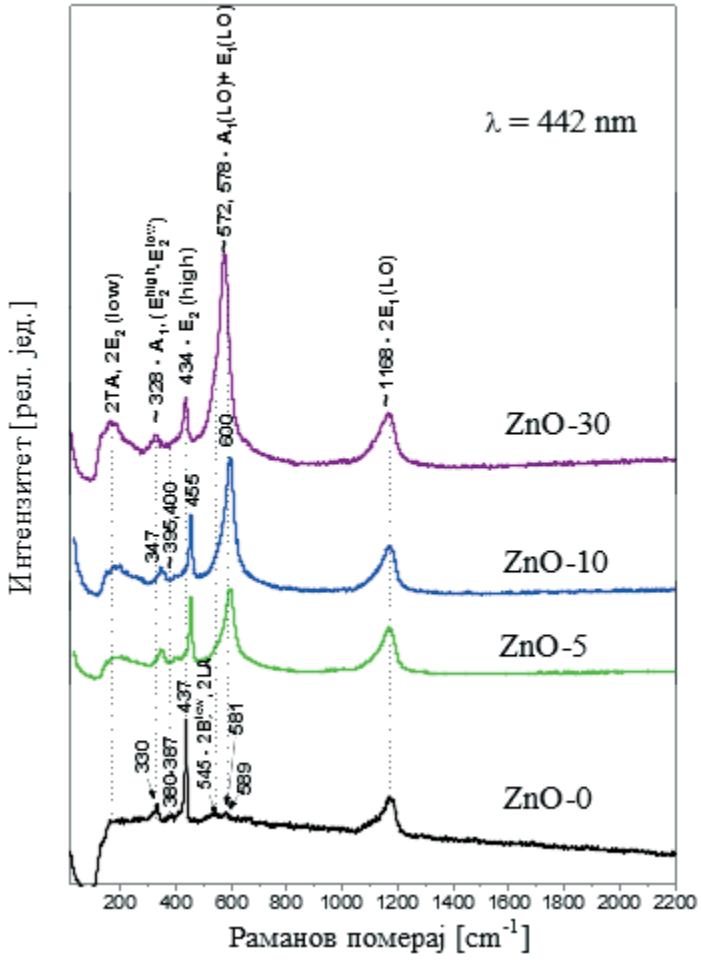


Слика 33. – Компаративни график Рамановних спектара праха ZnO активираног током 30 минута, за три ексцитационе ласерске таласне дужине у области Рамановог помераја од 200 до 2200 cm^{-1}

Са слике 33 се може видети да цео Раманов спектар узорка ZnO-30, добијен при ласерској ексцитацији λ = 442 nm, изгледа као типичан спектар резонантног Рамановог расејања за ZnO, иако је енергија фотона при овој ексцитацији знатно нижа од вредности ширине забрањене зоне (мада је E_f веће него при ексцитацији са λ=633 nm). У опсегу од 200 cm^{-1} до 2200 cm^{-1} најинтензивнији пик потиче од мода $A_1(LO)+E_1(LO)$, које заједно дају пик на положају 572–578 cm^{-1}, што је последица резонантног појачања. Интензитет овог пика је вишеструко већи од интензитета пика $E_2(high)$ на ~ 434 cm^{-1}. Услед резонантног појачања се веома истиче и пик на ~ 1168 cm^{-1} који потиче од моде $2E_1(LO)$.

Са друге стране, Раманов спектар узорка ZnO-30 добијен при ласерској ексцитацији на таласној дужини 785 nm изгледа као типичан спектар нерезонантног Рамановог расејања за ZnO. То се најпре види из чињенице да је мода $E_2(low)$ интензивнија од моде $E_2(high)$, док је $E_2(high)$ интензивнија од осталих мода. Утицај механичке активације на појаву ефеката резонантног типа није примећен за тако ниску вредност енергије фотона (E_f = 1.58 eV) која одговара ласерској ексцитацији таласне дужине 785 nm.

Интересантни су и резултати разматрања утицаја механичке активације на спектре добијене са ласерском ексцитацијом од 422 nm. Ти резултати су приказани на слици 34.



Слика 34. – Раманови спетри неактивираног и механички активираног праха ZnO за ексцитациону ласерску таласну дужину од 422 nm

Раманов пик који потиче од $A_1(LO)$ +$E_1(LO)$ поларних мода првог реда је врло слаб у неактивираном праху, као и у случају ласерске ексцитације код које је λ=633 nm. Међутим, интензитет пика $A_1(LO)+E_1(LO)$ толико расте већ при најкраћој активацији, да постаје већи чак и од интензитета моде $E_2(high)$, која представља најјачу моду у неактивираном праху.

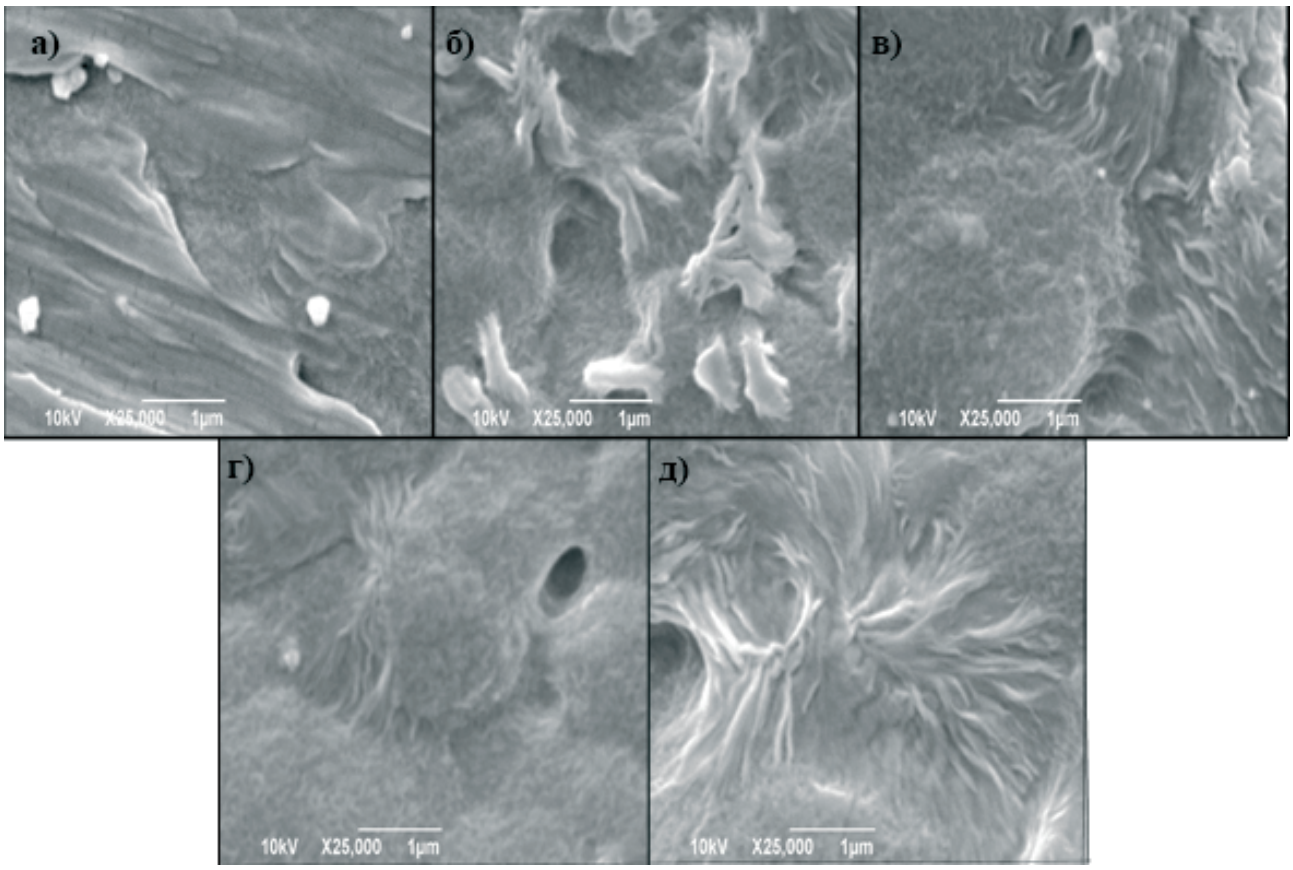
Интензитет E_2(high) моде опада са порастом времена активације, као и код ласерске ексцитације са λ=633 nm. Зато се може рећи да већ при активацији од 5 минута спектар је сличан спектру резонантног Рамановог расејања, иако је енергија ексцитације ласером битно нижа од вредности енергетског процепа у ZnO. При даљој активацији, резонантни ефекат постаје још израженији. Такође, при ласерској побуди фотонима таласне дужине 442 nm је примећен знатан померај (од 10 до 20 cm^{-1}) већег броја Раманових мода услед извршене активације праха. Нпр., при порасту активације до 10 минута, положај пика означеног са A_1(LO)+E_1(LO) се помера ка опсегу већег Рамановог помераја, за више од 10 cm^{-1}, док се при најдужој разматраној активацији (од 30 минута) мења тај тренд. Аналогно понашање је примећено и код моде E_2(high), као и код пика означеног са A_1, ($E_2^{high} - E_2^{low}$). Вероватно се овде добијени „плави померај" моде E_2(high) са порастом времена активације до 10 минута може тумачити првенствено изразитим порастом напрезања типа сабијања (компресионих сабијања), док се при активацији од 30 минута вероватно остварује битно већи пораст концентрације дефеката, што доводи до локализовања фонона од стране дефеката инхерентних самој структури ZnO, као што су кисеоникове ваканције и Zn интерстиције. Услед тога се E_2(high) мода и пик A_1(LO)+E_1(LO) померају улево, у односу њихов положај у осталим праховима. Осим тога, вероватно се при најдужој активацији догађа битније смањење величине честица и/или промена у доминантном типу напрезања, у смислу доминације напрезања типа истезања, а можда и промена у доминантном типу дефеката, што такође доводи до помераја поменутих мода ка нижим фреквенцијама у односу на положај тих мода у осталим праховима.

4.2. Анализа полимера и композита на бази полимера PVDF и праха цинк-оксида

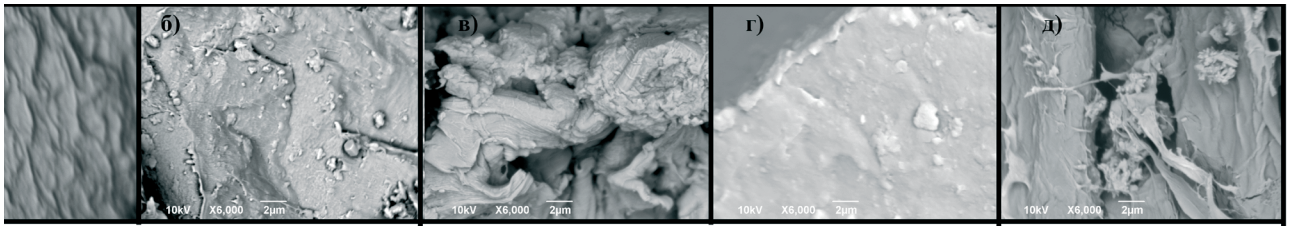
4.2.1. Анализа резултата добијених применом скенирајуће електронске микроскопије

Површина полимерних нанокомпозита је снимљена електронском микроскопијом. Као што се на микрографијама може видети, ZnO као пунилац се понаша као центар нуклеације и тиме мења структуру полимера. Присуство ZnO у полимерној матрици PVDF модификује процес формирања полимера, мењајући му величину и морфологију пора [189]. Такође, може се приметити да честице праха ZnO омогућавају међусобно умрежавање ланаца полимера. Тиме се молекули ZnO могу описати као нуклеуси око којих се укрштају ланци и стварају сфере. Шупљине, које се могу видети на микрографијама, представљају празнине између сфера. То је карактеристика процеса стварања сферулитне структуре. Контакт између тих сфера, заједно са карактеристикама праха и полимера, директно утиче на електричне карактеристике композита. Са временом активације ове сфере се смањују али уједно су и прилепљеније једна за другу (слика 35), што може бити приписано стварању ланаца полимера.

Микрографије попречног пресека полимерних нанокомпозита, представљене на слици 36, приказују присуство агломерата ZnO у матрици, али такође и бољу дисперзију са мехнички активираним прахом 5 и 10 минута. Смањење величине честица приликом механичке активације доводи до активније површине која даје бољи ефекат кристализације матрице. Код праха активираног 30 минута примећује се добра дисперзија и појава агломерата насталих продуженом механичком активацијом. На слици 36 д) види се како су се агломерати „закачили" за полимерни ланац, док се ситно млевен прах уградио у исте.



Слика 35. – СЕМ микрографије нанокомпозита а) PVDF, б) P5Z0, в) P5Z5, г) P5Z10, д) P5Z30

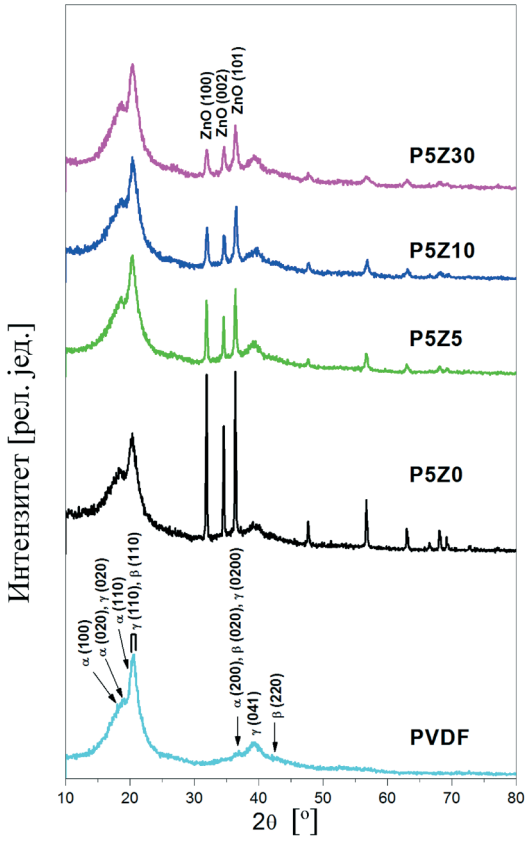


Слика 36. – СЕМ микрографије попречног пресека а) PVDF б) P5Z0, в) P5Z5, г) P5Z10, д) P5Z30

4.2.2. Анализа резултата добијених применом рендгеноструктурне методе

На слици 37 се примећује да у дифрактограму чистог PVDF полимера најјаче линије (на ~ 20.2° и ~ 20.6°) одговарају рефлексији (110) у γ и β фази [JCPDS Card No. 38–1638, JCPDS Card No. 42-1649]. Те две фазе, гама и бета, дају највећи допринос резултујућем пику у области 2θ од 20° до 21°. Мањи допринос том резултујућем пику даје линија (110) кристалне фазе а, која се налази на ~ 20.0°, а представља најјачу линију у спектру чисте α фазе [JCPDS Card No. 42-1650]. Линије α (020) на ~ 18.6° и α (100) на ~18.0° се виде само као превоји („shoulder“ ефекти), иако су те линије врло јаке у спектру чисте α фазе PVDF-а. Линија γ (020) такође даје допринос горе поменутом „shoulder“ ефекту на ~ 18.6°. У оквиру пика на ~ 39° доминира допринос γ (041) линије. Из тих разлога, на основу XRD спектра се може закључити да су у чистом полимеру PVDF присутне три кристалне фазе, али да највећи допринос даје гама фаза. При додатку 5 wt% праха ZnO у полимерну матрицу, на дифрактограмима се могу уочити оштри пикови који потичу од хексагоналне структуре ZnO. Може се приметити да долази до промене односа висина PVDF пикова на ~ (20 – 21°) и ~ 18.6°. Овај однос опада додавањем

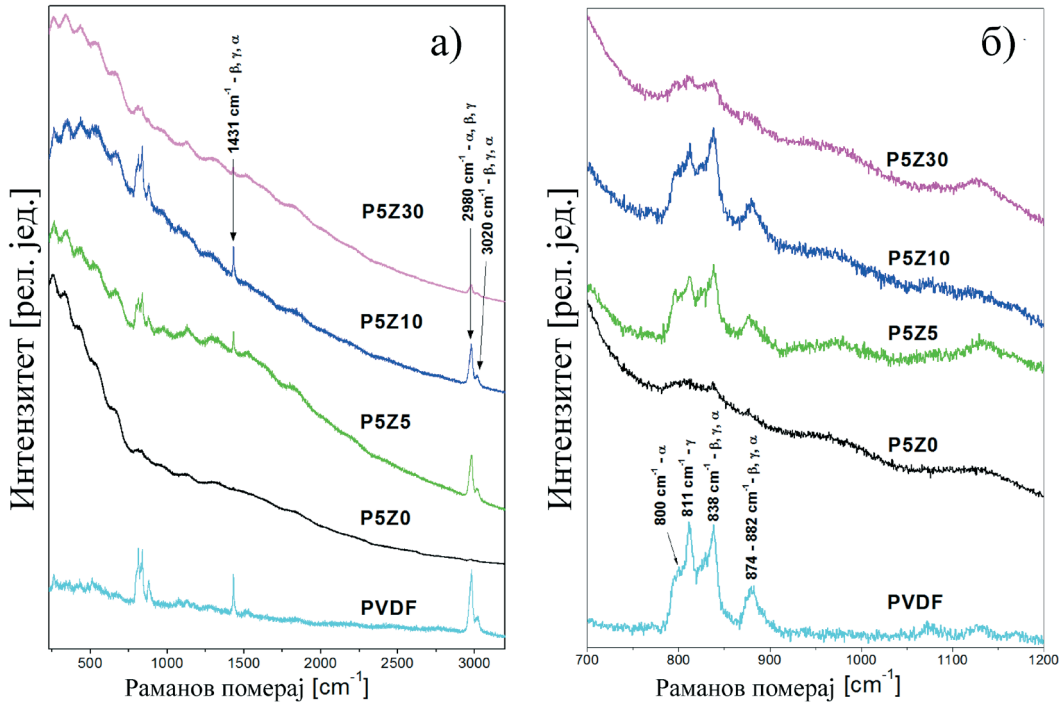
механички неактивираног праха ZnO, што подразумева пораст удела α фазе. С друге стране, механичка активација доводи до новог благог пораста раније поменутог односа у висинама пикова. Ширење линија ZnO на дифрактограмима, при порасту времена активације ZnO праха о томе да је дошло до смањења честица праха и пораста микронапрезања. Имајући у виду врло малу разлику у положајима гама (110) и бета (110) линија, XRD анализа није могла да обезбеди довољно прецизне информације о могућим променама кристалних фаза у PVDF полимеру, индукованих уношењем пуниоца.



