



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SOL-GEL SYNTÉZA A VLASTNOSTI NANOČÁSTIC PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$

SOL-GEL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC NANOPARTICLES ON THE BASE
OF $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR VACEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Petr Vacek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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

Sol-gel syntéza a vlastnosti nanočástic piezokeramických materiálů na bázi $(\text{BaxCa}_{1-x})(\text{TiyZr}_{1-y})\text{O}_3$

v anglickém jazyce:

Sol-gel synthesis and properties of piezoceramic nanoparticles on the base of $(\text{BaxCa}_{1-x})(\text{TiyZr}_{1-y})\text{O}_3$

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Předmětem bakalářské práce je syntéza piezokeramických kompozitních nanočástic na bázi $(\text{BaxCa}_{1-x})(\text{TiyZr}_{1-y})\text{O}_3$ polymeračními sol-gel metodami a studium jejich struktury, složení a piezoelektrických vlastností.

Cíle bakalářské práce:

Bakalářskou prací naplní tyto cíle:

1. Literární přehled studované problematiky
2. Experimentální příprava kompozitních nanočástic na bázi $(\text{BaxCa}_{1-x})(\text{TiyZr}_{1-y})\text{O}_3$
3. Fázová a strukturní analýza nanočástic
4. Příprava keramických vzorků z $(\text{BaxCa}_{1-x})(\text{TiyZr}_{1-y})\text{O}_3$ a vyhodnocení některých piezoelektrických parametrů

Seznam odborné literatury:

Literární prameny budou specifikovány na základě rešerše tématu z Web of Science.

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 22.1.2014

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tématem práce byla sol-gel syntéza nanočástic piezokeramiky na bázi $Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$ (BCTZ), příprava slinutých vzorků a analýza jejich struktury a vlastností. V teoretické části byly shrnuty poznatky o piezoelektrických vlastnostech keramických materiálů a jejich přípravě. V experimentální části byla popsána sol-gel syntéza nanočástic BCTZ, u kterých bylo hodnoceno fázové složení a velikost částic. Dále bylo popsáno lisování a slinování BCTZ vzorků a studium jejich vlastností.

Abstract

The aim of the work was sol-gel synthesis of piezoceramic nanoparticles on the base of $Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$ (BCTZ), preparation of sintered samples and analysis of their structure and properties. Theoretical part includes information about piezoelectricity, piezoelectric materials and preparation of ceramics. Experimental part describes sol-gel synthesis of BCTZ nanoparticles and achieved phase composition and particle size. The next topic of experimental part was preparation of sintered BCTZ samples and analysis of their properties.

Klíčová slova:

Piezoelektrické materiály, keramika, sol-gel syntéza, $Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$ (BCTZ)

Keywords:

Piezoelectric materials, ceramics, sol-gel synthesis, $Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$ (BCTZ)

Bibliografická citace

VACEK, P. *Sol-gel syntéza a vlastnosti nanočástic piezokeramických materiálů na bázi $(Ba_xCa_{1-x})(Ti_yZr_{1-y})O_3$* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 28 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc..

Prohlášení o původnosti práce

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a že jsem všechny literární zdroje správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne 28. května 2014

.....
Petr Vacek

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat mému vedoucímu prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. za odborné vedení bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za pomoc při práci v laboratoři a vyhodnocování výsledků. Rovněž bych chtěl poděkovat pracovníkům Ústavu materiálových věd a inženýrství za provedené analýzy.

Obsah

1. Úvod	1
2. Cíle práce	1
3. Teoretická část	2
3.1 Dielektrika	2
3.2 Piezoelektrické keramické materiály	5
3.3 Příprava piezoelektrické keramiky	9
4. Experimentální část	12
4.1 Chemikálie využití při syntézách	12
4.2 Syntézy BCTZ prášku	12
4.3 Příprava slinuté BCTZ keramiky	14
4.4 Analýzy BCTZ prášků a slinutých vzorků	15
5. Výsledky a diskuse	17
5.1 Morfologie a složení BCTZ prášků	17
5.2 Vlastnosti slinuté BCTZ keramiky	20
6. Závěr	23
7. Reference	24

1. Úvod

Piezoelektrické materiály se používají pro celou řadu aplikací jako například detektory a zdroje zvuku a ultrazvuku, senzory tlaku, piezoelektrické měniče, motory a další. V současnosti se nejvíce používají keramické materiály na bázi $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). Nicméně tyto materiály obsahují velké množství olova, které je škodlivé pro životní prostředí. Z tohoto důvodu bylo v posledním desetiletí vynaloženo značné úsilí na nalezení bezolovnatého piezoelektrického materiálu, který by se svými vlastnostmi vyrovnal PZT. Velké naděje jsou vkládány do materiálu na bázi $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$ (BCTZ), jehož objev v roce 2009 oznámili W. Liu a X. Ren [1]. BCTZ vykazuje vlastnosti srovnatelné s PZT, a proto se stal předmětem intenzivního výzkumu, zaměřeného na vliv zpracování na piezoelektrické vlastnosti. Stejně téma je i předmětem této práce a to konkrétně sol-gel syntéza nanoprášku BCTZ a jeho vlastnosti po slinutí.

2. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je syntéza nanočástic piezokeramiky $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ) polymeračními sol-gel metodami a studium jejich struktury, složení a piezoelektrických vlastností.

3. Teoretická část

3.1 Dielektrika

3.1.1 Dielektrické materiály

Ideální dielektrikum je materiál, který obsahuje pouze vázané nosiče náboje. Pokud na dielektrikum působí vnější elektrické pole, elektricky nabitě částice se nemohou volně pohybovat, ale mohou se pouze mírně vychýlit z rovnovážné polohy. To vede k vzniku dipólů ve struktuře, které svým elektrickým polem působí proti vnějšímu elektrickému poli a snižují jeho intenzitu uvnitř materiálu. Tohoto jevu se dá využít například u kondenzátorů [2, 3].

Některé skupiny dielektrik mohou vykazovat piezoelektrické, pyroelektrické nebo feroelektrické vlastnosti.

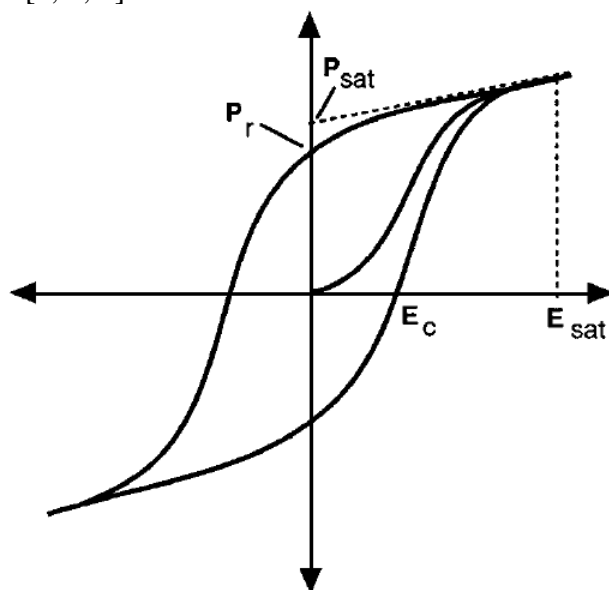
3.1.2 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrický materiál má tu vlastnost, že při působení vnějšího zatížení, vzniká na jeho povrchu náboj. Toto se nazývá přímý piezoelektrický jev. V případě nepřímého (opačného) jevu vzniká deformace rozměrů tělesa v důsledku působícího elektrického pole. Odezva je v obou případech lineární, za předpokladu velmi malých deformací [4, 5].

Principem vzniku náboje při mechanickém zatížení je fakt, že při deformaci krystalové mřížky se změní rozložení iontů ve struktuře. V případě, že krystalová mřížka nemá střed symetrie, vzniká dipólový moment a to vede k vytvoření náboje na povrchu tělesa [4, 5].

3.1.3 Feroelektrické materiály

Feroelektrický materiál se vyznačuje přítomností domén, což jsou oblasti se stejnou orientací dipólového momentu. Navíc tyto materiály vykazují reverzibilní spontánní polarizaci. To znamená, že dipólové momenty přetrvávají ve struktuře i v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole a vektor polarizace v důsledku působícího elektrického pole může měnit svůj směr. Dobře tyto vlastnosti zachycuje hysterezní smyčka, tedy závislost velikosti polarizace na intenzitě elektrického pole, která je zobrazena na obr. 3.1. Každý feroelektrický materiál vykazuje piezoelektrické vlastnosti a v současnosti jsou feroelektrika nejpoužívanějšími materiály pro piezoelektrické aplikace [2, 3, 6].



Obr. 3.1 Hysterezní smyčka feroelektrického materiálu [7]

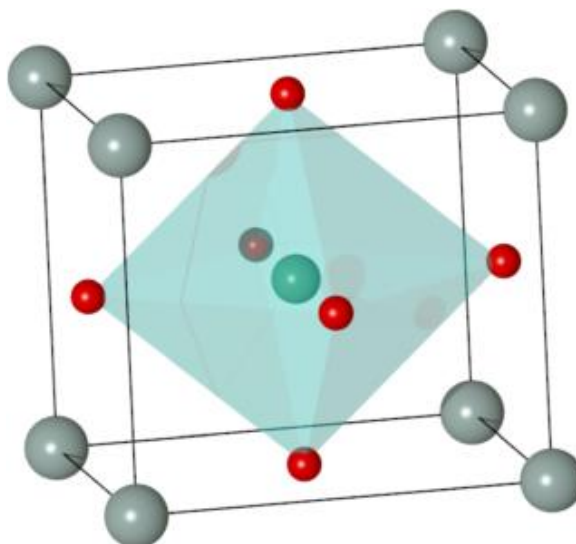
3.1.4 Rozdělení piezoelektrických materiálů

Piezoelektrické materiály lze rozdělit do těchto skupin:

- Přírodní monokrystaly
První materiály, u nichž byl pozorován piezoelektrický jev. Nejdříve byl objeven u krystalu turmalínu, dále pak u dalších krystalů [8].
- Syntetické monokrystaly
Jsou používány tam, kde nestačí vlastnosti polykrystalické keramiky. Nejčastěji používaný je monokrystal křemene, díky výjimečné stálosti jeho vlastností. Do této skupiny patří také materiály s velmi vysokou Curieho teplotou například LiNbO_3 nebo LiTaO_3 . V neposlední řadě do této skupiny patří také materiály s velmi vysokým piezoelektrickým koeficientem [4].
- Polykrystalická keramika
V současné době jsou pro piezoelektrické aplikace nejvíce používané ferroelektrické keramické materiály. Jejich výhodou je skutečnost, že se dají použít v polykrystalické formě, což v porovnání s monokrystaly výrazně snižuje výrobní náklady. Je však nutné je pólávat, tedy vystavit na určitou dobu silnému elektrickému poli, jinak by neměly piezoelektrické vlastnosti. Nejvíce používané materiály jsou na bázi PZT [3, 4].
- Polymery
Polymerní piezoelektrické materiály našly své uplatnění ve formě velmi tenkých fólií, kde není možné použít jiné materiály. Zástupcem je polyvinylidfluorid [4].

3.1.5 Perovskitová struktura

Mnoho keramických materiálů, které vykazují piezoelektrické vlastnosti, mají perovskitovou strukturu. Mezi významné zástupce patří PZT a BCTZ. Tato struktura je charakteristická tím, že obsahuje dva druhy kationtů a jeden druh aniontu. Obecný vzorec je ABX_3 , kde A je kationt s oxidačním číslem +1 až +3, který je významně větší než kationt B. Ten může nabývat oxidační čísla +3 až +5. X zastupuje aniont, nejčastěji O^{2-} [9]. Jak může taková struktura vypadat, můžeme vidět na obr. 3.2.



