

Asbjørn Øvrehus

# Samanlikning av ferroelektriske eigenskapar i $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ og $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeBrCl}_3]$

Bacheloroppgave i kjemi

Veileder: Mari-Ann Einarsrud

April 2023





Asbjørn Øvrehus

# Samanlikning av ferroelektriske eigenskapar i $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ og $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeBrCl}_3]$

Bacheloroppgave i kjemi  
Veileder: Mari-Ann Einarsrud  
April 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Fakultet for naturvitenskap  
Institutt for kjemi



Kunnskap for en bedre verden





Kunnskap for en bedre verden

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

KJ2900 - BACHELORPROSJEKT I KJEMI

---

**Samanlikning av ferroelektriske  
eigenskapar i  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$   
og  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeBrCl}_3]$**

---

*Forfatter:*

**Asbjørn Øvrehus**

*Veileder:*

**Mari-Ann Einarsrud**

**28th April 2023**

---

## Samandrag

Denne teksten skal sjå på fordelane og ulempene ved å bruke supermolekylære ferroelektriske materialer som erstatning for intermolekylære ferroelektriske materialer, som bly zirkonat titanat (PZT) og barium titanat (BTO). Målet med teksten er å vurdere om  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan bli brukt som ein substituent for andre, mindre miljøvennlige ferroelektriske materialer. Den store ulempen med å bruka PZT som ferroelektrisk materialer, er at dei er giftige for både miljøet og for menneske. Ved syntetisering av BTO trengjer man høge temperaturer, ofte mellom 1000 og 1200°C. Supermolekylære materialer kan vera hybride, og blyfrie, så er derfor mykje betre for naturen, og kan bli brytt ned lettare, sjølv om desse også kan ha negative påverknadar på miljøet. Ferroelektriske eigenskapar skal bli samanlikna individuelt for å ta ein vurdering om  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan vera eit godt nok ferroelektrisk material.

---

# Innholdsfortegning

<b>1</b>	<b>Introduksjon</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>4</b>
2.1	Piezoelektrisitet . . . . .	4
2.2	Ferroelektrisitet . . . . .	4
2.2.1	Hystereseløkke . . . . .	5
2.3	Perovskittstrukturen . . . . .	9
2.4	Bly zirkonat titanat . . . . .	9
2.5	Bariumtitanats eigenskapar . . . . .	11
2.6	Supermolekylære materialer . . . . .	12
2.6.1	$[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ . . . . .	12
2.7	Design ”engineering” . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Diskusjon</b>	<b>14</b>
3.1	Tolkning av tabell . . . . .	15
3.2	Design ”engineering” . . . . .	17
3.3	Påverkning av naturen . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>19</b>
	<b>Bibliografi</b>	<b>20</b>

---

# 1 Introduksjon

Ferroelektrisitet er eit viktig felt innanfor materialteknologi. Ferroelektrisitet har applikasjonar innanfor mange felt som for eksempel elektronikk, energiomforming, og datalagring. Dens evne til å omstilla polarisering gjer ferroelektriske materialer ein viktig komponent i elektriske komponentar. I ein mobiltelefon, som alle i den moderne verda har i dag, er det fleire ferroelektriske komponentar for at telefonen skal virke så bra som den gjer. Dette viser at ferroelektrisitet er veldig relevant for alle, sjølv om ikkje alle veit det.

Eit stort problem ferroelektriske komponentar har, er dens påverknad på naturen og personar, dersom dei blir eksponert for farlige elementer i materialene. Mykje elektrisitet blir gjenvunnet i dagens samfunn, det er blitt tatt store steg når det gjelder resirkulering. Det hindrer ikkje enkelte elektroniske gjenstander i å bli kasta på søppelfylla. Ikkje alle land i verden har så strenge regulasjonar når det gjeld avfall som dei burde, og dette fører til at dei blir utnytta. Farlig, potensielt giftig avfall blir transportert til diverse land i Afrika, og dei landa må så kjenna på konsekvensane av det sjølv. Spesielt blyhaldige materialer, som bly zirkonat titanat, er eit stort problem då det kan føre til blyforgiftning.

Det er mykje forskning dedikert til å prøva å finna erstatningar for dei meir giftige ferroelektriske stoffane, og det er framleis mykje forskning som gjenstår. Det nye feltet som blir forska på er supermolekylære ferroelektriske materialer. Supermolekylære ferroelektriske materialer er eit felt med mykje potensiale då den inneheld både uorganiske, organiske og hybridmaterialer. Der hybridmaterialer er eit material med både organiske og uorganiske deler. Kan desse supermolekylære materiala oppnå same ferroelektriske eigenskapar som andre, mindre bærekraftige material?

Det blir samanlikna forskjellige ferroelektriske eigenskapar mellom dei ferroelektriske materiala bly zirkonat titanat, barium titanat og  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ , der iblant dielektrisk konstant, tapstangent og remanent polarisering.



---

## 2 Teori

### 2.1 Piezoelektrisitet

Piezoelektrisitet er eit begrep ein bruker om eit material som kan oppnå polaritet ved tilsetjing av trykk eller mekanisk stress. Denne polariseringen stammer frå omorienteringen av atoma i strukturen, og det gjer strukturen ein positiv del og ein negativ del. Ved fjerning av det eksterne trykket, vil materialet gå tilbake til sin upolare form. Piezoelektriske materialer kan overføre mekanisk stress til elektrisk ladning og omvendt.

Piezoelektrisitet er ein del av det dielektriske hierarkiet. Alle ferroelektriske materialer er pyroelektriske, alle pyroelektriske materialer er piezoelektriske, alle piezoelektriske materialer er dielektriske. Eit dielektrisk materiale er definert som eit materiale med resistive eigenskapar . Dette gjer at materialet blir ein god kapasitator, då elektriske ladningar ikkje går gjennom det i et elektrisk felt, men materialet blir polarisert. Eit piezoelektrisk materiale vil i tillegg til å vera resistiv, bli polart ved pålagt eksternt mekanisk trykk. Materialet blir då polart ved tilsetjing av dette mekaniske trykket. Eit pyroelektrisk materiale er resistivt, blir påverka av mekanisk spenning, og er spontant polarisert under Curie temperaturen. Ferroelektriske materialer er resistive, blir påverka av mekanisk spenning, er spontant polarisert under curie temperatur, og den har omstillbar polarisering<sup>1</sup>

### 2.2 Ferroelektrisitet

Ferroelektrisitet ble fyrst observert i Rochelle salt i 1920 av ein ung PhD student ved navn Joseph Valasek. Ferroelektrisitet var allereie ein teori før den tid, men det var ingen som hadde klart å påvisa ferroelektrisitet<sup>2</sup>.

Ferroelektrisitet er eit begrep som blir brukt om eit materiale som opplever spontan, omstillbar polarisering. Dette kjem av at materiale blir utsatt for eit elektrisk felt, som vil føra til at einheitscella blir polar. Dersom alle einheitscellene blir polar i samme retning, vil heile materialet oppstå som polart.