Слика 37. – Дифрактограми чистог PVDF полимера и PVDF-ZnO нанокомпозита са 5 wt% неактивираног и механички активираног пуниоца

4.2.3. Анализа резултата добијених применом Раманове спектроскопије

Слика 38 показује Раманове спектре чистог полимера PVDF и композита са 5 wt% пуниоца. Највеће промене на Рамановом спектру, услед уношења пуниоца, уочавају се у области Рамановог помераја од 750 до 900 cm^{-1}. Да би се те промене боље виделе, на слици 38б) су представљени спектри у опсегу од 700 до 1200 cm^{-1}. Анализа Рамановог спектра полимера указује да је у њему доминантна гама фаза, што се може закључити на основу врло израженог пика на 811 cm^{-1} [190], [191]. Пикови на 838 cm^{-1}, (874 – 882) cm^{-1} и 1431 cm^{-1} теоријски гледано могу да потичу од све три фазе (алфа, бета и гама), али је гама линија која доприноси пику на 1431 cm^{-1} врло јака у спектру чисте гама фазе, док α и β линије у оквиру тих пикова нису тако интензивне у чистој алфа и бета кристалној фази. Такви подаци упућују на то да главни допринос линији на 1431 cm^{-1} даје гама фаза. Линија на 800 cm^{-1} је једна од најјачих линија у Рамановом спектру чисте α фазе, али она у спектру полимера на слици 38 не показује интензиван пик, већ се идентификује као прегиб. Одатле следи да пикове на 838 cm^{-1} и 1431 cm^{-1} у спектру полимера на слици 38 треба приписати доминантном утицају бета и гама фазе

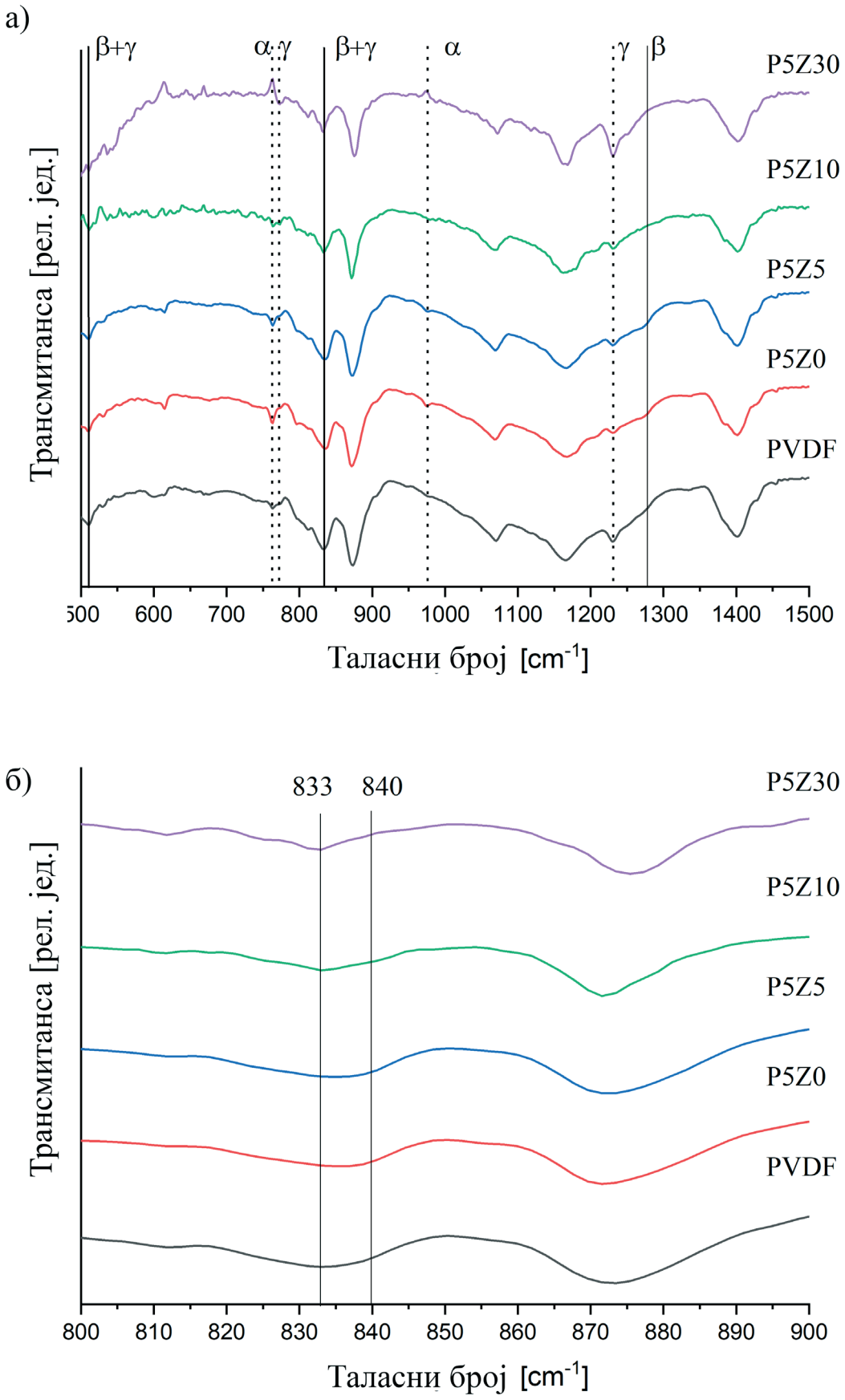


Слика 38. – Раманови спектри чистог PVDF полимера и PVDF-ZnO нанокомпозита са 5 wt% неактивираног и механички активираног пуниоца

[190], [191], [192], [193]. То што је на слици 38 пик на ~1431 cm^{-1} много јачег интензитета него широки пик на (874–882) cm^{-1} иде у прилог претпоставци да је гама фаза доминантна кристална фаза у овде разматраном PVDF полимеру.

Анализом Раманових спектара нанокомпозита је примећено да интензитети линија које одговарају кристалним фазама полимера опадају након додавања неактивираног праха цинк-окида, што значи да се тиме смањује кристалиничност полимера. При томе, пикови на 1431 и 2980 cm^{-1} који су јасно изражени у полимеру, а потичу од доприноса све три фазе, готово ишчезавају у узорку P5Z0. Опадање интензитета пикова на 811 cm^{-1} (гама фаза) и 838 cm^{-1} (доминантно бета и гама фаза) у односу на интензитет α пика на 800 cm^{-1}, указује да у узорку P5Z0 постоји опадање доприноса гама и бета фаза, у односу на допринос алфа фазе.

Раманови спектри узорака P5Z5 и P5Z10 показују да механичка активација прахова цинк-оксида доводи до значајних промена у кристалној структури полимерне матрице. Генерално, Раманови спекри су показали да се додавањем механички активираног праха цинк-оксида подстиче кристализација бета фазе PVDF-а. У том смислу, спектри узорака P5Z0 и P10Z0 показују да интензитет линије гама фазе на 811 cm^{-1} опада у поређењу са интензитетом пика на 838 cm^{-1}. Иако пик на 838 cm^{-1} може потицати од све три фазе, у случају нанокомпозита P5Z5 и P5Z10 он може бити приписан првенствено бета и гама фази, јер је најјача линија алфа фазе на 800 cm^{-1} и даље врло слаба. Пораст интензитета пика на ~838 cm^{-1}, у односу на пик на ~811 cm^{-1}, указује на то да је порастао допринос бета фазе унутар узорка [191]. Овакви резултати показују да се честице које су кратко механички активиране (5 и 10 минута) понашају као центри нуклеације за формирање бета фазе унутар полимера PVDF. Након додавања праха ZnO-30 у полимерну матрицу, поново расте допринос аморфне фазе у односу на кристалну, највероватније због тога што долази до стварања агломерата при дужем времену активације.



Слика 39. – FTIR спектри нанокомпозита на бази полимера PVDF и праха цинк-оксида

4.2.4. Анализа резултата добијених применом FTIR методе

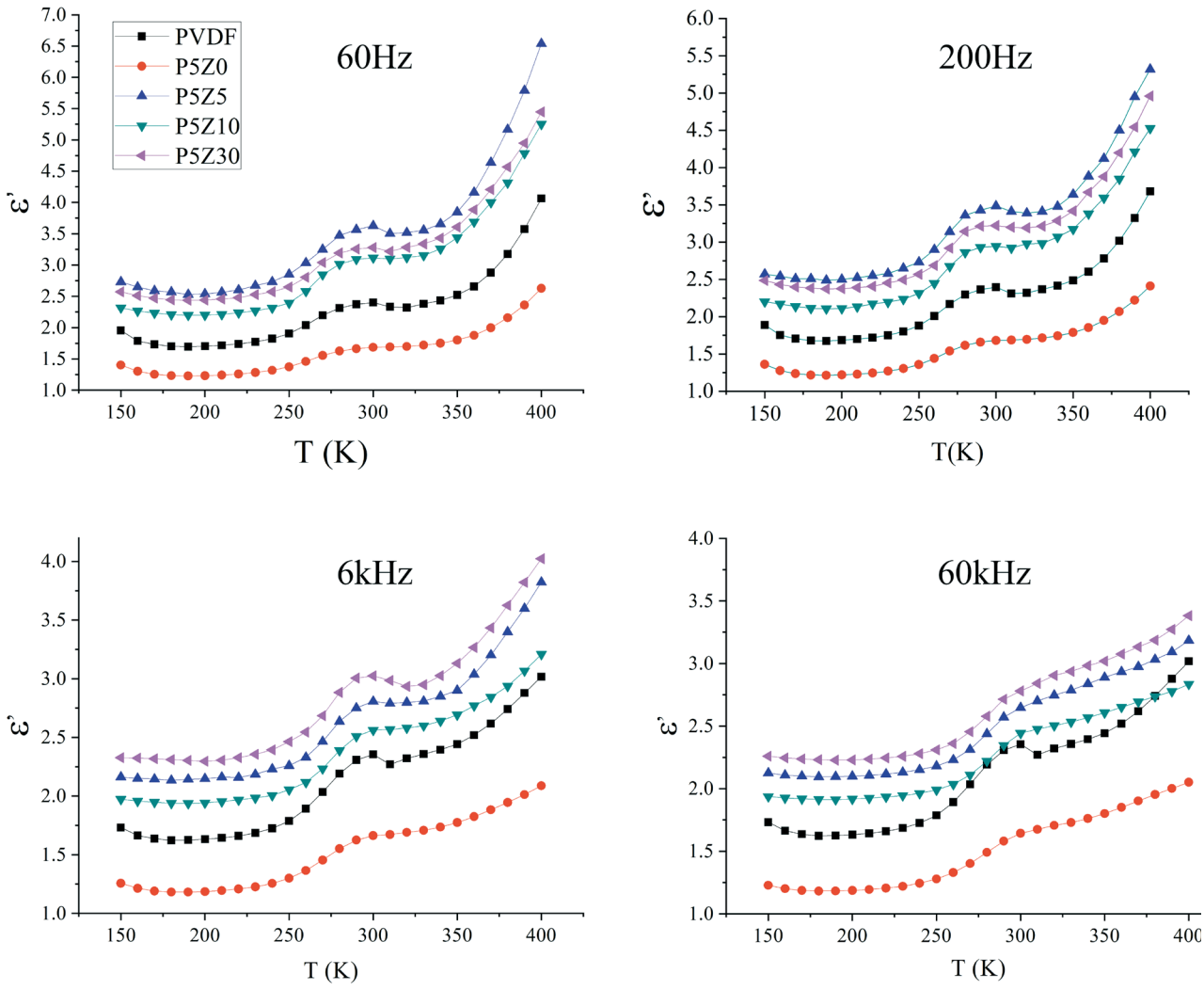
FTIR спектри чистог PVDF-а и PVDF-ZnO композита (5wt% ZnO) показују да су у чистом PVDF-у присутне три кристалне фазе (слика 39). Стиче се утисак да γ фаза доминира, на шта указују изражени пикови на 833 cm^{-1} и 1234 cm^{-1} [191][194]. Увођење ZnO пуниоца подстиче кристализацију α и β фаза, уз редукцију садржаја γ фазе. Присуство α фазе је установљено на основу пикова на 766 cm^{-1} и 976 cm^{-1}, док је β фаза идентификована преко пикова на 840 cm^{-1} и 1279 cm^{-1} [191], [194], [195], [196]. При разматрању увећаног дела спектра од 800 до 900 cm^{-1} може се приметити да се након додавања ZnO пуниоца максимум пика на 833 cm^{-1} благо помера ка вредности 840 cm^{-1}, што може указати на појачано формирање β фазе [197]. Ова претпоставка је подржана извесним померањем положаја CH_2 мода ка нижим енергијама у области 2900 – 3100 cm^{-1} [70], слично ономе што је запажено код PVDF–а допираног наночестицама злата [198]. Изглед целокупног FTIR спектра сугерише да и чист PVDF и композити генерално показују релативно ниску кристалиничност PVDF фаза. Примећује се да се FTIR спектар узорка P5Z0 не разликује битно од FTIR спектара узорака P5Z5 и P5Z10. Уочене разлике између резултата Раманове и FTIR спектроскопије се могу објаснити тиме да Раманови спектри потичу првенствено од површинских слојева композитних филмова, где је ефекат напрезања на PVDF влакна најизраженији. Са друге стране, спектар композита са ZnO прахом активираним током 30 минута указује на пораст интензитета гама линија у односу на бета линије (слика 39), што је у складу са резултатима рендгенске дифрактометрије и Раманове спектроскопије.

4.2.5. Анализа резултата добијених анализом диелектричних карактеристика

За композитне узорке PVDF-ZnO утврђене су температурне и фреквентне зависности релативне диелектричне пропустљивости и тангенса угла диелектричних губитака. Мерења су извршена у опсегу фреквенција од 20 Hz до 60 kHz, при тест-напону од 1,5 V, као и у температурном опсегу од 150 K до 400 K при стандардном притиску и влажности од 50 ± 2%.

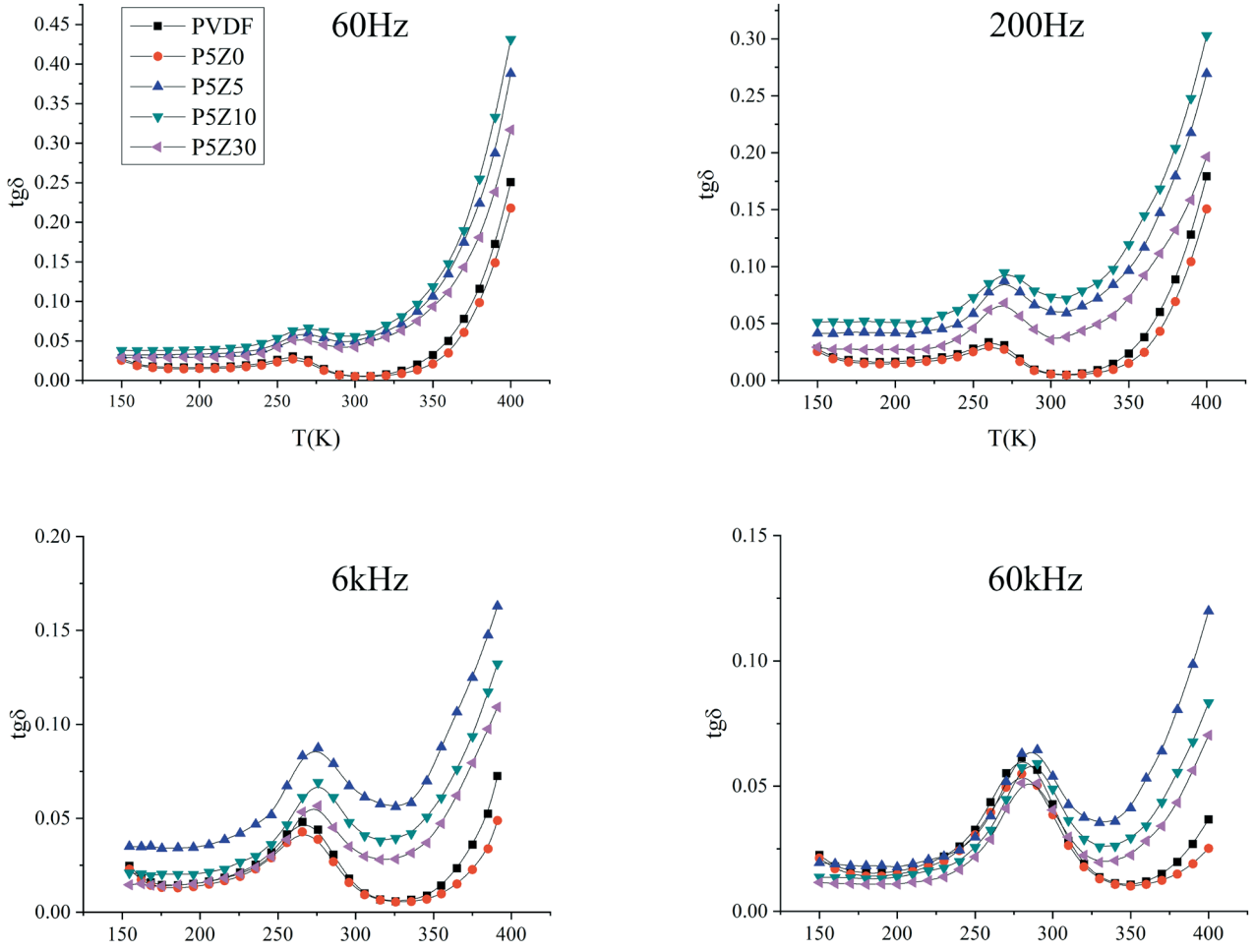
Мерење диелектричне пропустљивости извршено је на четири различите фреквенције (60 Hz, 200 Hz, 6 kHz и 60 kHz). На слици 40 приказане су вредности диелектричне пропустљивости у функцији температуре, за чист PVDF и за PVDF-ZnO композите. Резултати мерења су показали да при фиксној фреквенцији спољашњег поља, диелектрична пропустљивост се повећава с повећањем температуре, а то упућује да сви узорци испољавају типично диелектрично понашање PVDF-а [199], [200]. Поред поменуте карактеристике, на графицима се може уочити да се широки пикови диелектричне пропустљивости померају ка вишим температурама, са повећањем фреквенције што је типично за релаксационе процесе у фероелектрицима [201]. Такође, на графицима се може видети директан утицај пуниоца и механичке активације на полимерне композите. Увођење механички активираних прахова цинк-оксида у матрицу доводи до повећања диелектричне пропустљивости полимера у целом температурном опсегу. Насупрот томе, композит са комерцијалним прахом цинк-оксида као пуниоцем показује мању вредност диелектричне пропустљивости од чистог PVDF-а (слика 40). Повећање диелектричне пропустљивости у присуству механички активираног пуниоца је директна последица различитог процеса кристализације PVDF матрице, за разлику од случаја када је комерцијални ZnO прах коришћен као пунилац. Пошто је неорганski садржај у композитима исти (5 wt %), повећање диелектричне пропустљивости може бити повезано са већим садржајем кристалне β-фазе у композитима са механички активираним пуниоцима

[195], [202]. Диелектрична пропустљивост код композита са неактивираним прахом цинк-оксида поседује нижу вредност него PVDF полимер без пуниоца. Такав податак указује на то да убацивање пуниоца са већом вредношћу диелектричне пропустљивости, унутар полимера није једини услов за добијање полимерног композита са побољшаним (већим) вредностима диелектричне пропустљивости полимера. Ипак, диелектрична пропустљивост зависи од промене кристалне структуре полимера, услед кристализације у присуству честица пуниоца као и од јачине веза између полимерних ланаца и честица пуниоца. На слици 40, на којој је представљена вредност диелектричне пропустљивости за све узорке са 5 wt% праха цинк-оксида, примећује се да највећу вредност диелектричне пропустљивости има узорак P5Z5. То показује да је управо прах активиран 5 минута најоптималнији пунилац за PVDF полимер. Продужена механичка активација има неповољан утицај на површинску активност честица, што резултира њиховом смањеном активношћу као средства за нуклеацију унутар полимерне матрице. Све криве тангенса угла диелектричних губитака показују типичну ниску температуру релаксације (200 K < T <300 K) [203], што одговара стакластом прелазу PVDF-а укључујући кристалне и аморфно-кристалне регионе (слика 41). Такво понашање условљено је начином припреме композита, као и самим саставом пуниоца и полимера [203]. Позиција релаксационих пикова је померена ка вишим температурама, при константним вредностима



Слика 40. Вредност диелектричне пропустљивости у функцији температуре на различитим фреквенцијама

фреквенције спољашњег поља, након додавања механички активираног праха цинк-оксида као пуниоца у композиту. Управо тај померај показује да постоје јаке интеракције између механички активираног праха цинк-оксида и ланаца полимера PVDF. Таква интеракција има директан утицај на смањену покретљивост делова ланаца PVDF полимера који су неопходни за стакласти прелаз. Као што се на сликама 40 и 41 може приметити, криве диелектричне пропустљивости и тангенса угла диелектричних губитака на температурама изнад 325 K показују нагли раст. Вредност пораста је драстично већа на нижим фреквенцијама и код полимера са механички активираним пуниоцима. Ту постоји допринос више различитих процеса. Неки од њих су стварање поларизације на површини електрода [195] и α_c-транзиција [202]. Поларизација електрода је последица акумулације наелектрисања на површини електроде, под дејством електричног поља. Процеси који се одвијају на електродама обично маскирају Максвел-Вагнер-Силарис (Maksvell-Vagner-Sillars) процесе поларизације, који су типични за хетерогене системе и који се јављају у виду поларизације на додирним (граничним) површинама конституената унутар узорака. Широки пик, у температурској зависности диелектричне пропустљивости, помера се ка вишим температурама, са порастом фреквенције. То померање је типично за процес α_c-транзиције [204], [205] (на шта указује смањење максималне вредности диелектричних губитака на крају посматраног температурског интервала (400 K) са повећањем фреквенције (табела 9)). Унутар кристалног региона, α_c-транзиција потиче услед микробрауновог кретања делова ланаца полимера, и одиграва се на температурама изнад



Слика 41. – Вредност тангенса угла диелектричних губитака у функцији температуре на различитим фреквенцијама

температуре стакластог прелаза (Tg) [206]. Осим тога, појављивање α_c-транзиције помера се према нижим вредностима температура у узорцима који садрже механички активиране пуниоце, у поређењу са чистим PVDF-ом и узорком са неактивираним пуниоцем. То указује на то да се механичком активацијом пуниоца смањује савршеност ламеларних PVDF кристала, што олакшава α_c-транзицију [207], [208] и доводи до нижег степена кристалиничности PVDF матрице код узорака који садрже активиране пуниоце.