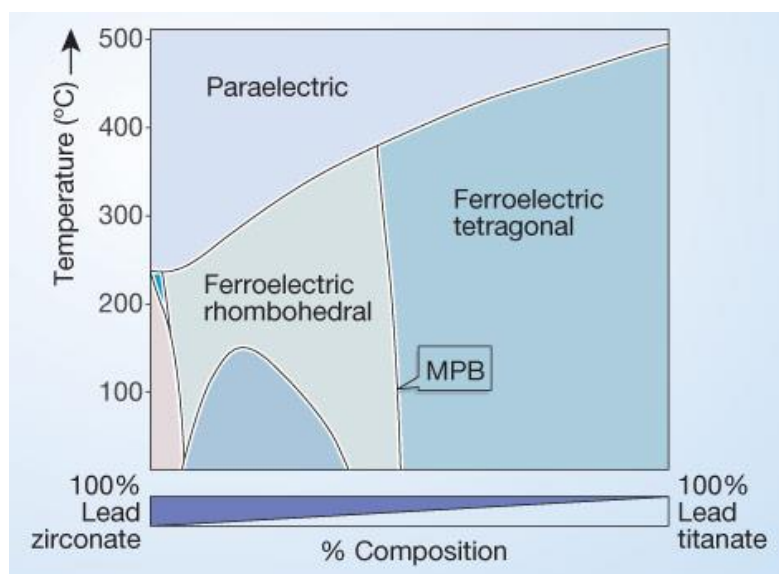
Obr. 3.2 Krystalická mřížka kubické perovskitové struktury, kationt A – šedý, kationt B – zelený, aniont – červený [10]

Tato kubická mřížka samozřejmě vykazuje středovou symetrii, tedy pokud by materiál měl takovou mřížku, nemohl by být piezoelektrický. Nicméně perovskitová struktura má vlastnost, že se dá lehce zdeformovat z kubické například na romboedrickou, tetragonální, triklinickou, monoklinickou, nebo ortorombickou mřížku. Materiály s těmito mřížkami už mohou vykazovat piezoelektrické, pyroelektrické nebo feroelektrické vlastnosti [9].

3.1.6 Morfotropní fázové rozhraní

Původně se tento pojem používal pro přechod z jedné fáze na druhou, závislý na chemickém složení. Nyní morfotropní fázové rozhraní (MPB – morphotropic phase boundary) označuje rozhraní mezi tetragonálním a romboedrickým uspořádáním bez existence oblasti, ve které by existovala směs obou fází, v ideálním případě závislém pouze na chemickém složení. MPB můžeme pozorovat v rovnovážném fázovém diagramu některých materiálů s perovskitovou strukturou, příklad je uveden na obr. 3.3. Materiály s chemickým složením odpovídajícím MPB vykazují nejvyšší hodnoty piezoelektrických koeficientů, příčina však není zcela objasněná [11, 12].

Předpoklad je takový, že v okolí MPB může docházet k přeměně z tetragonálního na romboedrické uspořádání v důsledku působícího elektrického pole nebo napětí. Tetragonální mřížka má 6 možných směrů polarizace a romboedrická jich má 8. Jestli by tyto přeměny byly možné, zvýšil by se počet směrů možné polarizace na 14 a tím by se zlepšily piezoelektrické vlastnosti [5, 11, 12].



Obr. 3.3 Příklad rovnovážného diagramu s MPB, konkrétně u PZT [13]

3.1.7 Veličiny charakterizující piezoelektrický materiál

Zde je výčet některých veličin, které charakterizují vlastnosti piezoelektrických materiálů.

- Permittivita ε
Permittivita je mírou úměrnosti mezi intenzitou elektrického pole E a elektrickou indukcí D uvnitř dielektrika [4]. V praxi se vyjadřuje pomocí relativní permittivity ε_r , která je vztažená k permittivitě vakua ε_0 ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) a platí potom rovnice
$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E. \quad (3.1)$$
- Curieho teplota T_c
Je to teplota, při které materiál ztrácí své piezoelektrické vlastnosti. Tato změna je obvykle doprovázena fázovou přeměnou a maximální hodnotou permittivity [14].
- Piezoelektrický nábojový koeficient d
Většinou je označován pouze jako piezoelektrický koeficient. Udává, jak velký náboj se objeví na elektrodách piezoelektrické součástky, pokud ji zatížíme mechanickým napětím. Je to jeden z nejdůležitějších koeficientů u materiálů pro piezoelektrické snímače a senzory [15].
- Činitel mechanické jakosti Q_m
Je podílem mechanické energie uložené v rezonátoru a energetických ztrát při jednom cyklu. Materiály s vysokým Q_m mají větší amplitudu deformace při rezonanci, ale nižší rozsah rezonančních frekvencí. Vysoké Q_m je preferované u součástí, která pracují za rezonančních frekvencí [4].
- Koeficient elektromechanické vazby k_{eff}
Udává účinnost přeměny jednoho typu energie na druhý, mechanické na elektrickou a naopak, při frekvencích o mnoho nižších než rezonanční frekvence [16].

3.2 Piezoelektrické keramické materiály

3.2.1 Materiály obsahující olovo

Materiály obsahující olovo v současnosti dominují na trhu s piezoelektrickými součástmi a to hlavně kvůli velmi dobrým vlastnostem a nízké ceně. Díky problémům s recyklací se z vyřazených zařízení do přírody dostává velké množství olova, což je při jeho vysoké toxicitě problém. Z rozhodnutí Evropského parlamentu se plánuje po nalezení adekvátní náhrady za tyto materiály jejich použití zakázat [10].

Materiály na bázi $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

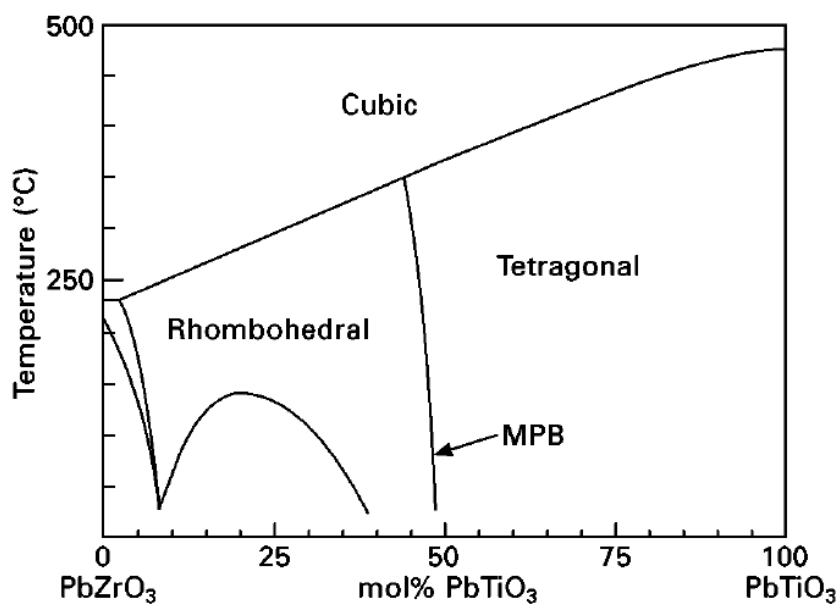
Tuhý roztok titaničitanu a zirkoničitanu olovnatého (PZT) je ferroelektrická keramika, která má perovskitovou strukturu ABO_3 . Místo A je obsazeno Pb^{2+} , místo B pak Zr^{4+} , nebo Ti^{4+} . PZT je v současnosti nejpoužívanějším piezoelektrickým materiálem. Za standardních podmínek může mít romboedrickou a tetragonální mřížku, které jsou v rovnovážném diagramu odděleny morfotropním fázovým rozhraním. Hlavními důvody jeho úspěchu je kombinace relativně nízké ceny a velmi dobrých vlastností, které lze velmi snadno upravovat pro specifické aplikace dopováním dalšími prvky, nebo změnou poměru Ti/Zr [5, 11].

Rovnovázný fázový diagram PZT je zobrazen na obr. 3.4. Kompozice s chemickým složením odpovídajícím morfotropnímu fázovému rozhraní vykazuje nejvyšší piezoelektrické vlastnosti, ale má velkou závislost vlastností na teplotě. Závislost některých piezoelektrických vlastností na chemickém složení je uvedena na obr. 3.5. Tetragonální PZT se používá pro aplikace, kde je žádána vyšší Curieho teplota a menší teplotní závislost vlastností. Romboedrické PZT má

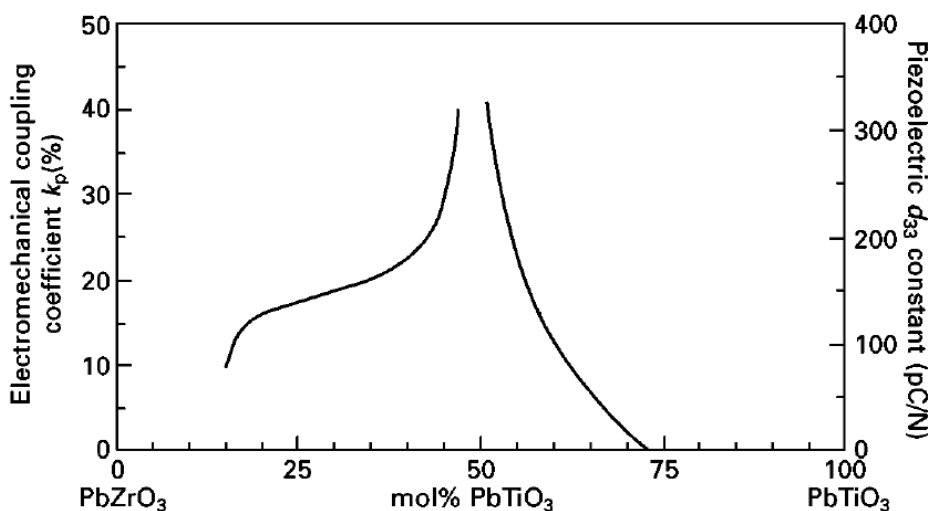
lepší piezoelektrické vlastnosti než PZT s tetragonální mřížkou, ale nižší Curieho teplotu [5, 11].

Akceptorové dopování, tedy nahrazení původního kationtu jiným prvkem s nižším oxidačním číslem, má za následek snížení piezoelektrického koeficientu a permitivity, ale také zvýšení činitele mechanické jakosti. Takový materiál lze díky snížení dielektrických ztrát použít pro součástky pracující na rezonanční frekvenci. Příkladem může být záměna Pb^{2+} za K^+ , nebo Zr^{4+} a Ti^{4+} za Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} aj. [5, 11].

Donorové dopování naopak způsobuje zvýšení permitivity, dielektrických ztrát, piezoelektrického koeficientu a snížení činitele mechanické jakosti. To je způsobeno přidáním prvků s vyšším oxidačním číslem, tedy nahrazení Pb^{2+} za La^{3+} , Bi^{3+} nebo Nd^{3+} a také záměna Zr^{4+} a Ti^{4+} za Ta^{5+} , Nb^{5+} a Sb^{5+} . Tyto vlastnosti jsou potom výhodné pro piezoelektrické senzory [5, 11].



Obr. 3.4 Rovnovázný fázový diagram PZT [11]



Obr. 3.5 Závislost piezoelektrické nábojové konstanty a elektromechanického koeficientu vazby na poměru Zr/Ti [11]

Výroba PZT

Postup výroby PZT je v zásadě stejný jako u ostatních polykrystalických keramik. První krok je mechanické smísení výchozích surovin. Jako jedna z výchozích surovin se používá oxid olovnatý (PbO), který se ale vypařuje za teplot vyšších než 800 °C, a kvůli dodržení správného chemického složení je třeba zajistit, aby jeho ztráty při kalcinaci a slinování byly co nejmenší. Z tohoto důvodu se kalcinace provádí v uzavřených miskách. Při slinování je však ještě třeba přidat prášek s vysokým obsahem olova, třeba zirkoničitan olovnatý (PbZrO₃), a opět součást umístit do uzavřené nádoby. Přes všechna tato opatření je třeba při navážce počítat s vyšším obsahem oxidu olovnatého a to průměrně o 2-3% [5].

3.2.2 Bezolovnaté materiály

Bezolovnaté materiály v poslední době přitahují pozornost z hlediska ekologické nezávadnosti a také omezením použití olovnatých piezoelektrických materiálů ze strany některých států. Tato skupina zahrnuje velké množství materiálů s rozličnými vlastnostmi a aplikacemi [11].

