



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

KERAMICKÉ MATERIÁLY PRO ENERGETIKU

CERAMIC MATERIALS FOR ENERGETICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Pávek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Vojtěch Pávek**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojírenství
Vedoucí práce: **Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Keramické materiály pro energetiku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V současné době rozvoje elektromobility je vyvíjeno značné úsilí ve výzkumu a vývoji zařízení pro uskladnění energie s vysokou energetickou a výkonovou hustotou. Ukládání a také dodávání energie může být řešeno pomocí elektrochemických zařízení jako jsou baterie nebo kondenzátory. Součástí baterií jsou také pevné elektrolyty na bázi oxidů, sulfidů a fosfátů, které jsou díky jejich zvláštním chemickým vlastnostem významnými kandidáty pro praktické aplikace a musí být tedy intenzivně studovány.

Cíle bakalářské práce:

Student nejprve načerpá z dostupné literatury základní informace o keramických materiálech nalézající uplatnění v energetických aplikacích. Posléze se bude věnovat přípravě jednosložkových nebo vícesložkových keramických systémů pomocí pokročilých tvarovacích metod. Připravené materiály prostuduje z hlediska jejich fyzikálních, strukturních, mechanických a elektrických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

KOTOBUKI, M., S. SONG, Ch. CHEN and L. LU. Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries [online]. WORLD SCIENTIFIC, 2018 [cit. 2021-11-11]. ISBN 978-981-323-388-1. Dostupné z: doi:10.1142/10815

CAMPANELLA, D., D. BELANGER and A. PAOLELLA. Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries. Journal of Power Sources [online]. 2021, 482 [cit. 2021-11-11]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228949

KAZYAK, E., R. GARCIA-MENDEZ, W. S. LEPAGE et al. Li Penetration in Ceramic Solid Electrolytes: Operando Microscopy Analysis of Morphology, Propagation, and Reversibility. *Matter* [online]. 2020, 2(4), 1025-1048 [cit. 2021-11-11]. ISSN 25902385. Dostupné z: doi:10.1016/j.matt.2020.02.008

FERGUS, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, 195(15), 4554-4569 [cit. 2021-11-11]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.076

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na ověření elektrických vlastností antiferroelektrických keramických materiálů v binárním systému $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x\text{NaNbO}_3$, $x = (0,22 \text{ a } 0,76)$. Prášky materiálů se submikronovými částicemi byly úspěšně syntetizovány z prekurzorů a následně tepelně zpracovány pomocí dvou metod slinování, tj. SPS a v konvenční peci za přístupu normální atmosféry. Fázová struktura keramických prášků a slinutých vzorků byla změřena rentgenovou difraktoografií a mikrostruktura pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem. Na slinutých vzorcích bylo provedeno měření tvrdosti dle Vickerse. Antiferroelektrické vlastnosti zkoumaných materiálů byl potvrzeny měřením dielektrických vlastností, nepovedlo se však dosáhnout vysoké energetické kapacity u žádného ze vzorků. Přesto tyto antiferroelektrické materiály jeví potenciál pro budoucí využití v bezolovnatých keramických uložistiích energie.

Klíčová slova

Antiferroelektrika; systém BNT-NN; SPS; keramika

Abstract

This work focuses on verification of electric properties of antiferroelectric ceramic materials in binary system of $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x\text{NaNbO}_3$, $x = (0.22 \text{ and } 0.76)$. Powders of these materials with submicron particle size were successfully prepared from precursors and thermally treated using two sintering methods i.e., SPS and in conventional furnace in oxidizing atmosphere. Phase structure of ceramic powders and sintered samples was measured using X-ray diffractometry and microstructure was observed using scanning electron microscopy. Hardness of sintered samples was tested using Vickers method. Antiferroelectric properties of studied materials were confirmed by measuring their dielectric properties; however, high energy density capacity was not achieved in any of the tested samples. Despite of these results studied antiferroelectric materials show a promising potential for future use in lead-free ceramic energy storage solutions.

Keywords

Antiferroelectrics; BNT-NN system; SPS; ceramics

PÁVEK V. Keramické materiály pro energetiku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 24 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Daniel Drdlík Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Keramické materiály pro energetiku vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Poděkování bych chtěl věnovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Danielu Drdlíkovi, Ph.D. za jeho trpělivost, odborné vedení a pomoc při zpracování a vyhodnocení této práce.

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíle práce.....	2
3	Teoretická část.....	3
3.1	Antiferroelektrická keramika.....	3
3.1.1	Historie	3
3.1.2	Definice antiferroelektrických materiálů.....	4
3.1.3	Struktura antiferroelektrik	4
3.1.4	Hystereze	5
3.1.5	Přechod antiferroelektrické fáze na ferroelektrickou	5
3.2	Využití keramiky na bázi niobičnanu sodného pro uchování energie.....	6
3.2.1	Vlastnosti čistého NaNbO_3	6
3.2.2	Stabilizace antiferroelektrické fáze	7
3.2.3	Nevýhody NaNbO_3	7
3.2.4	Využití antiferroelektrických materiálů	7
4	Experimentální část	9
5	Výsledky a diskuse.....	11
5.1	Analýza připravených keramických prášků	11
5.2	Tepelné zpracování a dilatometrická analýza.....	11
5.3	Rentgenová difrakční analýza	13
5.4	Hustota.....	15
5.5	Mikrostruktura	15
5.6	Mechanické vlastnosti	16
5.7	Elektrické vlastnosti	17
6	Závěr.....	21
7	Literatura	22

1 Úvod

Keramické materiály mají zastoupení v mnoha oblastech průmyslu. Jednou z rychle se rozvíjejících oblastí je energetika a elektronika, kde se v posledních desetiletích zvyšuje zájem o vysokokapacitní uložení energie. Hlavní nevýhodou mnoha v současnosti užívaných uložení energie, jako jsou baterie a kondenzátory, je využití vysoce reaktivních prvků jako lithium nebo organických polymerů. Se zvyšující se poptávkou po těchto uložení energie se zvyšuje i počet nehod způsobených jejich reaktivností. Například lithiové baterie lze nesnadno uhasit v případě požáru. Proto je jedním z cílů, kromě zvýšení jejich kapacity, i zvýšení bezpečnosti. V této oblasti jsou velmi slibné právě keramické materiály, které jsou většinou inertní nebo alespoň méně náchylné na samovznícení v případě nehody nebo poruchy. Ale také nabízí potenciál pro mnohem vyšší energetickou kapacitu.

V nedávné době byly objeveny keramiky s antiferroelektrickými vlastnostmi s potenciálem výrazně zvýšit kapacitu kondenzátorů, díky vnitřní krystalické přeměně vyvolané vnějším elektrickým polem. Tato přeměna může pojmout velké množství energie a následně je při odstranění vnějšího elektrického pole s malými ztrátami opět uvolnit. Takovéto kondenzátory by v budoucnu mohly konkurovat svojí kapacitou konvenčním bateriím a zároveň poskytnout rychlost nabíjení stávajících kondenzátorů.

V této práci jsou studovány mikrostrukturní, mechanické a elektrické vlastnosti antiferroelektrických materiálů v binárním systému BNT-NN, konkrétně pro materiály $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ a $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$, které jsou jedním z kandidátů pro uchování energie při velkém teplotním i frekvenčním rozsahu.

2 Cíle práce

Student načerpá z dostupné literatury základní informace o antiferroelektrických keramických materiálech nalézající uplatnění v energetických aplikacích. V dalším kroku se bude zabývat jejich praktickou přípravou pomocí pokročilých tvarovacích metod. Připravené materiály prostuduje z hlediska jejich fyzikálních, strukturních, mechanických a elektrických vlastností.

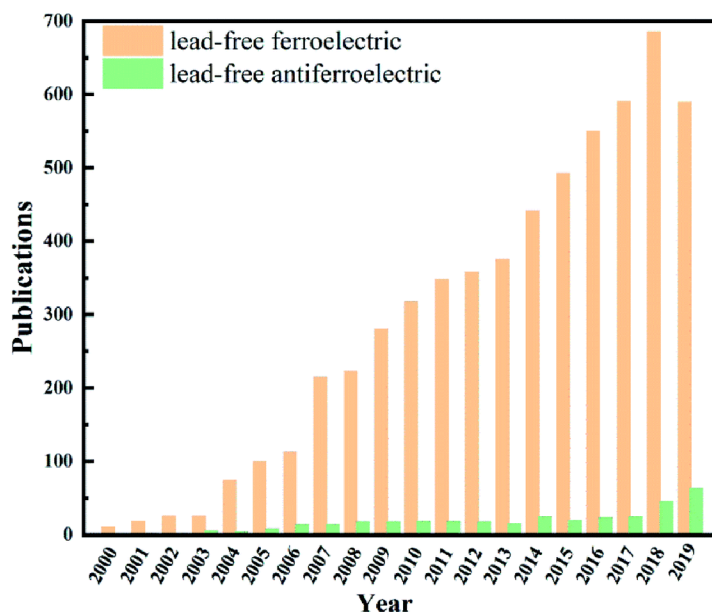
3 Teoretická část

3.1 Antiferroelektrická keramika

3.1.1 Historie

Existence antiferroelektrických materiálů byla předpokládána již od 50. let 20. století, kdy byl tento koncept teoretizován C. Kittlem [1]. V této době však nebyl dostatek důkazů o jejich existenci, jelikož nebyly vyvinuty metody k ověření vlastností těchto materiálů. Později bylo objeveno několik keramik s antiferroelektrickými vlastnostmi, tj. PbZrO_3 , AgNbO_3 a NaNbO_3 , z nichž se dlouhou dobu zkoumala zejména PbZrO_3 keramika, přestože čisté PbZrO_3 je považováno spíše za proto-antiferroelektrikum. To znamená, že specifických vlastností bylo dosaženo při modifikaci PbZrO_3 dopováním, či v kombinaci s jinými keramickými materiály, což ve výsledku vedlo k dosažení dobrých vlastností pro uchování energie. Takto modifikované materiály byly zkoumány pro potenciální využití ve spínačích na konci 60. let [2], ale bylo od nich odstoupeno pro jejich nespolehlivost vyvolanou mechanickým poškozením od častých fázových přeměn.

