



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

VLASTNOSTI PERSPEKTIVNÍCH FEROELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

PROPERTIES OF THE PERSPECTIVE FERROELECTRIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JOSEF KREJČÍ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA ROZSÍVALOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Josef Krejčí

ID: 109681

Ročník: 2

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Vlastnosti perspektivních feroelektrických materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Vytvořte přehled feroelektrických materiálů používaných v technické praxi. Prostudujte jejich specifické vlastnosti, zaměřte se na matematický popis a fyzikální podstatu jevů probíhajících v jejich struktuře. Realizujte pracoviště pro analýzu vlastností feroelektrických materiálů. Na vybraných vzorcích sledujte účinky teploty a frekvence elektrického pole na složky komplexní permitivity. Experimentálně dosažené výsledky fyzikálně interpretujte a s využitím Curie-Weissova zákona matematicky aproximujte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí diplomové práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Zdenka Rozsivalová

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá studiem vlastností a použitím perspektivních feroelektrických materiálů nacházejících uplatnění v elektrotechnickém a elektronickém průmyslu. Dále jsou v práci fyzikálně vysvětleny a matematicky popsány základní principy probíhající v jejich struktuře.

Praktická část je zaměřena na sestavení pracoviště pro měření složek komplexní permitivity v kmitočtové a teplotní oblasti, ovládaného naprogramovanou měřicí a obslužnou aplikací s využitím programu Agilent VEE Pro 8.0 a MS Excel. Funkčnost pracoviště byla ověřena na vybraných materiálových vzorcích měření a vyhodnocením vybraných vlastností. K dané problematice byl vytvořen elektronický text použitelný jako návod pro laboratorní cvičení, který je nedílnou součástí této práce.

Abstract:

This thesis studies the properties and the applications of prospective ferroelectric materials which are used in electrical engineering and electronic industry. Further are physically explained and mathematically described the basic principles running in their structure.

The practical part is aimed to build a workplace for measuring the components of the complex permittivity in the frequency and temperature area, controlled by the programmed measurement and service application using the Agilent VEE Pro 8.0 and MS Excel. The functionality of the workplace was verified on the selected material samples by measurement and evaluation of selected properties. For this issue was created electronic text, which can be used as a guide for laboratory exercises and it is an integral part of this work.

Klíčová slova:

Curieho teplota, Curie – Weissův zákon, feroelektrika, polarizace, komplexní permitivita, titančitan barnatý

Keywords:

Curie temperature, Curie – Weiss law, ferroelectrics, polarization, complex permittivity, barium titanite

Bibliografická citace díla:

KREJČÍ, J. *Vlastnosti perspektivních feroelektrických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 54 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Rozsivalová.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 18. 5. 2012

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Zdence Rozsivalové za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat vedoucímu skupiny dielektrické a fononové spektroskopie Fyzikálního ústavu akademie věd ČR panu RNDr. Stanislavu Kambovi, CSc. za ochotu a odbornou pomoc při tvorbě mé diplomové práce. Poděkování patří také vědeckému pracovníkovi Fyzikálního ústavu akademie věd ČR panu Mgr. Maximu Savinovi, Ph.D. za odbornou pomoc a vyhodnocení při praktickém měření diplomové práce.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1 Dielektrické materiály	12
1.1.1 Základní vlastnosti a veličiny dielektrik.....	12
1.1.2 Relativní permitivita	13
1.1.3 Vnitřní rezistivita	14
1.1.4 Povrchová rezistivita.....	14
1.1.5 Dielektrické ztráty	14
1.1.6 Elektrická pevnost	15
1.1.7 Komplexní permitivita	16
1.2 Feroelektrické materiály	20
1.2.1 Polarizace.....	20
1.2.2 Základní charakteristiky feroelektrik	24
1.2.3 Piezoelektrika	29
1.2.4 Pyroelektrika	30
1.2.5 Antiferoelektrika.....	30
1.2.6 Elektrety.....	30
1.3 Použití feroelektrických materiálů.....	31
1.3.1 Feroelektrické kondenzátory	31
1.3.2 Pyroelektrický detektor	31
1.3.3 Paměťové obvody.....	32
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Měřicí zařízení	35
2.2 Měřicí pracoviště	37
2.3 Měřicí metoda	38
2.4 Postup měření.....	39
2.5 Výpočet složek komplexní permitivity	40
2.6 Výsledky měření	41
2.7 Stanovení Curie – Weissových konstant	45
3 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	49
4 ZÁVĚR.....	51
5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	52
6 PŘÍLOHA	54

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Základní veličiny dielektrických materiálů	13
Tab. 2: Klasifikace polarizací	20
Tab. 3: Aktuální přehled bezolovnatých piezoelektrických materiálů	29
Tab. 4: Vlastnosti měřených vzorků	35
Tab. 5: Část naměřených a vypočítaných hodnot vzorku BaTiO ₃	41
Tab. 6: Část naměřených a vypočítaných hodnot vzorku BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	41
Tab. 7: Přehled vypočtených hodnot Curieho teploty a Curie – Weissovy konstanty keramických vzorků.....	48

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Paralelní náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem.....	15
Obr. 2: Sériový náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem.....	15
Obr. 3: Grafické vyjádření komplexní permitivity	16
Obr. 4: Průběh složek ϵ' a ϵ'' komplexní permitivity v závislosti na kruhovém kmitočtu ω při $\vartheta = \text{konst}$	17
Obr. 5: Coleho – Coleho kruhový diagram pro případ platnosti Debyeho teorie	18
Obr. 6: Coleho – Coleho kruhový diagram s distribucí relaxačních časů.....	19
Obr. 7: Havriliak – Negamiho diagram se dvěma distribučními parametry	19
Obr. 8: Kmitočtová závislost jednotlivých příspěvků polarizace dielektrického materiálu	21
Obr. 9: Hysterezní smyčka: závislost polarizace feroelektrického vzorku na elektrickém poli	24
Obr. 10: Vliv elektrického pole na relativní permitivitu	25
Obr. 11: Perovskitová elementární buňka paraelektrického BaTiO_3	26
Obr. 12: Postupná změna krystalografických modifikací BaTiO_3 na teplotě	27
Obr. 13: Schéma pyroelektrického detektoru [2]	32
Obr. 14: Schéma vkládání a čtení informace elektrickým způsobem [2].....	33
Obr. 15: RLC meter Agilent E4980A [1]	36
Obr. 16: Kryostat K 21 [11]	37
Obr. 17: Medingen E 20 [14]	37
Obr. 18: Medingen T 200 [12]	37
Obr. 19: Měřicí pracoviště	38
Obr. 20: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity vzorku BaTiO_3 při $f = 100,5 \text{ Hz}$	42
Obr. 21: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity vzorku BaTiO_3 při $f = 100,5 \text{ Hz}$	42
Obr. 22: Teplotní závislost ztrátového činitele vzorku BaTiO_3 při $f = 100,5 \text{ Hz}$	42

Obr. 23: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity vzorků BaTiO ₃ a BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	43
Obr. 24: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity vzorků BaTiO ₃ a BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	43
Obr. 25: Kmitočtová závislost reálné části komplexní permitivity vzorků BaTiO ₃ a BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	44
Obr. 26: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity vzorků BaTiO ₃ a BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	44
Obr. 27: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity ternárního systému TiO ₂ -BaO-SrO	45
Obr. 28: Linearizovaná paraelektrická oblast vzorku BaTiO ₃ při $f = 2$ MHz.....	47
Obr. 29: Aproximovaná paraelektrická oblast vzorku BaTiO ₃ Curie – Weissovým zákonem.....	47

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

a	(m)	obvod efektivní plochy měřicí elektrody
α	(-)	koeficient rozložení relaxačních časů
β	(-)	distribuční koeficient
c	(m)	vzdálenost mezi měřicí a ochrannou elektrodou
C	(F)	elektrická kapacita
C_0	(F)	geometrická kapacita
C_x	(F)	kapacita měřeného kondenzátoru
C_{cw}	(K)	Curie – Weissova konstanta
\vec{D}	(C m ⁻²)	vektor elektrické indukce
d_{33}	(C N ⁻¹)	piezoelektrický koeficient
d_m	(m)	průměr měřicí elektrody
\vec{E}	(V m ⁻¹)	vektor elektrického pole
\vec{E}_c	(V m ⁻¹)	vektor koercitivního pole
E_p	(V m ⁻¹)	elektrická pevnost
ε^*	(-)	komplexní permitivita
$\varepsilon', \varepsilon''$	(-)	reálná, imaginární složka komplexní permitivity
ε_0	(F m ⁻¹)	absolutní permitivita vakua (8,854.10 ⁻¹² F m ⁻¹)
$\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$	(-)	statická permitivita, optická permitivita
h	(m)	tloušťka měřeného materiálu
K_\sim	(-)	součinitel nelinearity
\vec{P}	(C m ⁻²)	vektor elektrické polarizace
\vec{P}_s	(C m ⁻²)	vektor spontánní polarizace
\vec{P}_r	(C m ⁻²)	vektor remanentní polarizace
Q	(-)	činitel jakosti
ρ_p	(Ω)	povrchová rezistivita
ρ_v	(Ω m)	vnitřní rezistivita
R	(Ω)	elektrický odpor
R_v	(Ω)	vnitřní odpor
R_p	(Ω)	povrchový odpor
S_{ef}	(m ²)	efektivní plocha měřicí elektrody
τ	(s)	relaxační doba

T_c	(K)	Curieova teplota
U_p	(V)	průrazné napětí
$\text{tg } \delta$	(-)	ztrátový činitel
ϑ	(°C)	teplota
ω	(rad s ⁻¹)	úhlový kmitočet
φ	(°)	fázový úhel

ÚVOD

V posledních letech byl zaznamenán významný pokrok v oblasti fyziky feroelektrických materiálů, které vykazují v určitém teplotním oboru spontánní polarizaci. Tyto látky nacházejí v současné době významné uplatnění v nejrůznějších technických oborech, a proto je jejich studiu věnována značná pozornost.

Feroelektrické materiály se vyznačují spontánní polarizací, jejíž směr je možné měnit vnějším elektrickým polem. Feroelektrický materiál má tedy několik základních směrů spontánní polarizace. Ve feroelektrických krystalech lze pozorovat takzvané domény, tj. oblasti krystalů, v nichž má spontánní polarizace jednotný směr a doménové stěny - hranice mezi doménami. Vlivem vnějšího elektrického pole může docházet k pohybům doménových stěn a tedy i ke změnám vnitřní (doménové) struktury krystalu, která má za následek změnu efektivních vlastností příslušného materiálu.

Feroelektrika patří do širší skupiny piezoelektrických materiálů, které jsou charakterizovány elektromechanickým efektem – vnějším mechanickým zatížením je v těchto materiálech indukována polarizace a naopak působení vnějšího elektrického pole se projeví mimo jiné i deformací materiálu. Feroelektrické materiály obecně vykazují vzájemnou závislost elektrických a mechanických veličin. Kromě uvedených piezoelektrických vlastností je možno u feroelektrik pozorovat další zajímavé, například optoelektrické vlastnosti.

Jako perspektivní a podrobně zkoumaný se jeví v dnešní době feroelektrický materiál na bázi titaničitanu barnatého (s označením BZT - xBCT, kde $x = 50$), modifikovaného zirkoniem a vápníkem, který je zajímavý především vysokou hodnotou relativní permitivity a piezoelektrického koeficientu v okolí Curieho teploty. Dosažení takto vysokých hodnot materiál umožňuje použití v řadě aplikací jako snímač a atenuátor.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Dielektrické materiály

1.1.1 Základní vlastnosti a veličiny dielektrik

Dielektrikum je látka, která má po vložení do elektrického pole schopnost tvorby a existence vlastního vnitřního elektrického pole. Tohoto jevu se využívá zejména u kondenzátorů, ve smyslu schopnosti akumulovat elektrickou energii. [15]

Dielektrikum se skládá z atomů, molekul a iontů. Uvažujeme-li ideální dielektrikum (izolant), víme, že obsahuje jen vázané elektrické náboje a vyznačuje se velkou elektrickou pevností. Ve skutečnosti se však setkáme pouze s reálnými dielektriky (izolanty). Reálné dielektrikum obsahuje kromě vázaných elektrických nábojů i elektrické náboje volné, které jsou schopny se pohybovat. Jedná se tedy o látku s určitou, zpravidla velmi malou, elektrickou vodivostí. [15]

Často bývají zaměňovány pojmy „dielektrikum“ a „izolant“. Někdy se tyto pojmy považují za ekvivalentní, přitom se ale jedná o dvě skupiny materiálů, jejichž vlastnosti se mohou podstatně lišit. Pojem „dielektrikum“ chápeme ve vztahu s polarizovatelností částic a se schopností látky akumulovat, po přiložení elektrického pole, elektrickou energii (kondenzátor). „Izolant“ je materiál mající schopnost zabránit průchodu proudu mezi dvěma místy s různým elektrickým potenciálem. Přes tyto rozdíly spolu pojmy dielektrikum a izolant souvisejí. Každý izolant je dielektrikem, opak však obecně neplatí. [15]

V závislosti na vnitřní struktuře dělíme dielektrika na polární a nepolární. Polární je látka, která obsahuje ve svém objemu permanentní elementární dipólové momenty i bez působení vnějšího elektrického pole. Existence dipólových momentů je dána strukturou látky. Polárnost či nepolárnost molekuly souvisí s prostorovým uspořádáním, vztahy mezi jednotlivými atomy a typem vazby. [15]

Tab. 1: Základní veličiny dielektrických materiálů

základní elektrické veličiny	symbol	jednotka
relativní permitivita	ε'	(-)
vnitřní rezistivita	ρ_v	(Ω m)
povrchová rezistivita	ρ_p	(Ω)
ztrátový činitel	$\text{tg } \delta$	(-)
elektrická pevnost	E_p	(V m^{-1})
komplexní permitivita	$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$	(-)

1.1.2 Relativní permitivita

Relativní permitivita ε' je definována jako poměr kapacity elektrodového systému v prostoru zcela zaplněném příslušným dielektrikem a kapacity stejně uspořádaného elektrodového systému ve vakuu. Při výpočtu relativní permitivity se vychází z měření kapacit dvou deskových kondenzátorů, a to z poměru

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (1)$$

kde C_x je kapacita měřeného kondenzátoru s vloženým dielektrikem a C_0 kapacita geometricky shodného vakuového kondenzátoru. Geometrická kapacita C_0 se zpravidla neměří, ale počítá z rozměrů kondenzátoru podle vztahu

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S_{ef}}{h}, \quad (2)$$

kde ε_0 je absolutní permitivita vakua, S_{ef} je efektivní plocha měřicí elektrody a h je vzdálenost elektrod, resp. tloušťka měřeného materiálu. Efektivní plochu elektrody spočítáme ze vztahu

$$S_{ef} = \pi \frac{(d_m + c)^2}{4}, \quad (3)$$

kde d_m je průměr měřicí elektrody a c je vzdálenost mezi měřicí a ochrannou elektrodou. [10]

1.1.3 Vnitřní rezistivita

Vnitřní rezistivita materiálu ρ_v se rovná poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty uvnitř vzorku. Měření vnitřní rezistivity se převádí na měření vnitřního odporu R_v . Vnitřní rezistivita se potom počítá z rozměrů vzorku (elektrodového systému) a vnitřního odporu dle vztahu

$$\rho_v = R_v \frac{S_{ef}}{h}, \quad (4)$$

kde R_v je vnitřní elektrický odpor, S_{ef} je efektivní plocha měřicí elektrody (3) a h tloušťka materiálu. [10]

1.1.4 Povrchová rezistivita

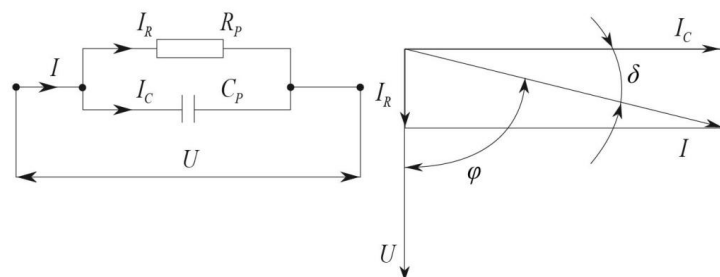
Povrchová rezistivita materiálu ρ_p se rovná poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty na povrchu vzorku. Obdobně se z měřeného povrchového odporu R_p vypočítá povrchová rezistivita ρ_p podle následujícího vztahu

$$\rho_p = R_p \frac{a}{c}, \quad (5)$$

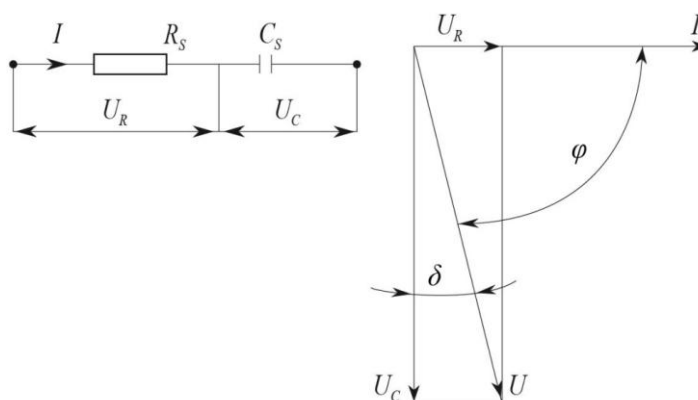
kde R_p je povrchový elektrický odpor, a je obvod efektivní plochy měřicí elektrody c je vzdálenost mezi ochranou a měřicí elektrodou. [10]

1.1.5 Dielektrické ztráty

Dielektrické ztráty představují celkovou energii, která je rozptýlena v dielektriku v časové jednotce při jeho vložení do elektrického pole. Technické dielektrikum se vyznačuje oproti ideálnímu nenulovou elektrickou vodivostí, častěji také obsahuje nečistoty (příměsi, vlhkost, atd.). Dielektrické ztráty vznikají po připojení kondenzátoru s technickým dielektrikem ke zdroji elektrického napětí. Ztráty se objevují při působení stejnosměrného i střídavého pole a jsou doprovázeny ohřevem dielektrika a změnou fázového úhlu mezi napětím a proudem. Připojením střídavého napětí na kondenzátor dojde k tomu, že proud předbíhá napětí o fázový úhel φ , který je menší než 90° . Ztrátový úhel δ (doplňk fázového úhlu do 90°) vyjadřuje míru nedokonalosti dielektrika. Dielektrické ztráty se dělí podle podstaty na vodivostní, polarizační a ionizační. Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ jako míru velikosti ztrát v dielektriku, lze vyjádřit pomocí prvků R, C sériového či paralelního náhradního zapojení dielektrika:



Obr. 1: Paralelní náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem



Obr. 2: Sériový náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem

U paralelního náhradního zapojení (obr. 1) se ztrátový činitel vypočítá podle vztahu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p}, \quad (6)$$

kde C_p je kapacita v paralelním náhradním zapojení, R_p odpor v paralelním náhradním zapojení ω je úhlový kmitočet. U sériového náhradního zapojení (obr. 2) se ztrátový činitel vypočte podle vztahu

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_s R_s, \quad (7)$$

kde C_s je kapacita sériového náhradního zapojení, R_s odpor sériového náhradního zapojení a ω je úhlový kmitočet. [15]

1.1.6 Elektrická pevnost

Izolant je elektricky namáhán, jestliže na něj působí elektrické pole. Dosáhne-li gradient elektrického pole v jistém místě izolantu kritickou hodnotu, vznikne v izolantu výboj, který způsobí vznik dokonalé vodivé cesty a průchod proudu touto cestou. Veličina, kterou se

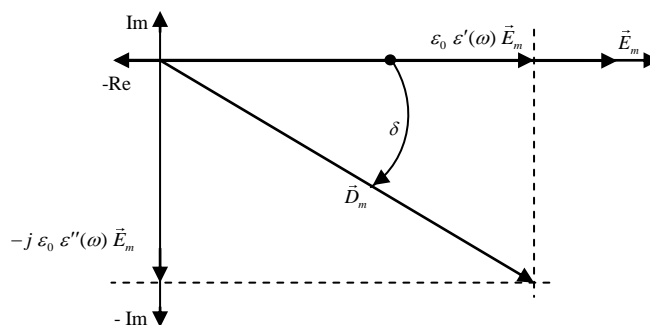
vyjadřuje schopnost látky zachovávat svůj elektroizolační stav, se nazývá elektrická pevnost E_p , jenž je definována vztahem

$$E_p = \frac{U_p}{h}, \quad (8)$$

kde U_p je průrazné napětí a h je tloušťka izolantu v místě průrazu. [8]

1.1.7 Komplexní permitivita

Vlastnosti dielektrik ve střídavém elektrickém poli se vyjadřují pomocí komplexní permitivity ε^* , která se skládá ze dvou složek. Reálná část ε' je mírou kapacitního charakteru dielektrika, označuje se jako relativní permitivita. Imaginární složka komplexní permitivity ε'' je úměrná celkovým dielektrickým ztrátám ve střídavém elektrickém poli, nazývá se ztrátové číslo.



Obr. 3: Grafické vyjádření komplexní permitivity

Komplexní permitivita je kmitočtově závislá veličina a uvádí se podle Debyeho teorie vztahem

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \omega \tau}, \quad (9)$$

kde ε_s je statická permitivita pro $f \rightarrow 0$, ε_∞ je optická permitivita pro $f \rightarrow \infty$ a τ je relaxační doba. Rovnici (9) lze rozložit na reálnou složku

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (10)$$

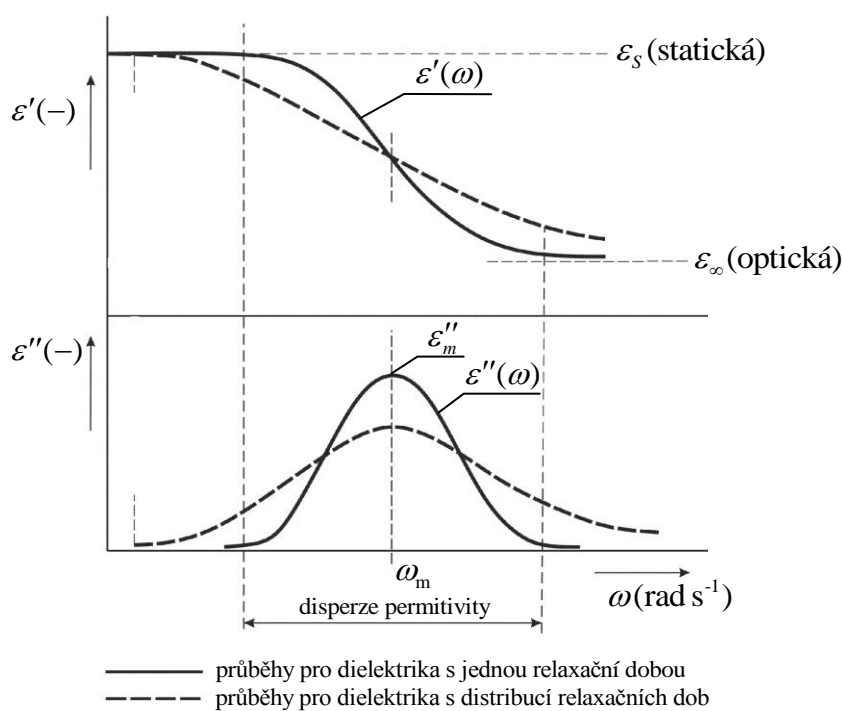
a imaginární složku komplexní permitivity

$$\varepsilon'' = \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (11)$$

Ztrátový činitel $\operatorname{tg} \delta$ je dán podílem ztrátového čísla a relativní permitivity, po úpravách rovnic (10) a (11) můžeme psát

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + \omega^2 \tau^2}. \quad (12)$$

Pro většinu dielektrických materiálů se častěji udává kvalitativní závislost $\varepsilon' = F(\omega)$, která je zobrazena na obr. 4, kde ε' s rostoucím kmitočtem plynule klesá z nejvyšší hodnoty ε_s na nejmenší hodnotu ε_∞ , kdežto závislost $\varepsilon'' = F(\omega)$ prochází maximem právě v inflexním bodě křivky $\varepsilon'(\omega)$. Dielektrické ztráty mizí v limitních kmitočtech $\omega \rightarrow 0$ a $\omega \rightarrow \infty$, kdy se kondenzátor chová téměř jako ideální. Oblast, v níž relativní permitivita klesá s kmitočtem, se nazývá oblastí kmitočtové disperze nebo také anomální disperzí a je definována jako změna permitivity dielektrika se změnou kmitočtu elektrického pole.