Materiály na bázi BaTiO₃

Titaničitan barnatý (BT – barium titanate) byl objeven před více než šedesáti lety a byl tedy první objevenou feroelektrickou keramikou s perovskitovou strukturou. Jeho výhodou je, že je mechanicky i chemicky velmi stabilní, vykazuje feroelektrické vlastnosti při normální teplotě a může být použit v polykrystalické formě. Díky těmto vlastnostem byl používán pro celou řadu piezoelektrických aplikací, nicméně vzhledem k nepříliš vysokým piezoelektrickým koeficientům byl později většinou nahrazen PZT. Pro feroelektrické aplikace je však díky chemické stabilitě a velmi vysoké permitivitě stále nejpoužívanějším materiálem [5, 6, 11].

BT má v závislosti na teplotě několik mřížek, vysokoteplotní kubickou, která se se snižující teplotou transformuje na tetragonální, dále pak na ortorombickou a romboedrickou. Všechny fázové přeměny jsou doprovázeny změnou dielektrických vlastností [5].

Keramiky na bázi BT se vyznačují vysokými hodnotami koeficientu elektromechanické vazby, ale piezoelektrický koeficient nabývá nižších hodnot než u PZT. Curieho teplota je u BT 120 °C, proto se dá bezpečně používat do 70 °C, což limituje jeho použití.

Vlastnosti BT závisí na čistotě, homogenitě chemického složení, hustotě a velikosti zrna, proto je třeba volit vhodnou metodu výroby, aby bylo dosaženo co nejvhodnějších vlastností pro danou aplikaci. Konvenční metoda přípravy spočívá ve smíchání BaCO₃, BaO a TiO₂ a poté kalcinaci při 800-1200 °C. Prášky připraveny touto metodou mají velikost částic 2-5 μm, vyšší obsah nečistot a vysokou heterogenitu chemického složení a ve výsledku ne zcela ideální piezoelektrické vlastnosti [6].

Materiály na bázi Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O₃

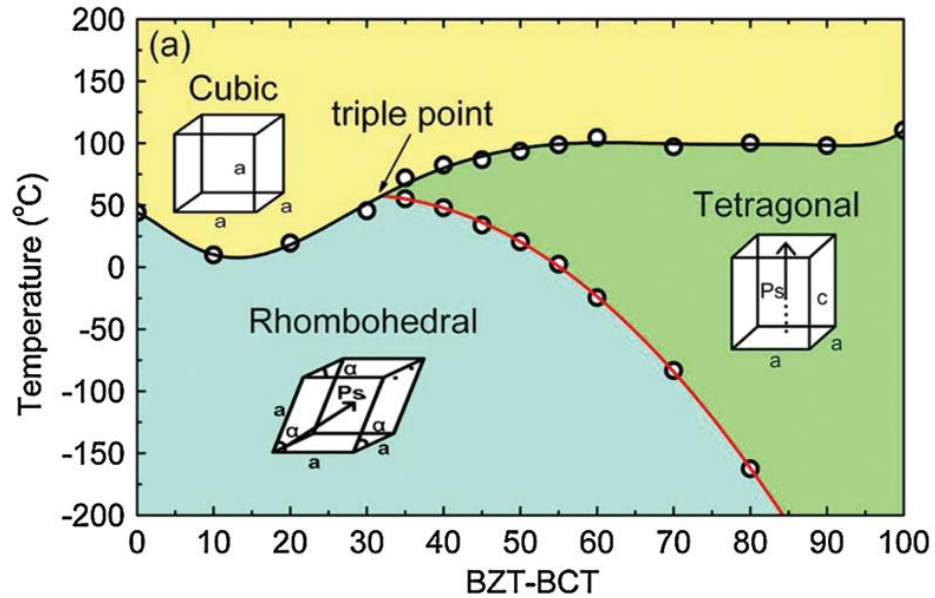
Tuhý roztok titaničitanu a zirkoničitanu vápenato-barnatého (BCTZ – barium calcium titanate zirconate) je odvozen od titaničitanu barnatého a to substitucí vápníku na místo baria a zirkonia na místo titanu. Je to nadějný piezoelektrický materiál, který by mohl díky restrikcím Evropské unie časem nahradit PZT.

Substituce Zr⁴⁺ za Ti⁴⁺ ovlivňuje fázové přeměny u BT. Rozmezí teplot, kdy se vyskytuje ortorombická a tetragonální mřížka, se při zvyšujícím se obsahu Zr snižuje. Při substituci 15% a více Zr⁴⁺ za Ti⁴⁺ zcela zanikají oblasti, kdy se vyskytují tyto mřížky, a zůstává pouze přeměna z romboedrické na kubickou mřížku [17].

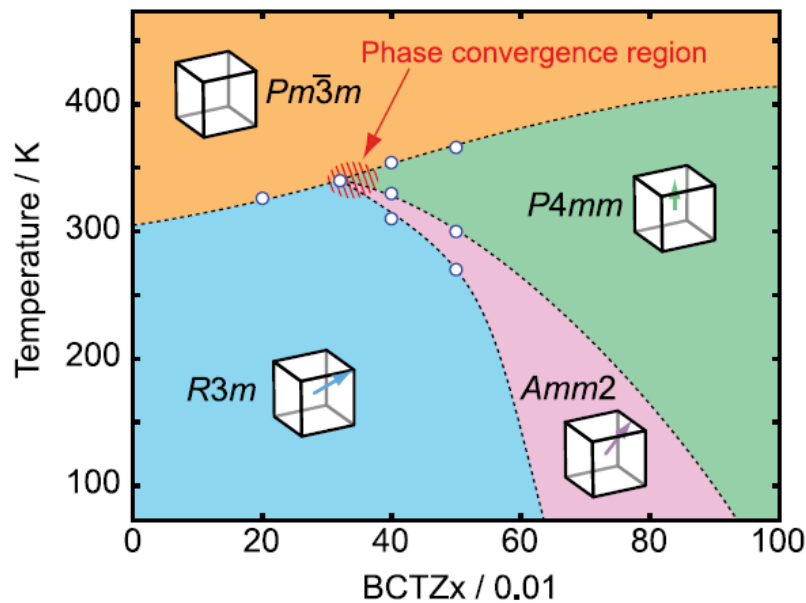
Substituce Ca²⁺ za Ba²⁺ se u BT projevuje poklesem teploty transformace mezi tetragonální a ortorombickou mřížkou, přičemž Curieho teplota výrazně nemění [17].

Liu a Ren [1] objevili u materiálu s chemickým složením $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ velmi dobré piezoelektrické vlastnosti: $\epsilon_r=3060$, $T_c=93\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{33}=560\text{-}620\text{ pC/N}$.

Na obr. 3.6 je vidět fázový diagram BCTZ, který stejně jako u PZT obsahuje morfotropní fázové rozhraní. Nedávné studie ukazují, že mezi oblastmi s tetragonální a romboedrickou mřížkou existuje také přechodová oblast s výskytem ortorombické mřížky, jak je to vidět na obr. 3.7.



Obr. 3.6 Fázový diagram BCTZ [1]



Obr. 3.7 Fázový diagram BCTZ s oblastí výskytu ortorombické mřížky [18]

3.3 Příprava piezoelektrické keramiky

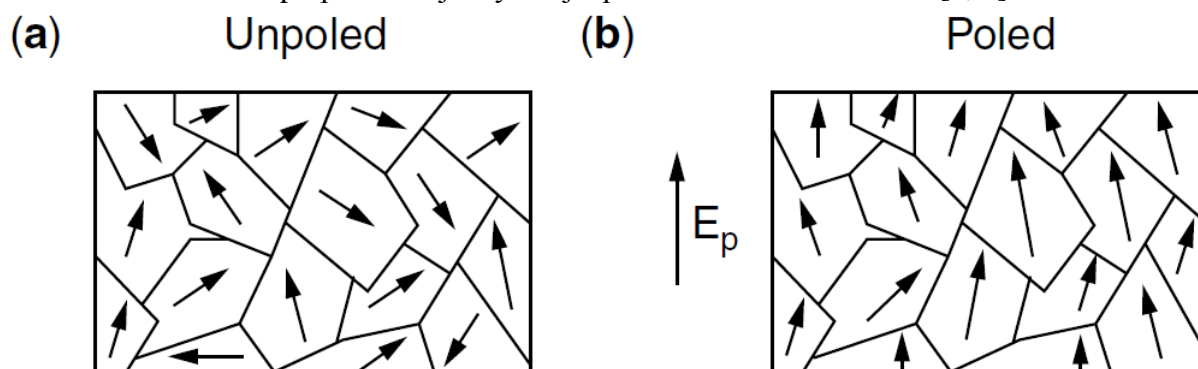
Před samotnou přípravou je třeba zvolit správný materiál, ten například pro zachování piezoelektrických vlastností nesmí při provozu překročit Curieho teplotu a musí mít odpovídající piezoelektrické vlastnosti [8, 11].

Dalším krokem je získání keramického prášku, to lze udělat několika způsoby. Nejjednodušší možností je nákup už hotového prášku, nicméně to není vždy možné a komerční prášky nemusí odpovídat našim požadavkům. Nejvíce používanou možností je mechanické smísení výchozích surovin, většinou oxidů nebo uhličitánů, a následná kalcinace, při které probíhá vysokoteplotní reakce v tuhém stavu. Po reakci vznikne keramický prášek o daném chemickém složení. Tato metoda je jednoduchá a velice efektivní, nevýhodou však je, že získaný prášek není z mikroskopického hlediska úplně chemicky homogenní, nelze vyloučit kontaminaci od mlecích elementů a velice těžko se dá dosáhnout částic o velikosti nižší než $1\ \mu\text{m}$. Z tohoto důvodu se pro speciální aplikace využívají chemické metody, jejichž příkladem může být sol-gel syntéza, která je podrobněji popsána později [8, 11].

Po syntéze prášku následuje vytvarování keramického polotovaru do požadovaného tvaru, k čemu můžeme využít metod jako třeba jednoosé lisování, tape casting, gel casting, injekční vstřikování aj. Možnost vytvořit součásti rozmanitých tvarů a velikostí je největší výhodou polykrystalické keramiky, protože tvar hraje u součástí používaných například jako zdroje vibrační zásadní roli [8, 11].

Před samotným slinováním se musí z keramického polotovaru odstranit veškeré organické látky použité při tvarování. Poté následuje samotné slinování, při kterém součást získá konečné rozměry a vlastnosti. Slinování je vysokoteplotní proces, jehož principem je difuze. Jeho hnací silou je snížení povrchové energie, čehož se dosáhne zmenšením celkové plochy tvořené mezifázovým rozhraním. Při slinování se z původního polotovaru, který držel pohromadě pouze Van der Waalovými silami, stává pevné hutné těleso [19].

Slinutá součást z ferroelektrického materiálu nebude vykazovat piezoelektrické chování kvůli náhodné orientaci ferroelektrických domén ve struktuře. Z toho důvodu je potřeba zařadit další krok – pólování. Pólování spočívá ve vystavení součásti silnému elektrickému poli (většinou za zvýšené teploty), což vede ke změně směru vektoru polarizace ferroelektrických domén tak, aby byly rovnoběžné s vektorem intenzity elektrického pole sloužícího k pólování. To je patrné z obr. 3.8. Keramika po pólování již vykazuje piezoelektrické vlastnosti [4, 5].



Obr. 3.8 Schéma vektorů polarizace ferroelektrických domén před pólování (a) a po pólování (b) [8]

3.3.1 Sol-Gel syntéza

Jak již bylo zmíněno dříve, konvenční příprava keramických prášků má své nevýhody. Mnohé z nich odstraňuje použití tzv. mokré chemické cesty, jejímž příkladem je sol-gel syntéza. Užití těchto metod nám umožňuje syntetizovat prášky s kontrolovanou morfologií a velikostí částic (v řádech nanometrů) a také vysokou homogenitou a čistotou [20]. Materiály vyrobené sol-gel syntézou lze také použít na povlaky, přípravu keramických vláken, skelných materiálů, biomateriálů aj. [21].