Díky komplexnímu popisu fázového diagramu pevné sloučeniny PbZrO_3 - PbTiO_3 na začátku 70 let 20. století [3], se zvedl zájem o výzkum přechodu mezi antiferroelektrickou a ferroelektrickou fází tohoto materiálu pro zbrojní průmysl. V posledních 20 letech se ovšem od PbZrO_3 materiálu začíná ustupovat, zejména kvůli omezením spjatým s ochranou životního prostředí vzhledem k toxické povaze olova, a také díky pokrokům v oblasti keramik na bázi AgNbO_3 a NaNbO_3 , které mají velký potenciál v oblasti vysokokapacitních uložišť energie. Zejména NaNbO_3 se v poslední době dostává více do popředí, díky objevům nových pevných sloučenin zejména s $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ [4, 5]. Na Obr. 1 je deklarován zvyšující se zájem o antiferroelektrické materiály vědeckou komunitou vyjádřený v narůstajícím množství publikovaných prací na toto téma.



Obr. 1 Časová závislost počtu publikací týkajících se výzkumu bezolovnatých ferroelektrických a antiferroelektrických materiálů. [6]

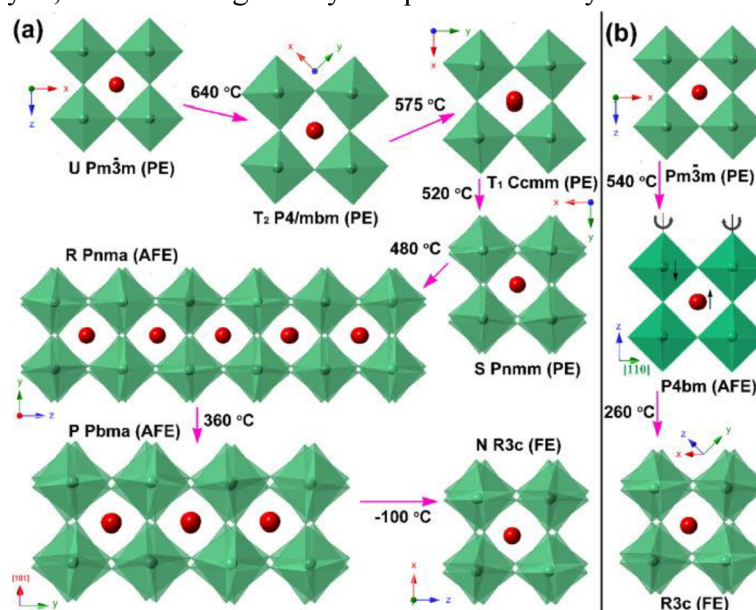
3.1.2 Definice antiferroelektrických materiálů

Definice antiferroelektrických materiálů je těsně spjata s definicí a vlastnostmi ferroelektrických materiálů, podobně jako jsou na sobě závislé definice ferromagnetických a antiferromagnetických materiálů. Ferroelektrika jsou známá svou samovolnou polarizací, se kterou lze reverzibilně manipulovat externím elektrickým polem. Antiferroelektrika jsou také schopná samovolné polarizace, avšak sousední molekuly jsou zároveň polarizovány opačným směrem, což má za následek celkovou nulovou polarizaci na makroskopické úrovni [1]. Druhou a novější definicí antiferroelektrik, je definice dle Rabeho [7], tedy na základě přeměny prvního řádu z antiferroelektrika na ferroelektrikum a opačně, která je vyvolaná vnějším elektrickým polem. Přeměna prvního řádu je definována nerovností první derivace volné entalpie, typickým přechodem prvního řádu jsou skupenské přeměny např. vody. Podle Rabeho definice však některé materiály, hlavně v oblasti relaxorových antiferroelektrik, nejsou skutečnými antiferroelektriky, protože v nich při působení elektrického pole nedochází k požadované přeměně prvního řádu.

3.1.3 Struktura antiferroelektrik

Všechny tři výše zmíněné materiály mají strukturu perovskitu, tedy oxidu dvou prvků ABO_3 , kationty A a B mají náboj o velikosti $A^{2+}B^{4+}O_3$ (obecně nejběžnější), $A^{1+}B^{5+}O_3$ nebo $A^{3+}B^{3+}O_3$. Část atomů na pozici A a B může být také substituována za jiný prvek. Takto vzniklé sloučeniny se poté zapisují $(A_xA_{1-x})BO_3$ pro substituci prvku A, $A(B_xB_{1-x})O_3$ je-li nahrazena část prvků B a $(A_xA_{1-x})(B_xB_{1-x})O_3$ dojde-li k substituci na obou pozicích.

Perovskity obecně vytváří modifikace kubické krystalické mřížky viz. Obr. 2, kde jsou naznačeny vzájemné orientace molekul v krystalické struktury $NaNbO_3$ (NN) a $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ (BNT) perovskitů v závislosti na jejich teplotě. Tyto kubické mřížky jsou díky své struktuře schopny přijmout téměř všechny prvky periodické soustavy [8], což jim propůjčuje širokou škálu uplatnění. Některými kombinacemi prvků pak lze docílit dobrých ferroelektrických, antiferroelektrických, ale i ferromagnetických a piezoelektrických vlastností.

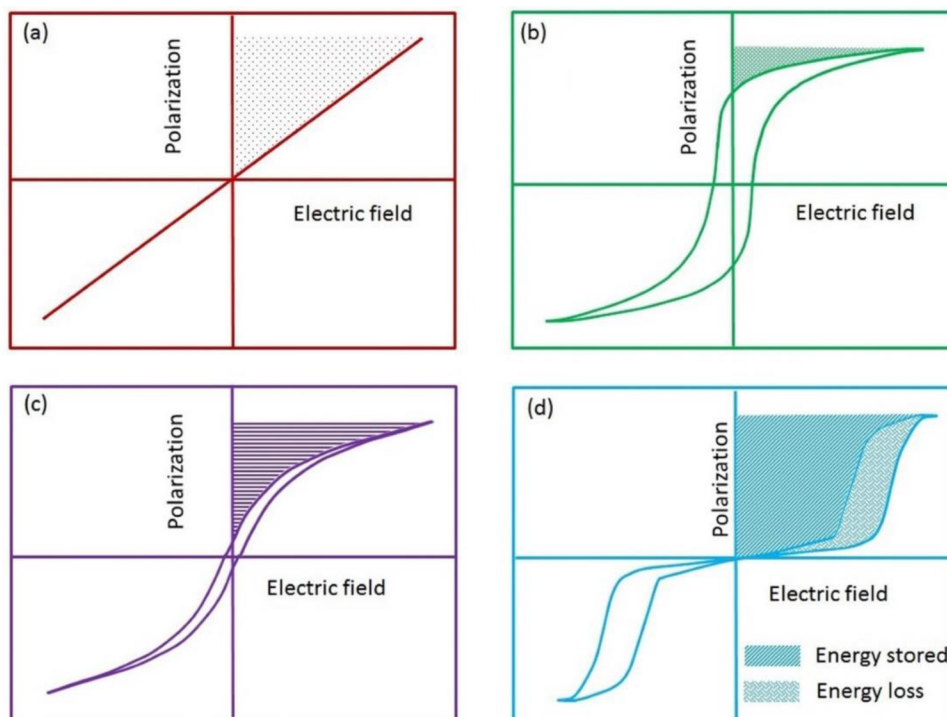


Obr. 2 Model krystalické struktury NN (a) a BNT (b) keramiky při různých teplotách. [9]

3.1.4 Hystereze

Hystereze popisuje stav systému v závislosti na jeho předchozím stavu a je používána v mnoha odvětvích vědy. Nejčastěji jsou používány hysterezní smyčky spjaté s elektrickým polem a nábojem, tedy jak se mění potenciální energie v kondenzátoru v závislosti na elektrickém poli, nebo deformace krystalické mřížky v závislosti na elektrickém poli. Velmi častou je hystereze lineárního dielektrika Obr. 3 (a), dále smyčka pro ferroelektrické materiály Obr. 3 (b) a pro tuto práci nejdůležitější hysterezní křivka pro relaxorové antiferroelektrické materiály Obr. 3 (c) a antiferroelektrické materiály Obr. 3 (d). Tyto hysterezní smyčky pak popisují efektivitu dielektrika pro uchování energie, kde plocha mezi křivkami hystereze vyjadřuje energii ztracenou během polarizace materiálu, nejčastěji ve formě tepla.

Ačkoli jsou antiferroelektrika v makroskopickém měřítku nepolární, při použití dostatečně velkého vnějšího elektrického pole, lze dosáhnout polarizace, tedy přechodu na ferroelektrickou fázi. Tato transformace je možná díky malému rozdílu energie mezi jednotlivými fázemi, který lze překonat právě aplikací vnějšího elektrického pole. Jeden z důkazů tohoto přechodu je právě charakteristická dvojitá hysterezní smyčka ukázaná na Obr. 3 (d), na které je patrný přechod na ferroelektrickou fázi a zpět na antiferroelektrickou fázi. Tato smyčka se ovšem nevyskytuje pouze u antiferroelektrik a nemůže být považována jako přímý důkaz objevení této fáze.



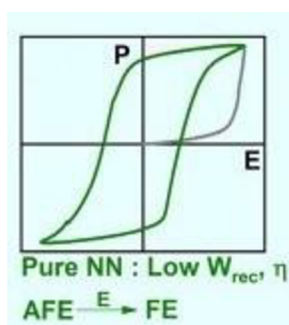
Obr. 3 Hysterezní smyčky pro (a) lineární dielektrikum, (b) ferroelektrikum, (c) relaxorové antiferroelektrikum a (d) antiferroelektrikum. [10]

3.1.5 Přechod antiferroelektrické fáze na ferroelektrickou

Antiferroelektrika jsou schopna přecházet na ferroelektrickou fázi a díky tomu nabízejí vysoký potenciál pro uchování energie právě v tomto fázovém přechodu. Ten nastává ve formě transformace prvního řádu, kdy dochází k náhlé skokové přeměně z jedné fáze na druhou.

To má za následek prudké navýšení polarizace při malém navýšení elektrického pole, čímž je možné dosáhnout vysoké hodnoty uchované energie.

