



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A OPTIMALIZACE PIEZOELEKTRICKÝCH  
MATERIÁLŮ NA BÁZI BCZT PRO ENERGY HARVESTING**

PREPARATION AND OPTIMIZATION OF PIEZOELECTRIC MATERIALS BASED ON BCZT FOR ENERGY  
HARVESTING

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Ondřej Fojtík**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Pavel Tofel, Ph.D.**

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1335/2018  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Ondřej Fojtík**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Tofel, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

### Název diplomové práce:

Příprava a optimalizace piezoelektrických materiálů na bázi BCZT pro energy harvesting

### Zadání diplomové práce:

- 1) Seznamte se s problematikou zabývající se energy harvestingem.
- 2) Seznamte se s přípravou piezoelektrických materiálů na bázi BCZT určené pro energy harvesting.
- 3) Vytvořte funkční vzorky a proměřte jejich vlastnosti.
- 4) Optimalizujte tyto piezoelektrické materiály pro energy harvesting.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Ondřej Fojtík  
student(ka)

-----  
Ing. Pavel Tofel, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

Tato práce se zabývá výrobou a optimalizací bezolovnaté piezokeramiky na bázi  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  (BCZT). Práškový BCZT prekurzor byl syntetizován metodou sol-gel. Závislost relativní hustoty, mikrostruktury, fázového složení a piezoelektrických vlastností na slinovací teplotě v rozmezí 1300–1500 °C byla studována na vzorcích tvaru disků, které byly připraveny izostatickým lisováním za studena (CIP) při tlaku 700 MPa. Bylo zjištěno, že slinování při 1300 a 1350 °C vede ke keramice s jemnozrnnou mikrostrukturou, vykazující špatné piezoelektrické vlastnosti ( $d_{33}^* = 50 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ , resp.  $65 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ). Nejvyšší hodnoty piezoelektrického nábojového koeficientu bylo dosaženo slinutím při 1500 °C, kdy bylo naměřeno  $d_{33}^* = 390 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ . Dále byly metodou tape castingu připraveny tlusté BCZT vrstvy. Bylo optimalizováno složení keramické suspenze a byly otestovány různé způsoby slinování pro získání naprosto rovných vrstev BCZT keramiky. Nepodařilo se najít vhodný slinovací režim, nejméně zdeformovaných vrstev bylo dosaženo slinováním v závěsu na  $\text{ZrO}_2$  tyčince. U vrstev byla nejvyšší hodnota  $d_{33}^*$  naměřena při slinutí na 1400 °C s výdrží 4 h ( $d_{33}^* = 340 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ).

## ABSTRACT

This thesis deals with fabrication and optimization of lead-free piezoceramics based on  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  (BCZT). The BCZT precursor powder was synthesized by sol-gel method. Dependence of relative density, microstructure, phase structure and piezoelectric properties on the sintering temperature in a range from 1300–1500 °C was studied on disc-shaped samples, which were prepared by cold isostatic pressing (CIP) using pressure of 700 MPa. It was found, that sintering at 1300 and 1350 °C leads to ceramics with fine-grain microstructure, which exhibits poor piezoelectric properties ( $d_{33}^* = 50 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  and  $65 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ , respectively). The highest value of piezoelectric charge coefficient was obtained by sintering at 1500 °C ( $d_{33}^* = 390 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ). Furthermore, BCZT thick films were prepared by tape casting. The composition of the ceramic slurry was optimized and various sintering techniques were tested to obtain completely flat films of BCZT ceramics. The correct sintering configuration has not been found. The least deformation of the films was achieved when the samples were sintered hung on the  $\text{ZrO}_2$  rod. The highest value of  $d_{33}^*$  for BCZT films was measured when the sample was sintered at 1400 °C with the dwell time for 4 h ( $d_{33}^* = 340 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ).

## KLÍČOVÁ SLOVA

energy harvesting, bezolovnatá piezokeramika, BCZT, sol-gel, tape casting, tlusté vrstvy

## KEYWORDS

energy harvesting, lead-free piezoceramics, BCZT, sol-gel, tape casting, thick films

FOJTÍK, Ondřej. *Příprava a optimalizace piezoelektrických materiálů na bázi BCZT pro energy harvesting*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/112099>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Tofel.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

-----  
podpis studenta

### *Poděkování*

*V první řadě bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Tofelovi, Ph.D., vedoucímu této práce, za jeho čas, který mi věnoval při konzultacích, a za provedená elektrická měření. Obrovské díky patří Ing. Přemyslu Štáskému za jeho odborné rady a pomoc při přípravě keramických vrstev a za provedenou SEM a XRD analýzu. Dále děkuji doc. Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za pomoc při sol-gel syntéze, Ing. Martinu Kachlíkovi, Ph.D. za výpomoc při lisování, Ing. Jaroslavu Kaštylovi, Ph.D. za provedenou TG/DTA analýzu, Ing. Tomáši Spustovi za asistenci při leštění vzorků pro SEM a doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za zaštitění této diplomové práce na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické. Velké díky patří i mým rodičům za jejich psychickou i finanční podporu během vypracování této práce i během celého studia.*

*Část této diplomové práce byla vypracována za podpory CEITEC Nano research infrastructure (MEYS CR, 2016–2019) a za podpory projektu CEITEC VUT-J-19-5974.*

# OBSAH

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | ÚVOD .....  | 7  |
| 2     | TEORETICKÁ ČÁST.....  | 8  |
| 2.1   | Energy harvesting .....   | 8  |
| 2.1.1 | Druhy energie využitelné pro energy harvesting .....                  | 8  |
| 2.1.2 | Příklady aplikací piezoelektrických EHD .....                         | 11 |
| 2.2   | Dielektrika .....   | 12 |
| 2.2.1 | Polarizace dielektrik ve vnějším elektrickém poli .....               | 13 |
| 2.2.2 | Dielektrika schopná polarizace mimo elektrického pole .....           | 14 |
| 2.3   | Piezoelektrika .....  | 14 |
| 2.3.1 | Piezoelektrický jev .....   | 14 |
| 2.3.2 | Základní veličiny popisující piezoelektrika .....                     | 15 |
| 2.4   | Piezokeramika .....   | 18 |
| 2.4.1 | Pólování.....   | 19 |
| 2.4.2 | Olovnatá piezokeramika.....   | 20 |
| 2.4.3 | Bezolvnatá piezokeramika .....  | 23 |
| 3     | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....   | 26 |
| 3.1   | Syntéza BCZT prekurzoru metodou sol-gel.....                          | 26 |
| 3.2   | Výroba BCZT keramiky (disky).....                                     | 28 |
| 3.3   | Výroba BCZT keramiky (vrstvy) .....                                   | 29 |
| 3.4   | Použité instrumentální metody .....                                   | 31 |
| 3.4.1 | Stanovení hustoty a pórovitosti .....                                 | 31 |
| 3.4.2 | Rentgenová difrakční analýza (XRD).....                               | 32 |
| 3.4.3 | Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....                         | 32 |
| 3.4.4 | Stanovení piezoelektrických a dielektrických koeficientů.....         | 34 |
| 3.4.5 | Další analytické metody .....   | 35 |
| 4     | VÝSLEDKY A DISKUZE .....  | 36 |
| 4.1   | Zjištění vhodné kalcinační teploty pro přípravu BCZT prekurzoru ..... | 36 |
| 4.2   | Optimalizace lisování BCZT disků .....                                | 37 |
| 4.2.1 | Lisování při různých tlacích.....                                     | 37 |
| 4.2.2 | Přidání polyvinylalkoholu jako pojiva .....                           | 38 |
| 4.2.3 | Pomletí práškového prekurzoru před lisováním.....                     | 39 |
| 4.3   | Vliv slinovací teploty na vlastnosti BCZT keramiky .....              | 42 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.4   | Výroba BCZT vrstev pro energy harvesting .....         | 47 |
| 4.4.1 | Optimalizace BCZT suspenze pro tape casting.....       | 47 |
| 4.4.2 | Optimalizace slinování BCZT vrstev .....               | 49 |
| 4.4.3 | Vliv slinovací teploty na vlastnosti BCZT vrstev ..... | 52 |
| 5     | ZÁVĚR.....   | 55 |
| 6     | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....                          | 56 |
| 7     | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....                | 60 |

# 1 ÚVOD

Využití obnovitelných zdrojů při výrobě elektrické energie je již v současnosti samozřejmostí a jeho význam z ekologických důvodů rok od roku roste. Konkrétně v roce 2018 podíl těchto zdrojů na celkovém množství vyrobené elektřiny v rámci Evropské unie dosáhl 32,3 % [1].

Dnešní život je ale čím dál více závislý na bezdrátových elektronických přístrojích napájených akumulátory nebo bateriemi, u kterých je vyžadována co nejdelší výdrž. Pro jejich dobíjení během provozu jsou vyvíjena zařízení, které obdobně jako výše zmíněné elektrárny přeměňují určitými fyzikálními principy energii z okolního prostředí v energii elektrickou. Mimo běžné obnovitelné zdroje energie, jako jsou např. sluneční záření nebo proudění vzduchu, lze využít i energii mechanických vibrací, elektromagnetického záření nebo změny teploty. Tento proces konverze energie z okolí na el. energii se označuje jako energy harvesting [2].

Miniaturizace elektroniky a snižování jejího příkonu dovoluje, aby byla napájena pouze prostřednictvím energy harvestingu. To umožňuje vytvoření rozsáhlých bezdrátových senzorových sítí, které se skládají ze stovek či tisíců členů, u kterých by napájení pomocí baterií nebylo možné. Tyto sítě mohou být využity v oceánografii ke studiu mořských vln, ve stavebnictví jako součást automatizovaných budov [3] a jako prostředek monitorování stavu mostních konstrukcí [4], nebo jako kontrola technického stavu letadel [5].

Jedním z fyzikálních principů využívaných v energy harvestingu je piezoelektrický jev, který vykazují určité krystalické látky. Tyto materiály produkují elektrickou energii, pokud jsou deformovány působením vnějších sil. V zařízeních se používá nejčastěji vrstva z piezoelektrické keramiky, na kterou působí mechanické vibrace. Díky svým výborným mechanickým i piezoelektrickým vlastnostem, které lze navíc modifikovat přesně pro konkrétní aplikaci pomocí dopantů, a příznivé výrobní ceně je nejrozšířenějším piezoelektrickým materiálem tuhý roztok  $\text{PbZrO}_3$  a  $\text{PbTiO}_3$ , označovaný jako PZT. Kvůli toxicitě olova je však v posledních desetiletích snaha od tohoto materiálu upustit a usilovně se hledá bezolovnatá piezokeramika, která by vykazovala obdobné vlastnosti [6].

Plošné nahrazení PZT v nejrůznějších piezoelektrických aplikacích je prozatím hudbou budoucnosti, nicméně zkoumá se několik nadějných materiálů. Jedním z nich je  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ , zkráceně BCZT, který vykazuje mnohé piezoelektrické vlastnosti srovnatelné s konvenčním PZT. Mezi jednotlivými publikacemi lze však pozorovat výrazné výkyvy v naměřených hodnotách piezoelektrických a dielektrických koeficientů, což značí, že vlastnosti BCZT keramiky podstatně závisí na podmínkách výrobního procesu. Jednotlivými proměnnými jsou např. stechiometrické složení, výchozí látky, podmínky slinování (slinovací teplota, rychlost ohřevu/chlazení) nebo velikost částic kalcinovaného práškového prekurzoru. Všechny tyto okolnosti mají vliv na výslednou mikrostrukturu slinuté BCZT keramiky (fázové složení, hustota, velikost zrn), ze které pramení i její piezoelektrické vlastnosti [7]. Extrémně vysoká hodnota piezoelektrického nábojového koeficientu byla zjištěna u systému  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ . Stanovená hodnota  $d_{33} = 620 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  je dokonce vyšší než u měkké PZT keramiky [8]. Tato stechiometrie je tedy považována za optimální.

Cílem této práce je připravit  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  metodou sol-gel, prozkoumat vliv slinovací teploty na hustotu, mikrostrukturu, fázové složení a piezoelektrické vlastnosti BCZT keramiky a optimalizovat výrobní proces BCZT keramických vrstev pomocí tape castingu pro potenciální využití v energy harvestingu.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Energy harvesting

Termín *energy harvesting* by se do češtiny dal přeložit jako „sklizení energie“. Český ekvivalent se v odborné literatuře neujal, přesto ale poměrně přesně vystihuje podstatu této technologie. Jedná se o využívání různých zdrojů energie z okolního prostředí k výrobě elektrické energie, přičemž není spotřebovávána žádná látka jako palivo [2]. Elektrárny využívající obnovitelné zdroje energie (solární, větrné, vodní aj.) této definici sice také vyhovují, pokud ale mluvíme o zařízeních pro energy harvesting, máme na mysli systémy napájející různá elektronická zařízení, popř. systémy prodlužující pohotovostní dobu akumulátorem napájených přístrojů [3].

Proces energy harvesting se skládá ze dvou dílčích kroků. Prvním je zachycení okolní energie a její převedení v energii elektrickou. Následně je potřeba elektrickou energii uchovat ve vhodných elektronických obvodech nebo součástkách (kondenzátory, baterie) [3]. Pokud bude v dalším textu zmíněno zařízení pro energy harvesting (EHD, z angl. *energy harvesting device*), bude myšlena pouze součást zodpovědná za zachycení a transformaci energie.

#### 2.1.1 Druhy energie využitelné pro energy harvesting

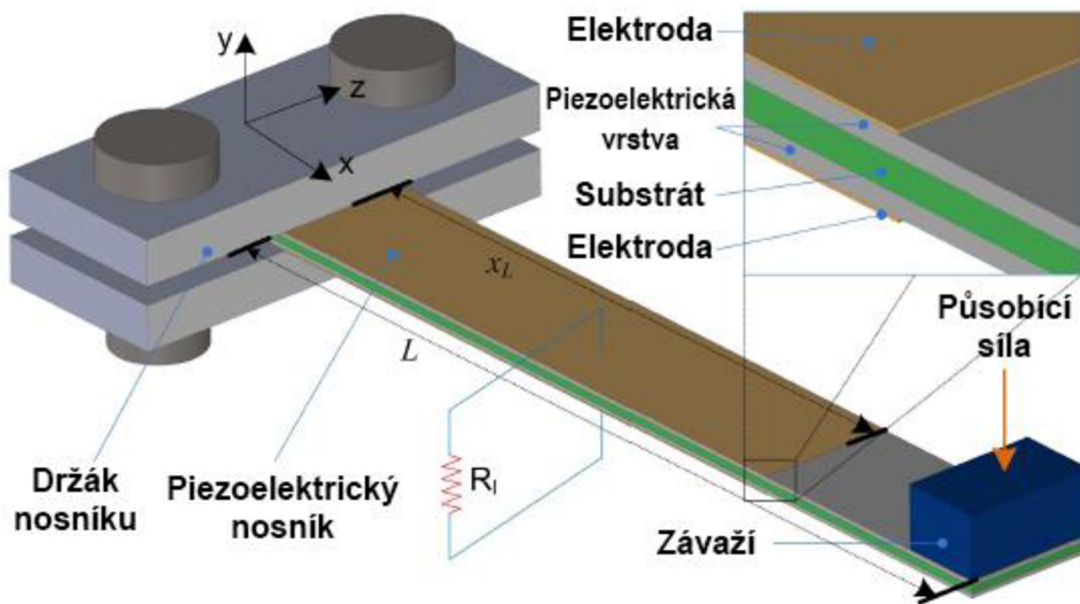
V okolí každé soustavy se vyskytuje několik různých forem energie, které mohou být buď přírodního původu (sluneční záření, poryvy větru), nebo jsou produktem člověkem vyrobených zařízení (elektromagnetické záření, vibrace strojů). Mnohé z těchto energií lze přeměnit na elektrický proud, a to často i více fyzikálními principy. Některé okolní jevy jsou charakteristické tím, že přímo produkují stejnosměrné napětí (např. gradient teploty), jiné bývají převáděny na střídavé napětí (mechanické vibrace). Pro účely napájení autonomní elektroniky je však třeba střídavé napětí usměrnit. Podle konkrétní aplikace lze tedy zvolit EHD, které využívá dostupný zdroj energie v daném místě a pokud možno pracuje souběžně na základě více mechanismů, což zvyšuje výkon a spolehlivost zdroje [3].

##### 2.1.1.1 Mechanická energie

Pro energy harvesting je možné využít mechanické vibrace a oscilace libovolného původu (poryv větru, proudění vody, mořské vlny, pohyb lidského těla, otřesy motoru atd.). Transformaci na elektrickou energii je možné provést na základě piezoelektrického, elektromagnetického nebo elektrostatického principu.

**Piezoelektrický princip** spočívá ve využití specifických materiálů, vykazujících tzv. piezoelektrický jev (viz kapitola 2.3.1). Funkční prvek z piezoelektrického materiálu může mít libovolný tvar, na který lze přenést tlakové napětí, nebo který může sám oscilovat. V EHD se běžně používá tvar vetknutého nosníku (Obr. 1). Jelikož piezoelektrické materiály běžně nejsou samonosné, nanášejí se na substrát z elektricky vodivého materiálu. U tohoto uspořádání lze jednoduše ladit frekvenci a amplitudu kmitů pomocí délky nosníku, jeho tuhosti (tloušťka piezoelektrické vrstvy a substrátu, modul pružnosti substrátu) či hmotnosti závaží na jeho volném konci [9]. Výstupem je poměrně vysoké střídavé napětí a nízký proud, takže je za EHD nutné zařadit regulátor napětí s usměrňovačem [10]. Tato práce se zaměřuje na optimalizaci piezoelektrického materiálu, použitelného právě v těchto EHD.





Obr. 1: Schéma EHD, fungujícím na piezoelektrickém principu (upraveno z [9])

Na základě **elektromagnetického principu** lze k oscilujícímu tělesu připevnit cívku, která následně kmitá v magnetickém poli vytvořeném stacionárním magnetem. V cívce se dle Faradayova zákona indukuje střídavé napětí. Při této přeměně mechanické energie se dosahuje obecně nižšího výstupního napětí než v případě piezoelektrické transformace. Pro jeho zvýšení je třeba využít transformátor, zvýšit frekvenci kmitání cívky v mg. poli nebo zvýšit intenzitu stacionárního mg. pole [3]. Elektromagneticky lze rovněž využít energii proudění vzduchu nebo kapaliny. Proudění tekutiny roztáčí turbínu, která je spojena s magnetem umístěným uvnitř stacionární cívky, což generuje el. napětí [11].

**Elektrostatický princip** funguje na bázi proměnné kapacity kondenzátoru, vyvolané měnící se vzdáleností desek (elektrod) v důsledku vnějšího mechanického namáhání. Velkou předností oproti předešlým dvěma principům je malá velikost zařízení, umožňující implementaci EHD tohoto typu do integrovaných obvodů. Hlavní nevýhodou je potřeba přídatného zdroje náboje kvůli vysokému napětí mezi elektrodami [3].

### 2.1.1.2 Tepelná energie

Každé těleso má určitou vnitřní energii, která se makroskopicky projevuje jeho teplotou. V průmyslu, ale i v běžném životě, vzniká při mnoha procesech odpadní teplo (např. spalování, tření, lidské tělo při zátěži). Byly vyvinuty EHD, které využívají rozdíl teplot mezi dvěma body (termoelektrický princip), nebo proměnlivé teploty (pyroelektrický princip).

**Termoelektrický princip** přeměny energie probíhá přímo na základě teplotního gradientu mezi dvěma body. Tento děj je popsán jako Seebeckův jev (též termoelektrický jev), kdy mezi dvěma různými polovodiči nebo kovy o různé teplotě dochází k tvorbě napětí, což v uzavřeném obvodu vede ke vzniku stejnosměrného proudu [12]. V současnosti již byly vyvinuty polovodičové termoelektrické články, které jsou schopné generovat elektrický výkon v řádu jednotek  $\mu\text{W}$  až stovek  $\text{mW}$  (výkon je závislý na teplotním rozdílu, článek je funkční již při rozdílu  $2\text{ }^\circ\text{C}$ ) [3].

Transformace změny teploty systému v elektrickou energii je možná na základě **pyroelektrického principu**. Určitá skupina materiálů, vykazující tzv. pyroelektrický jev, nabývá schopnosti vytvářet elektrický náboj, pokud jsou zahřívány či chlazeny. Pyroelektrika jsou obvykle stabilní až do 1200 °C (popř. i více). Vzhledem k tomu, že při vyšších teplotách probíhá přeměna energie s lepší účinností, je tento princip využíván zejména v těchto aplikacích [3].

### 2.1.1.3 Solární energie

Světlo může být přeměněno na elektrickou energii na základě fotovoltaického jevu. Foton o dostatečné energii, dopadající na polovodičový materiál s PN přechodem, vyvolá přeskok elektronu z valenčního do vodivostního pásu. V místě dopadu zůstane kladný náboj (tzv. díra). Tyto náboje následně migrují směrem k elektrodě se stejnou polaritou. Pokud jsou elektrody zapojeny do vnějšího obvodu, putují elektrony k opačné elektrodě, kde rekombinují s děrami, a tedy vzniká elektrický proud [13].

Fotovoltaické články byly poprvé ve větší míře použity v kosmonautice, a to již v 60. letech minulého století. Během posledních 30 let prošlo toto odvětví obrovským vývojem a solární elektrárny jsou dnes běžnou součástí energetické sítě [14]. Fotovoltaické články (ať už velkoplošné, nebo s kompaktními rozměry pro autonomní elektroniku) jsou pravděpodobně nejvíce využívaným typem zařízení v energy harvesting. Jejich výstupní výkon je přímo úměrný dopadajícímu záření a v čase tedy výrazně kolísá [3]. Při venkovních aplikacích je dosahováno účinnosti konverze 15–25 %, v případě intenzity osvětlení typické pro interiér se účinnost pohybuje v rozmezí 2–10 % [11].

### 2.1.1.4 Další zdroje energie

V životním prostředí se vyskytuje velké množství **radiofrekvenčního (RF) záření**, které odpovídá oblasti elektromagnetického spektra s vlnovými délkami jednotek mm až tisíců km. Jeho původem jsou zejména telekomunikační zařízení. Pomocí EHD, sestávajícího se z antény a vhodných obvodů, lze RF signál o určité frekvenci převést na stejnosměrný elektrický proud. Jedná se o příhodný způsob napájení bezdrátových senzorů, protože RF zářením slouží primárně k přenosu informací [15].

Systémy vykazující **triboelektrický jev** se stávají nabitými vzájemným dotykem a oddělením dvou různých materiálů. Jeden z materiálů ztrácí elektrony a stává se kladně nabitým, druhý díky přijatým elektronům získává záporný náboj [16]. EHD založené na tomto principu mají podobu dvou vrstev, které lze zabudovat do oblečení. Díky pohybu lidského těla potom dochází k periodickému spojování a rozdělování funkčních vrstev, což generuje proud ve vnějším obvodu. Příkladem je EHD, kdy jednu z vrstev tvoří polyvinylidenfluorid (PVDF) vyztužený stříbrnými nanodrátky a druhá je zhotovena z nylonových nanovláken [17].

Kromě pohybového aparátu lidské tělo skýtá i další potenciálně využitelné zdroje energie. K prodloužení životnosti baterie kardiostimulátoru lze využít **proudění krve** skrz horní dutou žílu, které rozkmitává piezoelektrické nosníky (viz Obr. 1) [18].

Dalšími kuriózními EHD jsou např. **biochemické články**, kde je elektrická energie získávána buď přímo z potenciálového rozdílu na cytoplazmatické membráně určitých buněk [19], nebo na základě metabolické činnosti bakterií, které při oxidaci určitých sloučenin (glukóza, mastné kyseliny) uvolňují elektrony [20].

## 2.1.2 Příklady aplikací piezoelektrických EHD

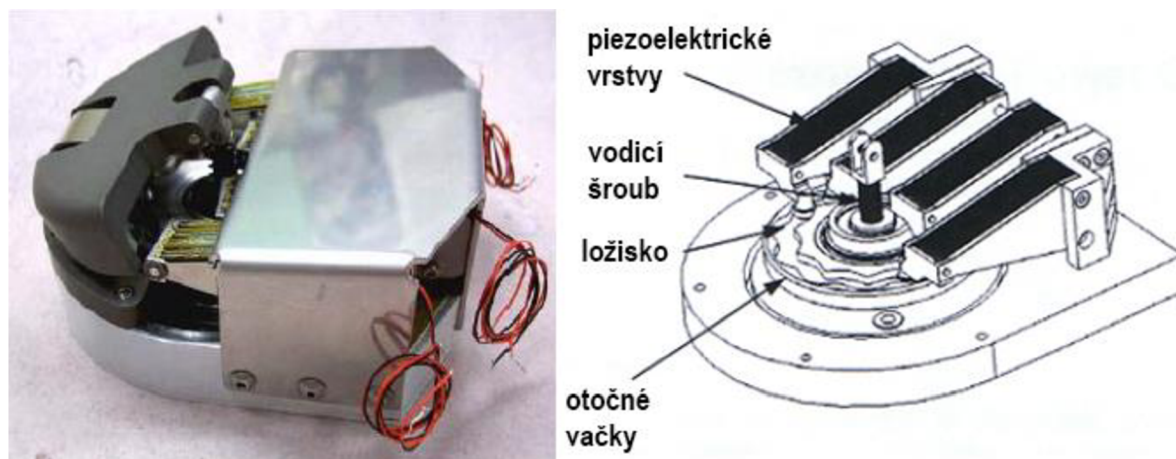
Jelikož je tato práce zaměřena na optimalizaci piezoelektrické keramiky, zaměřuje se tato kapitola na uplatnění EHD právě tohoto typu.

### 2.1.2.1 Chodníky a podlahy

Disky z piezoelektrického materiálu mohou být zabudovány pod dlaždice, které jsou běžně používány v interiérech i venkovních aplikacích. Množství generované elektrické energie závisí na počtu a hmotnosti procházejících osob. Piezoelektrické podlahy jsou testovány na vlakovém nádraží v Tokiu, kterým projde každý den více než 400 000 lidí. Tato zařízení jsou nainstalována okolo automatů na jízdenky a z celkové plochy 25 m<sup>2</sup> je denně získáváno přibližně 1 400 Wh, což stačí k provozu těchto automatů [21].

### 2.1.2.2 Boty

Piezoelektrika lze implementovat do podpatku nebo podrážky obuvi (Obr. 2), a tedy uživatel může generovat elektrický proud při každém kroku. Piezoelektrická obuv byla testována mimo jiné i americkou armádou s cílem produkovat výkon 0,5 W, který by stačil k dobíjení vysílaček, mobilních telefonů a další elektroniky. Tohoto výkonu však prozatím dosaženo nebylo, a navíc byla zjištěna značná nepohodlnost takových bot [22].



Obr. 2: Fotografie a schéma prototypu EHD, zabudovaného do podpatku obuvi (upraveno z [22])

### 2.1.2.3 Silnice a železnice

Projíždějící vlaky způsobují poměrně značné vibrace. Při konstrukci kolejových tratí se k odizolování kolejnic od betonových pražců používají pryžové podložky. Počáteční výzkumy uvádějí, že při nahrazení 32 pryží speciálními vložkami se zabudovanými piezoelektrickými EHD lze při provozu 10–20 vlaků za hodinu produkovat během této periody 120 kWh elektrické energie, která může pomáhat napájet vlaky nebo signalizační zařízení. Současně jsou získávány informace o rychlosti vlaku, počtu jeho náprav a hmotnosti připadající na jednu nápravu. Podobná zařízení je možné využít i na frekventovaných silnicích, kdy může být monitorována intenzita provozu a získanou elektřinou lze pohánět pouliční osvětlení [21].

### 2.1.2.4 Hlučná prostředí

Zvuk se v prostředí šíří tlakovými vlnami, které byly vyvolány mechanickým zdrojem vibrací. Zařízení převádějící energii akustického signálu na el. energii se inspirovala v biologii. Živočiškové vnímají zvuk tak, že mechanické vibrace jsou zachyceny vnějším uchem, následně jsou převedeny do středního ucha, kde dojde k jejich zesílení, a nakonec jsou ve vnitřním uchu převedeny smyslovými buňkami v elektrický signál, který je následně zpracován v mozku. V EHD tohoto typu je nejprve zvukové vlnění zachyceno a zesíleno v rezonátoru (dutina se vstupním otvorem) a následně je rozkmitána membrána, ke které přiléhá vrstva piezoelektrického materiálu. Výstupní výkon těchto zařízení je malý (desítky  $\mu\text{W}$  při intenzitě hluku  $>100$  dB). O jejich využití se dá uvažovat pouze ve velmi hlučných prostředích s pokud možno stálou frekvencí zvuku (sbíječka, obrábění, kování) [23].