Obr. 4: Průběh složek ε' a ε'' komplexní permitivity v závislosti na kruhovém kmitočtu ω při $\vartheta = \text{konst}$

Maximum ztrátového čísla ε''_m nastane při kruhovém kmitočtu ω_m . Z podmínky $\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = 0$ vyplývá při konstantní teplotě následující vztah

$$\omega_m \tau = 1. \quad (13)$$

Dosazením rovnice (13) do (10), (11) a (12) získáme pro veličiny $\varepsilon'_{\text{inf}}$, ε''_m a $\text{tg } \delta$ následující vztahy:

$$\varepsilon'_{\text{inf}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_S + \varepsilon_\infty), \quad (14)$$

$$\varepsilon''_m = \frac{1}{2}(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty), \quad (15)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + \varepsilon_S}. \quad (16)$$

Ze vztahů (14), (15) a (16) je zřejmé, že veličiny $\varepsilon'_{\text{inf}}$, ε''_m a $\text{tg } \delta$ nejsou závislé na hodnotě ω_m . Vyloučením výrazu $\omega \tau$ a úpravou rovnice (11), za použití rovnice (12), dostaneme

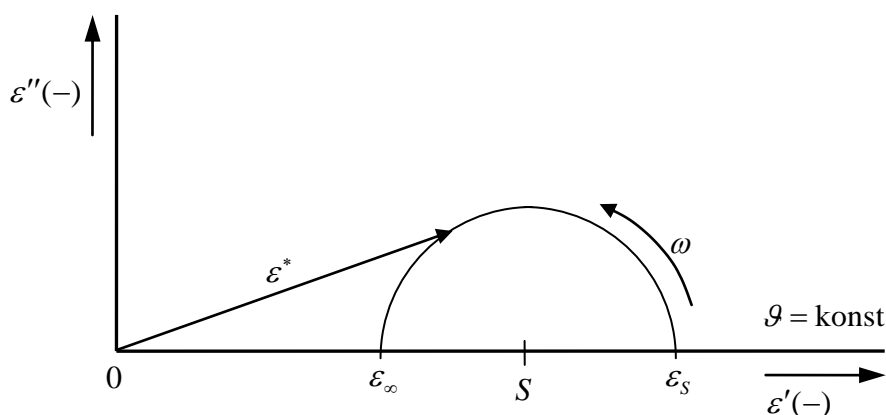
$$\varepsilon''^2 = (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty - \varepsilon'). \quad (17)$$

Doplněním (17) na rovnici kružnice vyjde

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2. \quad (18)$$

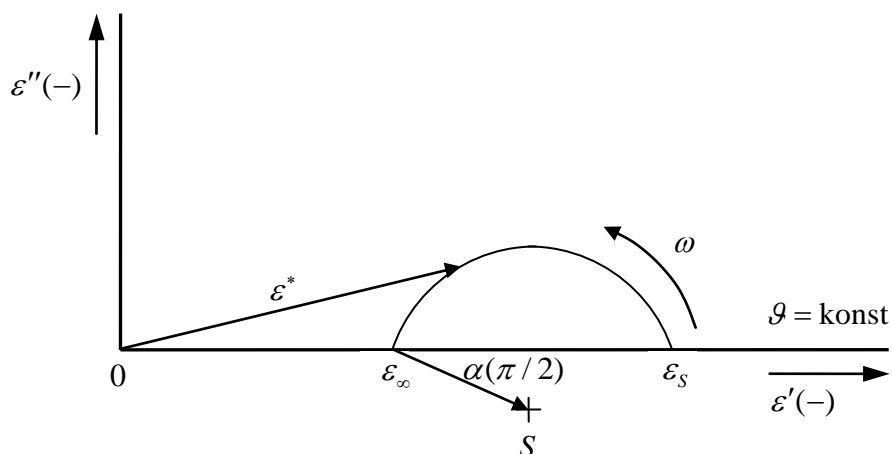
Kružnice vyjádřená vztahem (18) má poloměr $r = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}$ a souřadnice středu $\left[\frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2}; 0\right]$.

Grafické znázornění rovnice (17) je Coleho – Coleho kruhový diagram. Vynesené hodnoty ε' a ε'' v komplexní rovině ve tvaru $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$ při konstantní teplotě opisují kruhový oblouk protínající reálnou osu ε' v bodech ε_S a ε_∞ . Tento oblouk je geometrickým místem koncových bodů vektorů ε^* při změně kmitočtu a vyjadřuje kmitočtovou závislost ε^* při konstantní teplotě.



Obr. 5: Coleho – Coleho kruhový diagram pro případ platnosti Debyeho teorie

Lze sestrojít Coleho – Coleho kruhový diagram také pro distribuované relaxační časy. Takový diagram má posunutý střed kruhového oblouku S pod reálnou osu. Posunutí osy závisí na koeficientu rozložení relaxačních časů α . Coleho – Coleho kruhový diagram s distribucí relaxačních časů je znázorněn na obr. 6.

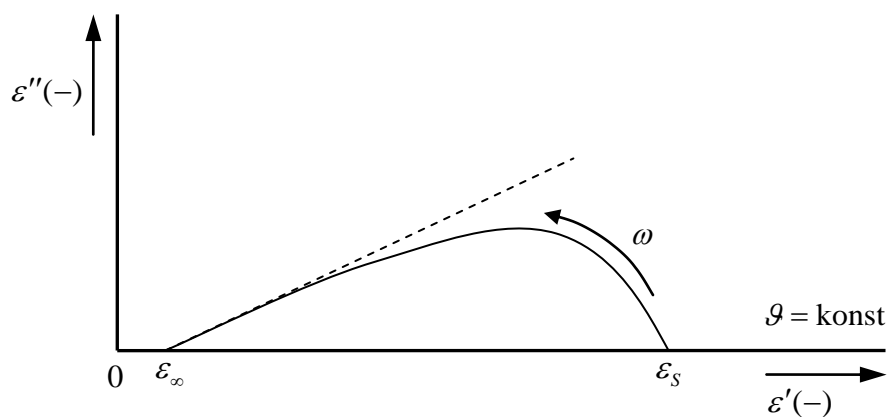


Obr. 6: Coleho – Coleho kruhový diagram s distribucí relaxačních časů

Další úpravu vztahu pro vyjádření komplexní permitivity, vyhovující i látkám se složitou strukturou, navrhli Havriliak a Negami

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta}, \quad (19)$$

kde pro parametr charakterizující šířku relaxačního spektra α platí $0 < \alpha < 1$ a pro parametr charakterizující asymetrii disperzní křivky β platí $0 < \beta < 1$.



Obr. 7: Havriliak – Negamiho diagram se dvěma distribučními parametry

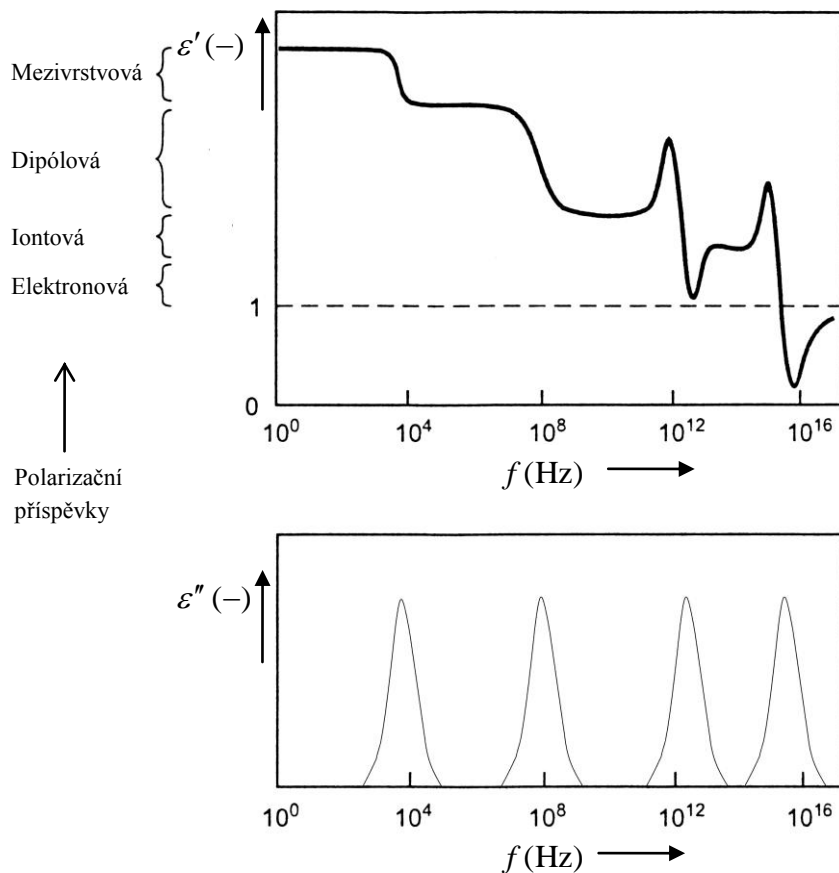
1.2 Feroelektrické materiály

1.2.1 Polarizace

Polarizace je děj, který nastává, vložíme-li dielektrikum do elektrostatického pole. K polarizaci dielektrického materiálu přispívá elektronový, iontový, dipólový a mezivrstvý (migrační) polarizační mechanismus (obr. 8). Elektronový příspěvek polarizace vzniká posunutím elektronového obalu vůči jádru, iontový pochází od posunutí nabitého iontu vzhledem k iontům ostatním. Dipólový přírůstek polarizace má původ v molekulách s permanentním elektrickým polem, které mohou účinkem přiloženého vnějšího pole měnit svoji orientaci. V heterogenních materiálech dochází k polarizaci prostorovým nábojem, která vzniká v důsledku nahromadění náboje podél strukturních rozhraní. Tento mechanismus je méně zajímavý, avšak z praktického hlediska má značný význam, neboť komerčně dostupné izolační materiály jsou obvykle heterogenní. S ohledem na způsob chování dielektrika v elektrickém poli rozlišujeme různé druhy polarizačních mechanismů. Klasifikace polarizací je přehledně zobrazena níže (tab. 2).

Tab. 2: Klasifikace polarizací

Skupina polarizací	Polarizace
Elastické (rychlé)	Elektronová
	Iontová
Relaxační (pomalé)	Dipólová
	Iontová relaxační
Zvláštní	Mezivrstvová (migrační)
	Spontánní (samovolná)
	Rezonanční
	Permanentní



Obr. 8: Kmitočtová závislost jednotlivých příspěvků polarizace dielektrického materiálu

Skupina elastických (rychlých) polarizací

Vázané elektrické náboje (elektrony, ionty) jsou ve svých rovnovážných polohách vázány pružnými elektrostatickými silami. Proto jejich vychýlení působením vnějšího elektrického pole, jakožto i návrat do původní rovnovážné polohy po zániku elektrického pole v materiálu, se odehrává v porovnání s ostatními druhy polarizací velmi rychle, což dokazuje i skutečnost, že tyto polarizace nejsou spojené s dielektrickými ztrátami.

Elektronová polarizace

Elektronová polarizace představuje pružné vychýlení elektronů elektronového obalu atomů, molekul a iontů z jejich základní polohy na takovou vzdálenost, kde budou v rovnováze dvě stejně velké a proti sobě působící síly, síla, kterou je částice přitahována do rovnovážné polohy a síla od vnějšího elektrického pole. Každá částice (atom, molekula a iont), která je polarizovaná elektronově, získává indukovaný elektrický dipólový moment. Převážná část celkového indukovaného elektrického dipólového momentu vzniká v důsledku pohybu elektronů vnějšího elektronového obalu, které jsou nejméně vázané.

Iontová polarizace

Iontová polarizace je pohyb pružně vázaných iontů, které jsou součástí především iontových krystalů a všech izolantů, ve kterých se vyskytuje chemická vazba iontová nebo alespoň částečně iontová. Některé literární zdroje uvádějí i označení jako atomová polarizace (bývá považována za samostatný druh polarizace) vyskytující se u látek s kovalentní vazbou, která má částečně iontový charakter, proto jí řadíme mezi iontové polarizace.

Skupina relaxačních (pomalých) polarizací

Tato skupina se vyznačuje podstatně delší dobou ustálení polarizace. Po připojení vnějšího elektrického pole dipólové molekuly nebo ionty překonávají tepelné pohyby a nosiče náboje se natáčejí ve směru působení elektrického pole. Časová konstanta tohoto děje (relaxační doba τ) je důležitou charakteristikou polarizace. Po odpojení vnějšího elektrického pole tepelný pohyb postupně přivede soustavu vázaných nábojů do původního nepolarizovaného stavu. Protože tepelný pohyb má v těchto polarizacích důležitou roli, nazývají se často také tepelné polarizace.

Dipólová polarizace

Je spojena s tepelným pohybem částic (molekul) a tím se liší od elektronové a iontové. Dipólové molekuly překonávají chaotické tepelné pohyby a částečně se orientují ve směru vnějšího elektrického pole. Podmínkou vzniku této polarizace je pohyblivost dipólových molekul. Molekulové síly nebrání dipólům v orientaci ve směru působení elektrického pole, a proto se vzrůstající teplotou molekulové síly slábnou a zároveň se zesiluje dipólová polarizace, současně roste energie tepelného pohybu molekul, která zmenšuje vliv vnějšího elektrického pole. Prostředí klade odpor při pohybu molekul, proto je tato polarizace spojena s dielektrickými ztrátami.

Iontová relaxační polarizace

Iontová relaxační polarizace se vyskytuje v některých iontových krystalických anorganických a amorfních anorganických látkách. Anorganická skla obsahují síťovinu vytvořenou sklotvornými oxidy, v těchto dutinkách jsou uzavřené ionty. Pohyb většiny iontů je tedy omezen, a proto se navenek jeví jako pohyb vázaných nábojů. Po ukončení působení vnějšího elektrického pole se ionty nashromážděné na stěnách jednotlivých dutin postupně rozptýlí vlivem tepelného pohybu.

Mezivrstvová (migrační) polarizace

Mezivrstvová polarizace se vyskytuje v nehomogenních dielektrikách, které se skládají ze dvou nebo více materiálů s rozdílnou vodivostí a relativní permitivitou. Pokud na tuto soustavu působí elektrické pole, dochází na rozhraní dvou prostředí s různou pohyblivostí

volných nábojů k jejich hromadění a tím se stávají nepohyblivými, vázanými. Ve vnějším obvodu tento děj připomíná polarizaci.

Spontánní (samovolná) polarizace

Spontánní (samovolná) polarizace se vyskytuje u látek, které mají doménovou strukturu. Velkou roli v případě spontánní polarizace hraje kmitočet, intenzita elektrického pole a především teplota. Díky tepelnému pohybu mohou slabě vázané částice snadno překonávat potenciálové bariéry mezi možnými polohami. Bez přítomnosti elektrického pole k polarizaci dojít nemůže. Tepelný pohyb nosičů náboje je chaotický, všechny polohy nosičů náboje jsou stejně pravděpodobné a nedochází k jejich nerovnoměrnému rozložení. Přiložením elektrického pole se změny poměry, výšky potenciálových bariér do té míry, že se určité polohy nosičů náboje stanou energeticky výhodnějšími (pravděpodobnějšími). Docílí se toho, že rozložení nosičů náboje je v jednotce objemu nerovnoměrné, vznikne asymetrie a jednotka objemu dielektrika získá dipólový moment. Tím dojde k přeorientování do směru tohoto pole. Spontánní polarizace se vyznačuje tím, že po přiložení elektrického pole přibývá polarizace pomalu a obdobně, po odpojení pole polarizace pomalu ubývá. Doba potřebná k ustálení těchto jevů je relativně dlouhá. Po skončení působení elektrického pole se nosiče náboje vrátí do svých původních poloh vlivem tepelného pohybu. Polarizace je provázána ztrátami energie v dielektriku, které se ohřívá. Grafické znázornění závislosti spontánní polarizace na intenzitě vnějšího elektrického pole u feroelektrických látek tvoří hysterezní smyčka (obr. 9).

Rezonanční polarizace

Rezonanční polarizace je závislá na fyzikálně-chemických zvláštностech materiálů, souvisejících s vlastními kmity elektronů nebo iontů (při vysokých kmitočtech), nebo s charakteristickým kmitočtem defektních elektronů (při nižších kmitočtech). Rezonanční polarizace je spojena s anomální disperzí světla a není dosud plně prozkoumaná. Při anomální disperzi index lomu materiálu při určitém kmitočtu vzrůstá s rezonancí kmitočtu vnějšího elektrického pole a kmitočtů vlastních kmitů částic. Vzrůstá pohlcování energie, což se projevuje zvýšením dielektrických ztrát.

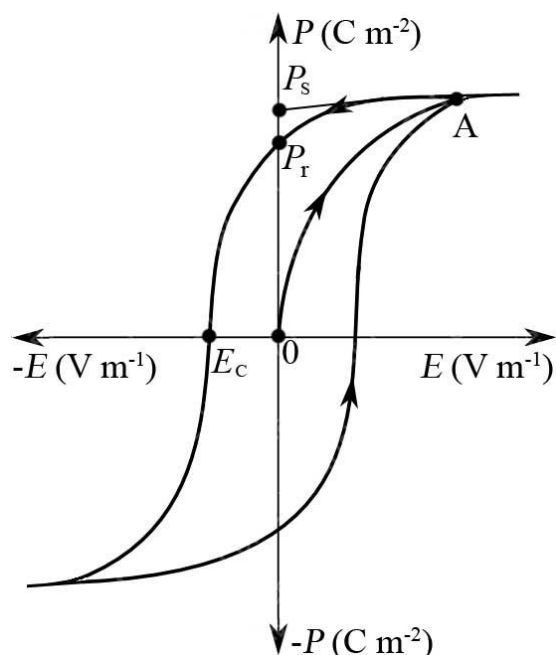
Permanентní polarizace

Permanентní polarizace se vykytuje u látek, které označujeme elektrety (permanентně zpolarizovaná tělesa). Nejznámější způsob výroby těchto materiálů je zahřátí na teplotu tání a následné zchladnutí v silném elektrickém poli. [6] [9]

1.2.2 Základní charakteristiky feroelektrik

Dielektrické látky, jež jsou v jistém teplotním oboru spontánně polarizovány, aniž je k nim přiloženo vnější elektrické pole, nazýváme pyroelektrika. U některých pyroelektrik lze směr vektoru spontánní polarizace \vec{P}_s změnit např. vnějším elektrickým polem. Jsou to právě feroelektrické materiály (feroelektrika), které se touto vlastností vyčleňují ze širší skupiny pyroelektrik, charakterizovaných pouze spontánní polarizací.

Největší zvláštností feroelektrik je vysoká hodnota relativní permitivity ϵ' , nelineární závislost jejich polarizace \vec{P} na intenzitě vnějšího elektrického pole \vec{E} a existence hysterezní smyčky při přepolarizování. Charakteristický průběh prvotního polarizování a hysterezní smyčka jsou znázorněny na obr. 9. Při prvotním polarizování se polarizace mění podle křivky $0 \rightarrow A$. V bodě A je vzorek plně polarizován. Dochází-li ke snižování intenzity elektrického pole \vec{E} , nesleduje vektor polarizace křivku prvotní polarizace, ale je větší. Proto při $\vec{E} = 0$ zůstává látka částečně polarizována. Hodnota \vec{P}_r udává remanentní polarizaci. Zbytkovou polarizaci odstraníme, přiložíme-li na vzorek pole opačného smyslu o intenzitě \vec{E}_c , označované jako koercitivní pole, nebo také koercitivní intenzita. Feroelektrické materiály jsou charakteristické svými veličinami \vec{P}_s , \vec{P}_r a \vec{E}_c . Jejich hodnoty jsou však závislé, nejen na typu materiálu, technologii výroby, ale i na jeho čistotě a podmínkách polarizování, například teplotě, tvaru a rozměrech vzorku.



Obr. 9: Hysterezní smyčka: závislost polarizace feroelektrického vzorku na elektrickém poli

Curieho teplota

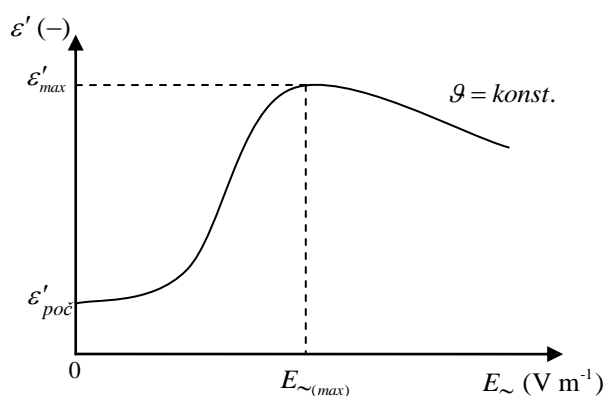
Feroelektrické látky jsou charakterizovány teplotou T_c , kterou nazýváme Curieho teplotou, Curieho bodem nebo teplotou feroelektrického fázového přechodu. Tato teplota odděluje feroelektrický stav od stavu paraelektrického, v němž látka není spontánně polarizována. Oba stavy se od sebe liší krystalografickou symetrií. Paraelektrický stav existuje při vyšších teplotách než fáze feroelektrická. Feroelektrika při teplotách blízkých T_c jsou silně dielektricky nelineární a mají vysokou hodnotu relativní permitivity.

Součinitel nelinearity

Dielektrické vlastnosti látek feroelektrické soustavy jsou výrazně závislé i na intenzitě působícího střídavého elektrického pole. Při malých intenzitách pole nedochází v soustavě domén feroelektrika k pohybu doménových stěn, úroveň polarizace je tedy relativně nízká. Počáteční úroveň polarizace odpovídá počáteční permitivitě $\varepsilon'_{poč}$, kterou lze určit dle následujícího vztahu

$$\varepsilon' = \frac{C_{cw}}{T - T_c}, \quad (20)$$

kde C_{cw} je Curie – Weissova konstanta charakterizující danou látku.



Obr. 10: Vliv elektrického pole na relativní permitivitu

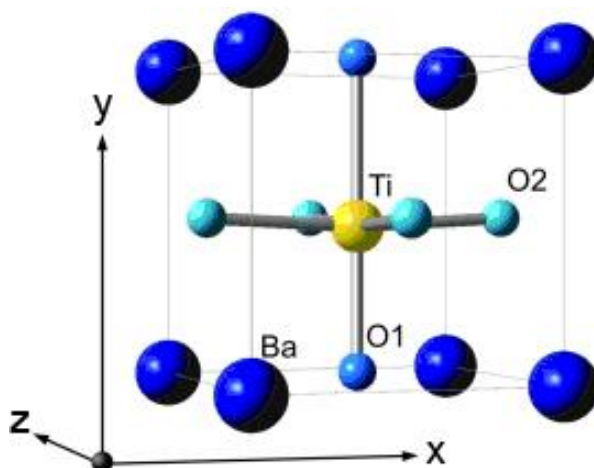
Při zvyšování intenzity elektrického pole dochází postupně k přeskupování doménových hranic, polarizace feroelektrika se prudce zvyšuje a stejný charakter vykazuje i změna relativní permitivity. Při určité hodnotě intenzity elektrického pole se projeví stav nasycení, kdy se přepolarizují domény v celém objemu dané látky. Nad oblastí polarizace nasycení již další nárůst intenzity elektrického pole nevyvolává žádné podstatné zvýšení polarizace; poměr P/E se zmenšuje a relativní permitivita klesá. Typický průběh závislosti $\varepsilon' = F(E)_{g=konst}$

feroelektrika je znázorněn na obr. 10. Z průběhu je patrná maximální hodnota permitivity ε'_{\max} při intenzitě $E_{\sim(\max)}$. Míru změn relativní permitivity při změnách intenzity elektrického pole vyjadřuje součinitel nelinearity

$$K_{\sim} = \frac{\varepsilon'_{\max}}{\varepsilon'_{\text{poč}}}. \quad (21)$$

Součinitel nelinearity může u feroelektrik dosáhnout hodnoty až 100. Protože u feroelektrik jsou permitivity $\varepsilon'_{\text{poč}}$ a ε'_{\max} , stejně jako poloha $E_{\sim(\max)}$ značně závislé na teplotě, je teplotně závislý i součinitel nelinearity. Závislost relativní permitivity na intenzitě přiloženého elektrického pole se využívá u skupiny keramických kondenzátorů, známých pod názvem varikondu.

Titaničitan barnatý



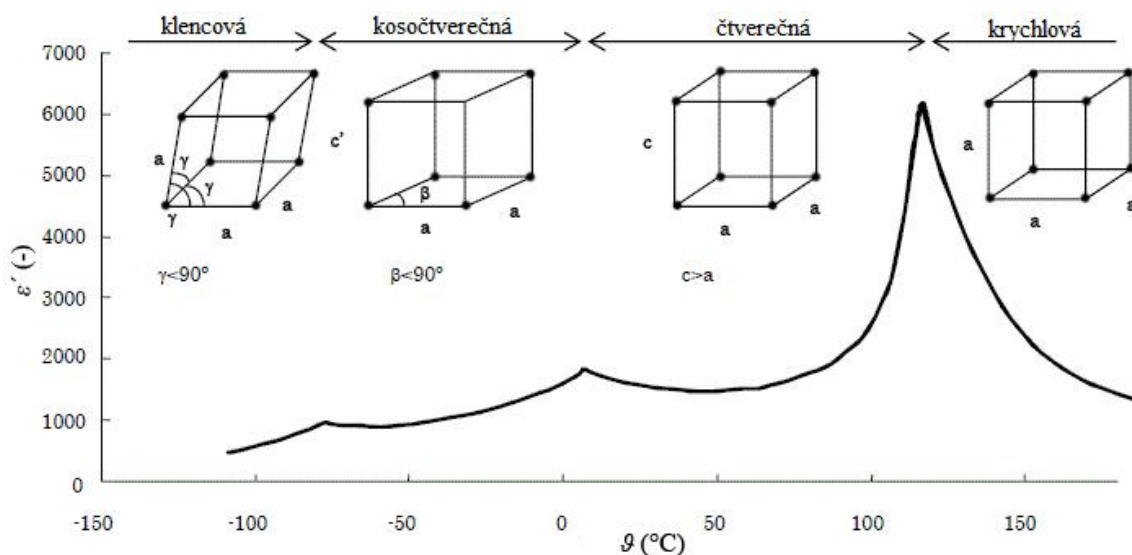
Obr. 11: Perovskitová elementární buňka paraelektrického BaTiO₃

Titaničitan barnatý patří k nejvíce prozkoumaným feroelektrikům, jelikož má jednoduchou strukturu, umožňuje sledování fázových přechodů, feroelektrických a jiných vlastností při snadno dosažitelných teplotách. Lze jej připravit jako monokrystal i keramický materiál a využít v řadě aplikací v praxi. Pro fyzikální výzkum jsou, ve většině případů vhodnější, monokrystal BaTiO₃.