Velkým problémem antiferroelektrických materiálů je ale neefektivita přechodu na ferroelektrickou strukturu a zpět. Tento přechod totiž u některých materiálů vůbec nenastává, nebo častěji, je pouze jednosměrný, jak je ukázáno na Obr. 4, kde se ferroelektrická fáze nedokáže změnit zpět na antiferroelektrickou, jako například u čistého NaNbO_3 , a je nutné keramiku modifikovat dopováním jinými prvky, nebo ji kombinovat s jinými materiály. V nedávné době se k docílení vyšší efektivity a lépe tvarované hysterezní křivky začalo využívat tzv. relaxorových antiferroelektrických keramik. Tyto materiály jsou údajně schopné dosáhnout úzkých hysterezních křivek podobných křivkám lineárních dielektrik. Avšak v poslední době se spekuluje o tom, zda jde opravdu o antiferroelektrika nebo nikoli, kvůli nedostatku důkazů o fázovém přechodu vyvolaném elektrickým polem podle Robeho definice [7]. V tomto ohledu je zapotřebí další výzkum k odhalení, zda doopravdy dochází k přeměně prvního řádu.



Obr. 4 Jednosměrná přeměna AFE fáze na FE. [11]

Vzhledem k malému množství znalostí o přesném průběhu změny krystalické mřížky u zkoumaných materiálů nelze zatím přesně říct, jakým způsobem probíhá. Pouze u některých materiálů byl proveden výzkum a detailní charakterizace krystalů. Jako příklad může sloužit $0,91\text{NaNbO}_3-0,06\text{BaZrO}_3-0,03\text{CaZrO}_3$ keramika. Zde byla pozorována změna z ortorhombické struktury antiferroelektrické fáze u vzorku před působením elektrického pole, na monolitickou strukturu ferroelektrické fáze při působení elektrického pole, a následně na monolitickou antiferroelektrickou strukturu po odstranění elektrického pole. Při následných cyklech struktura zůstávala monolitickou pro obě fáze [12]. S ohledem na malou energii vyžadovanou k přechodu mezi jednotlivými fázemi lze uvažovat, že změny ve struktuře krystalických mřížek budou malé, vzhledem nedostatečnému množství energie dodané z vnějšího elektrického pole pro větší transformace.

3.2 Využití keramiky na bázi niobičnanu sodného pro uchování energie

3.2.1 Vlastnosti čistého NaNbO_3

Antiferroelektrická struktura v čistém NaNbO_3 , je za normálních podmínek nestabilní, a i u čerstvě slinutého materiálu není tato struktura zaručená. Tento jev je pravděpodobně způsoben malou energií potřebnou k přechodu z jedné fáze na druhou, přibližně 1 MeV/f.u. [13]. Navíc přechod na ferroelektrickou fázi se zdá být jednosměrný a nelze jej spontánně vrátit

po odstranění elektrického pole. Jedinou známou obousměrnou transformací mezi fázemi je výzkum Crosse a Nicholsona, kde byl u malého procenta monokrystalických vzorků docílen obousměrný přechod mezi fázemi, a to pouze po zahřátí vzorků na teplotu téměř 250 °C [14].

3.2.2 Stabilizace antiferroelektrické fáze

Z důvodu jednosměrného přechodu na ferroelektrickou fázi u čistého NaNbO_3 bylo potřeba antiferroelektrickou fázi stabilizovat a tím dosáhnout dvojité hysterezní smyčky. Jedním z navrhovaných způsobů pro stabilizaci antiferroelektrické fáze, bylo kombinování s jinými perovskitovými materiály za cílem snížení Goldschmidtova faktoru tolerance při zachování rozdílů elektronegativit v novém materiálu. Tímto způsobem byl Shimizu [13] schopen připravit binární soustavu $\text{NaNbO}_3\text{-CaSnO}_3$, která vykazovala hysterezní smyčku s dvojitou polarizací. Na základě tohoto úspěchu byla tato strategie použita pro objevení struktur obsahujících např.: SrZrO_3 , CaHfO_3 a BaZrO_3 v kombinaci s NaNbO_3 .

Takto vzniklá antiferroelektrika však stále vykazují velkou hysterezi, proto jsou hledány další metody pro stabilizaci antiferroelektrické fáze a zmenšení hysterezních smyček. Jedním ze způsobů pro získání lepších vlastností, je hledání optimálnějších materiálů, často se složitějším stechiometrickým vzorcem, a tudíž i složitější přípravou.

Druhým slibný směr je v oblasti relaxorových antiferroelektrik. S touto strategií přišel Zhou v roce 2018, kdy ve svém výzkumu přidal Bi_2O_3 k NaNbO_3 . Substitucí atomů sodíku atomy bismutu byl schopen dosáhnout vyšší hodnoty průrazného napětí, a snížit zbytkovou polarizaci, tedy zmenšit velikost hysterezní smyčky, a ve výsledku výrazně zvýšit potenciální kapacitu pro uchování energie [15].

Na základě výzkumu Zhou bylo následně použito relaxorové ferroelektrikum ve formě $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ za cílem zkombinování vysokého potenciálu pro uchování energie, který nabízí antiferroelektrika s malou hysterezi relaxorových ferroelektrik. Právě v binární soustavě $\text{NaNbO}_3\text{-(Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ objevil Qi materiály s vysokou energetickou kapacitou 12,2 J/cm³ s účinností $\eta = 69 \%$ [5] a energetickou kapacitou 7,02 J/cm³ s účinností $\eta = 85 \%$ [4]. Vlastnosti těchto materiálů jsou blíže prozkoumány v této práci.

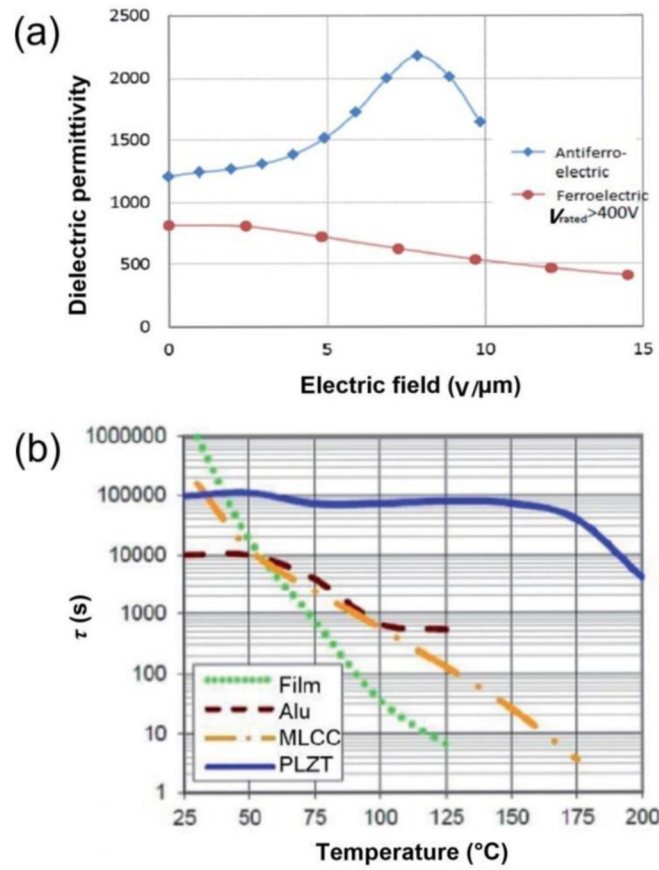
3.2.3 Nevýhody NaNbO_3

Antiferroelektrika na bázi NaNbO_3 s sebou sice nepřináší obavy o toxicitě jako materiály na bázi PbZrO_3 , nebo problémy s cenou vstupních surovin jako u AgNbO_3 , stále ale mají své potíže, které je nutno překonat. Mnoho výzkumů tvrdí, že tyto materiály lze zpracovávat a vypalovat za přístupu běžné atmosféry, což je velkou výhodou pro sériovou výrobu. Nestálost sloučeniny Na_2O ale přináší mnoho potíží spojených se svým zpracováním, obzvláště během slinování při vysokých teplotách. Za vysoké teploty se Na_2O chová jako tavidlo, které může poškodit vyzdívkou pece, a sodík se má tendenci odpařovat, čímž se mění výsledný stechiometrický vzorec a vlastnosti materiálu.

3.2.4 Využití antiferroelektrických materiálů

Jak bylo již zmíněno, jedno z prvních potencionálních využití antiferroelektrických materiálů bylo spínání elektrických součástí. Od tohoto využití se však záhy upustilo z důvodu nízké spolehlivosti. Dalším a v poslední době velmi slibným využitím pro antiferroelektrika, je

oblast keramických kondenzátorů díky jejich dielektrické permitivitě, která se na rozdíl od klasických dielektrik zvyšuje se zvyšujícím se elektrickým polem, jak je ukázáno na Obr. 5 (a), a také díky vysokému izolačnímu odporu, který se příliš nemění se zvyšující se pracovní teplotou, což je demonstrováno na Obr. 5 (b) modrou křivkou.



Obr. 5 Závislost dielektrické permitivity na elektrickém poli (a) a izolační konstanta $R \cdot C$ (R odpor, C kapacitance) v závislosti na teplotě (b) [16]

4 Experimentální část

V práci byly připraveny dva materiály z binárního systému $x(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - (1-x)\text{NaNbO}_3$ ($x = 0,78$ a $0,24$), BNT-NN. Keramiky byly syntetizovány z prekurzorů Bi_2O_3 (Spolchemie, ČR), Na_2CO_3 (p.a., Lachema, ČR), TiO_2 (99,99 % Beijing Dimension Titanium Industry, Čína) a Nb_2O_5 (99,99 %, Verochem, ČR), které byly nejdříve sušeny po 24 h při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$. Prekurzory navážené podle vybrané stechiometrie byly smíchány s 25 ml isopropyl alkoholu (p.a., Lachner, ČR) a následně homogenizovány mletím pomocí mlecích tělísek z oxidu zirkoničitého po dobu 24 h v horizontálním mlýnu při 200 ot/min. Homogenizované materiály byly následně vysušeny při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 72 h a kalcinovány v peci při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 h.

