



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV CHEMICKÝCH LÁTEK NA STABILITU PTC
KERAMIKY NA BÁZI BATIO3**

INFLUENCE OF CHEMICAL AGENTS ON STABILITY OF PTC CERAMICS BASED ON BATIO3

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kryštof Koller

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Zdeněk Sita, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1588/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Kryštof Koller**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **RNDr. Zdeněk Sita, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv chemických látek na stabilitu PTC keramiky na bázi BaTiO₃

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- vypracování metodiky pro stanovení vlivu chemických látek na stabilitu PTC keramiky
- stanovení vlivu vybraných chemických látek na parametry klíčových produktů TDK
- vyhodnocení skupin chemických látek, které ovlivňují stabilitu PTC keramiky

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

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

Bc. Kryštof Koller
student(ka)

RNDr. Zdeněk Sita, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá zkoumáním vlivů vybraných skupin chemických látek na stabilitu PTC keramiky na bázi BaTiO₃. Experimentální část zahrnuje navržení metody pro stanovení těchto vlivů, jejich samotné stanovení, včetně navržených hypotéz pro jejich popsání, a vyhodnocení skupin chemických látek mající tyto vlivy.

ABSTRACT

The thesis deals with the study of the influences of selected groups of chemical agents on the stability of PTC ceramics based on BaTiO₃. The experimental part includes elaboration of methodology for determination of these influences, their evaluation, including the hypotheses for their description, and evaluation of groups of chemical agents having these influences.

KLÍČOVÁ SLOVA

PTC keramika, pozistor, BaTiO₃

KEYWORDS

PTC ceramics, posistor, BaTiO₃

KOLLER, Kryštof. *Vliv chemických látek na stabilitu PTC keramiky na bázi BaTiO₃*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131906>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Zdeněk Sita.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Kryštof Koller

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval všem pracovníkům firmy TDK Electronics s.r.o. z oddělení výzkumu a vývoje za jejich neutuchající trpělivost a obrovskou míru pomoci během vzniku této práce. Velký dík patří zajisté vedoucímu práce RNDr. Zdeňku Sitovi, Ph.D. za veškeré konzultace, řadu podnětů a poskytnutou příležitost. V neposlední řadě děkuji konzultantovi doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za hladkou záštitu práce pod Fakultou Chemickou VUT v Brně a za věcné rady a připomínky. Speciální poděkování patří zaměstnancům firmy Interconti Ing. Tomáš Bravený s.r.o. za jejich ochotu a nezištnou pomoc. Děkuji.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. PTC keramika	8
2.1.1. Definice	8
2.1.2. Elektrická vodivost	9
2.1.3. Závislost R-T	12
2.1.4. Stabilita PTC součástek	18
2.1.5. Teorie doménové stabilizace	21
2.1.6. Výroba	24
2.1.7. Měřené parametry PTC součástek	27
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1. Příprava vzorků	30
3.2. Měření před expozicí	31
3.3. Expozice	33
3.4. Měření po expozici	34
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	34
4.1. Vyhodnocení dat	34
4.1.1. Odpor za pokojové teploty R_{25}	34
4.1.2. Závislost odporu na teplotě	37
4.1.3. Průrazné napětí BDV	40
4.1.4. Minimální odpor R_{\min} pod napětím	43
4.2. Vyhodnocení vlivů	44
4.2.1. Vlivy methanolu a acetonu	44

4.2.2.	Vlivy kyselin.....	44
4.2.3.	Vlivy zásady	46
4.2.4.	Změna R ₂₅ typu U053.....	47
4.2.5.	Vlivy adhesiv	47
5.	ZÁVĚR.....	53
6.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	59
8.	PŘÍLOHY.....	60

1. ÚVOD

Smyslem práce je stanovit vlivy chemických látek na stabilitu klíčových produktů firmy TDK Electronics s.r.o. Česká pobočka této společnosti se mimo výrobu feritových jader soustředí na produkci PTC keramiky na bázi BaTiO_3 , jejíž studium je předmětem této práce.

Tzv. PTC efekt je dodnes zkoumán napříč různými vědními obory. Sledování vlivů na tento fenomén po samotné výrobě PTC součástky je však poněkud opomíjeno. Volba chemikálií je z tohoto důvodu založena na potřebách zákazníků této firmy, respektive na chemikáliích, se kterými přicházejí PTC termistory do styku po expedici z výroby.

Základy pro pochopení PTC efektu na úrovni částic položil v 60. letech 20. století německý fyzik Walter Heywang, jehož model teplotní závislosti odporu materiálů na bázi BaTiO_3 je dodnes tím nejvíce uznávaným.

PTC termistor je v dnešním světě hojně využívanou polovodičovou součástkou, která nalézá své místo v řadě elektronických aplikacích. Její zakomponování do elektrického obvodu přináší mimo jiné spolehlivou ochranu proti nadměrnému proudovému zatížení pro své autoregulační schopnosti. Pro svou jednoduchost, se kterou jde ruku v ruce pozbytí potřeby aplikace vícero elektronických součástek do obvodu, přináší také velice žádanou úsporu jak elektrické energie, tak finančních prostředků.

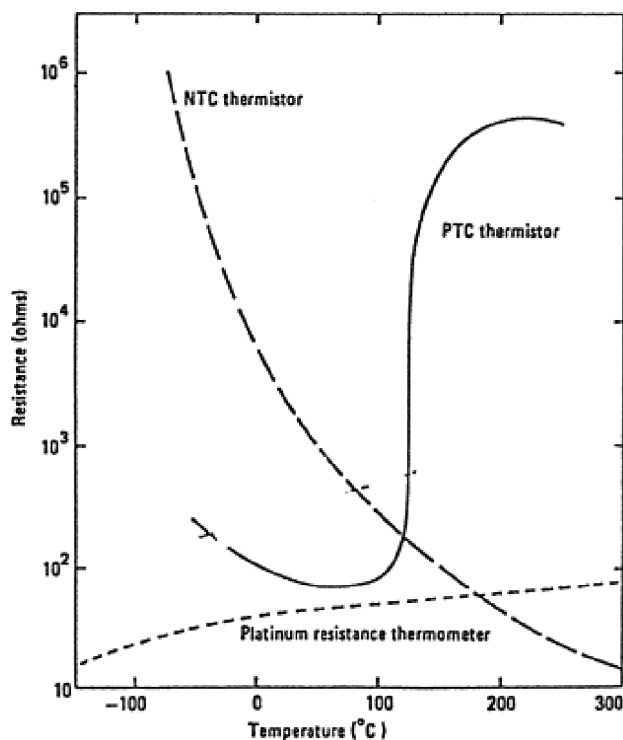
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. PTC keramika

2.1.1. Definice

Samotné slovo keramika pochází z řeckého „keramos“ kterým se ve starověkém Řecku označovaly veškeré výrobky z vypálené hlíny. V roce 1822 pak byl vytvořen první žáruvzdorný materiál na bázi silikátu. Ačkoliv nebyla k jeho vzniku použita hlína, byl materiál vyroben za pomoci tradičních keramických postupů výroby (tvarování, sušení, výpal). Dnes se nejběžněji keramika definuje jako polykrystalický, nekovový, anorganický, synteticky vyrobený, pevný materiál. [1][2]

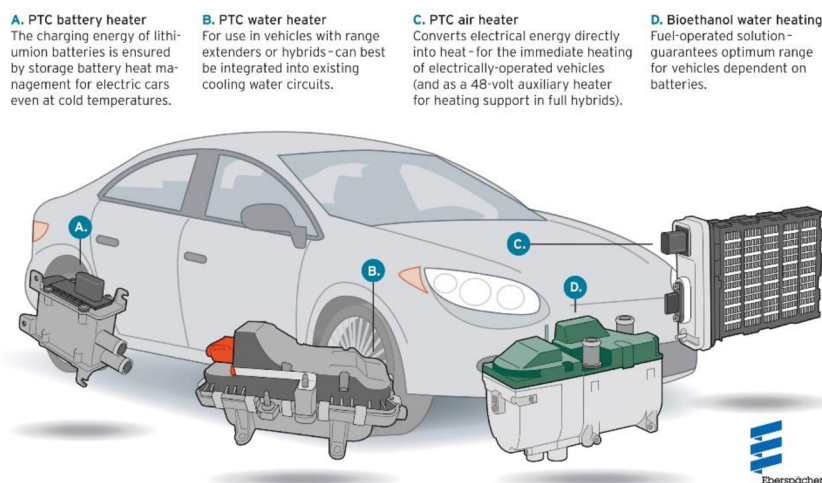
Akronym PTC (positive temperature coefficient) není ve své podstatě velice konkrétním označením, kterým se nicméně běžně označuje velice specifický jev. Abychom byli konkrétnější, zkratkou PTC se přesně myslí positive temperature coefficient of resistance (PTCR), přičemž skupina supravodičů (mající vysoké PTCR při jejich kritické teplotě T_c) je zde opomenuta. Tato upřesnění splňují celkem 4 skupiny materiálů: polymerní kompozity s dispergovanými vodivými částicemi v matici, keramické kompozity, sloučeniny V_2O_3 a sloučeniny na bázi $BaTiO_3$, kterými se zabývá tato práce. [3]



Obrázek 1 - Srovnání závislosti odporu na teplotě PTC a NTC součástek [4]

V elektrotechnice se takovéto součástky nazývají PTC termistory neboli též pozistory. Jedná se o polovodičové součástky, jejichž elektrický odpor prudce roste v intervalu konkrétních teplot, po dosažení tzv. Curieovy teploty (T_c). Díky této vlastnosti nalézá pozistor uplatnění v řadě elektrických a elektronických aplikací, ze kterých lze uvést nezníčitelné pojistky sloužící jako ochrana proti proudovému přetížení, nebo proti zkratu v elektromotorech, samoregulační topné elementy, či speciální aplikace, jako startér motoru kompresoru v lednicích. [5][6]

Heating concepts for electric and hybrid vehicles

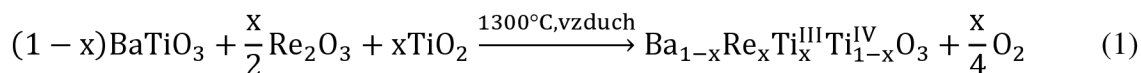


Obrázek 2 - Příklady aplikací pozistorů v automobilovém průmyslu [7]

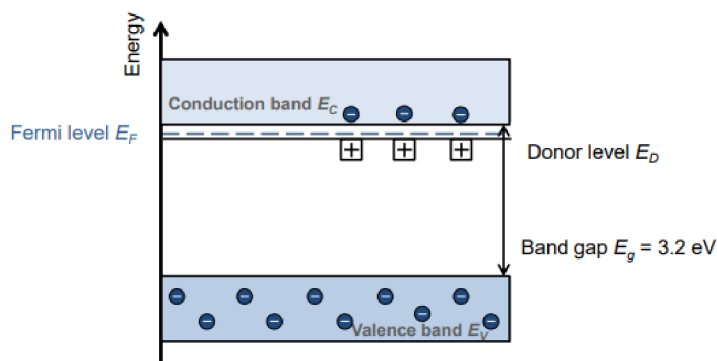
2.1.2. Elektrická vodivost

Samotný BaTiO_3 je dobrý elektrický izolant s šířkou zakázaného pásu okolo 3,2 eV a pro jeho použití v oblasti pozistorových součástek je tedy nutné nabytí polovodičových vlastností. Toho lze docílit hned několika způsoby. V praxi je zcela běžné použití donorových i akceptorových dopantů. [8][9]