Eit domene i eit ferroelektrisk material er eit område i materialet der einheitscellene har ein polarisering som peiker i den same generelle retningen, der polariseringen er homogen. Det er mange domener i eit material, og desse er avgrensa med domeneveggar. Dersom

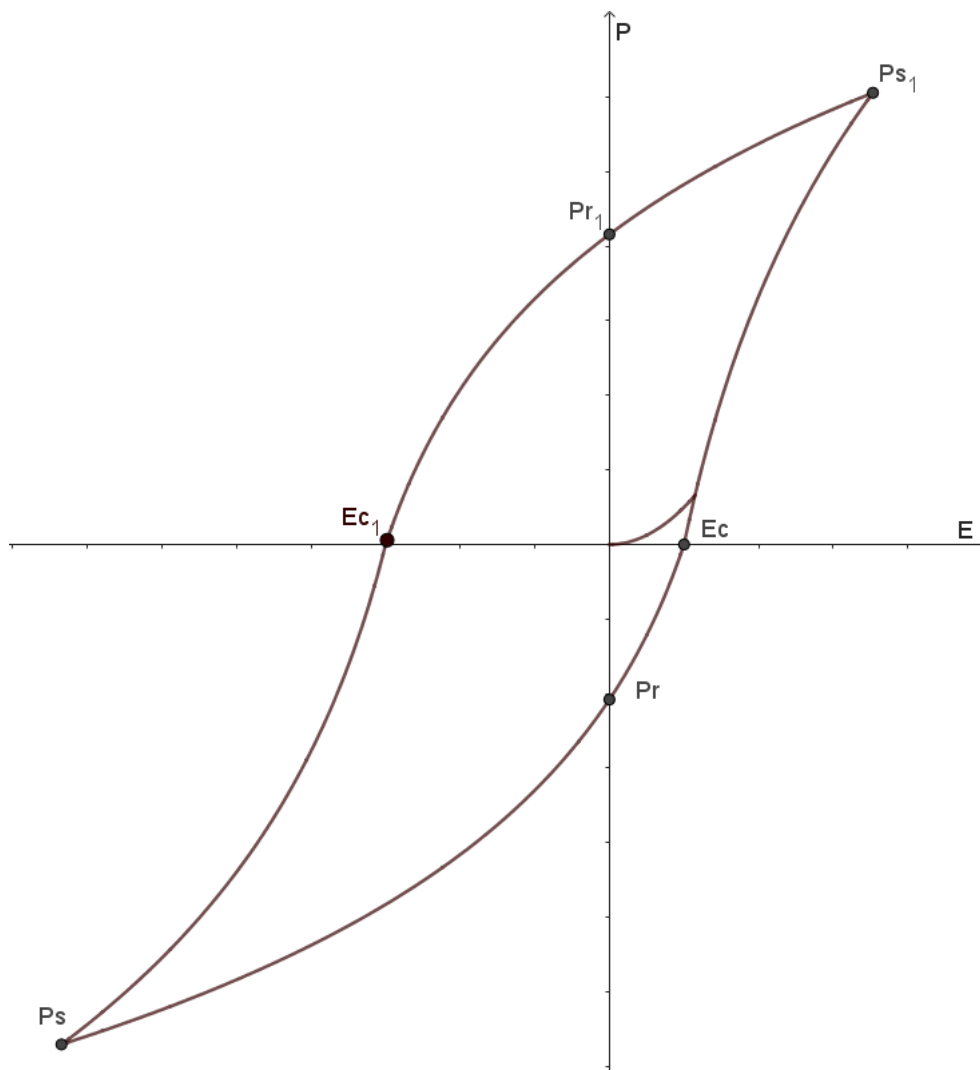
---

domeneveggen er mellom to domener med polarisering i heilt motsatt retning, blir domeneveggen kalla for ein  $180^\circ$  vegg. Domeneveggane blir generert for å minimera elektrostatisk energi og mekanisk energi, då det er ein polariseringsgradient gjennom domeneveggen. Domeneveggene påvirker dei ferroelektriske eigenskapane til eit material. Ein domenevegg kan virka som ein konduktørkanal og kan framheva dei konduktive eigenskapane, og kan påverka kor stort elektrisk felt som trengs for å snu polarisering til materialet. Mindre størrelse på eit domene betyr mindre elektrisk felt for å påverka retningen på polariseringa. Eit jomfru-material er eit material som aldri har blitt utsatt for noko form av eksterne krefter før. Dersom eit jomfru-material blir eksponert for elektrisk felt, vil domenene snu seg same veg, og domeneveggen blir flytta så domenene som peiker same veg blir i same domene. Domeneveggar er ekstra viktig i antiferroelektriske materialer der domenene peiker lagvis i motsatt retning så polarisering alltid vil nulles ut.

### 2.2.1 Hystereseløkke

Det som er så unikt med ferroelektriske materialer er at etter det elektriske feltet blir slått av, går ikkje materialet tilbake til sin originale upolare struktur, men domenene, forklart seinare i teksten, vil behalda sin polaritet. Dette vert kalla for ein hystereseløkke<sup>2</sup>. Hystereseløkke, figur 1, viser korleis domenene sin polarisering endrar seg ved endring av elektrisk felt for eit generelt ferroelektrisk material. Før elektrisk felt er tilsatt, er ikkje materialet polart, då domenene vil orientera seg så materialet ikkje får ein nettpolarisering. Då vil den tetragonale strukturen vera polar, men ikkje alle einheitscellene vil vera polar i same retning. Ved tilsetning av eit elektrisk felt, vil så fleire og fleire domener peika i same retning fram til dei blir ”metta”. Dette vert kalla for mettingspolarisering ( $P_s$ ). Det elektriske feltet vert fjerna, og polarisering avtar litt, men materialet er framleis polart. Denne polariseringa vert kalla for remanent polarisering ( $P_r$ ). Ved tilsetning av eit elektrisk felt i motsatt retning, vil polarisering avta helt til den når den samme mettingspolarisering i motsatt retning. Fjerning av elektrisk felt vil gi materialet remanent polarisering igjen i negativ retning. Koersivt felt tilsvarer det elektriske feltet som trengs for å avpolarisera eit materiale. Koersivt felt er angitt med  $E_c$ , og vises i figur 1.

Ein høg  $P_s$  betyr at materialet kan takla meir ladning, som er bra i gjenstandar som trenger ein høg kapasitans. Denne eigenskapen henger då bra saman med ein høg dielektrisk konstant.  $P_r$  seier noko om kor lenge materialet klarer å halda på sin polarisering når det



**Figure 1:** Hystereseløkke for eit ferroelektrisk material.  $E_c$  er coercive field,  $P_r$  er remanent polarisering,  $P_s$  er mettingspolarisering