Pro přípravu monokrystalů byla v posledních letech vypracována řada metod. Za úspěšnou metodu lze považovat pěstování z dvousložkových nebo trojsložkových tavenin, kde je rozpouštědlem cizí látka. Do této kategorie patří metoda Blattnerova, při které se BaCO₃, respektive BaO, a TiO₂ rozpouští v tavenině BaCl₂ při teplotách nad 100 °C. Při pozvolném ochlazení vyrostou krystaly tvaru hranolků o délce asi 2 mm. Nejúspěšnější je dosud metoda Remeikova, který navrhl pěstovat monokrystal z roztoku BaTiO₃ v tavenině KF při

zvyšující se teplotě do cca 1 200 °C. U velkých krystalů dosahuje jeho strana délky až 2 cm. Výhodou takto pěstovaného krystalu BaTiO₃ je, že vykazují poměrně malá vnitřní pnutí a jednoduchou doménovou strukturu. Nevýhodou je jeho částečné znečištění tavidlem a materiálem kelímku. [2]

Titaničitan barnatý se vyskytuje ve čtyřech krystalografických modifikacích. Při teplotách do -100 °C má mřížku klencovou (trigonální). V rozmezí teplot -100 °C až 0 °C je stabilní mřížka kosočtverečná. V teplotním rozmezí 0 °C až 120 °C má mřížku čtverečnou a za vyšších teplot krychlovou. Postupná změna krystalografických modifikací je znázorněna na obr. 12. Přeměna z krychlové na čtverečnou mřížku při ochlazování souvisí s přechodem z paraelektrického do ferroelektrického stavu. Protože rychlost difuze za teplot okolo 120 °C je zanedbatelná, musí se uvažovaná přeměna uskutečnit bez difuze, například vzájemným posuvem iontů vůči sobě.



Obr. 12: Postupná změna krystalografických modifikací BaTiO₃ na teplotě

PZT keramika

Materiály na bázi tuhých roztoků oxidů olova (Pb), zirkonu (Zr) a titanu (Ti), tj. PbZrO₃ (PZ) a PbTiO₃ (PT), jsou známy přibližně od počátku padesátých let 20. století a označovány jako PZT keramiky – Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃. Průlomem bylo vynalezení sloučenin BaTiO₃ a PbZrO₃ v roce 1940 a 1950. V dnešní době jsou PZT keramiky jedním z nejpoužívanějších piezoelektrických materiálů. Většina dostupných keramik je založena na perovskitové struktuře. Perovskitová struktura (ABO₃) je uspořádání, kde rohy jsou navzájem propojené většími kationty (Ba, Pb, Na, Ca,...) a tvoří kubickou strukturu (pozice "A"). Každá stěna krychle obsahuje ve středu jeden iont kyslíku. Ve středu takto vzniklého osmistěnu (pozice "B") se nachází menší kationt (Ti, Zr, Sn, Nb, ...). Perovskitová struktura

umožňuje mnohočetné záměny atomů prvků na pozicích "A" a "B", to ve výsledku znamená řadu užitečných sloučenin, např.

BaTiO₃ - titaničitan barnatý

LiNbO₃ - niobát lithia

PbTiO₃ - titaničitan olova

PbZrO₃ - zirkoničitan olova

Piezeoelektrickou keramiku lze před polarizací považovat za izotropní materiál, po polarizaci již má keramika polární symetrii. Materiálové koeficienty elektromechanických vlastností (elastické s , piezeoelektrické d a dielektrické ϵ) jsou anizotropní (mají různé hodnoty v různých směrech vzhledem ke směru polarizace). Chemickými příměsemi lze významně ovlivnit materiálové vlastnosti PZT keramiky, některé vlastnosti jsou avšak ale konkurenční. Příznivá změna jedné vlastnosti nepříznivě ovlivňuje jinou vlastnost PZT keramiky (např. většímu piezeoelektrickému koeficientu d_{33} odpovídá vyšší hodnota permitivity ϵ_{33}). K významným příměsím patří atomy lanthanu (La), který tvoří zvláštní typ keramiky označované PLZT. Tato keramika je průhledná a pomocí elektrického pole lze ovlivňovat množství procházejícího světla. Tohoto jevu se používá na ochranných přilbách stíhacích letců, jako ochrana před oslněním slunečními paprsky. Jako další příměsi se používají nejčastěji např. atomy niobia (Nb), stroncia (Sr), železa (Fe), ... [5]

Přehled bezolovnatých piezeoelektrických materiálů

Po celém světě je poptávka po materiálech, které jsou šetrné k životnímu prostředí a lidskému zdraví. Mnohá vládní nařízení byla přijata jako reakce na tento požadavek. Jedná se například o omezení nebezpečných látek (RoHS) v Evropě a Číně. Evropská směrnice o nebezpečných látkách (2006) omezuje používání škodlivých látek včetně olova (Pb) v elektrických a elektronických zařízeních. Aktuální přehled bezolovnatých piezeoelektrických materiálů je uveden v tab. 3. včetně nejznámějšího bezolovnatého piezeoelektrického materiálu titaničitanu barnatého (BaTiO₃).

Tab. 3: Aktuální přehled bezolovnatých piezoelektrických materiálů

Materiál	d_{33} (pC N ⁻¹)	ε' (-)	tg δ (-)	\mathcal{G}_c (°C)	$\mathcal{G}_{o-T} / \mathcal{G}_d$ (-)
BaTiO ₃	190	1 700	0,010	115	0
BaTiO ₃ -CaTiO ₃ -Co	150	1 420	0,005	105	-45
(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ (HP)	127	500	0,200	420	/
(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃	80	290	0,400	420	195
BBT-KBT80	95	630	0,040	290	238
BBT-KBT90	140	837	0,050	297	144
KNN-Li3	240	920	0,024	310	50
KNN-LiTaO ₃	200	570	0,040	430	55
NBT-KBT-LBT	216	1 550	0,034	350	160
NBT-KBT-BT	145	820	0,030	302	224
SBT-KBT85	120	1 000	0,050	250	/
Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅	120	1 100	/	280	/

\mathcal{G}_{o-T} : přechod z kosočtverčné do čtverečné fáze

\mathcal{G}_d : depolarizační teplota (nižší než \mathcal{G}_c)

NBT: (Na_{0,5} Bi_{0,5})TiO₃; KBT: (K_{0,5} Bi_{0,5})TiO₃; LBT: (Li_{0,5} Bi_{0,5})TiO₃;

BT: BaTiO₃; SBT: (Sr_{0,7} Bi_{0,2})TiO₃; BBT: (Ba_{0,7} Bi_{0,2})TiO₃

HP: po tepelném výpalu

1.2.3 Piezoelektrika

U některých speciálních pevných iontových krystalů, které nemají alespoň v jednom směru střed souměrnosti, může docházet k piezoelektrickému jevu. Piezoelektrický jev je schopnost krystalu generovat elektrické napětí při jeho mechanické deformaci.

Podstatou piezoelektrického jevu je, že krystal je tvořen molekulami, majícími v rovnovážném stavu dipól složený ze tří stejných vektorů, vzájemně svírajících úhel 120°. Vzhledem k symetrii je jejich výsledný dipólový moment sil molekuly nulový. Při zatížení tlakem nebo tahem ve směru rovnoběžném nebo kolmém vůči jedné ze tří složek vznikne výsledný dipól. Obdobně elektrické pole, přiložené v jednom ze tří směrů, vyvolá deformaci molekuly. Nejznámější piezoelektrickou látkou je monokrystalický křemen. Křemen se hojně uplatňuje při výrobě piezoelektrických rezonátorů pro oscilátory. Jejich předností jsou malé ztráty vnitřním třením, jimž odpovídá vysoký činitel jakosti Q a malá teplotní závislost rezonančního kmitočtu v širokém rozmezí teplot.

1.2.4 Pyroelektrika

Pyroelektrické látky se vyznačují trvalou polarizací, která se mění při změně teploty. Krystalická látka, trvale polarizována, musí obsahovat molekuly, které mají trvalý dipól a v krystalu musí existovat alespoň jediný směr bez středu souměrnosti (nejméně jedna polární osa). Účinky trvalé polarizace se projevují jen ve směru polárních os. V těchto směrech se uplatňuje také pyroelektrický jev.

Pyroelektrický jev, tj. změna polarizace vyvolaná změnou teploty, se také vyskytuje u látek spontánně polarizovaných v doménách. Jestliže jsou vektory spontánní polarizace v rámci domén náhodně orientovány, je výsledný vektor polarizace nulový. Účinkem vnějšího elektrického pole, případně mechanického napětí, se vektory spontánní polarizace stáčí do směru působení elektrického pole, nebo směru mechanického namáhání. Jestliže zachováme dosažené usměrnění vektorů spontánní polarizace i po vymizení mechanického namáhání či pole, zůstane látka v příslušném směru trvale polarizována. Teplota, při níž trvalá polarizace vymizí, je označována jako Curieho teplota T_c .

Pyroelektrika jsou používána pro přeměnu teploty na elektrický signál v pyroelektrických detektorech. Principiálně lze pyroelektrika využít i k obrácenému jevu, který nazýváme elektrokalorecký jev.

1.2.5 Antiferoelektrika

Antiferoelektrika jsou materiály, v nichž jsou dipóly uspořádány antiparalelně a nevytvářejí proto výsledný dipólový moment krystalu, tj. nemají spontánní polarizaci. Proto u nich není pozorována hysterezní smyčka. V mnoha ohledech jsou však antiferoelektrika podobná feroelektrikům. Existuje u nich fázový přechod mezi stavem antiferoelektrickým a paraelektrickým. Symetrie antiferoelektrické fáze dovoluje existenci piezoelektrického stavu. Známá antiferoelektrika jsou např. PbZrO_3 , NaNbO_3 . [2]

1.2.6 Elektrety

Pod tímto označením jsou dnes míněna především trvale polarizována dielektrika. Princip přípravy elektretů poprvé popsal Eguchi. Zjistil, že některé druhy pryskyřic a vosků, které ztuhnou v dostatečně silném poli, zůstanou po ochlazení a vymizení pole polarizovány. Dlouhodobé sledování ukázalo, že polarizace se v průběhu času zmenšuje až na nevýznamnou hodnotu. Trvalejší polarizace lze dosáhnout využitím následujících jevů: orientací trvalých dipólů molekul, přerozdělením vlastních nosičů náboje uvnitř dielektrika a injekcí nosičů náboje z vnějšího prostředí.

První z uvedených jevů může být realizován pouze u polárních dielektrik a byl využit již Eguchim. Druhý jev je podmíněn dostatečnou koncentrací nosičů náboje v dielektriku. Třetí jev je vhodný zejména pro nepolární dielektrika a je v současné době nejvíce používán. Elektrety z makromolekulárních látek jsou převážně vyráběny ve tvaru fólií. Fólie se průchodem mezi deskovými elektrodami zpolarizují. Na elektrody je vloženo potřebné napětí vytvářející v prostoru mezi deskami pole dané intenzity. Polarizace se uskutečňuje, buď za pokojové, nebo za zvýšené teploty. Ohřev usnadní orientaci dipólů molekul i elektrodifuzi. Vnější pole vyvolá slabší injekci nosičů náboje z elektrod a vzduchové mezery do povrchové vrstvy fólie. Za pokojové teploty jsou hlavním zdrojem polarizace injektované nosiče náboje, a proto se musí použít silnějších polí než při polarizaci za tepla. Při tom se musí zamezit vzniku výbojů, které způsobují erozi povrchu polarizované fólie. Toho se dosáhne vyloučením vzduchové mezery mezi povrchy fólie a elektrod. Fóliové elektrety se nejvíce uplatňují ve výrobě elektromechanických měničů (mikrofonů). [3]

1.3 Použití feroelektrických materiálů

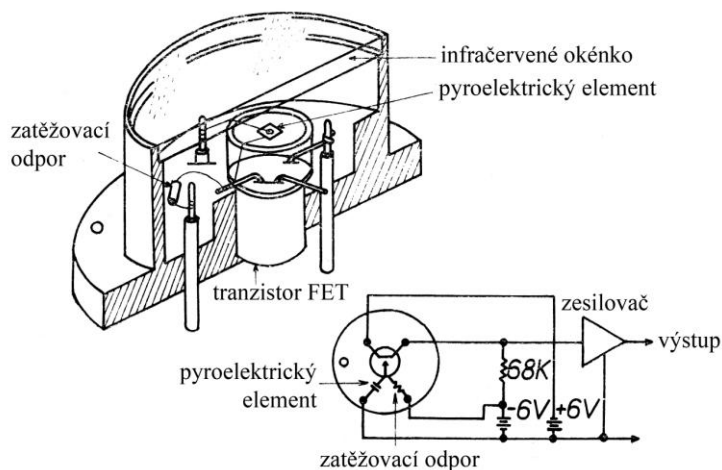
1.3.1 Feroelektrické kondenzátory

Vysoká hodnota relativní permitivity u některých druhů feroelektrik přispěla k miniaturizaci kondenzátorů. Především jsou zde využívány materiály, které lze připravit keramickou technologií, většinou to jsou hmoty z titaničitanů. Při výběru dielektrického materiálu se z fyzikálních vlastností bere v úvahu především relativní permitivita a její teplotní a kmitočtový průběh, teplotní závislost dielektrických ztrát a izolační odpor materiálu. Čistý titaničitan barnatý vykazuje vysokou hodnotu relativní permitivity, okolo 10 000, ovšem jen v teplotním rozsahu několika stupňů v okolí fázového přechodu (120 °C). Širší teplotní oblast, asi 100 °C s vysokou hodnotou relativní permitivity okolo 4 000, lze získat u tuhých roztoků BaTiO_3 . Nevýhodou zmíněných materiálů jsou vyšší dielektrické ztráty $\text{tg } \delta$ kolem 0,02. Feroelektrické kondenzátory se využívají hojně v slaboproudé elektrotechnice.

1.3.2 Pyroelektrický detektor

Pro detekci pohybu osob v prostoru jsou rozšířeny detektory absorbující záření z povrchu objektu, které nejčastěji pracují na pyroelektrickém principu. Na destičku feroelektrického krystalu vyříznutou kolmo k feroelektrické ose, opatřenou elektrodami na dvou větších plochách, dopadá infračervené záření a destičku ohřeje. V důsledku teplotní závislosti spontánní polarizace feroelektrika se na elektrodách objeví elektrický náboj a jemu odpovídající elektrické napětí. Prostor, ve kterém je umístěno feroelektrické teplotní čidlo, je evakuován a od okolí oddělen okénkem propustným pro infračervené záření. Jako pyroelektrického prvku lze použít řezu krystalu BaTiO_3 , použitého jako kondenzátor, obvykle

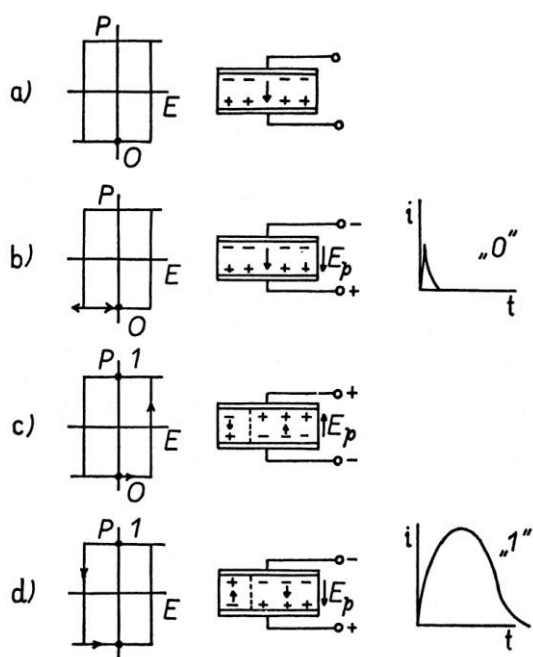
potáženého černou absorbující hmotou. V základním obvodu je dále tranzistor FET, zatěžovací odpor a zesilovač výstupního signálu, jak je uvedeno na obr. 13.



Obr. 13: Schéma pyroelektrického detektoru [2]

1.3.3 Paměťové obvody

Paměťové obvody slouží k trvalému nebo dočasnému uchovávání informací. Paměťové obvody s feroelektrickými materiály slouží k trvalému uchovávání informací. Pravoúhlá hysterezní smyčka u některých feroelektrik poskytuje možnosti k aplikačnímu výzkumu paměťových prvků, vhodných pro konstrukci složitých počítačových strojů. Tato zařízení pracují ve dvojkové soustavě, tzn., že každá paměťová buňka musí být schopna zapamatovat si dvě následné informace. U feroelektrik těmito informacím odpovídají dva stavy spontánní polarizace. Na obr. 14 jsou označeny body 1 a 0.



Obr. 14: Schéma vkládání a čtení informace elektrickým způsobem [2]

Paměťovou buňku lze sestavit obdobně jako feroelektrický kondenzátor. Informaci ukládáme nebo načítáme pomocí pulsů elektrického pole E_p o velikosti, která právě postačí k převrácení spontánní polarizace. Informace ukládáme pomocí E_p různé polarizace a načítáme je pomocí E_p stejné polarizace. Princip načtení informace „0“ je znázorněn na obr. 14 a, b. a) necht' paměťová buňka je ve stavu 0. b) po přiložení krátkodobého pulsu E_p ve směru P_s (označena šipka v kondenzátoru) se stav 0 nezmění. Přitom lze indikovat, že kondenzátorem proteče malý proudový impuls, který je spojený se změnou indukované polarizace (informace „0“). Princip vložení informace je dále na obr. 14 c) přiložením pole E_p v opačném směru než P_s , kondenzátor přejde z původního stavu 0 do stavu 1. K načtení této informace použijeme puls E_p o stejné polaritě jako v případě b), to je znázorněno na obr. 14 d) v kondenzátoru dochází k depolarizaci, a proto lze indikovat elektrický proud ve tvaru vysokého proudového impulsu (informace „1“). Bohužel tímto načtením dojde k vymazání informace. Aby bylo možné ukládat velké množství informací na co nejmenší plochu feroelektrických materiálů, sestavují se z paměťových buněk matrice. K jejich konstrukci se obvykle používá tenkých výbrusů feroelektrických krystalů, např. BaTiO_3 . Směr P_s je kolmý k velkým protilehlým plochám výbrusů. Tyto destičky se opatřují na velkých plochách rovnoběžnými proužky elektrod, vzájemně kolmými, na dolní a horní ploše. V paměťových obvodech se na elektrody přikládají malé napěťové pulsy různé polarizace. K uložení nebo načtení informací dojde jen v tom místě krystalu, ke kterému byly z obou

stran současně přiloženy napěťové pulsy opačné polariry a tak bylo dosaženo potřebné hodnoty elektrického pole. Na matrii o ploše 1 mm^2 lze vložit asi 1 000 dvojkových informací. Přiložené napětí, při použití shora uvedených materiálů a při tloušťce matrice 0,1 mm, se pohybuje od 5 do 10 V. Čas přepolarizace, s nímž je spjat i čas načtení uložené informace, je okolo $10 \text{ } \mu\text{s}$. Tyto parametry se zdají velice výhodné, ale tato feroelektrika nenalezla s touto aplikací široké využití. Hlavním důvodem je, že ke změně informace může dojít i vlivem podstatně nižšího elektrického pole, než je pracovní pole E_p . Stane se tak např., pokud přikládáme puls stejné polariry mnohokrát na stejné místo matrice. [2]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část navazuje na semestrální práci, která se, ve spolupráci s oddělením dielektrické a fononové spektroskopie Fyzikálního ústavu akademie věd v ČR, zabývala charakteristikou a diagnostikou vlastností vzorku feroelektrického materiálu, který byl cíleně vyroben s vysokou hodnotou piezoelektrického koeficientu d_{33} , relativní permitivity ϵ' a Curieho teploty T_c na základě matematických předpokladů, jako náhrada za toxický materiál na bázi olova, pro aplikace v elektrotechnice a elektronice (senzory a aktuátory) [16]. Postup přípravy a analýza vlastností vzorku v širokém teplotním a kmitočtovém rozsahu je detailněji, včetně výsledků měření, popsáno v příloze 2.

V experimentální části bylo sestaveno laboratorní pracoviště pro sledování vlastností feroelektrických materiálů především sledování účinků teploty a kmitočtu elektrického pole na složky komplexní permitivity a ověření vlivu posouvače (SrTiO_3) na tyto průběhy. Dosažené výsledky byly, s využitím Curie – Weissova zákona, matematicky aproximovány. Zkoumané keramické vzorky mají tvaru destiček kruhového průřezu, na nichž jsou protilehlé plochy pokoveny a opatřeny přívody. Vzorky byly dodány firmou Technická keramika Hradec Králové. Geometrické rozměry experimentálních vzorků i s jejich geometrickou kapacitou jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4: Vlastnosti měřených vzorků

číslo vzorku	hmotnostní procento (%)		\bar{d}_m (mm)	\bar{h} (mm)	C_0 (pF)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃			
1	100	0	20,192	2,230	$1,27 \cdot 10^{-12}$
2	90	10	20,364	2,568	$1,12 \cdot 10^{-12}$
3	80	20	19,834	2,380	$1,15 \cdot 10^{-12}$
4	70	30	19,946	2,322	$1,19 \cdot 10^{-12}$
5	60	40	20,162	2,140	$1,32 \cdot 10^{-12}$
	BaZrTiO₃	BaCaTiO₃			
6	50	50	5,000	0,340	$5,11 \cdot 10^{-13}$

2.1 Měřicí zařízení

Měřicí zařízení pro měření kmitočtových závislostí

Kmitočtové závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity byly sledovány využitím RLC metru HP Agilent E4980A. Zařízení využívá při měření mostové metody

s automatickým vyvažováním. Přístroj umožňuje měřit kapacitu C_x a ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v rozsahu 20 Hz až 2 MHz s přesností na 4 desetinná místa. Přístroj je propojen s PC, všechna nastavení a ovládání měřicího procesu jsou plně automatizována. Naměřené hodnoty jsou automaticky ukládány do tabulkového procesoru MS Excel, který následně slouží jako výchozí prvek ke zpracování získaných hodnot. Experiment byl prováděn v režimu přístroje $C_p - D$, který měří kapacitu C_x a ztrátový činitel $\text{tg } \delta$. Použitý přístroj je vybaven korekcemi, které slouží k přesnému nastavení počátečního stavu elektrodového systému. Jedná se o korekce OPEN, SHORT, LOAD. Před diagnostikou parametrů vzorku se provede kalibrace, při které přístroj změří tzv. rozptylovou admitanci – korekce OPEN a zbytkovou impedanci – korekce SHORT. Bez použití korekcí by se měření jevílo jako věrohodné, ale po pečlivějším prozkoumání by se ukázalo, že do něj jsou zahrnuty veškeré parazitní vlivy, jako kapacita mezi vodiči a jejich odpor, které výsledek zkreslují.



Obr. 15: RLC meter Agilent E4980A [1]

Kryostat

Kryostat K 21/T 200 je naplněn elektroizolačním olejem MIDEL 7131 o objemu 8 l, který je ohříván ponornými termostaty a ochlazován kryostatem. Teplotní rozsah kryostatu s použitým termostatem typu T 200 pracuje v rozsahu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplotní rozlišení kryostatu činí $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a stabilizace $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, maximální průtok čerpadla je 8 l/min.



Obr. 16: Kryostat K 21 [11]

Ponorné termostaty

Ponorné termostaty umožňují automatizované nastavování požadované teploty v olejové lázni s teplotním rozlišením 0,1 °C a stabilizací $\pm 0,01$ °C.

Medingen E 20 disponuje teplotním rozsahem 30 °C až 200 °C (s externím chlazením -20 °C až 100 °C). Pro měření teploty využívá přístroj senzor Pt 100, průtok tepelného čerpadla je 8 l/min.

Medingen T 200 dokáže pracovat ve stejném teplotním rozsahu jako termostat Medingen E 20. Pro zjištění teploty využívá opět senzor Pt 100, průtok tepelného čerpadla je 8 l/min.