Kalcinované materiály byly ručně rozdrceny v hmoždíři a část byla odebrána na pozdější zpracování metodou SPS (Spark Plasma Sintering). Zbýlá část byla smíchána vždy s 1 % vodným roztokem polyvinylalkoholu (PVA) Mowiol 10-98 (Sigma-Aldrich, Německo) a malým množstvím oktanolu (97 %, Acros organics, Velká Británie). Tyto suspenze byly opět homogenizovány mletím pomocí mlecích tělísek z oxidu zirkoničitého v horizontálním mlýnu po dobu 24 h při 200 ot/min a poté vysušeny při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 72 h. Připravené keramické vzorky obohacené o PVA byly následně jednoose lisovány v kovové formě o průměru 16 mm tlakem 50 MPa pomocí přístroje BSML 2 (Brio Hranice, Česká republika). Pro dosažení vyšší hustoty byly vzorky následně lisovány izostatickým lisem za studena (Cold Isostatic Press – CIP) na stroji KIP 300 E (P/O/WEBBER GmbH, Německo) tlakem 500 MPa.

Zhutněné vzorky byly vypáleny v peci na teplotu $550\text{ }^\circ\text{C}$ po 4 h pro vypálení PVA a následně konvenčně slinuty při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 h v normální atmosféře. Kalcinované práškové materiály bez obsahu PVA byly zhutněny a slinuty metodou SPS (Dr. Sinter 625, Fuji Electronics Industrial, Co., Japonsko) v grafitové formě o průměru 12 mm na teplotě $1100\text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí ohřevu $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ po dobu 5 min a aplikovaným tlakem 50 MPa. Na Obr. 6 je ukázáno zařízení SPS použité v experimentální práci.



Obr. 6 Příklad přístroje SPS sloužící ke zhutnění a slinutí keramických těles

U slinutých keramik byla změřena jejich relativní hustota Archimedovou metodou podle normy ČSN EN 623-2. Fázové složení bylo určeno pomocí rentgenové difrakční analýzy (RTG)

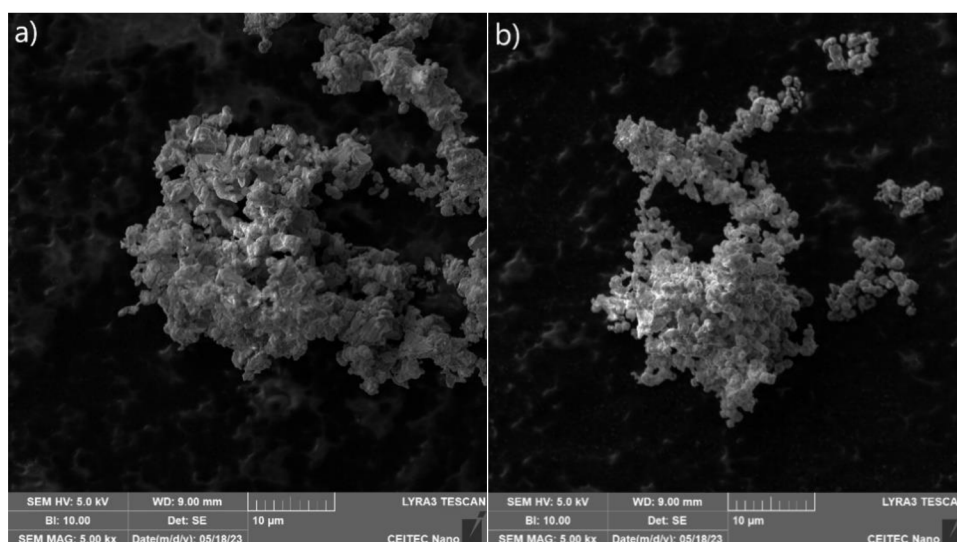
v přístroji Rigaku 3 (SmartLab, Japonsko). Mikrostruktura syntetizovaných keramických prášku a slinutých vzorků s upraveným povrchem keramografickými metodami byla sledována na invertovaném optickém mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1m (ZEISS Microscopy, Německo) a pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Lyra 3 (SEM, Tascan, Česká republika) Tvrdost vzorků byla změřena metodou dle Vickerse zátěžnou silou 9,8 N na stroji THV-(1-50)MD (Lyric, Čína), přičemž bylo provedeno 10 měření. Dielektrické vlastnosti (permitivita a ztrátový součinitel) byly naměřeny pomocí přístroje 4294A (Agilent, USA) na frekvenci 1 kHz za teploty místnosti. Polarizační charakteristiky byly měřeny za pokojové teploty na přístroji AixPES (AixACCT, Německo), kde tyto křivky byly naměřeny pro sinusový signál o frekvenci 1 a 10 Hz a různé amplitudě napětí aplikovaného na vzorek.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Analýza připravených keramických prášků

Syntetizované keramické prášky antiferroelektrických materiálů $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ a $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ byly po kalcinaci na teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ pozorovány pomocí SEM. Na Obr. 7 jsou ukázány mikrofotografie typického tvaru a velikosti částic jednotlivých materiálů.

Keramické částice připravené pro výrobu antiferroelektrické keramiky se nejčastěji vyskytovaly ve formě shluků o přibližné velikosti $5 - 30\text{ }\mu\text{m}$. Tato velikost byla způsobena především způsobem přípravy keramických prášků, zejména pak jejich finální úpravou v hmoždíři. Jednotlivé aglomeráty byly tvořeny menšími částicemi. V případě prášku $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ se jednalo o částice se spíše oválnou morfologií o rozměrech $\sim 470\text{ nm}$. Druhý zkoumaný materiál, $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$, měl částice převážně kulovitého tvaru o průměru $\sim 360\text{ nm}$.



Obr. 7 SEM mikrofotografie částic antiferroelektrických materiálů $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ a) a $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ b)

Mechanochemická syntéza keramického prášku se ukázala jako efektivní pro přípravu submikronových částic a umožnila přípravu široké distribuce velikostí aglomerátů. Tato distribuce je výhodná pro zhutňovací metody využívající tlaku ve formě. Během lisování musí menší částice a aglomeráty zaplnit prázdné prostory mezi většími aglomeráty a vytvářet tak kompaktní těleso. Jako optimální se pro suché lisování (např. jednoosé lisování) uvažuje velikost částic/aglomerátu mezi 20 až $200\text{ }\mu\text{m}$ [17]. Tento předpoklad se potvrdil, neboť prášky byly následně zpracovány jednoosým lisováním. Výsledné vzorky byly v požadovaném tvaru a bez povrchových vad.

5.2 Tepelné zpracování a dilatometrická analýza

Antiferroelektrické keramiky na bázi systému BNT-NN jsou svým složením velmi náchylné k dekompozici při vystavení přirozené atmosféře za působení vyšších teplot. Proto byly zvoleny dvě metodiky tepelného zpracování.

První se odehrála v konvenční peci, kde byly jednoose slisované a následně za studena izostaticky lisované vzorky nejdříve vypáleny na 550 °C pro vypálení pojiv použitých pro zvýšení manipulačních pevností. Následně byly vzorky umístěny do korundových kelímků, položeny na podsyp z antiferroelektrického prášku a zakryty. Vzorky byly slinuty na teplotě 1300 °C v přirozené vzdušné atmosféře. Ukázalo se, že materiál $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ lze tímto způsobem efektivně slinout. U vzorku nedošlo ke zkroucení nebo nežádoucí chemické reakci s podsypovým práškem nebo kelímkem. Na druhou stranu, materiál $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ v konvenční peci kompletně zreagoval. Z tohoto důvodu bude dále hodnocen pouze jeden vzorek připravený v konvenční peci. Toto chování bylo zřejmě způsobeno drobnou odchylkou od požadované stechiometrie, která způsobila nestabilitu systému a jeho reakci s Al_2O_3 .

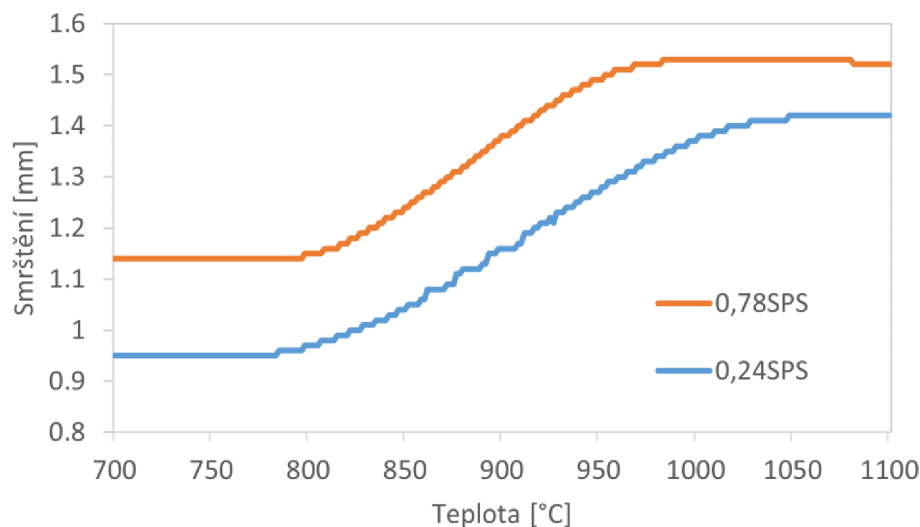
Pro potlačení případné reakce, byla jako druhé slinovací a také zhutňovací metody použito SPS. Slinování probíhalo za vakua, přičemž grafitová forma byla vystlána grafitovým papírem. Tímto způsobem se za teploty 1100 °C podařilo slinou oba antiferroelektrické materiály. Pro zjednodušení orientace ve vzorcích je uvedena Tab. 1, kde je uveden zkrácený název vzorku dále užívaný v této práci, materiál, ze kterého je vzorek vyroben, a slinovací metoda.

Tab. 1 Sumarizace materiálové podstaty a označení vzorků a metod jejich slinování

Označení	Materiál	Slinovací metoda
0,78SPS	$0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$	SPS
0,24SPS	$0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$	SPS
0,24KP	$0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$	Konvenční pec

Během slinování metodou SPS bylo možné sledovat dilatometrické chování obou typů antiferroelektrických materiálů. Tento záznam je zobrazen na Obr. 8. V redukční atmosféře docházelo u vzorku 0,24SPS k začátku slinování za teploty 780 °C, přičemž u vzorku 0,78SPS byl počátek slinování pozorován až při 800 °C. Tento vzorek také slinoval podstatně kratší dobu, jelikož konec jeho smrštění lze stanovit při 960 °C. Naproti tomu vzorek 0,24SPS ukončil své slinování až při 1040 °C. Bylo by velmi zajímavé a žádoucí porovnat tato dilatometrická data s daty získanými v oxidační atmosféře. Takové měření ale bylo znemožněno z důvodu vysoké reaktivity zkoumaných materiálů a obavy z případného vypařování Na iontů. Přesto

se další výzkum v tomto tématu jeví jako velmi zajímavý a přínosný pro pochopení slinovacích procesů v antiferroelektrických materiálech.