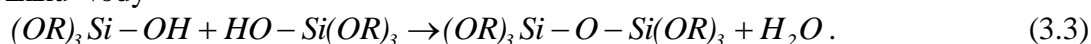
Chemické reakce probíhající při sol-gel syntéze ukázané na příkladu přípravy SiO_2 probíhají v následujících krocích:

- Hydrolyza prekurzoru

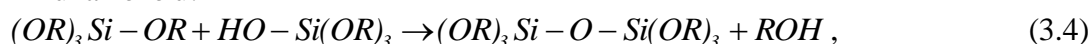


- Kondenzace

Za vzniku vody



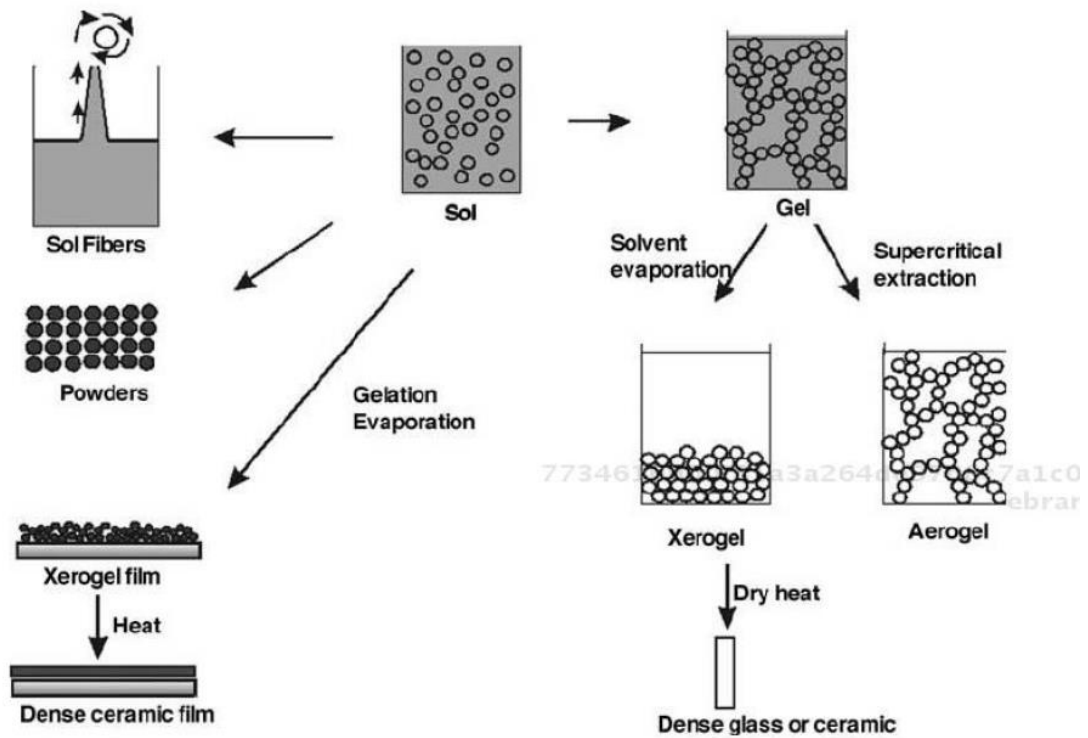
Za vzniku alkoholu:



kde R nahrazuje příslušný alkyl, OR zastupuje alkoxylovou skupinu a ROH alkohol [22].

Principem sol-gel syntézy je vytvoření koloidního roztoku pevných částic v kapalině – solu, který se následně polykondenzační reakcí přemění na gel. Gel se skládá z trojrozměrné sítě tvořené makromolekulami polymeru, ve které je uzavřena kapalina [21].

Pokud sol necháme zgelovat ve formě, po odstranění organických složek a slinování dostaneme hutnou keramiku. Sol se dá také využít pro nanášení tenkých povlaků. Po odstranění veškeré kapaliny z gelu vznikne xerogel, ze kterého odstraněním organických složek získáme keramický prášek. Pokud bychom kapalinu odstranili za superkritických podmínek, vznikne z původního gelu aerogel, u kterého porozita dosahuje až 98%, a proto je výborný tepelný izolant [21]. Schéma různých způsobů použití sol-gel syntézy je zobrazeno na obr. 3.9.



Obr. 3.9 Schéma možných použití sol-gel syntézy [21]

Příklady sol-gel syntézy

Jednu z možných metod přípravy PZT popisuje Lindaros et al. [23]. Jako výchozí látky byly použity propoxid zirkoničitý, propoxid titaničitý a octan olovnatý. Propoxid titaničitý a zirkoničitý byl za stálého míchání při 80 °C rozpuštěn v isopropanolu. Do vzniklého roztoku se přidal octan olovnatý a za stejné teploty byl roztok míchán do rozpuštění. Až bylo vše rozpuštěno, tak se přidal polyvinylpyrrolidon, což je ve vodě rozpustný polymer, který je zodpovědný za tvorbu gelu. Z vytvořeného solu se gel stal postupným přidáním vody v poměru $[H_2O]/[Pb]=0,66$. Gel se vysušil a kalcinoval při 500 °C/1h. Prášek připravený tímto postupem má částice o velikosti 30-70 nm, které tvoří aglomeráty o velikosti přibližně 5 μm.

Praveen et al. [24] provedl syntézu BCTZ následujícím způsobem. Jako výchozí látky byly použity octan barnatý, oxychlorid zirkoničitý, dusičnan vápenatý a propoxid titaničitý. Octan barnatý byl za stálého míchání rozpuštěn v kyselině octové, oxychlorid zirkoničitý a dusičnan vápenatý byl každý zvlášť rozpuštěn v etanolu. Následně se tyto tři roztoky smíchaly dohromady a do vzniklého roztoku se přidal propoxid titaničitý. Tento roztok byl za stálého míchání ohříván, aby zgeloval, a poté byl vysušen a kalcinován 1000 °C/4h. Tímto postupem byl připraven prášek s velikostí částic 35-50 nm.

Z uvedených výsledků je vidět, že sol-gel syntéza je perspektivní pro přípravu BCTZ prášku s částicemi v řádu nanometrů. Takový prášek může být použit pro přípravu jemnozrnné piezoelektrické keramiky s vysokou fázovou čistotou a homogenním chemickým složením.

4. Experimentální část

Syntéza keramického prášku o chemickém složení $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ byla provedena polymeračními sol-gel metodami. Pro porovnání výsledků byla také provedena konvenční tuhořazová syntéza. U získaných prášků bylo hodnoceno fázové složení (XRD – rentgenová difrakce), morfologie a velikost částic (SEM – skenovací elektronová mikroskopie, TEM – transmisní elektronová mikroskopie), a měrný povrch částic (BET – Brunauerova, Emettova a Tellerova teorie adsorpce molekul plynu). Prášky byly mlety a následně z nich byly vylisovány vzorky, které byly slinuty několika způsoby. U slinutých vzorků byla změřena hustota a hodnocena mikrostruktura.

4.1 Chemikálie využitě při syntézách

Pro jednotlivé syntézy byly použity chemikálie uvedené v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Přehled chemikálií použitých k syntézám BCTZ

Chemický vzorec	Čistota	Výrobce
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	≥99%	Sigma-Aldrich (Česká republika)
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	≥99%	Sigma-Aldrich (Česká republika)
CaCO_3	99,4%	Lach-ner (Česká republika)
BaCO_3	99,5%	Dakram Materials Ltd (Velká Británie)
TiO_2	99,5%	Dakram Materials Ltd (Velká Británie)
ZrO_2	99,5%	Dakram Materials Ltd (Velká Británie)
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	98%	Sigma-Aldrich (Česká republika)
$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	70% roztok v 1-propanolu	Sigma-Aldrich (Česká republika)
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$	nezjištěno	MEL chemicals (Velká Británie)
CH_3COOH	99%	ML Chemica (Česká republika)

4.2 Syntézy BCTZ prášku

4.2.1 Sol-gel syntéza 1 (SG1)

Druh a množství chemikálií použitých při syntéze je uvedeno v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Navážky chemikálií použitých při sol-gel syntéze 1 (SG1)

Chemický vzorec	Množství
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	64,132 g
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	7,522 g
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	76,73 g
$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	13,99 g
CH_3COOH	240 ml
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	45 ml
H_2O demi	50 ml

Octan barnatý byl navážen a rozpuštěn v 220 ml kyseliny octové a 50 ml vody. Ke vzniklému roztoku byl přidán octan vápenatý a roztok byl míchán do rozpuštění všech složek při 50 °C. Poté byl vytvořen roztok propoxidu titaničitého a zirkoničitého v kyselině octové tak, že oba propoxydy byly smíchány a k nim bylo za stálého míchání přidáno 20 ml kyseliny octové a 45 ml isopropanolu. Následně byl roztok octanu barnatého a vápenatého pomalu za stálého

míchání nalit do roztoku propoxidů a výsledný roztok (čirý nažloutlé barvy) se po důkladném promíchání nechal zgelovat. Gel byl sušen, dokud se nerozpadnul, a takto vysušený gel se rozetřel ve třecí misce a byl kalcinován na 800 °C/5h (rychlost ohřevu 50 °C/h) v laboratorní muflové peci LM 212.11 (VEB Frankenhause, Spolková republika Německo).

4.2.2 Sol-gel syntéza 2 (SG2)

Druh a množství chemikálií použitých při syntéze je uvedeno v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Navážky chemikálií použitých při sol-gel syntéze 2 (SG2)

Chemický vzorec	Množství
BaCO ₃	50,303 g
CaCO ₃	4,501 g
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	78,006 g
Zr(C ₃ H ₅ O ₂) ₄	7,4 g
CH ₃ COOH	180 ml
(CH ₃) ₂ CHOH	40 ml
H ₂ O demi	60 ml

Nejdříve byl připraven roztok uhličitanu vápenatého v 80 ml kyseliny octové a 20 ml vody a roztok uhličitanu barnatého v 80 ml kyseliny octové a 40 ml vody. Po rozpuštění všech složek byly oba roztoky slity dohromady a důkladně rozmíchány. Dále byl připraven roztok propionátu zirkoničitého ve 40 ml isopropanolu a roztok propoxidu titaničitého ve 20 ml kyseliny octové a oba roztoky byly smíchány dohromady. Nakonec byly získané roztoky slity a důkladně rozmíchány a vznikl čirý nažloutlý roztok, který se nechal zgelovat. Gel byl vysušen, rozetřen v třecí misce a kalcinován na 800 °C/5h (rychlost ohřevu 50 °C/h) v laboratorní muflové peci LM 212.11 (VEB Frankenhause, Spolková republika Německo).

4.2.3 Tuhofázová syntéza (SSR)

Druh a množství chemikálií použitých při syntéze je uvedeno v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4 Navážky chemikálií použitých při tuhofázové syntéze (SSR)

Chemický vzorec	Množství
BaCO ₃	37,619 g
CaCO ₃	3,116 g
TiO ₂	16,12 g
ZrO ₂	2,764 g
H ₂ O demi	120 ml

Výchozí práškové oxidy a uhličitanu byly vysušeny a bylo naváženo množství dle tabulky 2.4. Všechny prášky byly v mlecí láhvi smíchány dohromady a k nim bylo přidáno 120 ml vody a 500 g zirkoniových mlecích těles. Výsledná suspenze byla mísená po dobu 24 hodin rychlostí 26 ot/min. Po smísení byla suspenze vysušena při teplotě 80 °C a byly z ní odstraněny mlecí tělesa. Takto získaný prášek byl kalcinován na 1100 °C/4h (rychlost ohřevu 180 °C/h a rychlost ochlazování 180 °C/h) v peci HT08/17 (Nabertherm, Spolková republika Německo).