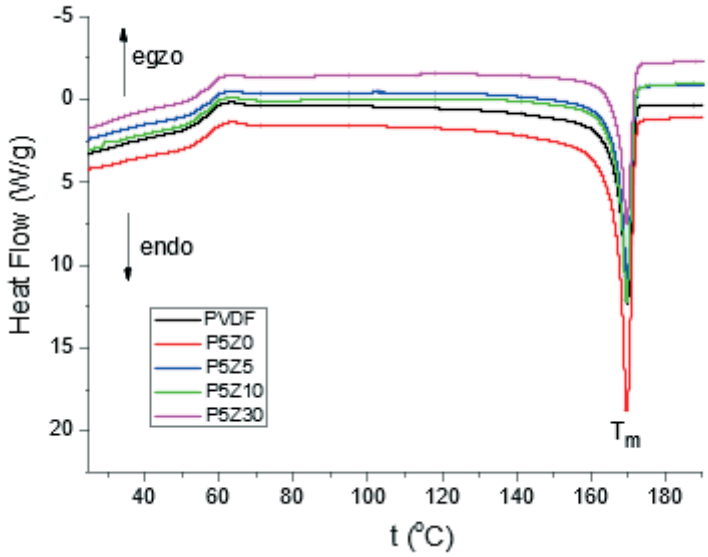
Табела 9. – Вредности диелектричне пропустљивост и тангенса угла диелектричних губитака, за различите фреквенције на температури од 300K и 400K

Узорак	T=300K	T=400K	T=300K	T=400K	
60Hz	Диел. пропустљивост	Диел. пропустљивост	tgδ	tgδ	Температура почетка αc транзиције
PVDF	2.400	4.060	0.005	0.251	330
P5Z0	1.690	2.630	0.005	0.218	330
P5Z5	3.630	6.540	0.050	0.388	310
P5Z10	3.110	5.250	0.056	0.431	310
P5Z30	3.280	5.446	0.042	0.317	330
200Hz					
PVDF	2.395	3.681	0.058	0.179	330
P5Z0	1.682	2.412	0.005	0.151	330
P5Z5	3.486	5.318	0.060	0.270	320
P5Z10	2.944	5.527	0.070	0.303	320
P5Z30	3.222	4.961	0.036	0.200	330
6kHz					
PVDF	2.355	3.017	0.010	0.073	350
P5Z0	1.663	2.088	0.009	0.049	350
P5Z5	2.807	3.822	0.060	0.163	340
P5Z10	2.562	3.209	0.040	0.132	330
P5Z30	3.025	4.023	0.030	0.109	330
60kHz					
PVDF	2.355	3.017	0.043	0.037	360
P5Z0	1.643	2.051	0.039	0.025	360
P5Z5	2.647	3.184	0.054	0.120	350
P5Z10	2.443	2.835	0.048	0.083	350
P5Z30	2.781	3.382	0.041	0.070	350

4.2.6. Анализа резултата добијених применом диференцијалне скенирајуће калориметрије

Применом DSC методе је испитивано како присуство ZnO честица утиче на кристалиничност полимерне матрице, у условима контролисаног загревања и хлађења. На слици 42 су приказане криве добијене при другом загревању сваког од узорака (након првог циклуса загревања и хлађења, тј. након отклањања тзв. термалне историје узорка), при чему

је брзина загревања и хлађења износила 10°C/min. На том графику се запажа слабо изражен егзотермни пик на температури око 62 °C. Према литературним подацима такав пик би могао бити последица стварања малих кристала (првенствено бета фазе) током загревања, у деловима полимера где су заостала највећа напрезања [209]. Наиме, у оквиру тих делова аморфне фазе полимера, при загревању долази до повећане мобилности полимерних ланаца, тј. до реорганизације полимерних ланаца и до постизања уређеније структуре. Овај процес би највероватније могао да се посматра као нека форма локалне рекристализације у семи-кристалном полимеру [209], [210]. Појава овакве рекристализације је углавном условљена брзином претходног хлађења полимера, од температуре топљења до собне температуре и зато може бити присутна при загревању полимера уколико је брзина претходног хлађења била већа од оне која је оптимална за процес потпуне кристализације унутар узорка.



Слика 42. – Приказ резултата DSC методе за други циклус загревања PVDF полимера и нанокомпозита

Јасно изражен ендотермни пик, који се детектује на око 170°C потиче од процеса топљења полимера. На основу литературних података, може се закључити да се при релативно малим брзинама загревања на DSC графику углавном уочава један пик који одговара процесу топљења, чак и када су у узорку присутне две или три кристалне фазе, јер су температуре топљења бета и алфа фазе, па и гама фазе, међусобно доста блиске [211], при чему снимање термалне историје узорка може утицати на промену међусобног удела кристалних фаза (тј. на стабилизацију друге кристалне фазе) у семи-кристалном полимеру као што је PVDF. Брзина загревања/хлађења 10°C/min, током првог циклуса је могла фаворизовати стабилизацију алфа фазе у узорку. Стога, DSC метода у овим истраживањима није коришћена у циљу процене удела појединих кристалних модификација.

Израчунавањем површине ендотермног пика на слици 42, одређене су вредности енталпије процеса топљења и приказане у табели 10. Промене у вредности енталпије топљења указују на промене у степену кристалиничности узорака, јер вредност енталпије зависи од степена кристалиничности узорка. У табели 11 су приказане и вредности енталпије које су добијене при циклусу хлађења.

Табела 10. – Вредности енталпија одређених за ендотермни пик на слици 42

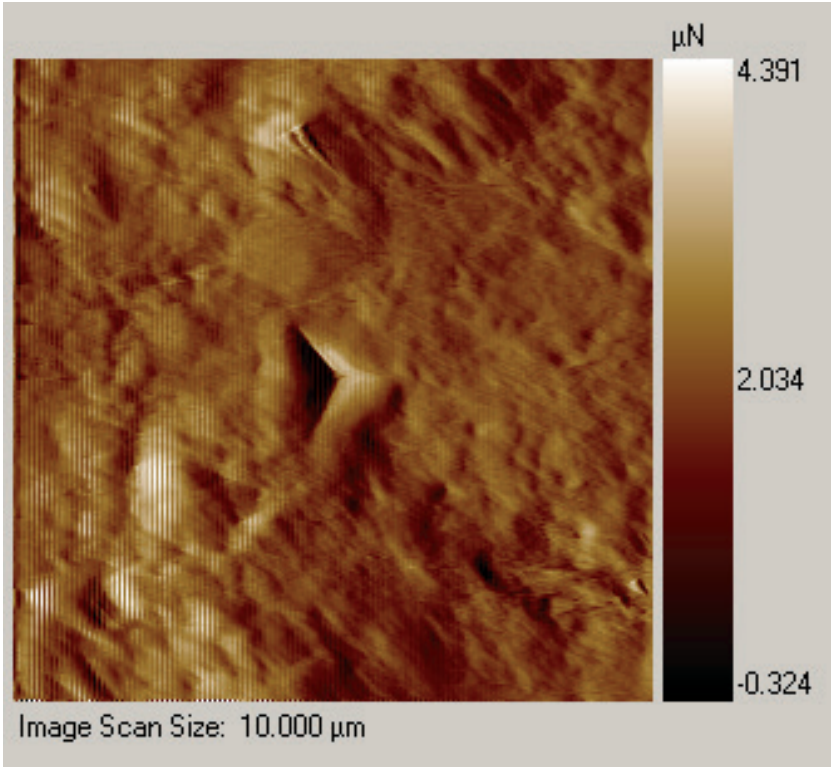
Узорак	Енталпија (J/g)
PVDF	45
P5Z0	45
P5Z5	44
P5Z10	38
P5Z30	37

Табела 11. – Вредности енталпија за пик који одговара процесу кристализације из растопа при хлађењу

Узорак	Енталпија (J/g)
PVDF	57
P5Z0	49
P5Z5	50
P5Z10	51
P5Z30	54

4.2.7. Анализа резултата добијених наноиндентацијом

Механичке карактеристике полимера и нанокомпозита, анализиране су методом наноиндентације. На слици 43 приказан је снимак *in situ* урађен микоскопом атомских сила. Јасно се види отисак направљен утискивањем пирамиде типа Беркович (Berkovich), која је коришћена као индентер у овој анализи.

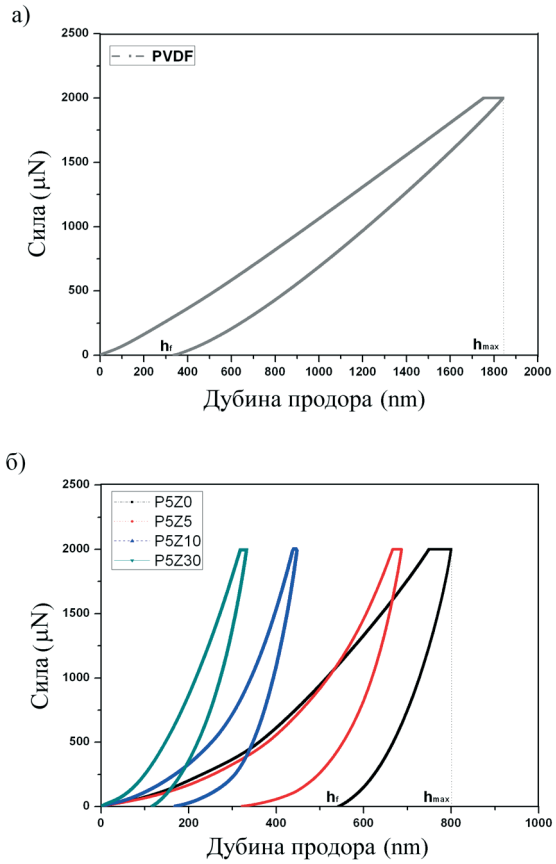


Слика 43. – *In situ* градијент на узорку P5Z0

Наноиндентација може да покаже како се мења деформација при максималном оптерећењу од узорка до узорка. На слици 44 су приказани резултати експериментално добијени наноиндентером. Као што се види, h_{max} или деформација при максималном оптерећењу, опада са додавањем механички активираног праха ZnO у полимерну матрицу. Код чистог полимера та деформација је износила 1800 nm, док се са повећањем времена активације пуниоца смањује на скоро 100 nm. Овај феномен директно указује на утицај пуниоца на чврстоћу материјала. Обрадом експериментално добијених резултата, одређени су чврстоћа и еластичност узорака.

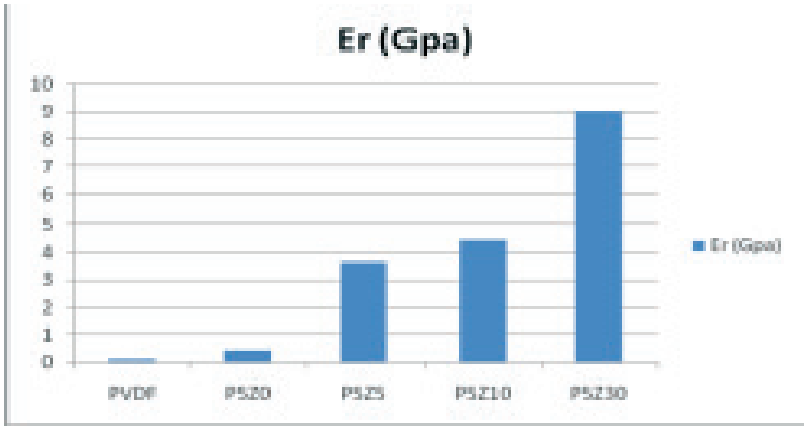
Као што се може видети на слици 45, модул еластичности нанокомпозита расте са додавањем праха цинк-оксида, али уједно расте и са порастом времена активације пуниоца. Еластичност се, након додавања неактивираног праха цинк-оксида, повећава скоро 7 пута, а након додавања механички активираног праха пораст вредности Јунговог модула еластичности је чак преко 35 пута. На крају, након додавања ZnO-30 праха, Јунгов модул еластичности се повећао преко 69 пута у односу на чист PVDF. То указује да се мање честице понашају као центри нуклеације унутар полимера и доприносе формирању већег броја одвојених сферичних честица, што умањује везу између честица унутар PVDF-а [213]. Да би се сагледао и утицај промене концентрације ZnO праха у полимеру, поред утицаја промене времена механичке активације, извршена је и анализа механичких карактеристика узорака P2.5Z10 и P10Z10.

Вредности Јунговог модула еластичности за нанокомпозите са 5wt% праха цинк-оксида представљене су графички на слици 45. Јунгов модул директно зависи и од концентрације и од дужине времена активације праха цинк-оксида.

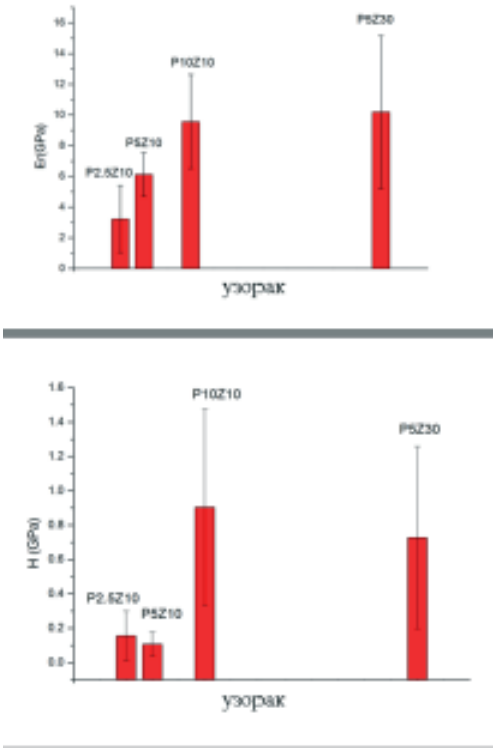


Слика 44. – Приказ зависности дубине утискивања од вредности примењене спољашње силе, при поступку наноиндентације, за: а) чист PVDF и б) нанокомпозите са ZnO прахом. Вредност максималне силе је износила 2000 μN

На слици 46, приказани су вредности Јунговог модула еластичности и тврдоће нанокомпозита са: 1) различитим концентрацијама ZnO праха активираног 10 минута и 2) концентрацијом од 5 wt% ZnO праха активираног 30 минута. Као што се може видети, узорци са wt 5% пунилаца активираног 30 минута имају скоро исту вредност еластичности као што је случај код нанокомпозита са 10 wt % пуниоца који је механички активиран 10 минута. Овако добијени резултати указују да механичка активација може да надомести повећану концентрацију пуниоца. То указује да би се са продуженим временом механичке активације могло уштедети на количини праха пуниоца, и лакше би се могло манипулисати дебљином, флексибилношћу и тврдоћом нанокомпозита.



Слика 45. – Вредност Јунговог модула еластичности

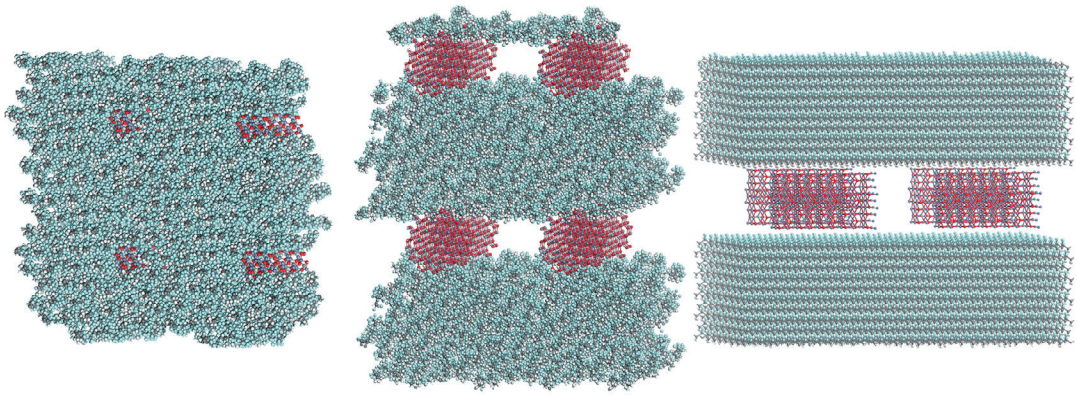


Слика 46. – Дијаграми Јунговог модула еластичности (горе) и твдрдоће полимерних нанокомпозита (доле) у зависности од концентрације и времена механичке активације пуниоца

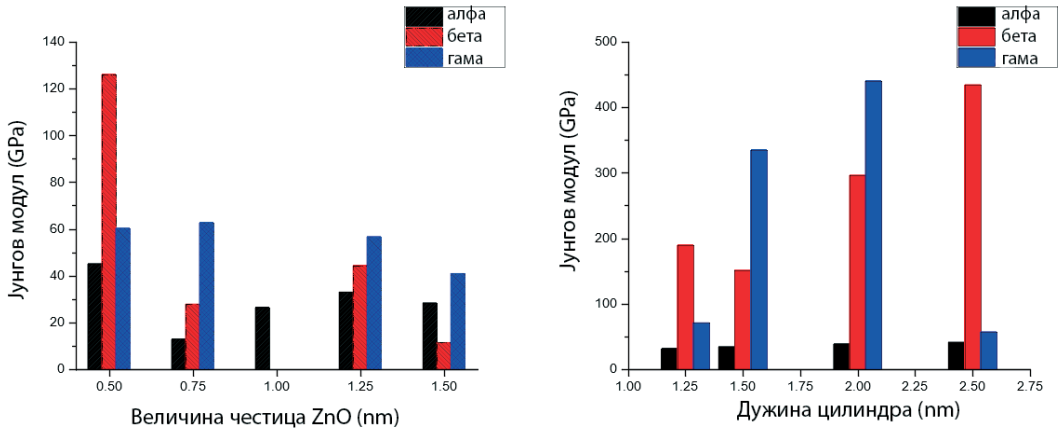
4.2.8. Молекулске симулације

У циљу испитивања утицаја величине и облика честица на Јунгов модул еластичности, код различитих фаза PVDF-а , примењене су молекуларне симулације у периодичним системима. У ту сврху коришћене су две врсте система за сваку од три фазе PVDF-а: композитни сферни нанокластер PVDF/ZnO, са различитим пречником нанокластера у опсегу 0,5-1,5 nm, и PVDF/ZnO композитни цилиндрични нанокластери, где је пречник наноцилиндра износио 0,75 nm док су висине (дужине) цилиндра биле у опсегу од 1,25 до 2,5 nm (слика 47). Ова анализа показује да α-фаза с једне стране, а β и γ с друге стране, различито реагују на увођење ZnO нанокластера у полимерну матрицу.