Obr. 17: Medingen E 20 [14]



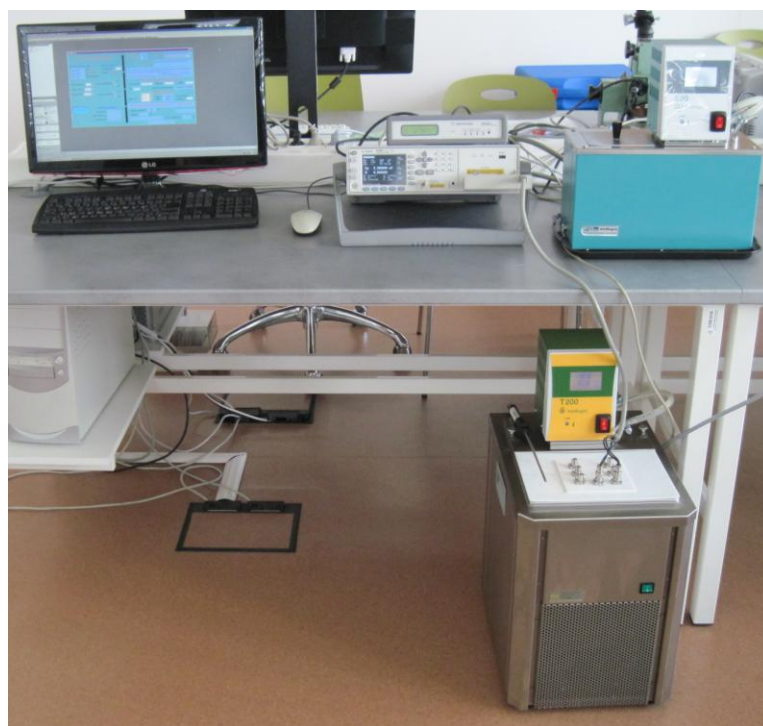
Obr. 18: Medingen T 200 [12]

2.2 Měřicí pracoviště

Zapojení pracoviště pro měření složek komplexní permitivity v kmitočtové a teplotní oblasti, ovládaného naprogramovanou měřicí a obslužnou aplikací s využitím programu Agilent VEE Pro 8.0 a MS Excel je zobrazeno na obr. 19. Měřicí pracoviště je rozděleno s ohledem na přístrojové vybavení, pro sledování vlastností vzorků, do dvou částí:

První část je sestavena z olejového termostatu Medingen E 20, RLC metru HP Agilent E4980A a osobního počítače. Tato část pracoviště je použita pro teplotní rozsah měření 40 °C až 150 °C.

Druhá část pracoviště je tvořena stejným přístrojovým vybavením jako část předešlá, s tím rozdílem, že je olejový termostat nahrazen kryostatem K 21, který obsahuje zároveň termostat Medingen T 200. Tato část pracoviště je využitelná v teplotním intervalu -20 °C až 40 °C.



Obr. 19: Měřicí pracoviště

2.3 Měřicí metoda

Experimentální vzorky ve tvaru kruhových destiček jsou opatřeny přívody na protilehlých a plochách tvoří kondenzátor, což umožňuje přímé měření ztrátového činitele a kapacity pomocí RLC metru Agilent E4980. Výstupní data sledovaných hodnot se ukládají do tabulkového procesoru Microsoft Excel na PC. Relativní permitivita ε' se potom počítá následně ze vztahů:

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (22)$$

kde C_0 je geometrická kapacita

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi d_m^2}{4h}, \quad (23)$$

kde d_m je průměr měřící elektrody a h je vzdálenost elektrod, resp. tloušťka měřeného materiálu.

Ztrátové číslo ε'' je stanoveno ze vztahu

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \varepsilon'. \quad (24)$$

Při sledování teplotních závislostí komplexní permitivity jsou vzorky uloženy v olejovém termostatu. Vzhledem ke značné závislosti relativní permitivity na teplotě, zejména v oblasti Curieho bodu, je vhodné použít přetržitou metodu měření. Při této metodě jsou vzorky dokonale teplotně stabilizovány a výsledky měření nejsou ovlivněny tepelnou setrvačností vzorků. Konstanty Curie – Weissovy rovnice lze určit početně i graficky.

2.4 Postup měření

V první části experimentu byly vzorky vloženy do olejového termostatu Medingen E 20 a dostatečně dlouhou dobu exponovány v teplotním rozsahu 40 °C až 150 °C s krokem 2 °C. Ve druhé části experimentu, v teplotním intervalu -20 °C až 40 °C s krokem 5 °C, byl olejový termostat nahrazen kryostatem K 21, který obsahuje termostat Medingen T 200. V obou částech snímání složek komplexní permitivity v kmitočtové a teplotní oblasti byl RLC metr Agilent E4980A propojen s osobním počítačem a obslužnou aplikací s využitím programu Agilent VEE Pro 8.0 a MS Excel. Před samotným měřením byla v levé části aplikace nastavena měření v kmitočtovém rozsahu 20 Hz až 2 MHz, zvolena délka kabelu 1 m, vybrané měřené veličiny kapacita a ztrátový činitel (CPD), délka měření nastavena dlouhá, měření při napětí 1 V, zapnuty korekce měření naprázdno i ve zkratu. V pravé části aplikace byl nastaven rozsah měřených teplot a doba temperování měřených vzorků. Po spuštění tlačítka START se automaticky spustilo měření a okno tabulkového procesoru MX Excel, ve kterém byly automaticky zapisovány hodnoty měřené kapacity C_x a ztrátového činitele $\operatorname{tg} \delta$. Tento postup se opakoval pro všechny měřené vzorky.

2.5 Výpočet složek komplexní permitivity

Jako ukázka je zde uveden příklad výpočtu pro první řádek vzorku čistého BaTiO₃ v tab. 5. Část naměřených a vypočítaných hodnot je zobrazeno níže v přehledných tabulkách a v grafických závislostech, zbytek grafických závislostí a naměřených hodnot je uveden v příloze. Při měření byly naměřeny hodnoty kapacity C_x a ztrátového činitele $\text{tg } \delta$. Hodnoty složek komplexní permitivity bylo třeba dopočítat. Nejdříve byla vypočítána geometrická kapacita C_0 dle vzorce (23)

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi d_m^2}{4 h} = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{3,14 \cdot 0,0202^2}{4 \cdot 0,00223} = 1,27 \cdot 10^{-12} \text{ F.}$$

Hodnota relativní permitivity pro $f = 20,00 \text{ Hz}$, při $\vartheta = -19,16 \text{ }^\circ\text{C}$ ze vztahu (22)

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0} = \frac{2,66 \cdot 10^{-9}}{1,27 \cdot 10^{-12}} = 2091,22.$$

Ztrátové číslo bylo stanoveno pro $f = 20,00 \text{ Hz}$, při $\vartheta = -19,16 \text{ }^\circ\text{C}$ ze vztahu (24)

$$\varepsilon'' = \text{tg } \delta \varepsilon' = 0,0614 \cdot 2091,217 = 128,29.$$

Vybraná část naměřených a vypočítaných hodnot je přehledně zobrazena níže, zbytek hodnot je uveden v digitální podobě na přiloženém CD a v informačním systému.

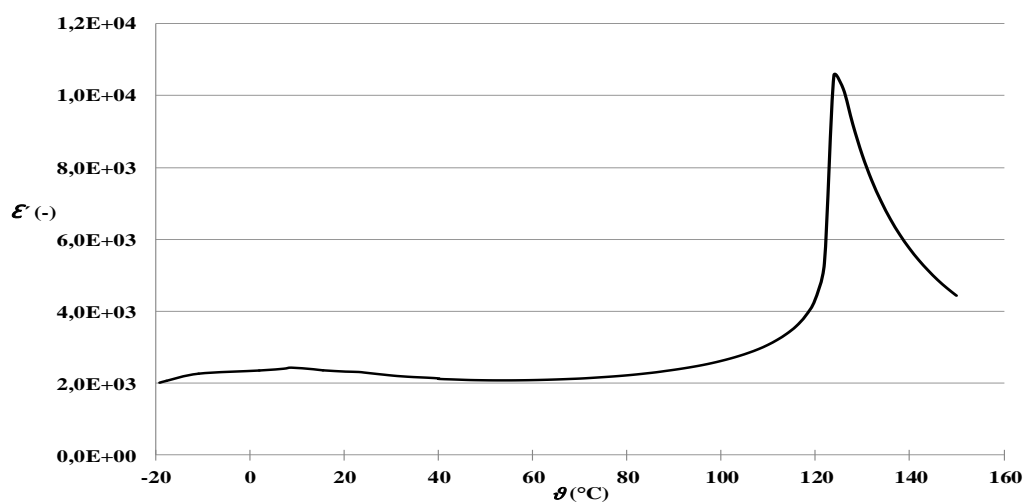
2.6 Výsledky měření

Tab. 5: Část naměřených a vypočítaných hodnot vzorku BaTiO₃

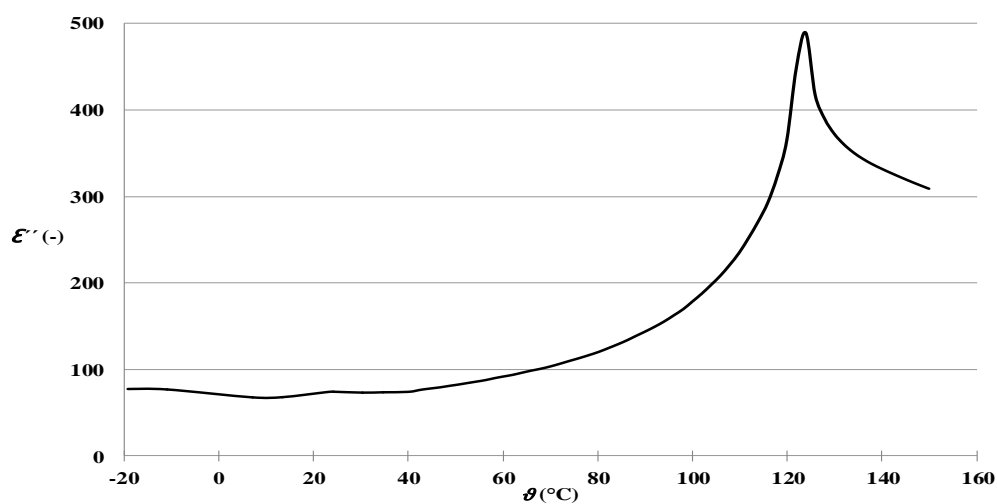
$\vartheta = -19,16\text{ }^{\circ}\text{C}$				
f (Hz)	C_x (F)	$\text{tg } \delta$ (-)	ε' (-)	ε'' (-)
20,0	$2,66 \cdot 10^{-9}$	$6,14 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^2$
100,2	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$3,84 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^3$	$0,77 \cdot 10^2$
63250,0	$2,28 \cdot 10^{-9}$	$3,88 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^3$	$0,69 \cdot 10^2$
$\vartheta = 125,92\text{ }^{\circ}\text{C}$				
20,0	$1,36 \cdot 10^{-8}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$	$10,70 \cdot 10^3$	$6,42 \cdot 10^2$
100,2	$1,30 \cdot 10^{-8}$	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$10,19 \cdot 10^3$	$4,17 \cdot 10^2$
63250,0	$1,19 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$9,35 \cdot 10^3$	$1,53 \cdot 10^2$
$\vartheta = 135,92\text{ }^{\circ}\text{C}$				
20,0	$8,88 \cdot 10^{-9}$	$7,10 \cdot 10^{-2}$	$6,98 \cdot 10^3$	$4,96 \cdot 10^2$
100,2	$8,34 \cdot 10^{-9}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	$6,56 \cdot 10^3$	$3,44 \cdot 10^2$
63250,0	$7,46 \cdot 10^{-9}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$5,87 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^2$

Tab. 6: Část naměřených a vypočítaných hodnot vzorku BaTiO₃ s obsahem 10 % SrTiO₃

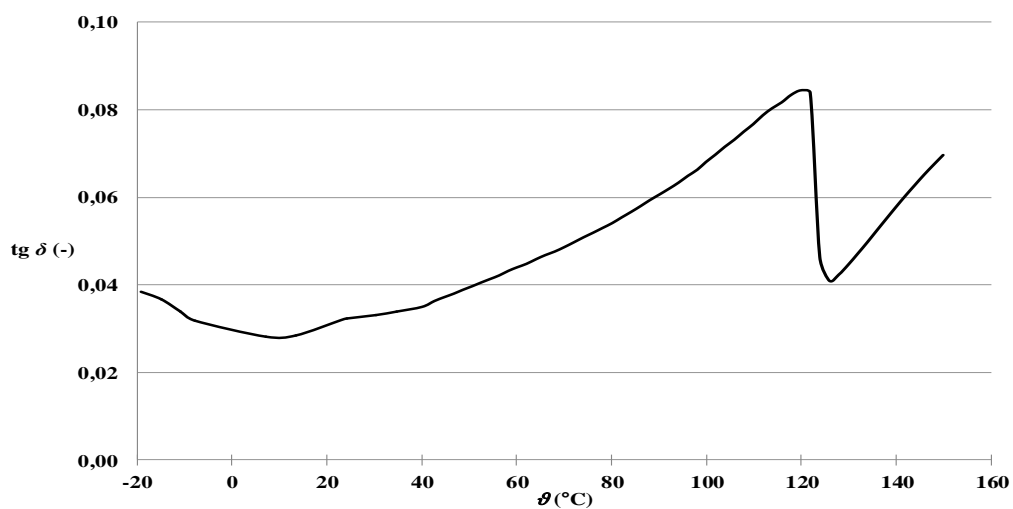
$\vartheta = -19,39\text{ }^{\circ}\text{C}$				
f (Hz)	C_x (F)	$\text{tg } \delta$ (-)	ε' (-)	ε'' (-)
20,0	$2,65 \cdot 10^{-9}$	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^3$	$0,72 \cdot 10^2$
100,2	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^3$	$0,53 \cdot 10^2$
63250,0	$2,38 \cdot 10^{-9}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^3$	$0,49 \cdot 10^2$
$\vartheta = 92,13\text{ }^{\circ}\text{C}$				
20,0	$1,28 \cdot 10^{-8}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$11,36 \cdot 10^3$	$10,57 \cdot 10^2$
100,2	$1,18 \cdot 10^{-8}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$	$10,54 \cdot 10^3$	$6,19 \cdot 10^2$
63250,0	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$9,55 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^2$
$\vartheta = 105,93\text{ }^{\circ}\text{C}$				
20,0	$7,86 \cdot 10^{-9}$	$9,42 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^3$	$6,60 \cdot 10^2$
100,2	$7,17 \cdot 10^{-9}$	$7,54 \cdot 10^{-2}$	$6,38 \cdot 10^3$	$4,81 \cdot 10^2$
63250,0	$6,24 \cdot 10^{-9}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^2$



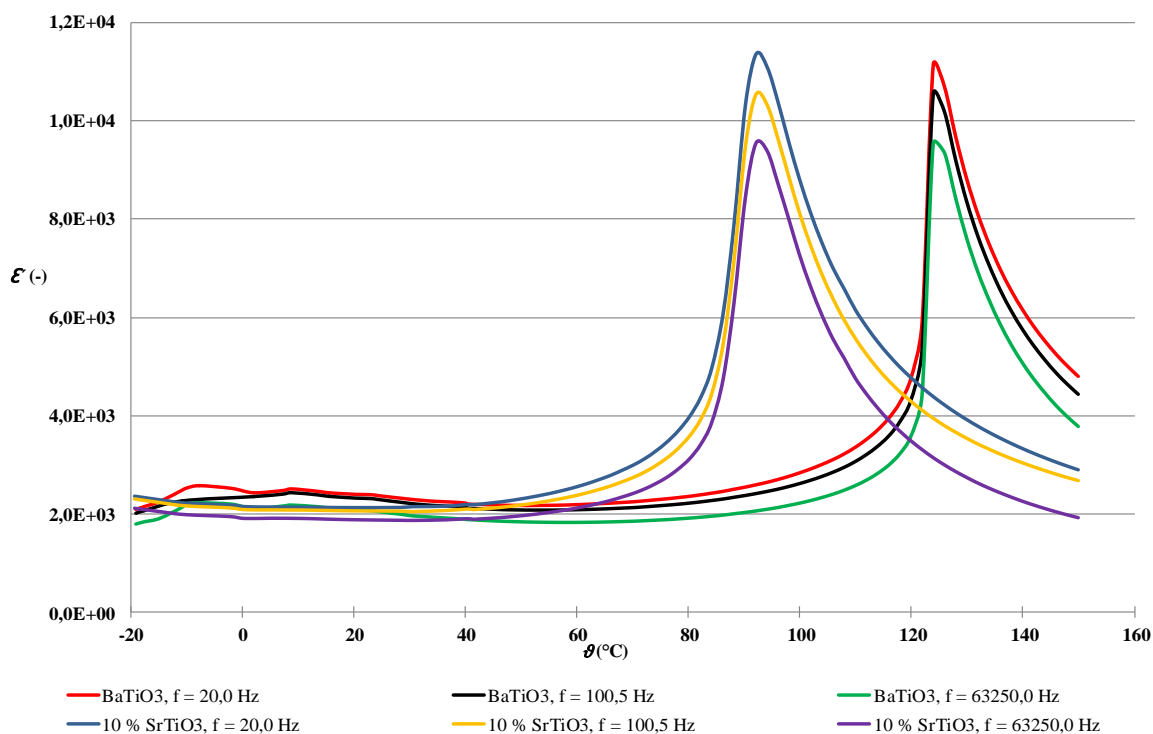
Obr. 20: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity vzorku BaTiO₃ při $f = 100,5$ Hz



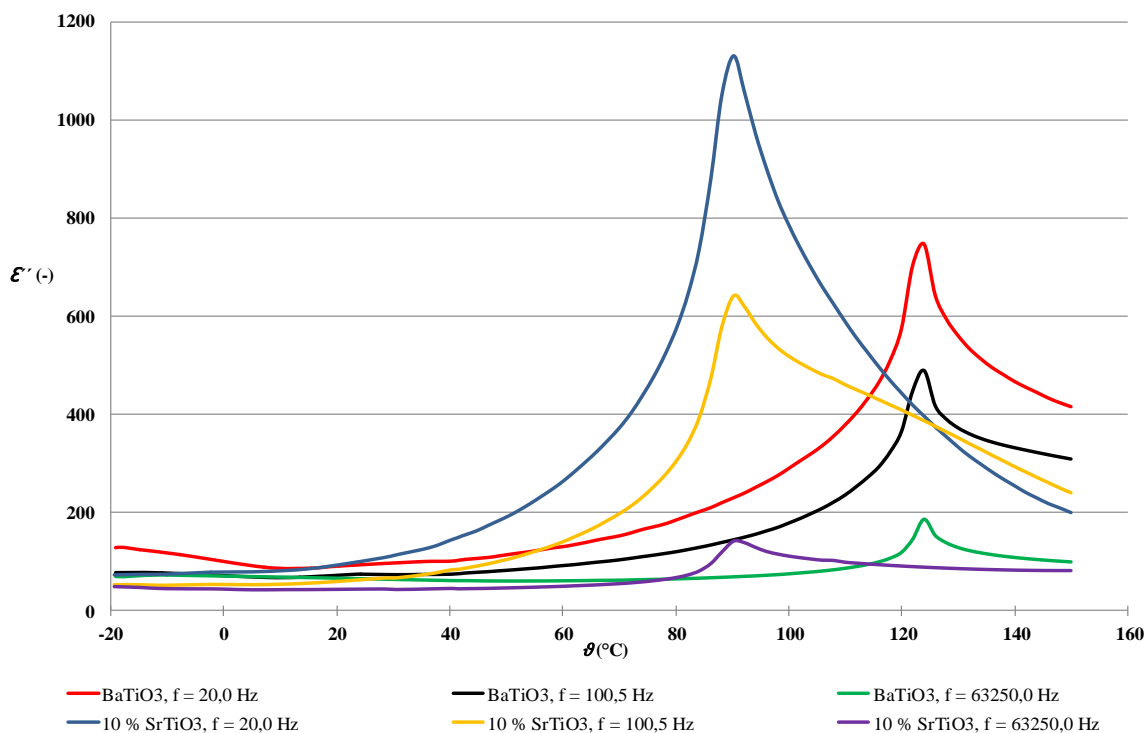
Obr. 21: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity vzorku BaTiO₃ při $f = 100,5$ Hz



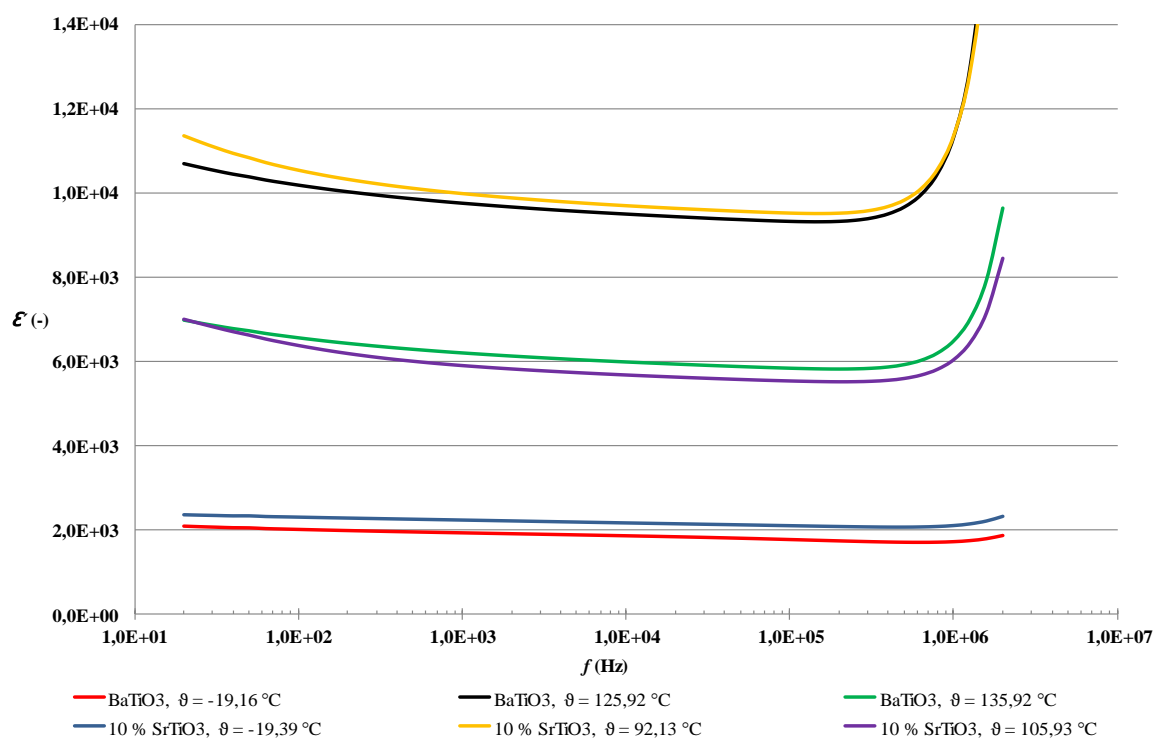
Obr. 22: Teplotní závislost ztrátového činitele vzorku BaTiO₃ při $f = 100,5$ Hz



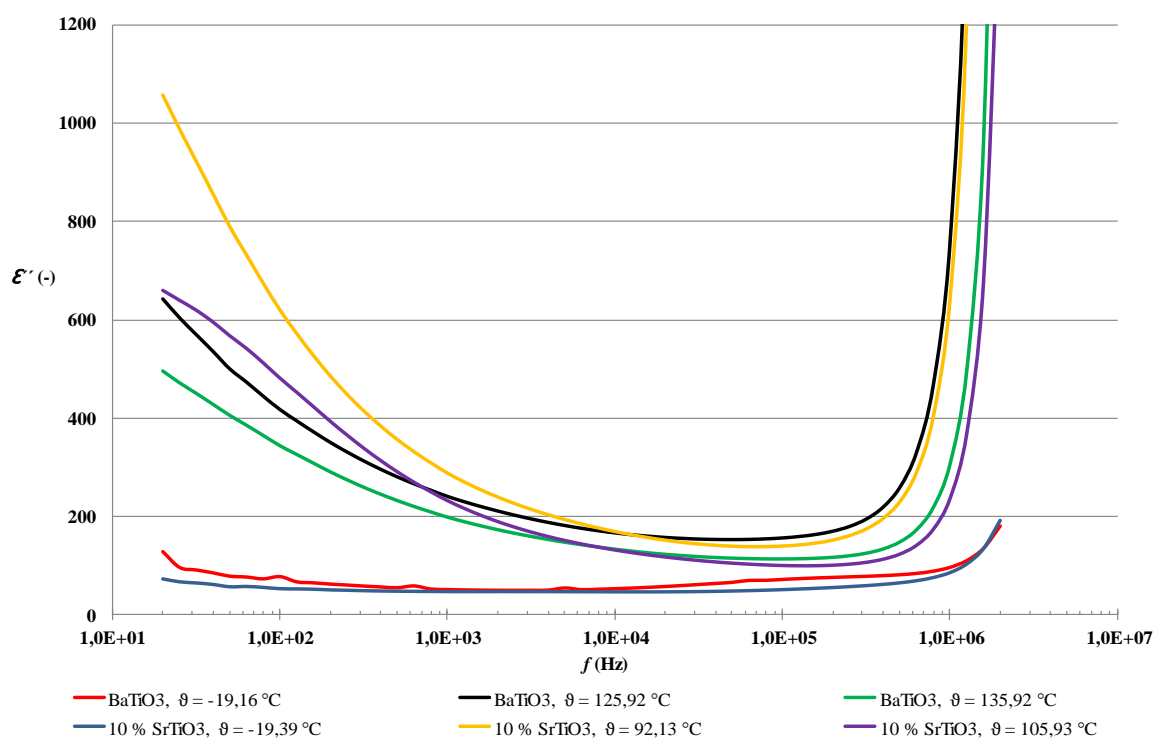
Obr. 23: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity vzorků BaTiO₃ a BaTiO₃ s obsahem 10 % SrTiO₃