Vhodným dopováním extrinsickými donory získá látka elektrickou vodivost. Jako donory se používají oxidy prvků vzácných zemin s trivalentním kationtem (nejčastěji Y_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3). Důležitým parametrem pro substituující kationt je také podobná velikost s kationtem substituovaným (Ba^{2+}). Během výpalu pak dochází k částečné redukci Ti podle:



kde $\text{Re} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{La}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Ho}$ nebo Gd . Volné, delokalizované elektrony jsou pak nosičem náboje. Donory zároveň vytvářejí energetickou hladinu v těsné blízkosti vodivého pásu. [8][10][11][12]



Obrázek 3 – Grafické zobrazení úrovní energetických hladin [12]

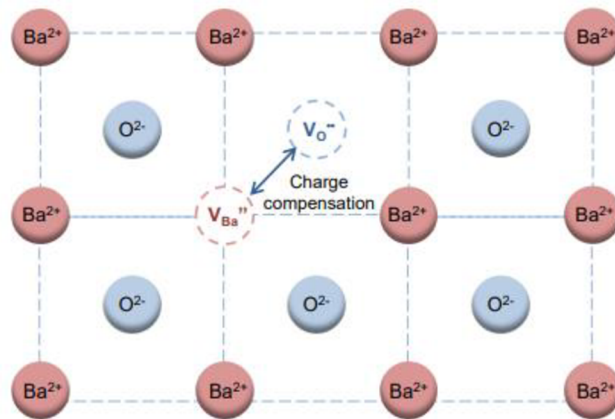
Během výpalu za vysokých teplot se začínají vytvářet vakance barya (V''_{Ba}) a kyslíku ($V_{O}^{\bullet\bullet}$), přičemž obě mají tendenci během chlazení postupovat difuzí směrem k hranici zrna. Rychlost difuze V''_{Ba} je malá a se snižující se teplotou se nadále snižuje. Podle vztahu pro výpočet difuzního koeficientu vakance barya:

$$D_{V_{Ba}} = 6,8 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-2,76 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta [$1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$] a T je absolutní teplota [K], se dá tato rychlost navíc zcela zanedbat již při $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Zcela opačná situace je ovšem u vakancí kyslíku. Pokud přihlédneme ke vztahu pro výpočet difuzního koeficientu pro kyslíkové vakance:

$$D_{V_{O}} = 5,7 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-2,05 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (3)$$

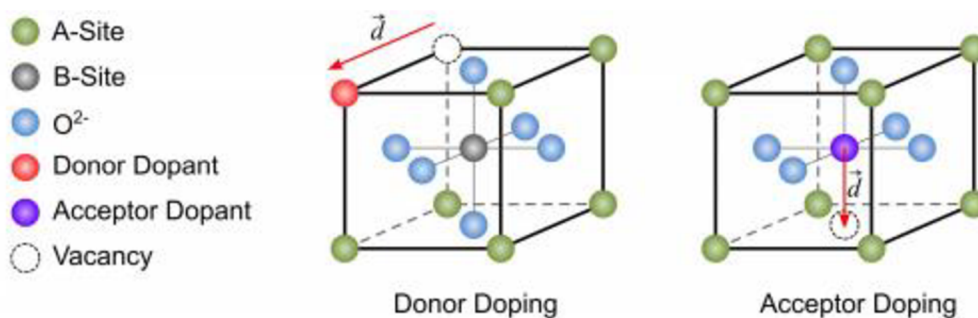
dojdeme k nesrovnalostem s realitou. Při běžných teplotách výpalu ($\pm 1\,300 \text{ }^\circ\text{C}$) by podle vztahu měla být rychlost difuze $V_{O}^{\bullet\bullet}$ během chlazení k hranicím zrn natolik velká, že by zanechala „zamrzlé“ vakance barya v celém objemu zrna. Nadbytek koncentrace V''_{Ba} , které fungují jako elektronové pastě (akceptorové stavy), by pak vyústil v nevodivé zrna. Vysvětlení přineslo přijetí hypotézy, že oba typy vakancí spolu tvoří defektní komplexy $V_{O}^{\bullet\bullet} - V''_{Ba}$. Vakance barya tak v konečném důsledku významně zpomalují rychlost difuze $V_{O}^{\bullet\bullet}$, které na základě hypotézy musí navíc překonat vazebnou energii vzniklého komplexu. Reálnou šanci opustit zrna tak mají pouze vakance kyslíku, které vznikly v těsném okolí hranic zrn. Právě tam je tedy úzký, nevodivý region zvýšené koncentrace V''_{Ba} oproti koncentraci $V_{O}^{\bullet\bullet}$, označovaný jako zóna hranice zrna (GBZ – grain boundary zone). Ve zbylém objemu se vakance vzájemně elektricky kompenzují. Z výše uvedeného vyplývá, že celkový odpor pozistorů na bázi BaTiO_3 lze korigovat nastavením rychlosti chlazení po výpalu. Menší rychlosti chlazení vyústí v prodloužení difuze za vyšších teplot, což vede k širší GBZ a tedy k většímu odporu součástek. [3][12][13][14][15][16][17]



Obrázek 4 - kompenzace náboje vakancí [10]

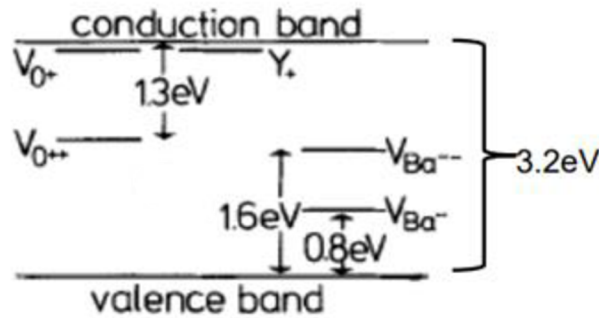
Jako pasti pro elektrony fungují i některé chemisorbované plyny. Nejčastěji tuto roli zastupuje vzdušný kyslík. Elektronovou spinovou rezonancí (ESR) bylo zjištěno, že adsorbovaný kyslík je přítomen ve formě O_2^- , které pravděpodobně bylo docíleno reakcí molekuly O_2 s molekulou substrátu. Prokazatelnou, ba dokonce větší roli na tvorbu elektronových pastí mají rovněž chemisorbované halogeny jako Cl_2 , F_2 a Br_2 . U molekul I_2 naopak vliv nebyl prokázán. Přítomnost většího počtu elektronových pastí pak znamená vyšší PTC skok (blíže vysvětleno v kapitole 2.1.3). Důkaz, že chemisorpce plynu hraje při PTC skoku svou roli, též dokládá experiment, provedený H. Igarashim a kol., při kterém byly pozistory žihány v atmosféře vakua. Výsledné vzorky měly PTC křivku až o 3 řády nižší. Negativní vliv na výšku PTC skoku má rovněž redukční atmosféra (N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2) a to zřejmě z důvodu snížení adsorpce kyslíku a díky zpomalení reoxidace, která způsobí snížení hustoty aktivovaných povrchových stavů. [18][19][20]

Za účely vyššího PTC skoku se keramika také dopuje akceptory, které v krystalové mřížce nahrazují centrální atom Ti^{4+} . K tomuto účelu se využívají 3d prvky, nejčastěji pak mangan. Vlivem začlenění Mn^{2+} na místa Ti^{4+} vzniká nadbytek náboje, který je zprvu kompenzován $V_O^{\bullet\bullet}$. Během chlazení po výpalu dochází k dříve zmiňovanému snížení koncentrace vakancí kyslíku. S klesající koncentrací $V_O^{\bullet\bullet}$ se zvedá oxidační stav manganu na Mn^{3+} a Mn^{4+} , aby bylo docíleno celkové elektroneutality. Vyšší oxidační stavy manganu se však chovají jako pasti pro elektrony, a tak jsou dalším příspěvkem ke tvorbě potenciálové bariéry. [3][10][12][13][21]



Obrázek 5 - Krystalová mřížka dopovaného BaTiO3 s vakancemi [22]

Akceptory zároveň vytváří novou energetickou hladinu mezi valenčním a vodivostním pásem. Hodnota této hladiny odpovídá hodnotám V_{Ba}'' . [12][13]



Obrázek 6 - Výška energetických hladin V_{Ba}'' , V_{O}'' , a akceptorových a donorových stavů [12]

2.1.3. Závislost R-T

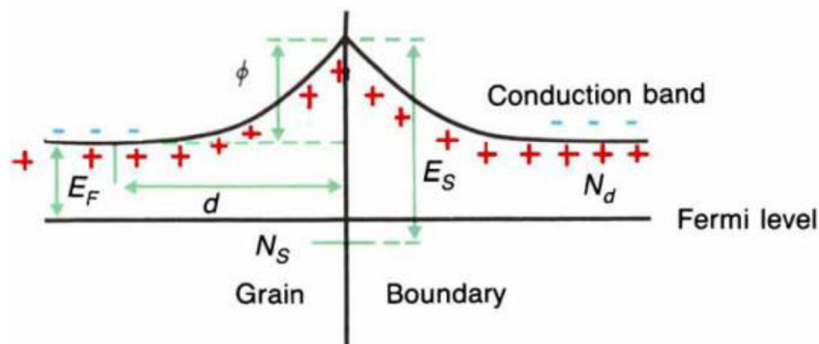
Nejvíce uznávanou teorií, která vysvětluje náhlý nárůst odporu PTC součástek po překročení T_c , je „Heywangův model“ z roku 1961, později rozšířen o „Jonkerův model“, který doplňuje popis odporu před dosažením Curieovy teploty. Heywangův model předpokládá dvoudimenzionální vrstvu elektronových pastí (akceptorových stavů) podél hranic zrn. Tyto pasti přitahují elektrony z objemu a tvoří tak elektronovou ochuzenou vrstvu, jejíž šířka d je dána vztahem:

$$d = \frac{N_s}{2N_d} \quad (4)$$

kde N_s je hustota obsazených akceptorových stavů a N_d je hustota nosičů náboje (donorů). Výsledkem této ochuzené vrstvy je pak bariéra na hranici zrn ϕ_0 , jejíž výška je dána vztahem:

$$\phi_0 = \frac{eN_s^2(T)}{8\varepsilon_0\varepsilon_{gb}(T)N_d} \quad (5)$$

za podmínky $T > T_c$, kde e je náboj elektronu, ε_0 je permitivita vakua a ε_{gb} je relativní permitivita hranice zrna. [3][8]



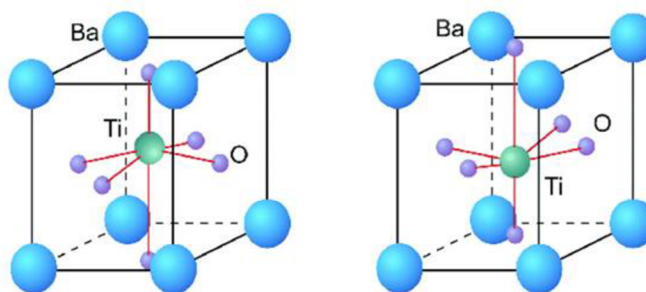
Obrázek 7 - Heywangův model potenciálové bariéry, kde E_F je Fermiho hladina a E_S je energetická hladina povrchových akceptorových stavů [23]