---

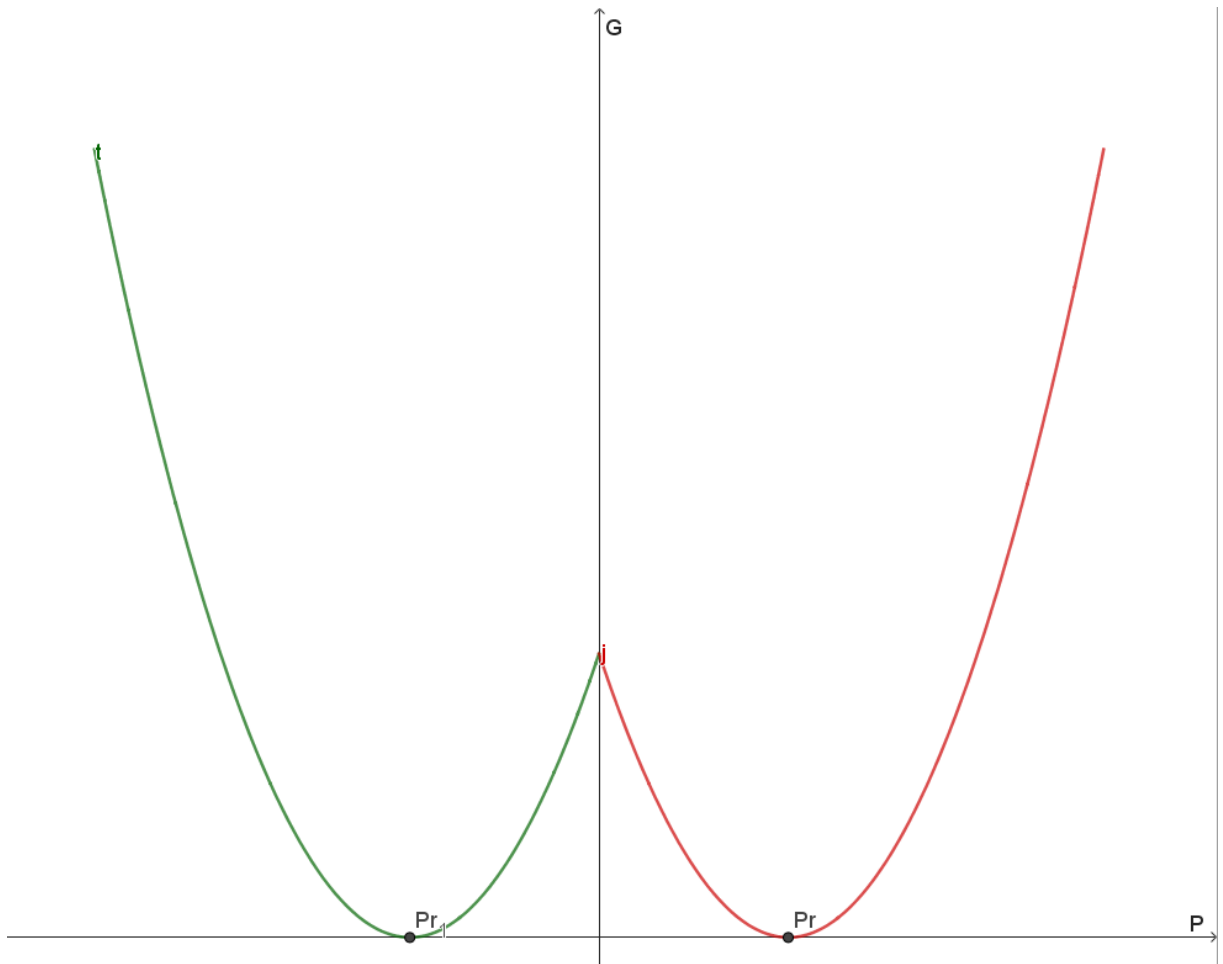
eksterne elektriske feltet er slått av.

Over Curie-Temperaturen ( $T_c$ ), er materialet paraelektrisk. Høg temperatur tilseier høg symmetri, og kubisk struktur. Det er fyrst når temperaturen synker, og strukturen blir for eksempel tetragonal, eller orthorombisk at materialet blir polart. Den tetragonale strukturen er ein god bidragsyter for ferroelektriske materialer då alle vinklane ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) er  $90^\circ$ , og sidene a og b også er like. I den orthorombiske krystallsystemet er alle vinklane  $90^\circ$  mens a, b og c har alle ulike lengder. Den ulike lengda på c-siden er det som gjer at materialet kan få sin polare eigenskap. Det er berre 10 punktgrupper som er polare, så det er berre strukturer med de spesifikke symmetriene som har potensiale til å bli ferroelektriske. Desse er 1, 2, 3, 4, 6, m, 3m, 4mm, mm2, 6mm.<sup>3</sup>

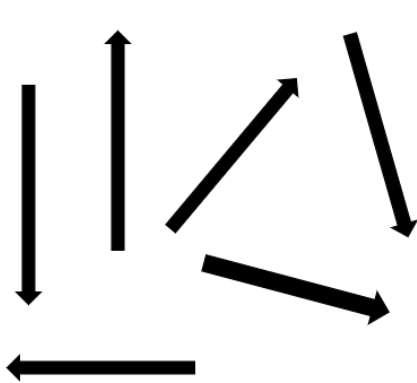
Den dielektriske konstanten ( $\epsilon_r$ ), også kalla relativ permittivitet viser kor høg kapasitans materialet har, som henger saman med kor raskt eit signal kommer til å gå.

Når materialet er eit jomfru material, starter materialet på høgare Gibbs fri energi enn når det har blitt polarisert av et elektrisk felt. Dersom materialet ikkje er eit jomfru-material, og ikkje er påverka av eit elektrisk felt, oppstår ein symmetrisk graf der det er lågast fri energi i dei remanente polariseringane som vist i figur 2. Ved tilsetjing av eit sterkare elektrisk felt, vil grafen bli asymmetrisk, og lavast Gibbs fri energi oppstår ved positiv polarisering.

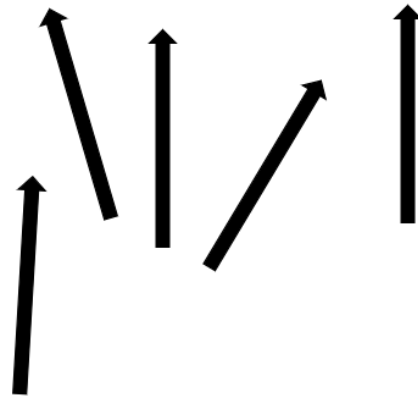
Dersom forskjellige forskjellige områder i materialet får ulik toleransefaktor og difor forskjellige krystallsystemer, vert desse delt inn i korn. Eit korn er området der einheitscella kontinuerlig har same krystallstruktur. Desse korna er separert med korn grenser. Desse korn grensene kan hidra domeneveggane frå å flytta seg lengre, og kan difor påverka dei ferroelektriske eigenskapane. Størrelsen på korna er med å bestemmer dei piezoelektriske eigenskapane, då det henger saman med størrelsen på domenene. Mindre størrelse på korna fører til fleire korn grenser.



**Figure 2:** Gibbs fri energi plottet mot polarisering.



**Figure 3:** Før materialet er eksponert for eit elektrisk felt, eit såkalla jomfrumaterial. Polarisering for dei forskjellige domenene prøver å kansellera kvarandre.



**Figure 4:** Materialet er eksponert for eit elektrisk felt og domenene blir polarisert mot same retning, som gjer eit polart material (til høgre).