4.3 Příprava slinuté BCTZ keramiky

4.3.1 Mletí

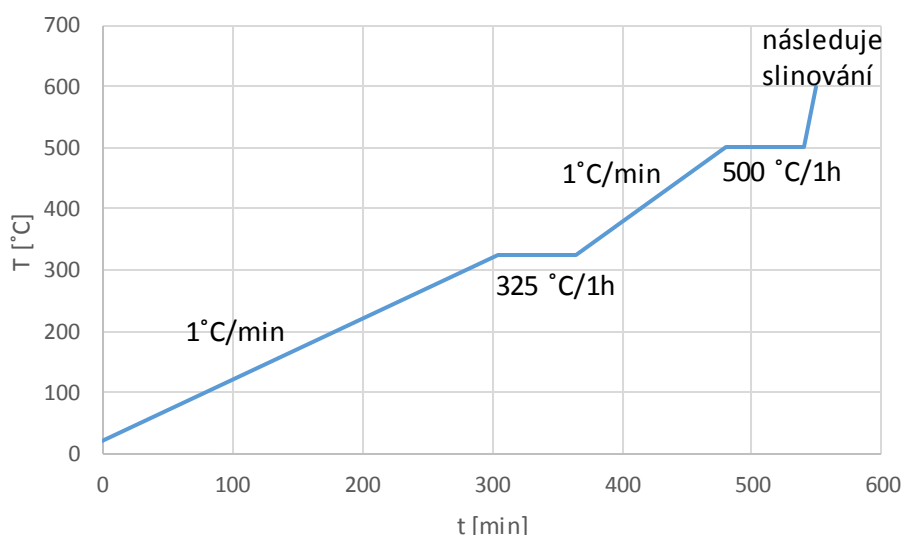
Všechny prášky byly mlety v planetovém kulovém mlýně Fritsch (Spolková republika Německo). Mletí probíhalo v ocelových miskách, které byly uvnitř potaženy polyamidem. V každé misce bylo přibližně 30 g prášku, 150 g zirkoniových mlecích elementů, 70 g isopropanolu. Pro usnadnění lisování byly přidány aditiva Duramax B1000 a B1007 (Dow Chemical, Spojené státy americké) po 1,63 g od každého z nich. Mletí probíhalo po dobu 24 hodin, poté byly z jednotlivých směsí odstraněny mlecí elementy a směsi byly vysušeny v krystalizační misce při teplotě 80 °C.

4.3.2 Lisování vzorků

Část vzorků byla vylisována metodou jednoosého lisování a některé metodou izostatického lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing). Jednoosé lisování bylo provedeno v lisovnici Specac (Velká Británie). Vzorky měly průměr 13 mm a navážka na každý z nich byla 0,5 g, tomu odpovídala tloušťka asi 1 mm. Vzorky byly lisovány tlakem 40 MPa. Izostatické lisování probíhalo tímto způsobem: bylo naváženo 5 g prášku, prášek byl vložen do pryžové formy, která poté byla vakuována po dobu 10 min, formy byly vloženy do izostatického lisu, kde byly lisovány tlakem 40 MPa po dobu 5 min, vzorek byl z formy vyjmut a znovu do ní vložen, vakuován po dobu 5 min a lisován tlakem 300 MPa/5min, nakonec byl vzorek rozřezán na menší části.

4.3.3 Slinování

Před slinováním bylo nutno odstranit aditiva, což bylo provedeno teplotním cyklem zobrazeným na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Teplotní cyklus pro odstranění aditiv

Bylo použito jednostupňové nebo dvojestupňové slinování (TSS – two step sintering), které probíhalo v peci HT08/17 (Nabertherm, Spolková republika Německo). Tabulka 4.5 ukazuje, jakým způsobem byly slinuty jednotlivé vzorky.

Tabulka 4.5 Přehled způsobů slinování vzorků z jednotlivých syntéz

SG1	SG2	SSR
1240/2h	1240/2h	1425/4h
1260/2h	1260/2h	
1280/2h	1280/2h	
TSS 1260/850/20h	TSS 1260/850/20h	

4.3.4 Příprava vzorků pro SEM

Vzorky připravené jednoosým lisováním byly rozříznuty na přístroji Accutom-50 (Struers, Dánsko). Následně byly zality do polystyrenu při teplotě 215°C/1,5h. Zalité vzorky byly broušeny a leštěny pomocí přístroje TegraPol-25 (Struers, Dánsko) s přídatnou hlavou TergaForce-5 (Struers, Dánsko). Použité brusné a lešticí kotouče a parametry broušení a leštění jsou uvedeny v tabulce 4.6.

Tabulka 4.6 Brusné a lešticí kotouče a parametry broušení a leštění

Použitý kotouč a diamantová suspenze	Zrnitost [μm]	Čas [min]	Přítlačná síla [N]	Otáčky [ot/min]
MD Piano 120	120	8	25	300
MD Largo + DiaPro 9μm	9	10	20	150
MD-Dac + DiaPro 3μm	3	10	15	150
MD-Dac + DiaPro 1μm	1	10	10	150

Po broušení a leštění byly vzorky vypreparovány z polystyrenu a zbytek polystyrenu, který ulpěl na povrchu vzorků, byl rozpuštěn v xylenu. Vzorky poté byly tepelně naleptány pro zviditelnění hranic zrn a nakonec na ně byla nanášena vrstva kovu pro zajištění vodivosti.

4.4 Analýzy BCTZ prášků a slinutých vzorků

4.4.1 XRD analýza

U keramických prášků bylo zjištěno fázové složení a teoretická hustota pomocí rentgenové difrakční analýzy na přístroji X'Pert (PANalytical, Nizozemsko), kde byla použita měděná anoda a použité záření mělo vlnovou délku 1,5406 Å.

4.4.2 Hodnocení mikrostruktury

U keramických prášků byla na rastrovacím elektronovém mikroskopu Ultra Plus (Zeiss, Spolková republika Německo) a na transmisním elektronovém mikroskopu Morgagni 268 (FEI, Spojené státy americké) sledována velikost částic, jejich tvar a aglomeráty. Na vybroušených, vyleštěných a tepelně naleptaných vzorcích byla pozorována jejich mikrostruktura, což bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu XL 30 (Philips, Nizozemsko). Ze snímků mikrostruktury byla vypočítána velikost zrna lineární průsečkovou metodou (ČSN EN 623-3).

4.4.3 Měření specifického povrchu

Metodou dusíkové adsorpce byl u keramických prášků změřen měrný povrch, použitý přístroj byl ChemBET 3000 (Quantachrome, Spojené státy americké). Z hodnot měrného povrchu S_{BET} lze za předpokladu unimodálních kulových částic spočítat jejich velikost D_{BET} podle rovnic:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3, \quad (4.1)$$

$$S_k = 4\pi \cdot r^2, \quad (4.2)$$

$$V_{celk} = n \cdot V_k = \frac{S_{BET}}{S_k} V_k \cdot m = \frac{S_{BET}}{4\pi \cdot r^2} \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot m = \frac{S_{BET} \cdot r \cdot m}{3}, \quad (4.3)$$

$$\frac{S_{BET} \cdot r \cdot m}{3} = \frac{m}{\rho_{teor}}, \quad (4.4)$$

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho_{teor}}, \quad (4.5)$$

kde V_k je objem koule [m^3], S_k je povrch koule [m^2], r je poloměr koule [m], V_{celk} je objem všech částic [m^3], n je počet částic [-], S_{BET} je měrný povrch [m^2/g], m je hmotnost [kg], ρ_{teor} je teoretická hustota [kg/m^3], D_{BET} je vypočítaný průměr částic [m].

4.4.4 Měření hustoty vzorků

Hustota byla stanovena z Archimédova zákona (ČSN EN 623-2). Postup měření byl následující. Nejprve se vzorek vysušil pod lampou po dobu 30 min. Po vysušení byl vzorek zvážen (hmotnost m_1), vložen do exikátoru a vakuován 30 min. Do kádinky se vzorkem se následně napustila voda se smáčedlem a opět byl exikátor 30 min vakuován. Poté byl exikátor zavzdušněn a takto ponechán po dobu 30 min. Nakonec se vzorek zvážil pod vodní hladinou (hmotnost m_2), poté byl jeho povrch osušen a vzorek byl znova zvážen (hmotnost m_3). Z takto naměřených hmotností a teoretické hustoty lze vypočítat absolutní a relativní hustotu podle rovnic:

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{vody}, \quad (4.6)$$

$$\rho_r = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{vody}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (4.7)$$

kde ρ je absolutní hustota [kg/m^3], ρ_r je relativní hustota [%], ρ_{teor} je teoretická hustota [kg/m^3] a ρ_{vody} je hustota vody při konkrétní teplotě [kg/m^3].

5. Výsledky a diskuse

5.1 Morfologie a složení BCTZ prášků

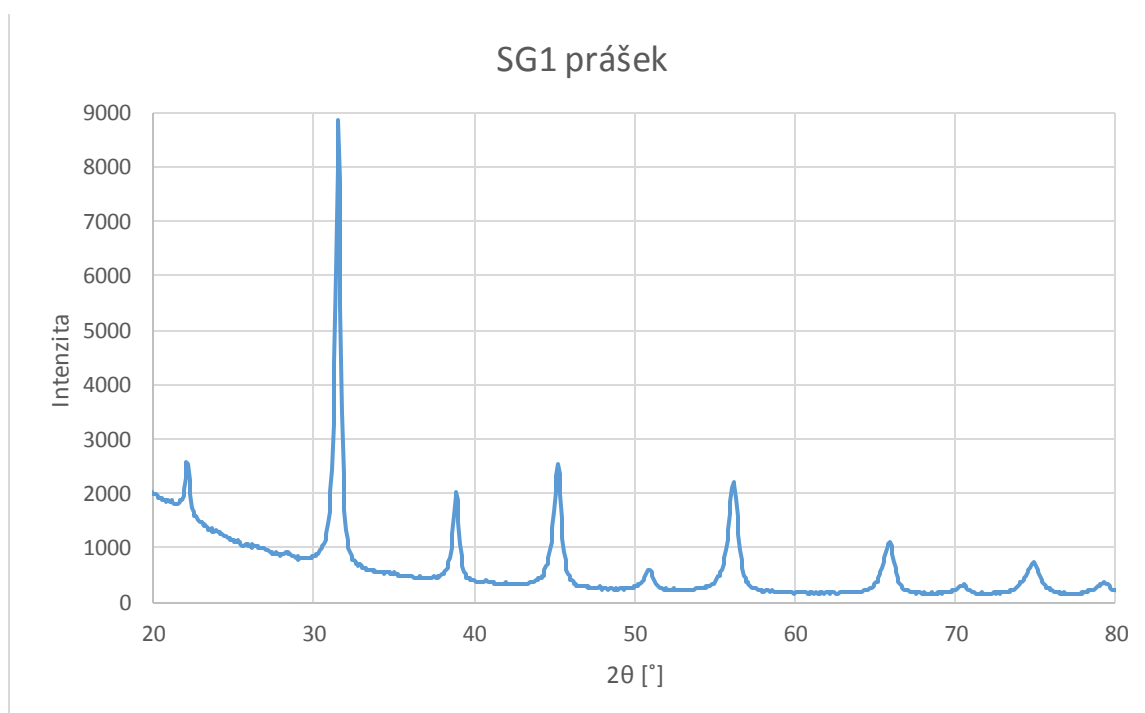
Výsledky analýz BCTZ prášků připravených sol-gel a tuhofázovou syntézou jsou shrnuty v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Měrný povrch, teoretická hustota a vypočtená velikost částic BCTZ prášků