Odpor PTC keramiky je pak dán vztahem:

$$\rho = R_0 \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (6)$$

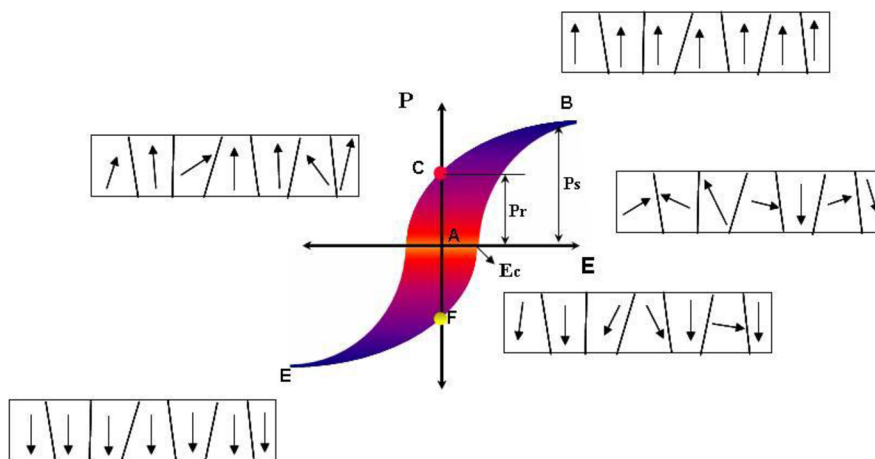
kde R_0 je konstanta, jejíž hodnota byla experimentálně stanovena na $5,85 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$. [2][24]

Náhlá změna odporu PTC součástek souvisí s krystalovou strukturou BaTiO_3 . Ta je za atmosférického tlaku při pokojové teplotě tetragonální (tzv. perovskitová struktura). Poměr poloměrů malých iontů Ti^{4+} a objemnějších O^{2-} ($r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,44$) je velice blízko limitní hodnoty pro koordinační číslo 6 ($\geq 0,414$). Z tohoto důvodu není centrální iont Ti^{4+} umístěn přesně v centru krystalové mřížky. Tato nerovnost vytváří v krystalu elektrický dipól a způsobuje tedy spontánní trvalou polarizaci bez aplikace vnějšího elektrického pole. [2][8][12][19][25]



Obrázek 8 - Tetragonální struktura BaTiO_3 s naznačenou polarizací [26]

BaTiO_3 je tedy díky svému spontánnímu nenulovému dipólovému momentu feroelektrikum (tudiž i pyroelektrikum a piezoelektrikum). Směr dipólového momentu domén (jako doména je označován region se stejným směrem polarizace) je možno měnit vnějším elektrickým polem. Po vystavení elektrickému poli se domény, které již měly orientaci ve směru působení elektrického pole, nezmění. Domény s opačným směrem vykazují tendenci se obracet. Při dostatečně velké intenzitě el. pole dojde k saturaci, tedy stavu, při kterém již nevede zvyšování intenzity el. pole k větší míře polarizace (viz Obrázek 9 bod B). Tato polarizace se označuje jako P_s (saturation polarization). Po odstranění el. pole zůstává v materiálu permanentní polarizace, též označovaná jako polarizace zbytková P_r (remanent polarization). K docílení nulové polarizace je třeba dále posouvat intenzitu elektrického pole až do bodu označovaného jako koercitivní intenzita el. pole (E_c). Toto chování lze vyjádřit tzv. hysterezní smyčkou. [2][25][27][28]

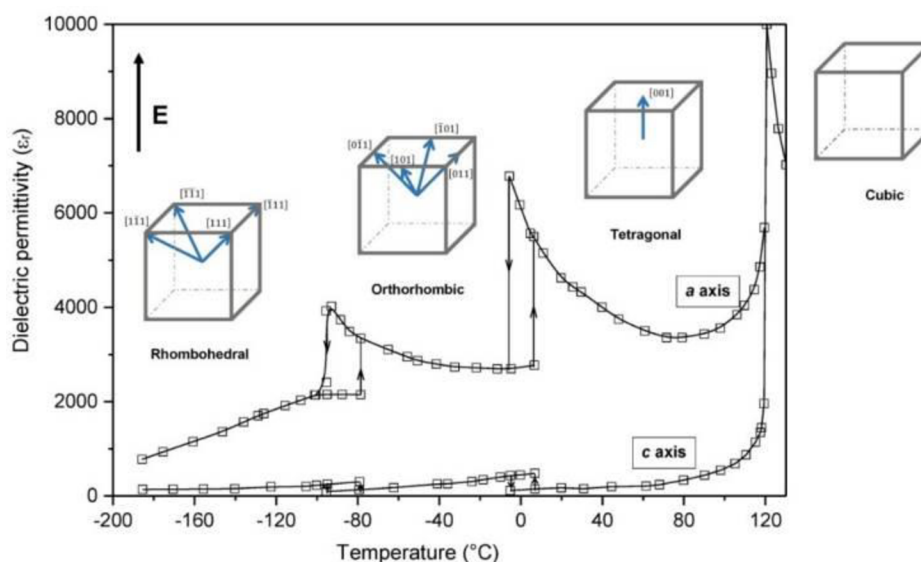


Obrázek 9 - Hysterezní závislost polarizace domén BaTiO₃ na elektrickém poli [27]

Po dosažení T_c nastává fázový přechod druhého řádu a BaTiO₃ přechází do paraelektrické kubické perovskitové struktury. Prostorově centrovaná mřížka již nemá žádný spontánní dipól a relativní permitivita hranice zrna se řídí dle Curieova-Weissova zákona[29]:

$$\varepsilon_{gb} = \frac{C}{T - T_c} \quad (7)$$

kde C představuje Curieovu konstantu [$C = 1,7 \cdot 10^5$ K]. Po dosazení do rovnice (5) je tedy zřejmé, že výška potenciálové bariery ϕ_0 roste s teplotou, v důsledku čehož (po dosazení do rovnice (6)) roste s teplotou exponenciálně i odpor. Jev se také označuje jako tzv. pozistorový efekt a kvůli své závislosti na potenciálových bariérách, vyskytujících se na hranicích zrn, není pozorován v monokrystalech. Vnitřky zrn vykazují NTC charakteristiku, zatímco hranice zrna PTC charakteristiku. [8][29][31][32][33]

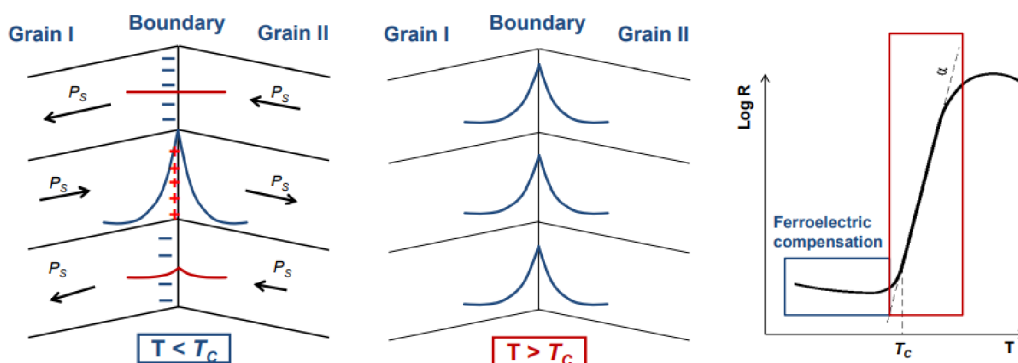


Obrázek 10 - Krystalografické modifikace BaTiO₃ a jejich relativní permitivity v závislosti na teplotě [30]

Jak již bylo zmíněno, pod T_c je BaTiO₃ ferroelektrikum, polarizované podél tetragonální krystalové osy. Orientace polarizace v každém krystalu, je však náhodná. Rozdíly ve směru polarizací zapřičiňují výslednou polarizaci, která svírá úhel s hranicí každého zrna, což vede k vytvoření nábojů na těchto hranicích. Velikost náboje je dána vztahem:

$$\sigma_{gb} = \pm P_s(\sin \alpha - \sin \beta) \quad (8)$$

kde α a β je úhel, který svírá polarizovaná doména zrna I, respektive zrna II, s rozhraním sintrovaných zrn. Zhruba v 50 % oblasti hranice zrna se vyskytuje záporný náboj, který je schopen kompenzovat ochuzenou vrstvu, v důsledku čehož se potenciálová bariéra snižuje, či zcela vytrácí (neplatí zde tedy rovnice (5)). Ve zbylých oblastech hranic zrn se vyskytuje kladný náboj. Výsledná potenciálová bariéra je zde tedy vyšší. Elektrony samozřejmě při přechodu volí cestu nejmenšího odporu a přestup tedy probíhá přes oblasti se sníženou potenciálovou bariérou. Po překročení T_c je BaTiO₃ depolarizován, bariéra vzroste ve všech oblastech hranic zrn a pro elektrony je pak obtížnější hranici překročit. [3][10][19]



Obrázek 11 – Vektory spontánní polarizace P_s na hranici zrn I a II, při $T < T_c$ a $T > T_c$ [12]

Curierovu teplotu lze zvýšit i snížit vhodnou koncentrací příměsí. K posunutí T_c směrem k vyšším hodnotám jsou využívány například ionty olova Pb^{2+} . K posunutí opačným směrem pak mohou sloužit ionty stroncia Sr^{2+} . Vhodným nastavením koncentrace donorových dopantů se korigují hodnoty odporu a volbou koncentrace akceptorových dopantů pak korigujeme strmost směrnice teplotního koeficientu α . Ten je definován jako změna odporu za jednotku času a pro každý bod na R-T křivce je dán vztahem:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = \frac{d \ln R}{dT} = \ln 10 \cdot \frac{d \lg R}{dT} \quad (9)$$

V oblasti strmého růstu odporu lze považovat α za konstantu a platí pak vztah:

$$R_{PTC} \leq R_1, R_2 \geq R_{PTC} \rightarrow \alpha = \frac{\ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

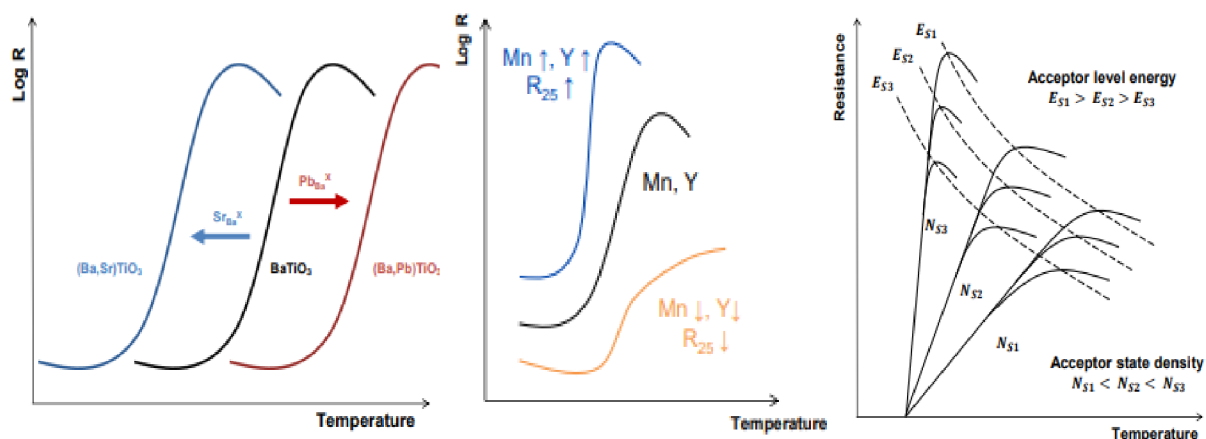
V této oblasti pak můžeme vyjádřením ze vztahu (10) vypočítat odpor za dané teploty:

$$R_2 = R_1 \cdot e^{\alpha \cdot T_2 - T_1} \quad (11)$$

Čím dále je pak energetická hladina daného akceptoru od Fermiho hladiny, tím vyššího maximálního odporu R_{\max} může součástka dosáhnout (viz Obrázek 12). [5][10][12]