---

## 2.3 Perovskittstrukturen

Ein perovskitt er ein struktur med  $ABX_3$  komposisjon, der X ofte er oksygen, og lager eit oksid. PZT har perovskittstruktur. Titan ligger i den oktaedriske B posisjonen, då titan har mindre radius av dei to kationa. Bly tar A posisjonen med større radius enn titan. Oksygena ligger i de tetraedriske X posisjonane. Perovskitt blei originalt funnet i kalsiumtitanat, men seinere har andre strukturer kommt fram, som for eksempel strontiumtitanat, brukt som ein diamant simultant, som ein erstatning for ekte diamantar. Strontiumtitanat og bariumtitanat har blitt kommersielle suksessar. Desse tre materialene blir ofte brukt i harmoni for å få den ønska effekten. I perovskitt vil A-kationa ha posisjonane  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$ ,  $(1, 0, 0)$ ,  $(1, 1, 0)$ ,  $(0, 0, 1)$ ,  $(0, 1, 1)$ ,  $(1, 0, 1)$  og  $(1, 1, 1)$ . B kationet har posisjonen  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Oksygenatoma får posisjonane  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 1, 1/2)$  og  $(1/2, 1/2, 1)$ . Ein kan sjå eksempel av dette i figur 5 Denne strukturen blir då ofte spontant polarisert når det symmetriske kubiske krystallsystemet blir redusert til ein mindre symmetrisk tetragonal eller orthorombisk struktur

## 2.4 Bly zirkonat titanat

Som tidlegare nevnt så er bly zirkonat titanat eit eksempel på eit ferroelektrisk materiale med er  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT). Dette materiale har eit titan-atom i senteret av sin einheitscelle, som lett kan vere plassert usentrert. Dette skjer når det kubiske krystallsystemet blir utsatt for tetragonal eller orthorombisk forvrenging. Einheitscella blir då ikkje sentrosymmetrisk lenger. Dette fører til polaritet i sin lokale einheitscelle, og det blir danna domener. Ved tilføring av eit elektrisk felt vil alle eller dei fleste av domenene plassera seg så heile materiale får ein negativ side og ein positiv side. Dette gjer materialet ferroelektrisk. I motsetning til piezoelektriske materiale, vil den ferroelektriske eigenskapen gjera at strukturen beholder sin polarisering. I eit vanleg piezoelektrisk materiale vil polarisering forsvinne ved avslått elektrisk felt, og domenene vil orientera seg i tilfeldige retningar, som til saman blir null polarisering. PZT er stabil i høgare temperaturar som gjer ein relativ høg Curie temperatur på  $763\text{ K}^4$ . Komposisjonen av titan og zirkonium gjer også materialet veldig gunstig til fleire bruksområder, der du kan designe materialet etter behov.

PZT har passende symmetri til å ha ferroelektriske eigenskapar. Dette kommer av titana-

---

tommet som gjer at einheitscella blir veldig usymmetrisk. Når PZT er i sin kubiske form, vil den ha Fm-3m romgruppe. Kubisk perovskitt har 48 symmetrioperasjonar inkludert identitetssymmetri. Ni fire-gangs rotasjon, åtte tre-gangs rotasjon på einheitscelle-diagonalen, tolv to-gangs rotasjon, 14 spegelplan, og fire inversjonssymmetrier. I tillegg til dei vanlege punktsymmetrioperasjonane, har Pm-3m punktgruppen også romsymmetri. Romsymmetri er punktsymmetri kombinert med translasjon. Den vil ha tre glideplan (a, b, c), som går gjennom kvar av dei tre sidene i den kvadratiske bunnen. Eit glideplan er refleksjon kombinert med translasjon. I tillegg er det fire skruakser. Ein skruakse er rotasjon kombinert med translasjon<sup>1</sup>.

Doping er ein måte å endra dei piezoelektriske og ferroelektriske eigenskapane til PZT og andre ferroelektriske materialer. Doping med andre grunnstoff for bly eller titan, som for eksempel lantan, kan føra til endring i oksygen støkiometri. Dersom det blir færre oksygen, oppstår det oksygenhull. Oksygenhulla virker som n-type ledningsevne, og dei piezoelektriske og ferroelektriske eigenskapane blir redusert. Den motsatte skjer ved fleire oksygen. Oksygena virker som p-type ledningsevne og dei piezoelektriske og ferroelektriske eigenskapane blir framheva.

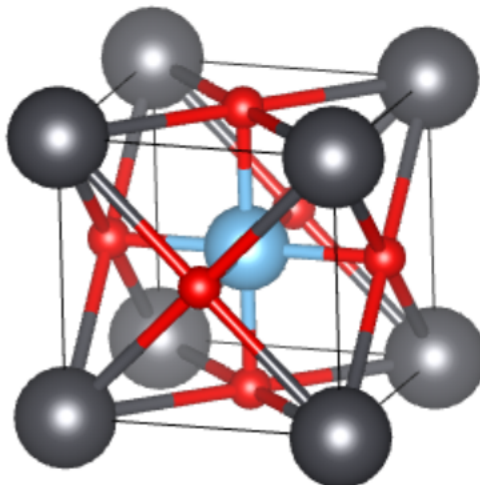
Det vert meir doping ved høgare temperatur, då atoma blir meir flyttbare, og entropien auker. Høgare temperature er ønska då Gibbs fri energi vert lågare. Doping betyr at syntetisering kan vedgå ved lavare temperatur, som kan kutta ned på kostnader og tid, og samtidig auka eller senka Curie temperaturen etter ønske. Då kan materialet ha ferroelektriske eigenskapar i eit større temperaturintervall.

Toleransefaktoren bestemmer kva for ein krystallstruktur perovskitten kjem til å ha,

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Her  $r_A$  er radius til kationet med lengst radius,  $r_X$  er radius til anion, ofte oksygen, og  $r_B$  er radius til kation med kortast radius. Ved ein toleransefaktor på mellom 1 og 0.9, vil perovskitten vera i kubisk form, mellom 0.9 og 0.8 er den tetragonal, mens mellom 0.8 og 0.7 er den ortorombisk.

PZT har funksjonelle eigenskapar, brukte i diverse produkter, som for eksempel sensorar



**Figure 5:** Kubisk perovskitt struktur til  $\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Titan er sentralatomet i einheitscella (blå), omringa av oksygenatom (raud) på flatesenterene, med blyatom (svart) i hjørnene.

i mikrofonar og akselerometer. Den piezoelektriske eigenskapen til PZT gjer at den kan overføre mekanisk spenning til elektrisitet, som gjer den til ein god sensor. Ulempen med PZT er at den er blyholdig. Når eit produkt som inneheld PZT blir kasta, blir det ikkje resirkulert då det ikkje er nokon god måte å gjera dette på. Det ender med at mykje bly ender opp i søppeldynger i Afrika, som ender med blyforgiftning for beboarane i området. I 1996 hadde over 90 % av barn i Cape Province i Sør Afrika over  $10 \mu\text{g}/\text{dl}$  bly i blodet sitt.<sup>5</sup> I ein annan artikkel fra 1997 hadde 5% av barn i Durban, Sør Afrika over  $25 \mu\text{g}/\text{dl}$  bly i blodet sitt.<sup>6</sup> Den antatte trygge mengde bly i blodet er gitt å være  $3,5 \mu\text{g}/\text{dl}$ , som viser at Afrika har et stort bly problem. Dette viser at man må slutte å sende avfall til Afrika, eller finne nokon erstatningsmaterialer som ikkje inneheld bly. Det har vist ein samanheng mellom eksponering for bly og nedsatt IQ og andre nevrologiske hindringer<sup>7</sup>.

## 2.5 Bariumtitanats eigenskapar

Eit anna populært ferroelektrisk material er Bariumtitanat (BTO). BTO har tetragonal symmetri når den er under Curie Temperatur. Dette gjer strukturen sine polare domener. Titan vil vera sentralatomet i einheitscella, eit bariumatom i hjørnene, og oksygen på fjeset av kvar side av den kubiske einheitscella. Bariumtitanat har symmetrien  $m-3m$ , som



---

tilseier at den har 3 fold rotasjon, 4 fold rotasjon og 2 fold rotasjon, fleire speglplan, og inversjonssymmetri. I tillegg har den romsymmetri inkludert glideplan og skruakser.