## 2.2 Dielektrika

Pro objasnění piezoelektrického jevu je nejprve nutné definovat dielektrika a vysvětlit mechanismy polarizace.

Podle pásové teorie jsou dielektrika látky se zcela zaplněným valenčním pásem a šířkou zakázaného pásu více než řádově 1 eV [24]. Z hlediska elektrické vodivosti se jedná většinou o izolanty, případně o polovodiče [25]. Vnější el. pole nevyvolá u dielektrik změnu rychlosti elektronů ani jejich přeskoky do vyšších energetických pásm (v případě, že je působící napětí menší než tzv. průrazné napětí – řádově  $10^4$ – $10^6$  V·cm<sup>-1</sup> [24]), a tedy nedochází k přenosu el. náboje na delší vzdálenost. V důsledku působení el. pole dojde pouze k přeuspořádání el. nábojů v rámci dielektrika za vzniku elektrických dipólů. Tento jev se nazývá polarizace [26].

Dipólový moment  $\mathbf{p}$  dvou nábojů  $\pm q$  (zkráceně dipól) je dán vztahem:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{R}, \quad (1)$$

kde  $\mathbf{R}$  je vzdálenost nábojů. Dipólový moment se udává v jednotkách C·m a má směr od záporného náboje ke kladnému. Vektor polarizace  $\mathbf{P}$  (zkráceně polarizace) je dipólový moment vztahovaný na jednotku objemu (jednotkou je C·m<sup>-2</sup>):

$$\mathbf{P} = \sum \mathbf{p}_i / dV. \quad (2)$$

Elektrická indukce  $\mathbf{D}$  [C·m<sup>-2</sup>] je definována:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (3)$$

kde  $\mathbf{E}$  je intenzita elektrického pole [N·C<sup>-1</sup>] a  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua, která má hodnotu  $8,854 \cdot 10^{-12}$  F·m<sup>-1</sup>. Permitivita je konstantou úměrnosti mezi intenzitou el. pole a el. indukcí, která vyjadřuje míru odporu při vytváření el. pole v určitém materiálu. Vakuum ji má nejnižší, vztahují se na ni ostatní látky a vzniká tak relativní permitivita (neboli dielektrická konstanta):

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (4)$$

Schopnost dielektrika uchovat elektrický náboj vyjadřuje kapacita  $C$  [F]:

$$C = \frac{A}{t} \varepsilon, \quad (5)$$

kde  $A$  reprezentuje plochu dielektrika a  $t$  je jeho tloušťka [24].

## 2.2.1 Polarizace dielektrik ve vnějším elektrickém poli

Rozlišujeme několik druhů polarizačních mechanismů dielektrik v elektrickém poli. V praxi se jich obvykle uplatňuje několik současně.

### 2.2.1.1 Pružná (deformační) polarizace

Pružná polarizace nastává téměř okamžitě po vložení příslušného dielektrika do el. pole, prakticky nezávisí na teplotě, v dielektriku nedochází ke ztrátám energie a po zániku působícího elektrického pole náboje ihned zaujmou původní polohy. Známe dva druhy pružné polarizace – elektronovou a iontovou [25].

U všech dielektrik, tedy i u nepolárních látek, dochází vlivem vnějšího el. pole k vychýlení záporně nabitého elektronového obalu vůči kladně nabitému jádru (Obr. 3a) a nastává **elektronová polarizace**. Atom zůstane navenek elektricky neutrální, ale dojde k vzájemnému posunu těžiště kladných a záporných nábojů, a tedy vzniku elektrického dipólu [24].

V látkách s iontovou vazbou (např. krystaly, sklo) dochází k **iontové polarizaci**, při které se mění vzdálenosti mezi kationty a anionty (Obr. 3b) [26].

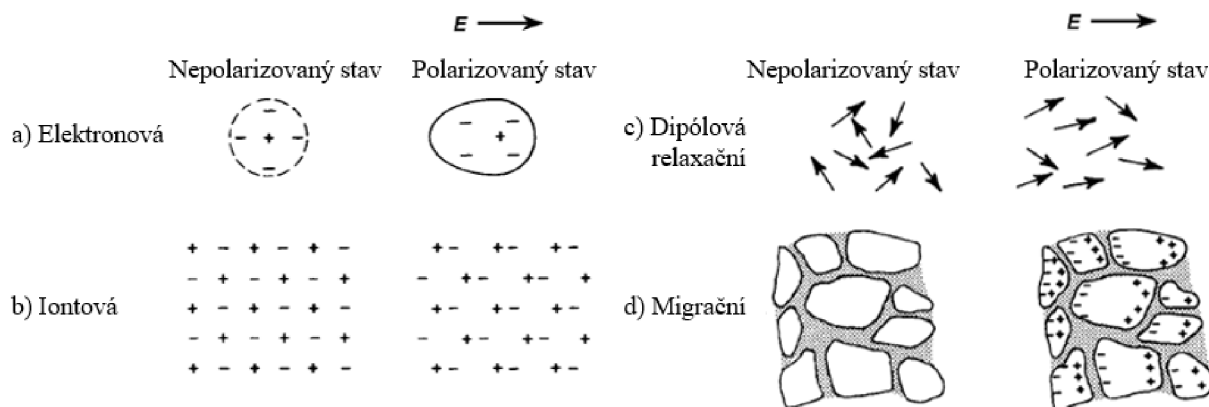
### 2.2.1.2 Relaxační (orientační) polarizace

**Dipólová relaxační polarizace** se uplatňuje u polárních dielektrik, jejichž molekuly jsou samy o sobě elektrickými dipóly. Jejich orientace je náhodná, takže se makroskopicky neprojevují. Působením el. pole dojde k jejich uspořádání (Obr. 3c). U látek s nepravidelně uspořádanými ionty (keramika s obsahem skelné fáze, anorganická skla) mluvíme o **iontové relaxační polarizaci**.

Relaxační polarizace není okamžitá, ale dipóly se stáčí ve směru el. pole postupně. Taktéž návrat do počátečního stavu probíhá s určitým zpožděním po ukončení působení el. pole (relaxační doba). Tato polarizace je závislá na teplotě a uvnitř dielektrika při ní dochází k energetickým ztrátám [25].

### 2.2.1.3 Migrační polarizace

Pokud je působení el. pole vystaveno dielektrikum obsahující makroskopické nehomogenity a volné nosiče elektrického náboje, dochází ke hromadění náboje na různých rozhraních (poruchy, hranice zrn, fázová rozhraní), neboli vzniká prostorový náboj (Obr. 3d). Migrační polarizace je pomalejší než předešlé druhy polarizace, ztrátová a teplotně závislá [25].



Obr. 3: Polarizace dielektrik ve vnějším elektrickém poli (upraveno z [26])

## 2.2.2 Dielektrika schopná polarizace mimo elektrické pole

Existují dielektrika, která je možné polarizovat kromě vložení do vnějšího el. pole i jinými mechanismy. V závislosti na fyzikálním jevu, který polarizaci vyvolá, rozlišujeme piezoelektrika, pyroelektrika, feroelektrika a feroelastika.

**Piezoelektrika** se polarizují mechanickou deformací nebo naopak ve vnějším el. poli dochází k jejich deformaci. Z 32 krystalových tříd vykazuje 11 střed symetrie a jsou nepolární. Ze zbylých 21 tříd je piezoelektrických 20 z nich. Výjimkou je jedna z tříd spadající pod kubickou soustavu, která není piezoelektrická díky kombinaci jiných symetrií.

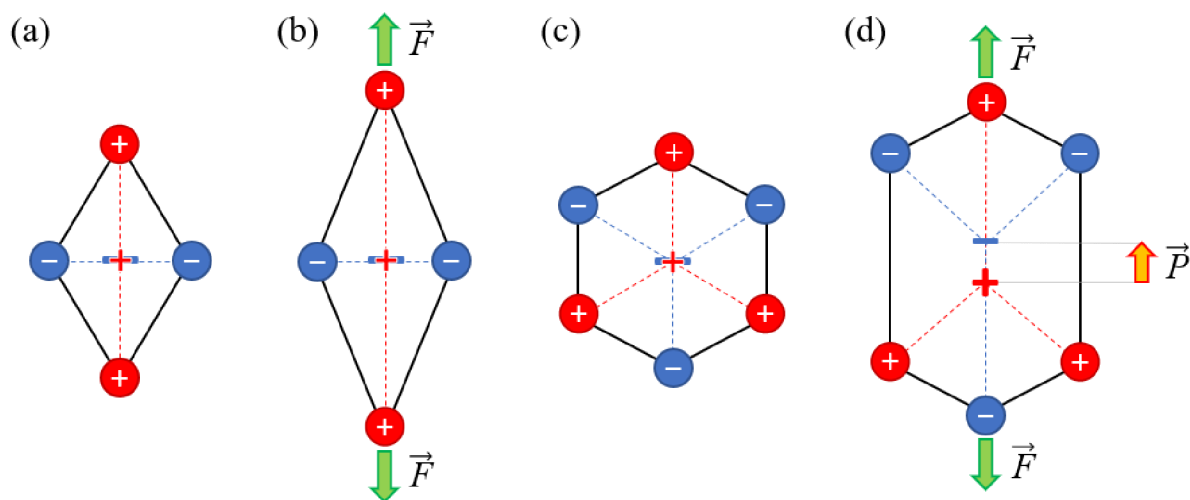
U **pyroelektrik** lze pozorovat změnu polarizace při změně teploty. Z 20 piezoelektrických tříd vykazuje 10 polární osu, a je tedy u nich možný výskyt pyroelektrických vlastností. Určitá pyroelektrika vykazují navíc vlastnost, že lze směr jejich vektoru spontánní polarizace trvale změnit působením vnějšího el. pole nebo mechanickým napětím. Pokud je změna způsobena primárně el. polem, jedná se o **feroelektrika**, pokud silovým namáháním, jde o tzv. **feroelastika**. Tyto dodatečné vlastnosti pyroelektrik nelze předpovědět na základě krystalové struktury, ale je nutné stanovit je experimentálně [26].

## 2.3 Piezoelektrika

Jako piezoelektrika označujeme látky spadající do 20 krystalových tříd bez středu symetrie, které vykazují tzv. piezoelektrický jev.

### 2.3.1 Piezoelektrický jev

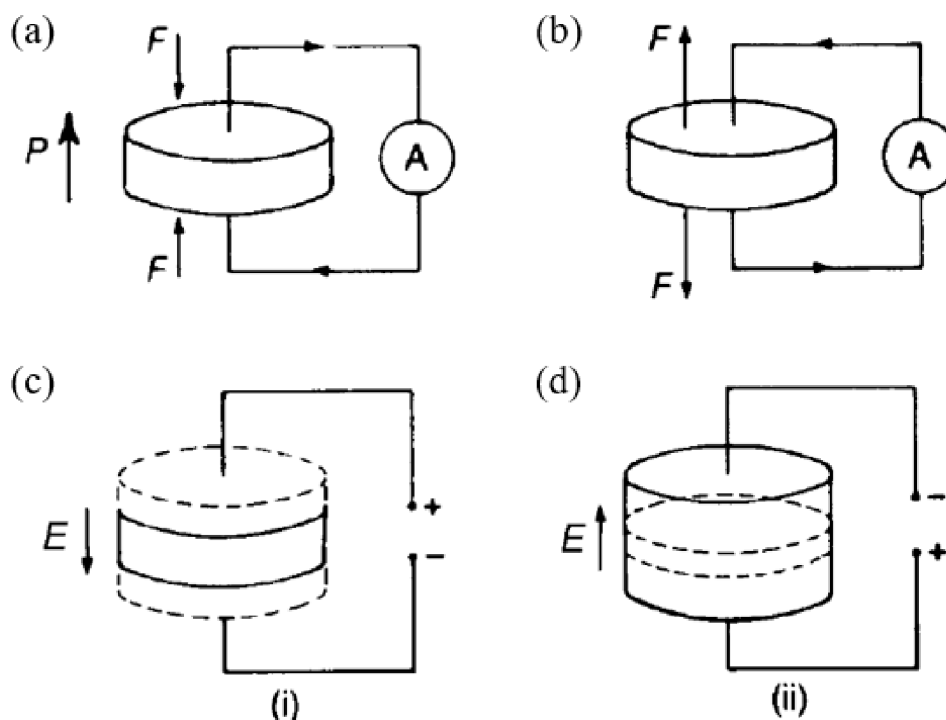
Určité krystalické látky vykazují tzv. piezoelektrický jev – při deformaci působením vnějších sil dochází k jejich polarizaci. Piezoelektrický jev lze vysvětlit na atomární úrovni. V důsledku deformace krystalu se mění vzdálenost mezi opačně nabitými ionty v krystalové mřížce. Pokud krystal vykazuje středovou souměrnost (Obr. 4a), zůstává po jeho deformaci elektrické těžiště kladného i záporného náboje ve stejném místě a k polarizaci nedochází (Obr. 4b). U krystalů, které nemají střed symetrie, se jednotlivá elektrická těžiště, jež se v nezdeformovaném krystalu nacházejí ve stejném bodě (Obr. 4c), od sebe vzdálí – tím pádem dojde k polarizaci (Obr. 4d). Změna polarizace se projeví vznikem elektrického náboje na povrchu krystalu, a tedy v případě přítomnosti elektrod a zapojení do uzavřeného obvodu vznikem elektrického proudu [24].



Obr. 4: Schéma vzniku polarizace při deformaci nesymetrických krystalů (upraveno z [27])

Protože jsou piezoelektrika anizotropní, projevuje se piezoelektrický jev různě v závislosti na směru působící síly. Uvažujme disk z piezoelektrického materiálu, který je polarizován ve směru  $P$ , na rovných plochách má naneseny vodivé elektrody a je připojen do elektrického obvodu. Při působení tlakového namáhání generuje piezoelektrikum ve vnějším obvodu elektrický proud (Obr. 5a). Pokud je na materiál působeno tahovým napětím, protéká obvodem proud v opačném směru (Obr. 5b). Periodické vibrační namáhání piezoelektrika má tedy za následek vznik střídavého proudu.

V případě působení vnějšího elektrického pole dochází v závislosti na orientaci tohoto pole buď ke kontrakci (Obr. 5c), nebo expanzi piezoelektrika (Obr. 5d) a nastává tzv. **nepřímý piezoelektrický jev** [26]. Podobně se ve vnějším el. poli chovají všechna dielektrika, kdy vlivem změny el. pole dochází k jejich deformaci. Tento jev se nazývá elektrostrikce. Na rozdíl od nepřímého piezoelektrického jevu však nedochází při obrácení orientace el. pole ke změně směru deformace dielektrik [24]. U elektrostrikce je navíc deformace přímo úměrná druhé mocnině intenzity el. pole, kdežto v případě nepřímého piezoelektrického jevu je mezi těmito veličinami lineární závislost (viz vztah (8)) [26].



Obr. 5: Přímý a nepřímý piezoelektrický jev (upraveno z [26])

### 2.3.2 Základní veličiny popisující piezoelektrika

Pro kvantifikaci piezoelektrických vlastností je nezbytné definovat vztah mezi působícím mechanickým namáháním a získanou elektrickou odezvou (popř. v případě nepřímého piezoelektrického jevu mezi intenzitou vkládaného el. pole a deformační odezvou). Příslušnými mechanickými veličinami jsou relativní deformace  $x$  [-] a mechanické napětí  $X$  [Pa], elektrickými veličinami jsou intenzita el. pole  $E$  [ $\text{N}\cdot\text{C}^{-1}$ , popř.  $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ] a elektrická indukce  $D$  [ $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ].

Celkově lze piezoelektrické jevy popsat 24 stavovými rovnicemi, ze kterých jsou pro přímý piezoelektrický jev základní:

$$D = dX + \varepsilon^X E, \quad (6)$$

$$E = -gX + D/\varepsilon^X, \quad (7)$$

a pro nepřímý piezoelektrický jev:

$$x = s^E X + d^* E, \quad (8)$$

$$x = s^D X + g^* D, \quad (9)$$

kde  $d$  je piezoelektrický nábojový koeficient [ $C \cdot N^{-1}$ , popř.  $m \cdot V^{-1}$ ],  $g$  je piezoelektrický napět'ový koeficient [ $m^2 \cdot C^{-1}$ , příp.  $V \cdot m \cdot N^{-1}$ ],  $\varepsilon^X$  je permitivita při konstantním mechanickém napětí [ $F \cdot m^{-1}$ ] a  $s^E$  a  $s^D$  jsou elastické koeficienty při konstantním elektrickém poli, resp. el. indukci [ $m^2 \cdot N^{-1}$ ]. Z (6–9) je zřejmé, že mezi mechanickou a elektrickou odezvou piezoelektrik je lineární závislost.

Piezoelektrické koeficienty jsou definovány parciálními derivacemi rovnic (6) a (7):

$$\left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_{E,T} = d, \quad (10)$$

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{D,T} = g, \quad (11)$$

nebo v případě nepřímého piezoelektrického jevu (značí se hvězdičkou) z (8) a (9):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial E}\right)_{X,T} = d^*, \quad (12)$$

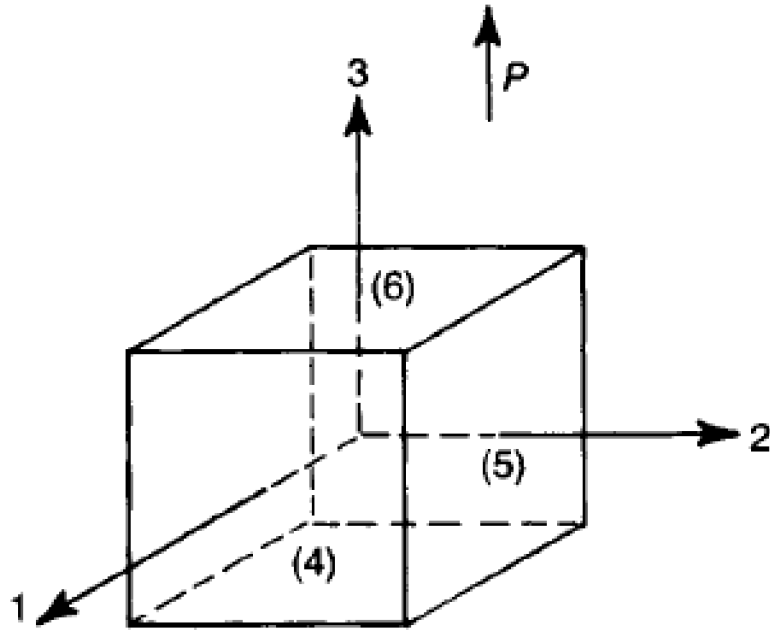
$$\left(\frac{\partial x}{\partial D}\right)_{X,T} = g^*, \quad (13)$$

kde  $T$  je teplota [K]. Na základě 1. věty termodynamiky lze odvodit, že  $d = d^*$  a  $g = g^*$ .

Protože jsou veličiny vystupující ve vztazích (6–9) anizotropní (nabývají různých hodnot v závislosti na směru), vyjadřují se pomocí tenzorů. Jednotlivé směry jsou konvenčně označeny v pravotočivé ortogonální soustavě souřadnic (Obr. 6). Směry 1, 2, 3 odpovídají jednotlivým souřadnicím  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Roviny  $yz$ ,  $xz$  a  $xy$  jsou označeny jako 4, 5, 6. Vektor polarizace piezoelektrika  $\mathbf{P}$  se orientuje ve směru 3.

Tenzory elektrických veličin ( $E_i$  a  $D_i$ ) mají 3 složky, které náleží směrům 1, 2, 3. K úplnému popisu mechanických veličin ( $x_j$  a  $X_j$ ) je zapotřebí 6 složek, které odpovídají všem 6 směrům uvedeným výše. Taktéž materiálové konstanty jsou tenzory. Tenzory elastických koeficientů  $s^E_{ij}$  a  $s^D_{ij}$  mají 21 nezávislých složek, piezoelektrické koeficienty  $d_{ij}$  a  $g_{ij}$  jich mají 18 a pro charakterizaci permitivity  $\varepsilon^X_{ij}$  postačuje 6 nezávislých členů. Materiálové symetrie tyto počty snižují.





Obr. 6: Konvenční souřadný systém pro označení směrů a rovin u piezoelektrik [26]

Rovnici (6) lze tedy rozepsat jako:

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^X & \varepsilon_{12}^X & \varepsilon_{13}^X \\ \varepsilon_{12}^X & \varepsilon_{22}^X & \varepsilon_{23}^X \\ \varepsilon_{13}^X & \varepsilon_{23}^X & \varepsilon_{33}^X \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Obdobně lze u nepřímého piezoelektrického jevu (8) vyjádřit:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & S_{14}^E & S_{15}^E & S_{16}^E \\ S_{12}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & S_{24}^E & S_{25}^E & S_{26}^E \\ S_{13}^E & S_{23}^E & S_{33}^E & S_{34}^E & S_{35}^E & S_{36}^E \\ S_{14}^E & S_{24}^E & S_{34}^E & S_{44}^E & S_{45}^E & S_{46}^E \\ S_{15}^E & S_{25}^E & S_{35}^E & S_{45}^E & S_{55}^E & S_{56}^E \\ S_{16}^E & S_{26}^E & S_{36}^E & S_{46}^E & S_{56}^E & S_{66}^E \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_{11}^* & d_{12}^* & d_{13}^* \\ d_{21}^* & d_{22}^* & d_{23}^* \\ d_{31}^* & d_{32}^* & d_{33}^* \\ d_{41}^* & d_{42}^* & d_{43}^* \\ d_{51}^* & d_{52}^* & d_{53}^* \\ d_{61}^* & d_{62}^* & d_{63}^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Jak již bylo naznačeno výše, platí  $d_{ij} = d_{ji}^*$ , a tedy matice nábojových koeficientů u přímého a nepřímého piezoelektrického jevu jsou transponovanými maticemi. V literatuře se udává nejčastěji člen  $d_{33}$ , který vyjadřuje nábojový koeficient při silovém působení ve směru osy z, tedy rovnoběžně s vektorem polarizace piezoelektrika. Napěťový koeficient  $g_{33}$  lze vypočítat ze vztahu:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_{33}^X}, \quad (16)$$

kde  $\varepsilon_{33}^X$  je absolutní permitivita ve směru osy z při konstantním mechanickém napětí [26].

Pro vyjádření míry elektrické energie, kterou je piezoelektrikum schopno vygenerovat, byla zavedena veličina *figure of merit* (FOM, volně přeloženo jako „faktor kvality“). Vychází se ze vztahu pro elektrickou energii  $E$  [J] uchovanou v kondenzátoru:

$$E = \frac{1}{2} CU^2, \quad (17)$$

kde  $C$  reprezentuje kapacitu kondenzátoru [F] a  $U$  je el. napětí [V]. Elektrický náboj  $Q$  [C] uvnitř kondenzátoru může být vyjádřen jako:

$$Q = CU. \quad (18)$$

El. náboj vygenerovaný piezoelektrikem je přímo úměrný působící síle  $F$  [N]:

$$Q = d_{ij} \cdot F. \quad (19)$$

Pokud síla působí ve směru osy  $z$ , tak dosazením (18), (19) a (5) do (17) získáme:

$$E = \frac{1}{2} \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}} \cdot A \cdot t \cdot \left(\frac{F}{A}\right)^2. \quad (20)$$

Faktor kvality je tedy definován jako:

$$FOM_{33} = g_{33} \cdot d_{33} = \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^X}. \quad (21)$$

Další často udávanou veličinou je činitel elektromechanické vazby  $k_{ij}$ , který je mírou schopnosti piezoelektrika transformovat mechanickou energii v energii elektrickou:

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^X \cdot s_{33}^E}, \quad (22)$$

kde  $s_{33}^E$  je elastický koeficient při konstantní intenzitě el. pole [28].

## 2.4 Piezokeramika

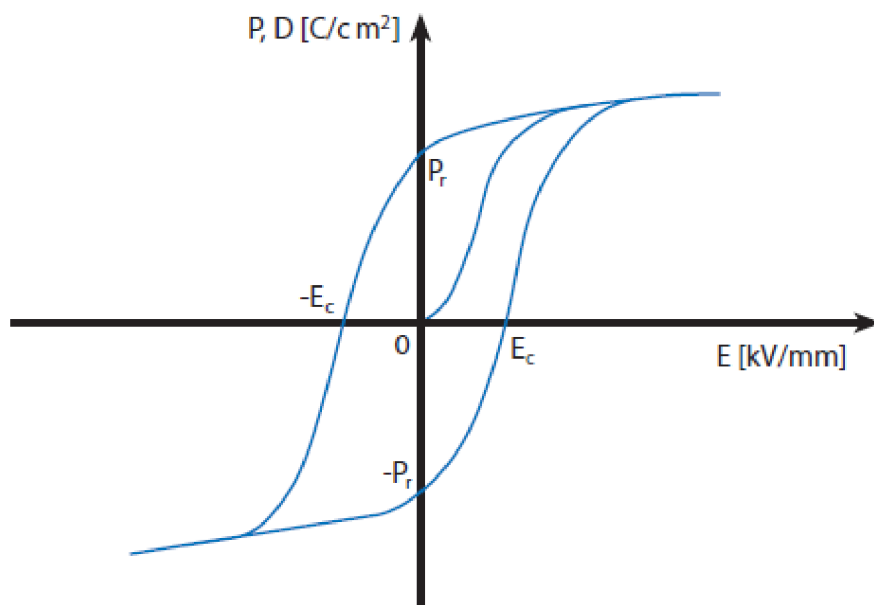
Keramika je anorganický nekovový materiál s heterogenní strukturou, tvořenou krystalickými látkami o různém složení a uspořádání s určitým podílem skelné fáze a pórů. Výroba tradiční oxidové keramiky je založena na zpracování přírodních surovin (jílů, písků atd.), které jsou vytvarovány do požadovaného tvaru a následně vypáleny v peci, kde dojde ke slinutí částic v kompaktní materiál. Tento materiál je znám již tisíce let, kdy se zpočátku používal k výrobě nádob a uměleckých předmětů, dnes je rozšířen hlavně jako stavební materiál (cihly, střešní krytiny, dlaždice) nebo sanitární keramika.

Jako progresivní keramika se označují polykrystalické materiály, vyrobené slinováním syntetických chemicky čistých práškových surovin, u kterých je cíleně řízena mikrostruktura pro získání specifických vlastností. Tyto materiály mohou dosahovat výborných mechanických vlastností (konstrukční keramika), odolávat vysokým teplotám či agresivním chemikáliím, případně mohou být kompatibilní s lidským organismem (biokeramika). Pokud progresivní keramika vykazuje určité elektrické, magnetické nebo optické vlastnosti, mluvíme o tzv. funkční keramice [29]. Do této skupiny spadá také piezoelektrická keramika (zkráceně piezokeramika), kterou lze rozdělit na olovnatou a bezolovnatou. Obecně platí, že všechny druhy piezokeramiky patří mezi feroelektrika [30].

### 2.4.1 Pólování

Jelikož je piezokeramika polykrystalickým feroelektrikem, jsou krystalové osy jednotlivých zrn orientovány náhodně. To má za následek, že materiál je navenek izotropní, nepolární (jednotlivé vektory polarizace se navzájem ruší) a při vystavení el. poli vykazuje pouze elektrostrikcí. Pro získání piezoelektrických vlastností je nutné jednotlivé domény orientovat. Toho je dosaženo procesem pólování, tedy vystavení silnému stejnosměrnému elektrickému poli za daných podmínek (teplota a čas). Při pólování nemůže docházet kvůli zafixované struktuře materiálu k natačení samotných zrn. Jednotlivé domény jsou orientovány ve směru, který se co nejvíce blíží směru el. pole – směr polarizace může být otočen o  $180^\circ$ , případně o jiný úhel, který dovoluje daná krystalová třída (např. třída s označením  $4mm$ , spadající pod tetragonální soustavu, umožňuje šest různých směrů orientace vektoru polarizace, zatímco třída  $3m$  trigonální soustavy dovoluje těchto směrů osm). Orientace domén je po napólování permanentní [26].