Извршене симулације су указале на то да се Јунгов модул еластичности α фазе не мења у значајној мери без обзира на величину и облик честица цинк-оксида, док β и γ фаза показују одређене трендове повећања вредности Јунговог модула са смањењем величине честица цинк-оксида и повећањем висине наноцилиндра цинк-оксида (слика 48). Повећање Јунговог модула са повећањем висине наноцилиндара може бити повезано са повећањем интеракције између полимерних ланаца и наноцилиндара. Промена у висини наноцилиндара не нарушава кристалиничност полимера из разлога што сама висина није одговорна за „пуцање“ ланаца полимера, већ је за то одговоран пречник наноцилиндара. Ово сугерише да употреба наноштапића или сличних асиметричних честица може додатно да појача утицај пунилаца на механичка својства.



Слика 47. – Периодични систем коришћен за молекулске симулације (бета фаза PVDF-а): наночестице пречника 0.5nm (лево), 1nm (средина) и наноцилидри пречника 0.75nm и висине 2.5nm (десно)

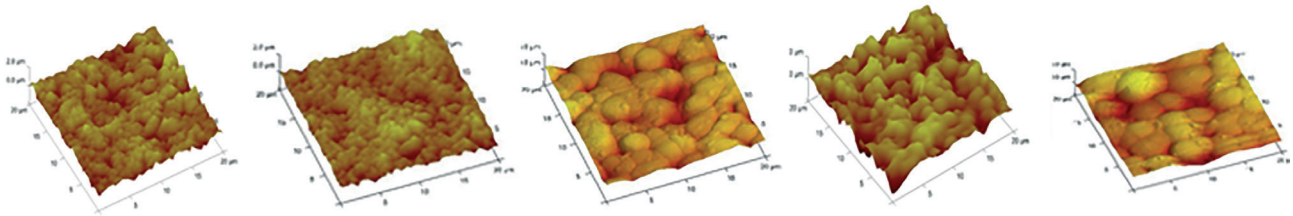


Слика 48. – Прорачунати Јунгов модул за различите величине нанокластера ZnO (лево) и различите дужине цилиндара ZnO нанокластера, дијаметра 0.75 nm (десно)

4.2.9. Анализа резултата добијених применом микроскопије на бази атомских сила

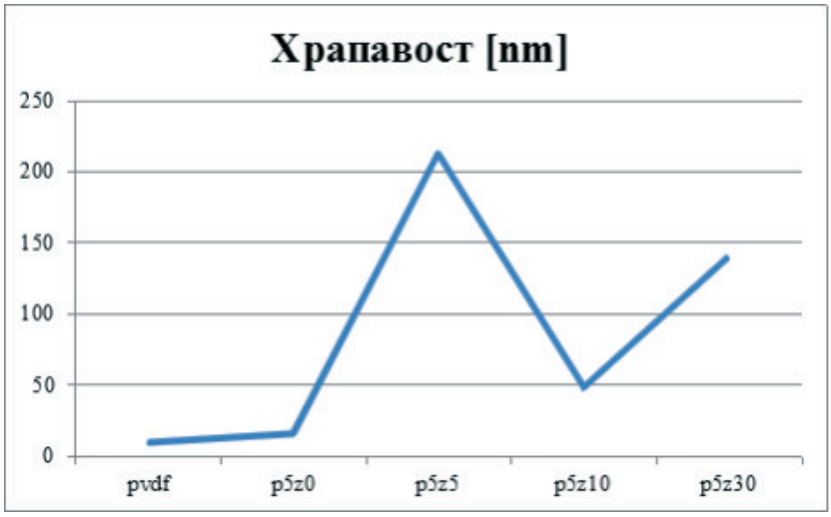
У циљу одређивања храпавости узорака и њиховог пиезоелектричног одговора, коришћен је микроскоп атомских сила као и микроскоп за пиезо одзив система. Храпавост узорка, поред тога што указује на дисперзију честица унутар полимера, указује и на фазни састав.

Уз помоћ комерцијалног софтверског решења, са површина снимљених АФМ-ом (слика 49), одређена је средња вредност храпавости полимерних нанокомпозита. Одређене вредности храпавости приказане су на слици 50.



а) б) в) г) д)

Слика 49. – Тродимензионални приказ површине узорака, добијен применом микроскопа на бази атомских сила, за: а) PVDF, б) P5Z0, в) P5Z5, г) P5Z10, д) P5Z30

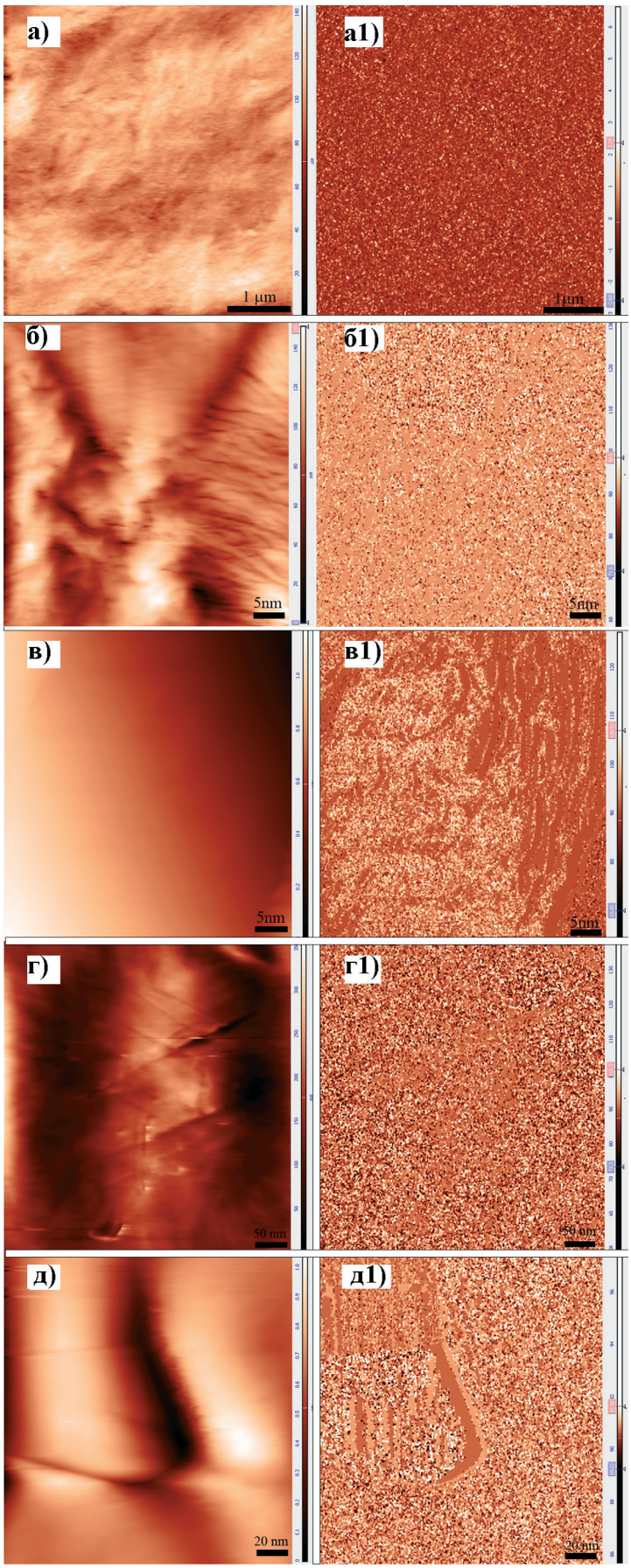


Слика 50. – Графички приказ вредности храпавости узорака која је одређена снимањем микроскопом атомских сила

На графику се види се да је узорак са најмањом храпавошћу полимер PVDF, док додавањем праха ZnO храпавост расте. Тренд раста се наставља и код узорка P5Z5, док са порастом времена механичке активације, храпавост опада. За овакав тренд одговорно је формирање сферулитне структуре и формирања бета фазе. Заступљеност бета фазе, због електростатичких сила, може да смањи адхезиону силу. Према литературнм подацима, бета фаза унутар полимерне матрице води до повећања храпавости узорка [78].

На слици 51 презентована је површина узорака снимљених микроскопом атомских сила са пиезо одговором система (PFM-*piezo force microcope*).

Пиезо одговор је добијен снимањем струје која се индукује унутар полимера и нанокомпозита под дејством механичке силе. Врхом гредице (*cantilever tip*), која је причвршћена на микроскопу атомских сила, прелазило се преко површине узорака и тиме је над њима извршила рад механичка сила. У току снимања, врх гредице је био под константним напоном од 9,9 V. Усправне линије које се уочавају на слици 51, последица су усмеравање домена под утицајем механичке силе који ствара врх гредице ПФМ-а прелазећи преко површине узорка. Поменуте линије показују да је узорак пиезоактиван. На слици 51 а1) уздужне линије готово да и не постоје, док на слици 51 б1) почињу да се назиру. Код узорка P5Z5 уздужне линије се јасније уочавају, а интензитет тих линија постаје све јачи код нанокомпозита са прахом који је дуже механички активиран. Такви подаци указују да је дошло до стварање бета фазе која је одговорна за пиезо ефекат код PVDF-а. Како полимер нема видљив пиезо одоговор, нема ни доминантну бета фазу, што је у складу са претходно добијеним резутатима. Као што се види на слици 51, најбољи пиезо одговор имају узорци P5Z5 и P5Z30, који су уједно и узорци са највећом храпавошћу.



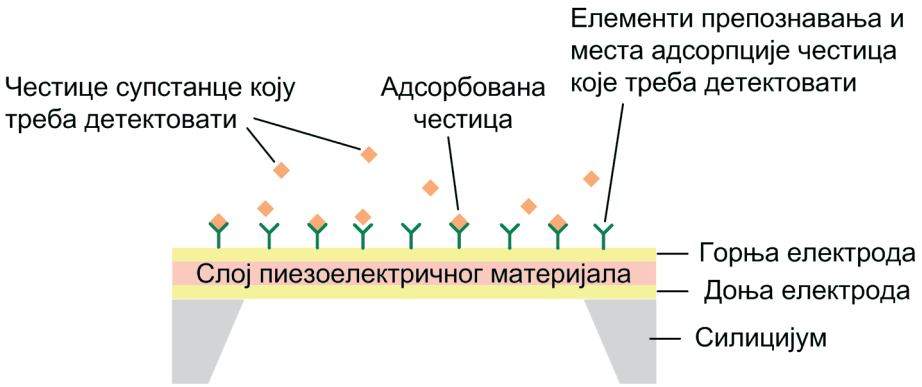
Слика 51. – Површине а) PVDF, б) P5Z0, в) P5Z5, г) P5Z10, д) P5Z30 и пиезо одговор система а1) PVDF, б1) P5Z0, в1) P5Z5, г1) P5Z10, д1) P5Z30

5. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА У ОБЛАСТИ ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИХ МЕМС ХЕМИЈСКИХ И БИОЛОШКИХ СЕНЗОРА ЗАСНОВАНИХ НА АДСОРПЦИЈИ

Анализа PVDF-а и нанокомпозита на бази PVDF-а и ZnO као пуниоца је показала да је удео бета фазе повећан додавањем механички активираног праха ZnO, а тиме су побољшана и пиезоелектрична својства материјала. Ови материјали би стога могли би да нађу примену у изради пиезоелектричних MEMC сензора. Међу њима су хемијски и биолошки резонантни сензори са запреминским акустичким таласима (FBAR), које одликује висока осетљивост. У делу 5.1 ће бити укратко описан принцип рада FBAR микрофлуидичког сензора и биће изложене битне математичке релације везане за рад тих сензора, а у делу 5.2 ће бити приказани резултати теоријске анализе шума сензора, који потиче од стохастичке природе физичких процеса који су у основи рада адсорпционих сензора.

5.1. Танкослојни резонантни сензори са запреминским акустичким таласима – Принцип рада и основне математичке релације

На слици 52 је дат шематски приказ попречног пресека типичне структуре FBAR адсорпционог сензора. Сензорска структура се најчешће налази у микрофлуидичкој комори, у коју се доводи течни или гасовити узорак који се анализира.



Слика 52. – Шематски приказ попречног пресека MEMC пиезоелектричног (FBAR) адсорпционог хемијског/биолошког сензора, код којег се услед додате масе (маса адсорбованих честица) на површини мења резонантна учестаност запреминских акустичких таласа

При примени наизменичног напона између наспрамних електрода, слој пиезоелектричног материјала је изложен променљивом електричном пољу. То доводи до механичких деформација слоја у виду смичућих трансверзалних механичких (акустичких) таласа који се простиру кроз запремину слоја у правцу његове дебљине и рефлектују на граничним површинама. Када је дебљина слоја (t_p) једнака половини таласне дужине (λ) таласа, успоставља се резонанца, тј. формирају се стојећи таласи у структури. Структура се понаша као акустички резонатор. Основна резонантна учестаност резонатора и запреминских акустичких таласа је:

$$f_0 = \frac{v_p}{\lambda} = \frac{v_p}{2t_p} = \frac{1}{2t_p}\sqrt{\frac{\mu_p}{\rho_p}} \qquad (5.1\text{-}1)$$

где је v_p брзина простирања акустичких таласа кроз пиезослој, μ_p модуо смицања пиезоелектричног материјала, а ρ_p његова густина. Резонантна учестаност може да се изрази у функцији масе пиезоелектричног слоја, m_p:

$$f_0 = \frac{v_p \rho_p A}{2 m_p} = \frac{\sqrt{\mu_p \rho_p} A}{2 m_p} \qquad (5.1.\text{-}2)$$

(A је површина пиезослоја покривена електродама).

На вредност резонантне учестаности утиче додатна маса на површини пиезоелектричног слоја. Хемијски и биолошки сензори засновани на адсорпцији честица супстанце коју треба детектовати раде управо на том принципу: маса честица адсорбованих на сензорској површини доводи до промене резонантне учестаности запреминских акустичких таласа у пиезоелектричном слоју, а ова промена се посредством пиезоелектричног ефекта претвара у наизменични излазни напон одговарајуће фреквенције. Мерењем овог напона може да се одреди концентрација супстанце у узорку, ако се познаје веза између депоноване масе и промене учестаности осцилација, као и веза између концентрације и адсорбоване масе (која је одређена бројем адсорбованих честица супстанце на површини резонатора).

5.1.1. Веза између адсорбоване масе и резонантне учестаности запреминских акустичких таласа у пиезоелектричном слоју

Мерење масе помоћу резонантног сензора са запреминским акустичким таласима, који је реализован коришћењем кристала кварца, први је описао Сауербреј (Sauerbrey) [214]. Његов метод се и даље користи у експериментима са кварцном микровагом и другим резонантним BAW сензорима за конверзију промене учестаности осцилација пиезоелектричног слоја у масу депоновану на површини и применљив је у већини ситуација. Релација између два поменута параметра је изведена под претпоставком да је додатни слој униформно распоређен по површини, да је његова дебљина мала у односу на таласну дужину акустичких таласа у пиезоелектричном слоју и да је додатна маса једини ефекат акумулације честица на површини резонатора. Тада је промена резонантне учестаности услед додатне масе Δm на површини резонатора масе m_p одређена изразом [214]:

$$\Delta f_a \approx -\frac{2 f_0^2}{v_p \rho_p A} \Delta m = -\frac{2 f_0^2}{\sqrt{\mu_p \rho_p} A} \Delta m = -\frac{f_0}{m_p} \Delta m \qquad (5.1.\text{-}3)$$

Израз (5.1.-3) се најчешће користи за добијање информације о количини адсорбоване супстанце код QCM и FBAR сензора. Његова применљивост је потврђена у бројним експериментима [215] када је $\Delta f_a / f_0 < 0.05$.

Када је једна површина резонатора изложена течном медијуму, мењају се услови простирања акустичких таласа у пиезоелектричном слоју, што доводи до промене резонантне учестаности, Δf_l, према изразу [216]:

$$\Delta f_l \approx -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_p \mu_p}} \qquad (5.1.\text{-}4)$$

где су ρ_l и η_l густина и коефицијент вискозности течности која је у контакту са резонатором.

Израз за укупну промену непертурбоване резонантне учестаности пиезоелектричног резонатора f_0 услед акумулације слоја густине ρ_a и дебљине t_a на једној површи резонатора

и услед изложености те површи течном медијуму изведен је у [217], уз претпоставку да су појединачни ефекти мали:

$$\Delta f_{al0} \approx -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_p \rho_p}}\left(\rho_a t_a + \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{4\pi f_0}}\right) \tag{5.1.-5}$$

На основу израза (5.1.-2)-(5.1.-5) добија се да је резонантна учестаност механичког резонатора на чијој је површи, изложеној течном медијуму, адсорбована маса Δm:

$$\begin{aligned} f_{al} &= f_0 + \Delta f_{al0} \\ &\approx f_0 - \frac{2f_0^2 \Delta m}{\sqrt{\mu_p \rho_p} A} - f_0^{3/2}\sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_p \mu_p}} \\ &= f_0 + \Delta f_a + \Delta f_l \end{aligned} \tag{5.1.-6}$$

Када се врши детекција супстанци у течним узорцима, резонантна учестаност одступа од вредности која одговара механичкој структури и због утицаја течног окружења и због адсорпције честица на површини резонатора и дата је изразом (5.1.-6). Тада је почетна резонантна учестаност, која одговара одсуству циљне супстанце у узорку:

$$f_{0l} = f_0 + \Delta f_l \tag{5.1.-7}$$

Промена учестаности акустичких таласа након адсорпције, која садржи информацију о количини адсорбоване супстанце, мери се у односу на учестаност f_{0l} и једнака је (на основу израза (5.1.-6) и (5.1.-7)):

$$\Delta f = f_{al} - f_{0l} = \Delta f_a = -\frac{f_0}{m_p}\Delta m \tag{5.1.-8}$$

5.1.2. Веза између концентрације супстанце узорку и адсорбоване масе на површини пиезоелектричног слоја

Пошто је одређена веза између депоноване масе и промене резонантне учестаности осцилација за мерења у ваздуху и течностима (изрази (5.1.-3) и (5.1.-8)), потребно је још одредити везу између концентрације циљне супстанце и адсорбоване масе. Адсорбована маса на површини сензора (Δm) одређена је бројем адсорбованих честица (N) и масом једне честице адсорбоване супстанце (M_a):

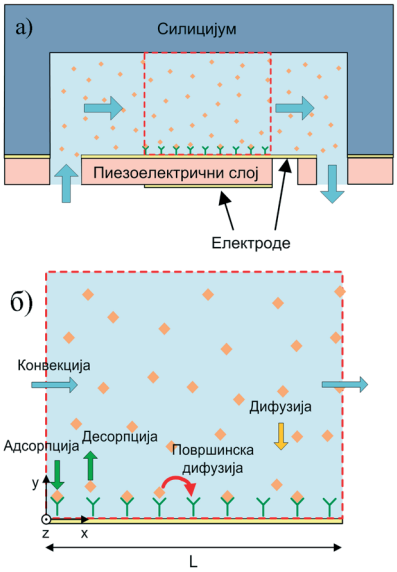
$$\Delta m = M_a N \tag{5.1.-9}$$

што задатак овог дела своди на одређивање везе између броја адсорбованих честица и концентрације супстанце у узорку који се анализира.