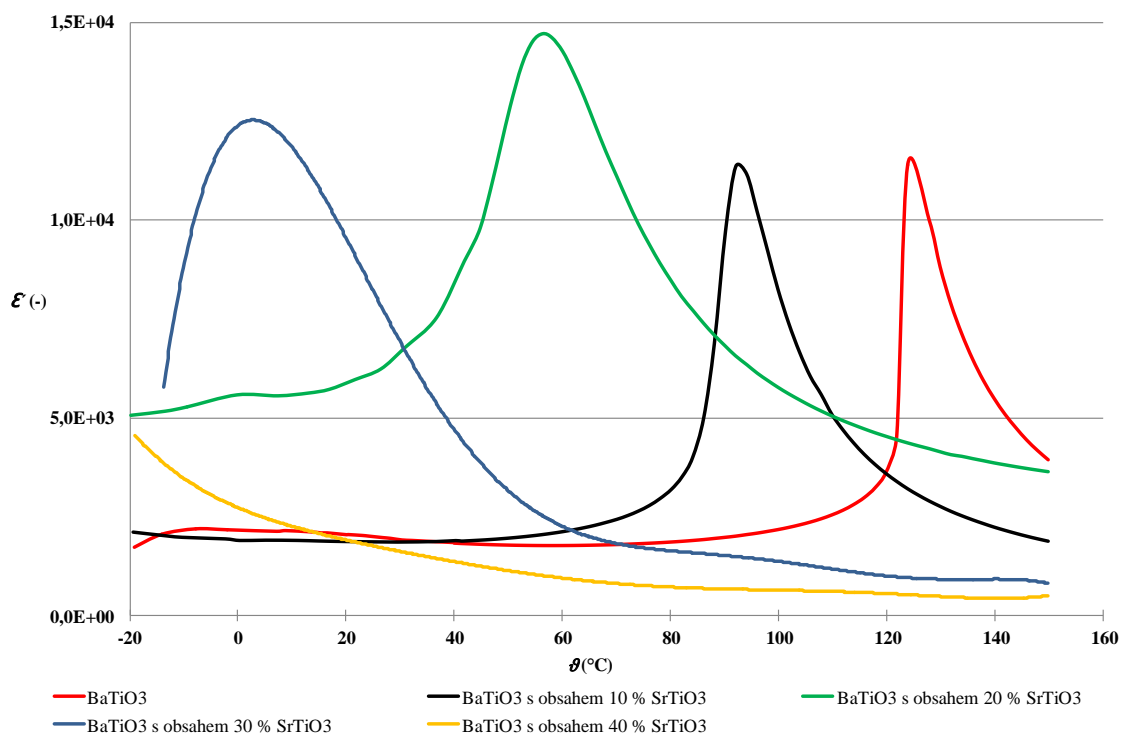
Obr. 24: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity vzorků BaTiO₃ a BaTiO₃ s obsahem 10 % SrTiO₃



Obr. 25: Kmitočtová závislost reálné části komplexní permitivity vzorků BaTiO₃ a BaTiO₃ s obsahem 10 % SrTiO₃



Obr. 26: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity vzorků BaTiO₃ a BaTiO₃ s obsahem 10 % SrTiO₃



Obr. 27: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity ternárního systému $\text{TiO}_2\text{-BaO-SrO}$

2.7 Stanovení Curie – Weissových konstant

Jako příklad výpočtu je zde uveden vzorek č. 1. Po grafickém zpracování teplotní závislosti relativní permitivity $\varepsilon' = F(\vartheta)$ viz obr. 20 byl na naměřené hodnoty aplikován Curie – Weissův zákon z rovnice (20). Následně byla tato rovnice upravena na tvar rovnice (25)

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{C_{CW}} T - \frac{T_C}{C_{CW}}. \quad (25)$$

Nejdříve byl graficky vyjádřen průběh funkce $1/\varepsilon' = F(T)$ pro paraelektrickou oblast ze kterého byla stanovena Curie – Weissova konstanta jako převrácená hodnota konstanty k této přímky (obr. 28)

$$C_{CW} = \frac{1}{k} = \frac{1}{6,90 \cdot 10^{-6}} = 144927,54 \text{ K}. \quad (26)$$

Curieho teplotu můžeme dále vyjádřit při $T_1 = 405,08 \text{ K}$, $\varepsilon'_1 = 12833,70$ vztahem

$$\varepsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C} \Rightarrow T_C = \frac{T_1 \varepsilon'_1 - C_{CW}}{\varepsilon'_1} = \frac{405,08 \cdot 12833,70 - 1,45 \cdot 10^5}{12833,70} = 393,79 \text{ K}. \quad (27)$$

Pro aproximaci v paraelektrické oblasti byl využit vztah (20), ve kterém byly použity již výše stanovené Curie – Weissovy konstanty

$$\varepsilon' = \frac{C_{cw}}{T - T_c} = \frac{1,45 \cdot 10^5}{405,08 - 393,79} = 12833,70. \quad (28)$$

Hodnoty Curieho teploty a Curie – Weissovy konstanty byly ověřeny pomocí řešení soustav rovnic z aproximované části paraelektrické oblasti obr. 29 pro hodnoty $T_1 = 405,08 \text{ K}$, $T_2 = 417,08 \text{ K}$, $\varepsilon'_1 = 12833,70$, $\varepsilon'_2 = 6222,01$

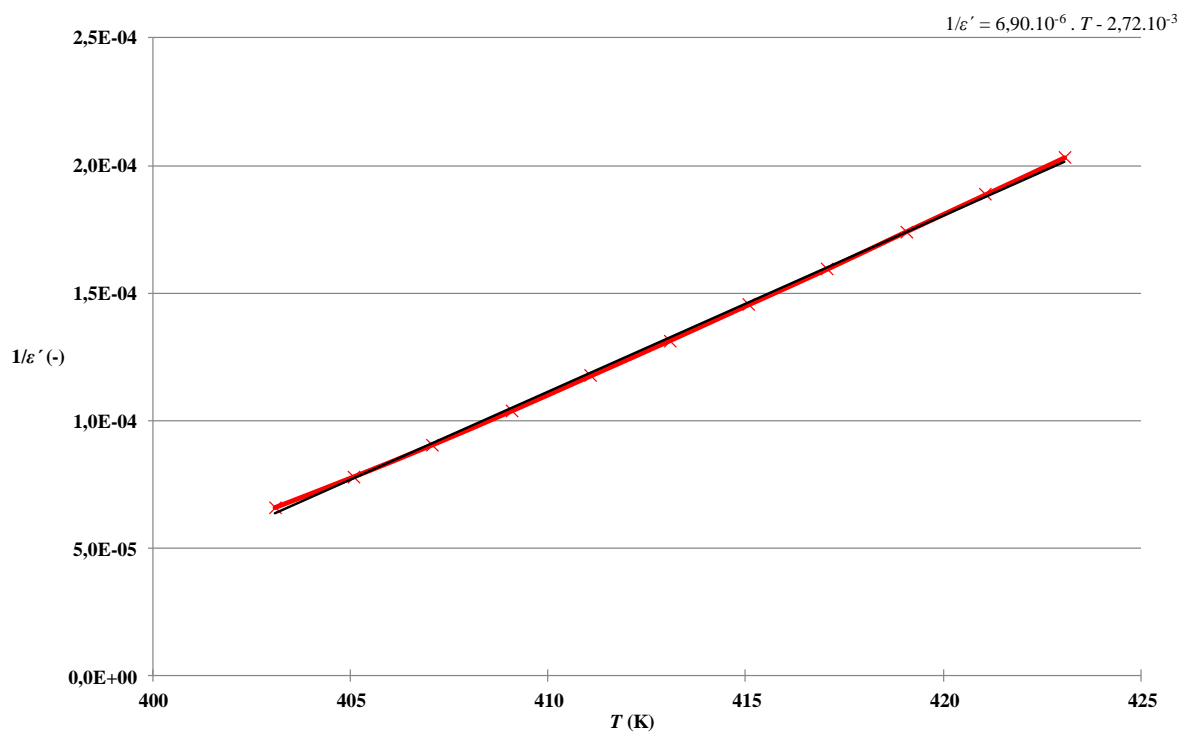
$$\begin{aligned} 1. \varepsilon'_1 &= \frac{C_{cw}}{T_1 - T_c} \Rightarrow C_{cw} = \varepsilon'_1 (T_1 - T_c), \\ 2. \varepsilon'_2 &= \frac{C_{cw}}{T_2 - T_c}. \end{aligned} \quad (29)$$

Řešením těchto soustav rovnic získáme

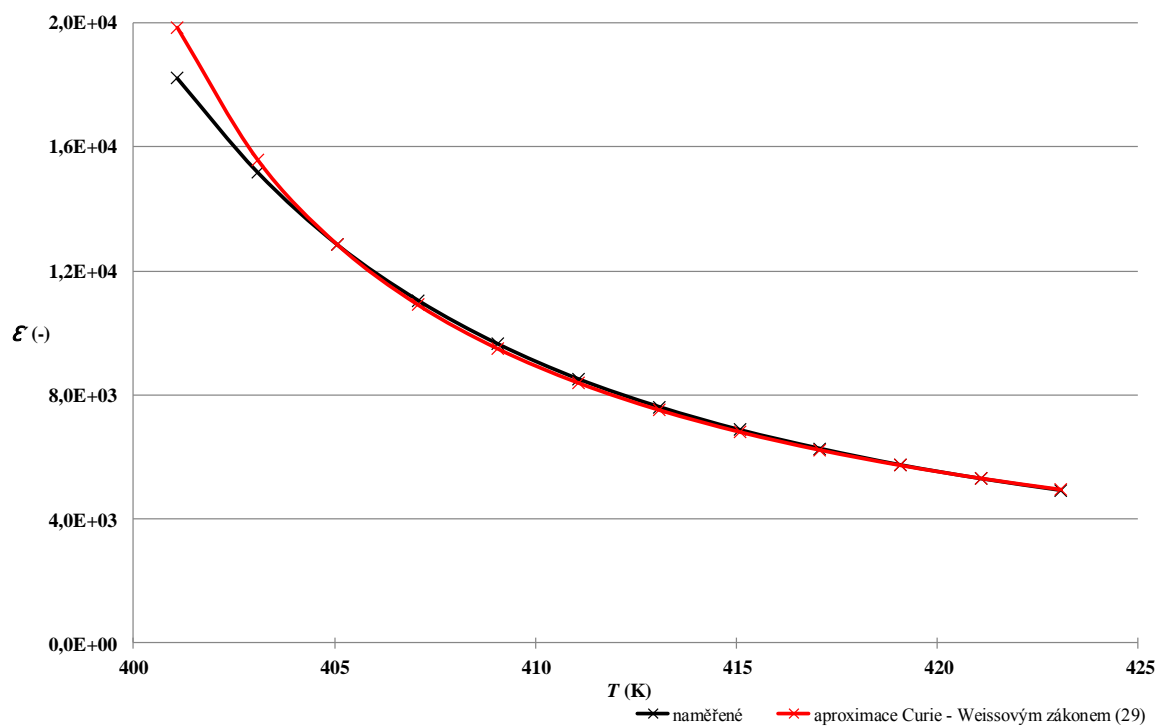
$$\begin{aligned} \varepsilon'_2 &= \frac{\varepsilon'_1 (T_1 - T_c)}{T_2 - T_c}, \\ \varepsilon'_2 (T_2 - T_c) &= \varepsilon'_1 (T_1 - T_c), \\ T_c &= \frac{\varepsilon'_2 T_2 - \varepsilon'_1 T_1}{\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1}, \\ T_c &= \frac{6222,01 \cdot 417,08 - 12833,70 \cdot 405,08}{6222,01 - 12833,70}, \\ T_c &= 393,79 \text{ K}. \end{aligned} \quad (30)$$

Dosazením výpočtu do 1. rovnice (29) získáme výpočet Curie – Weissovy konstanty

$$\begin{aligned} C_{cw} &= \varepsilon'_1 (T_1 - T_c), \\ C_{cw} &= 12833,70 \cdot (405,08 - 394,00), \\ C_{cw} &= 144927,54 \text{ K}. \end{aligned} \quad (31)$$



Obr. 28: Linearizovaná paraelektrická oblast vzorku BaTiO₃ při $f = 2$ MHz



Obr. 29: Aproximovaná paraelektrická oblast vzorku BaTiO₃ Curie – Weissovým zákonem

Tab. 7: Přehled vypočtených hodnot Curieho teploty a Curie – Weissovy konstanty keramických vzorků

Vzorek	Grafická metoda		Početní metoda		Změřeno
	T_c (K)	C_{cw} (K)	T_c (K)	C_{cw} (K)	T_c (K)
BaTiO ₃	393,79	144927,54	393,79	144927,54	397,08
BaTiO ₃ s obsahem 10 % SrTiO ₃	364,87	120048,02	364,87	120048,02	365,28
BaTiO ₃ s obsahem 20 % SrTiO ₃	321,52	361010,83	321,52	361010,83	329,55
BaTiO ₃ s obsahem 30 % SrTiO ₃	294,14	108813,93	294,14	108813,93	289,18
BaTiO ₃ s obsahem 40 % SrTiO ₃	243,66	74662,61	243,51	75757,58	-
BZT - xBCT *	376,71	180180,18	376,71	180180,18	374,03

*vzorek zkoumaný ve spolupráci s Fyzikálním ústavem akademie věd v ČR.

3 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Předmětem diplomové práce bylo sledování vlastností feroelektrických materiálů, především účinků teploty a kmitočtu elektrického pole, na složky komplexní permitivity. Měření probíhalo na vzorcích titaničitanu barnatého (BaTiO_3) s rozdílným hmotnostním procentem titaničitanu strontnatého (SrTiO_3)

Grafická závislost pro čistý BaTiO_3 (obr. 20) ukazuje, že největší hodnoty relativní permitivity dosahuje vzorek při teplotě $T = 124 \text{ }^\circ\text{C}$, tento bod je označován jako Curieho teplota pro daný vzorek. Tato teplota odděluje feroelektrický stav od stavu paraelektrického, v němž látka není spontánně polarizována. Vzorek, který obsahuje příměs 10 % SrTiO_3 , vykazuje Curieho teplotu $T_c = 92 \text{ }^\circ\text{C}$, tedy posunutou k nižším hodnotám vlivem přísady titaničitanu strontnatého. Na grafické závislosti zobrazené na obr. 21 můžeme pozorovat průběh celkových dielektrických ztrát v závislosti na teplotě, kde dielektrické ztráty v blízkosti Curieho teploty prudce narůstají a nad touto teplotou opět klesají. Na dalším průběhu (obr. 22) je znázorněna teplotní závislost ztrátového činitele, kde změna struktury v oblasti Curieho teploty způsobuje jeho výrazné změny. Ztrátový činitel má v oblasti Curieho teploty relativně vysokou hodnotu, která se prudce snižuje při přechodu ze čtverečné do krychlové fáze. Při dalším zvyšování teploty se hodnota ztrátového činitele postupně zvětšuje.

Obr. 25 zobrazuje relativní permitivitu, která s rostoucím kmitočtem mírně klesá, což je způsobeno tím, že s rostoucím kmitočtem postupně ustávají jednotlivé druhy polarizací. Avšak při dosažení určité extrémní hodnoty dochází k růstu reálné složky komplexní permitivity, tento růst je spojen s chybou měření, protože relativní permitivita s kmitočtem vždy jen klesá.

Z obr. 26, kmitočtové závislosti celkových dielektrických ztrát, vyplývá, že při velmi malém kmitočtu jsou ztráty vysoké, ovšem při postupném zvyšování kmitočtu ztráty klesají a při určitém kmitočtu začnou opět narůstat díky přechodu na rozhraní mezivrstevového a dipólového polarizačního příspěvku, což odpovídá teoretickým předpokladům (podle obr. 8).

Vyšší hodnota hmotnostního procenta titaničitanu strontnatého posouvá Curieho teplotu směrem k nižším hodnotám. Vliv hmotnostního procenta SrTiO_3 na posun Curieho teploty je zobrazen na obr. 27, při 40 % SrTiO_3 dosahuje Curieho teplota teoretické hodnoty $-29,64 \text{ }^\circ\text{C}$, což s ohledem na technické vybavení pracoviště nebylo možno prakticky ověřit. Takové příměsi nazýváme posouvače. V technických aplikacích se takových příměsí používá např. u kondenzátorů, za účelem posunutí Curieho teploty směrem k teplotě okolí. Tím se dosáhne velkých kapacit, ovšem za cenu značné teplotní závislosti kapacity.

Pomocí Curie – Weissova zákona byly stanoveny graficky a matematickou aproximací hodnoty Curieho teploty a Curie – Weissovy konstanty. Zjištěné hodnoty pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tab. 7. Výsledky grafické a matematické metody se vzájemně shodují, rozdíl se projevuje pouze u vzorku BaTiO_3 s obsahem 40 % SrTiO_3 , kde procentuální rozdíl Curieho teploty dosahuje 0,06% a Curie – Weissovy konstanty 1,47%. Větší odchylky nastávají mezi změřenými a vypočítanými hodnotami Curieho teploty, kde největší procentuální rozdíl hodnot až 2,5 % dosahuje vzorek, BaTiO_3 s obsahem 20 % SrTiO_3 .

Tyto chyby mohou být způsobeny nepřesností měřicích přístrojů, zaokrouhlováním při matematických operacích či parazitními vlivy v průběhu experimentu při vyšších kmitočtech. Snížení odchylky mezi změřenými a vypočítanými hodnotami by bylo možno dosáhnout opakovaným měřením. Z důvodu časové náročnosti teplotní stabilizace (8 min) nebylo opakované měření možné. Doporučení do budoucna je tedy počítat s delším časovým plánem při experimentu. V praktické části jsou na obr. 29 názorně ukázány naměřené a vypočítané hodnoty pomocí Curie – Weissova zákona pro vzorek BaTiO_3 . Obrázek potvrzuje, že rozdíly hodnot jsou minimální.

Vlastnosti zkoumaného vzorku $\text{BZT} - x\text{BCT}$, kde $x = 50$, které byly ve spolupráci s Fyzikálním ústavem akademie věd v ČR proměřeny v širokém teplotním a kmitočtovém rozsahu (viz příloha 2) odpovídají předpokládaným výsledkům (vysoká hodnota piezoelektrického koeficientu d_{33} , relativní permitivity ϵ' a Curieho teploty T_c), a proto může být tento materiál v budoucnu použit jako náhrada za toxický (olovnatý) materiál, např. pro snímače či atenuátory.

4 ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce byly prostudovány specifické vlastnosti feroelektrických materiálů, fyzikálně vysvětleny a matematicky popsány základní principy probíhající v jejich struktuře. Byl vytvořen přehled feroelektrických materiálů spolu s jejich praktickými aplikacemi v elektrotechnickém a elektronickém průmyslu. Feroelektrické materiály mají největší uplatnění v pohyblivých zabezpečujících zařízeních a v poslední době se uplatňují stále častěji jako vysokokapacitní média.

V praktické části bylo realizováno pracoviště pro měření složek komplexní permitivity v kmitočtové a teplotní oblasti, ovládané naprogramovanou měřicí a obslužnou aplikací s využitím programu Agilent VEE Pro 8.0 a MS Excel. Funkčnost pracoviště byla ověřena na několika materiálových vzorcích měřeními a vyhodnocením vybraných vlastností. Dosažené výsledky jsou prezentovány především grafickou formou, díky rozsáhlému počtu měření jsou veškeré tabulkové a grafické přehledy uloženy na příloženém CD a v informačním systému.

Součástí práce je elektronický text, který zahrnuje, teoretický rozbor, měřicí metodu, návod na stanovení konstant Curie – Weissovy rovnice a aproximaci v paraelektrické oblasti s využitím Curie – Weissova zákona. Elektronický text bude používán jako návod pro měření a vyhodnocení vybraných vlastností v laboratorním cvičení.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Agilent Technologies. *Agilent Technologies: Product* [online]. 2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://prphotos.tm.agilent.com/2006/10jan-em06001/image001.jpg>
- [2] BŘEZINA, Bohuslav. *Feroelektrika*. 1. vyd. n. p., Praha : Academia, 1973. 200 s. ISBN 21-018-73
- [3] DRÁPAL, Stanislav. *Materiály a technologie I*. 2. vyd. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1983. 163 s.
- [4] ERHART, Jiří. Piezoelektrické "chytré" materiály pro elektrotechniku : PZT keramika. *Vychází 12 krát do roka* [online]. 2002, 2002, 11, [cit. 2010-05-16]. Dostupný z WWW: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22832
- [5] *Elektro: odborný časopis pro elektrotechniku*[online]. Praha: FCC PUBLIC s. r. o., 2002 [cit. 2012-03-10]. ISSN 1210-0889. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/download/el110204.pdf>
- [6] HASSDENTEUFEL, Josef, Jan DUBSKÝ, Michal RAPOŠ a Josef ŠANDERA. *Elektrotechnické materiály*. 2. přepr.vyd. Bratislava: Alfa, 1978, 607 s.
- [7] JIRÁK, Josef. *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy : část Laboratorní cvičení*.
- [8] JIRÁK, Josef. *Materiály a technická dokumentace : část Materiály v elektrotechnice*. Brno : Interní učební texty FEKT VUT, 2004. 149 s.
- [9] KOČMAN, Vladimír. *Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů: Izolanty A*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1971, 526 s.
- [10] KREJČÍ, Josef. *Chování feroelektrik v elektrickém poli: Behaviour of ferroelectrics in an electric field*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [11] Lab Technology Medingen - Bath-/ Immersion Thermostats: Technical Data. *Agilent Technologies* [online]. 2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://www.labortechnik-medingen.de/images/k21t200.jpg>
- [12] Lab Technology Medingen - Bath-/ Immersion Thermostats: Technical Data. *Agilent Technologies* [online]. 2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: http://www.labortechnik-medingen.de/images/thermostat_t200.jpg

- [13] LINES, M.E.; GLASS, A.M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford : Oxford University Press, USA , 2001-04-30 . 696 s. ISBN 019850778X
- [14] MEDINGEN. *PRODUKTKATALOG Labortechnik*. Dresden, Germany, 2007[online]. 2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://medingen.lambda-med.hu/katalogus/medingen-catalog.pdf>
- [15] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha : BEN – technická literatura, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [16] ZHANG, Shujan; XIA, Ru; R.SHROUT, Thomas. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?. *Springes Science*. 16 března 2007, 2007, s. 1-7.