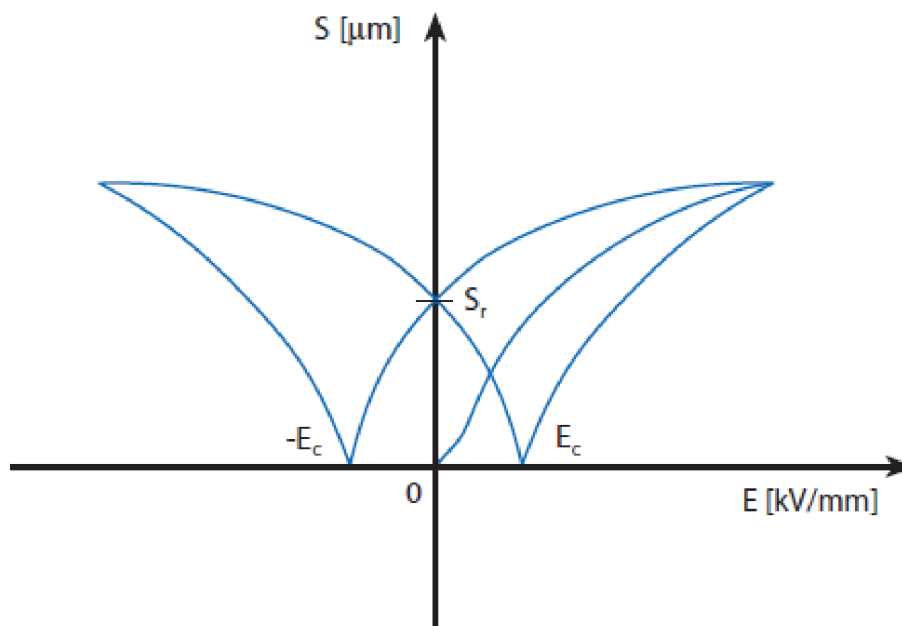
Průběh pólování je znázorněn na Obr. 7, kdy je el. indukce (a tedy polarizace) vynesena v závislosti na intenzitě el. pole, čímž je získána tzv. hysterezní křivka. Vychází se z počátku, působením el. pole se  $D$  zvyšuje, až nakonec dojde k saturaci. Po ukončení působení el. pole  $D$  mírně klesá, ale v materiálu zůstává remanentní polarizace  $P_r$ . Odpólování lze provést vystavením piezoelektrika el. poli opačné polarity ( $-E_c$ ), případně po dosažení negativní saturace je možné směr remanentní polarizace obrátit ( $-P_r$ ) [30].



Obr. 7: Hysterezní křivka piezokeramiky [30]

Úplné odpólování nastává také při dosažení tzv. Curieovy teploty ( $T_C$ ), která je pro každé piezoelektrikum charakteristická. Při této teplotě dochází k fázovému přechodu na paraelektrikum (tj. dielektrikum bez spontánní polarizace) [26]. Výrobce uvádí, že aby nedocházelo časem k výraznému slábnutí piezoelektrických vlastností, neměla by piezokeramika být při své aplikaci vystavena teplotám vyšším, než je polovina  $T_C$ , která je uvedena v materiálových listech. Pokles piezoelektrických vlastností v čase se označuje jako stárnutí piezokeramiky.

Pokud vyneseme závislost deformace piezokeramiky  $S$  na intenzitě el. pole při pólování  $E$ , získáme křivku, která tvarem připomíná motýla (tzv. *butterfly loop*, Obr. 8). Jedná se v podstatě také o hysterezní křivku s tím, že deformace může nabývat pouze kladných hodnot. Remanentní polarizace  $P_r$  způsobuje v materiálu trvalou deformaci  $S_r$ , která zaniká při odpólování [30].



Obr. 8: Závislost deformace piezokeramiky na intenzitě působícího el. pole při pólování [30]

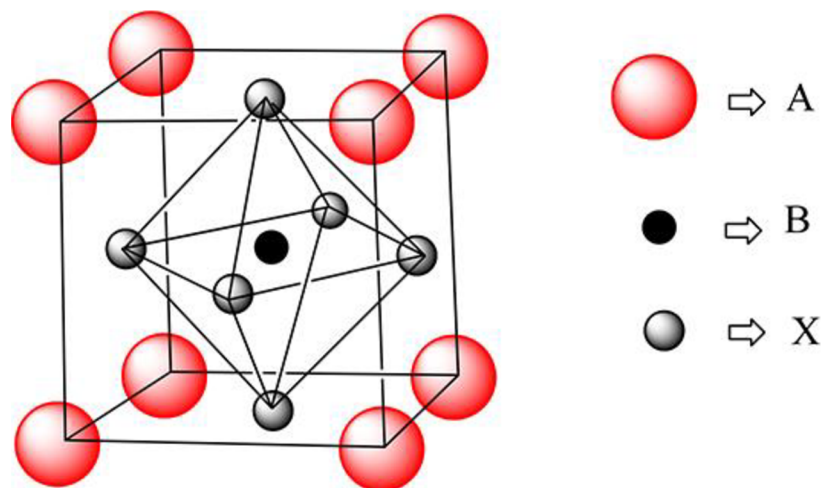
## 2.4.2 Olovnatá piezokeramika

V současnosti se kvůli nejlepším mechanickým i piezoelektrickým vlastnostem a příznivé výrobní ceně využívá v praxi téměř výhradně olovnatá piezokeramika.

### 2.4.2.1 Titaničitan-zirkoničitan olovnatý (PZT)

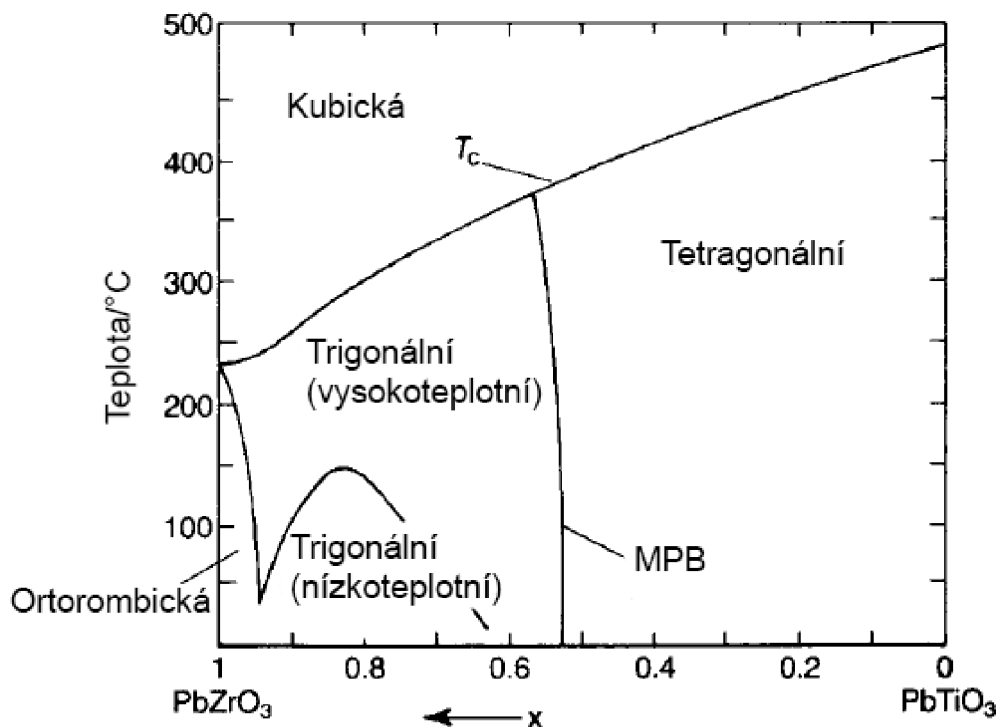
Piezoelektrické vlastnosti tuhého roztoku zirkoničitanu olovnatého ( $\text{PbZrO}_3$ ) a titaničitanu olovnatého ( $\text{PbTiO}_3$ ) byly objeveny v 60. letech 20. st. Systém titaničitan-zirkoničitan olovnatý, neboli  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , se běžně označuje zkratkou PZT. V současnosti se jedná o nejčastěji používanou piezokeramiku.

PZT vykazuje krystalovou strukturu perovskitu (Obr. 9), která je pro piezokeramiku typická. Tomuto uspořádání dal název minerál perovskit  $\text{CaTiO}_3$ , obecně lze psát  $\text{ABX}_3$ . Čtyřmocný kationt  $\text{B}^{4+}$  je umístěn ve středu krychle, dvojmocné kationty  $\text{A}^{2+}$  tvoří její vrcholy, anionty  $\text{X}^{2-}$  leží uprostřed každé ze stěn. Při teplotách pod Curieovou teplotou je tato struktura poněkud deformována posunutím kationtů vůči aniontům, přičemž vzniká dipólový moment, symetrie struktury se snižuje z kubické na tetragonální či trigonální a krystal je feroelektrický. Při překročení  $T_C$  se elementární buňka stává kubickou, spontánní polarizace mizí a materiál přechází v paraelektrikum. Pro PZT platí, že  $\text{A}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{B}^{4+} = \text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{X}^{2-} = \text{O}^{2-}$  [26].



Obr. 9: Struktura perovskitu [31]

Ve fázovém diagramu PZT (Obr. 10) je patrné tzv. **morfolotropní fázové rozhraní** (MPB, z angl. *morphotropic phase boundary*). Jedná se o fázový přechod mezi dvěma feroelektrickými modifikacemi, který je prakticky nezávislý na teplotě, ale pouze na složení systému. V současnosti se předpokládá, že MPB není ostrý přechod, ale že se v určitém rozmezí složení vyskytuje v PZT směs tetragonální a monoklinické fáze. Za laboratorní teploty (300 K) tento stav nastává v intervalu  $0,52 \leq x \leq 0,545$  (kde  $x$  představuje molární zlomek  $\text{PbZrO}_3$ ) [26]. V oblasti MPB dochází k prudkému nárůstu piezoelektrických koeficientů, protože přítomnost více feroelektrických fází vede k nestabilitě polarizačního stavu, což usnadňuje orientaci feroelektrických domén vnějším el. polem [32]. Komerční výrobky na bázi PZT tedy obsahují kolem 52 mol. %  $\text{PbZrO}_3$  [26].



Obr. 10: Fázový diagram binární soustavy  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (upraveno z [26])

Masově používaným materiálem pro výrobu ovladačů (akčních členů mechatronických soustav), senzorů a elektromechanických převodníků je PZT zejména kvůli nejlepším hodnotám materiálových koeficientů (dielektrické i piezoelektrické koeficienty, činitel elektromechanické vazby), a také kvůli příznivé ceně [33].

PZT se využívá v automobilovém průmyslu v řadě aplikací, jako jsou čidla klepání a hladiny oleje nebo ovladače pro přesnou regulaci vstřikování v motorech. Ve zdravotnictví se piezokeramické generátory ultrazvuku uplatňují při odstraňování plaku, jako zmlžovače v inhalátorech a jsou součástí ultrazvukových skalpelů. Ultrazvuk se v průmyslu využívá také ke sváření, čištění, jako nedestruktivní analýza materiálů nebo senzor průtoku či vzdálenosti. Ve spotřebních aplikacích se PZT objevuje například ve snímačích pro hudební nástroje, ve fotoaparátech (akční člen při ostření) a v plynových zapalovačích [30].

#### 2.4.2.2 Dopovaná PZT keramika

Široké pole uplatnění piezokeramiky vedlo k vyvinutí modifikovaného PZT. Principiálně je v PZT, jehož složení leží ve fázovém diagramu blízko MPB, nahrazeno určité množství kationtů (obvykle 1–2 mol. %), což vede ke změně dielektrických a piezoelektrických koeficientů. Tímto způsobem lze tedy vyladit vlastnosti PZT přesně pro konkrétní aplikace.

Dopováním akceptory, tedy kationty s nižším nábojovým číslem (např. náhradou  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  pomocí  $Fe^{3+}$  nebo  $K^+$  za  $Pb^{2+}$ ) vzniká tzv. **tvrdá PZT keramika**. Nábojová nerovnováha je v krystalové mřížce kompenzována kyslíkovými vakancemi. Tyto dopanty způsobují pokles permitivity, ztrátového činitele i piezoelektrických koeficientů, zároveň ale roste koercitivní pole  $E_C$ , činitel mechanické jakosti  $Q_m$  a měrná elektrická vodivost. Tvrdá PZT keramika tedy vykazuje stabilnější vlastnosti vůči depolarizaci, díky čemuž je vhodná pro vysokoenergetické a vysokonapěťové aplikace, ultrazvukové budiče a výkonové piezoelektrické akční členy.

Oproti tomu dopování kationty s vyšším nábojovým číslem (donory) vede přesně k opačnému efektu, tedy nárůstu dielektrických a piezoelektrických veličin, zatímco  $E_C$  a  $Q_m$  klesá. Jako příklad lze uvést nahrazení  $Pb^{2+}$  kationty  $La^{3+}$  nebo výměnu  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  za  $Nb^{5+}$ . Elektroneutralita je zajištěna valencemi kationtů v krystalové mřížce. Díky vyšší permitivitě a  $d_{33}$  je **měkká PZT keramika** vhodná pro tlakové senzory, EHD a piezoelektrické akční členy. Vlastností tvrdé a měkké PZT keramiky jsou uvedeny v Tab. 1.

K tzv. izovalentní substituci dochází, pokud jsou kationty nahrazeny ionty se stejným nábojem ( $Sr^{2+}/Ba^{2+}$  za  $Pb^{2+}$ ;  $Sn^{4+}$  za  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ ). Dopanty tohoto typu mají za následek nárůst dielektrických a piezoelektrických vlastností výměnou za snížení Curieovy teploty [33].

Tab. 1: Porovnání piezoelektrických a dielektrických vlastností tvrdé a měkké PZT keramiky [26,33]

| PZT keramika | $T_C$ [°C] | $\epsilon_{r33}$ | $\tan \delta$ | $k_p$ | $d_{33}$ [pC·N <sup>-1</sup> ] | $E_C$ [kV·cm <sup>-1</sup> ] | $Q_m$ |
|--------------|------------|------------------|---------------|-------|--------------------------------|------------------------------|-------|
| tvrdá        | 315        | 1200             | 0,003         | 0,56  | 268                            | ~22                          | 1000  |
| měkká        | 220        | 2800             | 0,016         | 0,66  | 480                            | ~15                          | 50    |

### 2.4.3 Bezolovnatá piezokeramika

Piezokeramika na bázi PZT vykazuje výborné dielektrické i piezoelektrické vlastnosti, které lze široce modifikovat pomocí dopantů. Olovo a oxidy olova jsou však toxické – dlouhodobá expozice může způsobit poškození mozku, onemocnění zažívacího traktu, chudokrevnost nebo selhání ledvin [34]. V červnu 2011 vydal Evropský parlament směrnici 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních [35], mezi které spadá i PZT. Je proto snaha o vyvinutí bezolovnaté keramiky, která by se svými vlastnostmi přiblížila PZT, aby jej bylo možné plošně nahradit.

#### 2.4.3.1 Titaničitan barnatý ( $BaTiO_3$ )

Prvním keramickým materiálem, u kterého byly v 50. letech 20. st. pozorovány feroelektrické vlastnosti, byl titaničitan barnatý ( $BaTiO_3$ ). Stejně jako PZT vykazuje strukturu perovskitu, což znamená, že nad Curieovou teplotou (přibližně 125 °C) zaujímá kubické uspořádání dle Obr. 9 a je paraelektrický ( $A^{2+} = Ba^{2+}$ ;  $B^{4+} = Ti^{4+}$ ;  $X^{2-} = O^{2-}$ ). Při teplotách nižších je tato struktura deformována v tetragonální modifikaci, krystal je feroelektrický a vykazuje piezoelektrický jev. Další fázové přechody nastávají při 5 °C (ortorombická) a -90 °C (trigonální).

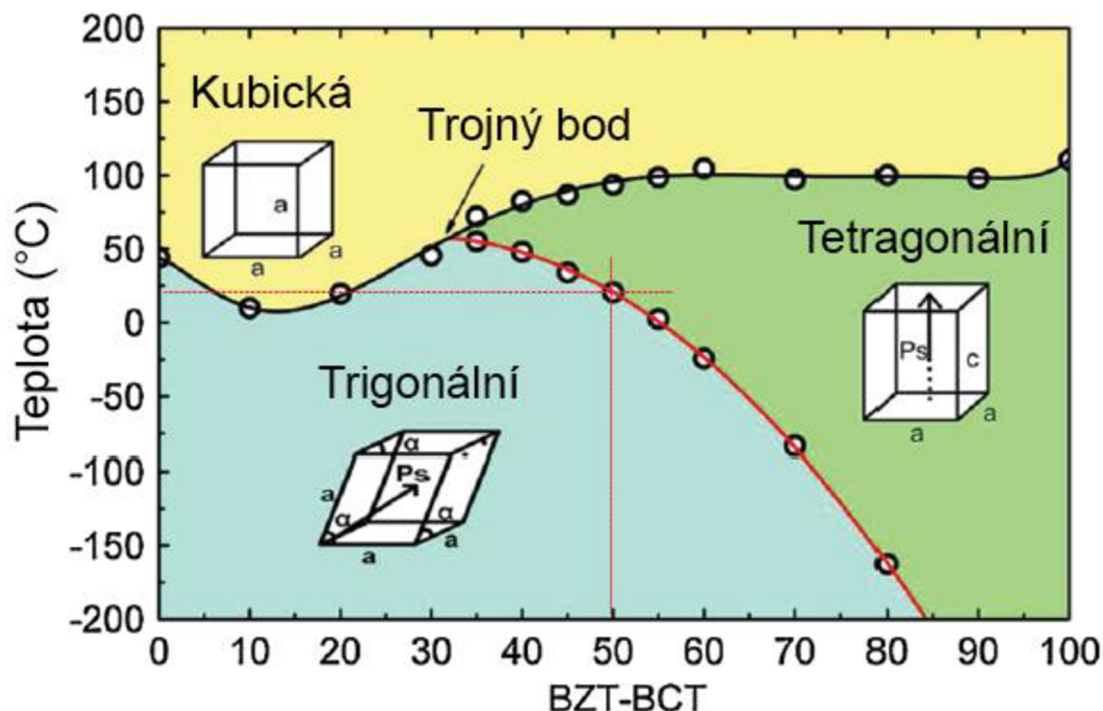
Titaničitan barnatý byl používán pro veškeré piezoelektrické aplikace, než ho nahradil PZT, který má všeobecně lepší parametry. Uplatnění  $BaTiO_3$  je limitováno zejména nízkou  $T_C$ . Další veličiny jsou součástí Tab. 2. Dnes je využíván hlavně pro výrobu kondenzátorů kvůli své velmi vysoké permitivitě, která se s teplotou příliš nemění, a vysokému činiteli mech. jakosti [26].

Kvůli snaze o nalezení bezolovnaté alternativy PZT se  $BaTiO_3$  opět intenzivně zkoumá. Konvenčně se syntetizuje reakcí v pevné fázi z  $BaCO_3$  a  $TiO_2$ , jejichž ekvimolární směs se nejprve kalcinuje na 600–800 °C a následně slinuje na vzduchu při 900–1350 °C. Alternativními metodami přípravy lze dosáhnout vylepšení piezoelektrických koeficientů. Jako příklad lze uvést metodu Pechiniho syntézy, která využívá jako výchozích látek ve vodě rozpustných solí, ke kterým se po rozpuštění a zahřátí přidá nadbytek chelátotvorného činidla. Po kalcinaci byly získány nanočástice  $BaTiO_3$ , které byly následně dvoustupňově slinovány (nejprve na 1300 °C, poté pokles na 1100 °C a výdrž). Výsledkem bylo zvýšení  $d_{33}$  na 350 pC·N<sup>-1</sup> (běžně 190 pC·N<sup>-1</sup>) [6].

#### 2.4.3.2 ( $Ba_{1-x}Ca_xZr_yTi_{1-y}$ ) $O_3$ (BCZT)

Obdobně jako u PZT lze i vlastnosti  $BaTiO_3$  vylepšit dopováním, kdy ionty  $Ba^{2+}$  mohou být nahrazeny  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  a  $La^{3+}$ , zatímco  $Ti^{4+}$  pomocí  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  nebo  $Ta^{5+}$ . V praxi se osvědčilo zejména izovalentní dopování kationty  $Ca^{2+}$  a  $Zr^{4+}$ , které vede ke vzniku soustavy ( $Ba_{1-x}Ca_xZr_yTi_{1-y}$ ) $O_3$  (zkráceně BCZT). Ve své podstatě se jedná o ternární tuhý roztok titaničitanu barnatého ( $BaTiO_3$ ), zirkoničitanu barnatého ( $BaZrO_3$ ) a titaničitanu vápenatého ( $CaTiO_3$ ). Vysoký nábojový koeficient ( $d_{33} = 620$  pC·N<sup>-1</sup>) vykazuje ( $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}$ ) $O_3$ , tj. pseudobinární tuhý roztok  $(1-w)Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3-w(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$ , kde  $w = 0,50$  [6]. Zvýšená piezoelektrická aktivita této kompozice je způsobena tím, že ve fázovém diagramu (Obr. 11) leží v oblasti MPB mezi dvěma feroelektrickými fázemi (tetragonální a trigonální). Dle novějších studií se v oblasti MPB vyskytuje ještě orthorombická fáze. Zvýšení nábojových koeficientů a permitivity v oblasti MPB bylo původně pozorováno jen u piezokeramiky na bázi PZT. Ukazuje se, že tyto principy platí i u bezolovnatých keramik. MPB u BCZT je však více závislé na teplotě. Při  $w = 0,32$  a  $T = 57$  °C se v soustavě nachází trojný bod, ve kterém jsou

v rovnováze obě feroelektrické a kubická paraelektrická fáze. Existence takového bodu je typická pro systémy na bázi PZT, u bezolovnatých piezokeramik je však unikátní [8].



Obr. 11: Fázový diagram systému  $(1-w)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-w(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$  (upraveno z [8])

Syntéza BCZT tradiční reakcí v pevné fázi, při které se jako výchozí látky používají  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , vyžaduje poměrně vysokou kalcinační teplotu ( $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ) i teplotu slinování ( $1500\text{--}1550\text{ }^\circ\text{C}$ ). BCZT lze však připravit i chemickými technikami, ze kterých má největší význam metoda sol-gel. Výhodou této technologie je vyšší homogenita získaného produktu díky promíšení reaktantů na molekulární úrovni a menší velikost výsledných částic, což má za následek snížení teploty kalcinace ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) i slinování ( $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ) [36].

Piezoelektrické parametry i mechanické vlastnosti (Youngův modul pružnosti, tvrdost, lomová houževnatost) BCZT jsou srovnatelné s měkkou PZT keramikou [37]. BCZT je tedy jedním z nejslibnějších materiálů, které by mohly olovnatou piezokeramiku nahradit.

#### 2.4.3.3 $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT)

Keramiky na bázi  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  (BNT) je známá od roku 1961. BNT vykazuje feroelektrické vlastnosti s poměrně vysokými hodnotami remanentní polarizace ( $P_r = 38\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), koercitivního pole ( $E_C = 73\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a Curieovy teploty ( $T_C = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ). Krystalovou strukturou se řadí mezi perovskity. Při slinovacích teplotách však bismut a sodík těká z materiálu, což způsobuje změny ve stechiometrii. Využití BNT v piezoelektrických aplikacích je také komplikováno obtížným pólováním, způsobeným vysokou hodnotou  $E_C$  a poměrně vysokou měrnou vodivostí. Tyto nedostatky mohou být potlačeny zabudováním BNT do tuhých roztoků. Piezoelektrické vlastnosti jsou výrazně zlepšeny u systému s MPB. Osvědčil se zejména tuhý roztok s titaničitanem barnatým  $((1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ , neboli BNT-BT). V tomto systému se navíc v oblasti MPB vyskytuje fázový přechod mezi feroelektrickou a antiferoelektrickou fází, spojený s výraznou změnou objemu a polarizace. Toho je možné využít při konstrukci různých akčních členů mechatronických soustav [6].



#### 2.4.3.4 $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ (KNN)

Velmi nadějnou bezolovnatou alternativou PZT je soustava s obecným vzorcem  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  (KNN), neboli tuhý roztok dvou látek se strukturou perovskitu – niobičnanu draselného ( $KNbO_3$ ) a niobičnanu sodného ( $NaNbO_3$ ). Dobrých piezoelektrických a feroelektrických vlastností je dosaženo v oblasti MPB mezi dvěma ortorombickými fázemi při  $x = 0,5$ . Hlavními negativy KNN je obtížné slinování, které doprovází neochotné zhutňování a změny ve stechiometrii, způsobené těkáním alkalických iontů za vysokých teplot. Stabilizaci chemického složení je možné provést dopováním, kdy  $K^+/Na^+$  je možné částečně nahradit  $Li^+$  nebo  $Nb^{5+}$  pomocí  $Ta^{5+}/Sb^{5+}$ , čímž vznikají poměrně složité tuhé roztoky, jako například  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_3$ . U těchto systémů odvozených z KNN byla stanovena nejvyšší hodnota piezoelektrického nábojového koeficientu při syntéze standardní reakcí v pevné fázi ze všech bezolovnatých piezokeramik, a to  $d_{33} = 390\text{--}490 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  (v závislosti na složení). Čisté KNN dosahuje výrazně nižších hodnot  $d_{33}$  [6].

Konkrétní hodnoty piezoelektrických a dielektrických koeficientů jsou u bezolovnaté piezokeramiky výrazně závislé na podmínkách výrobního procesu (výchozí látky, teplota slinování atd.). Porovnání vlastností zástupců výše zmíněných bezolovnatých piezokeramik je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2: Porovnání piezoelektrických a dielektrických vlastností bezolovnaté piezokeramiky [6,26,38]

| bezolovnatá piezokeramika | $T_C$ [°C] | $\epsilon_r$ | $\tan \delta$ | $k_p$ | $d_{33}$ [pC·N <sup>-1</sup> ] | $Q_m$ |
|---------------------------|------------|--------------|---------------|-------|--------------------------------|-------|
| BaTiO <sub>3</sub>        | 130        | 1900         | 0,007         | 0,38  | 190                            | 500   |
| BCZT                      | 97         | 2100         | 0,013         | 0,41  | 372                            | –     |
| BNT-BT                    | 288        | 580          | 0,013         | 0,19  | 125                            | –     |
| KNN                       | 420        | 400          | 0,010         | 0,45  | 160                            | 240   |

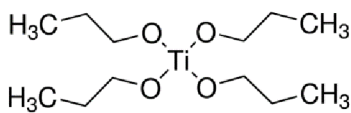
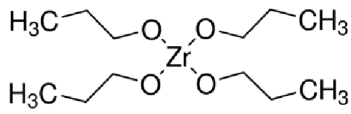
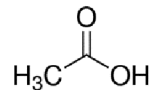
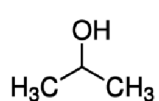
### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Syntéza BCZT prekurzoru metodou sol-gel

Prvním krokem výroby piezokeramiky na bázi BCZT je syntéza práškového prekurzoru. Byla zvolena metoda sol-gel, kdy smícháním výchozích látek je vytvořen roztok (sol), který stárnutím přejde v gel, jehož vysušením a kalcinací je získán čistý BCZT.

Výchozí látky jsou uvedeny v Tab. 3, schéma celého procesu ukazuje Obr. 12. Octan barnatý byl nejprve rozpuštěn ve zředěné kys. octové zahřáté na 50 °C, následně byl přidán octan vápenatý, čímž vznikl roztok A. Po úplném vyčeření roztoku A byl ve vedlejší kádince připraven roztok B rozmícháním propoxidů ve směsi isopropylalkoholu a kys. octové. Poté byl roztok A přidán k roztoku B a celá směs byla po dobu 1 h míchána na magnetické míchačce. Nakonec byl připravený sol přelit do krystalizační misky s širokým dnem, kde byl po dobu několika dní ponechán gelovat při laboratorní teplotě.