На површини сваког чврстог тела дешава се спонтана, физичка адсорпција честица из окружења, која је реверзибилан процес (адсорбована честица се после неког времена

десорбује, тј. одваја од површине и враћа у гасовиту или течну фазу). Хемијска адсорпција настаје када постоји хемијски афинитет између честице из окружења и адсорпционих места на површини чврстог тела. У зависности од врсте и јачине хемијске везе која се формира између адсорбоване честице и адсорпционог места, хемијска адсорпција може да буде: 1. спонтано реверзибилан процес, 2. индуковано реверзибилан процес (десорпција се подстиче загревањем, вакуумирањем или хемијским третирањем површине), или 3. иреверзибилан процес. Код адсорпционх сензора се јавља једна од две поменуте врсте адсорпције, зависно од врсте циљне супстанце и адсорпционих места. Да би сензор могао да се користи за већи број мерења, потребно је да адсорпција честица супстанце коју треба детектовати буде реверзибилан процес. Тада је после сваког мерења могућа регенерација осетљиве површине, којом се сензор припрема за ново мерење. Реверзибилна адсорпција се назива адсорпционо-десорпциони процес.

Уобичајено је да се адсорпциони MEMC сензори користе у склопу микрофлуидичке



Слика 53. – а) Илустрација микрофлуидичке коморе, б) Увећани део уздужног пресека микрофлуидичке коморе у зони осетљиве површине, са процесима који утичу на тренутни број адсорбованих честица

коморе. Она је најчешће у виду канала, правоугаоног попречног пресека (слика 53). У комору се упушта гасовити или течни узорак који се анализира. Формира се ламинарно струјање флуида изнад осетљиве површине сензора, на којој се дешава адсорпционо-десорпциони (АД) процес.

Адсорпција се дешава када се честица циљне супстанце нађе у непосредној близини адсорпционог места на осетљивој површини сензора. Честице се у микрофлуидичкој комори транспортују до адсорпционих места процесима преноса масе (конвекцијом и дифузијом), а након десорпције се процесима преноса масе од њих удаљавају. Сви ови процеси су повезани и утичу на тренутни број адсорбованих честица, тј. на кинетику одзива сензора, а илустровани су на слици 53 б).

У анализи одзива сензора се користе следеће претпоставке:

1. на површини сензора има укупно N_m места за адсорпцију честица циљне супстанце, која су униформно распоређена ($n_m = N_m/A$ је површинска густина адсорпционих места),
2. једна честица може да се адсорбује на једно адсорпционо место,
3. постоји униформност адсорпционих места (исти су параметри адсорпционо-десорпционог (АД) процеса за сва адсорпциона места и независни су од покривености површине адсорбованим честицама),
4. не долази до интеракције између адсорбованих честица,
5. АД процес у спрези са процесима преноса масе резултује формирањем танког „испражњеног“ слоја, непосредно уз осетљиву површину сензора, у којем је концентрација циљних честица нижа него у преосталом делу микрофлуидичке коморе, тј. нижа него у узорку који се уводи у комору,
6. постоји униформност расподеле адсорбованих честица на површини у устаљеном стању.

Димензије типичних микрофлуидичких комора су такве ($L_c/w_c \geq 10$ и $w_c/h_c \geq 10$, где је L_c дужина, w_c ширина, а h_c висина коморе) да је при малим вредностима Рејнолдсовог (Reynolds) броја оправдано сматрати да се у комори формира ламинарни ток флуида са параболичним профилом брзином конвекције у целој зони осетљиве површине сензора и да се све физичке величине од интереса за описивање промене броја адсорбованих честица на осетљивој површини мењају само у функцији координата x и y. Тада је могуће у анализи посматрати уздужни пресек (припада равни xy) коморе сензора у делу у којем се налази осетљива површина, а уз претпоставке 1-4 које одговарају Лангмировој (I. Langimuir) адсорпцији, промена броја адсорбованих честица на елементарној површини (n) у јединици времена одређена је једначином:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_a C_s (n_m - n) - k_d n + D_S \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad (5.1.\text{-}10)$$

Овде је $n = n(t,x)$, k_a и k_d су константа брзина адсорпције и константа брзине десорпције, респективно, C_S је концентрација циљне супстанце уз саму осетљиву површину, а D_s је коефицијент површинске дифузије (независан од просторних координата и степена покривености осетљиве површине при малим покривеностима).

Концентрација циљне супстанце у микрофлуидичкој комори, у зони у којој се налази осетљива површина сензора, мења се у времену и простору услед АД процеса и преноса масе. У општем случају, она је одређена једначином конвекције и дифузије и одговарајућим почетним и граничним условима, од којих се један односи на зону адсорпције, тј. на осетљиву површину сензора. Под условом 5 (који важи при односу временских константи АД процеса и преноса масе који су карактеристични за MEMC сензоре у микрофлуидичким коморама висине мање од 10 μm [218]), просторна расподела концентрације у микрофлуидичкој комори може да се апроксимира моделом два одељка , који омогућује да се концентрација C_S одреди аналитички [219]:

$$C_s = \frac{C + k_d n / k_m}{1 + k_a (n_m - n)/k_m} \qquad (5.1.\text{-}11)$$

У овом изразу C је концентрација циљне супстанце у узорку који се анализира, а k_m коефицијент преноса масе [220], који зависи од брзине конвекције у микрофлуидичком каналу, коефицијента запреминске дифузије честица циљне супстанце и димензија коморе и осетљиве површине сензора.

Решавањем једначине (5.1.-10) и интеграцијом решења по површини на којој се дешава адсорпција, добија се веза између временски променљивог броја адсорбованих честица N и концентрације циљне супстанце у узорку C.

Уобичајено је да се концентрација циљне супстанце добија мерењем промене резонантне учестаности када сви процеси који утичу на промену броја адсорбованих честица достигну устаљено стање. Број адсорбованих честица на површини сензора у устаљеном стању се добија решавањем једначине (5.1.-10) у којој је $\partial n/\partial t=0$ (уз претпоставку 6):

$$N_s = \frac{k_a C}{k_a C + k_d} N_m, \tag{5.1.-12}$$

а адсорбована маса у устаљеном стању је:

$$\Delta m_s = M_a N_s. \tag{5.1.-13}$$

Изразима (5.1.-12) и (5.1.-13) је одређена веза између адсорбоване масе и концентрације циљне супстанце.

5.1.3. Веза између промене резонантне учестаности запреминских акустичких таласа и концентрације циљне супстанце

На основу израза (5.1.-3) (или (5.1.-8)), (5.1.-12) и (5.1.-13) добија се веза између промене резонантне учестаности запреминских акустичких таласа и концентрације циљне супстанце, која се користи код хемијских и биолошких FBAR сензора:

.

$$\Delta f_s = -\frac{f_0}{m_p} M_a N_m \frac{k_a C}{k_a C + k_d} \tag{5.1.-14}$$

5.2. Анализа флуктуација учестаности излазног сигнала пиезоелектричних сензора

Анализа шума сензора у зависности од параметара сензора и радних услова је од интереса за развој сензора оптимизованих перформанси, у смислу повећања односа сигнал/шум и снижавања вредности минималног детектабилног сигнала. Због стохастичке природе АД процеса спрегнутих са преносом масе, број адсорбованих честица флуктуира, што резултује флуктуацијама излазног сигнала сензора. Ове флуктуације су познате као АД шум. Пошто је резултат стохастичке природе процеса на којима се заснива рад сензора, АД шум је неизбежан код адсорпционих сензора. АД шумом су одређене граничне перформансе сензора, као што су максимална могућа вредност односа сигнал/шум и фундаментална доња граница детекције (минимална детектабилна концентрација). Поред тога, са смањењем осетљиве површине, што је карактеристика развоја МЕМС сензора, АД шум постаје све израженија компонента

укупног шума. Из наведеног проистиче значај математичког моделовања и анализе АД шума сензора. У наставку овог дела је приказан математички модел АД шума резонантног пиезоелектричног МЕМС сензора, који у обзир узима спрегу АД процеса, преноса масе у запремини микрофлуидичке коморе и површинске дифузије честица циљне супстанце.

5.2.1. Математички модел флуктуација учестаности код резонантних пиезоелектричних сензора

У устаљеном стању број адсорбованих честица флуктуира око вредности N_s, а површинска густина адсорбованих честица може да се представи збиром $n = n_s + \Delta n$, где је $n_s = N_s/A$, а Δn су мале флуктуације око n_s. Једначина за флуктуације добија се полазећи од једначина (5.1.-10) и (5.1.-11) и има облик [221]:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}\Delta n + D_S \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}. \tag{5.2.-1}$$

где је временска константа флуктуационог процеса који је резултат спреге АД процеса, конвекције и запреминске дифузије дата изразом [221]:

$$\tau = \frac{1}{k_a C + k_d}\left(1 + \frac{k_a k_d n_m / k_m}{k_a C + k_d} \right). \tag{5.2.-2}$$

Израз за спектралну густину средње квадратне вредности флуктуација броја адсорбованих честица добија се полазећи од једначине (5.2.-1) и коришћењем приступа примењеног у [222] за анализу шума услед генерационо-рекомбинационог процеса и једнодимензионе дифузије код полупроводника:

$$S_N(X) = 4k_d N_s \tau^2 \cdot \left[1 - \frac{(2-X)\sqrt{X+1}(1 - e^{-\beta\sqrt{X+1}}\cos(\beta\sqrt{X-1})) + (2+X)\sqrt{X-1}e^{-\beta\sqrt{X+1}}\sin(\beta\sqrt{X-1})}{2\beta X} \right] \cdot \frac{1}{X^2} \tag{5.2-3}$$

У овом изразу је:

$$X = \sqrt{1+\omega^2\tau^2}, \quad \beta = \frac{L}{\sqrt{2D_s\tau}} = \sqrt{\frac{\tau_{SD}}{\tau}}, \quad \tau_{SD} = \frac{L^2}{2D_s} \tag{5.2.-4}$$

$\omega = 2\pi f_F$ (f_F је Фуријеова фреквенција), L је дужина осетљиве области сензора у правцу x-осе, а τ_{SD} је временска константа површинске дифузије. Израз (5.2.-3) за флуктуације броја адсорбованих честица изведен је у [221] и примењен на анализу флуктуација излазне струје адсорпционог графенског FET сензора. Резултати добијени у [221] применом овог теоријског израза показали су одлично слагање са експерименталним резултатима објављеним у [223].

Спектрална густина снаге АД шума, тј. спектрална густина средње квадратне вредности флуктуација резонантне учестаности запреминских акустичких таласа FBAR сензора је на основу израза (5.1.-3) и (5.1.-9):

$$S_{\Delta f}(\omega) = f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \cdot S_N(\omega) \tag{5.2.-5}$$

а коришћењем израза (5.2.-3) се добија:

$$S_{\Delta f}(X) = 4k_d N_s \tau^2 f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \cdot$$

$$\left[1 - \frac{(2-X)\sqrt{X+1}(1-e^{-\beta\sqrt{X+1}}\cos(\beta\sqrt{X-1})) + (2+X)\sqrt{X-1}e^{-\beta\sqrt{X+1}}\sin(\beta\sqrt{X-1})}{2\beta X}\right] \cdot \frac{1}{X^2} \qquad (5.2.\text{-}6)$$

Флуктуације моделоване на овај начин, резултат су стохастичке природе спрегнутих процеса адсорпције, десорпције, конвекције, запреминске дифузије и површинске дифузије. Приказани математички модел омогућује анализу комбинованог утицаја свих ових процеса на флуктуације излазног сигнала FBAR сензора, али и утицаје појединачних процеса или комбинације неких од њих. Неки од тих случајева су следећи:

1. Комбиновани утицај АД процеса и површинске дифузије

   Када је пренос масе у запремини микрофлуидичке коморе довољно брз, тј. када је вредност параметра k_m довољно велика да други сабирак у загради у изразу (5.2.-2) буде много мањи од 1, ефекат запреминског преноса масе постаје занемарљив, а временска константа флуктуација је тада одређена само параметрима АД процеса:

$$\tau_{AD} = \frac{1}{k_a C + k_d} \ . \qquad (5.2.\text{-}7)$$

   Спектрална густина снаге фреквенцијског АД шума ($S_{\Delta f,\mathrm{AD+SD}}$) је тада дата изразима (5.2.-4) и (5.2.-6), у којима је $\tau = \tau_{AD}$.

2. Комбиновани утицај АД процеса и запреминског преноса масе

   Када је $\tau_{SD} >> \tau$ тако да параметар β има довољно велику вредност да други члан у загради израза (5.2.-6) буде много мањи од 1 у одређеном опсегу фреквенција, утицај површинске дифузије је занемарљив, а израз (5.2.-6) се своди на облик:

$$S_{\Delta f,\,\mathrm{AD+MT}}(X) = 4k_d N_s \tau^2 f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \cdot \frac{1}{X^2},$$

$$S_{\Delta f,\,\mathrm{AD+MT}}(\omega) = 4k_d N_s \tau^2 f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \cdot \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (5.2.\text{-}8)$$

   који је једнак изразу изведеном у [219], узимајући у обзир флуктуације услед спреге АД процеса и запреминског преноса масе.

3. Утицај АД процеса

   Када је пренос масе у запремини микрофлуидичке коморе довољно брз, његов утицај је занемарљив, временска константа је $\tau = \tau_{AD}$ и дата је изразом (5.2.-7). Ако је $\tau_{SD} >> \tau_{AD}$, занемарљив је утицај и површинске дифузије, а израз (5.2.-6) постаје:

$$S_{\Delta f,\,\mathrm{AD}}(\omega) = 4k_d N_s \tau^2 f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \cdot \frac{1}{1+\omega^2\tau_{AD}^2} \qquad (5..2.\text{-}9)$$

и једнак је изразу изведеном у [219], под претпоставком да флуктуације потичу само од АД процеса.

4. Утицај површинске дифузије

Када је $\tau>>\tau_{SD}$ и $\omega\tau>>1$, математичким трансформацијама израза (5.2.-5) се добија израз за спектралну густину снаге флуктуација услед површинске дифузије:

$$S_{\Delta f,SD}(\omega) = f_0^2 \frac{M_a^2}{m_p^2} \frac{N_s L^2}{D_S \theta^3} \left[1 - e^{-\theta}(\cos\theta - \sin\theta)\right] \qquad (5.2.\text{-}10)$$

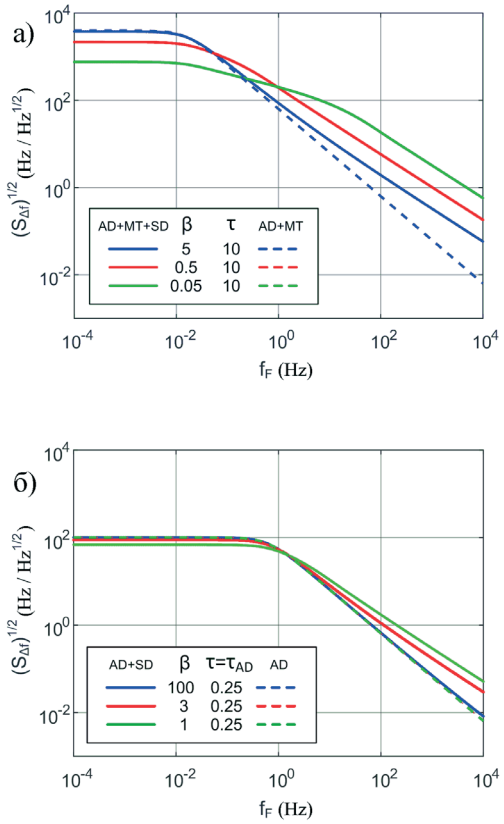
где је $\theta=L(\omega/(2D_S))^{1/2}$. У претходном изразу се препознаје израз за спектралну густину флуктуација броја адсорбованих честица, изведен у [224] узимајући у разматрање само утицај површинске дифузије.

5.2.2. Резултати анализе флуктуација учестаности излазног сигнала пиезоелектричних сензора

У анализи која ће бити приказана у овом делу, разматра се FBAR сензор чији је пиезоелектрични слој дебљине t_p = 650 nm и осетљиве површине $A = 10^{-9}$ m^2. Ако се претпостави да је слој направљен од композита P5Z10, непертурбована резонантна учестаност запреминских акустичких таласа према изразу (5.1.-1) износи f_0=1.024 GHz, а осетљивост на додатну масу, изражена у јединицама које се користе у литератури [225], износи 7.7 kHz·cm^2/ng (на основу израза (5.1.-3)). Посматра се адсорпција супстанце, чији су параметри $k_a = 8 \cdot 10^7$ 1/(Ms) **и** k_d = 4 1/s (1 M = 1 mol/dm^3), маса једне честице износи $M_a = 1.66 \cdot 10^{-19}$ g (10 kDa), а концентрација C=1·10^{-9} M. Површинска густина адсорпционих места је n_m=3·10^{16} 1/m^2 (број адсорпционих места N_m=3·10^7).

На слици 54 а) је пуним линијама приказана спектрална густина фреквенцијског АД шума ($S_{\Delta f}^{1/2}$, где је спектрална густина снаге шума $S_{\Delta f}$ дата изразом (5.2.-6)) претходно описаног FBAR сензора, за вредност временске константе флуктуационог процеса који је резултат спреге АД процеса, конвекције и запреминске дифузије τ=10 s (вредност је израчуната према изразу (5.2.-2), за коефицијент преноса масе k_m једнак 9 · 10^{-5} m/s) и три вредности временске константе површинске дифузије: τ_{SD1} = 250 s, τ_{SD2} = 2.5 s и τ_{SD3} = 0.025 s. Одговарајуће вредности параметра β су: β_1 = 5, β_2 = 0.5 и β_3 = 0.05. На истом дијаграму испрекиданом линијом је приказана спектрална густина АД шума који потиче од спреге АД процеса и запреминског преноса масе, $S_{\Delta f,\mathrm{AD+MT}}^{1/2}$ (одређена изразом (5.2.-8)), такође за τ = 10 s.