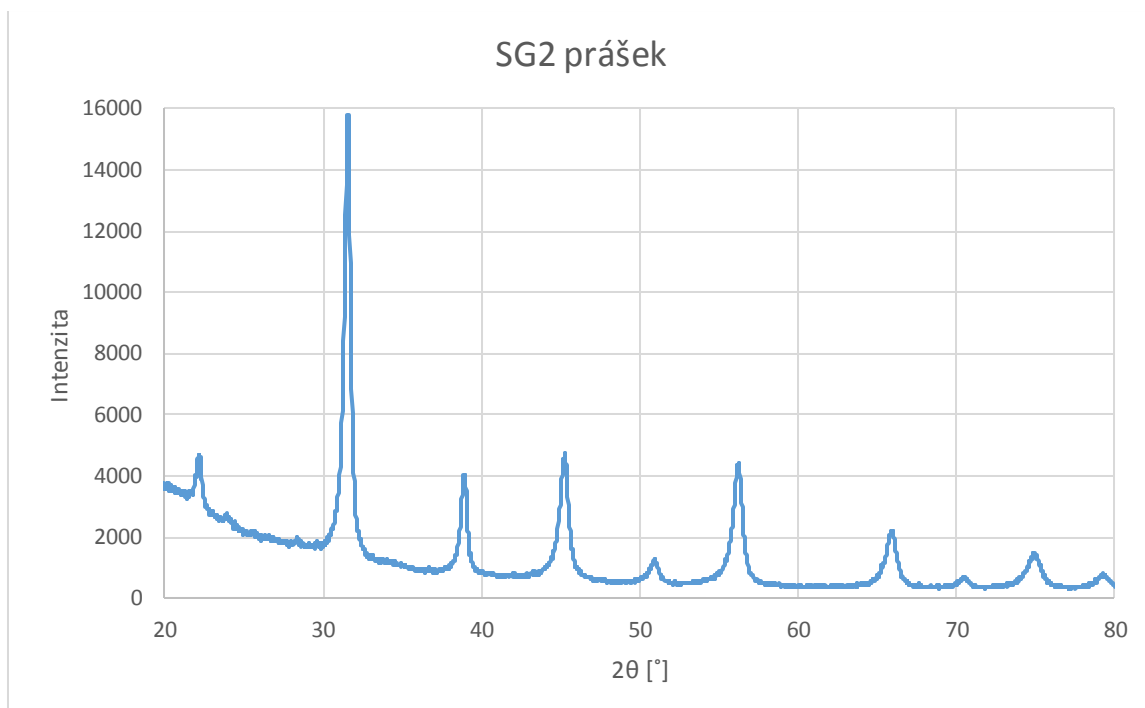
Označení prášku		S_{BET} [m ² /g]	ρ_{teor} [g/cm ³]	D_{BET} [nm]
před mletím	SG1	11,25	5,76	92,6
	SG2	11,15	5,76	93,4
po mletí	SG1	21	5,76	49,6
	SG2	21,8	5,76	47,8
	SSR	7,65	5,81	135

Na obr. 5.1-5.3 jsou uvedena RTG spektra jednotlivých prášků. Je z nich patrné, že ve všech případech byly připraveny jednofázové produkty s tetragonální perovskitovou strukturou. Z RTG difrakcí byly vypočteny teoretické hustoty, které byly využity při výpočtu průměru částic z S_{BET} a relativní hustoty slinutých vzorků. Pro sol-gel prášky (SG1, SG2) je $\rho_{teor}=5,76$ g/cm³ a pro prášek z tuhofázové syntézy (SSR) je $\rho_{teor}=5,81$ g/cm³.

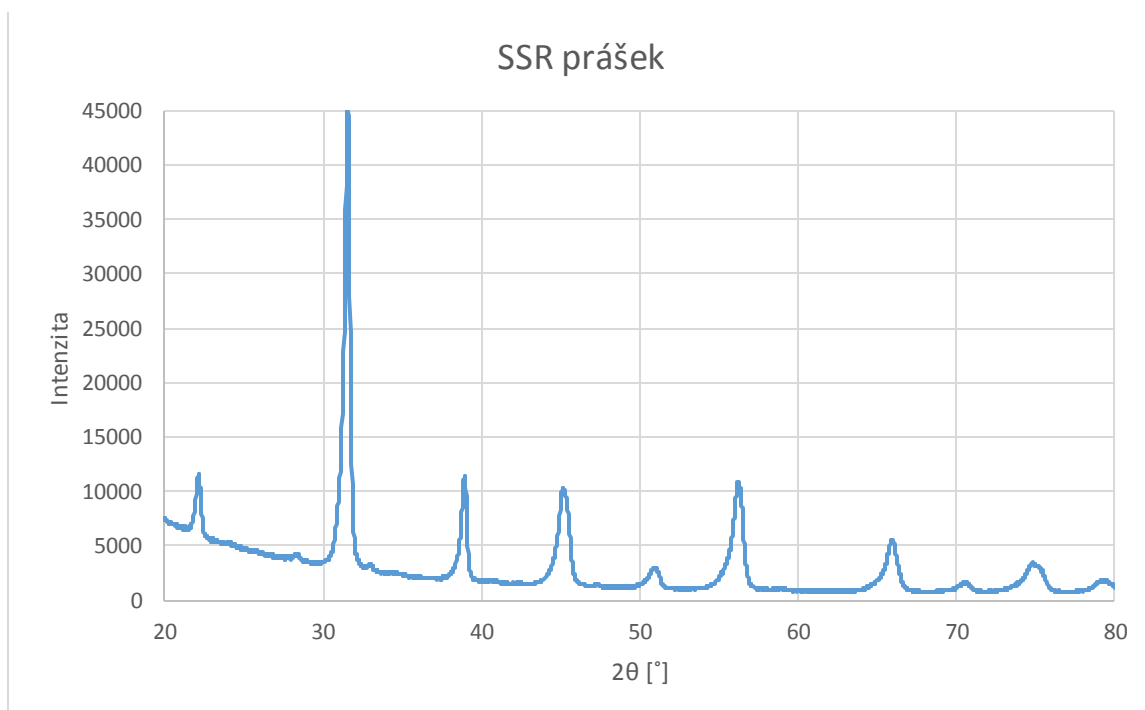
Analýza měrného povrchu ukázala, že oba sol-gel prášky měly podobný měrný povrch, konkrétně SG1 měl 11,25 m²/g a SG2 11,15 m²/g. Mletím se měrný povrch zvýšil na 21 m²/g, resp. 21,8 m²/g, což odpovídá velikosti částic kolem 50 nm. Prášek připravený tuhofázovou syntézou měl po mletí měrný povrch 7,65 m²/g a tomu odpovídá velikost částic 135 nm. Sol-gel syntézou bylo v obou případech docíleno nižší velikosti částic, a proto budou perspektivní pro přípravu jemnozrné keramiky.



Obr. 5.1 RTG difrakční spektrum prášku připraveného sol-gel syntézou 1 (SG1)



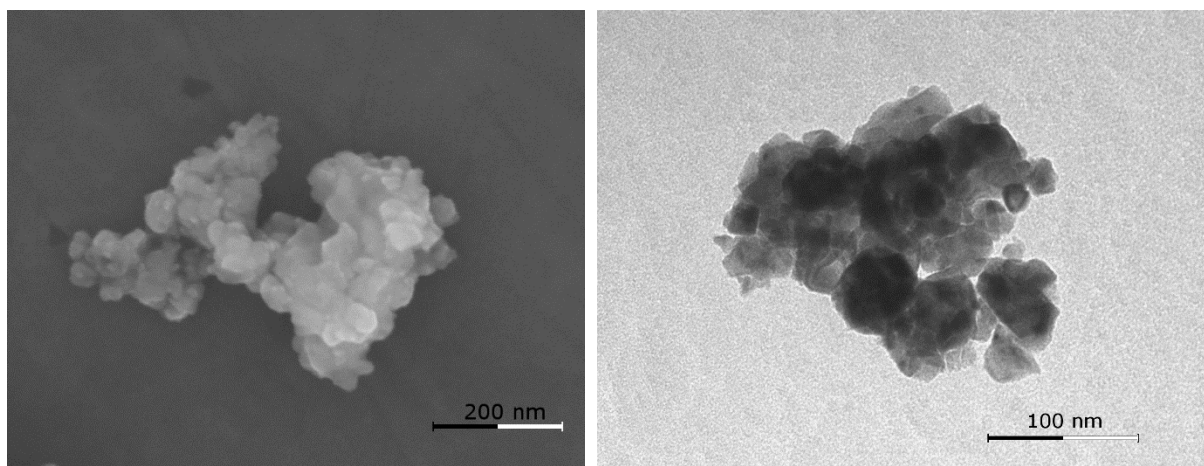
Obr. 5.2 RTG difrakční spektrum prášku připraveného sol-gel syntézou 2 (SG2)



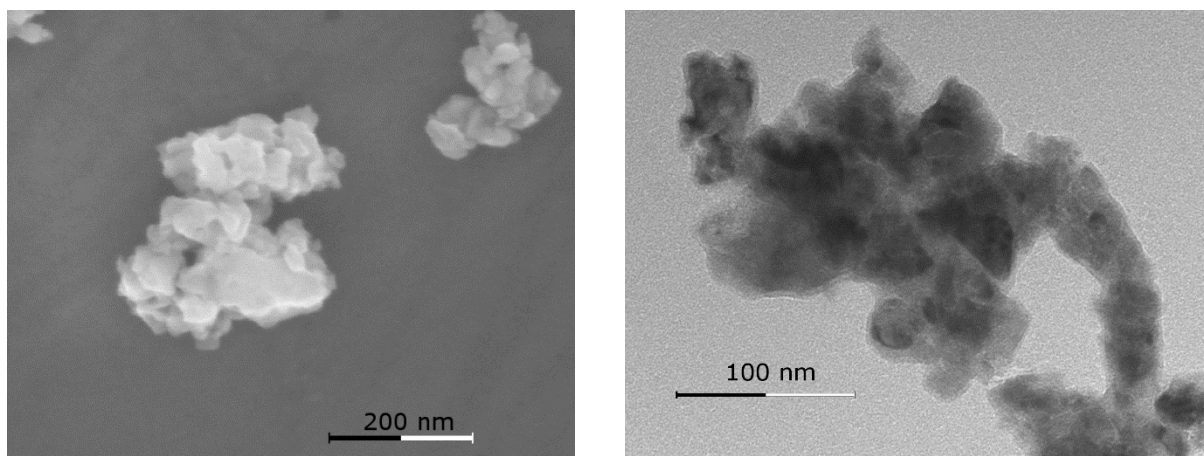
Obr. 5.3 RTG difrakční spektrum prášku připraveného tuhofázovou syntézou (SSR)

Skutečná velikost a tvar částic po mletí byly zjištěny pomocí skenovací a transmisní elektronové mikroskopie a jsou zobrazeny na obr. 5.4-5.6. Pokud bychom porovnali hodnoty velikosti částic zjištěné pomocí BET a SEM, tak zjistíme, že velikost částic řádově odpovídá. Při výpočtu velikosti částic ze specifického povrchu se nebral v úvahu různý tvar a různá distribuce velikosti částic, ale pro představu o vlastnostech prášku je tato metoda vyhovující. U prášku ze syntézy SG1 se velikost částic pohybovala v rozmezí 40-60 nm a velikost celého aglomerátu byla asi 500 nm. U SG1 prášku byla velikost částic asi 50 nm a velikost jednotlivých

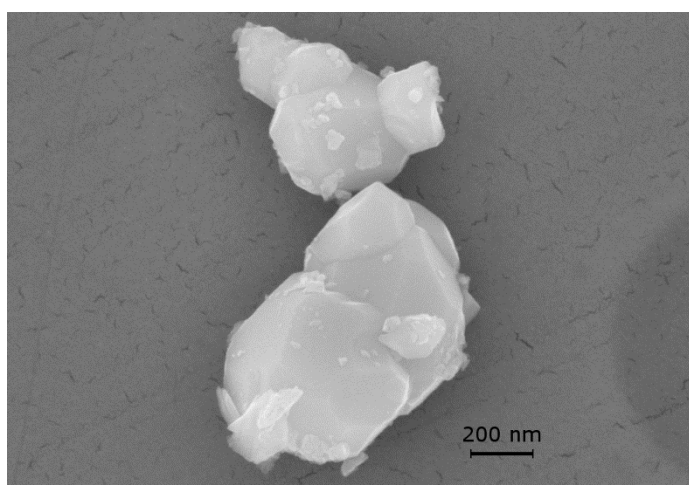
aglomerátů přibližně 200 nm. U SSR prášku byly částice největší, velikost se pohybovala okolo 150 nm.



Obr. 5.4 Morfologie částic sol-gel syntézy 1 (SG1), vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z TEM



Obr. 5.5 Morfologie částic sol-gel syntézy 2 (SG2), vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z TEM



Obr. 5.6 Morfologie částic tuhofázové syntézy

5.2 Vlastnosti slinuté BCTZ keramiky

Z literatury je známo, že keramiku na bázi BaTiO₃ s velikostí částic v řádu nanometrů je vhodné slinovat při nižších teplotách [25], a proto byly nejdříve použity slinovací teploty 1240, 1260 a 1280 °C. Na základě nejvyšší dosažené hustoty u těchto slinovacích teplot byl určen slinovací cyklus pro dvojestupňové slinování.

Výsledky analýz vzorků připravených jednoosým a izostatickým lisováním a slinutých různým způsobem jsou shrnuty v tabulce 5.2.