Tab. 3: Chemikálie, použité při přípravě BCZT metodou sol-gel

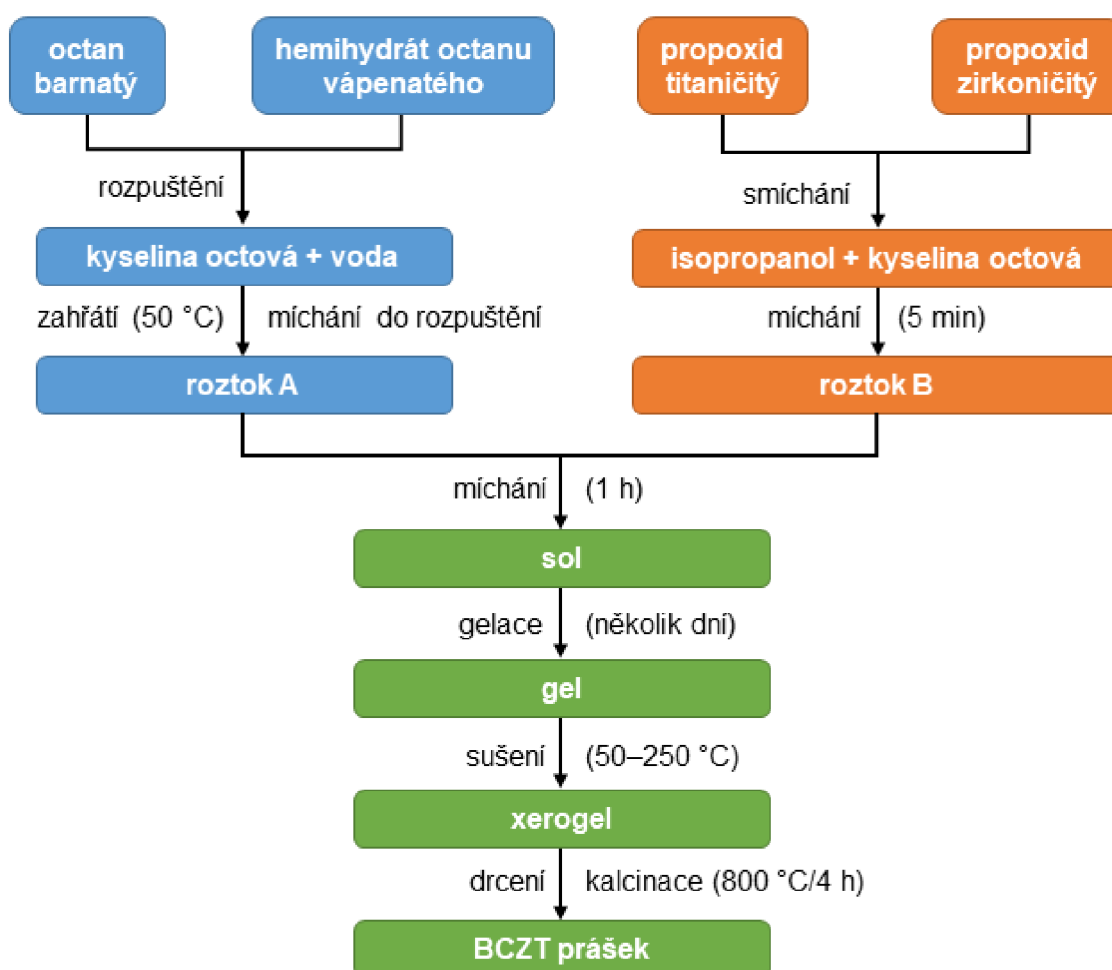
| název                        | vzorec  | čistota | výrobce       |
|------------------------------|---|---------|---------------|
| octan barnatý                | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$  | >99 %   | Merck KGaA    |
| hemihydrát octanu vápenatého | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$            | >99 %   | Sigma-Aldrich |
| propoxid titaničitý          |  | 98 %    | Merck KGaA    |
| propoxid zirkoničitý         |  | 70 %    | Sigma-Aldrich |
| kyselina octová ledová       |  | 99,8 %  | PENTA         |
| isopropylalkohol             |  | >99 %   | PENTA         |
| deionizovaná voda            | $\text{H}_2\text{O}$  | –       | –             |

Navážky jednotlivých reaktantů byly počítány pro kompozici  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ , která má dle literatury nejlepší piezoelektrické vlastnosti [6]. Přihlédnuto bylo samozřejmě k obsahu vody v octanu vápenatém a ke koncentraci propoxidů. Množství rozpouštědel bylo zvoleno na základě předchozího výzkumu skupiny „Pokročilé keramické materiály“ výzkumného centra CEITEC [39]. V Tab. 4 je jako příklad uvedeno složení jednotlivých roztoků při přípravě 1 mol BCZT, což odpovídá 222,948 g prášku po kalcinaci.

Tab. 4: Složení roztoků při přípravě 1 mol BCZT metodou sol-gel

| roztok | navážka reaktantu [g] |                                 |                       |                       | objem rozpouštědla [ml] |                  |        |
|--------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|--------|
|        | octan<br>barnatý      | hemihydrát octanu<br>vápenatého | propoxid<br>titančitý | propoxid<br>zirkonitý | AcOH                    | H <sub>2</sub> O | i-PrOH |
| A      | 217,1070              | 25,0766                         | –                     | –                     | 671                     | 170              | –      |
| B      | –                     | –                               | 261,0184              | 46,7957               | 72                      | –                | 155    |

Po úplném zgelování reakční směsi bylo třeba gel vysušit, a tedy připravit tzv. xerogel. Krystalizační miska byla umístěna na topnou desku, na které byla postupně v čase zvyšována teplota až do odpaření veškerého rozpouštědla (50–250 °C). Výsledkem byly žluté krystalky, které byly následně rozetřeny v třecí misce. Získaný prášek byl v korundové misce kalcinován v laboratorní elektrické peci při teplotě 800 °C s výdrží 4 h a rychlostí ohřevu 5 °C/min. Tato teplota byla zvolena na základě TG/DTA analýzy (viz kapitola 4.1). Kalcinací byl získán bílý práškový prekurzor BCZT, který byl dále zpracováván.

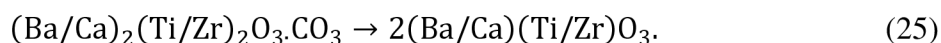
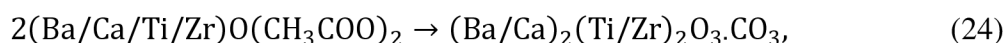


Obr. 12: Schematické znázornění přípravy BCZT prekurzoru metodou sol-gel

Při přípravě BCZT metodou sol-gel z použitých prekurzorů se předpokládá následující reakční schéma. Proces začíná reakcí kys. octové s propoxydy dle:



Při velkém nadbytku se kys. octová váže na propoxydy za vzniku oxo-octanových komplexů, ve kterých mají Ti a Zr koordinační číslo 6 a octanové skupiny tvoří můstky, což vede ke vzniku trojrozměrné struktury  $[-(\text{Ti/Zr})\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2-]_n$ . V dalším kroku jsou do reakční směsi přidány octany barnatý a vápenatý, čímž je vytvořen vícesložkový polymerní octan se strukturou  $[-(\text{Ba/Ca/Ti/Zr})\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2-]_n$ , tedy BCZT gel. Při tepelném zpracování se gel rozkládá přes meziproduct ve finální oxid dle schématu [39]:



Pro lepší soudržnost slisovaných tablet (viz kapitola 4.2.3) byl BCZT prekurzor pomlet v planetovém mlýnu. Aby nedošlo k jeho kontaminaci, byly použity mlecí misky ze  $\text{ZrO}_2$  a mlecí kuličky o průměru 5 mm rovněž ze  $\text{ZrO}_2$ . Mletí probíhalo za mokra, kdy kapalným médiem tvořil isopropylalkohol. Do čtyř mlecích misek bylo nadávkováno vždy stejné množství jednotlivých komponent, aby byl mlýn vyvážený. V každé misce byl BCZT prášek a mlecí tělesa v poměru 1 : 5, objem isopropylalkoholu byl volen tak, aby hladina dosahovala přibližně 1 cm nad náplň. Doba mletí byla 2 h při stupni 6. Následně byla suspenze scezena od mlecích těles, které byly pro minimalizaci ztrát propláchnuty isopropylalkoholem. Nakonec byla suspenze přelita do krystalizační misky s širokým dnem a kapalná fáze byla odpařena v sušárně při 80 °C.

### 3.2 Výroba BCZT keramiky (disky)

Vlastnosti piezokeramiky je možné charakterizovat na tělese v podstatě libovolného tvaru, u kterého jsme schopni zjistit jeho přesné geometrické rozměry. V praxi se nejvíce osvědčil tvar kruhového disku (válec s výškou výrazně menší než jeho poloměr), protože je oproti ostatním tvarům poměrně snadno vyrobitelný.

Z BCZT prekurzoru byly disky vylišovány na poloautomatickém hydraulickém uniaxiálním lisu BRIO BSML 21. Do válcové ocelové formy o průměru vnitřní dutiny 12 mm bylo nasypáno 0,5 g prášku, a tedy výška připraveného disku činila přibližně 2 mm. Byly otestovány různé hodnoty lisovacího tlaku, který byl nakonec optimalizován na 100 MPa (viz 4.2.3). Nárůst tlaku tvořil vždy 10 % z maximální hodnoty za vteřinu, výdrž na max. tlaku byla 60 s.

Aby byla hutnost výlisků zvýšena a aby byla v celém objemu homogenní, byly následně izostaticky lisovány za studena (CIP, z angl. *cold isostatic pressing*) na lisu P/O/WEBER KIP 300 E. Disky byly vloženy do nelubrikovaných latexových prezervativů bez rezervoáru, ze kterých byl membránovou vývěvou odčerpán vzduch. Aby nedošlo při lisování k protržení prezervativu a kontaminaci disků, byly zavakuovány ještě do dalších dvou vrstev. Takto připravené vzorky byly v plastové síťce vloženy do lisovací komory naplněné olejem, na který bylo následně působeno pístem. Z Pascalova zákona [40] je známo, že tlak uvnitř kapaliny, na kterou působí vnější tlaková síla, je v každém místě stejný, a tedy na vzorky bylo působeno rovnoměrně ze všech stran. Lisovací tlak byl zvolen 700 MPa s výdrží 5 min.

Vylisované disky byly slinuty v laboratorní elektrické peci na  $ZrO_2$  podložce. Aby nedocházelo k přilepení vzorků k podložce, bylo na ni nasypáno malé množství práškového prekurzoru, který byl srovnán do rovnoměrné vrstvy, na kterou byly umístěny slinované disky (Obr. 13). Jednotlivé vzorky byly slinovány na různé teploty (1300–1500 °C), vždy byl však zvolen nárůst teploty 5 °C/min a výdrž na maximální teplotě 4 h s následným poklesem 5 °C/min zpět na laboratorní teplotu.



Obr. 13: BCZT disky na  $ZrO_2$  podložce připravené ke slinutí

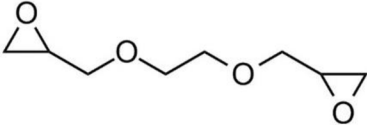
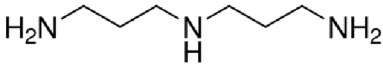
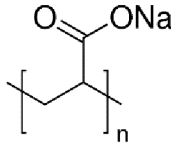
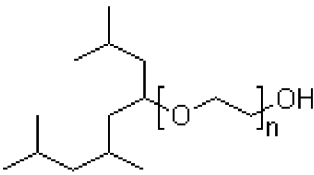
### 3.3 Výroba BCZT keramiky (vrstvy)

V EHD pracujících na piezoelektrickém principu je výhodné uspořádání vetknutého nosníku (Obr. 1), pro které je třeba vyrobit piezokeramiku ve formě vrstvy. Vhodnou technologií je tzv. *tape casting*. Podstatou této metody je rozetření keramické suspenze, která obsahuje organické pojivo a další aditiva, po hladkém povrchu do rovnoměrné vrstvy, která je následně vysušena. Při tepelném zpracování je z materiálu nejprve vyžihán organický podíl a teprve poté dochází ke slinutí keramiky [41].

Nejprve byla připravena suspenze BCZT ve vodě. Všechna použitá aditiva a jejich funkce jsou uvedeny v Tab. 5. Poměr jednotlivých komponent byl optimalizován v průběhu výzkumu (viz 4.4.1). Do plastové lahve se šroubovacím uzávěrem bylo nadávkováno potřebné množství složek v pořadí: voda, pryskyřice, disperzant, a BCZT prášek. Směs byla promíchána špachtlí a do lahve bylo přidáno 50 g  $ZrO_2$  kuliček o průměru 1 mm, láhev byla zašroubována a umístěna na 2 h (zkráceno z původních 24 h, viz 4.4.1) na hnané válce mlecí stolice, aby došlo k řádnému dispergování BCZT částic v suspenzi.

Mezitím byl připraven automatický tape caster MSK-AFA-II (Obr. 14). Jako substrát bylo využito leštěného tabulového skla, které bylo očištěno ethanolem a ofouknuto stlačeným vzduchem. Mikrometrickými šrouby byla na čepelích nastavena tloušťka vrstvy 500  $\mu\text{m}$ , rychlost roztírání byla zvolena 10 mm/s.

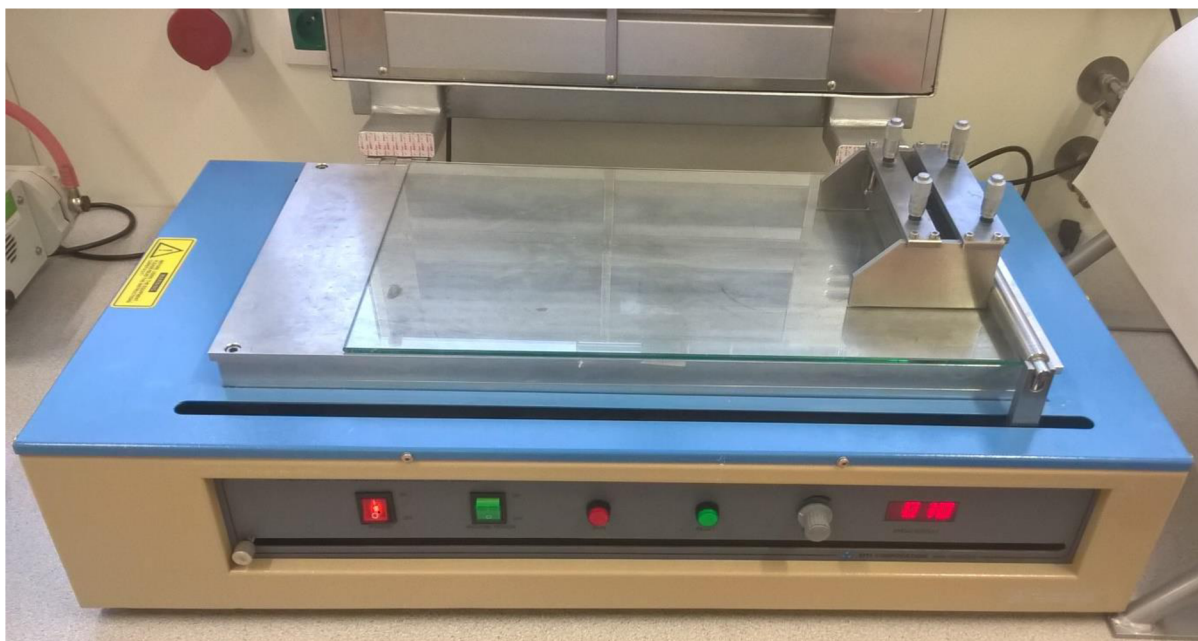
Tab. 5: Chemikálie, použité při přípravě keramické suspenze pro tape casting

| látka  | vzorec   | funkce                              | výrobce                            |
|--|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| ethylenglykoldiglycidylether<br>(EGDGE)              |  | epoxidová<br>pryskyřice<br>(pojivo) | Electron<br>Microscopy<br>Sciences |
| bis(3-aminopropyl)amin<br>(DPTA)                     |  | tvrdidlo<br>pryskyřice              | Sigma-Aldrich                      |
| polyakrylát sodný, $M_w = 2100$<br>(PAA 2100)        |   | dispergační<br>čínidlo              | Sigma-Aldrich                      |
| trimethylnonylpolyethylenglykol<br>(Tergitol® TMN 6) |   | smáčedlo                            | Sigma-Aldrich                      |
| BCZT   | $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$       | keramický<br>prášek                 | –                                  |
| deionizovaná voda                                    | $\text{H}_2\text{O}$   | disperzní<br>prostředí              | –                                  |

Po promíchání směsi byla mlecí tělesa scezena, slitá suspenze byla v kádince zvážena, aby bylo možné přepočítat potřebné množství tvrdidla a smáčedla. Bylo přidáno smáčedlo (v dávce odpovídající 0,6 % hmotnosti vody), které má za úkol snížit povrchové napětí vody, aby byla vytvořena rovnoměrnější vrstva, a suspenze byla několik minut homogenizována na mg. míchačce. Po přidání tvrdidla byla směs promíchána přesně 2 min, následně vylita před přední čepel tape casteru a byl spuštěn posuv. Po rozetření suspenze byla vrstva přikryta plastovým táčem a pryskyřice byla ponechána gelovat po dobu 3 h. Aby nedocházelo k vysychání ještě před zgelováním, byl prostor mezi táčem a sklem utěsněn navlhčenými pruhy hadru.

Po ztuhnutí byla vrstva pomocí skalpelu sloupnuta a umístěna na síto, které bylo na dobu 24 h umístěno do komory s regulovanou atmosférou (teplota 20 °C, relativní vlhkost 90 %), čímž bylo zpomaleno počáteční vysychání a vrstva se nepokroutila. Následně již mohla být vrstva ponechána schnout volně při laboratorní teplotě.

Z vysušené vrstvy byly skalpelem vyříznuty obdélníkové vzorky o rozměrech 15×40 mm, které byly umístěny mezi dvě  $\text{ZrO}_2$  podložky. Organický podíl byl z keramiky vyžihán v laboratorní elektrické peci při teplotě 900 °C s rychlostí ohřevu 2 °C/min. Následně byly vzorky slinuty. Způsob slinování vrstev je detailně rozebrán v kapitole 4.4.2.



Obr. 14: Laboratorní automatický tape caster MSK-AFA-II

### 3.4 Použité instrumentální metody

#### 3.4.1 Stanovení hustoty a pórovitosti

Relativní hustota a pórovitost slinuté BCZT keramiky byla stanovena ponořovacím postupem na základě Archimédova zákona dle normy ČSN EN 623-2 [42], který spočívá v porovnání hmotností suchého a vodou nasáknutého vzorku. Měření bylo provedeno na analytických vahách Mettler Toledo XSE105.

Vzorky byly nejprve vysušeny pod infralampou při teplotě přibližně 110 °C po dobu 1 h, poté byly ochlazeny v exsikátoru. Následně byla stanovena hmotnost vysušených vzorků ( $m_1$ ) v gramech s přesností na čtyři desetinná místa. Potom byly vloženy do malé krystalizační misky, která byla umístěna do vakuovatelného exsikátoru, a byla spuštěna vývěva. Po 30 min čerpání byla do misky přikapána destilovaná voda obohacená několika kapkami smáčedla v takovém množství, aby hladina dosahovala přibližně 1 cm nad vzorky, a v čerpání bylo pokračováno ještě následujících 30 min. Následně byl exsikátor zavzdušněn a vzorky byly ve vodě ponechány po dobu dalších 30 min. Poté byla stanovena hmotnost vodou nasycených vzorků nejprve vážením v kapalině ( $m_2$ ), tedy v destilované voda se smáčedlem, a byla odečtena teplota kapaliny ( $T$  [°C]). Nakonec byl povrch vzorků osušen filtračním papírem a byly zváženy na vzduchu ( $m_3$ ).

Relativní hustota keramiky  $\rho_{\text{rel}}$  [%] byla vypočítána z rovnice:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{teor}}} \cdot 100, \quad (26)$$

kde  $\rho_{\text{teor}}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] je teoretická hustota materiálu zjištěná z XRD analýzy a  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] je hustota vody, která závisí na teplotě podle vztahu:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,997 - 0,9984}{5} \cdot (T - 20) + 0,9984. \quad (27)$$

Z naměřených parametrů lze vypočítat i relativní pórovitost materiálu. Podíl otevřených  $V_O$  [%] a uzavřených  $V_U$  [%] pórů v keramice byl vypočítán podle vztahů:

$$V_O = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, \quad (28)$$

$$V_U = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 - \rho_{rel}. \quad (29)$$

U každého vzorku bylo stanovení relativní hustoty a pórovitosti provedeno dvakrát, výsledky byly zprůměrovány a byla určena směrodatná odchylka.

### 3.4.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Fázové složení krystalických látek se určuje pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD, z angl. *X-ray diffraction*). Využívá se skutečnosti, že každý soubor krystalových rovin poskytuje difrakční maxima pod charakteristickými úhly dopadajícího rentgenového (RTG) záření. K zesílení dochází, pokud jsou paprsky difraktované na dvou sousedních rovinách ve fázi, což nastává, pokud je splněna Braggova rovnice:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (30)$$

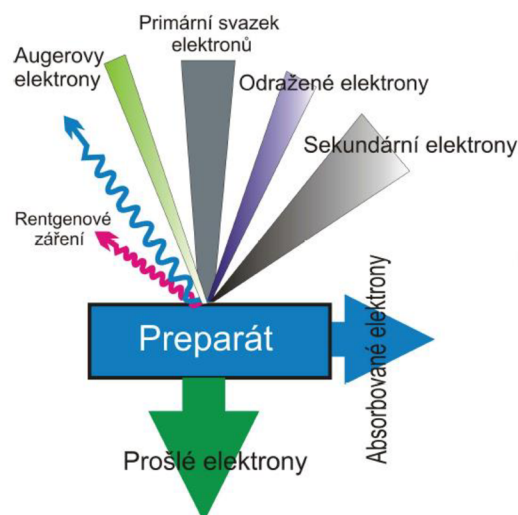
kde  $d_{hkl}$  je meziorovinná vzdálenost,  $\lambda$  je vlnová délka RTG záření dopadajícího pod úhlem  $\theta$  a  $n$  je řád difrakce. Výstupem měření je difrakční záznam (difraktogram), tedy závislost měřené intenzity difrakce  $I$  na difrakčním úhlu  $\theta$  resp.  $2\theta$ . Kvantitativní fázové složení zkoumaného materiálu se z něho dá určit např. Rietveldovou analýzou, což je matematická metoda, která porovnává difraktogramy čistých látek z databází s výstupem měření [43].

Pro XRD měření nemusely být vzorky nijak upravovány. Analýza byla provedena na přístroji Rigaku SmartLab 3 kW. Bylo použito klasické Bragg-Brentanovo uspořádání. Jako zdroj RTG záření posloužila rentgenová lampa s měděnou anodou (40 kV, 30 mA). Rietveldovou analýzou bylo určeno fázové složení a ze stanovených mřížkových parametrů byla zjištěna teoretická hustota materiálu.

### 3.4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Mikrostruktura vzorků byla studována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM, z angl. *scanning electron microscopy*). Metoda spočívá v interakci svazku tzv. primárních elektronů s povrchem zkoumaného materiálu. Elektrony jsou uvolněny vysokým napětím z elektronové trysky (kovové vlákno). Elektromagnetickými čočkami je svazek zkoncentrován a rozpohybován po vzorku po jednotlivých řádcích. Dopad primárních elektronů vyvolá emise více signálů (Obr. 15), které jsou snímány detektory a na základě jejich intenzity z různých míst materiálu je sestaven obraz. Z emitovaného RTG záření lze provést lokální prvkovou analýzu. Pozorovaný vzorek musí být elektricky vodivý, jinak by na něm docházelo ke hromadění náboje, což by znemožnilo analýzu [44].





Obr. 15: Signály uvolněné z materiálu po dopadu primárních elektronů při SEM [44]

Povrch slinutých BCZT disků byl před SEM analýzou vyleštěn, čímž byla odstraněna svrchní vrstva, mající mírně odlišnou mikrostrukturu od jádra materiálu. Vzorky byly nejprve umístěny na velkou petriho misku a kolem každého z nich byl umístěn hliníkový prstenec, který byl naplněn polystyrenovým granulátem. Petriho miska byla umístěna na 20 min do sušárny vyhřáté na 200 °C. Po vychladnutí byly vzorky zatavené v polystyrenu vyjmuty z forem a vybroušeny na automatické brusce Struers TegraForce-5. Postupně byla snižována zrnitost brusných kotoučů a brusné diamantové suspenze. Povrch vzorků byl průběžně kontrolován pomocí stereolupy. Když nebyly v objektivu patrné žádné škrábance, byly vzorky opět umístěny do sušárny vyhřáté na 200 °C, po změknutí polystyrenu byly disky vyjmuty a zbytky polymeru byly rozpuštěny v xylenu. Následovalo termické naleptání vyleštěných vzorků, čímž byly zvýrazněny hranice jednotlivých zrn. Leptání obnášelo zahřátí v elektrické peci na ZrO<sub>2</sub> podložce na teplotu 50 °C pod slinovací teplotu s rychlostí ohřevu 10 °C/min a výdrží na maximální teplotě 10 min. Posledním krokem přípravy BCZT disků pro SEM analýzu bylo jejich pouhličení, čímž byla zjištěna elektrická vodivost. Uhlíková vrstva tloušťky 15 nm byla na vzorky deponována technologií vakuového napařování pomocí přístroje Leica EM ACE600. Mikrostruktura vzorků byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.

Z BCZT vrstev byl pouze odlomen vzorek o rozměrech přibližně 5×5 mm, který byl pouhličen a přímo analyzován.

Střední velikost zrn slinuté BCZT keramiky byla vyhodnocena lineární průsečíkovou metodou dle normy ČSN EN ISO 13383-1 [45]. Na SEM snímku byly narýsovány tři vodorovné úsečky a dvě úsečky ve směru úhlopříček. U každé úsečky bylo spočítáno, kolik zrn protíná. Střední velikost zrn  $d_{stř}$  [μm] byla následně vypočítána ze vztahu:

$$d_{stř} = \frac{l \cdot m}{l_m \cdot n}, \quad (31)$$

kde  $l$  je délka úsečky [mm],  $m$  hodnota uvedená na měřítku snímku [μm],  $l_m$  skutečný rozměr měřítka snímku [mm] a  $n$  je počet zrn protnutých úsečkou. Toto stanovení bylo provedeno u každého vzorku na dvou snímcích, výsledky ze všech úseček byly zprůměrovány a byla vypočítána směrodatná odchylka.

### 3.4.4 Stanovení piezoelektrických a dielektrických koeficientů

Na ploché strany slinutých disků a vrstev byla nejprve natřena tenká vrstva elektricky vodivé pasty, obsahující stříbrné částice, čímž byly na vzorcích vytvořeny elektrody.

Piezoelektrické nábojové koeficienty  $d_{33}^*$  byly naměřeny na přístroji AixPES od výrobce AixACCT. Přístroj používá tzv. nepřímou metodu měření nábojového koeficientu, která je rychlejší, protože vzorky nemusí být předem napólovány. Je tedy využíváno nepřímého piezoelektrického jevu, kdy je na vzorek působeno vnějším el. polem a pomocí laserového interferometru se měří změny jeho rozměrů.

Přístroj nabízí dvě techniky stanovení  $d_{33}^*$ . První je klasický přístup, kdy se na vzorek postupně vkládá různé stejnosměrné napětí a měří se změna jeho geometrie, čímž vznikne tzv. *butterfly loop* (Obr. 8). Koeficient  $d_{33}^*$  je následně vyhodnocen jako směrnice přímky v oblasti nejlineárnější části této závislosti, která je poměrně subjektivní.

V této práci byla použita druhá metoda. Na vzorek bylo postupně přikládáno určité stejnosměrné předpětí (tzv. *bias*, v našem případě  $\pm 3$  kV), zároveň bylo aplikováno malé sinusové napětí (50 V) s frekvencí 1 kHz a danou amplitudou. Interferometr pokaždé zaznamenal změnu geometrie vzorku a takto byl  $d_{33}^*$  koeficient zaznamenán pro různé hodnoty stejnosměrného předpětí. Byla tedy získána křivka piezoelektrického nábojového koeficientu, ze které lze výslednou hodnotu  $d_{33}^*$  vyhodnotit třemi způsoby. Prvním je proložení oblasti saturace piezoelektrické křivky přímkou, na které je hodnota  $d_{33}^*$  odečtena v bodě odpovídajícímu nulovému předpětí (Obr. 16a). Druhou možností je zprůměrování všech hodnot  $d_{33}^*$  v oblasti saturace (Obr. 16b). Třetí je odečtení  $d_{33}^*$  přímo z piezoelektrické křivky v bodě příslušícímu nulovému předpětí (Obr. 16c). První dva způsoby nejsou pro bezolovnatou keramiku vhodné, protože u ní s rostoucím předpětím dochází k poklesu  $d_{33}^*$ . V předchozích výzkumech bylo ověřeno, že pro BCZT je nejvhodnější třetí způsob, který nejvíce koreluje s  $d_{33}$  koeficientem získaným přímou metodou, tzv. *The Berlincourt Method* (napólovaný vzorek se stlačí určitou silou a změří se velikost vygenerovaného náboje).