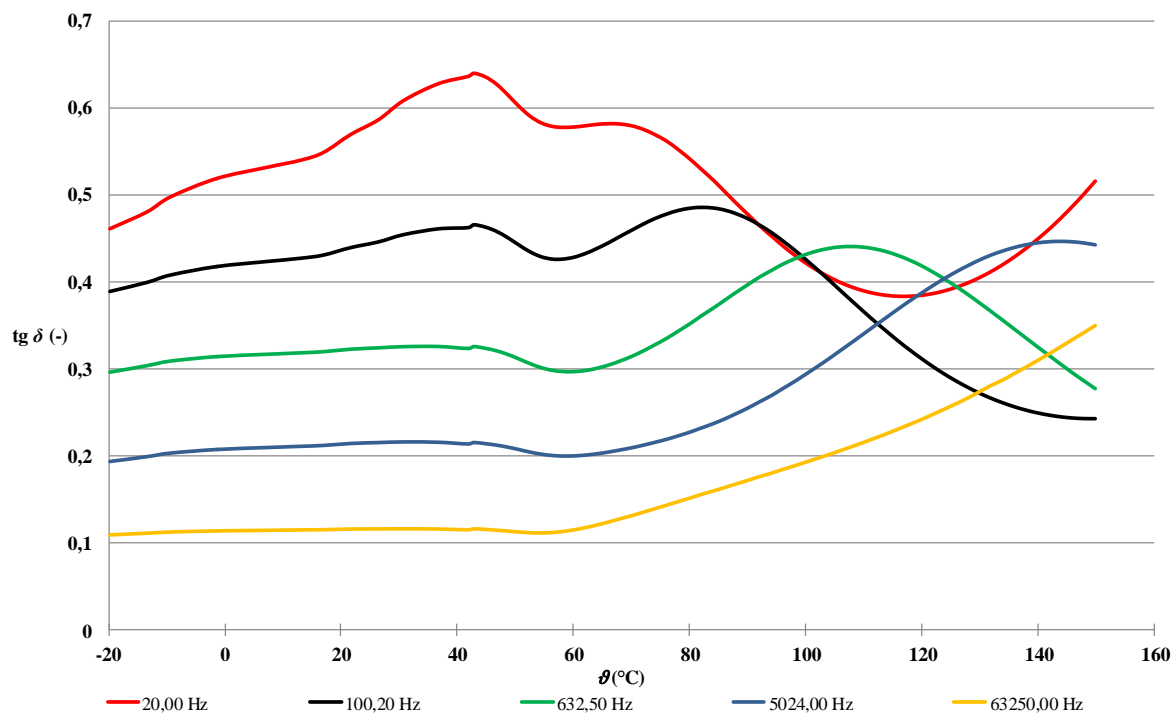
6 PŘÍLOHA

Příloha 1: Výsledky měření vzorků č. 3 – 5

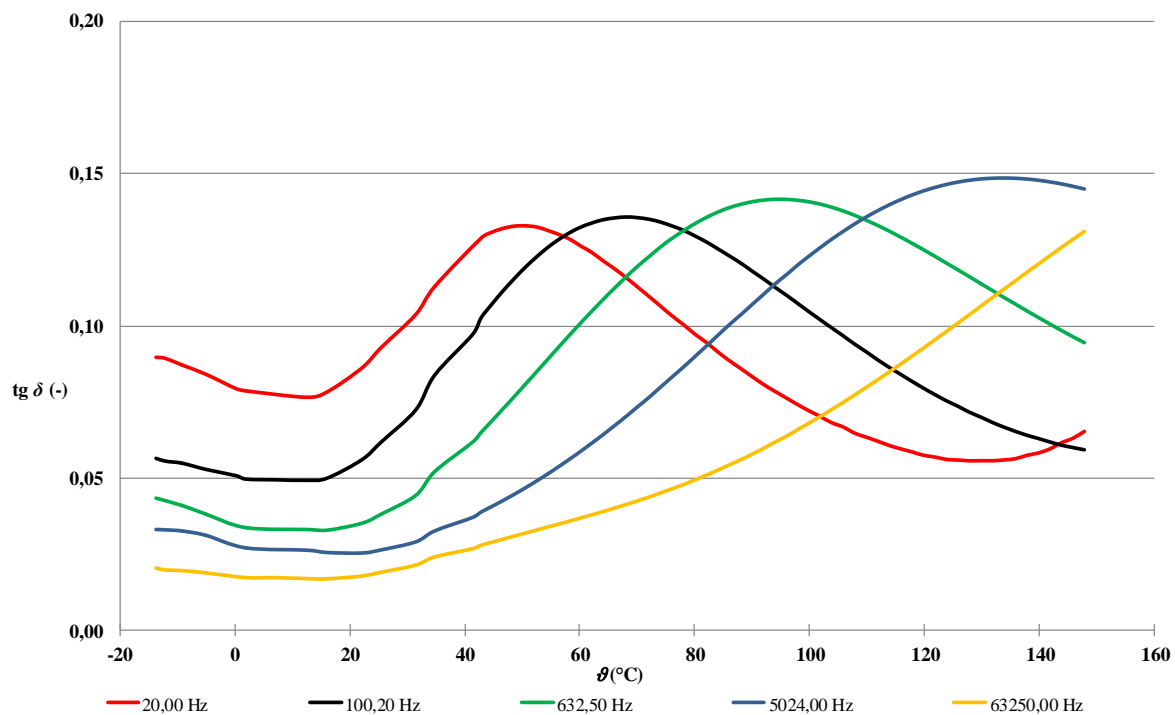
Příloha 2: Postup a výsledky měření vzorku č. 6

Příloha 3: Laboratorní návod

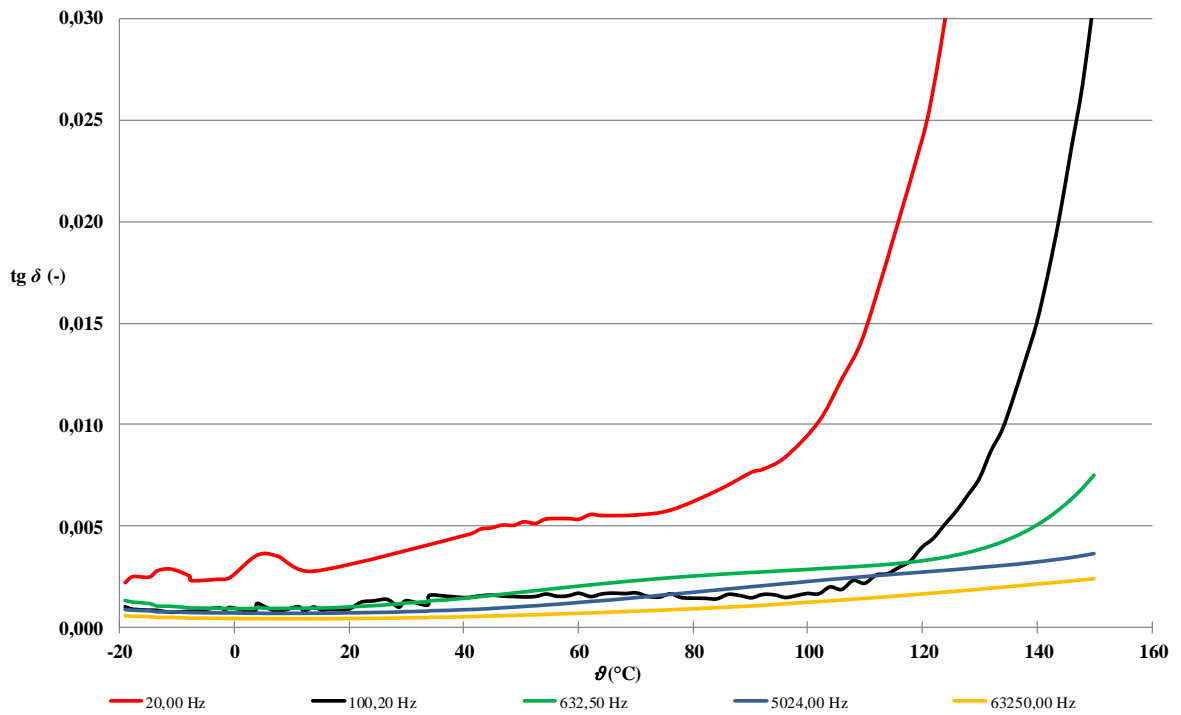
Příloha 1



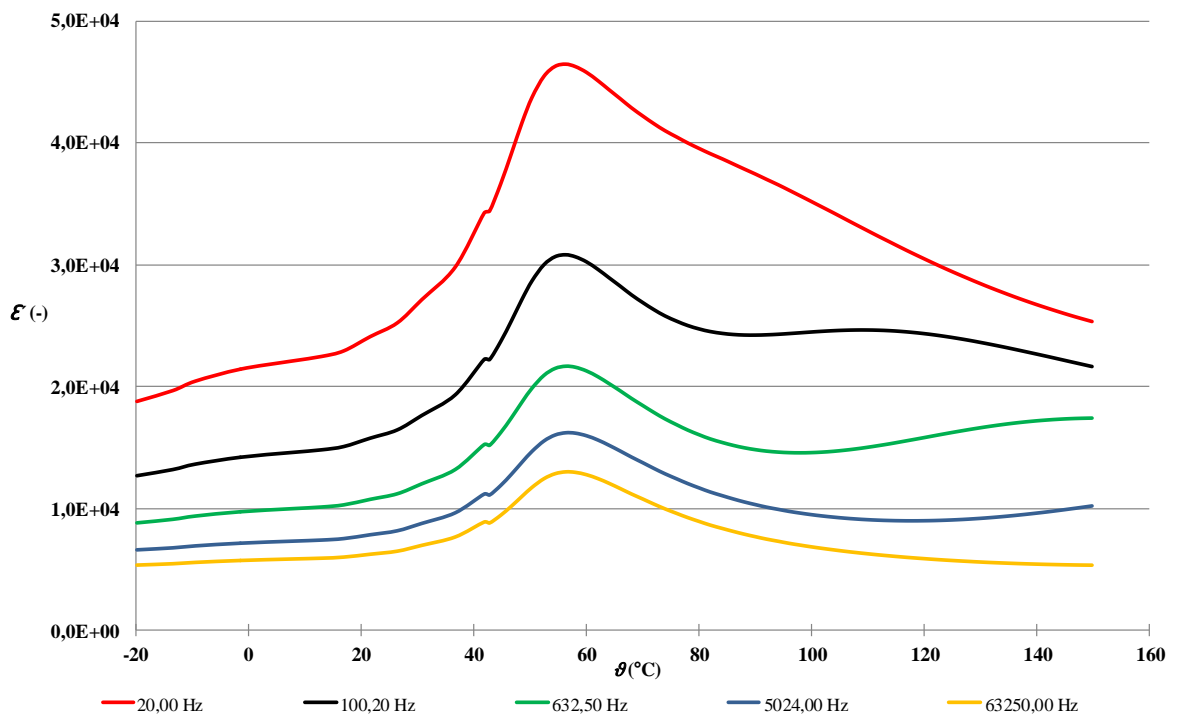
Obr. P 1: Teplotní závislost ztrátového činitele pro různé kmitočty vzorku BaTiO_3 s obsahem 20 % SrTiO_3



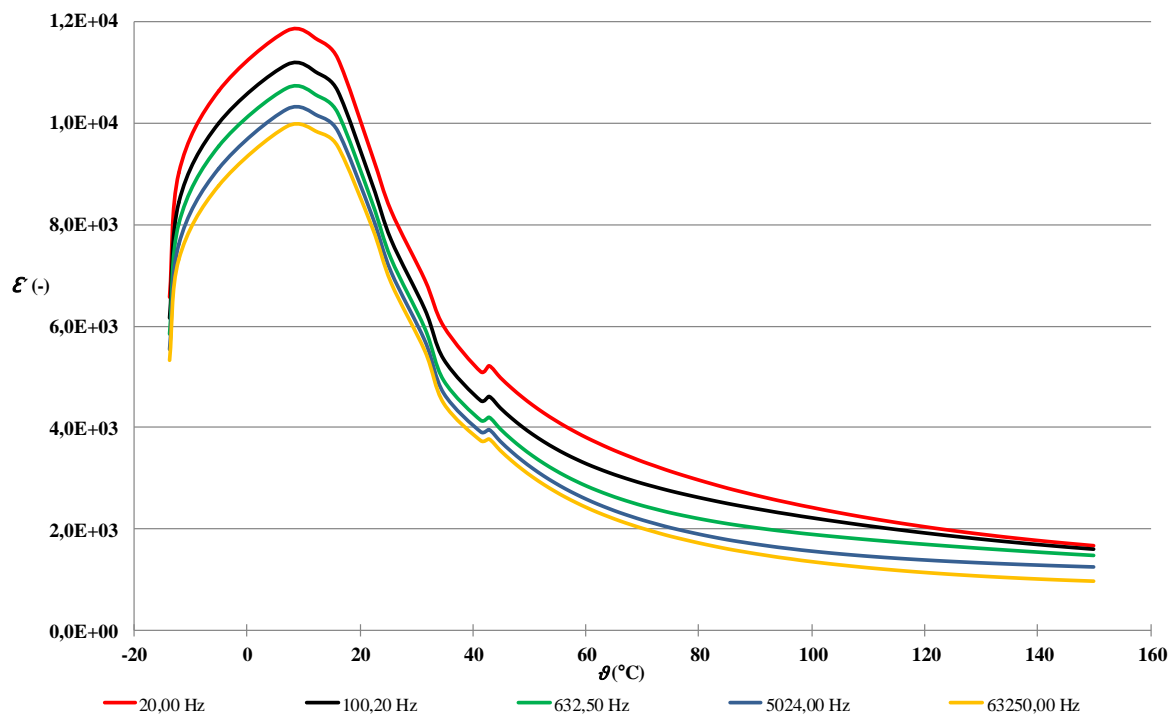
Obr. P 2: Teplotní závislost ztrátového činitele pro různé kmitočty vzorku BaTiO_3 s obsahem 30 % SrTiO_3



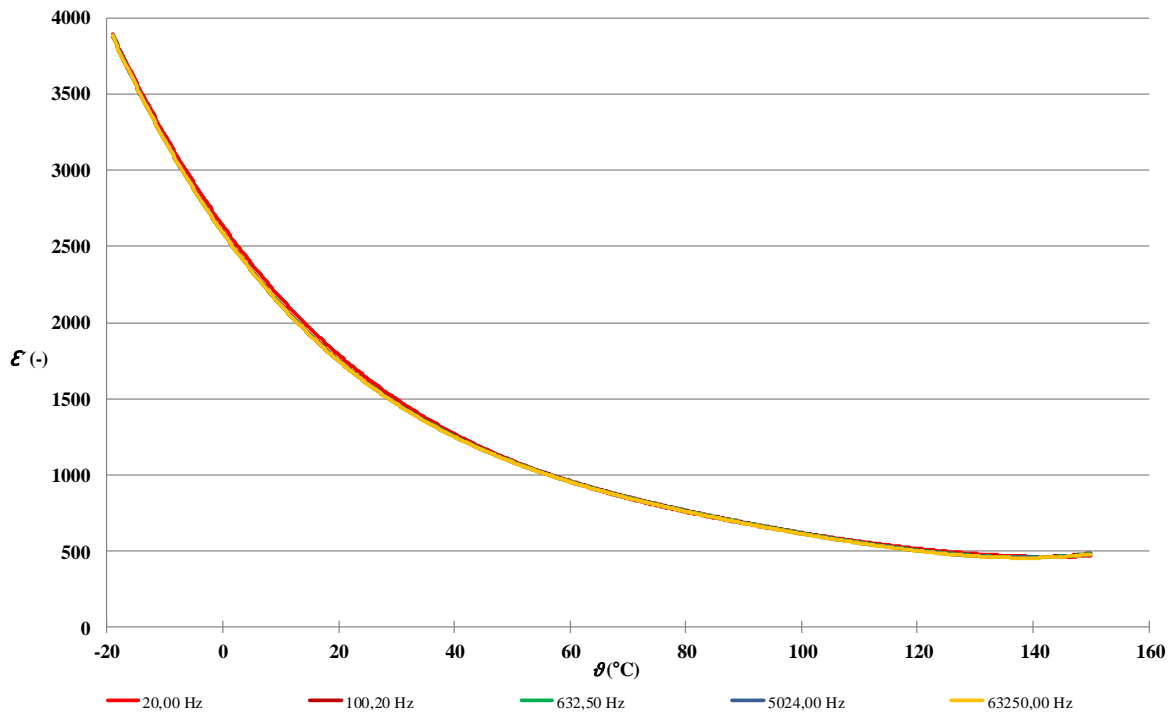
Obr. P 3: Teplotní závislost ztrátového činitele pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 40 % SrTiO₃



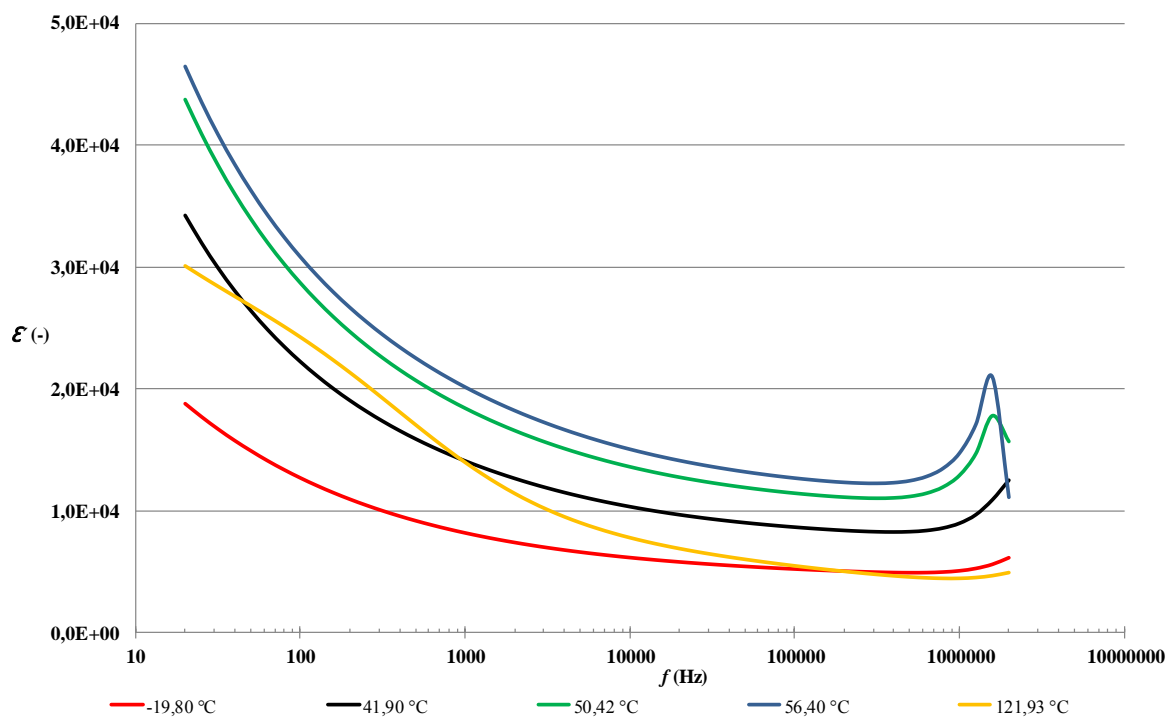
Obr. P 4: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 20 % SrTiO₃



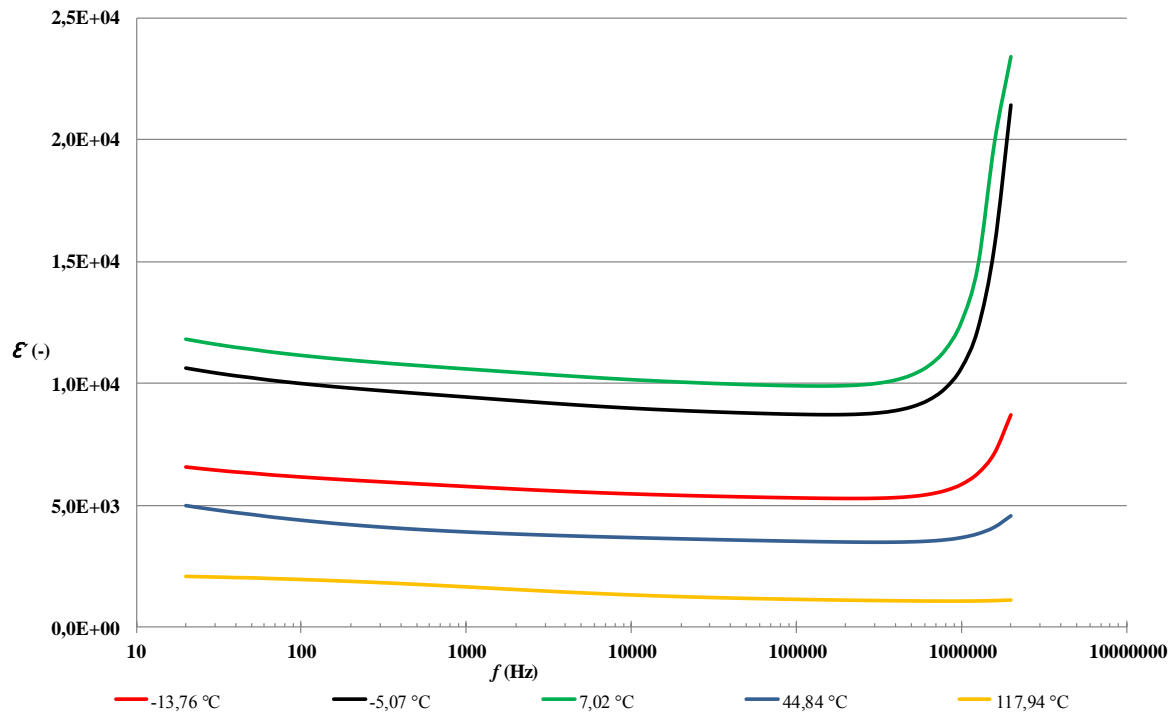
Obr. P 5: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 30 % SrTiO₃



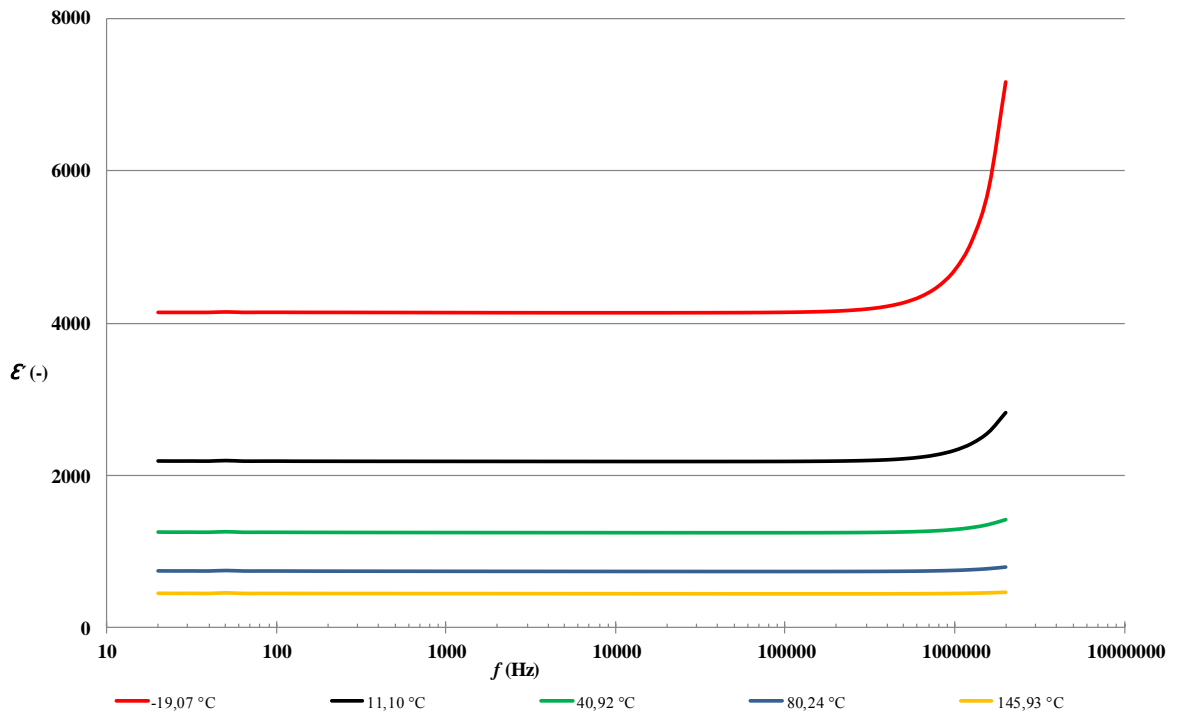
Obr. P 6: Teplotní závislost reálné části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 40 % SrTiO₃



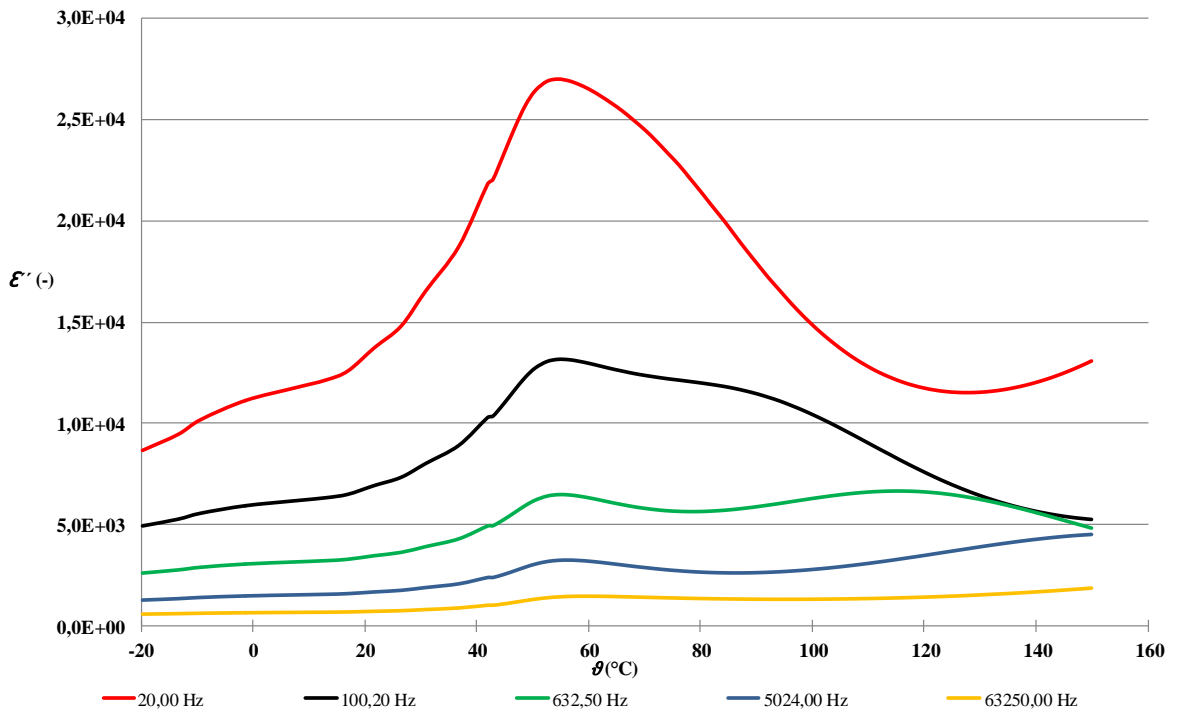
Obr. P 7: Kmitočtová závislost reálné části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO₃ s obsahem 20 % SrTiO₃