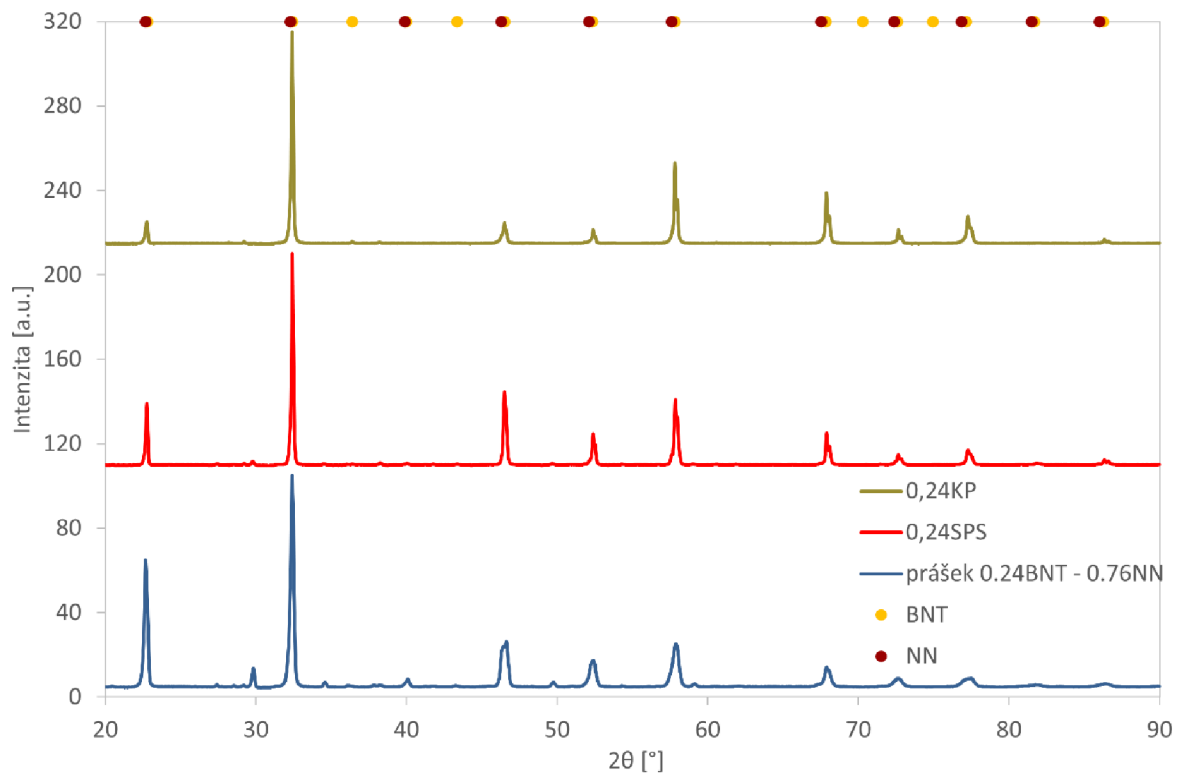
Obr. 8 Smrštění materiálů 0,78SPS (oranžová) a 0,24SPS (modrá) v závislosti na teplotě slinování

5.3 Rentgenová difrakční analýza

Analýza fázového složení materiálu byla provedena pomocí rentgenové difrakce. Difraktogramy vzorků 0,24SPS a 0,24KP byly porovnány s difraktogramem kalcinovaného prášku $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$, ze kterého byly vyrobeny. Pozice píků v difraktogramech byly také porovnány s pozicemi píků standardního měření čistých materiálů NN a BNT z databáze (NN – CODE 01-074-2446, BNT – CODE 96-210-3297).

Z difraktogramu práškového materiálu na Obr. 9 je patrná nižší ostrost naměřených píků. To naznačuje nižší krystalinitu prášku, která se ovšem u slinutých materiálů zvýšila. Zostření píků se výrazněji projevilo u vzorku slinutého v konvenční peci, kde byla při slinování dosažena vyšší teplota. Na Obr. 9 je také viditelné snížení intenzity píků při úhlu $2\theta = 22,7^\circ$ u obou slinutých vzorků, poukazující na možné odpaření sodíku během tepelného zpracování. U vzorku 0,24KP došlo také k vymizení píku $2\theta = 40,0^\circ$ a výraznému snížení intenzity píku změřeným pod úhlem $2\theta = 46,3^\circ$, pravděpodobně následkem reakce materiálu vzorku s oxidační atmosférou v konvenční peci.

Porovnáním naměřených dat standardními hodnotami difrakce získaných z databáze pro materiály NN a BNT, byly objeveny píky nečistot prášku antiferroelektrické keramiky. Většina nečistot byla odstraněna během slinovacího procesu, zvláště potom při slinování v konvenční peci. Příkladem je pík $2\theta = 29,8^\circ$, jehož intenzita byla výrazně zredukována během slinování metodou SPS a zcela odstraněna v konvenční peci. Stejný výsledek lze pozorovat pro píky $2\theta = 34,6^\circ$; $2\theta = 49,7^\circ$ a $2\theta = 59,1^\circ$.

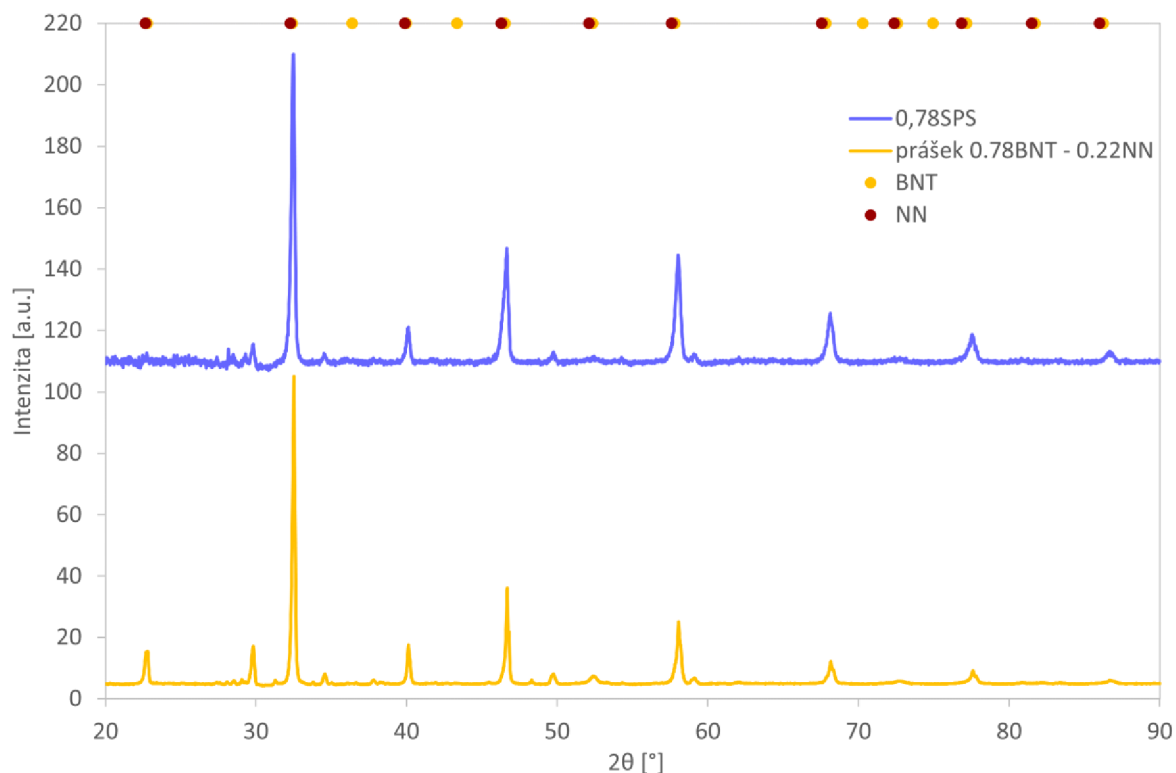


Obr. 9 Rentgenová difrakční analýza kalcinovaného materiálu $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ (modrá) následně slinutého pomocí SPS (červená) nebo v peci v normální atmosféře (zelená)

Rentgenová difrakční analýza byla provedena i na vzorku 0,78SPS a prášku $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$. Získaná data byla opětovně porovnána se standartními hodnotami keramiky NN a BNT z databáze.

Podobně jako u vzorků 0,24SPS a 0,24KP i zde došlo ke snížení intenzity píku $2\theta = 22,7^\circ$ jak je viditelné na Obr. 10. Z důvodu malého množství NaNbO_3 , pro který je tento pík dominantní, ve vzorku 0,78SPS vedlo snížení intenzity k jeho téměř úplné ztrátě. Pozice píku v difraktogramu vzorku 0,78SPS jsou velmi podobné pozicím píků v difraktogramu uvedenému v práci Qi a kol. [9].

Vzorek 0,78SPS vykazoval po porovnání s hodnotami NN a BNT z databáze kontaminaci, konkrétně pro $2\theta = 29,8^\circ$; $2\theta = 34,6^\circ$ a $2\theta = 49,7^\circ$. Tato kontaminace se vyznačovala stejnou pozicí píků jako v případě měření 0,24SPS a 0,24KP. Je tedy velmi pravděpodobné, že se jedná o nečistoty vnesené během přípravy prášku, nebo nečistoty v prekurzorech použitých pro přípravu keramických prášků. Pro přípravu čisté antiferroelektrické keramiky by bylo vhodné provést bližší měření složení keramických prášků a nalezení původu kontaminace.



Obr. 10 Rentgenová difrakční analýza kalcinovaného prášku $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ (žlutá) následně slinutého pomocí SPS (modrá)

5.4 Hustota

Hustota vzorku 0,24KP tj. $4,98 \text{ g/cm}^3$, byla vyšší, než vzorku 0,24SPS s naměřenou hustotou $4,88 \text{ g/cm}^3$. Hodnoty naměřených hustot se mírně liší od teoretické hustoty NN $4,52 \text{ g/cm}^3$. Toto měření samo o sobě naznačuje mírnou nestechiometrii během přípravy keramického prášku nebo možné odpaření sodíku během slinovacího procesu. Toto odpaření může následně vést k nahrazení atomů sodíku atomy bismutu v krystalické struktuře BNT a vytvoření fáze BiTiO_3 , která má vyšší molekulární hmotnost $304,86 \text{ g/mol}$, oproti molekulární hmotnosti BNT s $211,87 \text{ g/mol}$. Nicméně tato fáze nebyla zachycena na difraktogramech po RTG analýze.