Pomocí přístroje AixPES byla dále naměřena teplotní závislost relativní permitivity, ze které je možné vyhodnotit teploty fázových přechodů, tedy i hodnotu  $T_C$ . Následně byly vzorky napólovány napětím  $3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , kterému byly disky vystaveny v silikonovém oleji za laboratorní teploty po dobu 10 min.

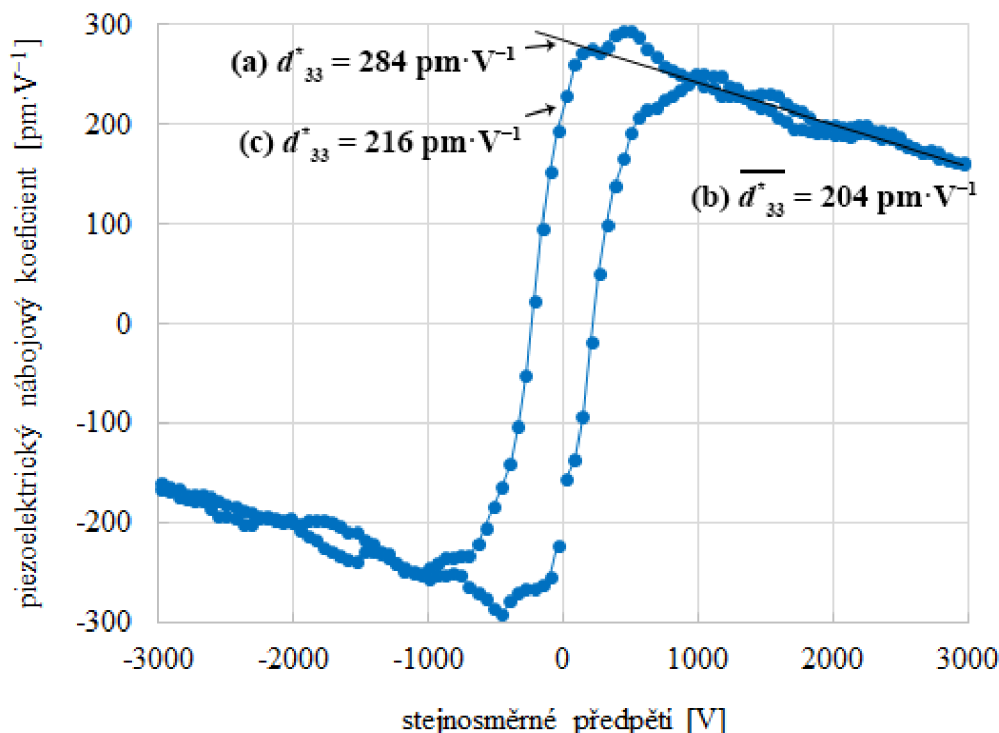
Po uplynutí 24 h od napólování byly vzorky měřeny frekvenční metodou na impedančním analyzátoru Agilent 4294A. Byla stanovena rezonanční  $f_r$  a antirezonanční frekvence  $f_a$  [Hz], impedance při rezonanční frekvenci  $Z_m$  [ $\Omega$ ], paralelní kapacita  $C_p$  [F] a ztrátový činitel  $\tan \delta$  [-]. Poslední dvě jmenované veličiny byly měřeny při frekvenci 1 kHz, což je u piezoelektrik zvykem.

Zbylé veličiny byly dopočítány – relativní permitivita  $\epsilon_r$  spojením vztahů (4) a (5), napět'ový koeficient  $g_{33}$  dle (16), faktor kvality FOM z (21) a činitel mechanické jakosti  $Q_m$  [-] podle:

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_r \cdot Z_m \cdot C_p \cdot \left( \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \right)}. \quad (32)$$

Elektromechanický planární koeficient  $k_p$  [-] byl pro vzorky tvaru disku počítán ze vztahu [26]:

$$k_p = \left[ 2,51 \cdot \frac{f_a - f_r}{f_r} - \left( \frac{f_a - f_r}{f_r} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (33)$$



Obr. 16: Vyhodnocení  $d_{33}^*$  koeficientu z naměřené piezoelektrické křivky

### 3.4.5 Další analytické metody

Pro následující analýzy nemusely být vzorky nijak upravovány a byly měřeny přímo.

Teplotní stabilita BCZT xerogelu byla proměřena pomocí **simultánní termické analýzy** (TG/DTA). Tato metoda je spojením termogravimetrie (TG), sledující úbytek hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, a diferenční termické analýzy (DTA), která je založena na měření teplot zkoumaného vzorku a standardu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ze kterých je vyhodnoceno uvolněné či spotřebované teplo během rozkladných procesů. Stanovení bylo provedeno na přístroji SETARAM TG 96. Jako atmosféra byla použita směs kyslíku a dusíku v poměru 1 : 4, tedy simulace vzduchu.

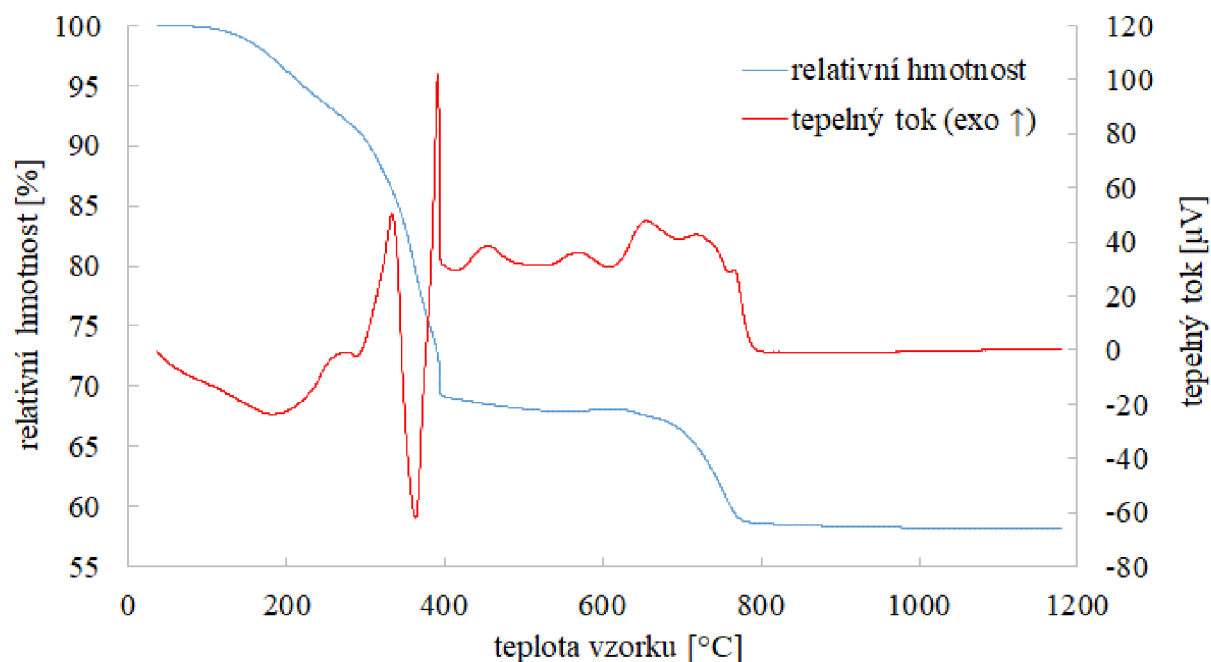
Distribuce velikosti částic v BCZT práškových prekurzorech byla určena **laserovou difrakcí** pomocí přístroje HORIBA Partica LA-950. Detektory okolo kyvety se vzorkem bylo snímáno monochromatické záření difraktované na jednotlivých částicích a na základě velikostí difrakčních obrazců bylo stanoveno zastoupení jednotlivých frakcí v rozmezí velikostí částic 10 nm až 3 mm. Měření bylo provedeno ve vodném prostředí, ve kterém byly částice dispergovány ultrazvukem.

**Reologické chování** BCZT suspenzí pro tape casting bylo vyhodnoceno prostřednictvím rotačního reometru HAAKE MARS II, za použití geometrie soustředných válců. Byly naměřeny tokové křivky, tedy závislosti smykového napětí na smykové rychlosti, nejprve při klesající a následně rostoucí smykové rychlosti. Z tokových křivek byly vypočítány viskozitní křivky, čili závislosti dynamické viskozity na smykové rychlosti, ze kterých bylo vyhodnoceno tokové chování BCZT suspenzí.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Zjištění vhodné kalcinační teploty pro přípravu BCZT prekurzoru

Kalcinací vysušeného BCZT gelu (xerogelu) by měla vzniknout čistá perovskitová fáze  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ . Z ekonomických důvodů a aby nedocházelo k velkému nárůstu velikosti částic v práškovém prekurzoru, se volí co možná nejnižší teplota. Aby byla zvolena dostatečná kalcinační teplota, byla provedena TG/DTA analýza BCZT prekurzoru.



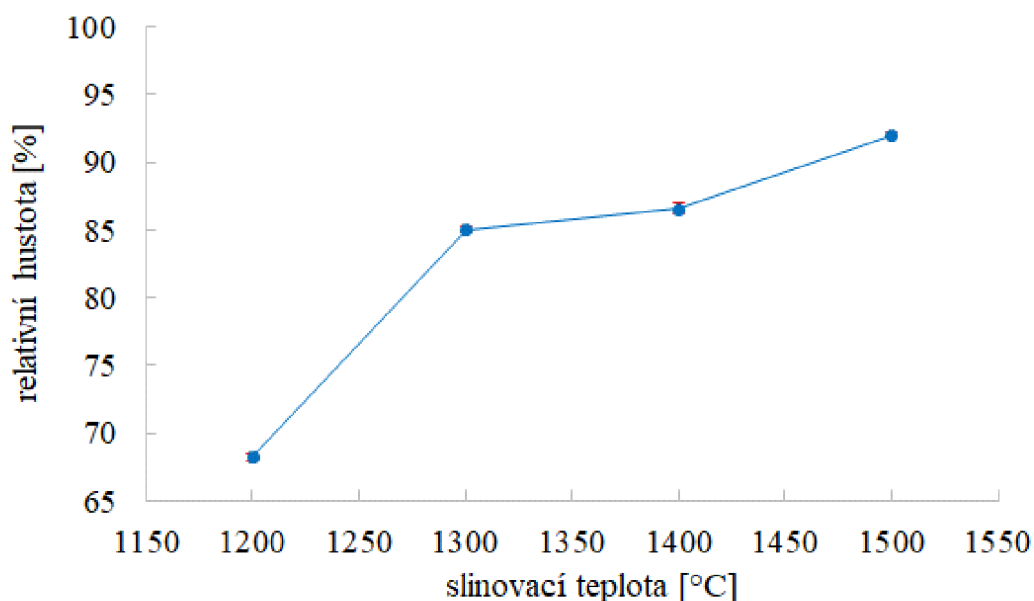
Obr. 17: Výsledky TG/DTA analýzy BCZT xerogelu

Z výsledků TG/DTA analýzy (Obr. 17) je patrné, že při zahřívání xerogelu dochází k výraznému úbytku hmotnosti ve dvou stupních. K prvnímu dochází v teplotním rozmezí 300–400 °C, druhý nastává v intervalu přibližně 700–780 °C. Počáteční endotermní děj, provázený pomalým úbytkem hmotnosti, trvajícím přibližně do 250 °C, odpovídá pravděpodobně odpařování zbytku rozpouštědel. Při hlavním úbytku hmotnosti o asi 25 %, který začíná při 300 °C, dochází k endotermnímu ději, který je vzápětí následován procesem exotermním. To odpovídá nejspíše odštěpování octanových ligandů ze struktury gelu, které je těsně před dosažením 400 °C zakončeno vznikem fáze meziproduktu dle (24). Meziprodukt je teplotně stálý zhruba do 700 °C, následně podléhá pyrolýze dle (25) za vzniku  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ . To je doprovázeno 10% úbytkem hmotnosti a exotermním píkem, který reprezentuje krystalizaci perovskitové BCZT fáze, která je ukončena přibližně při 790 °C. S pokračujícím nárůstem teploty až do 1200 °C nedošlo k dalšímu úbytku hmotnosti ani vývinu tepla. Proto byla pro syntézu keramického práškového prekurzoru zvolena teplota kalcinace 800 °C, výdrž na této teplotě byla vybrána 4 h.

Naměřené hodnoty souhlasí s literaturou, kdy v předchozích výzkumech při použití stejných výchozích látek byla teplota kalcinace zvolena 800 °C/5 h [39], resp. 800 °C/2 h [46].

## 4.2 Optimalizace lisování BCZT disků

Pro získání dobrých piezoelektrických vlastností je nutné vyrobit BCZT keramiku s vysokou hustotou (kolem 95 % teoretické hustoty [36]) ve tvaru, u kterého jsme schopni přesně změřit jeho geometrické rozměry. Jedním z používaných tvarů je plochý disk, který se z práškového prekurzoru tvaruje lisováním. Mezi používanými hodnotami lisovacího tlaku je ale v literatuře velký rozptyl (100–375 MPa [32,47]). Pro začátek byl tedy zvolen tlak 150 MPa, při kterém byly disky o průměru 12 mm vylisovány na uniaxiálním lisu, poté byly slinuty při různých teplotách a následně byla změřena jejich hustota. V počáteční fázi výzkumu nebyl BCZT prekurzor (značený jako BCZT\_I) mlet v planetovém mlýnu, jak je uvedeno v kapitole 3.1, po kalcinaci byl pouze manuálně rozetřen v třecí misce.

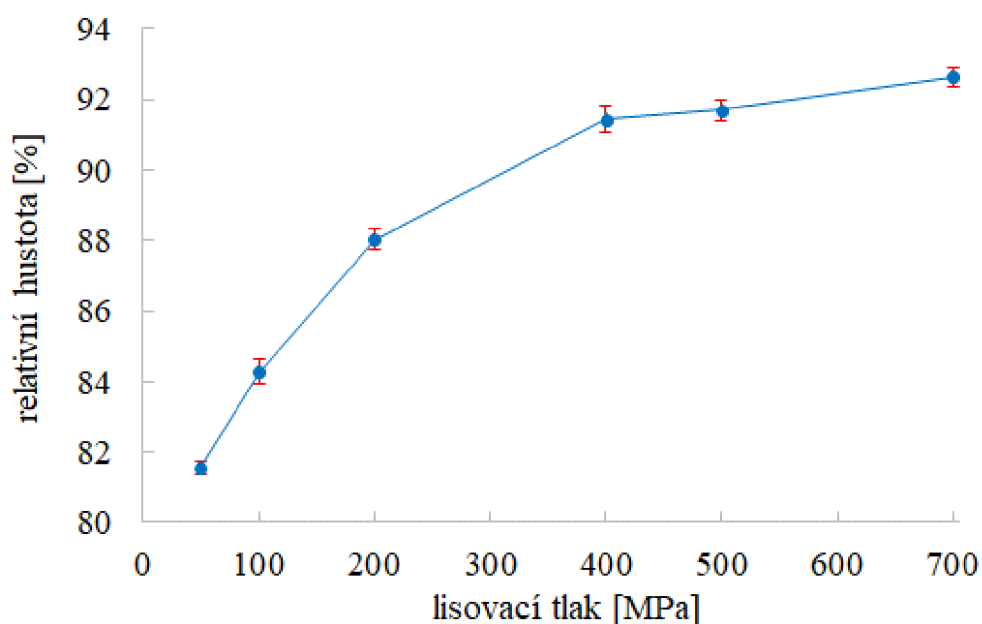


Obr. 18: Relativní hustota BCZT disků lisovaných při 150 MPa, slinutých při různých teplotách

Disky vylisované při 150 MPa dosáhly nejvyšší hustoty ( $92,0 \pm 0,2$ ) % při 1500 °C, při nižších slinovacích teplotách nepřesáhla jejich relativní hustota 87 %. Hlavním problémem však bylo, že disky po lisování řádně nedržely tvar, a i přes opatrnou manipulaci se často stávalo, že odpadla část jejich hrany. Většina připravených disků tedy měla nepravidelný tvar a jejich přesná geometrie by nešla určit, což znemožnilo měření piezoelektrických koeficientů. Před podrobnějším zkoumáním vlivu slinovací teploty na fázové složení, mikrostrukturu a piezoelektrické vlastnosti musel být nejprve optimalizován proces lisování disků.

### 4.2.1 Lisování při různých tlacích

Hutnost slinuté keramiky se nemusí s rostoucím lisovacím tlakem pouze zvyšovat, jak bylo dokázáno u systému na bázi KNN [48]. Byla tedy prošetřena závislost relativní hustoty BCZT disků slinutých při 1400 °C na lisovacím tlaku. Tlaky 50–400 MPa byly dosaženy pouze na jednostranném lisu, tlaky 500 a 700 MPa byly aplikovány pomocí CIP, do kterého byly vkládány vzorky předlisované na 100 MPa.



Obr. 19: Vliv lisovacího tlaku na relativní hustotu BCZT disků, slinutých při 1400 °C

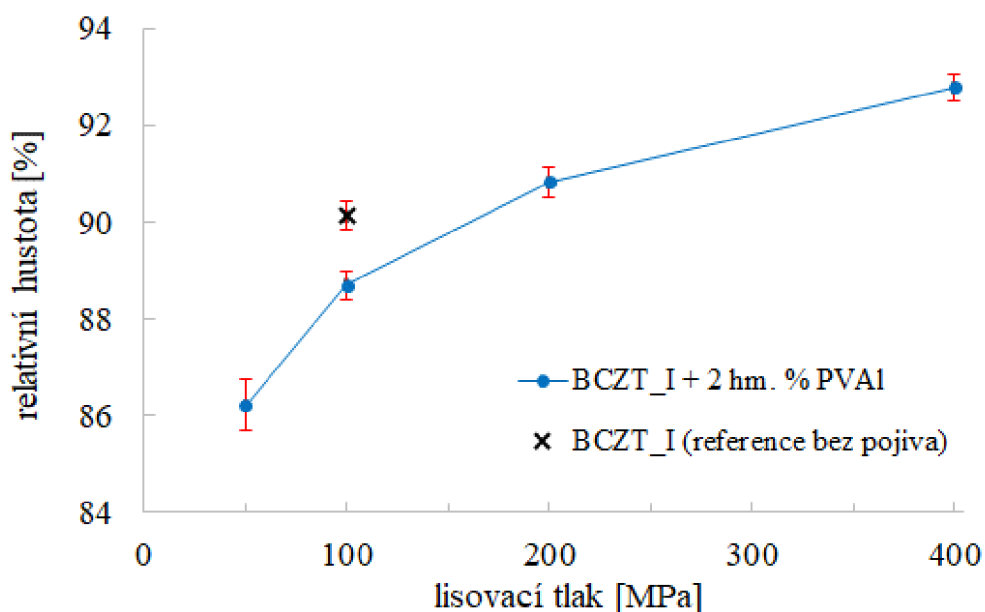
Bylo zjištěno, že s rostoucím lisovacím tlakem dochází i k nárůstu relativní hustoty BCZT keramiky. Při 700 MPa, což byla maximální hodnota, jakou dokázal použitý CIP vyvinout, byla hustota zvýšena na  $(92,6 \pm 0,3) \%$ , což je více než u tlaku 150 MPa při slinování na 1500 °C. Ani při vysokých tlacích však nebylo dosaženo disků s dokonalým tvarem. Při 50 MPa prášek neměl skoro žádnou soudržnost, při 100 a 200 MPa disky držely lépe, ale většinou z nich kousek upadnul. Při 400 MPa na uniaxiálním lisu sice prášek u sebe držel poměrně dobře, ale povrch disku byl mírně popraskaný, a navíc se objevily problémy s odformováním disků. Při tomto tlaku se dostávalo určité množství prášku mezi pohyblivé části formy, což vytvořilo tření a značně ztížilo její otevírání. Do vyšších tlaků tedy na jednostranném lisu zacházeno nebylo, vzorky byly předlisovány na 100 MPa a vylisovány na CIP. Při manipulaci s předlisovanými disky při přípravě pro CIP však docházelo k jejich poškození. Hlavním problémem tedy zůstalo zachování tvaru vylisovaných disků před slinutím.

U této řady vzorků byla provedena i XRD analýza. Všechny vzorky vykazovaly stejné fázové složení, kdy byly tvořeny výhradně tetragonální fází BCZT. Poměr mřížkových parametrů  $c/a$ , který je ukazatelem tetragonality, dosahoval u všech tlaků téměř shodné hodnoty. Vliv lisovacího tlaku na fázové složení tedy prokázán nebyl.

#### 4.2.2 Přidání polyvinylalkoholu jako pojiva

U mnohých studií [32,36,39,46] bylo dostatečné soudržnosti vylisovaných vzorků dosaženo přidáním organického pojiva, v drtivé většině se jednalo o polyvinylalkohol (PVAI). Bylo tedy rozhodnuto o přidání 2 hm. % PVAI do práškového prekurzoru. Toho bylo docíleno tak, že bylo v plastové lahvi se šroubovacím uzávěrem rozpuštěno potřebné množství PVAI v deionizované vodě, následně byl přidán BCZT prášek a mlecí kuličky ze  $ZrO_2$  o průměru 0,5 mm. Poměr prášku, mlecích těles a vody byl 1 : 2 : 2. Poté byla láhev uzavřena a umístěna na mlecí stoličce, kde byl obsah po dobu 1 h homogenizován. Následně byla suspenze slita od mlecích těles do krystalizační misky a vysušena v sušárně při 90 °C po dobu 24 h. Po vysušení zůstala na prášku krusta z PVAI, takže prekurzor ve výsledku obsahoval méně než 2 hm. % PVAI.

Poté byly při tlacích 50–400 MPa vylisovány disky, které byly slinuty při 1400 °C. Aby bylo ze vzorků odstraněno pojivo, byl zvolen odlišný slinovací režim dle [32]. Počáteční rychlost ohřevu na 500 °C činila 1 °C/min, na této teplotě bylo setrváno 2 h a dále již bylo pokračováno klasickou rampou 5 °C/min na 1400 °C s výdrží 4 h. Při tlaku 100 MPa byly vylisovány i referenční vzorky bez pojiva, které byly slinuty klasickým režimem při 1400 °C.

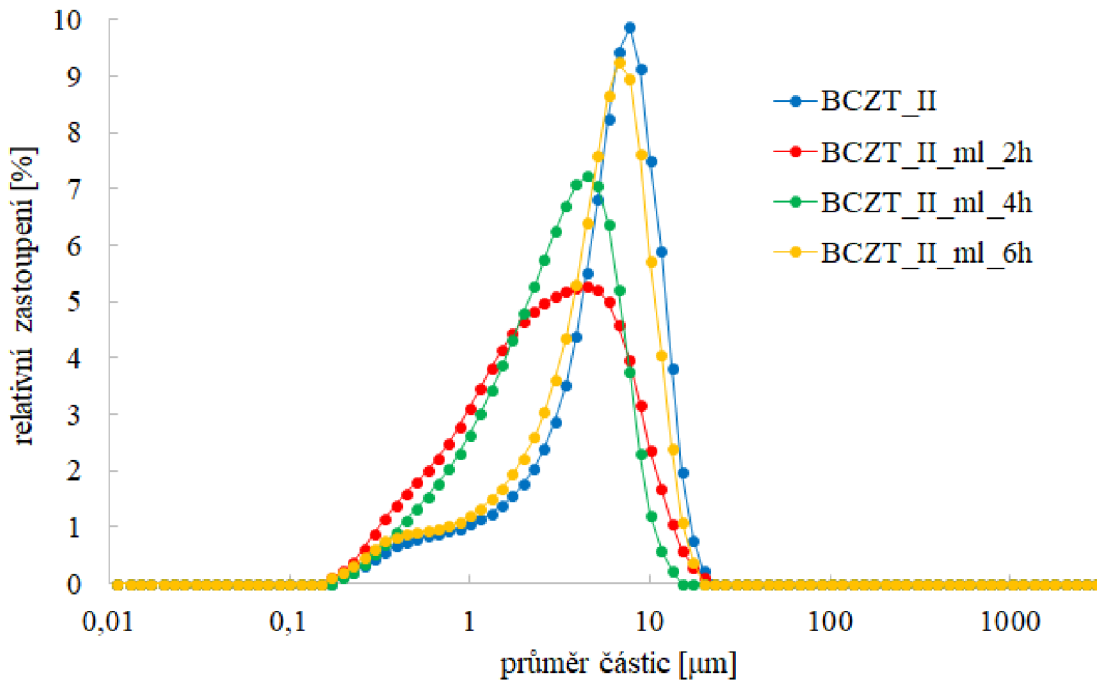


Obr. 20: Vliv lisovacího tlaku na relativní hustotu BCZT disků pojených PVAI, slinutých při 1400 °C

Stejně jako u nepojených vzorků lze pozorovat nárůst hustoty s rostoucím lisovacím tlakem. Porovnáním Obr. 20 a Obr. 19 lze zjistit, že přidání pojiva mělo za následek zvýšení hustoty při všech čtyřech zkoumaných tlacích. Nárůst je s klesajícím tlakem výraznější. Rovněž tvar slinutých disků byl přesný a již nedocházelo k jejich rozpadání při manipulaci. Pokud by nebyla připravena reference bez pojiva, bylo by nadále pracováno s disky pojenými PVAI. Nicméně disky bez pojiva vylisované při 100 MPa dosáhly relativní hustoty (90,1 ± 0,4) %, což je o 1,4 % více než v případě pojených vzorků lisovaných při stejném tlaku. Reference navíc i bez pojiva pěkně držela tvar. Je zvláštní, že při zkoumání vlivu tlaku na hustotu u nepojených vzorků (Obr. 19) bylo při 100 MPa dosaženo hustoty pouze (84,3 ± 0,4) %. To bylo přisouzeno nepravidelné velikosti částic v ručně drceném práškovém prekurzoru BCZT\_I. Reference byla pravděpodobně vylisována z menších částic, protože prekurzor BCZT\_I již docházel, takže na dně zásobní nádoby patrně zbyly menší částice, které měly díky většímu měrnému povrchu lepší soudržnost. Bylo tedy rozhodnuto, že nově připravený prekurzor BCZT\_II bude cíleně pomlet v planetovém mlýnu a tato teorie bude ověřena. V případě jejího potvrzení bude od použití PVAI jako pojiva upuštěno.

#### 4.2.3 Pomletí práškového prekurzoru před lisováním

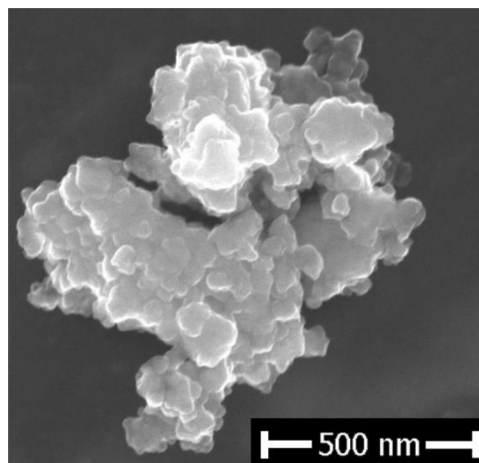
Část práškového prekurzoru připraveného druhou sol-gel syntézou (BCZT\_II) byla pomletá v planetovém mlýnu. S malými množstvími prášku byly otestovány doby mletí 2 h, 4 h a 6 h. Výsledná distribuce velikosti částic byla posouzena laserovou difrakcí.