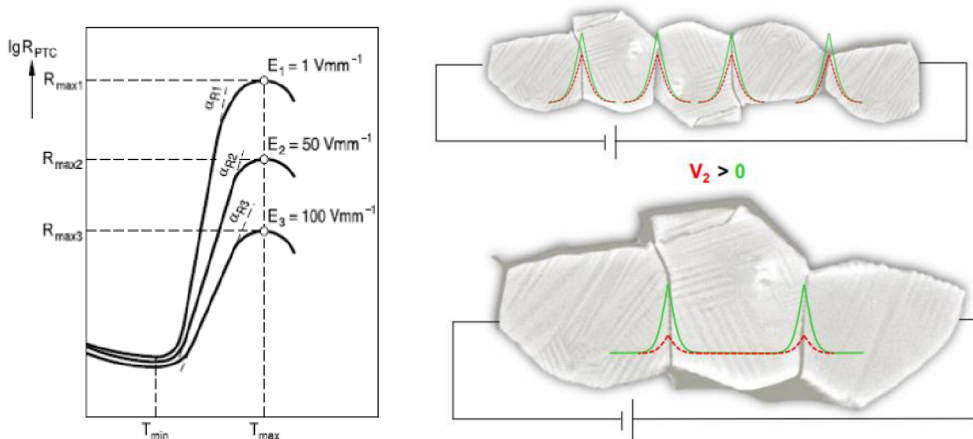
Tabulka 1 - přehled příměsí k úpravě R-T závislosti [10]

Příměs	Obsah [mol %]	Funkce
Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Ti ⁴⁺	nad 99	Posun T _c
Donor (Y ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺)	0,3 – 0,5	Korigování odporu
Akceptor (Mn ²⁺ , Nb ⁵⁺)	0,15 – 0,25	Podpora růstu zrn, zvyšování strmosti lineální části α



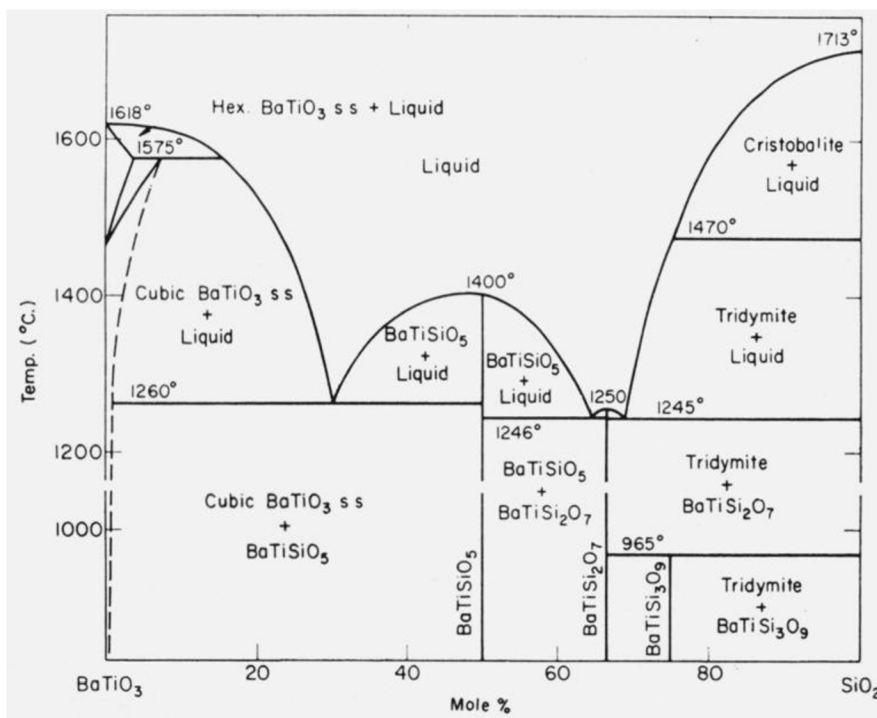
Obrázek 12 - Vlivy příměsí na charakter R-T závislosti [12]

R-T závislost je také ovlivňována silou vnějšího elektrického pole, které redukuje potenciálovou bariéru ϕ_0 . Tomuto jevu se říká varistorový efekt a jeho účinnost je mimo intenzitu elektrického pole rovněž silně závislá na velikosti zrn, tedy na mikrostruktuře keramiky. Vyšší intenzita pole znamená větší pokles odporu. Čím jsou pak zrna menší, na tím více potenciálových bariér se rozloží napětí a o to více je pak varistorový efekt snížen (viz Obrázek 13). [5][10][12]



Obrázek 13 - Vliv intenzity elektrického pole a velikosti zrn na R-T závislost [12]

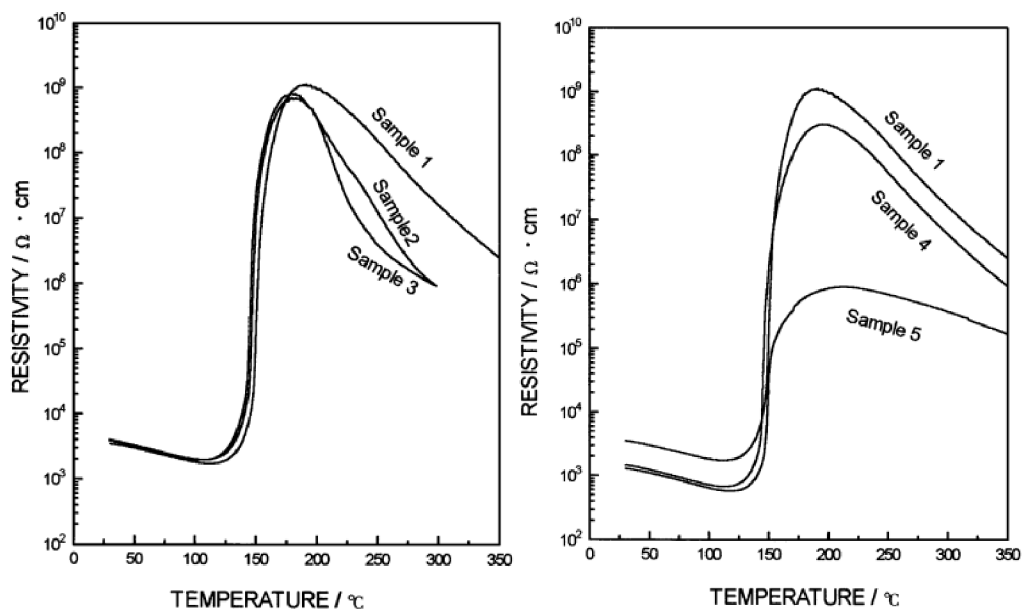
Další pomocnou sloučeninou je oxid křemičitý SiO_2 . Ten je přidáván v objemu 2-4 mol % za účelem snížení teploty výpalu a vytvoření kapalně fáze. Společně s BaTiO_3 tvoří taveninu při 1260°C (oproti 1332°C u čistého BaTiO_3). Díky vyššímu výskytu taveniny se podpoří mechanismus reakce v kapalně fázi, oproti kineticky pomalejším reakcím v pevně fázi. V konečném důsledku tak lze složení keramiky na bázi BaTiO_3 vyjádřit vzorcem $[\text{Ba}_{1-c-s-p-x}\text{Ca}_c\text{Sr}_s\text{Pb}_p\text{Re}_x][\text{Ti}_{1+t-m}\text{Me}_m]\text{O}_{3+z} + u\text{SiO}_2$, kde $x \approx 0,003-0,005$; $m \approx 0,0005-0,001$; $t \approx 0,01$; $u \approx 0,02$ a $z = 0,5x-m+2t$. [10]



Obrázek 14 - Fázový diagram $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$ [34]

2.1.4. Stabilita PTC součástek

V roce 1996 byl na Univerzitě Čching-chua v čínském Pekingu proveden experiment, při kterém byl měřen vliv bezproudé depozice niklu na pozistor na závislost odporu na teplotě. Během experimentu byly BaTiO₃ pozistory se stříbrnou elektrodou rozděleny do dvou děrovaných plastových košů (koše A a B) a ponořeny do jedné vany s pokovovací roztokem o pH 8,5 při teplotě 50 °C. Do koše A byly přidány niklové kuličky a probíhalo v něm pokovování, v koši B nikoliv. Roztok obsahoval jako redukční činidlo NaH₂PO₂. Vzorky pak byly v různých časech z roztoku vytaženy a byly jim odstraněny vrstvy stříbra a, v případě vzorků z koše A, nově vzniklé vrstvy niklu, aby mohly být vyloučeny vlivy spojené s degradací elektrod. Pro vytvoření nových kontaktů bylo použito pasty In-Ga. U vzorků z koše B, na kterých neproběhla depozice kovu, byly pozorovány změny hodnot odporu zejména v oblasti za R_{max} (viz Obrázek 15), kde došlo k rychlejšímu poklesu odporu s teplotou ve srovnání se standardem. U vzorků z koše A bylo pozorováno snížení odporu již za pokojových teplot, přičemž kus vystavený nejdelší expozici zaznamenal dramatický pokles hodnoty R_{max}. [35]



Obrázek 15 - Změny závislosti R-T vlivem roztoku pro bezproudou depozici niklu
Sample 1 – referenční neexponovaný kus; S. 2 – koš B, 90 min; S. 3 – koš B, 120 min;
S. 4 – koš A, 30 min; S. 5 – koš A, 60 min [35]

Tento vliv je vysvětlován jako důsledek reakčního mechanismu tohoto bezproudého pokovování, při kterém dochází k uvolnění atomů vodíku:



kde H_{ads} představuje adsorbovaný vodík a M představuje katalyzátor. Atomy vodíku dále reagují spolu za vytvoření plynné molekuly H_2 s redukčními účinky. Jak bylo zmíněno v kapitole 0, redukční atmosféra obecně snižuje pozistorový efekt. Molekuly H_2 se navíc chovají jako nosiče elektronů, které podle rovnice 4 zmenšují ochuzenou vrstvu, což ústí v nižší potenciálovou bariéru, a zároveň tedy v nižší odpor. [3][35][36][37]