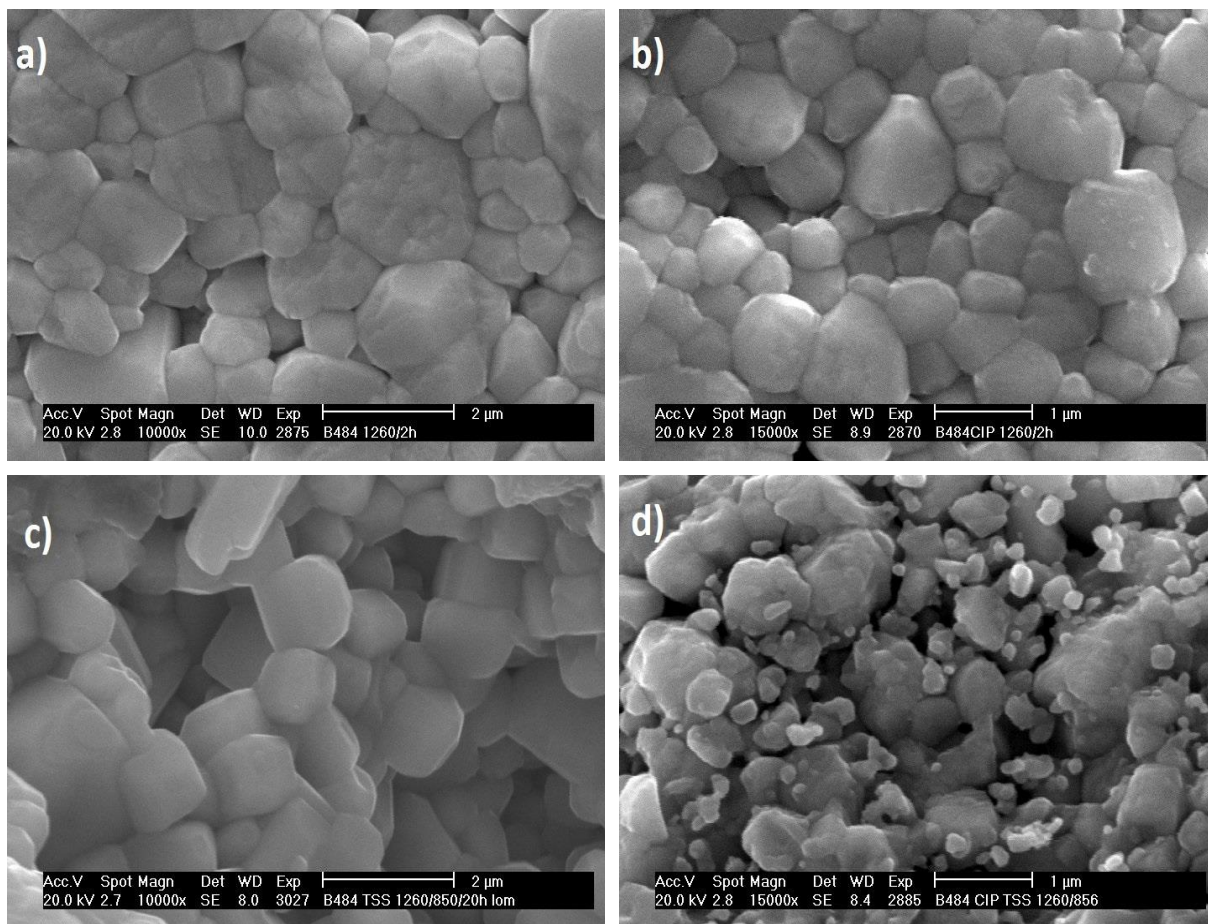
Tabulka 5.2 Relativní a absolutní hustota a velikost zrna BCTZ keramiky

Označení vzorku	Způsob přípravy	ρ_r [%]	$\rho_{\text{absolutní}}$ [g/cm ³]	Velikost zrna [μm]	Směrodatná odchylka [μm]
SG1	1240/2h	86,7	4,99	-	-
SG1	1260/2h	93,4	5,38	1,44	0,19
SG1	1280/2h	85,6	4,93	-	-
SG1 CIP	1260/2h	94,5	5,44	0,89	0,16
SG1 TSS	1260/850/20h	90,4	5,21	1,26	0,23
SG1 CIP TSS	1260/850/20h	92,6	5,34	0,79	0,12
SG2	1240/2h	83,1	4,78	-	-
SG2	1260/2h	88,0	5,07	1,21	0,24
SG2	1280/2h	85,2	4,91	-	-
SG2 CIP	1260/2h	91,4	5,27	1,85	0,29
SG2 TSS	1260/850/20h	83,3	4,8	1,14	0,27
SG2 CIP TSS	1260/850/20h	83,9	4,84	1,68	0,32
SSR	1425/4h	94,7	5,5	68,77	8,9

U slinutých keramických vzorků byla změřena hustota Archimédovou metodou. Pokud srovnáme jednotlivé sol-gel syntézy, tak vzorky s označením SG1 měly vždy vyšší hustotu než SG2. Při porovnání vzorků připravených jednoosým a izostatickým lisováním je vidět, že izostaticky lisované vzorky měly vždy vyšší hustotu. Nabízí se také srovnání konvenčního a dvojestupňového slinování. Z výsledků je patrné, že dvojestupňově slinuté vzorky měly nižší hustotu. Nejvyšší hustota pro vzorky ze sol-gel syntéz byla tedy naměřena u vzorku SG1 připraveného izostatickým lisováním a slinutého při 1260 °C/2h. U vzorku připraveného tuhofázovou syntézou byla dosažena téměř identická relativní hustota jako u nejlepšího vzorku připraveného sol-gel syntézou.

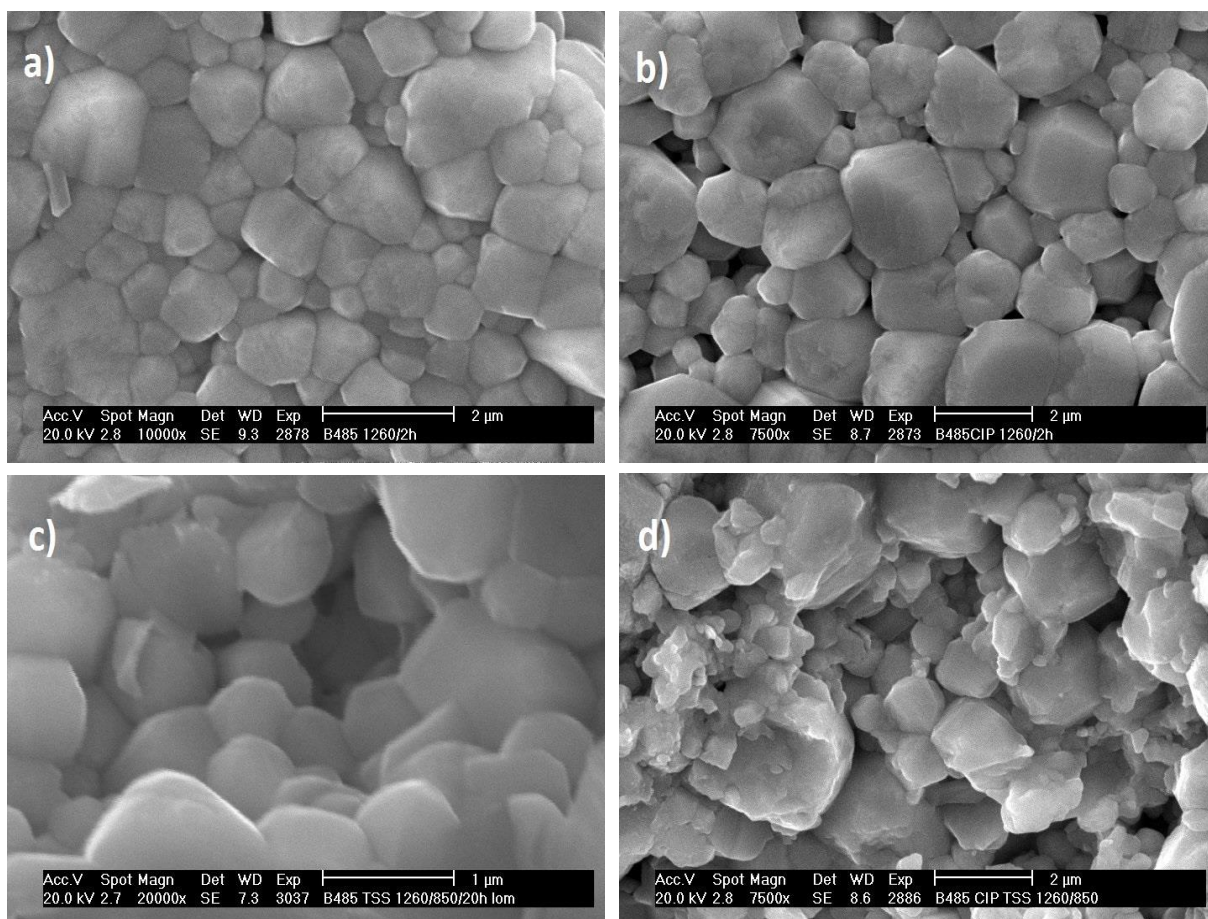
5.2.1 Mikrostruktura vzorků

Pomocí SEM byla pozorována mikrostruktura tepelně naleptaných vzorků. U některých vzorků se nepodařilo zviditelnit strukturu tepelným leptáním, proto byly fotografovány na lomu. Jednotlivé snímky lze vidět na obr. 5.7-5.9. Ze snímků byla také vypočtena velikost zrna lineární průsečkovou metodou, vypočtené hodnoty jsou v tabulce 5.2.



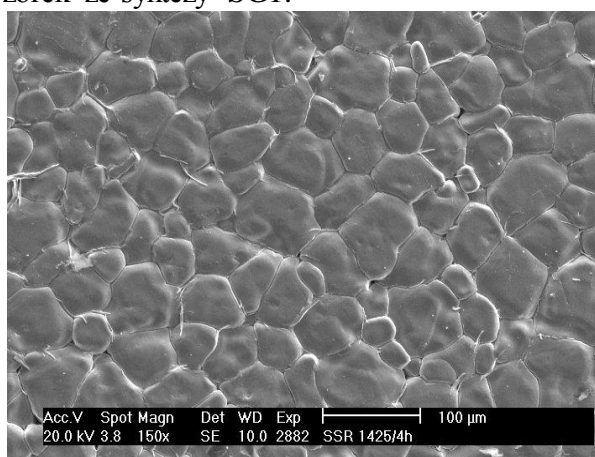
Obr. 5.7 Mikrostruktura vzorků a) SG1 1260/2h, b) SG1 CIP 1260/2h, c) SG1 TSS 1260/850, d) SG1 TSS CIP 1260/850

Na obr. 5.7 můžeme vidět mikrostrukturu vzorků ze syntézy SG1 slinuté různými způsoby. Konvenčním slinováním se podařilo dosáhnout velikosti zrna $0,89 \mu\text{m}$ a to u vzorku připraveného izostatickým lisováním, jednoose vylisovaný vzorek měl velikost zrna vyšší ($1,44 \mu\text{m}$). Stejně se choval i vzorek slinutý dvojstupňově; opět měl nižší velikost zrna izostaticky lisovaný vzorek ($0,79 \mu\text{m}$). Z toho můžeme usuzovat, že dvojstupňovým slinováním se dosáhlo nižší velikosti zrna. Je však třeba poznamenat, že vzorky připravené dvojstupňovým slinováním se nepodařilo tepelně naleptat a velikost zrn byla počítána z lomové plochy a mohlo tak dojít ke zkreslení výsledků.



Obr. 5.8 Mikrostruktura vzorků a) SG2 1260/2h, b) SG2 CIP 1260/2h, c) SG2 TSS 1260/850, d) SG2 TSS CIP 1260/850

Snímky vzorků ze syntézy SG2 jsou na obr. 5.8. Tyto vzorky měly nižší velikost zrna, když byly lisovány jednoosě konkrétně 1,21 μm u konvenčního a 1,14 μm u dvojstupňového slinování. Dvojstupňovým slinováním se tedy opět podařilo snížit velikost zrna. Zajímavé je i srovnání vzorků z obou syntéz. Z výsledků je vidět, že pokud bylo použito jednoosé lisování, tak má nižší velikost zrna vzorek ze syntézy SG2. Pokud však bylo použito izostatické lisování, nižší velikost zrna má vzorek ze syntézy SG1.