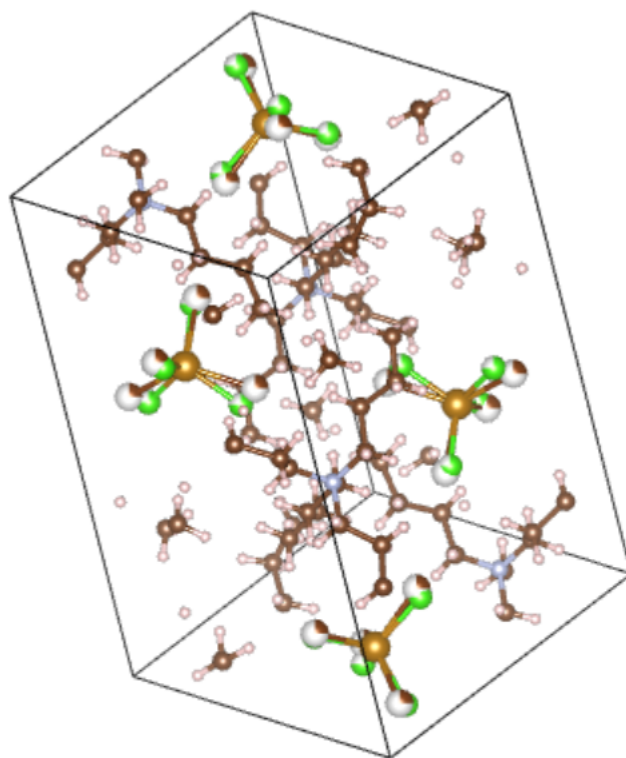
Bariumtitanat er brukt mykje i sensorar, kapasitorar og minneeinheiten. Det er PZT og BTO som dominerer det kommersielle marknaden. Begge to har eksepsjonelle ferroelektriske eigenskapar til sine breie spektrale område. Forskjellen i dei ferroelektriske eigenskapane gjer at PZT og BTO blir preferert til kvar sine formål. PZT er i motsetning til BTO ein fast løysning, som gjer det til eit meir fleksibelt materiale med fleire moglegheit av komposisjon.

## 2.6 Supermolekulære materialer

Eit supermolekulært material vil sei eit material som er bundet saman via interaksjonar mellom fleire molekyl<sup>8</sup>. Dette kan vera for eksempel eit charge transfer kompleks<sup>9</sup>. Charge transfer kompleks er når eit eller fleire molekyl interakterer med kvarandre og blir til eit kompleks. Eit av molekyla må vera ein elektron donor, mens den andre er ein elektron akseptor. Når desse molekyla interakterer, skjer det ein elektron overføring, som gjer at dei får ein supermolekulær binding, som gjer det til eit kompleks.<sup>10</sup> Andre typer supermolekulære krefter som danner kompleks med ferroelektriske eigenskapar er Van der Waals og hydrogenbindingar. Denne typen ferroelektrisitet gjer det mogleg å danna organiske eller hybride ferroelektriske materialer. Desse materiala får ferroelektriske eigenskapar ved temperaturar nærme romtemperatur, og vil i dei fleste tilfella ikkje vera giftige for naturen eller mennesker<sup>11</sup>. Når det kjem til kva typer organiske molekyl som vert brukt som ferroelektriske materialer er det som oftest polymerer. Polymerer har den gode eigenskapen at den kan plassera dei polare monomerane sine i ein ordning som gjer polarisering av materialet. Ulempa med polymerane igjen er at dei også er vanskelege å bryta ned, og det ender opp med for mykje plast i naturen.

### 2.6.1 $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$

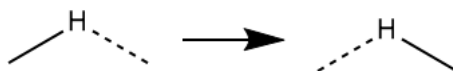
Eit supermolekulært ferroelektrisk material er  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ <sup>12</sup>. Dette materialet er eit koordinasjonsmateriale, der kationet er tetrametylammonium ( $N(CH_3)_4^+$ ). Anionet er bromtriklorferrat ( $FeBrCl_3^-$ ). Dette er eit uorganisk ion med eit jern(III) atom som sentralatom, med tre kloratom, og eit bromatom rundt seg. Dette materialet er ein hybrid



**Figure 6:**  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ , der jern er gul, brom er raud, klor er kvit. Hydrogen er kvit, nitrogen er blå og karbon er mørk.

av organisk og uorganisk.<sup>13</sup>  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er eit ferroisk plastisk krystal, som betyr at materialet har både ferroiske og plastiske eigenskapar. Den er ferroelektrisk og ferromagnetisk i tillegg til sine plastiske eigenskapar som betyr å deformera uten å bli øydelagd, under mekanisk spenning.

$[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  får sin ferroelektriske karakter av dens fleire hydrogenbindinger. Hydrogenet i bindingen vil lett skifte frå molekyl til molekyl og det oppstår ein skifting av polaritet, som vist i figur 7. I  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  skjer dette polariseringsbyttet ved hjelp av eit elektrisk felt, og materialet blir difor ferroelektrisk.



**Figure 7:** Hydrogen skifter kva for eit molekyl dei er bundet til ved hjelp av eit elektrisk felt.

$N(CH_3)_4^+$  er sentralkylet, i tillegg til å halda på hjørneposisjonane.  $FeBrCl_3^-$  oppholder seg på flatesenterene.<sup>14</sup>  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan ha 5 romgrupper, etter kva temperatur det er. Pm-3m (kubisk), Cmcm (orthorombisk), Amm2 (orthorombisk), Pma2

---

(orthorombisk) og Pbcm (orthorombisk).<sup>13</sup>

## 2.7 Design "engineering"

Design engineering er eit felt der man endrer små ting med sammensetningen i materialet for å endra eigenskapane til materialet. H-F substituering er ein substitusjon av eit hydrogenatom med eit fluoratom. Forskjellen i elektronegativitet mellom hydrogen og fluor gjer at polariseringen av materialet blir forsterka. Denne substitusjonen framhever dei ferroelektriske eigenskapane meir enn den meir brukte metoden, H/D-substitusjon der man substituerer eit hydrogenatom med eit deuterium<sup>15</sup>.

Homokiralitet er eit felt der det ikkje er forska så mykje på enda, men det er trudd at homokiralitet kan framheva ferroelektriske eigenskapar. Homokiralitet oppstår når alle dei kirale karbona i eit organisk molekyl får samme orientering (R eller S).<sup>16</sup> Kvasisfærisk teori er ein forenkling av elektronstrukturane til molekyla, og kan påverka korleis ferroelektriske eigenskapar blir rekna<sup>17</sup>.

## 3 Diskusjon

PZT og BTO blir brukt til mange applikasjonar då dei har nokre av dei høgaste ferroelektriske eigenskapane. Få erstatningar kan måla seg med eigenskapane PZT har når det gjelder ferroelektrisitet. Då blir det store spørsmålet, er det noko som faktisk kan erstatta desse materialene, som kan ikkje utgjere ein trussel mot naturen, og som ikkje kan bli skadelege for mennesker?

PZT har fordelen med at det ledige elektronparet til bly, som fråstøyter oksygenatoma, desse oksygenatoma vil då gå i same retning dersom temperaturen er så låg at strukturen blir tetragonal. Dette gjer PZT den gode ferroelektriske eigenskapen. PZT klassifiserast som ein faststoffsløsning, som gjer at det finst fleire forskjellige versjonar av PZT, etter kor mykje zirkonium eller titan du trenger for å få fram den ønskede eigenskapen. Tilsetjing av zirkonium auker dei ferroelektriske eigenskapane, mens fjerning av zirkonium vil minske eigenskapane.