Podobný experiment byl proveden v roce 1999 na Huazhongově Univerzitě v čínském Wu-chanu, kde byly použity dva různé typy lázní, a vrstva niklu nebyla po depozici odstraněna. Lázeň A, která obsahovala redukční činidlo $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a její pH odpovídalo hodnotě 6, vykazovala větší redukci R_0 (odpor za pokojové teploty) a R_{max} oproti lázni B se stejným redukčním činidlem a hodnotou pH 9. Výsledky byly vysvětleny vyšší produkcí H_2 v kyselé lázni. [38]

Zajímavých výsledků bylo dosaženo v roce 2003 na Hongkongské polytechnické univerzitě během studie vodou indukované degradace stejnosměrným a střídavým napětím keramických kondenzátorů na bázi TiO_2 . K experimentu byl použit 1M roztok NaOH, do kterého byl ponořen kondenzátor se stříbrnou elektrodou a platinovou protielektrodou. Kusy ponořené v roztoku bez aplikace napětí nevykazovaly změny ani po 5 dnech v roztoku. Kusy, podrobené elektrolýze roztoku stejnosměrným napětím, byly vystaveny produkujícímu se vodíku z elektrolýzy vody:

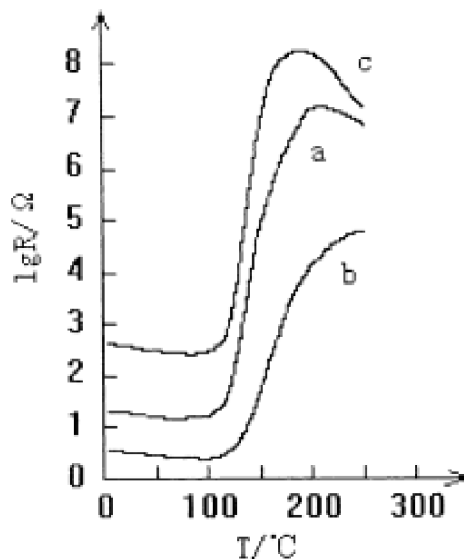


V úvahu je také třeba brát i redukční vlastnosti atomárního vodíku, který poměrně snadno redukuje Ti^{4+} na Ti^{3+} , což bylo v experimentu prokázáno ztmavnutím keramiky. Výsledkem bylo zvýšení kapacity a dielektrické ztráty. Izolační odpor byl snížen. Oproti tomu při aplikaci střídavého napětí se kapacita snížila, dielektrická ztráta se zvýšila a izolační odpor zůstal nezměněn. Rozdíl ve vlivu mezi stejnosměrným a střídavým napětím je pravděpodobně způsoben kolaborací vodíku a kyslíku na stříbrné elektrodě za střídavého napětí. Podrobněji nebyl jev zkoumán. Je rovněž na místě zmínit, že pro feroelektrické kondenzátory se strukturou perovskitu se bude kapacita snižovat i během elektrolýzy za stejnosměrného napětí. [39][40][41][42]

Vliv elektrolýzy vodného roztoku NaOH byl na Hongkongské univerzitě téhož roku studován i na PTC součástkách na bázi BaTiO_3 . Použito zde však bylo pouze stejnosměrné napětí. Po 80

hodinách, za použitého napětí 4,5 V s katodovým proudem zhruba $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ klesl odpor součástek o tři řády, a to pravděpodobně opět vlivem redukčních reakcí vodíku s PTC keramikou. [43]

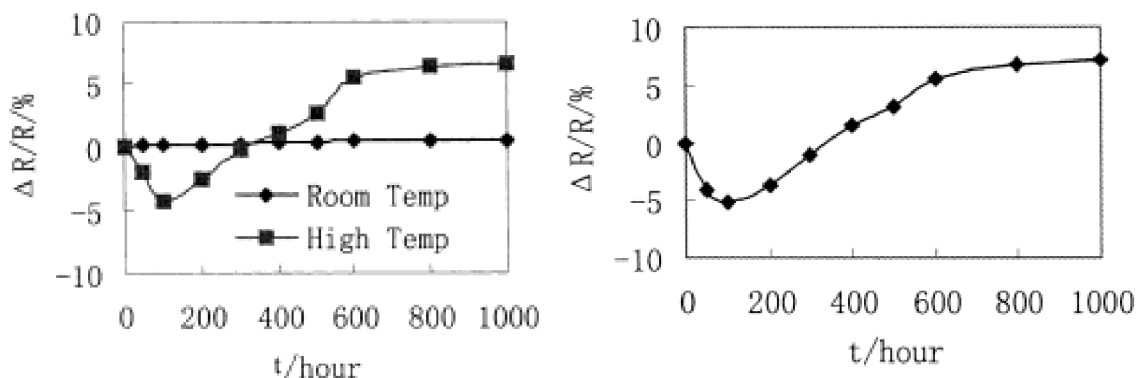
Vliv oxidační a redukční atmosféry na charakter R-T křivky PTC vzorků byl proveden na, již zmiňované, Huazhongově Univerzitě v Pekingu, kde byly tentokrát kusy vystaveny buď oxidační, nebo redukční atmosféře po dobu 1 h při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. U vzorků vystaveným redukční atmosféře poklesl R_{max} i R_{min} , u vzorků, které byly vystaveny oxidační atmosféře pak došlo k jevu opačnému. Výsledky odpovídají teorii z kapitoly 0. [44]



Obrázek 16 - R-T křivky: a – referenční kusy; b – redukční atmosféra (H_2/N_2 , $800 \text{ }^\circ\text{C}$); c – oxidační atmosféra (O_2 , $800 \text{ }^\circ\text{C}$) [44]

Stejný článek též popisuje rozdíl mezi stabilitou PTC součástky v čase za pokojové a zvýšené teploty bez vloženého napětí a za zvýšené teploty s vloženým střídavým napětím 350 V. Za pokojových teplot dochází k velice mírnému lineárnímu nárůstu R_{25} (odpor při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) s časem. Příčinou je zvýšený odpor elektrody a zvýšení kontaktního odporu mezi elektrodou a keramickým tělem vlivem běžné koroze. Za zvýšených teplot ($100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) se odpor R_{25} PTC součástek v prvních hodinách nejprve snižoval. Zhruba po 100 h aplikace zvýšené teploty však začal odpor růst, přičemž rychlost zvyšování se ustálila po dosažení zhruba 5% rozdílu od původních hodnot (viz Obrázek 17). Jako vysvětlení přináší autoři hypotézu, že teplotní změny vedly k mechanickým změnám v keramice a tím k desorpci kyslíku z hranic zrn. Desorpce kyslíku, jakožto akceptoru elektronů vede ke zvýšené koncentraci elektronů, a tedy k nižšímu odporu (viz kapitola 0). Za nárůstem odporu pak stojí oxidačně-redukční reakce uvnitř i na hranicích zrn. Křivka závislosti změny odporu za zvýšené teploty a vloženého střídavého napětí je pak téměř totožná, jako v případě zvýšené teploty bez aplikace napětí. [44]

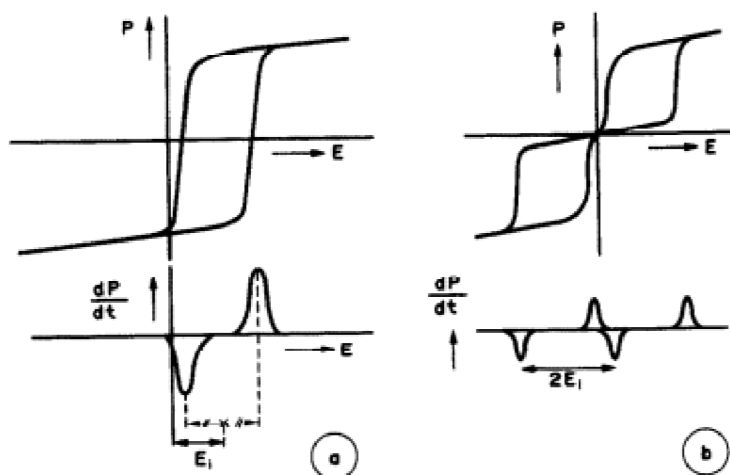
Experiment byl prováděn na vzorcích s relativně nízkým odporem $30 \text{ } \Omega$.



Obrázek 17 - Změna R_{25} v čase za pokojové a zvýšené teploty (vlevo) a za zvýšené teploty se střídavým napětím 350 V [44]

2.1.5. Teorie doménové stabilizace

Stejně jako řada ostatních materiálů, i feroelektrické PTC materiály podléhají procesu stárnutí. Tento proces lze u feroelektrik rozdělit do dvou základních jevů. Prvním je postupné snižování dielektrických a piezoelektrických parametrů a ztrátových faktorů, druhým je pak postupné zúžení nebo posunutí hysterezní smyčky P-E podél osy E (viz Obrázek 18), které však lze vrátit do původního stavu po aplikaci intenzivního střídavého napětí, nebo zahřátím nad Curieovu teplotu. Oba jevy lze připsat postupné stabilizaci feroelektrických doménových struktur, která je silně závislá na strukturních defektech (vakancích). Ve velice čistých materiálech se stabilizační děje vyskytují buď jen velice slabě, nebo vůbec. Slabé stabilizační jevy se také vyskytují v materiálech, kde byly pozitivní ionty nahrazeny ionty s vyšší valencí. Substituce ionty s nižší valencí vede naopak k velkému zvýšení stabilizace. Řada teorií popisujících stabilizaci se tedy opírala o změny v rozložení defektů, nicméně se vzájemně velice lišili v definování hnací síly těchto změn. [45][46][47][48][49][50][51]

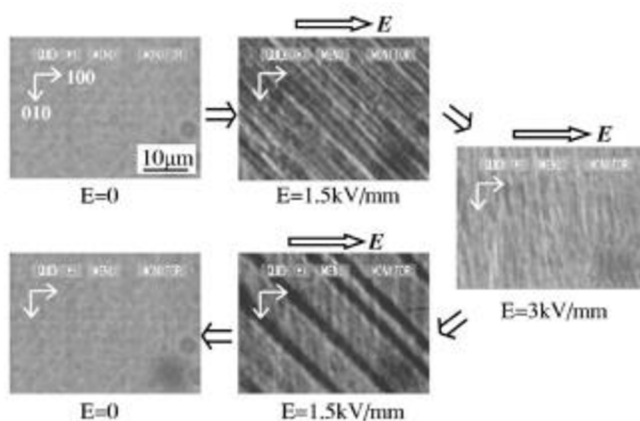


Obrázek 18 - Posun (a) a zúžení hysterezní smyčky (b) vlivem stabilizace domén [45]

Po hlubší studii doménové stabilizace v roce 1985 se přiklonili vědci Lambeck a Jonker k tzv. objemové teorii. Podle této teorie jsou defekty mřížky orientovány na základě směru spontánní polarizace. Hnací silou pohybu defektů je pak pravděpodobně jejich interakce se spontánní polarizací, nebo se spontánním napětím. Proces stárnutí je rovněž silně materiálově závislý. Proměnné jako krystalová matrice, mikrostruktura, doménová a defektní struktura určují charakter a velikost hnacích sil a/nebo míru, s jakou systém na tyto síly reaguje. [45][48][49][50]