U materiálu 0,78SPS byla naměřena hustota $5,73 \text{ g/cm}^3$, která je blízká teoretické hustotě čistého BNT $5,91 \text{ g/cm}^3$ a poukazuje na možnost podobných jevů jako byly uvedeny u vzorků 0,24KP a 0,24 SPS.

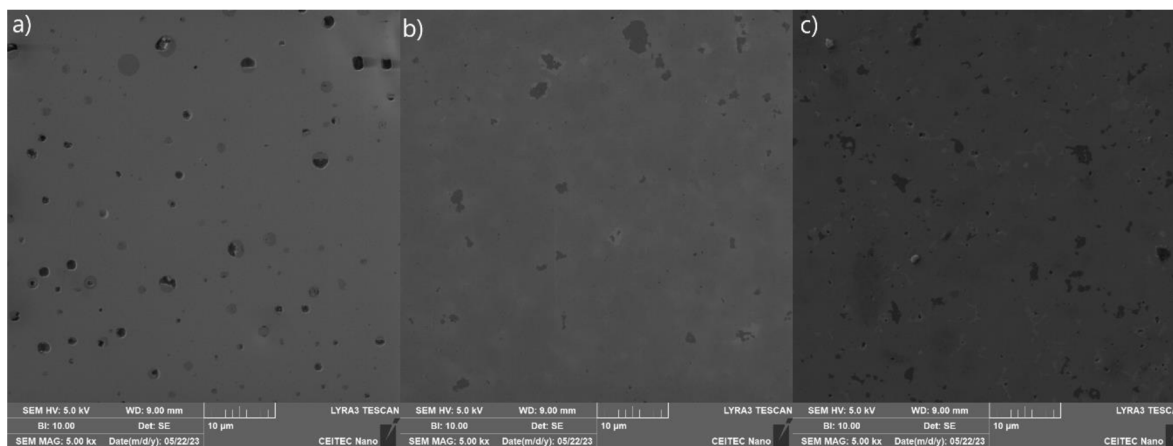
5.5 Mikrostruktura

Keramické materiály byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem, za účelem vyhodnocení mikrostruktury. U vzorku 0,24KP je jasně patrná porozita mikrostruktury, ukázaná na Obr. 11 a). Póry měly převážně kruhový tvar o průměru $0,5 - 2 \mu\text{m}$. Na Obr. 11 a) lze také pozorovat různé fáze tvořící izolované oblasti, které je možné identifikovat podle změny odstínu. Fázový kontrast zachycený SEM je pravděpodobně způsoben vyšším obsahem bismutu, způsobujícím tmavší odstíny.

Obr. 11 b) ukazuje vzorek 0,24SPS, který v porovnání se vzorkem 0,24KP vykazoval výrazně nižší množství a velikost pórů $\leq 0,5 \mu\text{m}$. Podobně jako u vzorku 0,24KP, byl zachycen

fázový kontrast. Na rozdíl od Obr 11 a), jsou na Obr 11 b) viditelné i oblasti se světlejším odstínem, pravděpodobně obsahující vyšší množství lehčího prvku např. Na.

Vzorek 0,78SPS, ukázaný na Obr. 11 c), obsahoval póry o stejné velikosti, jaké byly zaznamenány u 0,24SPS, tj. $\leq 0,5 \mu\text{m}$. Viditelné je na Obr. 11 c) vyšší množství tmavších, ale i světlejších oblastí, než tomu bylo na Obr. 11 b) což by odpovídalo materiálovému složení. Nicméně pro lepší popis mikrostruktury bude v budoucím studiu nutné provést dodatečné analýzy zahrnující např. EDS, VDS, TEM atd. Intenzivnější výzkum této problematiky by mohl nastínit způsoby pro docílení vyšší homogenity antiferroelektrických materiálu na bázi BNT-NN.



Obr. 11 SEM mikrofotografie vzorků a) 0,24KP, b) 0,24SPS a c) 0,78SPS

5.6 Mechanické vlastnosti

Na připravených vzorcích bylo provedeno měření tvrdosti dle Vickerse pro získání dat o této základní mechanické vlastnosti, které v literatuře překvapivě chybí.

Vzorek 0,78SPS dosáhl nejvyšší tvrdosti $6,57 \pm 0,11 \text{ GPa}$. U druhého vzorku připraveného SPS metodou, tj. 0,24SPS byla naměřena v mírně nižší hodnota tvrdosti $6,12 \pm 0,15 \text{ GPa}$. Přestože se nejedná o identické materiály, jsou si chemicky velmi blízké a vezme-li se v úvahu jejich mikrostruktura s velmi nízkým obsahem porozity, je získání podobné tvrdosti očekávatelné. Jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, vzorek 0,24KP měl porézní mikrostrukturu. To se negativně odrazilo na naměřené tvrdosti. Oproti 0,24SPS, který byl připraven ze stejného materiálu, byl tvrdost u vzorku 0,24KP naměřena ve výši $3,82 \pm 0,66 \text{ GPa}$.

Podobné typy materiálů, např. relaxorová ferroelektrika na bázi $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ dosáhla po strukturní optimalizaci hodnot tvrdosti $7,35 \text{ GPa}$ [18]; podobně pak systém $(1-x)(0,6\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3-0,4\text{BiFeO}_3) - x(\text{Na}_{0,4}\text{Sm}_{0,2}\text{NbO}_3)$ vykázal tvrdost $10,70 \text{ GPa}$ [19] nebo relaxorové ferroelektrikum na bázi $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ dosáhlo tvrdosti $8,63 \text{ GPa}$ [20]. Dong a kol. [21] ve své studii připravili na systému NN-BSZ, přesněji $0,90\text{NaNbO}_3 - 0,10\text{Bi}(\text{Zn}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{O}_3$ keramiku, která dosáhla v případě tvrdosti hodnoty $5,49 \text{ GPa}$. Zajímavostí je, že v literatuře se v tuto chvíli vyskytuje jen velmi málo podobných informací o antiferroelektrikách, přičemž tato práce uvádí tyto informace o systému BNT-NN vůbec poprvé.

5.7 Elektrické vlastnosti

Na slinuté vzorky byly nanесeny stříbrnou pastou elektrody o ploše 19,6 mm. U vzorků byly změřeny dielektrické vlastnosti, kdy byla vyhodnocena paralelní kapacita vzorku a následně byla z této hodnoty vypočtena relativní permitivita pomocí vztahu:

$$\varepsilon_r = \frac{C_p \cdot t}{S} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

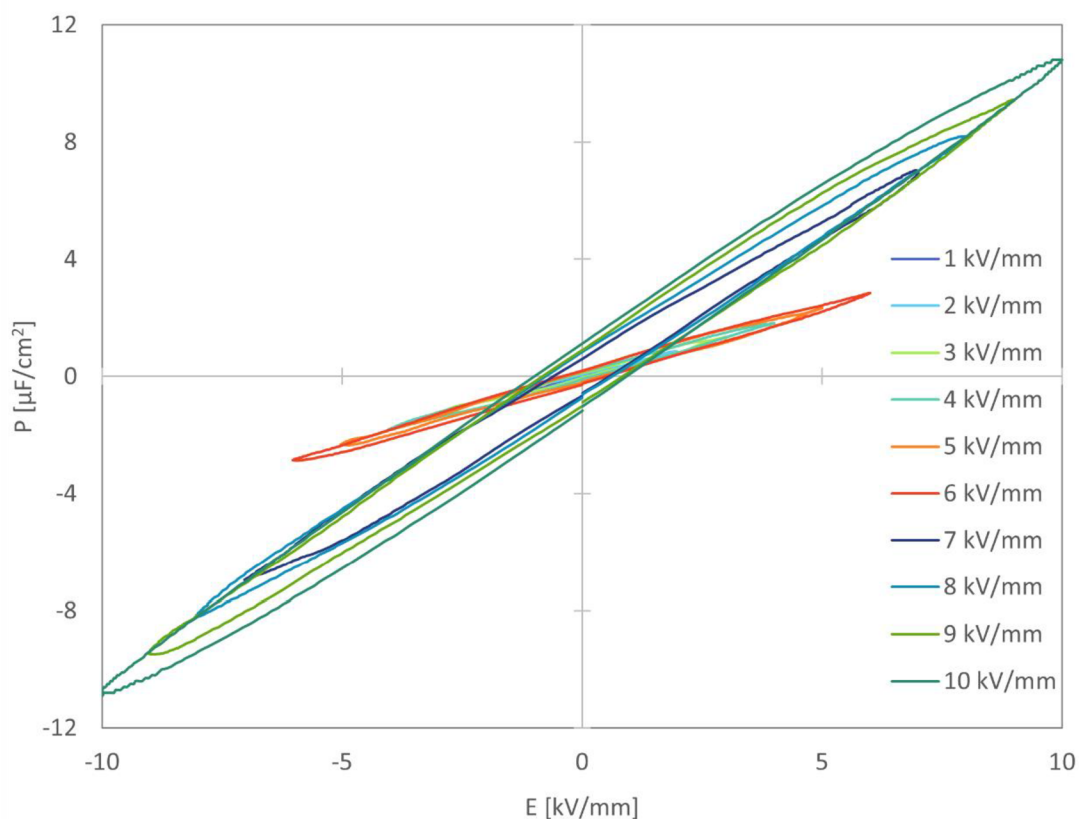
kde C_p je paralelní kapacita vzorku, t je tloušťka vzorku, S je aktivní plocha mezi elektrody a ε_0 je permitivita vakua. Při měření kapacity vzorku byl vyhodnocen také ztrátový činitel $\tan \delta$. Tyto dielektrické vlastnosti byly měřeny na frekvenci 1 kHz. Dále byly na vzorcích vyhodnoceny feroelektrické vlastnosti, které vycházejí z tzv. polarizačních křivek (P-E grafy). Na vzorky byl přiložen sinusový signál o frekvenci 1 Hz a 10 Hz o různé amplitudě napětí. Následně bylo toto napětí přepočteno na intenzitu elektrického pole E , kdy se hodnota napětí podělí tloušťkou měřeného vzorku.