Као што се види на Слици 54 а), облик спектра шума се мења са променом вредности параметра β. Са порастом β, спектар шума се приближава спектру који је одређен спрегом АД процеса и запреминског преноса масе (приказан испрекиданом линијом), што значи да опада утицај површинске дифузије на спектар шума. Тако се спектар који одговара вредности β=5 поклапа са спектром $S_{\Delta f,\mathrm{AD+MT}}^{1/2}$ у области ниских учестаности, и ова два спектра имају заједничку једину карактеристичну фреквенцију на којој се мења нагиб криве. Ова фреквенција је на основу израза (5.2.-8) једнака $f_{k\mathrm{I}}=1/(2\pi\tau)\approx1.6\cdot10^{-2}$ Hz. Са смањењем вредности β утицај површинске дифузије је све израженији, а у спектру се уочавају две карактеристичне фреквенције. Нижа карактеристична фреквенција је $f_{k\mathrm{I}}=1/(2\pi\tau)$ и она зависи од параметара АД процеса, конвекције и дифузије у запремини коморе, а не и од параметара површинске дифузије. Виша карактеристична фреквенција се уочава када је $\tau > \tau_{SD}$ и једнака је $f_{k\mathrm{II}} = 0.295/\tau_{SD}$

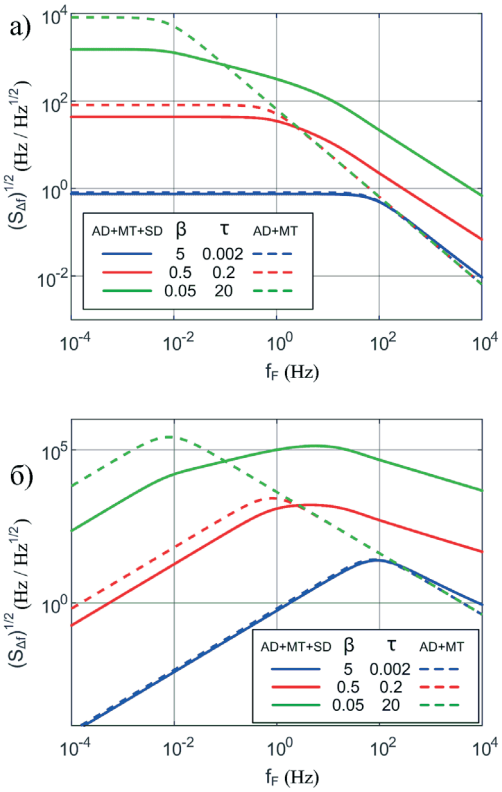


Слика 54. – а) Спектрална густина фреквенцијског АД шума FBAR сензора, који потиче од спреге АД процеса, запреминског преноса масе и површинске дифузије (пуна линија) и АД шума који потиче од спреге АД процеса и запреминског преноса масе (испрекидана линија), за τ=10 s, б) Спектрална густина фреквенцијског АД шума који потиче од спреге АД процеса и површинске дифузије (пуна линија) и АД шума који потиче само од АД процеса, за $\tau = \tau_{AD} = 0.25$ s. За оба дијаграма је $\tau_{SD1} = 250$ s, $\tau_{SD2} = 2.5$ s и $\tau_{SD3} = 0.025$ s

[221]. За $\tau_{SD2} = 2.5$ s (β_2=0.5) је $f_{kII,2} = 0.118$ Hz, а за $\tau_{SD3} = 0.025$ s (β_3=0.05) је $f_{kII,3} = 11.8$ Hz, што се слаже са приказаним дијаграмом (слика 54а).

На слици 54 б) је пуним линијама приказана спектрална густина фреквенцијског АД шума израчуната применом израза (5.2.-6), за $\tau = \tau_{AD} = 1/(k_aC+k_d)=0.25$ s (што значи да је утицај запреминског преноса масе занемарљив) и исте три вредности временске константе површинске дифузије као за Слику 54 а) ($\tau_{SD1} = 250$ s, $\tau_{SD2} = 2.5$ s и $\tau_{SD3} = 0.025$ s). Одговарајуће вредности параметра β су: β_1=100, β_2=3 и β_3=1. На истом дијаграму испрекиданом линијом је приказана спектрална густина АД шума који је последица само стохастичке природе АД процеса (одређена изразом (5.2.-9)) за $\tau_{AD} = 0.25$ s. Поређењем дијаграма на сликама 54 а) и 54 б) може да се примети да запремински пренос масе утиче на пораст АД шума и на смањење вредности ниже карактеристичне учестаности f_{kI}. Такође, при истој вредности параметра површинске дифузије τ_{SD}, утицај површинске дифузије је израженији када постоји утицај запреминског преноса масе (тј. када је веће τ). Слика 54 б) показује да при довољно великој вредности параметра β утицај површинске дифузије постаје занемарљив: крива за β=100 се скоро потпуно поклапа са кривом добијеном применом математичког модела који узима у обзир само АД процес (приказана испрекиданом линијом).

Слика 55 а) приказује спектралну густину фреквенцијског АД шума услед спреге АД процеса, запреминског преноса масе и површинске дифузије ($S_{\Delta f}^{1/2}$, где је спектрална густина снаге шума $S_{\Delta f}$ дата изразом (5.2.-6)) за τ_{SD}=0.05 s и три вредности параметара τ:



Слика 55. – а) Спектрална густина фреквенцијског АД шума FBAR сензора, услед спреге АД процеса, запреминског преноса масе и површинске дифузије (приказана пуним линијама), за τ_{SD}=0.05 s и три вредности параметара **τ**: τ_1=0.002 s (β_1=5), τ_2=0.2 s (β_2=0.5) и τ_3=20 s (β_3=0.05), и спектрална густина АД шума који потиче од спреге АД процеса и запреминског преноса масе (испрекидане линије), б) Спектар снаге АД шума помножен фреквенцијом (линије означене као под а)

τ_1 = 0.002 s (β_1 = 5), τ_2= 0.2 s (β_2 = 0.5) и τ_3 = 20 s (β_3 = 0.05). Ове криве су приказане пуном линијом). Види се да пораст временске константе τ, који може да буде последица спорије конвекције и запреминске дифузије у микрофлуидичкој комори (чему одговара мања вредност параметра k_m) или веће густине адсорпционих места n_m, повећава АД шум и када је изражен утицај површинске дифузије и када је он занемарљив (криве приказане испрекиданом линијом, добијене према изразу (5.2.-8)). То је важно да се зна приликом пројектовања система и радних услова, јер k_m зависи од димензија сензорске површине и микрофлуидичке коморе, као и од протока флуида, а n_m може да се мења поступцима функционализације осетљиве површине сензора. Са порастом τ повећава се нискофреквенцијска вредност, а вредност прве карактеристичне фреквенције опада. Такође, на овом дијаграму је још очигледније да са већим утицајем запреминског преноса масе и утицај површинске дифузије расте (за веће τ криве приказане пуном линијом више одступају од испрекиданих). На слици 55 б) су приказане спектралне густине снаге АД шума, помножене фреквенцијом, што даје криве чији су максимуми на карактеристичним фреквенцијама $f_{kI} = 1/(2\pi\tau)$ и $f_{kII} = 0.295/\tau_{SD}$. Овакви дијаграми се користе за одређивање карактеристичних фреквенција спектра шума [221], [223].

На основу приказане анализе АД шума може да се закључи да осим што има примену за процену граничних перформанси сензора и оптимизацију дизајна сензора и радних услова

тако да се омогући мерење нижих концентрација циљне супстанце, анализа АД шума може да се користи и за добијање информација о супстанци која се адсорбује. То је омогућено познавањем зависности карактеристичних фреквенција од различитих параметара, тј. познавањем математичког модела АД шума приказаног у овом делу рада. Ако у спектру АД шума постоји једна карактеристична фреквенција, зна се да је одређена временском константом τ, која је дата изразом (5.2.-2). Ако је позната супстанца која се детектује, познате су вредности свих величина које се јављају у том изразу осим концентрације. Значи, ако се експериментално одреди прва карактеристична учестаност спектралне густине АД шума, могуће је одредити концентрацију супстанце. Ако још нека од величина из израза (5.2.-2) није позната, њу је могуће одредити мерењем одзива и шума сензора. Дакле, мерење шума може да се користи за добијање додатних информација, поред оних које је могуће добити мерењем одзива сензора у устаљеном стању.

У експериментима са адсорпционим графенским сензором [223] је показано да измерени спектар снаге шума помножен фреквенцијом (величина приказана на слици 55 б) за пиезоелектрични резонантни сензор), у којем се јасно уочавају максимуми на карактеристичним фреквенцијама, може да се користи за добијање информација и о концентрацији и о врсти адсорбоване супстанце, тако што карактеристичне фреквенције, на којима су максимуми, једнозначно указују на врсту адсорбоване супстанце. Овај резултат је веома значајан, јер често постоји проблем неидеалне селективности код адсорпционих сензора (и поред посебно изабраних молекула којима се осетљива површина функционализује тако да се за њих везују честице циљне супстанце, за њих могу да се вежу и друге супстанце са мањим афинитетом). Зато је значајна могућност коришћења спектра шума за идентификацију адсорбоване супстанце. Израз за другу карактеристичну фреквенцију показује да она зависи само од дужине осетљиве зоне сензора и коефицијента површинске дифузије, који указује на врсту адсорбоване супстанце. Дакле, математички модел приказан у овом раду, којим су одређене карактеристичне фреквенције спектра АД шума, омогућује да се из експериментално добијеног спектра шума одреде параметри адсорбоване супстанце и изврши њена идентификација.

6. ЗАКЉУЧАК

Истраживања у овој дисертацији су се односила на синтезу, карактеризацију и примену полимерних нанокомпозита на бази PVDF полимера и механички активираног праха цинк-оксида у MEMC технологијама. У првом делу дисертације је детаљно проучен утицај механичке активације на струкуру и физичка својства ZnO. Времена механичке активације праха су износила 5, 10 и 30 минута у високоенергијском планетарном млину са куглицама. Након активације, спроведено је детаљно испитивање морфолошких и микроструктурних промена у праху, промена у величини кристалита и микронапрезања, промена у фононском спектру, као и промена у електронском стању елемената у површинском слоју. Поменута испитивања су извршена коришћењем експерименталних метода као што су: електронска микроскопија (CEM и TEM), адсорпционо-десорпциона анализа (физисорпција азота), рендгеноструктурна анализа (XRD), рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS) и Раманова спектроскопија.

Након структурне анализе неактивираног и механички активираног ZnO праха спроведена је синтеза полимерних нанокомпозита на бази PVDF-а у којима је овај прах коришћен као пунилац. Нанокомпозити на бази PVDF-а и праха ZnO су добијени методом изливања. Прах цинк-оксида је у полимер унет у различитим процентуалним уделима (2.5, 5 и 10 wt %) и тиме су добијени нанокомпозити са различитим карактеристикама. Циљ ове дисертације био је да се помоћу модификованих честица пуниоца подстакне формирање фероелектричне и пиезоактивне фазе полимера (β-фаза), што је значајно за потенцијалну примену у MEMC технологијама. Након синтезе, полимерни нанокомпозити су подвргнути детаљној анализи структурних, електричних и пиезоелектричних карактеристика.

У циљу анализе утицаја инкорпорирања праха у полимерни нанокомпозит примењене су следеће експерименталне методе: електронска микроскопија (CEM), рендгеноструктурна анализа (XRD), Раманова спектроскопија, Фуријеова инфрацрвена спектроскопија (FTIR), мерење диелектричних карактеристика, диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC), наноиндентација, као и микроскопија атомских сила, уз додатно одређивање пиезоелектричних карактеристика (AFM и PFM).

Такође су осмишљене и извршене и симулације у циљу утврђивања утицаја величине (пречника) и облика инкорпорираних честица на својства полимерних нанокомпозита. Детаљно је приказана пратећа теоријска анализа која подржава примену полимера, добијених у овој дисертацији, у MEMC технологијама у виду хемијских и биолошких сензора.

При испитивању структурних промена насталих услед механичке активације праха цинк-оксида, утврђено је следеће:

- Дошло је до смањења величине честица са порастом времена активације, а код најдуже активираних прахова је уочено и стварање меких агломерата, што је установљено применом CEM и TEM микроскопија;

- На основу адсорпционо-десорпционе анализе и БЕТ (Brunauer-Emmet-Teler) методе, утврђен је утицај механичке активације на специфичну површину ZnO праха, а применом БЈХ (Barrett-Joyner-Halenda) методе, ДХ (Dollimore-Heal) и ДР (Dubinin и Radushkevich) методе анализиран је утицај активације на специфичну запремину мезопора и микропора. Утврђено је да вредност запремине пора након механичке активације од 5 минута опада услед адхезије, док након 10 и 30 минута активације она поново расте услед напрснућа у честицама. Из прорачуна величине пора, утврђено је да је прах мезопорозан;

- Рендгеноструктурном анализом утврђено је да се величина кристалита смањује са продужењем времена активације, док микронапрезање расте. Добијени резултати указују на стварање дефеката унутар хексагоналне структуре цинк-оксида, услед механичке активације;

- Применом XPS методе је потврђено да је у неактивираном ZnO праху присутно само Zn^{2+} стање цинка. Код механички активираних прахова је примећена појава асиметрије

у пиковима Zn2p дублета. Резултати фитовања $Zn2p_{3/2}$ пика су указали да се компонента са нижом вредношћу енергије везе може приписати оксидној форми цинка, тј. Zn^{2+} јону који је окружен јонима O^{2-} у хексагоналној решетки ZnO, док се компонента са вишом вредношћу енергије везе може приписати јону цинка у окружењу карактеристичном за метално стање цинка, што може бити условљено постојањем кисеоникових ваканција. Такође је примећен и дискутован утицај механичке активације на изглед O1s пика у XPS спектру ZnO праха;

- При испитивању Рамановних спектара неактивираног и механички активираних прахова применом ласерске светлости таласне дужине λ =633 nm, примећено је да интензитет најјаче моде E_2(high) опада са порастом времена активације, што је у складу са смањењем величине честица и кристалита у активираном праху. Услед активације знатно расте интензитет широког пика који потиче од доприноса поларних LO мода првог реда A_1(LO) и E_1(LO), што, према литературним подацима, може указати на пораст концентрације сопствених дефеката. Констатовано је да повећање интензитета спектра у непосредној околини A_1(LO)+E_1(LO) пика може потицати и од појачаног присуства површинских оптичких фонона. У спектрима праха активираног током 30 минута су примећене велике промене у области Рамановог помераја изнад 700 cm^{-1}, при чему је изглед овог дела спектра подсећао на изглед спектра у случају постојања резонантног појачања. Могућност појаве резонантног појачања мода другог реда је дискутована на основу литературних података о том ефекту. Урађена су и додатна снимања, у ширем опсегу Рамановог помераја, при три различите таласне дужине ласерске побуде. Констатовано је да при ласерској ексцитацији λ=442 nm Раманов спектар свих активираних прахова изгледа као типичан спектар резонантног Рамановог расејања за ZnO, иако је енергија фотона при овој ексцитацији битно нижа од вредности ширине забрањене зоне. Дискутован је и утицај механичке активације на померај већег броја Рамановних мода у спектру добијеном при ласерској ексцитацији λ=442 nm;

Након карактеризације праха цинк-оксида, детаљно је анализирана структура полимерних нанокомпозита на бази полимера PDVF-a и поменутог праха:

- CEM анализа је показала да је главна улога честица праха цинк-оксида била у стварању сферулитне структуре. Механички активиран прах је показао бољу дисперзију унутар полимерне матрице. За поменуте промене одговорна је величина честица и њихова активна површина која је последица механичке активације. Као такве показују бољи утицај на процес кристализације матрице;

-Рендгеноструктурна анализа (XRD) је показала да су у полазном PVDF узорку биле присутне три кристалне фазе, при чему је процењено да је удео гама фазе био највећи. При додатку 5 wt % неактивираног праха ZnO у полимерну матрицу, примећена је промена односа интензитета одређених пикова, која је указала на пораст удела алфа фазе, док је у спектрима композита са механички активираним ZnO прахом примећен обрнут тренд. Због врло мале разлике у положајима најјачих линија линија гама и бета фазе, XRD анализа није могла да обезбеди довољно прецизне информације о могућим променама кристалних фаза у PVDF полимеру, па је извршена и Раманова спектроскопија полазног полимера и нанокомпозита. Резултати Рамановe спектгроскопије су потврдили поменуте закључке XRD анализе. При томе је показано да је употреба механички активираног ZnO праха као пуниоца (нарочито за активацију до 10 минута) подстакла кристализацију бета фазе у PVDF полимеру. Извршене су и анализе FTIR спектара, које су корелисане са резултатима Рамановe спектроскопије.

- Извршено је мерење температурске зависности диелектричне пропустљивости и тангенса угла диелектричних губитака нанокомпозита, за четири вредности фреквенције спољашњег поља. Примећен је пораст диелектричне пропустљивости код нанокомпозита са механички активираним ZnO прахом као пуниоцем, у целом испитиваном температурском

опсегу, у односу на случај чистог полимера и нанокомпозита са неактивираним прахом. Констатовано је да је оваква крактеристика директна последица различитог процеса кристализације PVDF матрице у присуству механички активираног пуниоца. Пошто је неорганski садржај пуниоца у композитима био исти, закључено је да повећање диелектричне пропустљивости може бити повезано са већим садржајем кристалне β-фазе у композитима са механички активираним пуниоцима. Код свих узорака је примећена нискотемпературска релаксација на графику зависности tg=f(T), што одговара процесу стакластог прелаза у полимеру, који укључује и кристалне и аморфно-кристалне области. Померање положаја тог релаксационог пика ка вишим температурама при константној фреквенцији спољашњег поља, показује да између активираних честица и PVDF матричних ланаца постоји јака интеракција, која смањује сегменталну покретљивост PVDF ланаца и утиче на температуру стакластог прелаза. Ова појачана интеракција је условљена променом специфичне површине праха и већом концентрацијом површинских дефеката код активираних прахова;

- Термијска анализа (DSC) показала је да се вредност енталпије мења у зависности од времена механичке активације праха цинк-оксида унутар полимерног композита. Промене у вредностима енталпија топљења указују на промену кристалиничности унутар узорка;

- Еластичност и чврстоћа полимера су у директној вези са фазним саставом. Већа еластичност одговара узорцима са доминантним уделом бета фазе. Да би се одредила вредност Јунговог модула еластичности и чврстоћа узорака, у овој дисертацији је примењена метода наноиндентације. Резултати добијени овом методом показали су да је дошло до драстичног скока у вредности Јунговог модула еластичности код полимерних нанокомпозита са механички активираним прахом цинк-оксида као пуниоца, што је у складу са осталим резултатима који су указали на пораст удела β-фазе у тим узорцима. Да би било утврђено како утиче концентрација пунилаца, а како време механичке активације, иста мерења су извршена и код узорака са различитим процентуалним уделом праха цинк-оксида (2.5, 5 и 10%). Из резултата се може закључити да је механичком активацијом могуће надоместити количину пунилаца. На тај начин се лакше контролишу дебљина и механичке карактеристике нанокомпозита, а поред свега наведеног се штеди и количина праха.

- Молекулским симулацијама су анализирани утицаји облика честица праха цинк-оксида на фазни састав полимерног нанокомпозита. Испитивани су нанокомпозити са честицама праха цинк-оксида у облику сфера (различитих пречника) и цилиндара (различитих висина). Резултати су јасно показали да висина цилиндричних честица праха цинк-оксида не утиче на кристалиничност, већ је за њу одговоран пречник базе цилиндра који доводи до пуцања ланаца полимера и омогућава умрежавање истих. Зато је боље решење користити асиметричне честице, различитих пречника, честице у облику штапића где би главну улогу у формирању кристалне структуре имао пречник базе.

- Површина нанокомопозита, такође, говори о фазном саставу на основу храпавости. Храпавији узорци садрже већи удео бета фазе од оних који имају глађу површину. Мискроскопом атомских сила (AFM) снимљене су површине узорака. Чист полимер има најмању вредност храпавости, док након додавања механички неактивираног праха цинк-оксида она незнатно расте. Радикални скок у вредности храпавости настаје након додавања механички активираног праха цинк-оксида. Најхрапавију површину имају узорци P5Z5 и P5Z30. Ови резултати су у складу са претходним, као и са резултатима добијеним пиезоелектричним микроскопом (PFM) који показују да узорци P5Z5 и P5Z30 дају најбољи пиезоодговор а тиме и да имају β-фазу као доминантну.