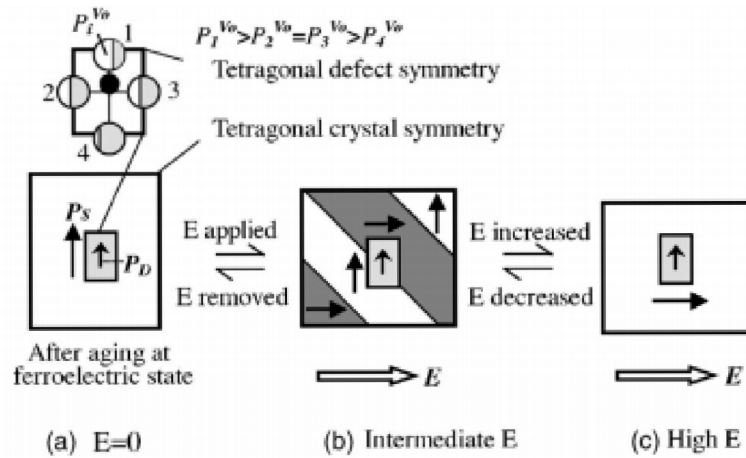
Při experimentu Lambecka a Jonkera s BaTiO₃ monokrystaly dopovanými Mn se ukázalo, že vzorky temperované v atmosféře se sníženým parciálním tlakem kyslíku ($p_{O_2} = 10^{-5}$ atm a 10^{-22} atm) vykazují daleko signifikantnější stabilizaci než vzorky temperované na vzduchu. Temperováním za sníženého parciálního tlaku O₂ bude mít většina Mn iontů nižší valenci než nahrazovaný Ti⁴⁺. V případě temperace na vzduchu je pak dominantní přítomnost Mn⁴⁺. Pro vysvětlení objemové teorie pak přišli s hypotézou reorientace Mn²⁺ – V_O^{••} a Mn³⁺ – V_O^{••} s respektem k existujícímu směru spontánní polarizace. Tyto defektní komplexy vznikají díky coulombovské interakci negativně nabitých [Mn²⁺]_{Ti⁴⁺} a [Mn³⁺]_{Ti⁴⁺} bodových defektů s pozitivně nabitými V_O^{••}. Takto spojené defekty vykazují dipólový charakter a mohou být orientovány paralelně, antiparalelně nebo kolmo na směr spontánní polarizace. Rozdílné orientace mají rozdílné energie, a to pravděpodobně kvůli interakci dipólů defektů a spontánní polarizace keramické matrice. Dipóly mohou být jednoduše přeorientovány skokem kyslíkového iontu vedle iontu manganu. [45]

Teprve v roce 2006 přinesl mikroskopický pohled na jev experiment pánů Zhanga a Rena. Ti ve své práci pozorovali pohyb ferroelektrických domén a díky jejich sledování jednodoménového krystalu BaTiO₃ objasnili zúžení hysterezní smyčky. Po aplikaci elektrického pole došlo v jejich vzorku ke změně na vícedoménovou konfiguraci. S dalším zvyšováním intenzity elektrického pole bylo dosaženo opět jednodoménového stavu. Celý proces byl přitom vratný. [52]



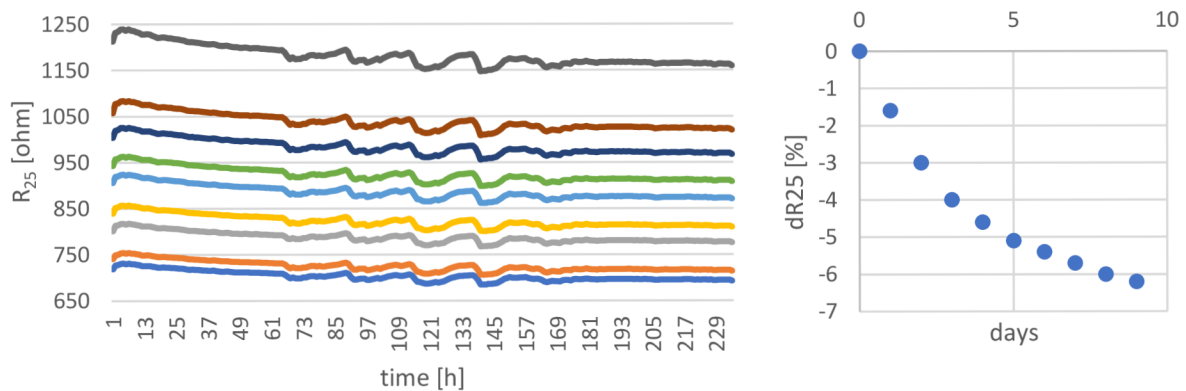
Obrázek 19 - Změna doménových konfigurací v elektrickém poli [52]

Zhangův a Renův model vysvětluje příčinu procesu stárnutí na základě principu defektní symetrie. Necentrické rozložení nabitých defektů tvoří defektní polarizaci P_D podél směru spontánní polarizace P_S . V paraelektrické (kubické) krystalové struktuře bude defektní symetrie kubická. Během chlazení, kdy dojde k náhlé změně na tetragonální krystalovou strukturu, se začne defektní symetrie rovněž měnit. K tomu je však třeba migrace kyslíkových vakancí, a tak není změna struktury P_D okamžitá. [52]



Obrázek 20 - Schéma Zhangova a Renova modelu stabilizace domén [52]

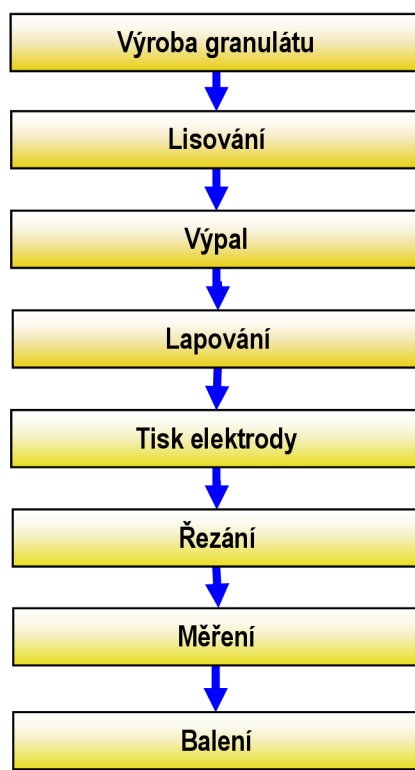
Jev doménové stabilizace má v důsledku vliv na hodnotu odporu pozistoru. Po vystavení zvýšenému napětí, nebo po překročení T_c se odpor součástek s časem postupně mění, přičemž trend změny odporu se limitně stabilizuje ke své konečné hodnotě, a to zpravidla za 3-10 dní. [53][54]



Obrázek 21 - Závislost odporu na čase během reorientace domén po vlivu napětí [54]

2.1.6. Výroba

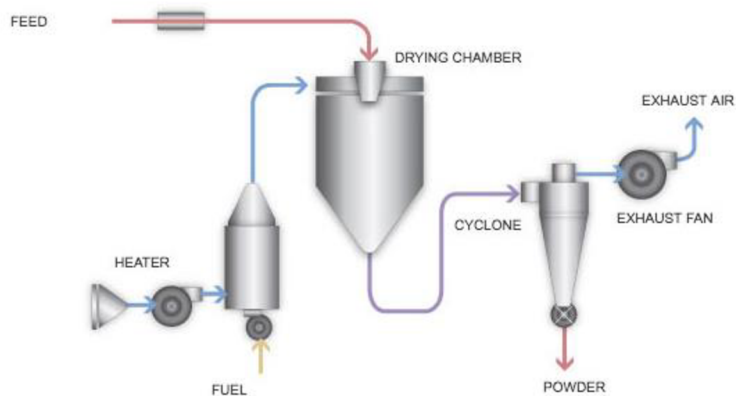
Samotná výroba PTC součástek zahrnuje řadu technologických kroků (viz Obrázek 22).



Obrázek 22 - Schéma technologického postupu výroby PTC keramiky [55]

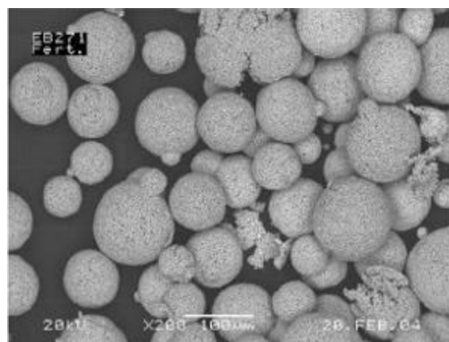
Technologický postup výroby začíná tvorbou keramického prachu, který je složen převážně ze sloučenin prvků barya, titanu, vápníku, křemíku, stroncia a dalších příměsí zmiňovaných v kapitole 122.1.3, ke kterým je přidána voda. Důležitým požadavkem je precizní kontrola koncentrací i minoritních složek a dobré srážení a disperze dopantů. K těmto účelům se využívá řada srážedel a pufrů. Suspenze je posléze promíchána, rozemleta v kulovém mlýně a preceděna přes síto. [10][55]

Kašovitá suspenze dále putuje do kalolisu, kde je zbavena větší části vody. Zbývá voda je z filtračních koláčů odstraněna v sušárně horkým vzduchem. Produkt sušení je proset sítem a postoupen ke kalcinaci, po které je opět převeden v disperzní systém. Disperze dále podstupuje rozprašovacímu sušení, na které je navázán cyklónový tříděč pro roztřizení částic na základě jejich velikosti. [10][55]



Obrázek 24 - Schéma sušení rozprašováním s cyklónovým tříděním

Velikost částic tohoto prachu se pohybuje v rozmezí 3-5 μm . Pro snadnější lisování jsou částice spojeny do větších aglomerátů (60-100 μm) pomocí polymerního pojiva, čímž vznikne keramický granulát. [10][55]



Obrázek 23 - SEM snímek keramického granulátu [55]

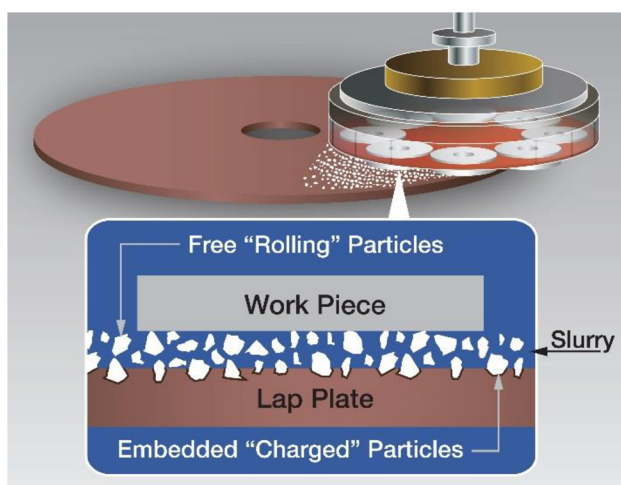
Takovýto granulát postupuje dále do lisu, kde je mechanickou silou formován do kýženého tvaru. Zprvu je granulát nasypán do matrice lisu, přičemž objem sypaného granulátu je vymezen pozicí dolního nárazníku a jedná se tak o plnění volumetrické. Přebývající materiál je odstraněn stěrkou, popřípadě násypkou. Horní razník je pak zasunut do matrice lisu a pohybem obou razníků proti sobě je materiál slisován. Výlisek je spodním razníkem vytlačen z matrice a odsunut přes nakloněnou plošinu na pás, kde mu jsou rotačními kartáči odstraněny otřepy a je posypán protispékavou látkou ve formě ZrO_2 . [55]