Det er både fordelar og ulemper med å erstatta intermolekylære, uorganiske ferroelektriske

materialer med supermolekylære, organiske materialer. I tabell 1 ser man samanlikning i dei ferroelektriske eigenskapane i nokre uorganiske materialer og eit organisk material.

**Table 1:** Samanlikning av dei ferroelektriske eigenskapane for PZT, BTO og  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$

	$PbZr_xTi_{1-x}O_3$	$BaTiO_3$	$[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$
Dielektrisk konstant (1 MHz)	1400 <sup>18</sup>	900 <sup>19</sup>	$\leq 20$ <sup>12</sup>
Remanent polarisering	10-30 <sup>20</sup>	5-15 <sup>21</sup>	2.9 <sup>12</sup>
Mettingspolarisering	30-36 <sup>22</sup>	21-25 <sup>23</sup>	2.9-3.8 <sup>12</sup>
Koersivt felt	50-120 <sup>20</sup>	70 <sup>24</sup>	30-80 <sup>12</sup>
Piezoelektrisk koeffisient	400 <sup>25</sup>	191 <sup>26</sup>	$\geq 100$ <sup>12</sup>
Tapstangent	mellom 0.01 og 0.1	$\leq 0.01$ <sup>19</sup>	$\leq 0.1$ <sup>12</sup>

### 3.1 Tolkning av tabell

Tapstangent er eit mål på kor mykje av det motatte signalet som blir tapt. Ein høg  $\tan(\delta)$  tapar energi kjapt, og vil vera ein dårleg kapasitator, då den korkje er energieffektiv eller kostnadseffektiv. Ein lav  $\tan(\delta)$  betyr liten grad av dissipasjon av energi.

I denne eigenskapen er ikkje  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  langt bak PZT og BTO, så til oppgåver som berre trenger ein kapasitator som er energieffektiv så kan  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  vera ein moglegheit, sjølv om BTO har litt lågare verdi. Ein lav tapstangent er ein viktig del av mikrobølgeovner og radar systemer, og  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan gå inn i desse objektene som ein substituent uten å mista for mykje energieffektivitet. Ulempa med dette, og grunnen til at det likevel ikkje er lurt å bruka  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  som ein substituent uansett er at ferroelektriske eigenskapar er sterkt bundet til kvarande. Dersom ein gjenstand krev ein låg tapstangent, trenger den ofte også ein høg dielektrisk konstant, og ein høg mettingspolarisering for eksempel.

Piezoelectric coefficient viser evnen til å omgjera mekanisk stress til elektrisk ladning, eller å omgjera eit pålagd elektrisk felt om til mekanisk stress. PZT har desidert høgast piezoelektrisk koeffisient. Her vil BTO og  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  ha ganske lik koeffisient, etter om du ser på BTO som eit krystall eller som eit keramisk materiale.

Det er viktig å ha høg piezoelektrisk koeffisient i mange kvardagslige gjenstandar som kvartsklokker, ultralydmaskiner og airbagar. Her vil ikkje  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  vera ein tilstrekkelig substituent for PZT.

---

Koersivt felt er ein viktig eigenskap for ferroelektriske materialer, då den seier mykje om kor lett materialet sin polarisering blir reversert, det viser punktet på kurven der polarisering går frå positiv til negativ eller frå negativ til positiv, vist i figur 1. Meir presist viser den kor sterkt elektrisk felt som må vera tilsett for å ha null polarisering i materialet. Eit lavt koersivt felt er bra dersom det er ønskelig å skifta polarisering ofte og ved bruk av eit svakt elektrisk felt. Dette skjer for eksempel i ferroelektriske random-access memory (FeRAM) då det er meir energieffektivt å kunna skifte polariseringen ved eit svakare felt, eller i sensorar der det er ønska å ikkje bruka så mykje energi for å utløysa sensoren. Gjenstander som trengjer eit stort koersivt felt trengjer det for å lagra informasjon over lengre tid, eller for å operera under høgare temperatur eller når utsatt for eit sterkare elektrisk felt.

Ein lav metningspolarisering betyr at den takler lite ladning, som ikkje er bra for kapasitorar. Mikrofonar og høgtalarar trengjer høg metningspolarisering då den piezoelektriske eigenskapen hjelper å forsterka signalane høgtalarane sender ut.  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  har mykje lågare metningspolarisering enn BTO og PZT, då den berre har ca. 10 % av metningspolariseingen til PZT.

Ein høg remanent polarisering betyr høg polarisering ved avslått elektrisk felt. Dette tilseier at materialet beholder polarisering i ein lengre tid enn om  $P_r$  hadde vært lågare. Ein høg  $P_r$  er betre for gjenstandar som trengjer eit lengre minne, for eksempel ikkje-flyktig RAM. Ein ulempe med høg  $P_r$  er at det krever eit sterkare elektrisk felt for å bytte polariseringa. Ein lav  $P_r$  kan vere fordelaktig når minne-einheiten vil ha polariseringsbytte lett tilgjengelig, med lite spenning på den elektriske feltet.

Dielektrisk konstant viser dei dielektriske eigenskapane til materialet, og evnen til å lagra informasjon. Ein insulator er ein betre insulator med lavare dielektrisk konstant, mens ein kapasitator er ein betre kapasitator med ein høgare dielektrisk konstant, og difor høgare kapasitans<sup>27</sup>.

I tabell 1 ser ein at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  har lågare tall på alle dei ferroelektriske eigenskapane. Dette tilseier at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  ikkje kan oppnå same eigenskapar som PZT og BTO og kan difor ikkje virke som ein kompatibel substituent for desse to materiala.  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan derimot virke som ein substituent for ferroelektriske materialer med lågare ferroelektriske eigenskapar. Eit material er best substituent dersom det har tilnærma like eigenskapar og størrelse. Dette kan vera bra ettersom det ikkje er noko som viser at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er skadelig for naturen eller for mennesker.

---

Mange av dagens ferroelektriske materialer er skadelige for naturen.

Dersom ein skulle bytta ut alle dei blyhaldige PZT materiala med  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ , ville alle elektriske komponentar i datamaskiner og andre elektriske gjenstandar mista mykje effektivitet. Den teknologiske tidsalderen me er i ville ha fått eit kraftig tilbakefall framtil me finner ein kompatibel substituent med like gode ferroelektriske eigenskapar som PZT.

### 3.2 Design "engineering"

Ein viktig eigenskap for eit ferroelektrisk materiale, er ein høg Curie temperatur. Dette er på grunn av at då vil det høgare temperatur difor meir energi til for å gjera materialet upolart. Kva for ein Curie temperatur som er optimal avhenger av bruksområde til materialet, men dei fleste bruksområdene krever ein høg Curie temperatur. Den gjer materialet den ferroelektriske effekten i eit større temperatursintervall, men samtidig gjer ein høg Curie temperatur at det krever eit sterkare elektrisk felt for å skifte polariseringa.

Endring i Curie temperatur i supermolekylære materialer kan bli påverka av små endringar i samansetningen, altså via design "engineering". Dette kan bli gjort ved substituering av eit hydrogen med eit deuterium, som er eit hydrogen med eit nøytron<sup>11</sup>. Effekten substitusjonen har på materialet kjem av at deuterium har det ekstra nøytronet som påverker vekta til hydrogenet. Måten denne vektdifferansen endrer Curie temperaturen kjem an på korleis molekylet er bygd opp og konsentrasjonen av deuterium i det nye molekylet, så den kan bli både hevet og senket etter korleis molekylet ser ut.