Typy a tloušťky vzorků, aktivní plocha elektrod paralelní kapacita vzorků, ztrátový činitel a relativní permitivita vzorků jsou uvedeny v Tab. 2.

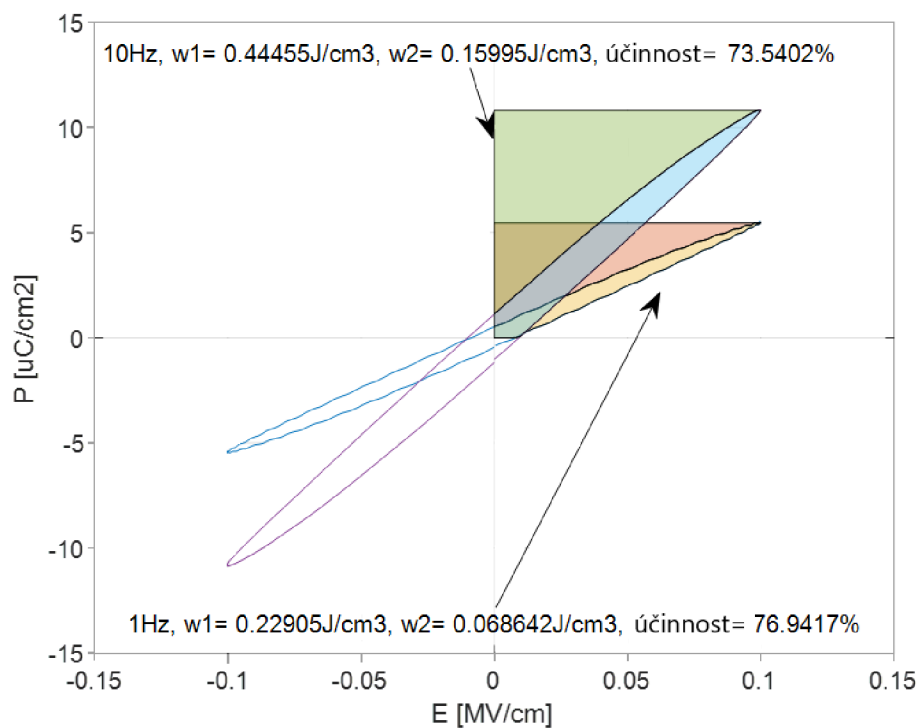
Tab. 2 Naměřené dielektrické vlastnosti vzorků

Vzorek	Tloušťka (mm)	Plocha elektrody (mm ²)	Kapacitance (pF)	Ztrátový činitel $\tan \delta$	Permitivita ε_r
0,78SPS	0,29	19,6	466	0,0254	779
0,24SPS	0,32	19,6	480	0,02	885
0,24KP	0,37	19,6	422	0,0219	900

Vzorek 0,78SPS snesl nejvyšší intenzitu elektrického pole $E = 10$ kV/mm, avšak hysterezní křivky byly podobné lineárnímu dielektriku a nevykazovaly vlastnosti antiferroelektrické keramiky. Na Obr. 12 je jasně patrné zvýšení ztrát při zvýšení intenzity elektrického pole nad 6 kV/mm ale také polarizace materiálu. Hodnoty naměřené při intenzitě elektrického pole 10 kV/mm se přibližně shodují s hodnotami uvedenými v práci Qi a kol. [4]. Autoři v této práci zmínili dobrou schopnost materiálu pracovat při různých frekvencích beze ztráty kapacity. Tento závěr studie se v případě vzorku 0,78SPS nepodařilo potvrdit. Snížení frekvence na 1 Hz totiž vedlo k výraznému snížení energie z 0,445 J/cm³ na 0,229 J/cm³ se zachováním podobné efektivity, jak je možné vidět na Obr. 13, kde jsou vykresleny hysterezní křivky pro frekvence 10 Hz a 1 Hz, spolu s dosaženými energiemi.

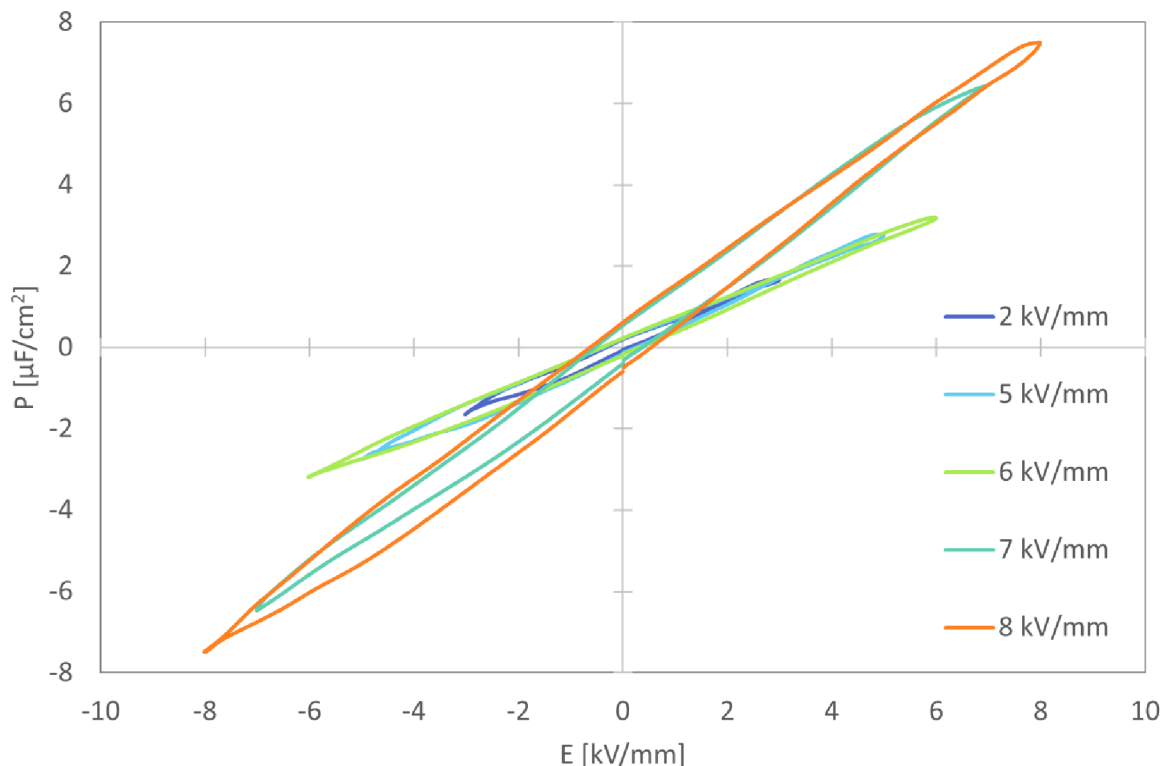


Obr. 12 P-E graf s hystezí vzorku $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ slinutého pomocí SPS při teplotě $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ukazující zvýšení ztrát, ale i polarizace při intenzitě pole nad 6 kV/mm



Obr. 13 P-E graf s hystezí vzorku $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ s vykreslenou plochou vymezenou křivkami, která vyjadřuje energii dielektrika

Vzorek 0,24SPS vydržel maximální elektrické pole 8 kV/mm, při dalším zatížení došlo k průrazu vzorku. Nicméně u tohoto vzorku hysterezní křivky začaly vykazovat tvar relaxorového antiferroelektrika jak lze poznat z Obr. 14, kde se na koncích smyček objevují charakteristické zakřivení.



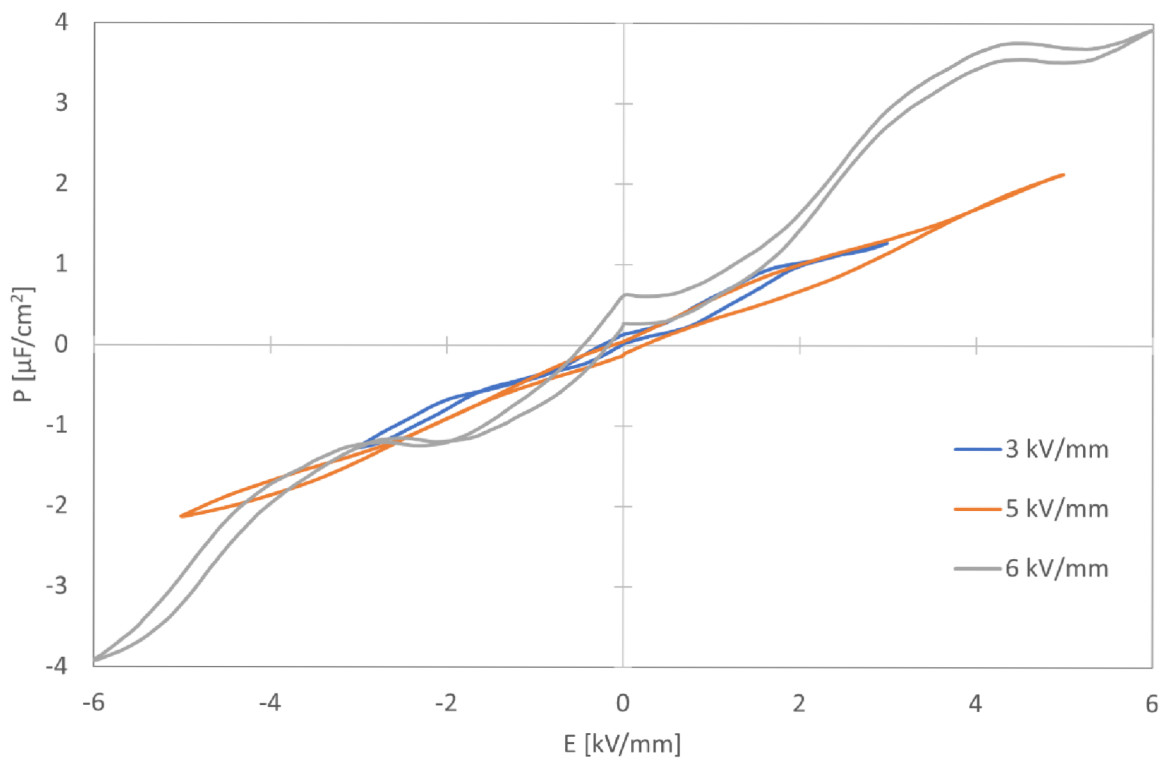
Obr. 14 P-E graf s hysterezními smyčkami vzorku $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ slinutého metodou SPS při teplotě 1100 °C

U vzorku 0,24SPS se znovu objevilo zvýšení ztrát a kapacity při elektrickém poli vyšším než 6 kV/mm, podobně jako u vzorku 0,78SPS.