Obr. 21: Distribuce velikosti částic v mletém a nemletém BCZT\_II prekurzoru

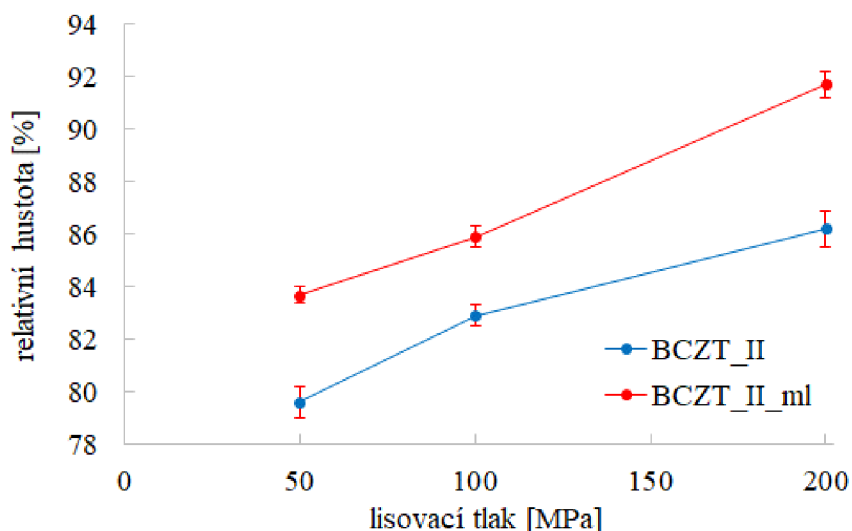
Z Obr. 21 je zřejmé, že nejúčinnější bylo mletí po dobu 2 h, kdy je velikost částic posunuta k nejmenším hodnotám. Mletí 4 h vedlo k velmi podobné distribuci velikosti částic, kdy lze pozorovat mírný úbytek submikronových částic a zvýšení četnosti výskytu částic o průměru 4–5 μm. Mletí po dobu 6 h je již značně kontraproduktivní, neboť s pokračujícím namáháním BCZT částic již nedochází k jejich rozpadu, ale naopak k nárůstu velikosti agregátů, kdy po 6 h mletí bylo dosaženo prakticky stejné distribuce velikosti částic jako v původním nemletém prášku. Pro výrobu disků byl tedy BCZT\_II prekurzor pomlet po dobu 2 h.

Tvar částic byl posouzen pomocí SEM. Z Obr. 22 je patrné, že BCZT částice syntetizované metodou sol-gel mají rozměry desítek až stovek nm, avšak ochotně tvoří větší agregáty. Laserovou difrakcí tedy nebyly měřeny velikosti izolovaných částic, ale agregátů.



Obr. 22: Snímek ze SEM, zachycující morfologii částic pomletého BCZT\_II prekurzoru

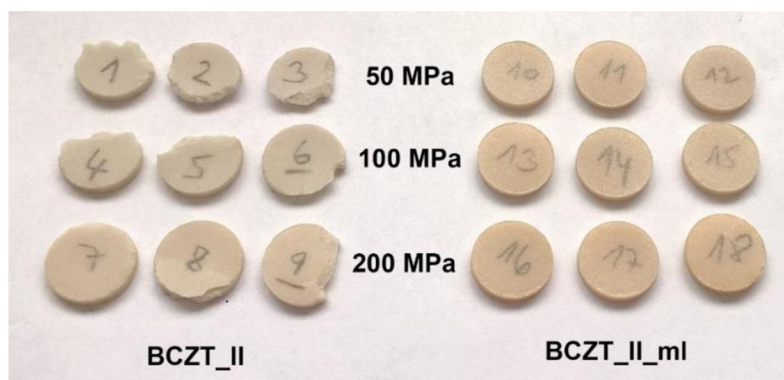




Obr. 23: Relativní hustota disků lisovaných z ml. a neml. BCZT\_II prekurzoru, slinutých při 1400 °C

Disky z pomletého prekurzoru byly opět vylisovány při různých tlacích (50–200 MPa) a při každém tlaku byly vyrobeny i reference z nepomletého prášku. Po slinutí na 1400 °C byla stanovena relativní hustota (Obr. 23). Bylo dokázáno, že snížení velikosti částic vede ke zvýšení relativní hustoty při všech tlacích, kdy nejvyšší dosažená hustota činila  $(91,7 \pm 0,5)$  %. Tlak 400 MPa nebyl na uniaxiálním lisu aplikován, protože již při 200 MPa docházelo u mletého prášku k problémům s otevíráním formy. Současně se zvýšením hustoty se u pomletého prášku výrazně zlepšila i soudržnost, což demonstruje Obr. 24. Disky z nemletého BCZT\_II prekurzoru při 50 a 100 MPa držely velmi špatně a při zacházení s nimi pomocí pinzety byla vždy část ulomena, při 200 MPa se soudržnost mírně zlepšila, ale z přibližně pěti pokusů byl připraven pouze jeden celistvý disk (vzorek č. 7). Oproti tomu pomletý BCZT\_II prekurzor už při 50 MPa dosáhl dostatečné soudržnosti na to, aby z něj mohly být vyrobeny nepoškozené pravidelné disky.

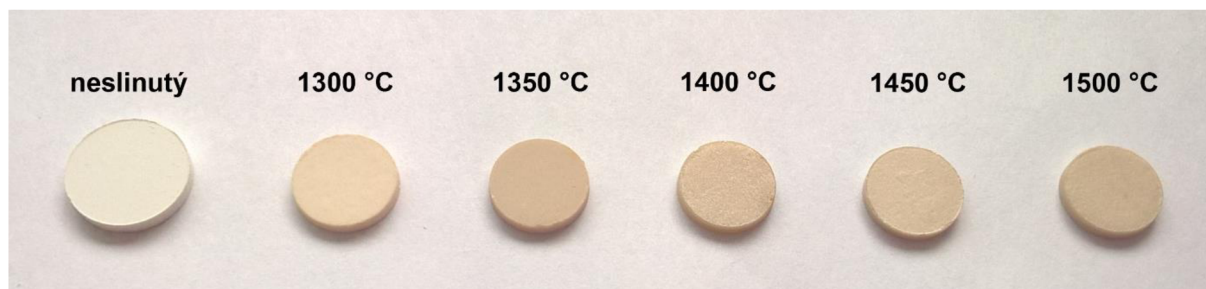
Na základě těchto výsledků bylo rozhodnuto, že pro další experimenty budou disky připraveny z pomletého BCZT\_II prekurzoru, který bude předlisován na uniaxiálním lisu při 100 MPa a následně vylisován při 700 MPa pomocí CIP. Tlak 100 MPa byl zvolen namísto 50 MPa proto, aby byla zvýšena odolnost disků proti poškození během přípravy pro CIP. Tlak 700 MPa při CIP vychází z Obr. 19, kdy se u pomletého prekurzoru očekává stejný trend jako u nemletého, tedy že relativní hustota slinuté keramiky bude s tlakem neustále růst.



Obr. 24: Disky připravené lisováním mletého a nemletého BCZT\_II prekurzoru, slinuté na 1400 °C

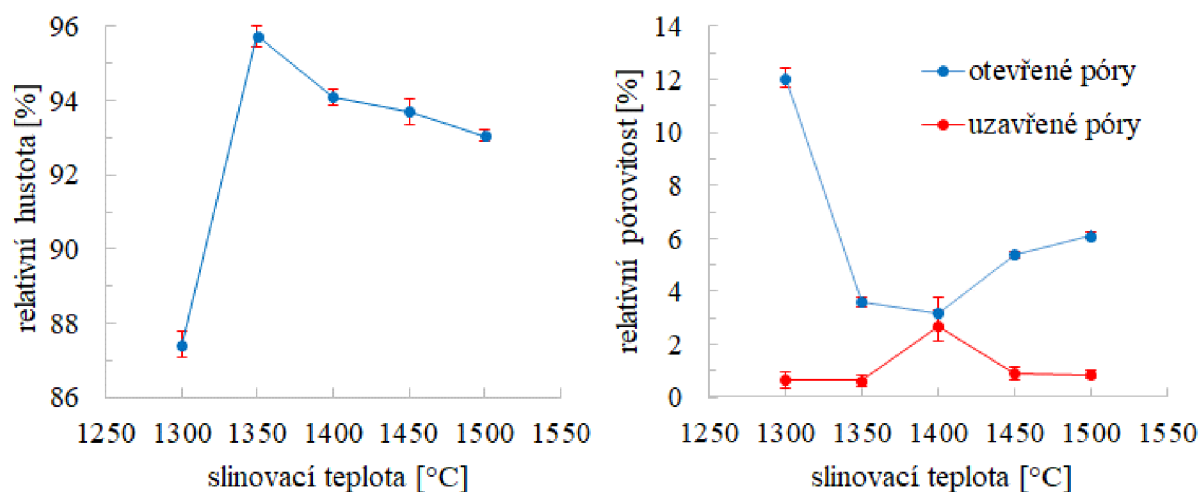
### 4.3 Vliv slinovací teploty na vlastnosti BCZT keramiky

Po optimalizování lisovacího procesu mohlo být přistoupeno k hlavní části výzkumu, a tedy prozkoumání vlivu slinovací teploty na hustotu, mikrostrukturu, fázové složení a piezoelektrické vlastnosti BCZT keramiky a vzájemný vztah těchto vlastností. Disky byly slinuty při teplotách 1300–1500 °C s krokem po 50 °C, výdrž na max. teplotě činila 4 h. Porovnání vzhledu slinutých disků oproti vylisovanému prekurzoru zachycuje Obr. 25.

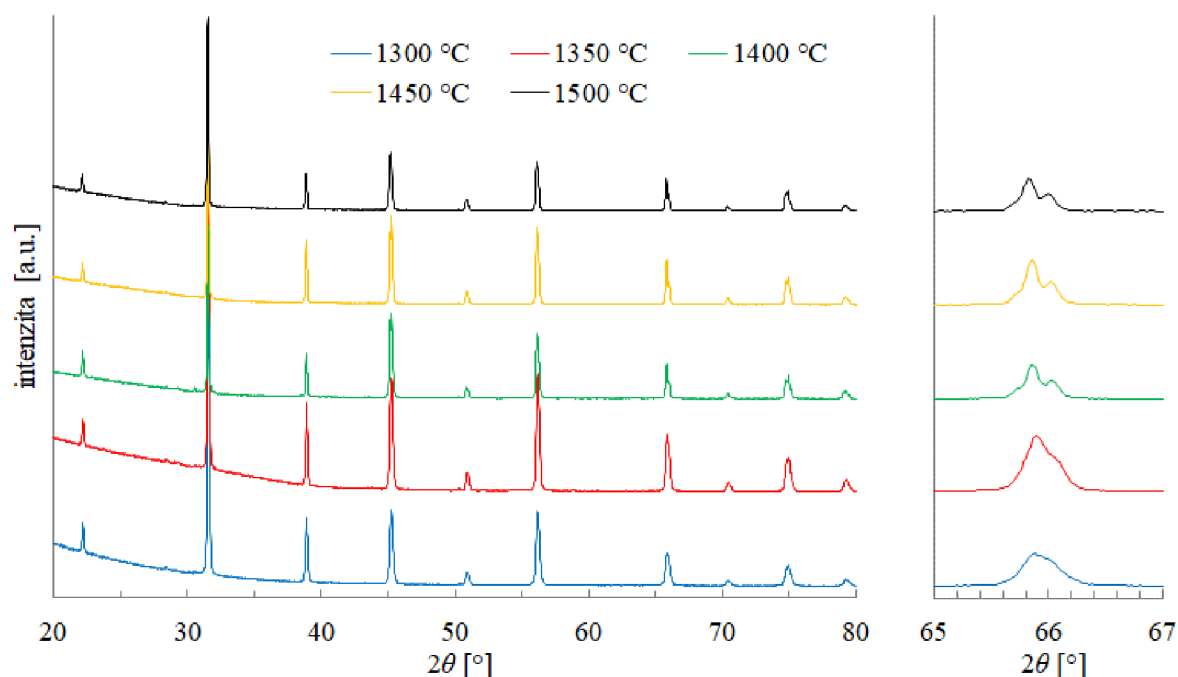


Obr. 25: Disky z BCZT keramiky, slinuté při různých teplotách

Z Obr. 26 je zřejmé, že hustota BCZT keramiky dosáhla maxima při slinovací teplotě 1350 °C, kdy byla naměřena hodnota  $(95,8 \pm 0,3)$  % teoretické hustoty. Při 1400 °C následuje pokles na  $(94,1 \pm 0,2)$  %. S dalším nárůstem slinovací teploty hustota ještě nepatrně klesá. Z hlediska pórovitosti stojí za zmínku nárůst podílu uzavřených pórů při 1400 °C, kdy zaujímají  $(2,7 \pm 0,6)$  % objemu materiálu. Při ostatních slinovacích teplotách se uzavřená pórovitost pohybuje pod hranicí 1 %. Nárůst při 1400 °C je patrně způsoben odlišnou mikrostrukturou materiálu (Obr. 28), kdy lze pozorovat převážně velká zrna s ostrými hranami, která na sebe těsně přiléhají, což vede k vytvoření většího množství uzavřených pórů. Při ostatních teplotách jsou zrna spíše oblá, a tedy pórovitost má charakter zejména spojitých kanáleků.



Obr. 26: Vliv slinovací teploty na relativní hustotu a pórovitost disků z BCZT keramiky



Obr. 27: Výsledky XRD analýzy BCZT keramiky, slinuté při různých teplotách

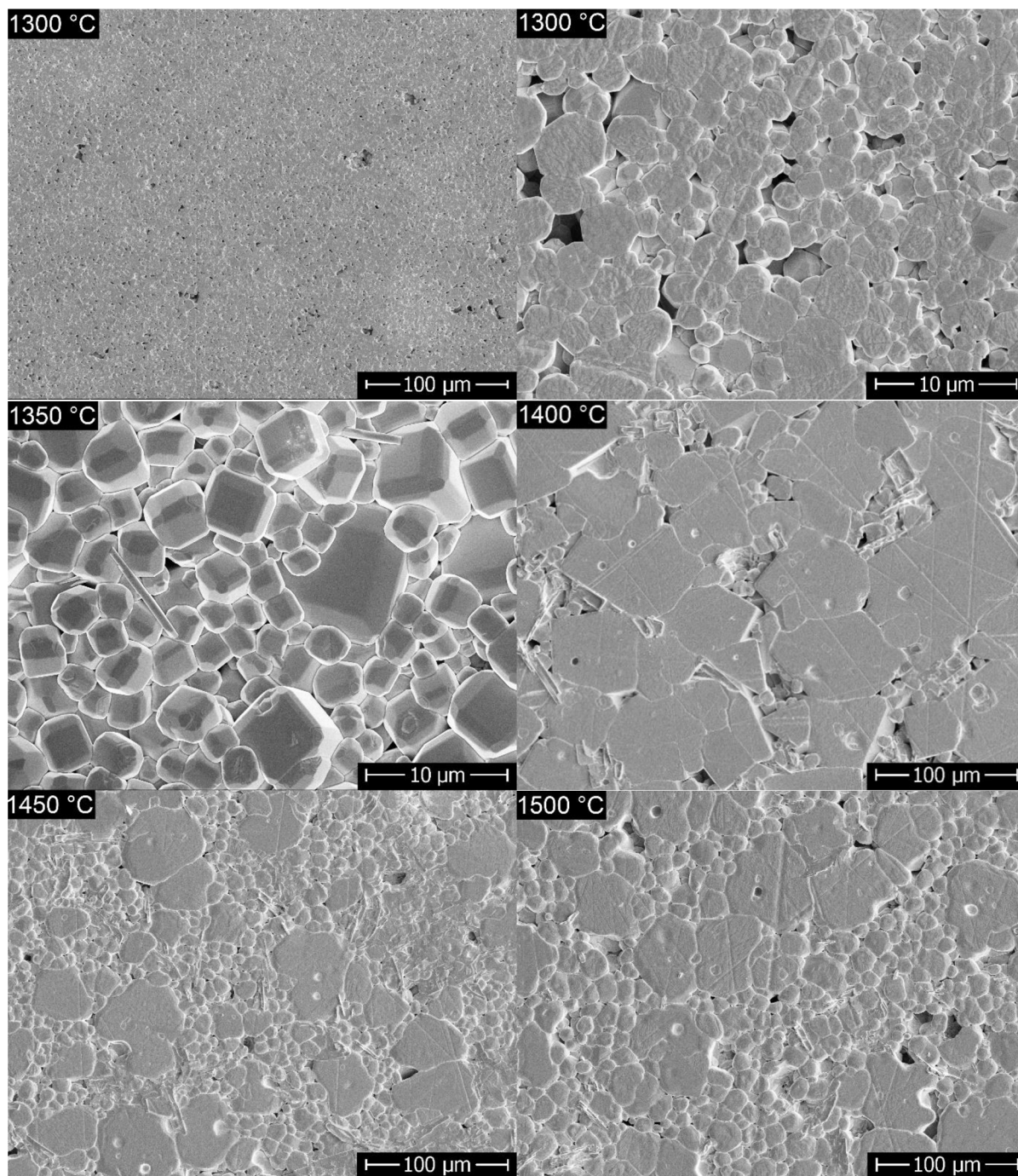
Všechna naměřená XRD spektra (Obr. 27) odpovídají struktuře perovskitu s tetragonální modifikací jako majoritní fázi, byla detekována i přítomnost orthorombické fáze. Z detailu píku nacházejícího se okolo  $2\theta \approx 66^\circ$  lze vypočítat, že při nižších slinovacích teplotách nedochází k jeho rozštěpení, které je pro tetragonální fázi typické. Při 1300 °C je patrný pouze letný náznak rozštěpení, kdy tato slinovací teplota není pravděpodobně dostatečná pro přesné uspořádání atomů do tetragonální mřížky a materiál částečně vykazuje kubickou strukturu, která je paraelektrická. U 1350 °C je situace podobná, štěpení je však znatelnější. Teprve od 1400 °C lze o BCZT říct, že prokazatelně obsahuje feroelektrickou tetragonální fázi. Tyto výsledky korelují s naměřenými hodnotami  $d_{33}^*$ , které budou diskutovány níže.

Ze stanovených mřížkových parametrů byla vypočítána teoretická hustota BCZT keramiky, která u všech vzorků činila  $5,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , což zhruba odpovídá hodnotám z literatury [39]. Dále byl pro každý vzorek spočítán poměr  $c/a$ , kterým se kvantifikuje tetragonalita.

Tab. 6: Poměry mřížkových parametrů  $c/a$  získané XRD analýzou

| vzorek | 1300 °C  | 1350 °C  | 1400 °C  | 1450 °C  | 1500 °C  |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $c/a$  | 1,002542 | 1,002208 | 1,002061 | 1,001916 | 1,001958 |

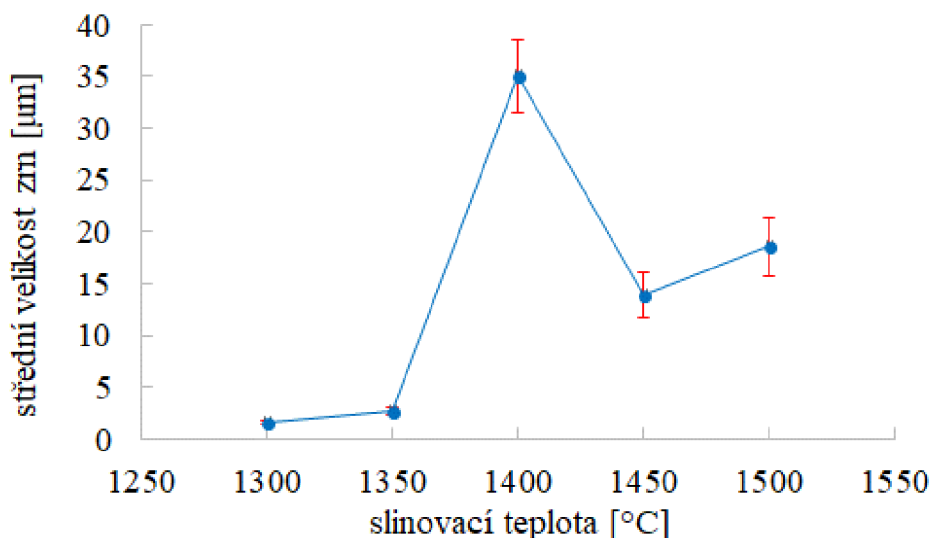
V Tab. 6 lze až do 1450 °C pozorovat pokles  $c/a$  s rostoucí teplotou, i když by tomu mělo být právě naopak, protože ve spektru je pozorován nárůst tetragonality se slinovací teplotou. Příčinou může být softwarový model BCZT, který byl použit při vyhodnocení. Protože knihovna sloučeninu  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  neobsahovala, byla její struktura manuálně odvozena z  $\text{BaTiO}_3$ . Jelikož však při nižších teplotách nemusí být atomy přítomny v očekávaných mřížkových pozicích, může model poskytovat zkreslené údaje. Mezi 1450 °C a 1500 °C poměr  $c/a$  vzrostl, kdy model již zřejmě odpovídá skutečné struktuře materiálu.



Obr. 28: Snímky ze SEM, zachycující mikrostrukturu BCZT disků, slinutých při různých teplotách

Ze snímků z rastrovací elektronové mikroskopie (Obr. 28) byla vyhodnocena střední velikost zrn slinuté BCZT keramiky (Obr. 29). U 1300 °C je patrná jemnozrná struktura, kdy střední velikost zrn dosahuje pouze  $(1,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$ . Při 1350 °C k výraznější změně mikrostruktury nedošlo, velikost zrn se přibližně zdvojnásobila. Oproti tomu při 1400 °C došlo k rychlému nárůstu velikosti zrn na  $(35 \pm 4) \mu\text{m}$ . Změnil se také jejich tvar, kdy namísto zakulacených jsou pozorována zrna s ostrými hranami. U teploty 1450 °C však nedošlo k dalšímu růstu, ale naopak k poklesu na  $(14 \pm 2) \mu\text{m}$ . Střední velikost však není u této teploty úplně vypovídající, protože v materiálu jsou pozorována zrna dvou frakcí. Zdá se, že část zrn

zůstala oproti 1400 °C v téměř nezměněném stavu a část se rozpadla v daleko menší fragmenty. Při 1500 °C je situace v podstatě stejná, střední velikost však vzrostla na  $(19 \pm 3)$   $\mu\text{m}$ .



Obr. 29: Vliv slinovací teploty na střední velikost zrn BCZT keramiky

Pokles velikosti zrn u 1450 °C nastal pravděpodobně v důsledku fázové přeměny. Jelikož ale při XRD analýze (Obr. 27) nebyl mezi vzorky slinutými při 1400, 1450 a 1500 °C pozorován žádný výrazný rozdíl, muselo se jednat o vratný fázový přechod. V teplotním rozmezí 1400–1450 °C zřejmě došlo k přeměně části zrn v modifikaci, která je stabilní pouze za vysokých teplot, načež při ochlazení došlo k rekrystalizaci tetragonální fáze, která ovšem díky velkému počtu nukleí vytvořila drobná zrna. Vysokoteplotní modifikací mohla být tavenina, případně pevná fáze s odlišnou krystalografickou soustavou. Tento fázový přechod není v literatuře nijak diskutován, avšak pokles střední velikosti zrn mezi 1400 a 1425 °C (i když ne tak výrazný jako v našem případě) již zaznamenán byl [39]. Pokud nad 1400 °C opravdu dochází k fázové transformaci, tak by nestabilní fázi bylo možné identifikovat prostřednictvím vysokoteplotní XRD analýzy. Teoreticky by rychlým ochlazením vzorku ze slinovací teploty mohla jít nestabilní fáze přechladit a analyzovat XRD při laboratorní teplotě.

Tab. 7: Naměřené dielektrické a piezoelektrické veličiny BCZT disků, slinutých při různých teplotách

| vzorek         | $C_p$ [nF] | $\tan \delta$ | $f_a$ [kHz] | $f_r$ [kHz] | $Z_m$ [ $\Omega$ ] | $d_{33}^*$ [pC·N <sup>-1</sup> ] |
|----------------|------------|---------------|-------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
| <b>1300 °C</b> | 0,967      | 0,130         | 280,88      | 278,90      | 607,5              | 50                               |
| <b>1350 °C</b> | 1,061      | 0,030         | 323,18      | 320,06      | 255,6              | 65                               |
| <b>1400 °C</b> | 0,832      | 0,023         | 318,49      | 295,11      | 38,8               | 344                              |
| <b>1450 °C</b> | 0,908      | 0,030         | 312,75      | 299,49      | 76,7               | 246                              |
| <b>1500 °C</b> | 1,090      | 0,046         | 327,16      | 308,44      | 40,2               | 390                              |

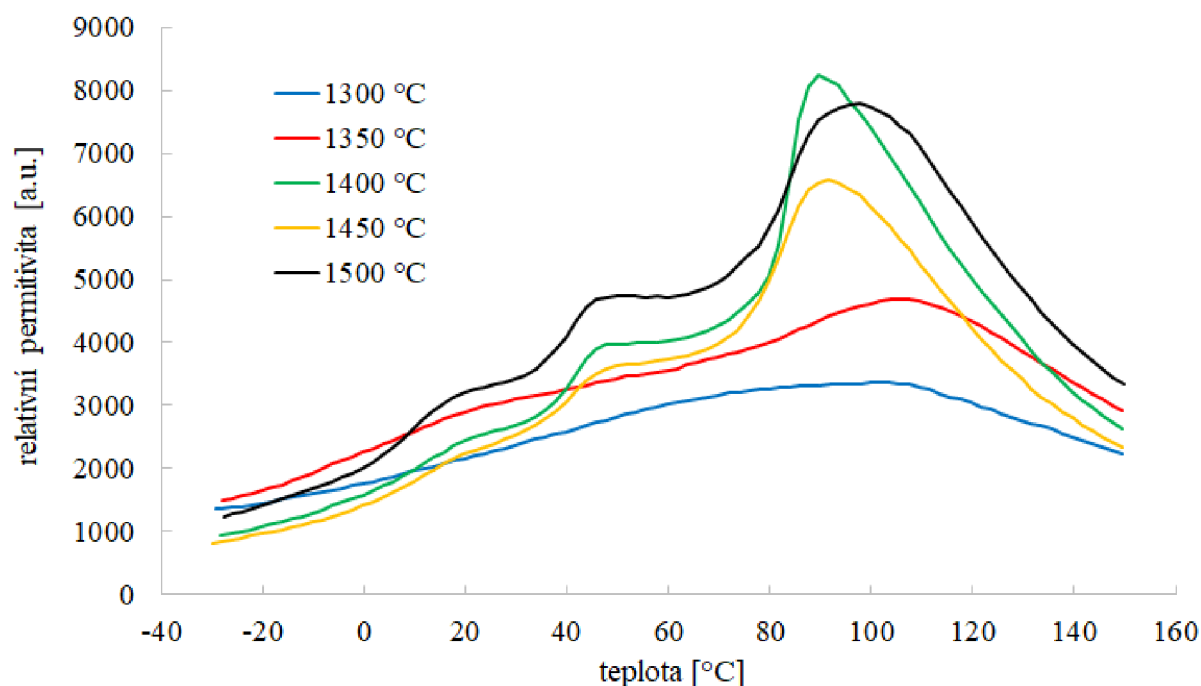
V Tab. 7 jsou shrnuty výsledky naměřených dielektrických a piezoelektrických veličin, které byly dále použity k výpočtu dalších parametrů (Tab. 8). Koeficient  $d_{33}^*$  dosahuje u 1300 a 1350 °C nízkých hodnot, následně u 1400 °C prudce roste na 344 pC·N<sup>-1</sup>, poté u 1450 °C klesá přibližně o jednu třetinu a nejvyšší hodnoty 390 pC·N<sup>-1</sup> nabývá u vzorku slinutém při 1500 °C. Závislost  $d_{33}^*$  na slinovací teplotě poměrně dobře koreluje se střední velikostí zrn (Obr. 29) a tento trend byl již dříve popsán v literatuře [36]. Pro získání dobrých hodnot  $d_{33}^*$  je tedy u BCZT třeba dosáhnout mikrostruktury se střední velikostí zrn nad 10 μm. Skutečnost, že u vzorku slinutém při 1500 °C je dosaženo vyššího  $d_{33}^*$  než u 1400 °C je nejspíše způsobena nárůstem tetragonality s rostoucí slinovací teplotou (Obr. 27). Pozitivní vliv tetragonality na piezoelektrické vlastnosti byl zaznamenán i v předchozích výzkumech [39].