- Један од циљева ове дисертације био је развој материјала са својствима погодним за примену у биолошким и хемијским сензорима. У ту сврху укратко је описан принцип рада

FBAR микрофлуидичког сензора. У анализи која је приказана у овој дисертацији, разматран је FBAR сензор чији је пиезоелектрични слој направљен од композита P5Z10 дебљине t_p=650 nm и осетљиве површине A=10^{-9} m^2. За такав сензор представљени су битни математички модели и приказани резултати теоријске анализе шума сензора, који потиче од стохастичке природе физичких процеса који су у основи рада адсорпционих сензора. Једна од карактеристика таквих сензора су адсорпционо-десорпциони (АД) процеси који се догађају на његовој површини. Таргет молекули који се налазе у околини сензорске површине бивају адсорбовани, а потом десорбовани са површине. На основу приказане анализе АД шума може да се закључи да осим што има примену за процену граничних перформанси, дизајна и услова рада, могуће је добити информације о супстанци која се адсорбује као и о вредности концентрације те супстанце. Ако у спектру АД шума постоји једна карактеристична фреквенција, зна се да је одређена временском константом τ, која је дата изразом за одређивање временске константе флуктуационог процеса. Уколико је супстанца која се детектује позната величина, онда су све остале величине које фигуришу у поменутом изразу познате, изузев концентрације. Концентрацију супстанце је могуће одредити већ након експерименталног одређивања прве карактеристичне учестаности спектралне густине АД шума. Приказан је математички модел који омогућује анализу комбинованог утицаја процеса адсорпције, десорпције, конвекције, запреминске дифузије и површинске дифузије на флуктуације излазног сигнала FBAR сензора, али и утицаје појединачних процеса или комбинације неких од њих. Поред поменутог математичког модела, у овој дисертацији је приказан и модел којим је могуће одедити карактеристичне фреквенције спектра АД шума. Такве фреквенције омогућују да се из експериментално добијеног спектра шума одреде параметри адсорбоване супстанце и изврши њена идентификација.

7. ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Berger, H.P. Lang, J.P. Ramseyer, F. Battiston, J.H. Fabian, L. Scandella, C. Andreoli, J. Brugger, M. Despont, P. Vettiger, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Ch. Gerber, and J.K. Gimzewski, Transduction principles and integration of chemical sensors into a micromechanical array device, Sensor Technology in the Netherlands: State of the Art, Springer Science+Business Media Dordrecht, (1998), 33-42.

[2] H. Kawai,The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), Japanese Journal of Applied Physics, 8(7), (1969), 975–976.

[3] A. A. Issa, M. A. Al-Maadeed, A. S. Luyt, M. Mrlik, M. K. Hassan, Investigation of the physico-mechanical properties of electrospun PVDF/cellulose (nano) fibers, J. Appl. Polym. Sci., 133, (2016), 2–13.

[4] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-mendez, Progress in Polymer Science Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, Prog. Polym. Sci., 39,(2014), 683–706.

[5] R. Gregorio, R. C. Capitao, Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride), J. Mater. Sci., 35, (2000), 299–306.

[6] S. Cha, S. M. Kim, H. Kim, J. Ku, J. I. Sohn, Y. J. Park, B. G. Song, M. H. Jung, E. K. Lee, B.L. Choi, Porous PVDF as effective sonic wave driven nanogenerators, Nano Lett. 11, (2011), 5142–5147.

[7] G. Hua, Design of Polyvinylidene Fluoride Transducers For Wireless Structure Monitoring, Master's Thesis, (2004).

[8] Tang B, Mommaets J, Duncan R, Duke J, Dillard D. Nondestructive evaluation of model adhesive joints by PVDFpiezoelectric film sensors. Experimental Mechanics, 33(2), (1993), 102–109.

[9] Brown LF, Mason JL. Disposable PVDF ultrasonic transducers for non-destructive testing applications. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 43(4), (1996), 560–568.

[10] P. Z. Qiao, W. Lestari, M. C. Shah, J. Wang, Dynamics-based damage detection of composite laminated beams using contact and noncontact measurement systems, J. Compos. Mater.,41(10), (2007), 1217–1252.

[11] G. Park, M. H. Kim, D. J. Inman, Integration of smart materials into dynamics and control of inflatable space structures, J. Intell. Mater. Syst. Struct., vol. 12, (6), (2001), 423–433.

[12] J. F. Campbell, E. G.Vanderheiden, L. A.Martinez, D. S.Cairns, M. G. Abdallah, A multi-purpose sensor for composite laminates based on a piezo-electric film, J. Compos. Mat., 26(3),(1992), 334– 349.

[13] D. Ponnamma, Q. Guo, I. Krupa, M. A. Al-Maadeed, K. T. Varughese, K. Kumar, Graphene and graphitic derivative filled polymer composites as potential sensors, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, (2015), 3954–3981.

[14] K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics, Springer, New York, NY, USA, (2016).

[15] S-H. Bae Graphene-P (VDF-TrFE) multilayer film for flexible applications. ACS Nano 7(4), (2013) ,3130–3138.

[16] Dagdeviren C, Papila M Dielectric behavior characterization of a fibrous-ZnO/PVDF nanocomposite. Polym Compos 31(6), (2010) , 1003–1010.

[17] Y. Niu Enhanced dielectric performance of BaTiO 3/ PVDF composites prepared by modified process for energy storage applications. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control 62(1), (2015), 108–115.

[18] K. Loh, J. Kim, J. Lynch, Self-sensing and power harvesting carbon nanotube-composites based on piezoelectric polymers, Bridge maintenance, safety, management, health monitoring and informatics, IABMAS, 8, (2008).
[19] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt, Thin film piezoelectrics for MEMS. J Electroceram 12(1–2), (2004), 7–17.
[20] M. Montazer, M. A. Maali, ZnO nano reactor on textiles and polymers: ex situ and in situ synthesis, application, and characterization. J Phys Chem B 118(6), (2014), 1453–1470.
[21] M. S. B. Sorayani, R. Bagherzadeh, M. Latifi, M. Fabrication of composite PVDF-ZnO nanofiber mats by electrospinning for energy scavenging application with enhanced efficiency, Journal of Polymer Research, 22(7), (2015), 130, 1-9.
[22] J. Daintith, Biographical Encyclopedia of Scientists, CRC Press Taylor & Francis, (1994).
[23] D. Raković, Fizičke Osnove i Karakteristike Elektrotehničkihmaterijala, Elektrotehnički Fakultet Beograd, (1995).
[24] D. S. Matijašević, Radijacioni Efekti U Superizolatorima, doktorska disertacija, Univerzitet U Beogradu Elektrotehnički Fakultet (2012).
[25] J. Martinez-Vega, Dielectric Materials for Electrical Engineering, John Wiley & Sons, Inc (2013).
[26] M. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, Posebno izdanje knjiga DCXVII, SANU, Beograd, (1993).
[27] Д. М. Петровић, Експериментална физика кондензоване материје, ПМФ у Новом Саду, (2000).
[28] J. Purenović, Svojstva i primena multifunkcionalne mikrolegirane kompozitne alumo-silikatne keramike kao aktivnog dielektrika sa nanostrukturnim metalnim filmovima na amorfno-kristalnoj matrici, uz fraktalnu prirodu granice zrna, Univerzitet u Kragujevcu, Fakultet tehničkih nauka u Čačku, (2016).
[29] A. K. Bain, P. Chand, Ferroelectrics: Principles and Applications, Wiley-VCH, (2017).
[30] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics, John Wiley & Sons Ltd, (2003).
[31] D. Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Akademska misao, Beograd, (2000).
[32] Ј. Дојчиловић, Физика чврстог стања, Физички Факултет УБ, Београд, (2007).
[33] A. Arnau, Piezoelectric Transducers and Applications, Springer, (2008).
[34] V.W.Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik.B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, (1910).
[35] P. Langevin, Oeuvres scientifiques de Paul Langevin, Paris, Paris: Ed. du CNRS, (1950).
[36] G. Busch, , P. Scherrer, Eine neue seignette-elektrische Substanz. Naturwissenschaften 23, 737 (1935).
[37] Ž. Šimšić, V. Šimšić, Inteligentni materijali u edukativnim sadržajima – piezoelektrični materijali (istorija, definicija i proizvodnja), Nacionalna konferencija sa međunarodnim učešćem Fakultet tehničkih nauka u Čačku, 20 -22. Septembar (2013).
[38] http//www.americanpiezo.com/
[39] B. Gusarov, PVDF piezoelectric polymers : characterization and application to thermal energy-harvesting. Electric power. Université Grenoble Alpes, English (2015).
[40] S. B. Lang, Piezoelectric and pyroelectric effects in the KDP-family. Ferroelectrics, 71(1), (1987), 225–245.
[41] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York, (1971)
[42] S Tadigadapa, K Mateti, Piezoelectric MEMS sensors: state-of-the-art and perspectives, Meas. Sci. Technol. 20, 092001, (2009), 1-30.

[43] N. Bassiri-Gharb, Piezoelectric MEMS: Materials and Devices. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications, (2008), 413–430.
[44] A. J. Lovinger, Ferroelectric Polymers. Science 220 (4602), (1983), 1115-1121.
[45] N. Murayama and H. Obara, Piezoelectric Polymers and Their Applications, Proc. Of 3rd Symposium on Ultrasonic Electronics, Tokyo 1982, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 22 Supplement 22-3, (1983), 3-6
[46] J. Kim, W. Chang, S. Huang and X. Jiang, Nanocomposite transducer with a laser ultarsound transmitter and a piezoelectric receiver, IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Sendai, (2016), 191-192.
[47] M. Tamura, T. Yamaguchi, T. Oyaba and T. Yoshimi, Electro-acoustic Transducers with Piezoelectric High Polymer Films, J. Audio Eng. Soc. 23, (1975), 21-26.
[48] Yi-Yuan Chiu, Wan-Ying Lin, Hsin-Yao Wang, Song-Bin Huang, Min-Hsien Wu, Development of a piezoelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer-based sensor patch for simultaneous heartbeat and respiration monitoring, Sensors and Actuators A 189, (2013), 328–334.
[49] Yu-Jen Wang, Chung-Yang Sue, Noninvasive Blood Pressure Measurement Using PVDF Fibers Fabricated by NFES and A Photoplethysmography Sensor Journal of Automation and Control Engineering 7(1), (2019), 34-38.
[50] F. Bauer, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.,47, (2000), 1448.
[51] HR. Gallantree Review of Transducer Applications of Polyvinylidene Fluoride. Iee Proceedings-I Communications Speech and Vision 130(5), (1983)219-224.
[52] R.G. Kepler, R.A. Anderson, Ferroelectric polymers, Advances in Physics, 41, (1992), 1 - 57.
[53] J. Su, Y. Tajitsu, Piezoelectric and Electrostrictive Polymers as EAPs: Materials. In: Carpi F. (eds) Electromechanically Active Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Springer, Cham, (2016)
[54] X. W. F. Sun, G. Yin, Y. Wang, B. Liu, M. Dong, Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review, settings Open Access, Sensors, 18(2), 330, (2018) 1-16.
[55] D. Guo, F. Zeng, B. Dkhil, Ferroelectric Polymer Nanostructures: Fabrication, Structural Characteristics and Performance Under Confinement. J. Nanosci. Nanotechnol. 14, (2014), 2086–2100.
[56] Y. K. M. N. Low, N. D. Niphadkar, F. Y. Boey, K. W. Ng, α- and β-poly(vinylidene fluoride) evoke different cellular behaviours J. Biomater. Sci. 22, (2011) 1651–1667.
[57] A. Lund, B. Hagstrom, Melt spinning of ¨ poly(vinylidene fluoride) fibers and the influence of spinning parameters on β-phase crystallinity J. Appl. Polym. Sci. 116, (2010), 2685–269
[58] M. Li, H. J. Wondergem, M.-J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, Revisiting the δ-phase of poly(vinylidene fluoride)for solution-processed ferroelectric thin films, Nature Materials, (2013), 1-6.
[59] J. Lando, H. Olf, A. Peterlin, Nuclear magnetic resonance and X-ray determination of the structure of poly(vinylidene fluoride). J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 4, (1966) 941–951.
[60] L. Yu, P. Cebe, Effect of nanoclay on relaxation of poly (vinylidene fluoride) nano composites, J. Polym. Sci, (2009), 2520–2532.
[61] E. Kabir, M. Khatun, L. Nasrin, M. J. Raihan, M. Rahman, Pure β-phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. Journal of Physics D: Applied Physics, 50(16), (2017), 163002, 1-25.
[62] G. Pfister, M. Abkowitz, R. G. Crystal, Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride. Journal of Applied Physics, 44(5), (1973), 2064–2071.
[63] A. C. Lopes, C. M. Costa, C. J. Tavares, I. C. Neves, S. Lanceros-Mendez, Nucleation of the Electroactive γ Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content

Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites, The Journal of Physical Chemistry C, 115(37), (2011), 18076–18082.
[64] S. Osaki and T. Kotaka, Electrical properties of form III – poly(vinylidene fluoride), Ferroelectrics, 32, (1981), 1-11.
[65] L. Li, M. Zhang, M. Rong, W. Ruan. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. RSC Adv., 4, (2014), 3938–3943.
[66] A.J. Lovinger, Poly(vinylidene flouride), Developments in Crystalline Polymers, Applied Science Publishers, (1982), 195-273.
[67] B. Kandell, Piezoelectric Polymer (PVDF) Ribbon for Cochlear Implantation – Guidelines and Comparisons with Toothbrush Style Prototypes, master of science Dissertation, Division of Research and Advanced Studies Of the University of Cincinnati, (2006).
[68] C. Du, B. Zhu, and Y. Xu, Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers, Journal of Applied Polymer Science, 104, (2007), 2254-2259.
[69] C.C. Hsu and P.H. Geil, Morphology-structure-property relationships in ultraquenched poly(vinylidene fluoride), Journal of Applied Physics, 56, (1984), 2404-2411.
[70] A.Peleš, O. Aleksić, V. P. Pavlović, V. Djoković, R. Dojčilović, Z. Nikolić, F. Marinković, M. Mitrić, V.Blagojević, B. Vlahović, V. B. Pavlović, Structural and electrical properties of ferroelectric poly(vinylidene fluoride) and mechanically activated ZnO nanoparticle composite films, Physica Scripta, 93, 105801, (2018), 1-11.
[71] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO Acta Crystallog., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25, (1969), 1233-1236.
[72] J. Albertsson, S. C. Abrahams, Å. Kvick, Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO, Acta Crystallographica Section B Structural Science, 45(1), (1989), 34–40.
[73] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann; J. M. M. Geurts, Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Springer. , (2010), 9–10.
[74] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, Valence-band ordering in ZnO, Phys. Rev. B 60, (1999), 2340-2344.
[75] http://som.web.cmu.edu/structures/S014-ZnO.html
[76] O. B.Milošević, Razvoj mikrostrukture i kristalnih faza tokom sinterovanja višefaznih materijala na bazi ZnO i njihov uticaj na formiranje nelinearnih strujno-naponskih karakteristika, Univerzitet U Beogradu, doktorska disertacija, (1993).
[77] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, Nano-Micro Lett. 7,(2015), 219–242.
[78] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, J. Phys. Condens. Matt., 16, (2004), 829-858.
[79] L.Dong, Z. L. Cui, Z. K. Zhang, Gas sensing properties of nano-ZnO prepared by arc plasma method, Nanostructured Materials, 8, (1997), 815–823.
[80] D. Ginley, C. Bright, Transparent conducting oxides. MRS Bulletin, 25, (2000), 15-18.
[81] K. Haraa, T. Horiguchib, T. Kinoshitab, K. Sayamaa, H. Sugiharaa, H. Arakawaa, Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochromesensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 64, (2000), 115–134.
[82] K. Keis, L. Vayssieres, S. Lindquist, A. Hagfeldt, Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic applications. Nanostructured Materials, 12, (1999), 487–490.
[83] V. Balasubramani, S. Sureshkumar, T. Subba Rao, T. M. Sridhar, Impedance Spectroscopy-Based Reduced Graphene Oxide-Incorporated ZnO Composite Sensor for H2S Investigations, ACS Omega, 4 (6), (2019), 9976-9982.

[84] A. R. Muchtar, N. L. W. Septiani, M. Iqbal, A. Nuruddin, B. Yuliarto, Preparation of Graphene–Zinc Oxide Nanostructure Composite for Carbon Monoxide Gas Sensing, Journal of Electronic Materials, 47(7), (2018), 3647–3656.
[85] P. T. Patil, R. S. Anwane, S. B. Kondawar, Development of Electrospun Polyaniline/ZnO Composite Nanofibers for LPG Sensing, Procedia Materials Science, 10, (2015), 195–204.
[86] H. Parangusan, D. Ponnamma, M. A. A. Al-Maadeed, Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators. Scientific Reports, 8(1), (2018), 1-11.
[87] X. W. Sun, Y. Yang, ZnO Nanostructures and Their Applications, CRC Press Taylor & Francis Group, (2012).
[88] M. V. Zdujić, Mehanohemijski tretman neorganskih materijala, Hemijska industrija, 55 (5), (2001), 191-206.
[89] A. Branković, V. Vidojković, S. Milošević, Mechanochemical Activation of (SeO2+Na2CO3) Mixture and Sodium Selenite Synthesis in Vibrational Mill, Journal of Solid State Chemistry 135, (1998), 256-259.
[90] Lj. D. Andrić, Mehanohemijska aktivacija glinice i njen uticaj na promenu kristalne strukture, Doktorska disertacija, Beograd, (1999).
[91] M. M. Ristić, S. Đ. Milošević, Mechanical activation of inorganic materials, SASA Monographs 38, (1998).
[92] В. В. Зырянов, Механохимический синтез титаната свинца, Неорганические материалы 35 (9), (1999), 1101–1107.
[93] Н. Лабус, Утицај механичке активације на синтезу цинк-метатитаната, магистарска теза, Чачак, (2005).
[94] F. Dachille, R. Roy, High- pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars, Nature, 186, (1960), 39-71.
[95] G. Heinicke, Tribochemistry, Academie-Verlag, Berlin, (1984).
[96] M. M. Ristić, Kinetika i mehanizam mehanohemijskih procesa, Hemijski pregled 32, (1991), 75-82.
[97] V. Boldyrev, Mechanochemistry of inorganic solids, Thermochimica Acta, 110, (1987), 303-317.
[98] M. Senna, Finest grinding and mechanical activation for advanced materials, 7th European Symposium Comminution, Ljubljana, (1990), 21-37.
[99] K. Miyasaka, M. Senna, Calorimetric and thermoanalytical assessment of mechanically activated $PbCO_3$, Thermochimica Acta, 83, (1985), 225-233.
[100] Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, (1986).
[101] В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ, Наука, Новосибирск, (1983).
[102] Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, (1986).
[103] А. С. Баланкин, Самоорганизация и диссипативные структуры в деформируемом теле, Письма в Журнал Технической Физики 16 (7), (1990), 14-20.
[104] П. Ю. Бутягин, Кинетика и природа механохемических реакций, Успехи хемии 40, (1971), 1935-1959.
[105] P. Yu. Butyagin, Mechanocemical reactions of solids with gases, Reactivity of Solids 1, (1986), 345-359.
[106] П. Ю. Бутягин, Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах, Успехи химии, 53, (1984), 1179-1789.