Vzorek 0,24KP snesl nejnižší hodnotu elektrického pole, kdy elektrický průraz vzorku nastal již při napětí 7 kV/mm. Na hysterezních smyčkách tohoto vzorku, které jsou vidět na Obr. 15, jsou ale velmi patrná zakřivení konců těchto křivek, charakteristické pro antiferroelektrika. Podobně jako u ostatních vzorků došlo i zde ke zvýšení polarizace při překročení 5 kV/mm, je možné tedy usoudit, že k tomuto zvýšení dochází kvůli významné aktivaci dielektrických domén v materiálu, které při nižších elektrických polích byly neaktivní.

Vzorky 0,24SPS a 0,24KP vykazují potenciální antiferroelektrické nebo alespoň relaxorové chování. Velký rozdíl mezi tvarem hysterezních křivek u těchto vzorků je s největší pravděpodobností způsoben rozdílnou metodou slinování, kdy tento rozdíl poté vedl k jiné mikrostruktuře materiálů. Podle výzkumu Qi a kol. [5] vyvolávají menší krystaly v použitém materiálu $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ relaxorové chování, zatímco větší krystaly vytvářejí smyčky podobné antiferroelektrikům. Tato teorie by odpovídala použitým metodám slinování, kde slinování v peci za přístupu normální atmosféry po dobu 2 h a na teplotu 1300 °C

umožňuje tvorbu velkých krystalů ve vzorku 0,24KP. V porovnání se vzorkem 0,24SPS jeho doba slinování 5 min a nižší teplota 1100 °C neumožnily růst velkých krystalů v materiálu.



Obr. 15 P-E graf s hysterezními smyčkami vzorku $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ slinutého v peci za přístupu normální atmosféry

6 Závěr

V této práci byly úspěšně připraveny dva práškové antiferroelektrické materiály z binárního systému $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x\text{NaNbO}_3$, $x = (0,22 \text{ a } 0,76)$. Tyto materiály se byly slinovány metodou SPS a konvenčním slinováním za přístupu normální atmosféry, přičemž materiál $0,78(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,22\text{NaNbO}_3$ při této metodě v peci zcela zreagoval. Na připravených materiálech byla ověřena jejich fázová struktura RTG metodou. Slinuté materiály byly měřeny z pohledu jejich tvrdosti dle Vickerse. Byly dosaženy tvrdosti až 6,57 GPa, což odpovídá měřeným hodnotám nalezeným v literatuře pro kategorii antiferroelektrických materiálů. Navíc tyto hodnoty pro zvolený materiál byly touto prací publikovány vůbec poprvé. Při ověřování elektrických vlastností byly u obou vzorků z materiálu $0,24(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,76\text{NaNbO}_3$ úspěšně pozorovány hysteretní křivky se zakřivenými konci typickým pro antiferroelektrika. Vzorek 0,78SPS se při měření elektrických vlastností choval podle očekávání spíše jako lineární dielektrikum s nízkou hysterezí. Nicméně, u žádného ze vzorků se nepodařilo dosáhnout energetické hustoty zmíněné v literatuře. Příčinou tohoto výsledku je pravděpodobně mírná nestechiometrie, na kterou poukazuje měření hustoty vzorků. V této práci se podařilo úspěšně ověřit existenci antiferroelektrických fází ve zkoumaných materiálech a jejich potenciál v oblasti ukládání elektrické energie. Výsledky této práce mohou sloužit jako základ pro budoucí experimentální práce blíže se zabývající antiferroelektrickými materiály na bázi binárního systému $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - \text{NaNbO}_3$.

7 Literatura

- [1] KITTEL, C. Theory of Antiferroelectric Crystals. *Physical review* [online]. 1951, **82**(5), 729-732 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.82.729
- [2] BERLINCOURT, D. Transducer using the electric field-forced antiferroelectric-ferroelectric transition. *Ultrasonics* [online]. Elsevier B.V, 1968, **6**(1), 48-51 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0041-624X. Dostupné z: doi:10.1016/0041-624X(68)90020-6
- [3] NEPPIRAS, E.A. Piezoelectric ceramics 1971: B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe. London and New York. *Journal of Sound and Vibration* [online]. Elsevier, 1972, **20**(4), 562-563 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0022-460X. Dostupné z: doi:10.1016/0022-460X(72)90684-0
- [4] QI, He a Ruzhong ZUO. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-NaNbO₃ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019, **7**(8), 3971-3978 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c8ta12232f
- [5] QI, He, Ruzhong ZUO, Aiwen XIE, Ao TIAN, Jian FU, Yi ZHANG a Shujun ZHANG. Ultrahigh Energy-Storage Density in NaNbO₃-Based Lead-Free Relaxor Antiferroelectric Ceramics with Nanoscale Domains. *Advanced functional materials* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, 2019, **29**(35), 1903877 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201903877
- [6] YANG, Dong, Jing GAO, Liang SHU, et al. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO₃ and NaNbO₃ for energy storage applications. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* [online]. 2020, **8**(45), 23724-23737 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/d0ta08345c
- [7] RABE, Karin M., Antiferroelectricity in oxides: A reexamination, functional metal oxides. *Functional Metal Oxides* [online]. Germany: Wiley-VCH Verlag, 2013, 221-244 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9783527331796. Dostupné z: doi.org/10.1002/9783527654864.ch7
- [8] SCHLOM, Darrell G., Long-qing CHEN, Xiaoqing PAN, Andreas SCHMEHL a Mark A. ZURBUCHEN. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Manuscript No. 24429. Received March 17, 2008; approved June 1, 2008. Malden, USA: Blackwell Publishing, 2008, **91**(8), 2429-2454 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x
- [9] QI, He, Aiwen XIE, Jian FU a Ruzhong ZUO. Emerging antiferroelectric phases with fascinating dielectric, polarization and strain response in NaNbO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃

- lead-free binary system. *Acta materialia* [online]. Elsevier, 2021, **208**, 116710 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2021.116710
- [10] CHAUHAN, Aditya, Satyanarayan PATEL, Rahul VAISH a Chris R. BOWEN. Antiferroelectric ceramics for high energy density capacitors. *Materials* [online]. BASEL: Mdpi, 2015, **8**(12), 8009-8031 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma8125439
- [11] CHEN, Jun, He QI a Ruzhong ZUO. Realizing Stable Relaxor Antiferroelectric and Superior Energy Storage Properties in $(\text{Na}_{1-x/2}\text{La}_{x/2})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Lead-Free Ceramics through A/B-Site Complex Substitution. *ACS applied materials & interfaces* [online]. American Chemical Society, 2020, **12**(29), 32871-32879 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsaami.0c09876
- [12] ZUO, Ruzhong, Jian FU a He QI. Stable antiferroelectricity with incompletely reversible phase transition and low volume-strain contribution in BaZrO₃ and CaZrO₃ substituted NaNbO₃ ceramics. *Acta materialia* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **161**, 352-359 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2018.09.056
- [13] SHIMIZU, Hiroyuki, Hanzheng GUO, Sebastian E REYES-LILLO, Youichi MIZUNO, Karin M RABE a Clive A RANDALL. Lead-free antiferroelectric: $x\text{CaZrO}_3-(1-x)\text{NaNbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.10$). *Dalton transactions: an international journal of inorganic chemistry* [online]. England, 2015, **44**(23), 1763-1772 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c4dt03919j
- [14] CROSS, L.E., B.J. NICHOLSON, The optical and electrical properties of single crystals of sodium niobate. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [online]. Taylor & Francis, 1955, **46**(376), 453-466 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1941-5982. Dostupné z: doi.org/10.1080/14786440508520582
- [15] ZHOU, Mingxing, Ruihong LIANG, Zhiyong ZHOU a Xianlin DONG. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO₃-based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained: Via a Bi₂O₃ substitution strategy. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* [online]. CAMBRIDGE: Royal Soc Chemistry, 2018, **6**(37), 17896-17904 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c8ta07303a
- [16] ENGEL, Guenter F. Design and materials of antiferroelectric capacitors for high density power electronic applications. In: *CIPS 2016 - 9th International Conference on Integrated Power Electronics Systems* [online]. Nuremberg, Germany: VDE Verlag, 2019, s. 1-7 [cit. 2023-05-26]. ISBN 9783800741717.
- [17] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. Ceramic materials: science and engineering. 2nd ed. New York: Springer, 2013, XXXIII, 423-437 [cit. 2023-05-26]. ISBN 978-1-4614-3522-8.

- [18] LI, Xu, Yuan CHENG, Fei WANG, et al. Enhancement of energy storage and hardness of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics via introducing $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)* [online]. Elsevier B.V, 2022, **431**, 133441 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.133441
- [19] WANG, Hua, Enzhu LI, Kun WEI, Hao LI, Mengjiang XING a Chaowei ZHONG. Significantly Enhanced Energy Storage Performance in High Hardness BKT-Based Ceramic via Defect Engineering and Relaxor Tuning. *ACS applied materials & interfaces* [online]. United States: American Chemical Society, 2022, **14**(48), 54021-54033 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.2c16142
- [20] CHEN, Liang, Feixiang LONG, He QI, Hui LIU, Shiqing DENG a Jun CHEN. Outstanding Energy Storage Performance in High-Hardness $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ -Based Lead-Free Relaxors via Multi-Scale Synergistic Design. *Advanced functional materials* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, 2022, **32**(9) [cit. 2023-05-26]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.202110478
- [21] DONG, Xiaoyan, Xu LI, Hongyun CHEN, et al. Realizing enhanced energy storage and hardness performances in 0.90NaNbO_3 - $0.10\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of advanced ceramics* [online]. Beijing: Tsinghua University Press, 2022, **11**(5), 729-741 [cit. 2023-05-26]. ISSN 2226-4108. Dostupné z: doi:10.1007/s40145-022-0566-6