En av de store utfordringene med å finne en mer bærekraftig erstatning for PZT er at det har vært så mange utfordringer rundt design av nye ferroelektriske materialer.<sup>3</sup> Det har nyleg blitt lagt fram nokon nye metodar å designe nye materialer utifrå tre prinsipp: quasi-spherical teori<sup>17</sup>, homokiralitet<sup>16</sup> og H/F substitusjon<sup>15</sup>. Dette er foreløpig ganske underforsa felt, og det er derfor masse rom for banebrytandes funn som kan føre til å finne ein god, bærekraftig erstatning for PZT.

Fordelane med  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  mot andre organiske ferroelektriske materialer er mange. Ein lav dielektrisk konstant ( $\epsilon_r$ ) gjer at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er eit betre alternativ når det kjem til eigenskapar som krever ein lav dielektrisk konstant. Dette kan for eksempel

---

være ein applikasjon som krever eit raskt signal, eller ein insulerande eigenskap. Dei mest vanlege uorganiske ferroelektriske materialene, PZT og BaTiO<sub>3</sub> har høge dielektriske konstantar på henholdsvis 400-700 og 60-120. Dette gjer at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  får eit anna bruksområde enn desse.

Ved å sjå på P-E hystereseløkkka for dei to materialene, finner man at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  har ein veldig liten  $P_r$ , på 3.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^{212}$ . Dette er mykje lavare enn PZT, som har ein remenant polarisering på mellom 10 og 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  alt etter forholdet mellom bly og zirkonium<sup>20</sup>.

### 3.3 Påverkning av naturen

Supermolekylære ferroelektriske materialer har ikkje like bra ferroelektriske kvaliteter som PZT, men er betre når det kjem til bærekraftighet. Det store problemet med PZT, er forureininga den medbringer. Elektriske produkter, med PZT brukt som kapasitator eller sensor blir transportert til Afrika, og eksponerer barn fra afrikanske land for bly gjennom vatn og lufta. Arbeidere som jobber med avfallet blir også eksponert direkte fra PZT, som framhever viktigeita med sikkerheitsutstyr når det kjem til arbeid med giftige kjemikalier.

Også ved syntetisering av PZT kan det bli slept ut miljøgiftige stoffer. Det er fleire måtar å syntetisera PZT med forskjellig grad av forureining og kostnad. Ein fast fase reaksjon kan syntetisera PZT ved å blanda pulver med Zinkoksid, blyoksid og zirkoniumoksid. Denne metoden er enkel, og kan produsera større mengder, men krever tid, høg temperatur og det blir danna meir inhomogene samansetningar.<sup>28</sup> Sol-gel er ein metode som innebærer å laga ein gel. Denne metoden koster meir enn fast fase reaksjonen, men er mindre sannsynlig for å laga inhomogene blandingar<sup>29</sup>. Ein anna metode er hydrotermisk. PZT blir danna ved bruk av blynitrat, titan propoksid, og zirkonium propoksid. Denne metoden trenger lågare temperaturar, men krever spesialutstyr med høge kostnadar, og bruker lang tid på å syntetisera<sup>30</sup>. Alle desse metodane kan avgje spor i miljøet i form av blyutslepp, drivhusgassar eller anna kjemisk avfall.

Det er ikkje noko litteratur på om  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er giftig for miljøet eller for enkeltpersonar. Nokon av dei enkelte atoma, inkludert jern, klor og brom kan ha giftige trekk for seg sjølv, dersom eksponert i riktig form og ved visse mengder. Produksjon av  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er betre då det kreves lågare temperatur for å syntetisera polykrySTALLINE materialer<sup>31</sup>. Ein kan anta at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  er mindre giftig enn blyforgift-

---

ninga som kjem som ein konsekvens av bruk av PZT, då lite er like giftig som bly.

## 4 Konklusjon

Etter å ha satt dei to kommersielt brukte ferroelektriske materialane PZT og BTO opp mot eit organisk intermolekylært ferroelektrisk material i  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ , kan det bli konkludert med at det ikkje er ein brukbar substituent ute på marknaden enda. PZT og BTO har overlegne ferroelektriske eigenskapar overfor organiske intermolekylære alternativ.  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  fungerer bra for gjøremål som ikkje krev høge dielektriske konstanter og andre framheva ferroelektriske eigenskapar. I det bruksområdet tilbyr det ein meir miljøvennlig løysing i forhold til andre materialer, men den kan ikkje erstatta den blyholdige PZT i bruksområder som krev høge ferroelektriske eigenskapar.

Når man samanlikner nokre av dei ferroelektriske eigenskapane til  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$ , BTO og PZT, ser man at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan måla seg med BTO og PZT i enkelte, spesifikke eigenskapar. Ein kan då sei at  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  kan virka som ein substituent i objekter som krev desse eigenskapane. Ulempa er at desse objektene ofte også treng høge verdiar i andre ferroelektriske eigenskapar som  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  ikkje kan tilby, då ferroelektriske eigenskapar ofte er knytt saman i effektene dei gir til eit material.  $[N(CH_3)_4][FeBrCl_3]$  vil då i praksis ikkje virke som ein substituent for desse.

Dersom det skal bli lagd nye intermolekylære ferroelektriske materialer treng det framgang i design ”engineering”. Det er blitt gjort framgang der dei siste åra, men det trengs eit stort gjennombrøt som gjer at materialer som er nærmast harmlause mot naturen skal klara å få gode ferroelektriske eigenskapar.

Dette feltet har stort potensial, og med vidare forskning kan desse supermolekylære ferroelektriske materiala få enda betre eigenskapar. Denne grupper av material kommer mest sannsynlig ikkje til å nå opp til eigenskapane til PZT, men det kan vera eit viktig forskningsområde framover.



---

## Bibliografi

1. Tilley, R. J. *Understanding Solids: The Science of Materials* 3rd edition (Wiley, 2021).
2. Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Physical Review* **17**. Publisher: American Physical Society, 475–481. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.17.475> (22nd Feb. 2023) (1st Apr. 1921).
3. Liu, H.-Y., Zhang, H.-Y., Chen, X.-G. & Xiong, R.-G. Molecular Design Principles for Ferroelectrics: Ferroelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society* **142**. Publisher: American Chemical Society, 15205–15218. ISSN: 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07055> (22nd Feb. 2023) (9th Sept. 2020).
4. Crawford, A. E. Lead zirconate-titanate piezoelectric ceramics. *British Journal of Applied Physics* **12**, 529. ISSN: 0508-3443. <https://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/12/10/301> (1st Mar. 2023) (Oct. 1961).
5. Nriagu, J. O., Blankson, M. L. & Ocran, K. Childhood lead poisoning in Africa: a growing public health problem. *The Science of the Total Environment* **181**, 93–100. ISSN: 0048-9697 (15th Mar. 1996).
6. Nriagu, J., Jinabhai, C. C., Naidoo, R. & Coutsoodis, A. Lead poisoning of children in Africa, II. Kwazulu/Natal, South Africa. *The Science of the Total Environment* **197**, 1–11. ISSN: 0048-9697 (30th Apr. 1997).
7. Shadbegian, R., Guignet, D., Klemick, H. & Bui, L. Early childhood lead exposure and the persistence of educational consequences into adolescence. *Environmental Research* **178**, 108643. ISSN: 0013-9351. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935119304402> (1st Mar. 2023) (1st Nov. 2019).
8. Tayi, A. S., Kaeser, A., Matsumoto, M., Aida, T. & Stupp, S. I. Supramolecular ferroelectrics. *Nature Chemistry* **7**. Number: 4 Publisher: Nature Publishing Group, 281–294. ISSN: 1755-4349. <https://www.nature.com/articles/nchem.2206> (8th Feb. 2023) (Apr. 2015).
9. Horiuchi, S., Kumai, R., Fujioka, J. & Tokura, Y. Supramolecular approach to organic ferroelectrics. *Physica B: Condensed Matter. Proceeding of the 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets; Yamada Conference LXIV* **405**, S334–S337. ISSN: 0921-4526. <https://www.>

---

sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609012708 (1st Mar. 2023) (1st June 2010).