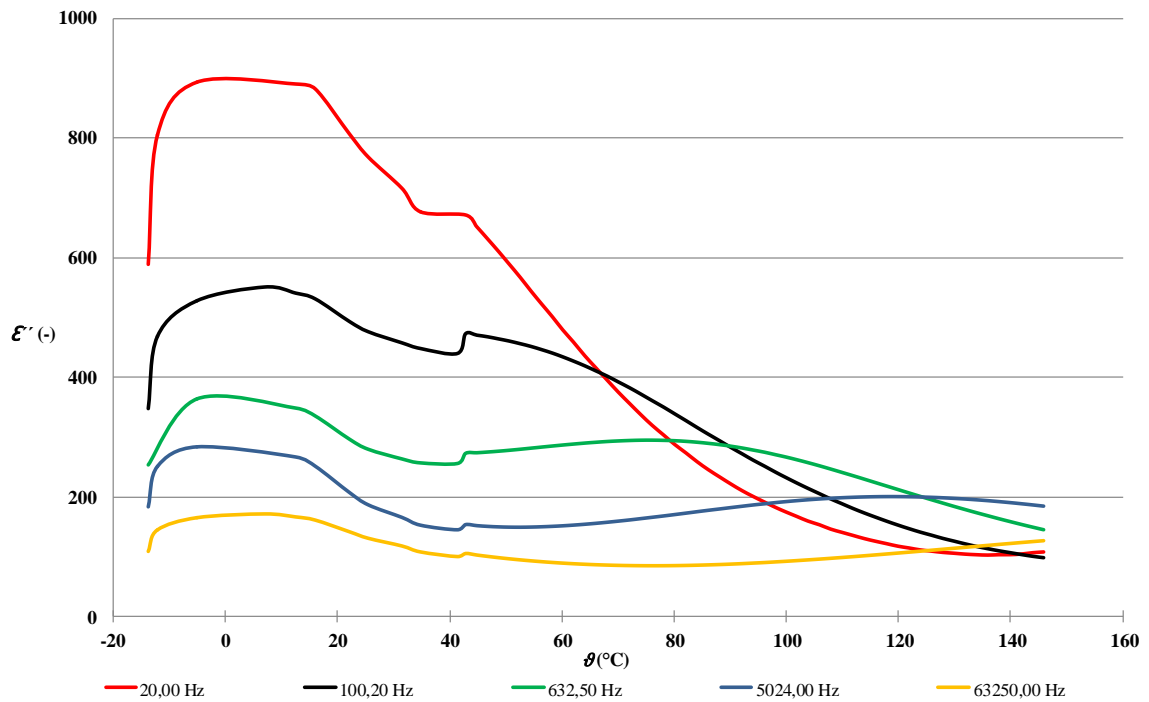
Obr. P 8: Kmitočtová závislost reálné části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO₃ s obsahem 30 % SrTiO₃



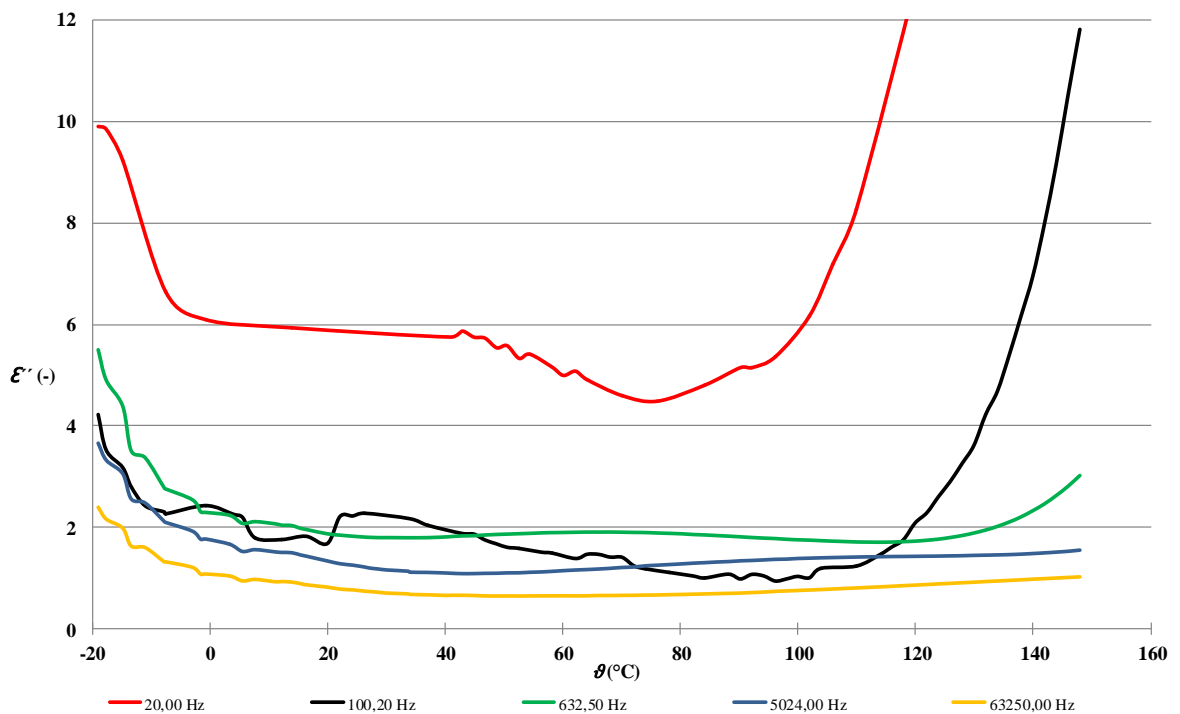
Obr. P 9: Kmitočtová závislost reálné části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO₃ s obsahem 40 % SrTiO₃



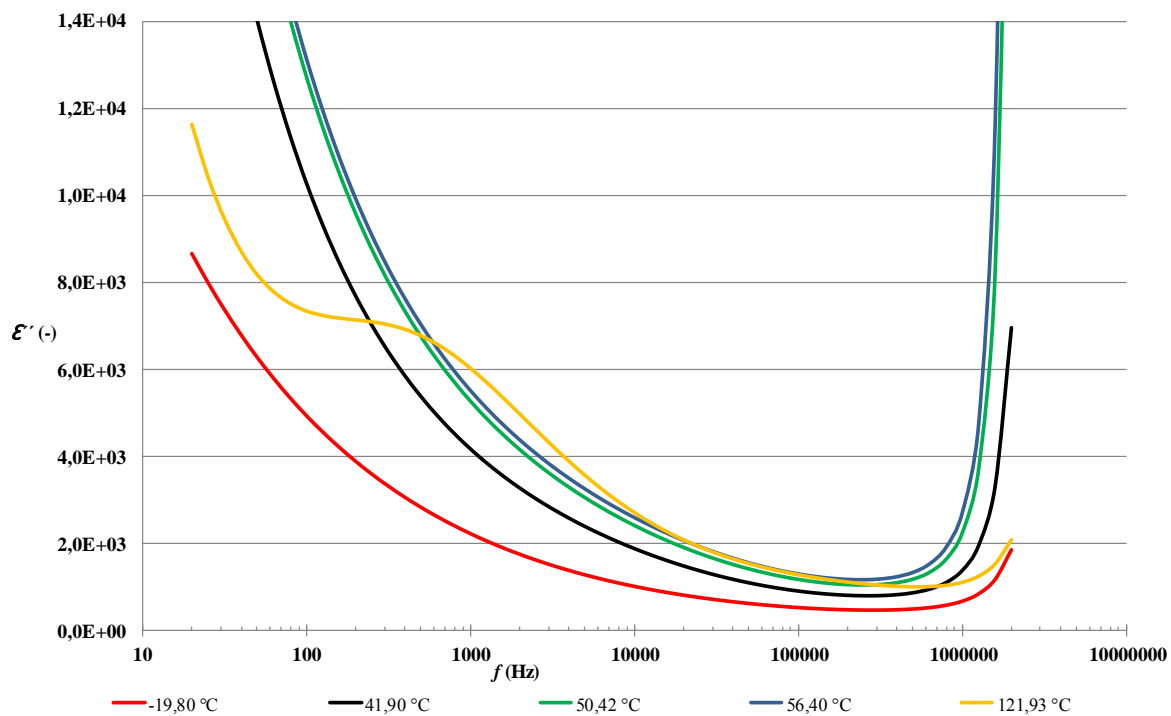
Obr. P 10: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 20 % SrTiO₃



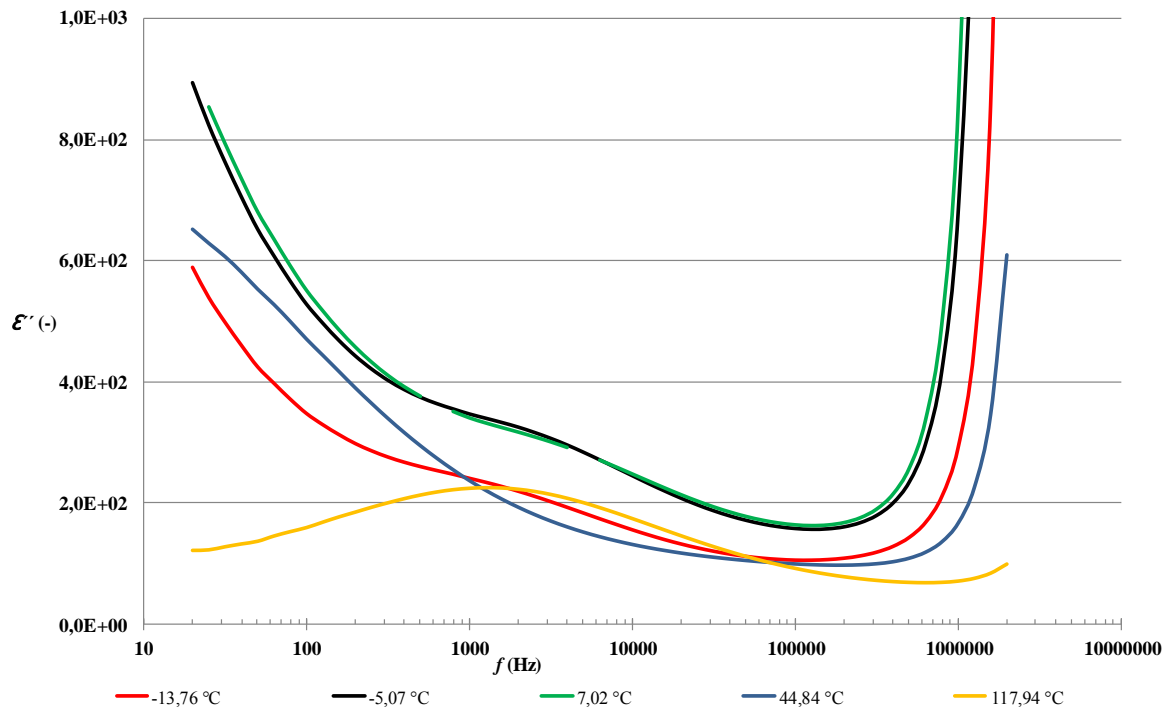
Obr. P 11: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 30 % SrTiO₃



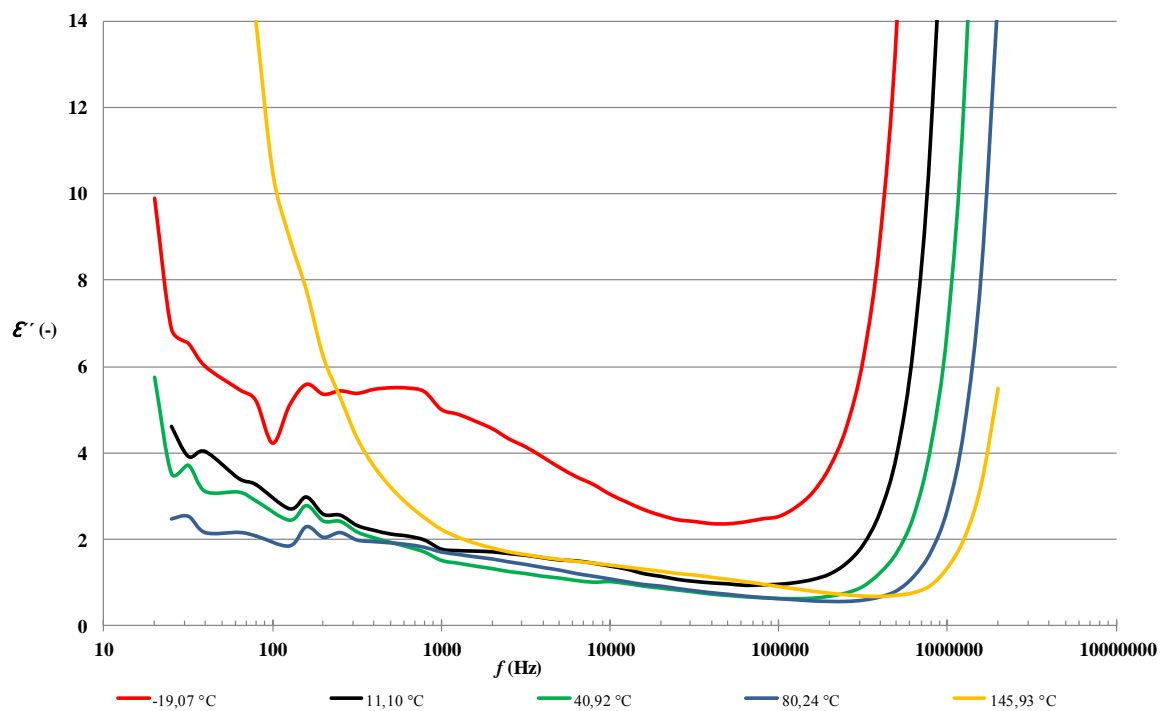
Obr. P 12: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé kmitočty vzorku BaTiO₃ s obsahem 40 % SrTiO₃



Obr. P 13: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO₃ s obsahem 20 % SrTiO₃



Obr. P 14: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO₃ s obsahem 30 % SrTiO₃



Obr. P 15: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé teploty vzorku BaTiO_3 s obsahem 40 % SrTiO_3

Příloha 2

Příprava experimentálního vzorku

Jako výchozí látky byly zvoleny BaZrO₃ (98 %), CaCO₃ (99,9 %), BaCO₃ (99,95 %) a TiO₂ (99,9 %). Všechny látky byly kalcinovány při teplotě 1 300 °C po dobu 2 hodin a následně slinovány při teplotě 1 450 °C po dobu 3 hodin, což je více než u ostatních bezolovnatých systémů, kde je kalcinační teplota přibližně 1 170 °C. Výsledný vzorek je ve tvaru válce délky 7 mm a tloušťky 6 mm. Velikost zrn je v rozmezí 10 – 30 μm o hustotě 5,185 g cm⁻³. Elektrody jsou nanášeny stříbrnou pastou. Před samotným měřením byl vzorek polarizován při teplotě 20 °C po dobu 1 hodiny v elektrickém poli o intenzitě $\vec{E} = 1$ kV/mm. Před experimentem byl vzorek v optické dílně vyleštěn na požadovaný rozměr a drsnost povrchu. Poté byla na něj přiložena šablona s normovaným průměrem $d_m = 5$ mm a společně byly vloženy do naprašovacího stroje pro nanášení tenké vrstvy zlata tloušťky několika mikrometrů. Vzorek byl kontaktován pomocí stříbrné pasty na tenký stříbrný drátek o délce 10 cm.

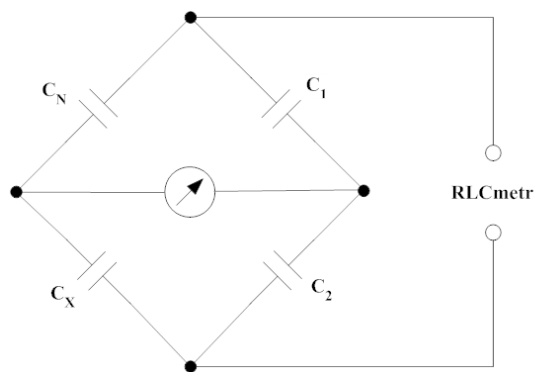
Měřený vzorek

Vyrobený bezolovnatý vzorek má složení Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_{3-x}(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO₃, dále jen (BZT - xBCT), kde $x = 50$, tloušťku $h = 0,34$ mm a průměr měřicí elektrody $d_m = 5$ mm.

Měřicí metoda

Základ měřicí metody tvoří jednoduchý můstek (obr. P. 16), který sestává ze tří kondenzátorů a zkoumaného vzorku o kapacitě C_x . Kondenzátory C_1 , C_2 mají stejnou kapacitu a slouží jako poměrové kondenzátory, dále kondenzátor C_N slouží jako vyvažovací kondenzátor můstku do rovnovážné polohy a zároveň nám určuje kapacitu měřeného vzorku C_x dle vztahu

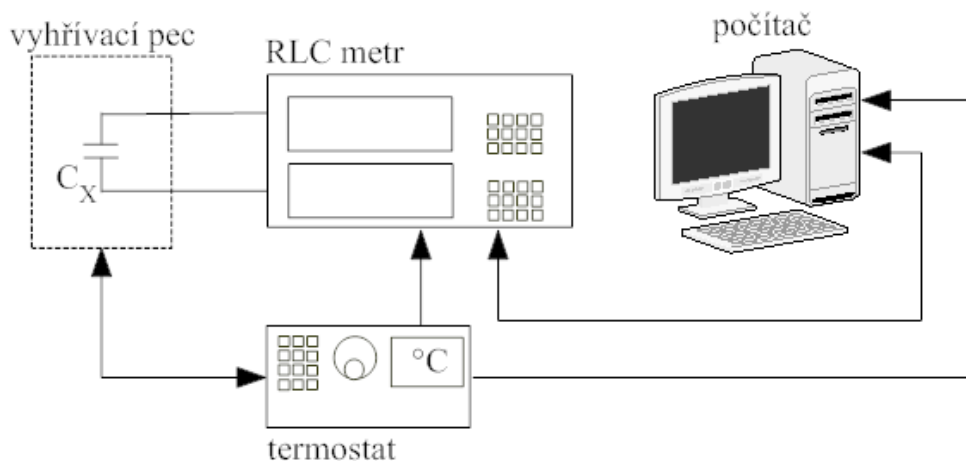
$$C_x C_1 = C_N C_2 \Rightarrow C_x = C_N \quad (C_1 = C_2). \quad (32)$$



Obr. P 16: Jednoduchý můstek

Měření vlastností BZT - xBCT vzorku při teplotách vyšších než 290 K

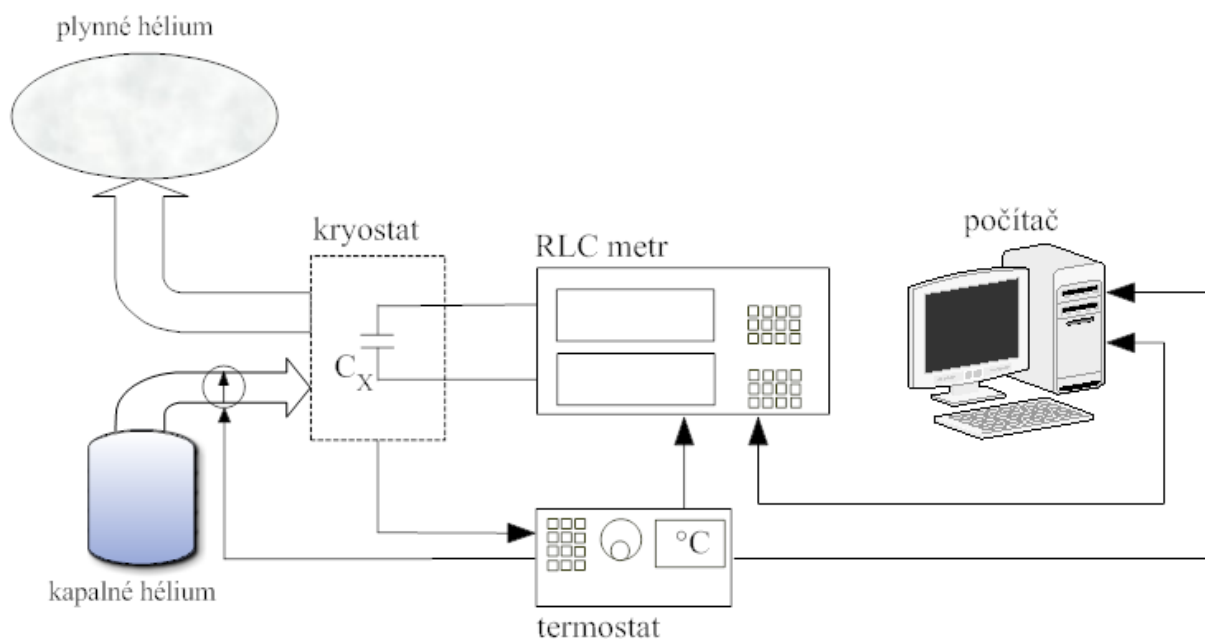
Na obr. P. 17 je zobrazeno základní zapojení pracoviště pro měření vlastností vzorku při teplotách vyšších než 293 K, kdy je vzorek vložen do vyhřívací pece ovládané termostatem. Kapacita měřeného vzorku je snímána RLC metrem. Počítač přijímá přes sběrnice data z RLC metru, termostatu a následně je zapisuje do PC a vyhodnocuje.



Obr. P 17: Základní zapojení měřicí metody pro diagnostiku vlastností vzorku při vyšších teplotách

Měření vlastností BZT - xBCT vzorku při teplotách nižších než 290 K

Obr. P. 18 ukazuje základní zapojení pro sledování vlastností vzorku při teplotách nižších než 20 °C. Měřený vzorek je vložen do kryostatu a je ochlazován. Přísun chladicího média a kontrolu teploty zajišťuje termostát pomocí ventilu, umístěného na přívodu hélia do kryostatu. Odvod z kryostatu je zajištěn pumpou, která plynné hélium stlačuje do sběrného prázdného vaku. Vlastnosti vzorku jsou opět odečítány pomocí RLC metru. Počítač přijímá přes sběrnice data z RLC metru, termostatu a následně je zapisuje do PC a vyhodnocuje.



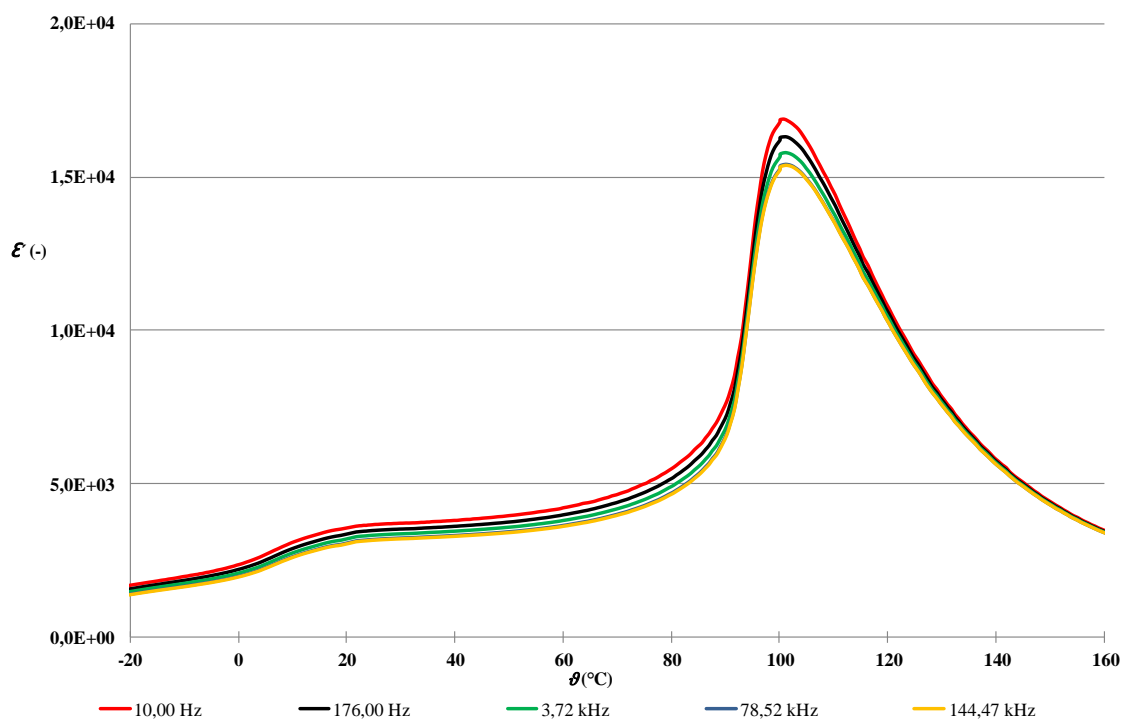
Obr. P 18: Základní zapojení měřicí metody pro diagnostiku vlastností vzorku při teplotách nižších než 290 K

Postup měření

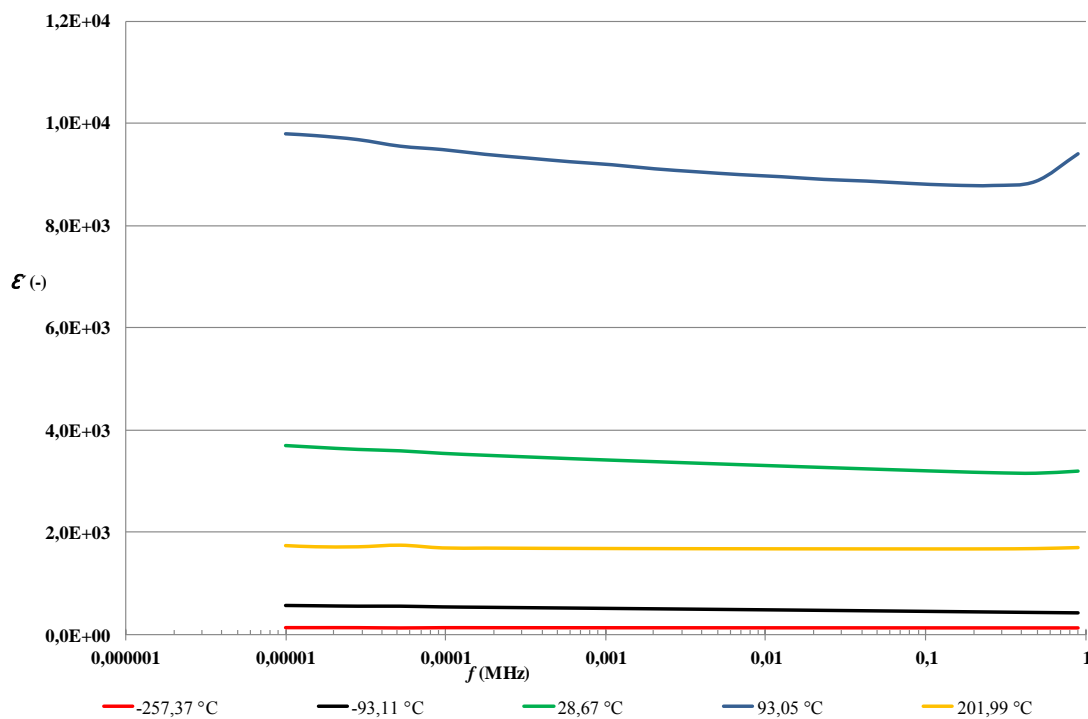
Při experimentu byly sledovány dielektrické vlastnosti vzorku, při teplotách 293 až 475 K, umístěném v peci vyhřívané a regulované pomocí termostatu, teplota byla zvyšována/snižována s rychlostí 2 K/min s přesností 0,5 K. Aktuální teplota pece byla nepřerušovaně odesílána přes termostat do PC. Na vzorek bylo přiváděno z RLC metru konstantní napětí $U = 1 \text{ V}$ při různých kmitočtech $f = 1 \text{ Hz}$ až 900 kHz. Při každém měřeném kmitočtu došlo k vyrovnání jednoduchého můstku a odeslání hodnoty C_N do osobního počítače k vyhodnocení.