Obrázek 25 - Schéma dvoustranného lisování za studena [56]

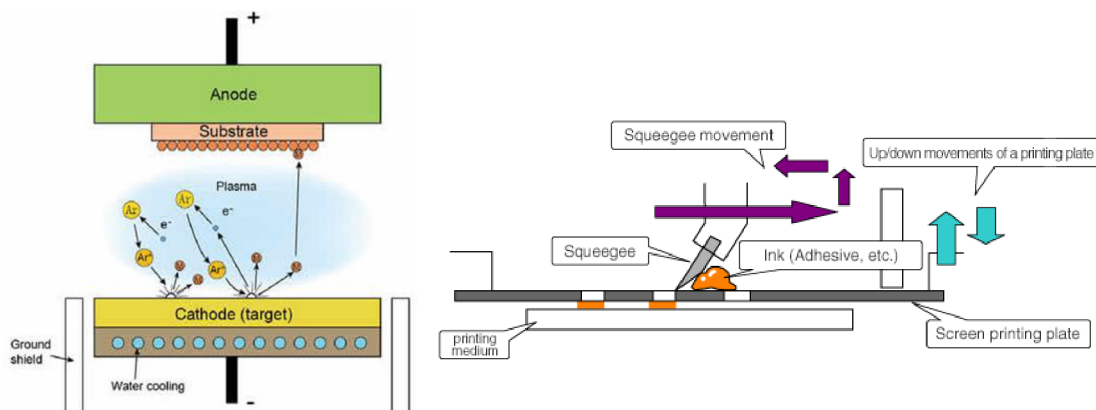
Dalším a zcela klíčovým krokem výroby je výpal. Při něm dochází ke spékání zrn keramického granulátu, díky čemuž vzniká mírně porézní a velmi pevný polykrystalický materiál. Řízené fyzikálně-chemické procesy pak určují výsledné elektrické vlastnosti pozistorů. Důležitými parametry, které je při výpalu nutné bedlivě nastavovat a hlídat, jsou teplotní profil výpalu a složení plynné fáze, ve které je výpal prováděn. Proces probíhá za řízeného proudu vzduchu při teplotách okolo 1300 °C po dobu zhruba 24 hodin. [55]

Po výpalu jsou keramické substráty broušeny procesem lapování na rovnoměrnou tloušťku. Broušení probíhá mezi dvěma planetárně se otáčejícími diamantovými kotouči v přítomnosti brusné suspenze s brusným médiem. Po správném lapování je dosaženo rovinnosti <math><5\mu\text{m}</math>. [55]



Obrázek 26 - Schéma lapování [57]

Pro zajištění elektrického kontaktu pozistoru k vnějším kontaktům je nutné nanést na pozistor elektrody. Ty jsou buďto hliníkové, nebo stříbrné, přičemž obě jsou nanášeny metodou sítotisku. Po nanesení pasty (hliníkové, či stříbrné) je provedeno sušení a výpal v průběžné peci. Pokud je na keramický substrát nanášena elektroda ze stříbra, je nutné před samotným sítotiskem nanést vrstvu niklu a chromu metodou vakuového naprašování. [55]



Obrázek 27 - Schéma vakuového naprašování (vlevo) [58] a sítotisku [59]

Výrobky jsou dále srovnány diamantovou bruskou a nařezány na finální velikost řezačkami s diamantovým řezným kotoučem. [55]

Hotové výrobky, které řádně prošly kontrolou svých základních parametrů, jsou dále baleny a expedovány zákazníkům. [55]

2.1.7. Měření parametry PTC součástek

Odpor za pokojové teploty R_{25}

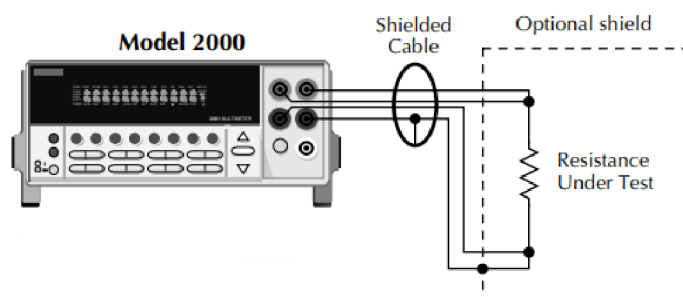
K měření odporu PTC součástky při 25 °C se zpravidla využívá multimetru, který je pomocí čtyř kontaktů připojen k oběma elektrodám pozistoru. Dvěma kontakty je do součástky veden elektrický proud I o konstantní hodnotě, zbylé dva kontakty slouží k měření napětí U přímo na součástce. Upraveným Ohmovým zákonem je následně multimetrem vypočtena hodnota odporu:

$$R = \frac{U}{I} \quad (16)$$

$$U_z = U_{PTC} + U_A = I \cdot (R_{PTC} + R_A) \quad (17)$$

$$R_{PTC} = \frac{U_{PTC}}{I} - R_A \quad (18)$$

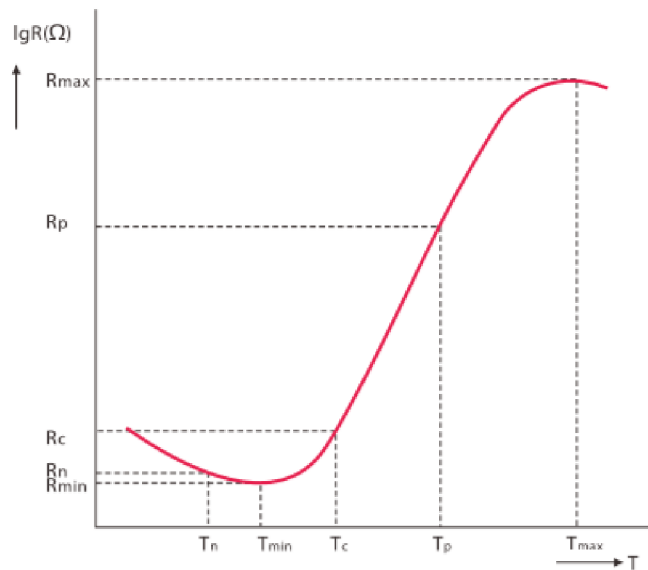
kde U_z je napětí zdroje, U_{PTC} je úbytek napětí na vzorku, U_A je úbytek napětí na ampérmetru, R_{PTC} je neznámý odpor na vzorku a R_A je odpor ampérmetru. [60][61]



Obrázek 28 - Schéma elektrického obvodu měření R_{25} [62]

Závislost odporu na teplotě

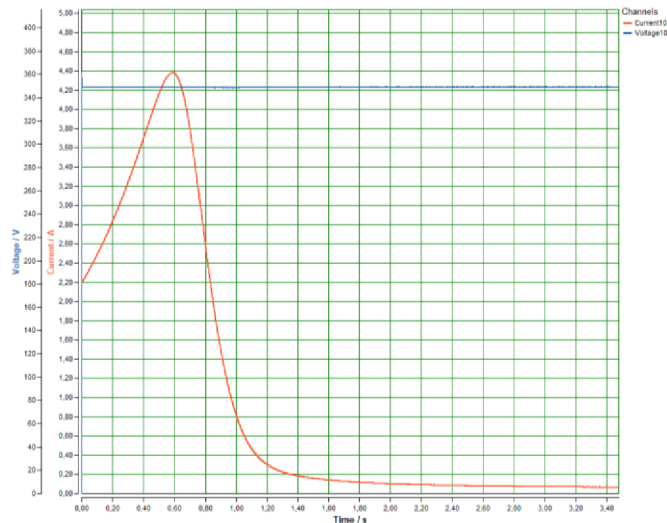
Toto měření má zcela stejný princip, jako měření odporu za pokojové teploty. Rozdílem je využití olejové lázně. Ponořením měřených vzorků do oleje se eliminují teplotní výkyvy, ke kterým by nastávalo na vzduchu. Regulace teploty oleje je také jednodušší než u plynného média. Výstupem tohoto měření je tzv. R-T křivka. [61]



Obrázek 29 – Charakteristická R-T křivka PTC součástek [63]

Minimální zatížený odpor R_{min}

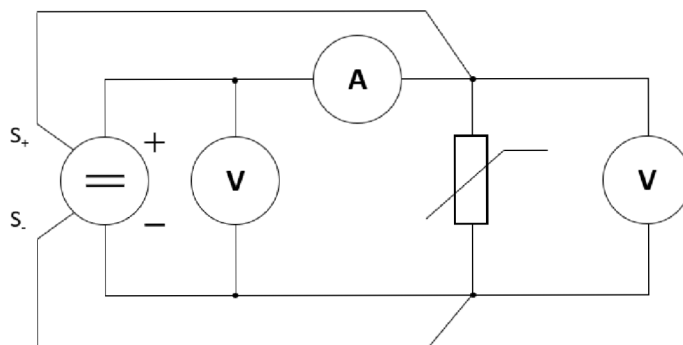
Minimální odpor je vypočten z maximálního proudu protékajícího přes pozistor po přiložení napětí. Proud protékající přes PTC keramiku má typický dynamický charakter (viz Obrázek 30). Na dynamickém časovém průběhu je matematicky hledáno lokální maximum proudu I_{max} . [61]



Obrázek 30 - Graf závislosti proudu na čase při nominálním napětí

Laboratorní zařízení pro měření minimálního odporu využívá dvou měřících metod. Správná měřící metoda je zvolena podle velikosti protékajícího proudu a podle vnitřních odporů měřidel. Zařízení se autonomně rozhoduje, zda pro měření napětí využije voltmetr na zdroji nebo přímo na vzorku (viz Obrázek 31). [61]

Při vyšších hodnotách proudu se vlivem úbytků zvětšuje rozdíl napětí na zdroji a na vzorku. Tento rozdíl napětí je nutné kompenzovat. Zdroj napětí umožňuje přiložit takzvané kompenzační svorky sense přímo na pozistor a tím dynamicky reagovat na změny napětí (například krátkodobým zvýšením napětí). [61]



Obrázek 31 - Schéma elektrického obvodu měření R_{min} [61]

Výsledný minimální odpor je pak vypočítán jako:

$$R_{min} = \frac{U_n}{I_{max}} \quad (19)$$

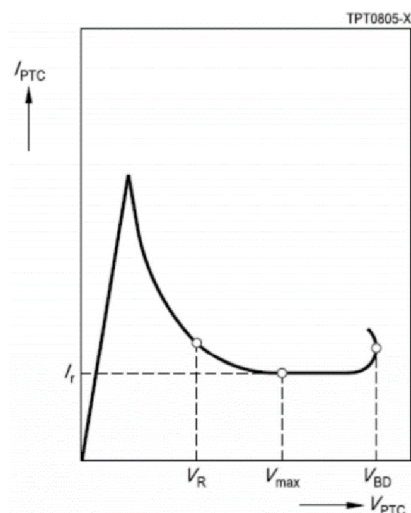
kde U_n je nominální napětí v čase v čase dosažení dynamického maxima proudu I_{max} . [61]