Tab. 8: Dielektrické a piezoelektrické veličiny, vypočítané z rozměrů disků a dat z Tab. 7

| vzorek  | $t$ [mm] | $A$ [mm <sup>2</sup> ] | $\epsilon_r$ | $Q_m$  | $g_{33}$<br>[V·m·N <sup>-1</sup> ] | $k_p$ | FOM<br>[pm <sup>2</sup> ·N <sup>-1</sup> ] | $T_C$ [°C] |
|---------|----------|------------------------|--------------|--------|------------------------------------|-------|--|------------|
| 1300 °C | 1,44     | 71,0                   | 2215         | 69,27  | 0,0025                             | 0,133 | 0,127                                      | 103,6      |
| 1350 °C | 1,43     | 67,0                   | 2558         | 95,41  | 0,0029                             | 0,156 | 0,187                                      | 105,6      |
| 1400 °C | 1,39     | 67,5                   | 1935         | 118,06 | 0,0201                             | 0,439 | 6,907                                      | 89,6       |
| 1450 °C | 1,41     | 66,9                   | 2161         | 92,01  | 0,0129                             | 0,330 | 3,162                                      | 91,6       |
| 1500 °C | 1,04     | 65,2                   | 1964         | 106,05 | 0,0224                             | 0,386 | 8,748                                      | 97,7       |

Z naměřených tloušťek jednotlivých disků  $t$  a ploch jejich elektrod  $A$  je zřejmé, že s rostoucí slinovací teplotou nastalo u vzorků vyšší smrštění. Tloušťka vzorku slinutého na 1500 °C je zkreslená, jelikož byl tento konkrétní vzorek vyleštěn pro SEM analýzu. Pokud se podíváme na závislosti dalších veličin z Tab. 8, které jsou používány pro kvantifikaci piezoelektrických vlastností ( $g_{33}$ ,  $k_p$ , FOM,  $Q_m$ ), vidíme s rostoucí slinovací teplotou prakticky stejný vývoj jako u  $d_{33}^*$ . Nejvyšší hodnoty  $g_{33}$  a FOM je dosaženo při 1500 °C, maximální hodnoty  $Q_m$  a  $k_p$  byly stanoveny u 1400 °C.

U naměřených teplotních závislostí relativní permitivity jednotlivých vzorků (Obr. 30) je možné pozorovat lokální maxima, která jsou spojená s fázovými přechody v BCZT. Kolem 15 °C se jedná o přechod trigonální-orthorombická, v oblasti 45 °C orthorombická-tetragonální a v okolí 100 °C jde o transformaci tetragonální modifikace v paraelektrickou kubickou modifikaci, která nastává při Curieově teplotě  $T_C$  [47]. Všechny zmíněné fázové přechody jsou zřetelné pouze u disků slinutých na 1400 °C a výše. Tyto vzorky tedy za laboratorní teploty byly tvořeny směsí tetragonální a orthorombické fáze, což odpovídá výsledkům XRD analýzy. U vzorků 1300 a 1350 °C je jednoznačně rozlišitelná pouze transformace v kubickou modifikaci. Odečtené  $T_C$  jsou uvedeny v Tab. 8. Vzorky 1300 a 1350 °C dosahují nejvyšší  $T_C$  zřejmě díky tomu, že jsou tvořeny nejmenšími zrny (Obr. 29). U slinovací teploty 1400 °C, kdy bylo dosaženo největší velikosti zrn, nabývá  $T_C$  nejnižší hodnoty 89,6 °C. Nárůst  $T_C$  u vzorků 1450 a 1500 °C je způsoben patrně nárůstem pórovitosti (Obr. 26). To souhlasí s předchozími výzkumy, kdy bylo zjištěno, že hutná keramika s drobnými zrny dosahuje vyšší  $T_C$  než keramika s nižší hustotou a hrubými zrny [49].



Obr. 30: Teplotní závislost relativní permitivity BCZT keramiky, slinuté při různých teplotách

#### 4.4 Výroba BCZT vrstev pro energy harvesting

Jelikož je tato diplomová práce zaměřena na využití BCZT v energy harvesting, byla poslední část výzkumu zaměřena na možnost přípravy BCZT keramiky ve formě vrstev. Zvolena byla technologie tape castingu, pro kterou byla nejprve vyladěna suspenze, následně byl optimalizován slinovací proces, a nakonec byly proměřeny vlastnosti nejlepších vzorků.

##### 4.4.1 Optimalizace BCZT suspenze pro tape casting

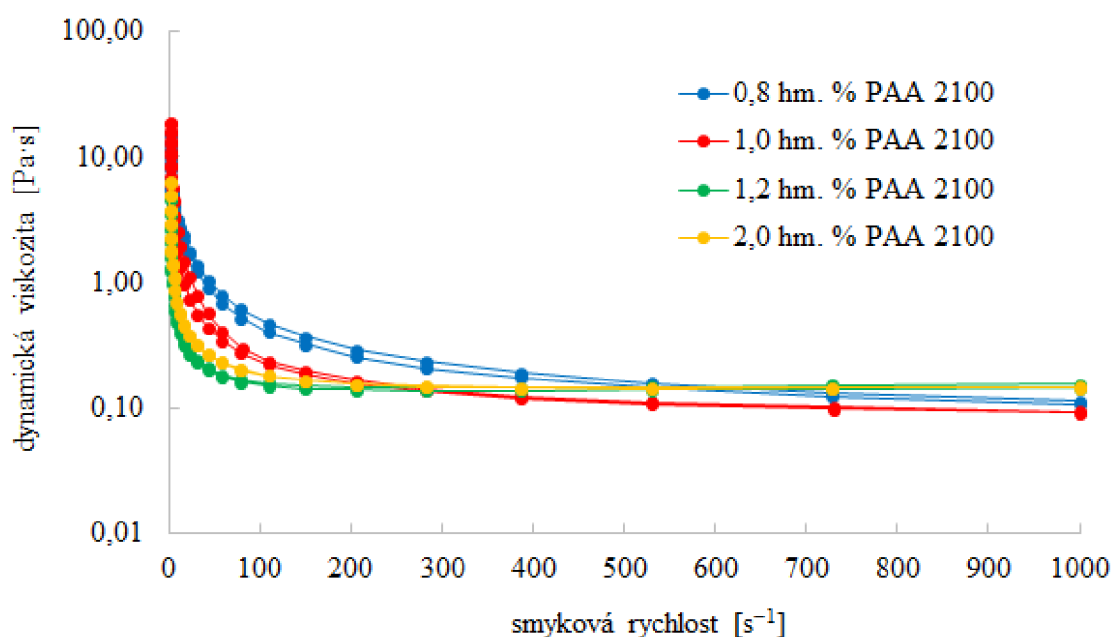
Použitý technologický postup přípravy keramických vrstev metodou tape castingu vychází z předchozího výzkumu, který je součástí projektu CEITEC VUT-J-19-5974, zaměřeného na přípravu  $ZrO_2$  a  $Al_2O_3$  vrstev. Pro BCZT musel být výrobní proces modifikován.

Pro přípravu vrstev byl syntetizován nový prekurzor BCZT\_III, který byl 2 h pomlet v planetovém mlýnu. První připravená suspenze byla brána jako orientační a nebyla tedy mleta na mlecí stoličce, jak uvádí postup v kapitole 3.3, ale komponenty byly pouze míchány 1 h na magnetické míchačce. Složení testovací suspenze vycházelo ze zkušeností s  $Al_2O_3$  a je označeno jako TAPE-1 (Tab. 9). Suspenze však byla velmi viskózní, tudíž byla přidávána aditiva, dokud nebylo dosaženo požadované konzistence. Nakonec bylo dosaženo složení TAPE-1\*. Ze suspenze byla připravena poměrně kvalitní vrstva, a tedy přenesení zavedené technologie na BCZT prášek bylo prohlášeno za možné, pouze bude potřeba snížit obsah prášku v suspenzi (tzv. plnění, vyjadřuje se v obj. %) a optimalizovat dávku dispergačního činidla (vyjadřuje se v hm. % vztažených na hmotnost prášku). Snížení plnění je nutné kvůli většímu měrnému povrchu BCZT prekurzoru oproti  $Al_2O_3$ .

Tab. 9: Složení připravených BCZT suspenzí

| označení | plnění [obj. %] | dávka PAA 2100 [hm. %] | složení suspenze [hm. %] |                    |                 |                       |       |
|----------|-----------------|------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|-------|
|          |                 |                        | H <sub>2</sub> O         | pryskyřice (EGDGE) | tvrdidlo (DPTA) | disperzant (PAA 2100) | BCZT  |
| TAPE-1   | 38,0            | 0,6                    | 17,29                    | 3,32               | 1,00            | 0,47                  | 77,92 |
| TAPE-1*  | 29,2            | 0,9                    | 23,35                    | 4,50               | 1,35            | 0,63                  | 70,16 |
| REO-0,8  | 30,0            | 0,8                    | 22,94                    | 4,41               | –               | 0,58                  | 72,08 |
| REO-1,0  | 30,0            | 1,0                    | 22,75                    | 4,37               | –               | 0,72                  | 72,16 |
| REO-1,2  | 30,0            | 1,2                    | 22,56                    | 4,34               | –               | 0,87                  | 72,24 |
| REO-2,0  | 30,0            | 2,0                    | 21,80                    | 4,19               | –               | 1,45                  | 72,56 |
| TAPE-2   | 30,0            | 1,2                    | 22,27                    | 4,28               | 1,29            | 0,86                  | 71,31 |

Pro získání kvalitní vrstvy je žádoucí nejmenší možná viskozita suspenze při maximálním možném plnění. Na základě zkušenosti s TAPE-1 bylo rozhodnuto, že bude pro BCZT suspenze používáno plnění 30 obj. %. Vhodná dávka dispergačního činidla byla stanovena pomocí reologie, pro kterou byly namíchány suspenze bez obsahu tvrdidla s dávkou disperzantu 0,8; 1,0; 1,2 a 2,0 hm. %.



Obr. 31: Viskozitní křivky BCZT suspenzí s plněním 30 obj. % a různými dávkami disperzantu

Rozhodující oblast se na viskozitních křivkách (Obr. 31) nachází při smykové rychlosti 100 s<sup>-1</sup>, která přibližně odpovídá používané rychlosti roztírání při tape castingu. V této oblasti dosáhla minimální dynamické viskozity suspenze s obsahem 1,2 hm. % dispergačního činidla. Tato dávka PAA 2100 tedy byla prohlášena pro BCZT suspenze za ideální.



Suspenze s optimalizovaným složením TAPE-2 byla připravena již podle postupu, který je popsán v kapitole 3.3, a tedy byla po dobu 24 h homogenizována na mlecí stoličce, jak je zvykem při přípravě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstev. Samotné rozetření do vrstvy proběhlo naprosto v pořádku, avšak po 3 h od přidání tvrdidla nedošlo k očekávané gelaci epoxidové pryskyřice. K ztuhnutí nedošlo dokonce ani po 15 h. Aby byla vyloučena chyba při přípravě (špatná dávka tvrdidla apod.), byl celý postup zopakován, výsledek byl však stejný. Jelikož u TAPE-1\* proběhla gelace bez problémů, byla příčina identifikována v délce homogenizace suspenze před přidáním tvrdidla. Po zkrácení míchání na dobu 2 h proběhla gelace v pořádku a byla vyrobena rovnoměrná vrstva. Epoxidové skupiny podléhají ve vodě pomalé hydrolyze za vzniku diolů [50]. BCZT pravděpodobně hydrolyzu urychluje. Objasnění tohoto jevu však není předmětem této práce, nebyl tedy podrobněji zkoumán. Homogenizace suspenze byla pouze zkrácena na 2 h.

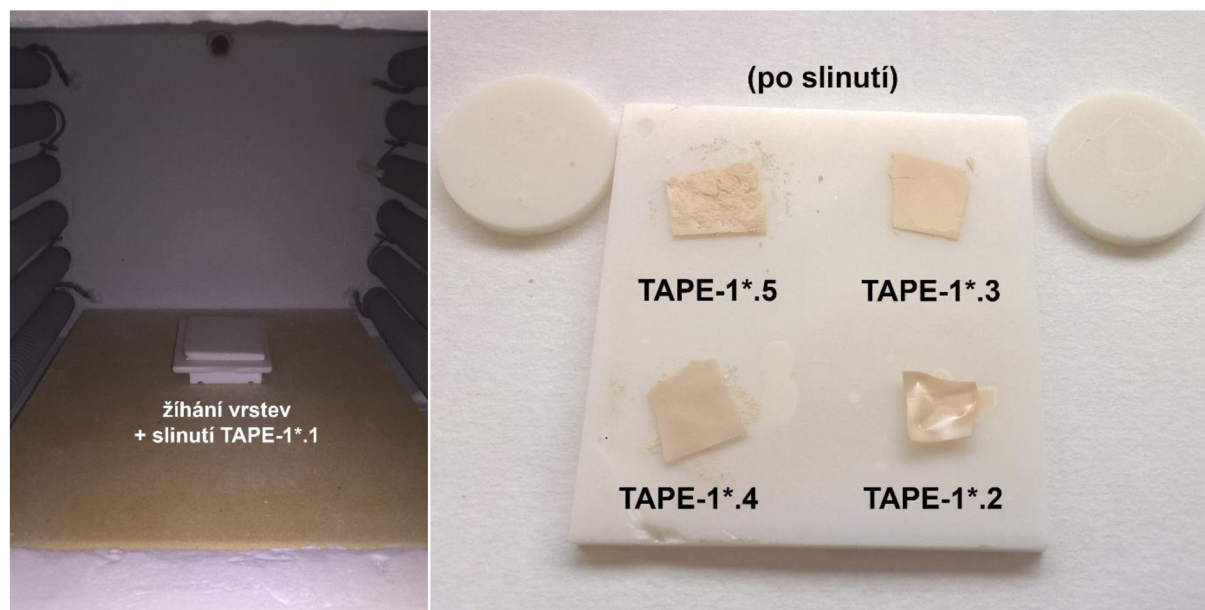
#### 4.4.2 Optimalizace slinování BCZT vrstev

Z BCZT vrstev připravených tape castingem je nejprve zapotřebí vyžít pojivo a další organická aditiva v peci určené k tomuto účelu. Poté následuje slinutí na požadovanou teplotu ve vysokoteplotní peci, jehož výsledkem musí být dokonale rovné vrstvy.

I u slinování bylo využito poznatků z výzkumu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstev, namísto slinovacích podložek z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  však u BCZT byly používány  $\text{ZrO}_2$  podložky. První pokusy o slinutí byly provedeny se vzorky, které byly vyříznuty z testovací vrstvy TAPE-1\*. Při žihání byly vzorky umístěny mezi dvě  $\text{ZrO}_2$  podložky, které byly v peci postaveny na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podstavce, aby došlo k prohřívání i ze spodní strany. Žihání bylo provedeno při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$  s rychlostí ohřevu  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Po žihání byly vrstvy velmi křehké, ale zároveň byly dokonale rovné a nelepily se k podložkám. Pro BCZT tedy mohl být použit stejný režim žihání jako se osvědčil u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$20\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 780\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 1400\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h} \xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 20\text{ }^\circ\text{C}$

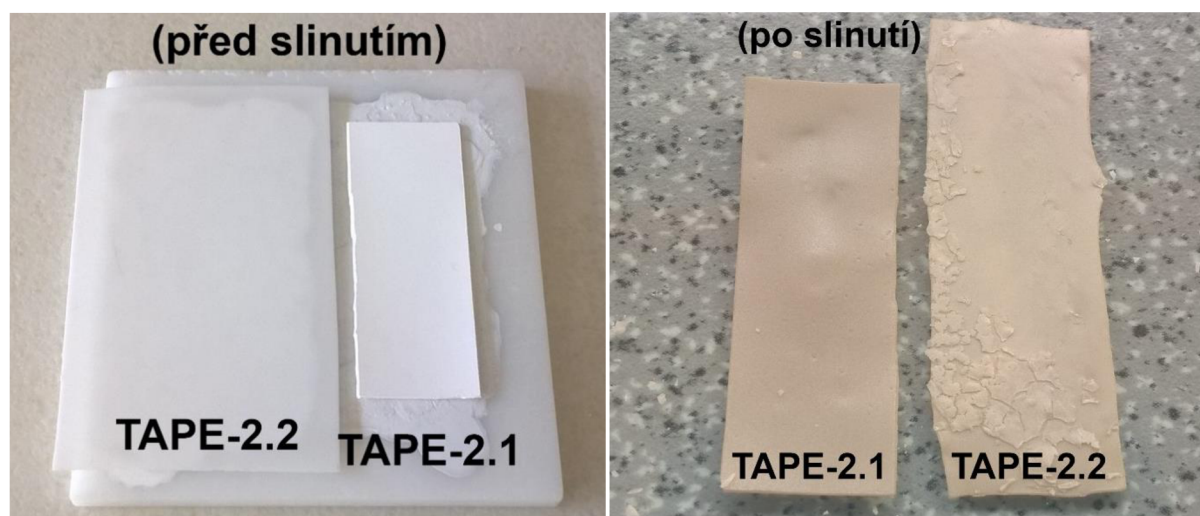
Obr. 32: Teplotní režim při slinování BCZT vrstev



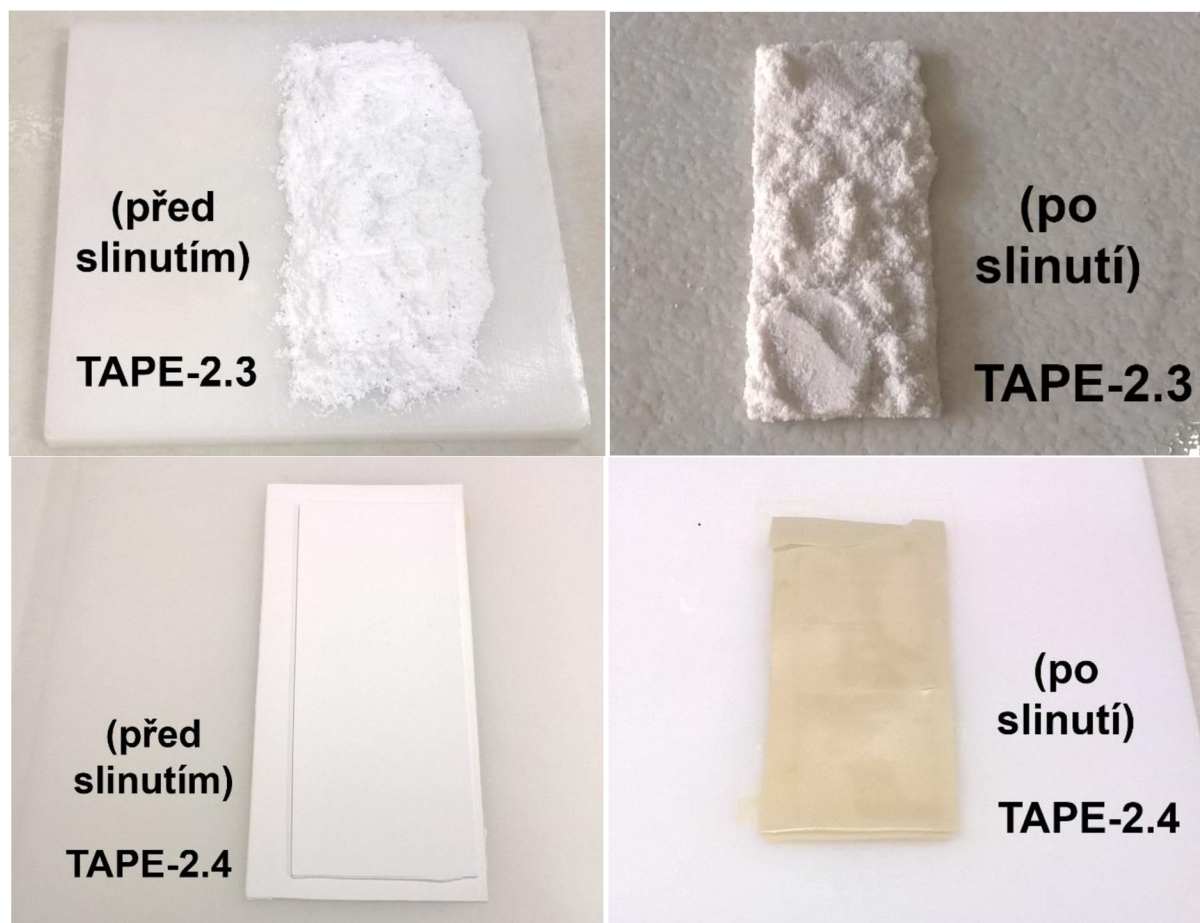
Obr. 33: Různá uspořádání při slinování BCZT vrstev

Vyžíhané vrstvy byly slinovány při teplotním programu dle Obr. 32. Vzorek TAPE-1\*.1 byl slinut mezi dvěma ZrO<sub>2</sub> podložkami, tedy ve stejném uspořádání jako při žihání (Obr. 33). Vlivem slinování však došlo k přilepení vzorku k podložkám. Při snaze o odlepení došlo k rozsypaní vrstvy na malé fragmenty. S menšími kousky TAPE-1\* byly následně otestovány různé varianty uspořádání při slinování. TAPE-1\*.2 byl položený na ZrO<sub>2</sub> podložce volně, TAPE-1\*.3 byl přikryt menší ZrO<sub>2</sub> podložkou, TAPE-1\*.4 byl uložen na tenkou srovnanou vrstvu BCZT práškového prekurzoru a TAPE-1\*.5 byl práškem posypán i seshora a následně přikryt malou ZrO<sub>2</sub> podložkou. Na Obr. 33 je zachycena situace po slinutí. BCZT při slinovací teplotě zřejmě reaguje se ZrO<sub>2</sub> podložkou. Literatura zmiňuje pouze reakci s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49], reakce se ZrO<sub>2</sub> popsána není. Při zatížení se TAPE-1\*.3 přilepil po celé ploše, volně položený TAPE-1\*.2 se přichytil v jednom místě, což vyvolalo v materiálu napětí a pokroutil se. TAPE-1\*.5 vlivem nehomogenního podkladu a zatížení popraskal. Nejlépe dopadl vzorek TAPE-1\*.4, který se nepřichytil a zůstal poměrně rovný. Nerovnosti jsou způsobeny nejspíše tím, že páska při vysokých teplotách měkne a obtiskla se do ní místa, kde bylo více prášku.

Další pokusy byly prováděny se vzorky, vyříznutými z optimalizované vrstvy TAPE-2 (Obr. 34). Jako slibný přístup se ukázalo oddělení slinovaných vzorků od přímého kontaktu se ZrO<sub>2</sub> podložkou. Byla tedy připravena vodná suspenze BCZT s plněním 15 obj. %, do které byl přidán disperzant PAA 2100 (v optimalizované dávce 1,2 hm. %) a několik kapek smáčedla (TMN 6). Po přibližně hodinové homogenizaci na mg. míchačce byla suspenze nanášena kapátkem na ZrO<sub>2</sub> podložku do rovnoměrné vrstvy, které byla vysušena v sušárně při 130 °C. Na rovnoměrnou vrstvu pak byl vzorek TAPE-2.1 položen volně, TAPE-2.2 byl přikryt tenkou ZrO<sub>2</sub> destičkou, které byla rovněž ošetřena BCZT suspenzí. Po slinutí je u TAPE-2.2 patrné, že přikrytí způsobilo připečení části prášku k pásce. Přidaná zátěž navíc způsobila zvýšení plochy vrstvy na úkor její tloušťky, takže byla velice křehká a při snaze o odstranění připečeného prášku vzorek prasknul. Oproti tomu vzorek TAPE-2.1 dopadl relativně dobře, kdy se pouze v několika místech přichytil, což vedlo k mírnému pokroucení, které je poměrně nepravidelné. V konfiguraci TAPE-2.1 bylo slinuto ještě několik vzorků, výsledky však byly značně nereprodukovatelné a pokaždé došlo k výraznějšímu či méně znatelnému pokroucení. Nepomohlo ani snížení nárustu teploty mezi 780 °C a slinovací teplotou na 1 °C/min.

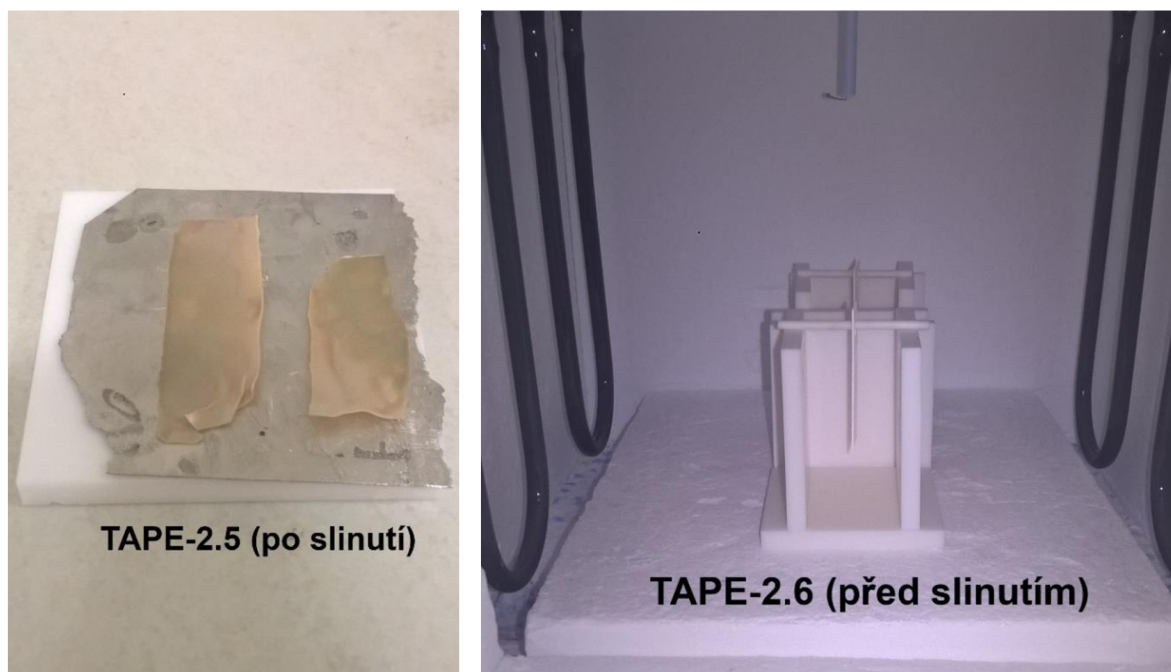


Obr. 34: Různá uspořádání při slinování BCZT vrstev (2. část)



Obr. 35: Různá uspořádání při slinování BCZT vrstev (3. část)

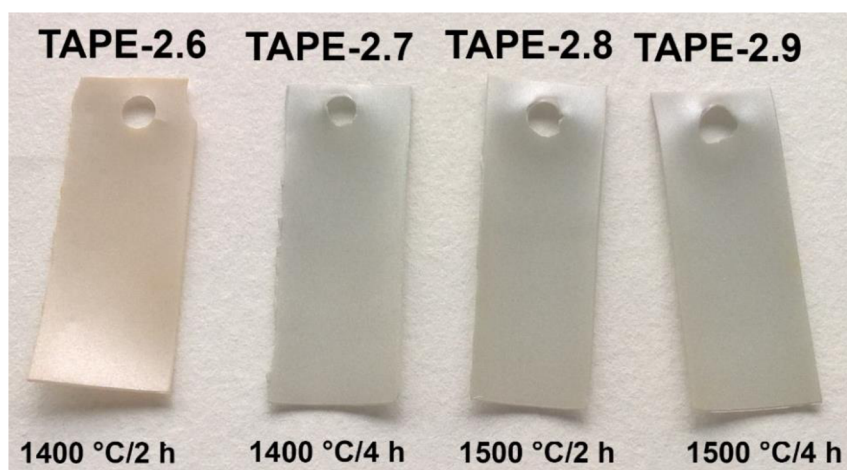
Byly tedy otestovány i další varianty slinutí (Obr. 35). TAPE-2.3 byl umístěn na tlustou urovnanou vrstvu BCZT prášku a následně byla na vzorek přidána vrstva prášku jako zátěž. Po slinutí byla spodní strana vzorku poměrně rovná, na svrchní stranu se však prášek připekl a nešel od vrstvy oddělit. Neúspěchem skončil i pokus o slinutí vrstvy mezi dvěma plátky stejného materiálu (TAPE-2.4), kdy došlo k jejich slepení. Rovněž bylo otestováno slinutí na podložce z platiny, (TAPE-2.5, Obr. 36), které ale podobně jako slinutí TAPE-1\*.2 vedlo k přilepení a pokroucení. Jako poslední varianta bylo vyzkoušeno slinutí v závěsu (TAPE-2.6). Do nevyžiháných vzorků byly vyfrézovány otvory, následně byly vzorky vyžihány klasickým způsobem a poté byly otvorem provlečeny tyčinky ze  $ZrO_2$  a vzorky byly slinuty v uspořádání dle Obr. 36, kdy byly obloženy ze všech stran podložkami, aby byl zajištěn co nejrovnoměrnejší prohřev. Výsledkem bylo mírné prohnutí, které však bylo pravidelné a oproti pokroucení vzorku TAPE-2.1 byly deformace u jednotlivých vzorků poměrně stejnoměrné. Pro zjištění vlivu slinovací teploty na hustotu, mikrostrukturu a  $d_{33}^*$  byl tedy zvolen tento způsob slinování.