10. Bender, C. J. Theoretical models of charge-transfer complexes. *Chemical Society Reviews* **15**. Publisher: The Royal Society of Chemistry, 475–502. ISSN: 1460-4744. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1986/cs/cs9861500475> (1st Mar. 2023) (1st Jan. 1986).
11. Liu, H. *et al.* Ferroelectricity in organic materials: from materials characteristics to de novo design. *Journal of Materials Chemistry C* **10**. Publisher: The Royal Society of Chemistry, 13676–13689. ISSN: 2050-7534. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/tc/d2tc01330d> (8th Feb. 2023) (29th Sept. 2022).
12. Walker, J. *et al.* Super-coercive electric field hysteresis in ferroelectric plastic crystal tetramethylammonium bromotrichloroferrate(III). *Journal of Materials Chemistry C* **8**. Publisher: The Royal Society of Chemistry, 3206–3216. ISSN: 2050-7534. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/tc/c9tc06918f> (8th Mar. 2023) (5th Mar. 2020).
13. Løndal, N. S. *Effects of material structure on the electrical properties of ferroelectric plastic crystal tetramethylammonium bromotrichloroferrate(III)* Accepted: 2021-09-28T18:11:14Z. Master thesis (NTNU, 2020). <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/2785286> (14th Mar. 2023).
14. Walker, J. *et al.* Mesophase Transitions in [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][FeBrCl<sub>3</sub>] and [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][FeBrCl<sub>3</sub>] Ferroic Plastic Crystals. *Chemistry of Materials* **34**. Publisher: American Chemical Society, 2585–2598. ISSN: 0897-4756. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03778> (8th Mar. 2023) (22nd Mar. 2022).
15. Ai, Y., Lv, H.-P., Wang, Z.-X., Liao, W.-Q. & Xiong, R.-G. H/F substitution for advanced molecular ferroelectrics. *Trends in Chemistry* **3**, 1088–1099. ISSN: 2589-5974. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589597421002173> (22nd Feb. 2023) (1st Dec. 2021).
16. Zhang, T. *et al.* Ferroelectric Homochiral Organic Molecular Crystals. *Crystal Growth & Design* **10**. Publisher: American Chemical Society, 1025–1027. ISSN: 1528-7483. <https://doi.org/10.1021/cg901032c> (22nd Feb. 2023) (3rd Mar. 2010).

- 
17. Wei, Z.-H. *et al.* Rational Design of Ceramic-Like Molecular Ferroelectric by Quasi-Spherical Theory. *Journal of the American Chemical Society* **142**. Publisher: American Chemical Society, 1995–2000. ISSN: 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11665> (22nd Feb. 2023) (29th Jan. 2020).
  18. Bar-Chaim, N., Brunstein, M., Grünberg, J. & Seidman, A. Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics* **45**, 2398–2405. ISSN: 0021-8979. <https://doi.org/10.1063/1.1663605> (20th Apr. 2023) (6th Oct. 2003).
  19. Kholodkova, A. *et al.* Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified Ceramics Based on BaTiO<sub>3</sub> Powder Synthesized in Water Vapor. *Inorganics* **8**, 8 (23rd Jan. 2020).
  20. Lee, E. *et al.* Zr/Ti ratio dependence of the deformation in the hysteresis loop of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Materials Science Letters* **18**, 2025–2028 (1st Dec. 1999).
  21. Tan, Y. *et al.* Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics. *Scientific Reports* **5**. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 9953. ISSN: 2045-2322. <https://www.nature.com/articles/srep09953> (20th Apr. 2023) (7th May 2015).
  22. Houwman, E. P., Nguyen, M. D., Dekkers, M. & Rijnders, G. Intrinsic stability of ferroelectric and piezoelectric properties of epitaxial PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub> thin films on silicon in relation to grain tilt. *Science and Technology of Advanced Materials* **14**, 045006. ISSN: 1468-6996. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5090325/> (20th Apr. 2023) (30th July 2013).
  23. Rehrig, P. W., Trolier-McKinstry, S., Park, S. E. & Messing, G. L. Dielectric and electromechanical properties of barium titanate single crystals grown by templated grain growth. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* **47**, 895–902. ISSN: 0885-3010 (2000).
  24. Ordoñez, J. E., Gomez, M. E., Lopera, W. & Prieto, P. Detailed Study of Structural and Ferroelectric Properties in BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> Bilayers Deposited by Pulsed-Laser Deposition. *Journal of Physics: Conference Series* **614**. Publisher: IOP Publishing, 012009. ISSN: 1742-6596. <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012009> (20th Apr. 2023) (Apr. 2015).

- 
25. Li, S., Bhalla, A. S., Newnham, R. E. & Cross, L. E. Quantitative evaluation of extrinsic contribution to piezoelectric coefficient  $d_{33}$  in ferroelectric PZT ceramics. *Materials Letters* **17**, 21–26. ISSN: 0167-577X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X9390141J> (21st Apr. 2023) (1st July 1993).
  26. Gao, J., Xue, D., Liu, W., Zhou, C. & Ren, X. Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications. *Actuators* **6**, 24 (31st July 2017).
  27. McKeen, L. W. in *Film Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)* (ed McKeen, L. W.) 19–55 (William Andrew Publishing, Boston, 1st Jan. 2012). ISBN: 978-1-4557-2551-9. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455725519000025> (8th Mar. 2023).
  28. Hidayat, D., Taufik, M. & Setianto, S. One-step synthesis of lead zirconate titanate particles using a solid-state reaction method. *Heliyon* **8**, e09125. ISSN: 2405-8440. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844022004133> (24th Apr. 2023) (1st Mar. 2022).
  29. Yáñez-Limón, J. M. *et al. Synthesis of PZT Ceramics by Sol-Gel Method and Mixed Oxides with Mechanical Activation Using Different Oxides as a Source of Pb* Publication Title: Ferroelectrics - Material Aspects. ISBN: 978-953-307-332-3. <https://www.intechopen.com/chapters/18051> (24th Apr. 2023) (IntechOpen, 24th Aug. 2011).
  30. Huang, H.-L., Cao, G. Z. & Shen, I. Y. Hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate (PZT or Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>) nano-particles using controlled ramping and cooling rates. *Sensors and Actuators A: Physical* **214**, 111–119. ISSN: 0924-4247. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424714001940> (24th Apr. 2023) (1st Aug. 2014).
  31. Walker, J., Scherrer, S., Løndal, N. S., Grande, T. & Einarsrud, M.-A. Electric field dependent polarization switching of tetramethylammonium bromotrichloroferrate(III) ferroelectric plastic crystals. *Applied Physics Letters* **116**. Publisher: American Institute of Physics, 242902. ISSN: 0003-6951. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0004387> (8th Mar. 2023) (15th June 2020).
-