Vzorek musel být v teplotním rozsahu 293 až 15 K přesunut do kryostatu, kde byl postupně ochlazován. Ochlazování vzorku bylo řízeno termostatem, který ovládal ventil umístěný na přívodu hélia do kryostatu a tím následně snižoval/zvyšoval teplotu vzorku s rychlostí 2 K/min s přesností 0,5 K. Použité hélium bylo pomocí pumpy přečerpáváno do sběrného pryžového vaku. Měření, sběr a vyhodnocení dat probíhalo stejným způsobem jako v měření při vyšších teplotách. Jakmile byly všechny požadované hodnoty naměřeny při obou teplotách, byly následně vyneseny do jedné společné grafické závislosti.

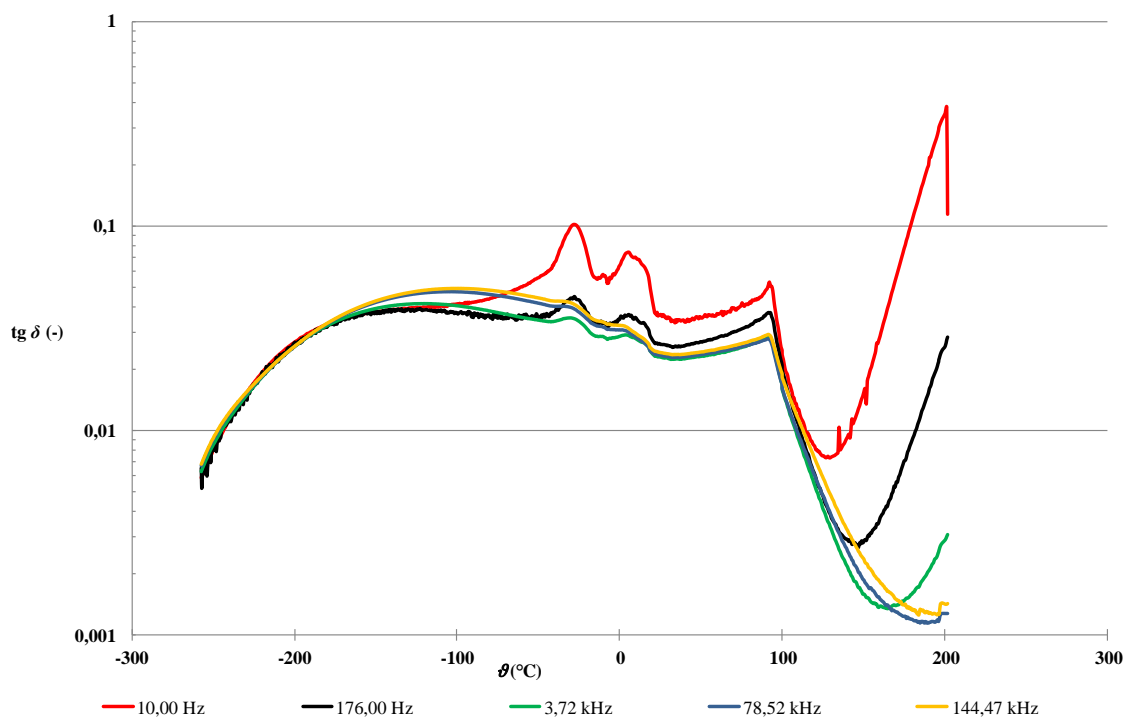
Výsledky měření



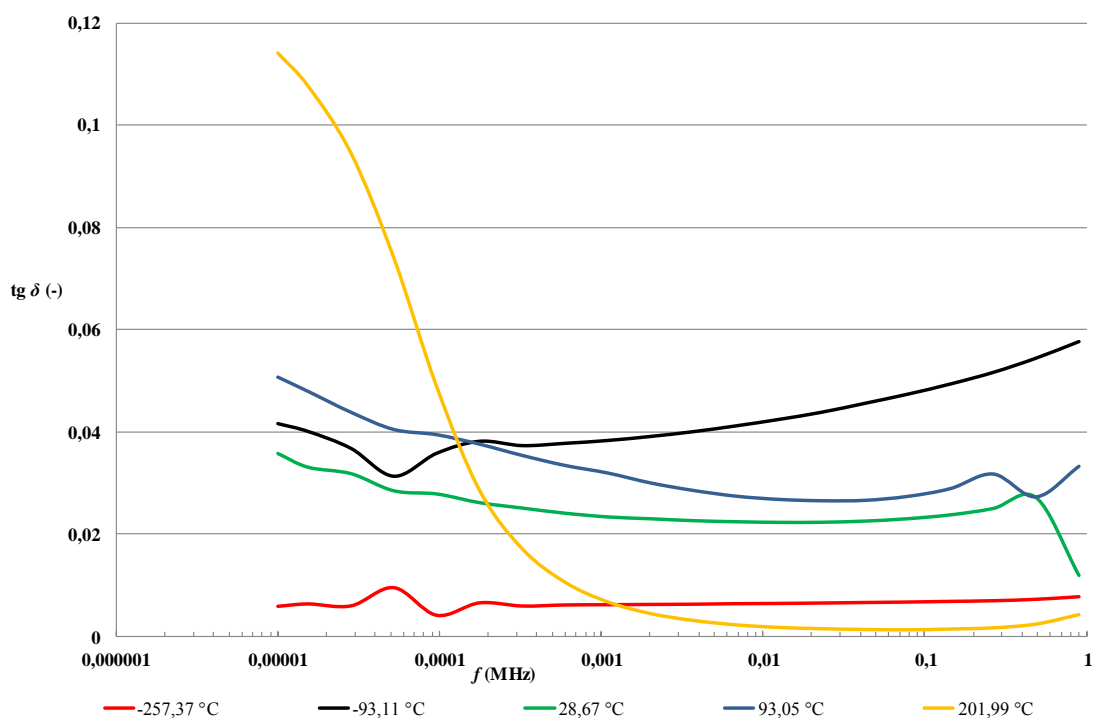
Obr. P 19: Závislost reálné části komplexní permitivity na teplotě pro různé kmitočty



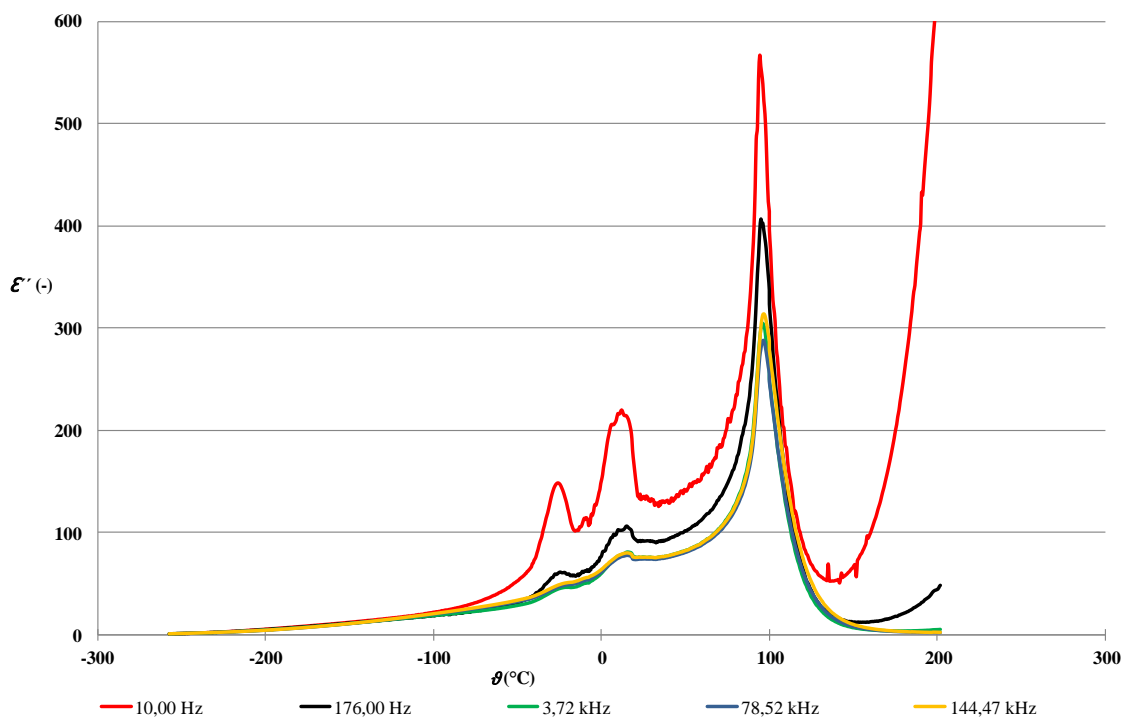
Obr. P 20: Závislost reálné části komplexní permitivity na kmitočty pro různé teploty



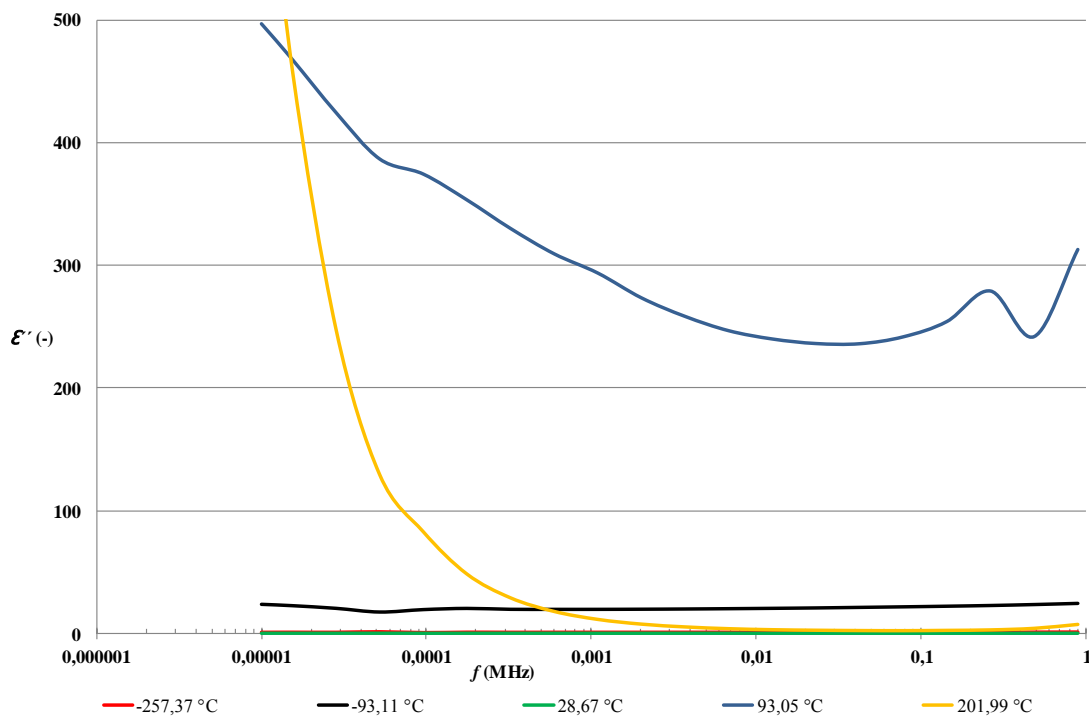
Obr. P 21: Teplotní závislost ztrátového činitele pro různé kmitočty



Obr. P 22: Kmitočtová závislost ztrátového činitele pro různé teploty



Obr. P 23: Teplotní závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé kmitočty



Obr. P 24: Kmitočtová závislost imaginární části komplexní permitivity pro různé teploty

Příloha 3

Měření dielektrických vlastností elektrotechnické keramiky.

Cíl úlohy

Cílem úlohy je seznámit se s charakteristickým teplotním průběhem relativní permitivity u feroelektrických materiálů a prakticky si ověřit vliv kmitočtu a složení materiálu na tento průběh. Součástí úlohy je určení konstant Curie – Weissovy rovnice.

Zadání úlohy

U vybraných vzorků elektrotechnické keramiky proměřte teplotní a kmitočtovou závislost relativní permitivity a ztrátového čísla v rozsahu teplot 20 °C až 130 °C pro kmitočtovou oblast 100 Hz až 2MHz. Měřte při teplotách 20 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 90 °C, 95°C, 100 °C, 120 °C, 125 °C a 130 °C.

Z naměřených hodnot sestavte grafické závislosti $\varepsilon' = F(f)$ a $\varepsilon'' = F(f)$ pro vybrané kmitočty.

Z naměřených výsledků určete matematicky a graficky, pro vybrané vzorky, konstanty Curie – Weissovy rovnice.

Tab. P. 1: Vzorky elektrotechnické keramiky

číslo vzorku	hmotnostní procento (%)		d_m (mm)	h (mm)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃		
1	100	0	20,192	2,230
2	90	10	20,364	2,568
3	80	20	19,834	2,380
4	70	30	19,946	2,322
5	60	40	20,162	2,140

Teoretický úvod

Feroelektrické látky jsou charakterizovány určitou teplotou (T_c), kterou nazýváme Curieho teplotou, Curieho bodem nebo teplotou feroelektrického fázového přechodu. Tato teplota odděluje feroelektrický stav od stavu paraelektrického, v němž látka není spontánně polarizována. Oba stavy se od sebe liší krystalografickou symetrií. Feroelektrika při teplotách blízkých T_c jsou silně dielektricky nelineární a mají vysokou hodnotu relativní permitivity,

řádově 10^4 . Paraelektrický stav existuje při vyšších teplotách než fáze feroelektrická a pokles relativní permitivity s teplotou se v této oblasti řídí Curie – Weissovým zákonem ve tvaru

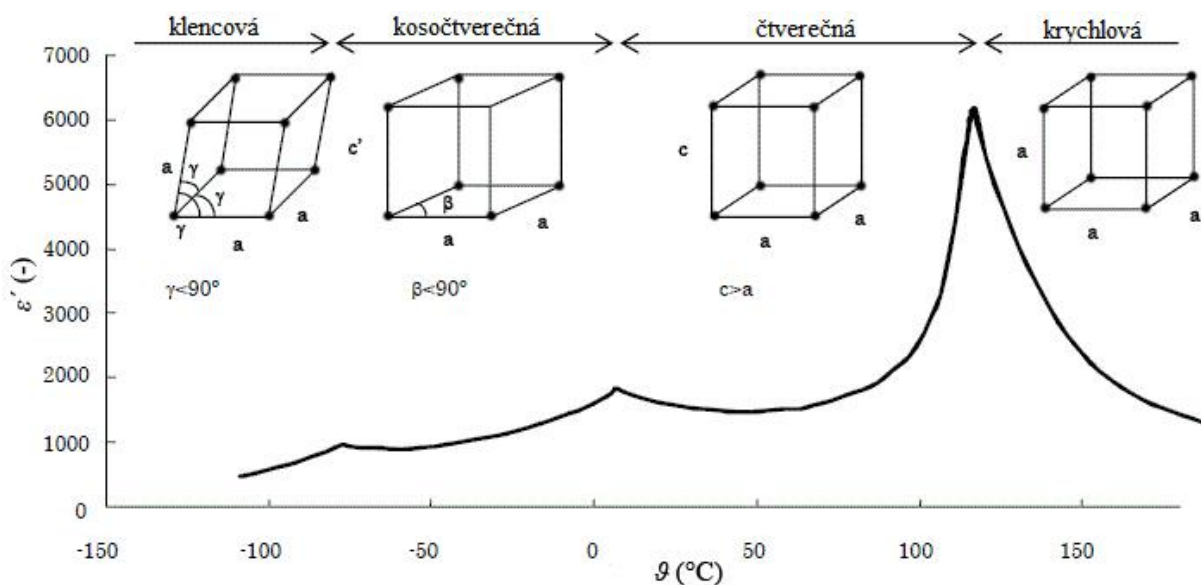
$$\varepsilon' = \frac{C_{cw}}{T - T_c},$$

kde C_{cw} je Curie – Weissova konstanta charakterizující danou látku, T_c je Curieho teplota.

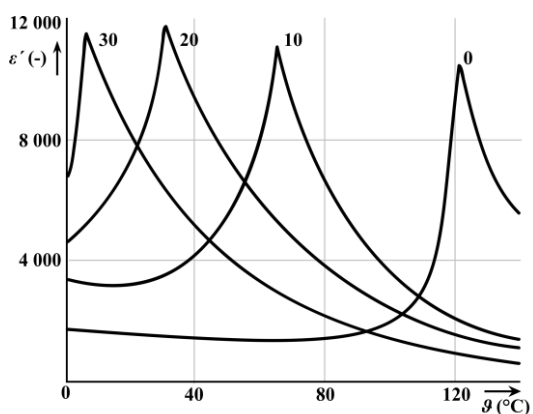
Změna struktury v oblasti T_c způsobuje i výrazné změny ve velikosti ztrátového činitele. Ztrátový činitel má v oblasti T_c relativně vysokou hodnotu, která se prudce snižuje za fázovým přechodem. Při zvyšování teploty se ztrátový činitel postupně zvětšuje.

Titaničitan barnatý patří k nejvíce prozkoumaným feroelektrikům, jelikož má jednoduchou strukturu, umožňuje sledování fázových přechodů, feroelektrických a jiných vlastností při snadno dosažitelných teplotách. Lze jej připravit jako monokrystal i keramický materiál a využít v řadě aplikací v praxi. Pro fyzikální výzkum jsou vhodnější, ve většině případů, monokrystaly BaTiO_3 . Titaničitan barnatý se vyskytuje ve čtyřech krystalografických modifikacích. Při teplotách do $-100\text{ }^\circ\text{C}$ má mřížku klencovou (trigonální). V rozmezí teplot $-100\text{ }^\circ\text{C}$ až $0\text{ }^\circ\text{C}$ je stabilní mřížka kosočtverečná. V teplotním rozmezí teplot $0\text{ }^\circ\text{C}$ až $120\text{ }^\circ\text{C}$ má mřížku čtverečnou a za vyšších teplot krychlovou. Postupná změna krystalografických modifikací je znázorněna na obr. P. 25. Přeměna z krychlové na čtverečnou mřížku, při ochlazování, souvisí s přechodem z paraelektrického do feroelektrického stavu. Protože rychlost difuze je za teplot okolo $120\text{ }^\circ\text{C}$ zanedbatelná, musí se uvažovaná přeměna uskutečnit bez difuze, například vzájemným posuvem iontů vůči sobě.

Teplotní průběhy závislostí charakteristických veličin feroelektrických látek lze ovlivnit částečnou substitucí základních iontů jejich krystalové mřížky ionty cizími. V případě titaničitanu barnatého lze ionty baria nahradit např. stronciem, což vede k posunu T_c směrem k nižším teplotám, aniž se výrazně změní charakter teplotní závislosti relativní permitivity. Takto vzniklý tuhý roztok můžeme popsat jako ternární systém $\text{TiO}_2\text{-BaO-SrO}$. Typické průběhy teplotní závislosti relativní permitivity titaničitanu barnatého s přidávkem titaničitanu strontnatého je zobrazeno na obr. P. 26. Čísla uvedená u jednotlivých závislostí udávají obsah titaničitanu strontnatého v hmotnostních procentech.



Obr. P 25: Postupná změna krystalografických modifikací BaTiO₃ na teplotě



Obr. P 26: Teplotní závislost relativní permitivity ternárního systému TiO₂-BaO-SrO

Měřicí metoda

Zkoumané vzorky ve tvaru kruhových destiček, opatřeny přívody na protilehlých plochách, tvoří kondenzátor a tak umožňují přímé měření ztrátového činitele a kapacity pomocí RLC metru. Naměřené kapacity a ztrátové činitele se v důsledku automatizovaného pracoviště ukládají prostřednictvím tabulkového procesoru Microsoft Excel do osobního počítače. Relativní permitivita ε' se počítá následně ze vztahů:

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0},$$

kde C_0 je geometrická kapacita

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi d_m^2}{4h},$$

kde d_m je průměr měřicí elektrody a h je vzdálenost elektrod, resp. tloušťka měřeného materiálu.

Při sledování teplotních závislostí relativní permitivity a ztrátového činitele jsou vzorky uloženy v olejovém termostatu. Vzhledem ke značné závislosti relativní permitivity na teplotě, zejména v oblasti Curieho bodu, je vhodné použít přetržitou metodu měření. Při této metodě jsou vzorky dokonale prohřáty a výsledky měření nejsou ovlivněny tepelnou setrvačností vzorků. Konstanty Curie – Weissovy rovnice lze určit grafickou i numerickou metodou. Grafická metoda spočívá ve vyjádření grafického průběhu funkce $1/\varepsilon' = F(\vartheta)$ pro paraelektrickou oblast, proloženou přímkou a následně z převrácené konstanty k této přímky vypočítané Curie – Weissovy konstanty. Curieho teplota se vypočítá (pro zvolenou teplotu, relativní permitivitu a vypočítanou Curie – Weissovu konstantu) ze vztahu $T_c = \frac{T \varepsilon' - C_{cw}}{\varepsilon'}$.

Pro aproximaci v paraelektrické oblasti použijeme vztah $\varepsilon' = \frac{C_{cw}}{T - T_c}$. Numerickou metodou

vypočítáme konstanty, vyjdeme-li ze dvou bodů (nejlépe zvolených 20 % od krajních bodů) z aproximované části paraelektrické oblasti. Pro výpočet využijeme soustavu dvou rovnic z aproximované části paraelektrické oblasti o dvou neznámých, ze kterých po matematické úpravě vypočítáme Curieho teplotu a následně Curie – Weissovu konstantu.

Postup měření

- 1) Pro zkoumané vzorky vypočítáme geometrické kapacity C_0 .
- 2) Vzorky vložíme do olejové lázně a na PC spustíme ovládací aplikaci měřicího pracoviště.
- 3) V levé části aplikace nastavíme kmitočtový rozsah měření 20 Hz až 2 MHz (10 hodnot na dekádu), zvolíme délku kabelu 1 m, vybereme měřené veličiny kapacitu a ztrátový činitel (CPD), délku měření zvolíme “dlouhá” a napětí nastavíme na 1 V. Zapneme korekce měření naprázdno i nakrátku. V pravé části aplikace nastavíme vzestupně rozsah všech měřených teplot, čas temperování zvolíme 5 min a spustíme měření tlačítkem START. Automaticky se spustí okno tabulkového procesoru MX Excel, ve kterém jsou automaticky zapisovány hodnoty měřené kapacity a ztrátového činitele. Po každém proměření vlastností vzorku si ukládáme hodnoty.
- 4) Podle bodu 3) postupujeme pro všechny vybrané vzorky.

- 5) Pomocí vztahu $\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}$ stanovíme hodnoty relativní permitivity ε' . Všechny naměřené údaje ε' a $\text{tg } \delta$ zaznamenáme do tabulky a v souladu se zadáním vyneseme příslušné grafické závislosti.
- 6) Graficky vyjádříme průběhy funkce $1/\varepsilon' = F(\vartheta)$ pro paraelektrickou oblast vzorků feroelektrik, proložíme přímkami a grafickou metodou určíme konstanty Curie – Weissovy rovnice (Curieho teplotu a Curie – Weissovu konstantu) pro vybrané vzorky. Hodnoty stanovené grafickou metodou ověříme výpočtem.