[107] В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Механохимия твердых неорганических веществ, Успехи химии 40, (1971), 1835–1856.
[108] П.Ю. Бутягин, О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях ,ДАН., 331, (1993), 311-314.
[109] А. А. Нуждин, А. П. Петров, Мелкокристаллические порошковые материалы, Винити, Москва, (1991).
[110] В. Е. Мацера, Порошковая металлургия, 7, (1973), 11.
[111] M. M. Ristić, S. Milošević, Mechanical Activation of Inorganic Materials, SASA, Belgrade, (1998).
[112] I. L. Camargo, R. Erbereli, J. F. P. Lovo, C. A. Fortulan, Planetary Mill with Friction Wheels Transmission Aided by an Additional Degree of Freedom. *Machines* , *7*, *(*2019), 33-43.
[113] C. T. Leondes, MEMS/NEMS ; micro electro mechanical systems/nano electro mechanical systems, Springer Science Business Media, Inc, (2006).
[114] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, Handbook of Sputter Deposition Technology, Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS, Second Edition.
[115] I. M. Jokić, Adsorpciono-Desorpcioni Šum I Vremenski Odziv Mems Hemijskih I Bioloških Senzora, doktorska disertacija, Beograd, (2016).
[116] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft, N. White, MEMS Mechanical Sensors, Artech House, Inc. (2004).
[117] A. G. P. Kottapalli, K. Tao, D. Sengupta, M. S. Triantafyllou, Self-Powered and Soft Polymer MEMS/NEMS Devices, Part of the Springer Briefs in Applied Sciences and Technology book series (2019).
[118] S. Mishra, L. Unnikrishnan, S. K. Nayak, S. Mohanty, Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review, Macromol. Mater. Eng., 304, 1800463, (2019), 1-25.
[119] K. K. Sappati, S. Bhadra, Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review, Sensors 18, 3605, (2018), 1-30.
[120] D. Ponnamma, M. M. Chamakh, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, A. Erturk, P. Sharma, M. A. A. Al-Maadeed, Ceramic-Based Polymer Nanocomposites as Piezoelectric Materials. In Smart Polymer Nanocomposites; Springer: Cham, Switzerland, (2017), 77–93
[121] J. Harrison, Z. Ounaies, D. M. Bushnell, Piezoelectric Polymers; NASA Langley Research Center: Hampton, VA, USA, (2001).
[122] W. Deng, T. Yang, L. Jin, C. Yan, H. Huang, X. Chu, Z. Wang, D. Xiong, G. Tian, Y. Gao, H. Zhang, W. Yang, Cowpea-structured PVDF/ZnO Nanofibers Based Flexible Self-powered Piezoelectric Bending Motion Sensor Towards Remote Control of Gestures, Nano Energy 55, (2019), 516-525.
[123] J. S. Lee, K.-Y. Shin, O. J. Cheong, J. H. Kim, J. Jang, Highly Sensitive and Multifunctional Tactile Sensor Using Free-standing ZnO/PVDF Thin Film with Graphene Electrodes for Pressure and Temperature Monitoring. Scientific Reports, 5(1), (2015), 1-8.
[124] S. E. Trolier-McKinstry, P. Muralt, Thin film piezoelectrics for MEMS, Journal of Electroceramics, 12(1-2), (2004), 7-17.
[125] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Edition Springer Berlin Heidelberg New York, (2017).
[126] Z. Luo, A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy, Volume II: Advanced Microscopy, Copyright © Momentum Press®, LLC, 2016.
[127] V. Kazmiruk, Scanning Electron Microscopy, Published by InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia

[128] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W.M. Ritchie, J. Henry, J. Scott, D. C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Fourth Edition, © Springer Science+Business Media LLC, (2018).
[129] D. Malešev, Odabrana poglavlja fizičke hemije, Beograd (2000).
[130] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of Pore Volumen and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, The Volume and Area Distributions in Porous Substances, 73, (1951), 373-380.
[131] S.J. Greg, K.S. Sing, Adsorption Surface area and porosity, Academic Press, London/New York, (1967).
[132] https://cds.dl.ac.uk/
[133] K.S.W Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem., 57, (1985), 603–619.
[134] J.C.P. Broekhoff, Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations, Stud. Surf. Sci. Catal., 3, (1979), 663–684.
[135] J. E. Shields, S. Lowell, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publisher: Boston, MA, USA, (2004), 43–45.
[136] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption of powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London (1999).
[137] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of Pore Volumen and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, The Volume and Area Distributions in Porous Substances, 73, (1951), 373-380.
[138] J. Fraissard, C. W. Conner, Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications, Kluwer Academic Publishers in cooperation with NATO Scientific Affairs Divison, (1996).
[139] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. S. Ivanova, A Study of the Micropores Structure of Activated Charcoals, Russian Chememical Bulletin 10, 129, (1961) 14-23, 24-30.
[140] S. Janjić, P. Ristić , Mineralogija, Naučna knjiga, Beograd, (1995).
[141] A. Kapoor, J. A. Ritter, R. T. Yang, On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region. Langmuir, 5(4), (1989), 1118–1121.
[142] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Pearson Education Limited, (2014).
[143] W. Yoshio, M. Eiichiro, S. Kozo, X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).
[144] R. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, J. Appl. Cryst. 25, (1992), 109-121.
[145] H.Robinson, F.W.Rawlinson, Phil.Mag., 28,277 (1914)
[146] M. M. Medić, N. K. Bundaleski, B. M. Paskapmamula, B. R. Kuzmanović, B. Z. Matović, O. M. N. Teodoro, I. M. Radisavljević, XPS analiza nanopraha ZnO dopiranog gvožđem, Tehnika – Novi Materijali 24 (1), (2015), 22-26.
[147] W. Eberhardt, Applications of Synchrotron Radiation, Springer Series in Surface Sciences, (1995).
[148] D.J. Gardiner, Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag, (1989).
[149] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications, VCH, Weinheim, (1995).
[150] S. Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy, Academic Press, London, GB, (1993).

[151] L. R. McCreery,. Raman spectroscopy for chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, (2000).
[152] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Parts A and B, Wiley, (2009).
[153] C.F. Bohren, D. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley, New York (1983).
[154] S. P. Davis, M. C. Abrams, J. W. Brault, Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, (2001).
[155] A. K. Agnihotri, A. Kumar, A.N. Nigam, The X-ray K-absorption studies in glassy $Se_{80}Te_{20}$ and $Se_{80}Te_{10}Sb_{10}$, J. Non-Cryst. Solids 101 (1), (1988), 127-129.
[156] V.D. Das, P.J. Lakshmi, Electron-beam-induced "explosive" crystallization of amorphous $Se_{80}Te_{20}$ alloy thin films and oriented growth of crystallites Phys. Rev. B 37, (1988), 720-726.
[157] N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, A.S. Abd-El-Halim, M.M. Hafiz, Kinetics study of non-isothermal crystallization in $Se_{0.7}Ge_{0.2}Sb_{0.1}$ chalcogenide glass, J. Non-Cryst. Solids 128, (1991),269-278.
[158] A. C. F.-Cripps, Nanoindentation, Third Edition, © Springer Science+Business Media, LLC (2011).
[159] D. K. D.-Gupta, Dielectric Permittivity and Loss, Standard Articleopyright © by John Wiley & Sons, Inc. (1999).
[160] A. Peleš, V. P. Pavlović, S.Filipović, N.Obradović, L.Mančić, J.Krstić, M.Mitrić, B.Vlahović, G.Rašić, D.Kosanović, V.B.Pavlović, Structural investigation of mechanically activated ZnO powder, Journal of Alloys and Compounds, 648, (2015), 971-979.
[161] U.Ilyas, P. Lee and T. L. Tan, R. V. Ramanujan, R. Chen and H. D. Sun, R. S. Rawat, High temperature ferromagnetic ordering in c-axis oriented ZnO:Mn nanoparticle thin films by tailoring substrate temperature Plasma Science and Applications, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 32, (2014),1460341-(1-11).
[162] Y. Y. Chen, J. C. Hsu, C. Y. Lee, P. W. Wang, Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method, Journal of Material Science 48, (2013), 1225-1230.
[163] U. Ilyas, R. S. Rawat, G. Roshan, T. L. Tan, P. Lee, S. V. Springham, S. Zhang, L. Fengji, R. Chen and H. D. Sun, Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency, Appl. Surf. Sci. 258, (2011), 890-897.
[164] I. Calizo, K.A. Alim, V.A. Fonoberov, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A.A. Balandin, R. Kurtz, Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires, Proc. SPIE 6481, (2007), 64810N-1-8.
[165] S. Samuel, J. Koshy, A. Chandran, K.C. George, Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes, Indian J. Pure Appl. Phys. 48, (2010), 703-708.
[166] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, W.-F. Hsieh, Size dependence of photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO quantum dots, Appl. Phys. Lett. 88 (2006), 263117-1-3.
[167] J.M. Calleja, M. Cardona, Resonant Raman scattering in ZnO, Phys. Rev. B 16, (1977), 3753-3761.
[168] S. Samuel, J. Koshy, A. Chandran, K.C. George, Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes, Indian J. Pure Appl. Phys. 48, (2010), 703-708.
[169] R. Cusco, E.A. Llado, J. Iba~nez, L. Artús, J. Jimenez, B. Wang, M.J. Callahan, Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, Phys. Rev. B 75 (2007), 165202-1-11.

[170] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, C. Yang, Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N2 and O2, Phys. B, 388, (2007), 145-152.
[171] F. Wang, H. He, Z. Ye, L. Zhu, H. Tang, Y. Zhang, Raman scattering and photoluminescence of quasi-aligned ternary ZnCdO nanorods, J. Phys. D: Appl. Phys., 38, (2005), 2919–2922.
[172] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan,Efficient Energy Transfer in Monodisperse Eu-Doped ZnO Nanocrystals Synthesized from Metal Acetylacetonates in High-Boiling Solvents, J. Phys. Chem. C, (2008), 12234–12241.
[173] Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, T. Ohdaira,Production and recovery of defects in phosphorus-implanted ZnO, Journal of Applied Physics 97, (2005), 013528-1-6.
[174] R. Sanz, J. Jensen, G. Gonzalez-Diaz, O. Martinez, M. Vazquez, M. Hernandez- Velez, Continuous and localized Mn implantation of ZnO, Nanoscale Res. Lett. 4, (2009), 878-887.
[175] B.H. Soni, M.P. Deshpande, S.V. Bhatt, S.H. Chaki, V. Sathe, X-ray diffraction, Xray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy of undoped and Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by microwave irradiation, J. Appl. Spectrosc. 79, (2013), 901-907.
[176] V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, Interface and confined optical phonons in wurtzite nanocrystals, Phys. Rev. B, 70, (2004), 233205-1-4.
[177] V.A. Fonoberov, A. Balandin, Polar optical phonons in wurtzite spheroidal quantum dots: theory and application to ZnO and ZnO/MgZnO nanostructures, J. Phys. Condens. Matter 17, (2005), 1085-1097.
[178] K. Ishioka, H. Petek, V. E. Kaydashev, E. M. Kaidashev, O. V. Misochko,Coherent optical phonons of ZnO under near resonant photoexcitation, J. Phys.: Cond. Matt. 22, (2010), 465803-1-5.
[179] H. Zeng, W. Cai, B. Cao, J. Hu, Z. Li, P. LiuA,Surface optical phonon Raman scattering in Zn/ZnOZn/ZnO core-shell structured nanoparticles, Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 181905-1-3.
[180] C. Roy, S. Byrne, E. McGlynn, J.-P. Mosnier, E. de Posada, D. O'Mahony, J.G. Lunney, M. Henry, B. Ryan, A.A. Cafolla, Correlation of Raman and X-ray diffraction measurements of annealed pulsed laser deposited ZnO thin films, Thin Solid Films 436 (2003) 273-276.
[181] M. Tzolov, N. Tzenov, D. Dimova-Malinovska, M. Kalitzova, C. Pizzuto, G. Vitali, G. Zollo, I. Ivanov, Vibrational properties and structure of undoped and Aldoped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films, 379, (2000), 28-36.
[182] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals, Appl. Phys. Lett., 86, (2005), 053103- 1-3C.
[183] R.H. Callender, S.S. Sussman, M. Selders, R.K. Chang, Dispersion of Raman cross section in CdS and ZnO over a wide energy range, Phys. Rev. B, 7, (1973), 3788-3798.
[184] F. Friedrich, N.H. Nickel, Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), 111903-1-3.
[185] S. Guo, Z. Du, S. Dai, Analysis of Raman modes in Mn-doped ZnO nanocrystals, Physica Status Solidi b, 246, (2009), 2329–2332.
[186] Q. Huang, R. G. Ulbric, Impurity-induced resonance Raman scattering at the (e,A0) threshold in lightly carbon-doped p-type GaAs at 2K, J. Lumin., 99, (2002), 19-28.
[187] J. Huso, J. L. Morrison, H. Che, J. P. Sundararajan, W. J. Yeh, D. McIlroy, T. J. Williams, L. Bergman, ZnO and MgZnO Nanocrystalline Flexible Films: Optical and Material Properties Journal of Nanomaterials, (2011), 691582-1-7.

[188] P. Kim, N. M. Doss, J. P. Tillotson, P. J. Hotchkiss, M.-J. Pan, S. R. Marder, J. Li, J. P. Calame, J. W. Perry, High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO(3) and a ferroelectric polymer, ACS Nano 3, (2009), 2581–92.
[189] B.-H. Fan, J.-W. Zha, D.-R. Wang, J. Zhao, Z.-F. Zhang, Z.-M. Dang, Preparation and dielectric behaviors of thermoplastic and thermosetting polymer nanocomposite films containing BaTiO3 nanoparticles with different diameters, Compos. Sci. Technol., 80, (2013), 66–72
[190] F. J. C. Braga, S. O. Rogero, A. A. Couto, R. F. C. Marques, A. A. Ribeiro, J. S. de C. Campos, Characterization of PVDF/HAP composites for medical applications, Mat. Res.,10, (3), (2007),
[191] S. Satapathy, S. Pawar, P. K. Gupta, K. B. R. Varma, Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent, Bull. Mater. Sci., 34 (4), (2011), 727–733.
[192] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, Journal of Membrane Science, 210 (2), (2002), 315-329.
[193] P. Nallasamy, S. Mohan, Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride), Indian Jurnal of Pure & Applied Physics, 43 (2005), 821-827.
[194] Masamichi Kobayashi, Kohji Tashiro, Hiroyuki Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride), Macromolecules, 8 (2), (1975), 158-171.
[195] Ye. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Edward Bormashenko ,Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation, Polymer Testing, 23(7), (2004), 791-796.
[196] R. Jr. Gregorio, E. M. Ueno, Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF), J. Mater. Sci. 34, (1999), 4489–500.
[197] M. Benz, W. B. Euler, Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, 89 (4), (2003), 1093-1100.
[198] P. Martins., Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, Progress in Polymer Science 39, (2014), 683-706.
[199] D. Mandal, K. Henkel, D. Schmeißer, The electroactive β-phase formation in Poly(vinylidene fluoride) by gold nanoparticles doping, Mater. Lett. 73, (2012), 123–125.
[200] J. Fu, Y. Hou, M. Zheng, Q. Wei, M. Zhu, H. Yan, Improving Dielectric Properties of PVDF Composites by Employing Surface Modified Strong Polarized BaTiO3 Particles Derived by Molten Salt Method, ACS, Appl. Mater. Interfaces 7, (2015), 24480–24491.
[201] P. Martins, A. C. Lopes, S. M. Lanceros, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, Prog. Polym. Sci. 39, (2014), 683–706.
[202] S. Liu, S. Xue, W. Zhang, J. Zhai, G. Chen, Significantly enhanced dielectric property in PVDF nanocomposites flexible films through a small loading of surface-hydroxylated $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ nanotubes, J. Mater. Chem. A, 2, (2014), 18040-18046.
[203] L. Yang, H. Ji, J. Qiu, K. Zhu, B. Shao, Effect of temperature on the crystalline phase and dielectric and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) film, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 25, (2014), 858–864.
[204] B. E. E. Mohajir, N. Heymans, Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure, Polymer 24, (2001), 5661–5667.
[205] K. Omote, H. Ohigashi, Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of "single crystalline" films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer, J. Appl. Phys. 81, (1997), 2760-2769.
[206] E. Ozkazanc, H. Y. Guney, T. Oskay, E. Tarcan, The Effect of Uniaxial Orientation on the Dielectric Relaxation Behavior of α-PVDF, J. Appl. Polym. Sci. 109, (2008), 3878-3886.

[207] G. Williams in Comprehensive Polymer Science and Supplements, 1989
[208] L.Yu, P. Cebe, Effect of nanoclay on relaxation of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites, J. Polym. Sci. B, 47, (2009), 2520–2532.
[209] J. Mijovic, J. W. Sy, T. K. Kwei, Reorientational Dynamics of Dipoles in Poly(vinylidene fluoride)/Poly(methyl methacrylate) (PVDF/PMMA) Blends by Dielectric Spectroscopy, Macromolecules 30, (1997), 3042–3050.
[210] M.Veitmann, D. Chapron. S. Bizet, S. Devisme, J. Guilment, I. Royaud, M. Poncot, P. Bourson, Thermal behavior of PVDF/PMMA blends by differential scanning calorimetry and vibrational spectroscopies Raman and Fourier-Transform Infrared, Polymer Testing Vol. 48, (2015), 120-124.
[211] J Cheng, Crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methylmethacrylate)/poly(vinyl pyrrolidone) ternaryblends, Polym Int, 61, (2012), 477–484.
[212] S. Harstad, Enhancement of β-phase in PVDF films embedded with ferromagnetic Gd_5Si_4 nanoparticles for piezoelectric energy harvesting, AIP Advances 7, (2017), 056411-1-8.
[213] K. Nakagawa, Y. J. Ishida, Annealing Effects in Poly(viny1idene Fluoride) as Revealed by Specific Volume Measurements, Differential Scanning Calorimetry, and Electron Microscopy, Polym. Sci. Polym. Phys., 11, (1973), 2153-2171.
[214] F. Zeng, Y. Liu, Y. Sun, E. Hu, Y. Zhou, Nanoindentation, nanoscratch, and nanotensile testing of poly(vinylidene fluoride)-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 50(23), (2012), 1597–1611.
[215] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Mikrowagung, Zeitschrift für Physik 155, (1959), 206–222.
[216] A. K. Srivastava, P. Sakthivel, Quartz-crystal microbalance study for characterizing atomic oxygen in plasma ash tools, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 19, (2001), 97–100.
[217] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, Analytical Chemistry 57, (1985), 1770–1771.
[218] S. J. Martin, V. E. Granstaff, G. C. Frye, Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading, Anal. Chem. 63, (1991), 2272-2281.
[219] I. Jokić, Z. Djurić, K. Radulović, M. Frantlović, K. Cvetanović Zobenica, Analysis of the Time Response of Chemical and Biological Microfluidic Sensors with a Micro/Nanoscale Active Surface, Proc. 4th International Conference on Electrical, Electronics and Computing Engineering (IcETRAN 2017), Kladovo, Serbia, June 05-08, (2017), MOI1.4.1-6
[220] I. Jokić, Z. Djurić, M. Frantlović, K. Radulović, P. Krstajić, Z. Jokić, "Fluctuations of the number of adsorbed molecules in biosensors due to stochastic adsorption-desorption processes coupled with mass transfer, Sens. Actuators B: Chemical, vol. 166-167, (2012), 535-543,
[221] D. G. Myszka, X. He, M. Dembo, T. A. Morton, B. Goldstein, "Extending the Range of rate constants available from BIACORE: interpreting mass transport-influenced binding data, Biophys. J., 75, (1998), 583–594.
[222] Z. Djurić, I. Jokić, A. Peleš, Fluctuations of the number of adsorbed molecules due to adsorption–desorption processes coupled with mass transfer and surface diffusion in bio/chemical MEMS sensors, Microelectronic Engineering 124, (2014), 81–85.
[223] C. M. van Vliet, Macroscopic and microscopic methods for noise in devices, IEEE Trans. Electr. Dev. 41, (1994), 1902-1915.
[224] S. Rumyantsev, G. Liu, M.S. Shur, R.A. Potyrailo, A.A. Balandin, Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor, Nano Lett, 12, (2012), 2294-2298.

[225] G. Schmera, L.B. Kish, Surface diffusion enhanced chemical sensing by surface acoustic waves, Sens. Actuators B 93, (2003), 159-163.
[226] Y.Q. Fu, J.K. Luo, N.T. Nguyen, A.J. Walton, A.J. Flewitt, X.T Zu, Y. Li, G. McHale, A. Matthews, E. Iborra, H. Du, W.I. Milne, Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications, Progress in Material Science 89, (2017), 31-91.