Obr. 36: Různá uspořádání při slinování BCZT vrstev (4. část)

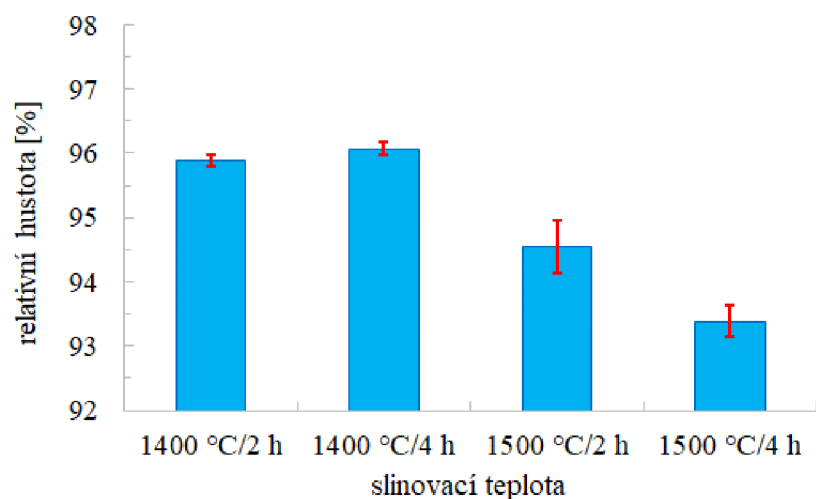
#### 4.4.3 Vliv slinovací teploty na vlastnosti BCZT vrstev

Slinutím v závěsu sice nebyly vyrobeny dokonale rovné vrstvy, ze všech vyzkoušených variant však dopadly nejlépe, a tedy ve stejném uspořádání jako TAPE-2.6 byly slinuty i další vzorky, u kterých byla v teplotním programu (Obr. 32) změněna teplota slinování, popř. výdrž na maximální teplotě. Všechny takto slinuté vzorky jsou uvedeny na Obr. 37. U těchto vrstev bylo provedeno pouze orientační porovnání vlastností, kdy byla stanovena relativní hustota,  $d_{33}^*$  koeficient a pomocí SEM byla prozkoumána mikrostruktura.



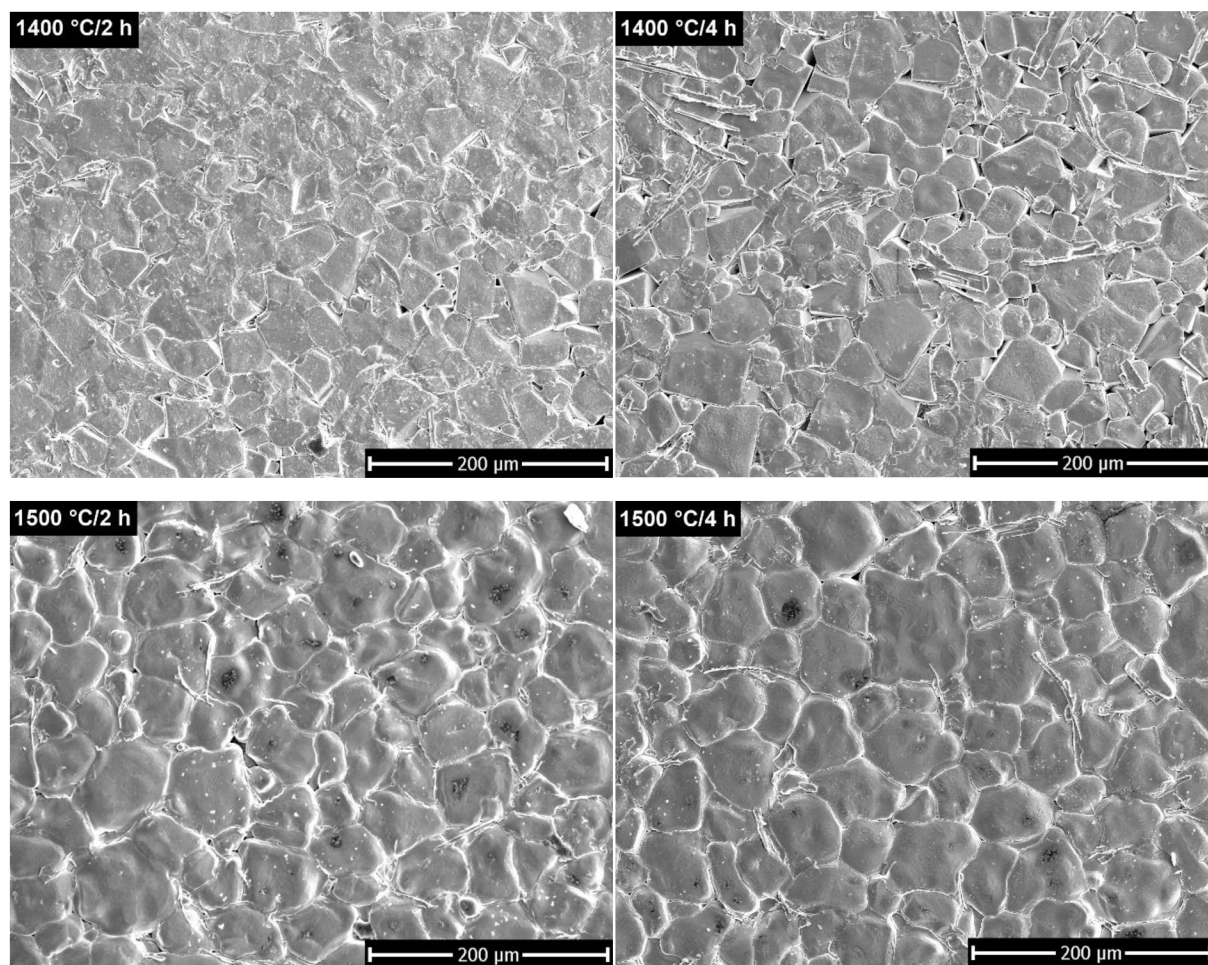
Obr. 37: BCZT vrstvy, slinuté v závěsu při různých teplotách

Obr. 38 ukazuje, že relativní hustoty vzorků slinutých na 1400 °C dosáhly při výdrži 2 i 4 h prakticky stejných hodnot, a to přibližně 96 %. Při 1500 °C došlo k poklesu na  $(94,5 \pm 0,4) \%$  u výdrže 2 h, resp.  $(93,4 \pm 0,3) \%$  při výdrži 4 h. Pokud tyto hodnoty porovnáme s hustotami lisovaných disků (Obr. 26), lze pozorovat, že při 1400 °C dosáhly vrstvy o 2 % vyšší hustoty. U 1500 °C se při 4 h výdrži hustoty disků a vrstev neliší.



Obr. 38: Hustota BCZT vrstev, slinutých při různých teplotách

Na rozdíl od BCZT disků nebyl před SEM analýzou povrch vrstev leštěn ani termicky leptán a byl analyzován přímo. Mezi vzorky slinutými při téže teplotě není v případě výdrže 2 h nebo 4 h pozorován žádný výrazný rozdíl, při 4 h výdrži jsou jednotlivá zrna pouze ostřeji ohraničena, což je patrné zejména u slinovací teploty 1400 °C (Obr. 39). Velikost zrn se však delší výdrží na první pohled nijak zásadně nemění.



Obr. 39: Snímky ze SEM, zachycující mikrostrukturu BCZT vrstev, slinutých při různých teplotách

U vrstvy 1400 °C/4 h lze podobně jako u disků slinutých na 1400 °C pozorovat bimodální velikost zrn, kdy jsou pozorována větší i drobnější zrna. Při 1500 °C/4 h došlo k viditelnému srovnání velikostí jednotlivých zrn, materiál tedy vykazuje poměrně uniformní mikrostrukturu a střední velikost zrn oproti 1400 °C/4 h rozhodně vzrostla. Při slinování vrstev nad 1400 °C tedy nedošlo k rozpadu zrn, diskutovaném v případě BCZT disků. Příčinou může být odlišný tvarovací proces nebo slinovací režim. Zdá se, že pomocí tape castingu lze připravit hutnější BCZT keramiku s pravidelnější velikostí zrn než prostřednictvím lisování.

Od každé slinovací teploty byla pro měření  $d_{33}^*$  k dispozici pouze jedna vrstva. Měření tedy bylo pouze orientační a nedají se z něho vyvozovat jasné závěry. Stanovené hodnoty  $d_{33}^*$  (Tab. 10) v rámci stejné slinovací teploty s rostoucí výdrží vzrostly. Nejvyšší hodnota 340 pC·N<sup>-1</sup> byla zaznamenána u vzorku 1400 °C/4 h, kdy u BCZT disků dosahovala hodnota  $d_{33}^*$  maxima 390 pC·N<sup>-1</sup> při 1500 °C (Tab. 7). Nižší hodnoty  $d_{33}^*$  u 2 h výdrže mohou být způsobeny nižší tetragonalitou, což by potvrdila XRD analýza.

Tab. 10: Piezoelektrické nábojové koeficienty BCZT vrstev, slinutých při různých teplotách

| vzorek                           | 1400 °C/2 h | 1400 °C/4 h | 1500 °C/2 h | 1500 °C/4 h |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $d_{33}^*$ [pC·N <sup>-1</sup> ] | 248         | 340         | 273         | 313         |

## 5 ZÁVĚR

Byla provedena syntéza  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  metodou sol-gel. Na základě výsledků TG/DTA analýzy byl BCZT prekurzor kalcinován při teplotě 800 °C s výdrží 4 h. Vliv slinovací teploty na vlastnosti BCZT keramiky byl studován na vzorcích tvaru disku. Proces tvarování disků byl optimalizován, aby byla slinutím získána hutná keramika a aby byla zajištěna dostatečná pevnost vylisovaných vzorků před slinutím. Nejlepší soudržnosti a hustoty (>94 % teoretické hustoty po slinutí) bylo dosaženo lisováním pomletého BCZT prekurzoru při tlaku 700 MPa pomocí CIP.

Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno, že s rostoucí slinovací teplotou roste tetragonalita BCZT. Relativní hustota dosáhla maxima ( $95,8 \pm 0,3$ ) % při teplotě 1350 °C a s rostoucí slinovací teplotou mírně klesala. Největší střední velikosti zrn ( $35 \pm 4$ )  $\mu\text{m}$  bylo dosaženo při 1400 °C, při 1450 °C se objevila bimodální zrnitost a střední velikost zrn klesla přibližně na polovinu. Důvodem byl zřejmě vratný fázový přechod. Slinovací teploty 1300 a 1350 °C se ukázaly jako nedostatečné pro získání dobrých piezoelektrických vlastností. Nejvyššího koeficientu  $d^*_{33}$  bylo dosaženo při 1500 °C ( $390 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ), patrně díky nejvyšší tetragonalitě a druhé nejvyšší velikosti zrn. U 1400 °C byl rovněž naměřen poměrně vysoký koeficient  $d^*_{33}$  ( $344 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ), který koreluje s nejvyšší velikostí zrn. Ostatní piezoelektrické veličiny nabývaly maxim taktéž při těchto slinovacích teplotách ( $g_{33}$  a FOM při 1500 °C,  $Q_m$  a  $k_p$  při 1400 °C). Dobré piezoelektrické vlastnosti jsou tedy spojeny s velikostí zrn v řádu desítek  $\mu\text{m}$  a vysokým stupněm tetragonality. Nejnižší  $T_C$  ( $89,6$  °C) byla pozorována u vzorku slinutém při 1400 °C, nejvyšší pak u 1350 °C, kdy dosahovala  $105,6$  °C.

Poslední část výzkumu se týkala přípravy BCZT vrstev technikou tape castingu. Složení roztírané suspenze bylo optimalizováno. Jako nejvhodnější se ukázalo plnění 30 obj. % s dávkou dispergačního činidla odpovídající 1,2 % hmotnosti prášku. Ze suspenze byla připravena rovnoměrná vrstva. Tape casting se tedy ukázal jako vhodná technika pro tvarování BCZT prekurzoru do podoby vrstev. Vyžihání pojiva a dalších organických aditiv bylo úspěšně provedeno mezi dvěma  $\text{ZrO}_2$  podložkami při teplotě 900 °C. Při slinování vyžiháných vrstev se však nepodařilo zachovat jejich rovný tvar. Nejméně zdeformovaných vrstev BCZT keramiky bylo dosaženo slinováním v závěsu na  $\text{ZrO}_2$  tyčince.

V závěsu byly při teplotách 1400 a 1500 °C a výdržích 2 a 4 h slinuty vzorky, u kterých byly stanoveny vybrané vlastnosti. Při 1400 °C bylo u obou výdrží dosaženo relativní hustoty 96 %, u 1500 °C byly hustoty nižší. Velikost zrn byla u 1500 °C poměrně jednotná, což se liší od mikrostruktury disku slinutého při téže teplotě. Vliv výdrže na mikrostrukturu pozorován nebyl. Projevila se však v nárustu hodnot  $d^*_{33}$ , kdy s delší výdrží na slinovací teplotě patrně vzrostla tetragonalita BCZT. Nejvyšší hodnota  $d^*_{33}$  ( $340 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ) byla naměřena u vrstvy slinuté při 1400 °C/4 h. Příprava piezoelektrických BCZT vrstev prostřednictvím tape castingu je tedy možná, avšak aby mohly být využity v oblasti energy harvesting, je potřeba doladit slinovací proces a zabránit jejich prohýbání.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *The European Power Sector in 2018. Up-to-date analysis on the electricity transition.* [online]. Agora Energiewende and Sandbag, 2019 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: [https://www.agora-energiewende.de/fileadmin2/Projekte/2018/EU-Jahresauswertung\\_2019/Agora-Energiewende\\_European-Power-Sector-2018\\_WEB.pdf](https://www.agora-energiewende.de/fileadmin2/Projekte/2018/EU-Jahresauswertung_2019/Agora-Energiewende_European-Power-Sector-2018_WEB.pdf)
- [2] MATEU, Loreto a Francesc MOLL. Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics. *SPIE Proceedings: VLSI Circuits and Systems II*. 2005, vol. 5837, 359-373. DOI: 10.1117/12.613046.
- [3] HUSÁK, Miroslav. Mikroelektronické zdroje energie z okolí – Energy harvesting. *DPS Elektronika od A do Z* [online]. Liberec: CADware, 2013 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/public/Husak/2013-2/2013-2.html#p=6>
- [4] KHAN, Farid Ullah a Muhammad IQBAL. Electromagnetic Bridge Energy Harvester Utilizing Bridge's Vibrations and Ambient Wind for Wireless Sensor Node Application. *Journal of Sensors*. 2018, **2018**, 1-18. DOI: 10.1155/2018/3849683.
- [5] ARMS, S.W., J.H. GALBREATH, C.P. TOWNSEND, D.L. CHURCHILL, B. CORNEAU, R.P. KETCHAM a Nam PHAN. *Energy harvesting wireless sensors and networked timing synchronization for aircraft structural health monitoring*. IEEE, 2009, 16-20. DOI: 10.1109/WIRELESSVITAE.2009.5172414.
- [6] VILLAFUERTE-CASTREJÓN, María, Emilio MORÁN, Armando REYES-MONTERO, Rodrigo VIVAR-OCAMPO, Jesús-Alejandro PEÑA-JIMÉNEZ, Salvador-Oliver REA-LÓPEZ a Lorena PARDO. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials*. 2016, **9**(1). DOI: 10.3390/ma9010021.
- [7] BAI, Yang, Ales MATOUSEK, Pavel TOFEL, Vijay BIJALWAN a Bo NAN. (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectricceramics—Thecriticalroleof processing onproperties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, **35**(13), 3445–3456. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.010.
- [8] LIU, Wenfeng a Xiaobing REN. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters*. 2009, **103**(25). DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257602.
- [9] FU, Hailing, Guangzhu CHEN a Nan BAI. Electrode Coverage Optimization for Piezoelectric Energy Harvesting from Tip Excitation. *Sensors*. 2018, **18**(3). DOI: 10.3390/s18030804.
- [10] ORECCHINI, G., L. YANG, M. M. TENTZERIS a L. ROSELLI. Wearable battery-free active paper printed RFID tag with human-energy scavenger. *2011 IEEE MTT-S International Microwave Symposium*. IEEE, 2011, 1-4. DOI: 10.1109/MWSYM.2011.5972808.
- [11] SHAIKH, Faisal Karim a Sherali ZEADALLY. Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, **55**, 1041-1054. DOI: 10.1016/j.rser.2015.11.010.
- [12] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Seebeckův jev. *Encyklopedie fyziky* [online]. c2006-2019 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/910-seebeckuv-jev>



- [13] BECHNÍK, Bronislav. Stručná historie fotovoltaiky. *TZB-info* [online]. 2014 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/fotovoltaika/11652-strucna-historie-fotovoltaiky>
- [14] SAMPAIO, Priscila Gonçalves Vasconcelos, Mario Orestes Aguirre GONZÁLEZ, Rafael Monteiro DE VASCONCELOS, Marllen Aylla Teixeira DOS SANTOS, José Carlos DE TOLEDO a Jonathan Paulo Pinheiro PEREIRA. Photovoltaic technologies: Mapping from patent analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, **93**, 215-224. DOI: 10.1016/j.rser.2018.05.033.
- [15] CANSIZ, Mustafa, Dogay ALTINEL a Gunes Karabulut KURT. Efficiency in RF energy harvesting systems: A comprehensive review. *Energy*. 2019, **174**, 292-309. DOI: 10.1016/j.energy.2019.02.100.
- [16] Vznik elektrostatických nábojů. *Antistatika.info* [online]. Ostřešany: ABE.TEC, 2017 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <http://www.antistatika.info/teorie-antistatiky/vznik-elektrostatickych-naboju/>
- [17] CHEON, Siuk, Hyungseok KANG, Han KIM, Youngin SON, Jun Young LEE, Hyeon-Jin SHIN, Sang-Woo KIM a Jeong Ho CHO. High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Electrospun Polyvinylidene Fluoride–Silver Nanowire Composite Nanofibers. *Advanced Functional Materials*. 2018, **28**(2). DOI: 10.1002/adfm.201703778.
- [18] ABDELMAGEED, Mostafa G., Ahmed M.R. FATH EL-BAB a A.A. ABOUELSOUD. Design and simulation of pulsatile blood flow energy harvester for powering medical devices. *Microelectronics Journal*. 2019, **86**, 105–113. DOI: 10.1016/j.mejo.2019.02.021.
- [19] CATACUZZENO, L., F. ORFEI, A. DI MICHELE, L. SFORNA, F. FRANCIOLINI a L. GAMMAITONI. Energy harvesting from a bio cell. *Nano Energy*. 2019, **56**, 823-827. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.12.023.
- [20] PARK, Jae-Do, Md Habib ULLAH, Timberley M. ROANE, Muhannad ALARAJ a Feng SHUO. Optimal operating point for energy harvesting from microbial fuel cell with finite initial energy. *Journal of Power Sources*. 2018, **400**, 183-189. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.011.
- [21] LAUMANN, Felix, Mette Møller SØRENSEN, Rasmus Felipe JUL LINDEMANN, Tina Mølholm HANSEN a Torben TAMBO. Energy harvesting through piezoelectricity – technology foresight. *Energy Procedia*. 2017, **142**, 3062-3068. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.12.445.
- [22] HOWELLS, Christopher A. *Piezoelectric energy for soldier systems*. Fort Belvoir: US Army, 2008.
- [23] CHOI, Jaehoon, Inki JUNG a Chong-Yun KANG. A brief review of sound energy harvesting. *Nano Energy*. 2019, **56**, 169-183. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.11.036.
- [24] KRATOCHVÍL, Bohumil. *Základy fyziky a chemie pevných látek*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1990. ISBN 80-708-0055-0.
- [25] MUDRUŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály I.* [online]. Praha: Publi, 2016 [cit. 2019-04-10]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/Cover.html>

- [26] MOULSON, A. J. a J. M. HERBERT. *Electroceramics: materials, properties, applications*. 2nd ed. New York: Wiley, c2003. ISBN 04-714-9747-9.
- [27] CACOPARDO, Ludovica. Piezoelectric Materials. *Centro di Ricerca Enrico Piaggio* [online]. Pisa: University of Pisa, 2018 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: [www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/15.\\_piezoelettrici.pdf](http://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/15._piezoelettrici.pdf)
- [28] ROSCOW, J. I., J. TAYLOR a C. R. BOWEN. Manufacture and characterization of porous ferroelectrics for piezoelectric energy harvesting applications. *Ferroelectrics*. 2016, **498**(1), 40-46. DOI: 10.1080/00150193.2016.1169154.
- [29] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1988.
- [30] Advanced Ceramics in Piezo Applications. *CeramTec* [online]. Lauf: CeramTec [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: [https://www.ceramtec.com/files/mf\\_broschure-piezoapplications\\_en\\_ru.pdf](https://www.ceramtec.com/files/mf_broschure-piezoapplications_en_ru.pdf)
- [31] DEMIC, Serafettin, Ahmet Nuri OZCIVAN, Mustafa CAN, Cebrail OZBEK a Merve KARAKAYA. Recent Progresses in Perovskite Solar Cells. *Nanostructured Solar Cells*. InTech, 2017, 2017-02-22. DOI: 10.5772/65019.
- [32] PRAVEEN, J. Paul, Kranti KUMAR, A.R. JAMES, T. KARTHIK, Saket ASTHANA a Dibakar DAS. Large piezoelectric strain observed in sol–gel derived BZT–BCT ceramics. *Current Applied Physics*. 2014, **14**(3), 396-402. DOI: 10.1016/j.cap.2013.12.026.
- [33] SHROUT, Thomas R. a Shujun J. ZHANG. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics*. 2007, **19**(1), 113-126. DOI: 10.1007/s10832-007-9047-0.
- [34] PZT Powder (Safety Data Sheet). *APC International* [online]. 2017 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: [https://www.americanpiezo.com/images/stories/content\\_images/pdf/PZT-Powder-without-silver.pdf](https://www.americanpiezo.com/images/stories/content_images/pdf/PZT-Powder-without-silver.pdf)
- [35] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU. *EUR-Lex: Acces to European Union law* [online]. Brusel, 2011 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0065>
- [36] PRAVEEN, J. Paul, T. KARTHIK, A.R. JAMES, E. CHANDRAKALA, Saket ASTHANA a Dibakar DAS. Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, **35**(6), 1785-1798. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.010.
- [37] SRINIVAS, A, R.V. KRISHNAIAH, V.L. NIRANJANI, S.V. KAMAT, T. KARTHIK a Saket ASTHANA. Ferroelectric, piezoelectric and mechanical properties in lead free (0.5)Ba(Zr0.2Ti0.8)O3–(0.5)(Ba0.7Ca0.3)TiO3 electroceramics. *Ceramics International*. 2015, **41**(2), 1980–1985. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.127.
- [38] PARJANSRI, Piewpan, Uraivan INTATHA a Sukum EITSSAYEAM. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Nb5+ doped BCZT ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2015, **65**(5), 61-67. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.01.040.

- [39] CASTKOVA, Klara, Karel MACA, Jaroslav CIHLAR, et al. Chemical Synthesis, Sintering and Piezoelectric Properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, **98**(8), 2373–2380. DOI: 10.1111/jace.13642.
- [40] ZMEŠKAL, Oldřich a Radek NOVOTNÝ. *Fyzika – sbírka příkladů: mechanika*. Vydání čtvrté. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. ISBN 978-80-214-3378-6.
- [41] HOTZA, D. a P. GREIL. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A*. 1995, **202**(1-2), 206-217. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09785-6.
- [42] ČSN EN 623-2 (727512). *Speciální technická keramika monolitická keramika. Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti*. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [43] ŠMEJKAL, Zdeněk. *Anorganické experimentální metody: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-851-1332-5.
- [44] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2019-04-22]. ISBN 978-80-244-2739-3.  
Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>
- [45] ČSN EN ISO 13383-1 (727504). *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) – Mikrostrukturální charakteristika – Část 1: Stanovení velikosti zrn a rozdělení velikosti částic*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [46] PULI, Venkata Sreenivas, Ashok KUMAR, Douglas B CHRISEY a M TOMOZAWA. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol–gel process: novel high-energy-density capacitors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, **44**(39). DOI: 10.1088/0022-3727/44/39/395403.
- [47] WANG, Zhongming, Juanjuan WANG, Xiaolian CHAO, Lingling WEI, Bian YANG a Dawei WANG. Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics prepared by different methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, **27**(5), 5047–5058. DOI: 10.1007/s10854-016-4392-x.
- [48] BAHANURDDIN, Nor Fatin Khairah, Julie Juliewatty MOHAMED a Zainal Arifin AHMAD. Effects of CIP compaction pressure on piezoelectric properties of K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, **29**(7), 5439-5445. DOI: 10.1007/s10854-017-8510-1.
- [49] PRAVEEN, Paul J., Kranti KUMAR a Dibakar DAS. Structure Property Correlation in Barium Zirconate Titanate–Barium Calcium Titanate Piezoelectric Ceramics. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2013, **66**(4), 329-332. DOI: 10.1007/s12666-013-0263-9.
- [50] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

|                 |  |
|-----------------|--|
| BCZT            | piezokeramika na bázi $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$                                 |
| BNT             | piezokeramika na bázi $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$   |
| BNT-BT          | tuhý roztok $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ a $\text{BaTiO}_3$  |
| $cla$           | tetragonalita (poměr mřížkových parametrů)   |
| $C_p$           | paralelní kapacita [F]   |
| CIP             | izostatické lisování za studena ( <i>cold isostatic pressing</i> )   |
| $d$             | piezoelektrický nábojový koeficient [ $\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$ , popř. $\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ ]                |
| $D$             | elektrická indukce [ $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ]  |
| $E$             | intenzita elektrického pole [ $\text{N}\cdot\text{C}^{-1}$ , popř. $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ]                        |
| $E_C$           | koercitivní pole [ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ]  |
| $\varepsilon$   | absolutní permitivita [ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ]   |
| $\varepsilon_0$ | permitivita vakua ( $\varepsilon_0 = 8,854\cdot 10^{-12} \text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ )                                   |
| $\varepsilon_r$ | relativní permitivita [-]  |
| EHD             | zařízení pro energy harvesting ( <i>energy harvesting device</i> )   |
| $F$             | síla [N]   |
| $f_r, f_a$      | rezonanční a antirezonanční frekvence [Hz]   |
| FOM             | faktor kvality ( <i>figure of merit</i> ) [-]  |
| $g$             | piezoelektrický napěťový koeficient [ $\text{m}^2\cdot\text{C}^{-1}$ , příp. $\text{V}\cdot\text{m}\cdot\text{N}^{-1}$ ] |
| $k$             | činitel elektromechanické vazby [-]  |
| $k_p$           | elektromechanický planární koeficient [-]  |
| KNN             | tuhý roztok niobičnanu draselného a sodného  |
| MPB             | morfortropní fázové rozhraní ( <i>morphotropic phase boundary</i> )  |
| $p$             | dipólový moment [ $\text{C}\cdot\text{m}$ ]  |
| $P$             | vektor polarizace [ $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ]   |
| PAA 2100        | polyakrylát sodný se střední molekulovou hmotností $2100 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$                                   |
| $P_r$           | remanentní polarizace [ $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ]   |
| PVAI            | polyvinylalkohol   |
| PZT             | tuhý zirkoničitanu a titaničitanu olovnatého   |
| $q$             | elektrický náboj [C]   |
| $Q_m$           | činitel mechanické jakosti [-]   |
| RF              | radiofrekvenční  |
| RTG             | rentgenové   |
| $s$             | elastický koeficient [ $\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$ ]  |
| SEM             | rastrovací elektronová mikroskopie ( <i>scanning electron microscopy</i> )   |
| $\tan \delta$   | ztrátový činitel [-]   |
| $T_C$           | Curieova teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]  |
| TG/DTA          | simultánní termogravimetrie a diferenční termická analýza  |
| $U$             | elektrické napětí [V]  |
| $x$             | relativní deformace [-]  |
| $X$             | mechanické napětí [Pa]   |
| XRD             | rentgenová difrakční analýza ( <i>X-ray diffraction</i> )  |
| $Z_m$           | impedance při rezonanční frekvenci [ $\Omega$ ]  |