Obr. 5.9 Mikrostruktura vzorku z tuhofázové syntézy

Vzorek z tuhofázové syntézy, zobrazený na obr. 5.9, měl velikost zrna 68,77 μm, tedy mnohem vyšší než všechny ze sol-gel syntéz. Je to způsobeno vyšší slinovací teplotou a částečně i vyšší velikostí částic výchozího prášku. Jeho mikrostruktura je tvořena rovnoosými zrny a téměř žádnými póry.

6. Závěr

Polymeračními sol-gel metodami byly úspěšně syntetizovány keramické prášky $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$. Byly provedeny dvě syntézy, které se lišily výchozími látkami. U první syntézy (SG1) byly jako zdroje Ba a Ca použity octany, u druhé (SG2) to byly uhličitany. U obou prášků byla pro zjištění fázového složení použita rentgenová difrakční analýza, z jejichž výsledků vyplynulo, že oba prášky jsou tvořené jednou fází a nejsou v nich přítomné nečistoty. Pomocí měření specifického povrchu a elektronové mikroskopie byla zjištěna velikost částic prášků, která se u obou syntéz pohybovala okolo 50 nm. Z výsledků vyplývá, že sol-gel metoda je perspektivní pro syntézu prášků vhodných pro přípravu jemnozrnné keramiky na bázi BCTZ. Ze získaných prášků byly jednoose a izostaticky vylišovány vzorky, které byly konvenčně a dvojestupňově slinuty. U získaných vzorků byla hodnocena hustota a velikost zrna. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku připraveného syntézou SG1 izostaticky lisovaným a slinutým při 1260 °C po dobu 2 hodin. Tento vzorek dosáhl relativní hustoty 94,5% a měl velikost zrna 0,89 μm .

7. Reference

- [1] LIU, Wenfeng a Xiaobing REN. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters* [online]. 2009, vol. 103, issue 25, s. - [cit. 2014-05-16]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257602. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.257602>
- [2] KAKANI, S a Amit KAKANI. *Material science*. New Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers, c2004, xv, 640 p. ISBN 978-81-224-2656-4.
- [3] KAO, Kwan Chi. *Dielectric phenomena in solids with emphasis on physical concepts of electronic processes* [online]. Revised. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004 [cit. 2014-03-16]. ISBN 978-008-0470-160. Dostupné z: <http://site.ebrary.com/lib/VUTBRFME/docDetail.action?docID=10167034>
- [4] SETTER, Ed. by N. *Piezoelectric materials in devices: extended reviews on current and emerging piezoelectric materials, technology, and applications*. Lausanne: EPFL, Swiss Federal Institute of Technology, 2002. ISBN 29-700-3460-3.
- [5] MOULSON, A a J HERBERT. *Electroceramics: materials, properties, applications*. 2nd ed. New York: Wiley, c2003, xiv, 557 p. ISBN 04-714-9748-7.
- [6] VIJATOVIC, M.M., J.D. BOBIC a STOJANOVIC. History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering* [online]. 2008, vol. 40, issue 2, s. 155-165 [cit. 2014-04-11]. DOI: 10.2298/SOS0802155V. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0350-820X0802155V>
- [7] MOHAMMADI, Vahid, Saeideh MOHAMMADI a Fereshteh BARGHI. Piezoelectric Pressure Sensor Based on Enhanced Thin-Film PZT Diaphragm Containing Nanocrystalline Powders. *Piezoelectric Materials and Devices - Practice and Applications* [online]. InTech, 2013-02-27 [cit. 2014-04-25]. DOI: 10.5772/54755. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/piezoelectric-materials-and-devices-practice-and-applications/piezoelectric-pressure-sensor-based-on-enhanced-thin-film-pzt-diaphragm-containing-nanocrystalline-p>
- [8] SCHWARTZ, Mel. *Encyklopedia of Smart Materials. Volume 1 A-L* [online]. New York: John Wiley, 2002, 590 s. [cit. 2014-03-21]. ISBN 04-711-7780-6. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpESMV0001/encyclopedia-smart-materials>
- [9] STREJCEK, J. *Studium syntézy a struktury keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 54 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [10] RÖDEL, Jürgen, Wook JO, Klaus T. P. SEIFERT, Eva-Maria ANTON, Torsten GRANZOW a Dragan DAMJANOVIC. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, vol. 92, issue 6, s. 1153-1177 [cit. 2014-03-15]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
- [11] UCHINO, Ed. by Kenji. *Advanced piezoelectric materials science and technology* [online]. Oxford: Woodhead, 2010 [cit. 2014-03-21]. ISBN 978-161-3443-811. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPMST002/advanced-piezoelectric>

- [12] A. IBRAHIM, Abdel-Baset M., Rajan MURGAN, Mohd Kamil ABD RAHMAN a Junaidah OSM. Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Materials. *Ferroelectrics - Physical Effects* [online]. InTech, 2011-08-23 [cit. 2014-04-05]. DOI: 10.5772/17206. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/morphotropic-phase-boundary-in-ferroelectric-materials>
- [13] CROSS, Eric. *Nature: the international weekly journal of science* [online]. London: Nature Publishing Group, 2004, roč. 432, č. 7013 [cit. 2014-04-06]. ISSN 00280836. Dostupné z: <http://search.proquest.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/docview/204567916?accountid=17115>
- [14] ČSN EN 50324-1. *Piezelektrické vlastnosti keramických materiálů a součástek - Část 1: Termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [15] Piezoelectric constants. In: *American Piezo Ceramics International* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>
- [16] Piezoelectric Ceramics Properties and Applications. *Morgan Advanced Materials* [online]. ©2009 [cit. 2014-03-22]. Dostupné z: <http://www.morgantechnicalceramics.com/resources/piezoelectric-ceramics-properties-and-applications/>
- [17] LI, Wei, Zhijun XU, Ruiqing CHU, Peng FU a Guozhong ZANG. High piezoelectric d33 coefficient of lead-free (Ba0.93Ca0.07)(Ti0.95Zr0.05)O3 ceramics sintered at optimal temperature. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2011, vol. 176, issue 1, s. 65-67 [cit. 2014-05-19]. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.09.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510710005799>
- [18] KEEBLE, Dean S., Feres BENABDALLAH, Pam A. THOMAS, Mario MAGLIONE a Jens KREISEL. Revised structural phase diagram of (Ba0.7Ca0.3TiO3)-(BaZr0.2Ti0.8O3). *Applied Physics Letters* [online]. 2013, vol. 102, issue 9, s. 092903- [cit. 2014-05-20]. DOI: 10.1063/1.4793400. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/9/10.1063/1.4793400>
- [19] POUCHLÝ, V. *Slinování pokročilých keramických materiálů*, 2012. 78s Disertační práce na Fakultě strojní, Vysokého učení technického v Brně, Ústavu materiálových věd a Inženýrství. Vedoucí disertační práce: Prof. RNDr. Karel Maca, Dr.
- [20] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, vol. 90, issue 1, s. 33-72 [cit. 2014-04-25]. DOI: 10.1021/cr00099a003. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [21] RIEDEL, Ralf a I-Wei CHEN. *Ceramics science and technology* [online]. 1st ed. Editor Ralf Riedel, I-Wei Chen. Weinheim: Wiley-VCH, c2012, xxi, 531 s. [cit. 2014-04-23]. ISBN 978-3-527-31157-6. Dostupné z: <http://site.ebrary.com/lib/VUTBRFME/docDetail.action?docID=10526616>
- [22] BRINKER, C a George W SCHERER. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston, c1990, xiv, 908 p. ISBN 01-213-4970-5.
- [23] LINARDOS, S., Q. ZHANG a J.R. ALCOCK. Preparation of sub-micron PZT particles with the sol-gel technique. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2006, vol. 26, 1-2, s. 117-123 [cit. 2014-05-10]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095522190400456X>

- [24] PRAVEEN, J. Paul, Kranti KUMAR, C. K. JAMES RAJU a Dibakar DAS. A study of piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics synthesized by sol-gel process. [online]. s. 891-892 [cit. 2014-05-14]. DOI: 10.1063/1.4810515. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.4810515>
- [25] WANG, X-H., X-Y. DENG, H. ZHOU, L-T LI a I-W. CHEN. Bulk dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics prepared by novel pressureless two-step sintering method. *Journal of Electroceramics* [online]. 2008, vol. 21, 1-4, s. 230-233 [cit. 2014-05-21]. DOI: 10.1007/s10832-007-9143-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10832-007-9143-1>

Seznam zkratek

PZT	Tuhý roztok titaničitanu a zirkoničitanu olovnatého
BCTZ	Tuhý roztok titaničitanu a zirkoničitanu vápenato-barnatého
MPB	Morfotropní fázové rozhraní (Morphotropic phase boundary)
BT	Titaničitan barnatý (Barium titanate)
XRD	Rentgenová difrakce (X-ray diffraction)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
BET	Brunauerova, Emettova a Tellerova teorie adsorpce molekul plynu
SG1	Sol-gel syntéza 1
SG2	Sol-gel syntéza 2
SSR	Tuhofázová syntéza
CIP	Izostatické lisování za studena (Cold isostatic pressing)
TSS	Dvojestupňové slinování (Two step sintering)
RTG	Rentgenové záření

Seznam obrázků

- Obr. 3.1** Hysterezní smyčka feroelektrického materiálu
- Obr. 3.2** Krystalická mřížka kubické perovskitové struktury, kationt A – šedý, kationt B – zelený, aniont – červený
- Obr. 3.3** Příklad rovnovážného diagramu s MPB, konkrétně u PZT
- Obr. 3.4** Rovnovážený fázový diagram PZT
- Obr. 3.5** Závislost piezoelektrické nábojové konstanty a elektromechanického koeficientu vazby na poměru Zr/Ti
- Obr. 3.6** Fázový diagram BCTZ
- Obr. 3.7** Fázový diagram BCTZ s oblastí výskytu ortorombické mřížky
- Obr. 3.8** Schéma vektorů polarizace feroelektrických domén před pólování (a) a po pólování (b)
- Obr. 3.9** Schéma možných použití sol-gel syntézy
- Obr. 4.1** Teplotní cyklus pro odstranění aditiv
- Obr. 5.1** RTG difrakční spektrum prášku připraveného sol-gel syntézou 1 (SG1)
- Obr. 5.2** RTG difrakční spektrum prášku připraveného sol-gel syntézou 2 (SG2)
- Obr. 5.3** RTG difrakční spektrum prášku připraveného tuhofázovou syntézou (SSR)
- Obr. 5.4** Morfologie částic sol-gel syntézy 1 (SG1), vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z TEM
- Obr. 5.5** Morfologie částic sol-gel syntézy 2 (SG2), vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z TEM
- Obr. 5.6** Morfologie částic tuhofázové syntézy
- Obr. 5.7** Mikrostruktura vzorků a) SG1 1260/2h, b) SG1 CIP 1260/2h, c) SG1 TSS 1260/850, d) SG1 TSS CIP 1260/850
- Obr. 5.8** Mikrostruktura vzorků a) SG2 1260/2h, b) SG2 CIP 1260/2h, c) SG2 TSS 1260/850, d) SG2 TSS CIP 1260/850
- Obr. 5.9** Mikrostruktura vzorku z tuhofázové syntézy

Seznam tabulek

- Tabulka 4.1** Přehled chemikálií použitých k syntézám BCTZ
- Tabulka 4.2** Navážky chemikálií použitých při sol-gel syntéze 1 (SG1)
- Tabulka 4.3** Navážky chemikálií použitých při sol-gel syntéze 2 (SG2)
- Tabulka 4.4** Navážky chemikálií použitých při tuhofázové syntéze (SSR)
- Tabulka 4.5** Přehled způsobů slinování vzorků z jednotlivých syntéz
- Tabulka 4.6** Brusné a lešticí kotouče a parametry broušení a leštění
- Tabulka 5.1** Měrný povrch, teoretická hustota a vypočtená velikost částic BCTZ prášků
- Tabulka 5.2** Relativní a absolutní hustota a velikost zrna BCTZ keramiky