Průrazné napětí V_{BD}

Průrazné napětí neboli breakdown voltage, je hodnota napětí, při které dojde ke zničení pozistoru. Hodnota průrazného napětí závisí mimo jiné na teplotě okolí a tepelnému odporu součástky:

$$V_{BD} \approx \sqrt{\frac{R_{max}(V_{BD}) \cdot (T_{PTC}(V_{BD}) - T_A)}{R_{th}}} \quad (20)$$

kde $R_{max}(V_{BD})$ je odpor při průrazném napětí, $T_{PTC}(V_{BD})$ je teplota součástky při průrazném napětí, T_A je teplota okolí a R_{th} je tepelný odpor součástky. [5]



Obrázek 32 - Volt-ampérová charakteristika pozistoru [5]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

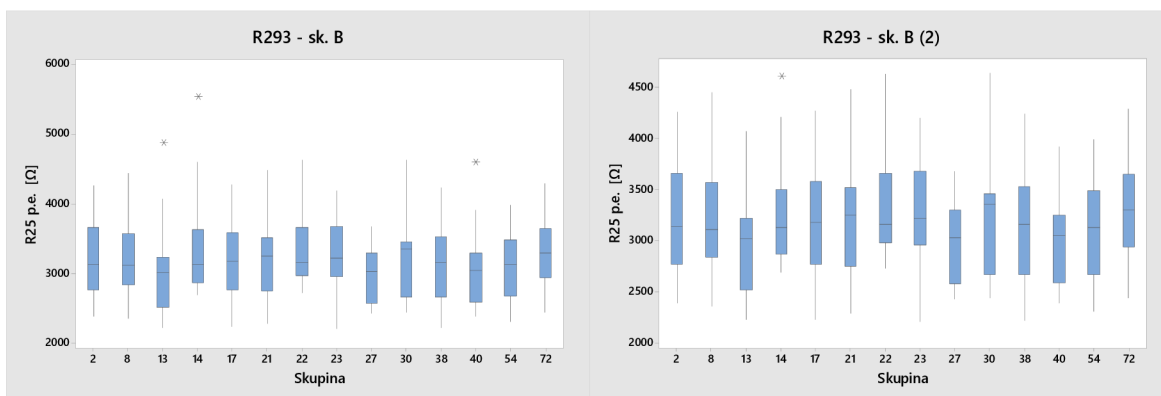
3.1. Příprava vzorků

Z výroby firmy TDK Electronics byly poskytnuty 4 typy vzorků v zastoupení dvou diskových a dvou obdélníkových tvarů s firemním označením A161, U053, R280 a R293.

Tabulka 2 - Průměrné hodnoty základních parametrů vzorků

	A161	U053	R280	R293
Tvar	Disk	Disk	Obdélník	Obdélník
Rozměry [mm]	16x1,5	8x3	39,2x30,8x1,9	28,8x13x2
Elektroda	Cr-Ni-Ag	Al	Al	Cr-Ni-Ag
T_{ref} [°C]	140	295	215	150
R_{25} [Ω]	2	6000	875	3350

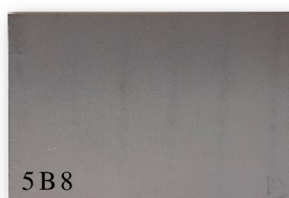
Všem vzorkům byl zprvu změřen odpor při pokojové teplotě R_{25} a náhodným způsobem byly rozděleny do skupin po 20 kusech stejného typu. Ze zjištěných hodnot R_{25} byl vypočítán průměr, medián a mezikvartální rozsah (IQR) souhrnně pro všechny vzorky stejného typu a dále pro každou skupinu zvláště. Bylo odebráno potřebné množství skupin pro destruktivní měření (skupiny označené B a C) na základě jejich mediánu a IQR, jejichž statistická shodnost byla ověřena neparametrickým testem Kruskal-Wallis. Každé skupině pro destruktivní měření byl pak vyhotoven boxplot graf. Na základě grafů byly vyřazeny vzorky s odlehlými hodnotami a nahrazeny přijatelnějšími vzorky z nepoužitých skupin. Po výměně vznikly nové odlehlé hodnoty, kterých však bylo méně a ležely v přijatelném intervalu minim a maxim.



Obrázek 33 - Boxplot grafy skupin R293 B před a po nahrazení odlehlých hodnot

Pro nedestruktivní měření byly vybrány náhodné skupiny. Statistické ověření shodnosti zde nebylo nutné, jelikož byly měřeny naprosto stejné vzorky před i po expozici.

Po rozřazení byl každý kus označen tužkou specifickou kombinací znaků podle druhu expozice, které byl v budoucnu vystaven, typu měření, pro které byl určen a čísla vzorku.



Obrázek 34 - Označení vzorku: 5 – expozice CH_3COOH , B – měření R-T závislosti, 8 – pořadové číslo kusu

3.2. Měření před expozicí

Skupinám 0B (statisticky shodné se zbylými skupinami B v rámci stejného typu vzorků) byla změřena závislost odporu na teplotě v olejové lázni.

Tabulka 3 - Nastavení olejové lázně

Typ vzorku	Rozmezí teplot [°C]	Teplotní krok [°C]	Temperace na kroku [s]
A161	25 – 240	První 5, další 10	180
U053	25 – 300	První 5, další 10	180
R280	25 – 280	První 5, další 10	180
R293	25 – 280	První 5, další 10	180

Skupinám C byl změřen měrný odpor elektrody a skupinám 0C (rovněž statisticky shodné se zbylými skupinami C v rámci stejného typu vzorků) bylo změřeno průrazné napětí BDV.

Tabulka 4 - Parametry měření BDV

Typ vzorku	Přehřev [V]	Délka přehřevu [s]	Start [V]	Krok [V]	Délka kroku [s]
U053	230 DC	10	400 DC	20 DC	180
R280 s Al plechy	510 DC	120	680 DC	20 DC	180
R280	340 DC	30	360 DC	20 DC	180
R293	420 DC	10	680 DC	20 DC	180

Typ R280 se kvůli svým velkým rozměrům vkládá do hliníkových plechů pro lepší distribuci tepla. Ostatní typy jsou s přístrojem zkontaktovány přímo vodivými piny. Pro expozice adhesivy (silikon a epoxid), kde nebylo možné využít těchto plechů, byla založena nová standardní skupina 12C s upravenými parametry měření.

Skupiny D zahrnovaly vzorky pro měření minimálního odporu R_{\min} pod napětím za laboratorní teploty při zvýšeném napětí. Jedná se o metodu nedestruktivní, a tak mohly být před expozicí změřeny všechny skupiny. Do toho měření byly zahrnuty jen obdélníkové vzorky, tzv. rechtecky, jelikož ty jsou určeny pro vysokonapěťové aplikace, kde je výrazný varistorový efekt. Každá skupina byla vystavena elektrickému napětí pětikrát za sebou s 15 min pauzami mezi sepnutími, přičemž k vyhodnocení byly vždy použity hodnoty z posledního měření. Během prvních měření totiž dochází v keramice k orientaci elektrických domén a výsledky z nich nejsou relevantní.

Tabulka 5 - Parametry měření pro R_{\min}

Typ vzorku	Zatížení [V]	Doba zatížení [s]
R280	350	5
R293	350	5

3.3. Expozice

Chemikálie byly vybrány na základě skutečných aplikací zákazníků firmy TDK Electronics s.r.o.

Tabulka 6 - Přehled chemikálií a podmínek pro expozice

Číslo	Chemikálie	Podmínky
0	Standard	Standardní skupina pro destruktivní měření (R-T křivka, BDV)
1	CH ₃ OH	40 °C, 24 h
2	Aceton	40 °C, 24 h
5	CH ₃ COOH 0,15 M	40 °C, 24 h
6	HNO ₃ 0,01 M	40 °C, 24 h
7	NH ₄ OH 0,01 M	40 °C, 24 h
8	HTV – silikon	100 °C, 4 min
10	Epoxid – polyadiční vytvrzení	150 °C, 5 min
11	Standard	Srovnávací skupina, testována zhruba uprostřed časového horizontu diplomové práce
12	Standard	Srovnávací skupina pouze pro typ R280, měření BDV bez Al plechů
13	Standard	Srovnávací skupina, testována zhruba na konci časového horizontu diplomové práce

Skupiny pro expozice roztokem byly vloženy do plastových svorek, umístěny do odpařovacích misek a zality daným roztokem. Misky byly utěsněny a vloženy do sušárny vyhřáté na 40 °C po dobu 24 hodin.

Silikon a epoxid byly nanášeny na co největší plochu kusu tak, aby byla zachována kontaktní místa pro měření.



Obrázek 35 – Vzorky po aplikaci silikonu (vlevo) a epoxidu

3.4. Měření po expozici

Všem vzorkům byl změřen odpor za pokojové teploty R_{25} . Veškeré skupiny B, C a D byly měřeny stejným postupem, uvedeným v kapitole 3.2.

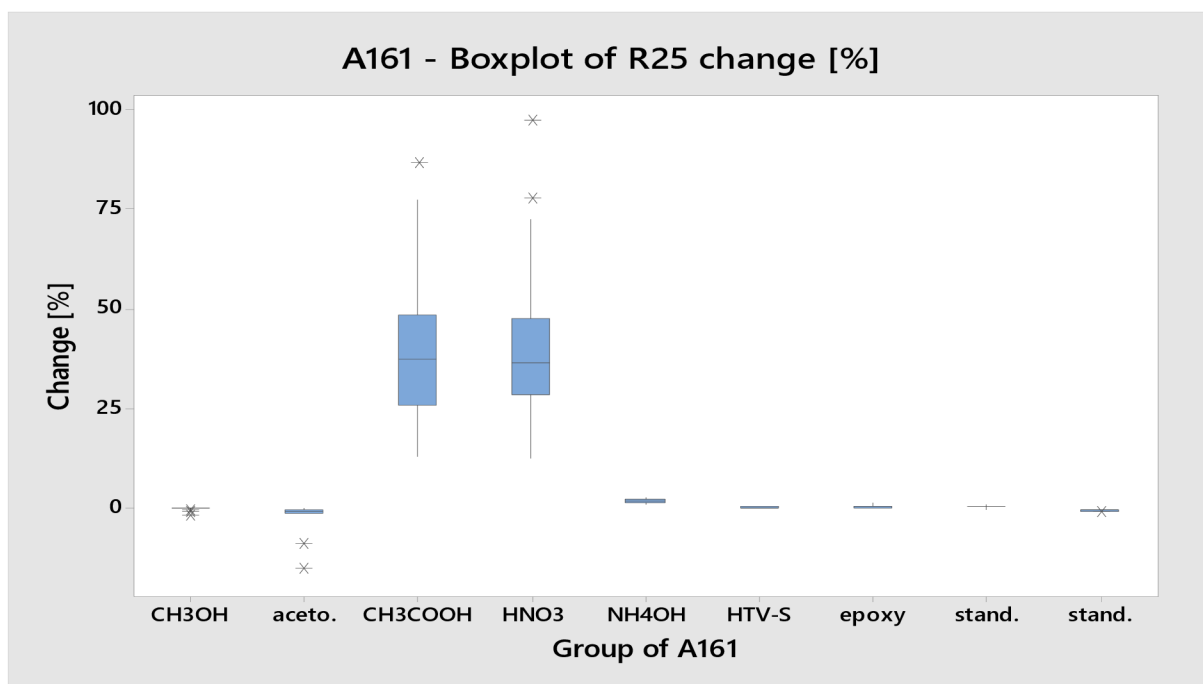
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Vyhodnocení dat

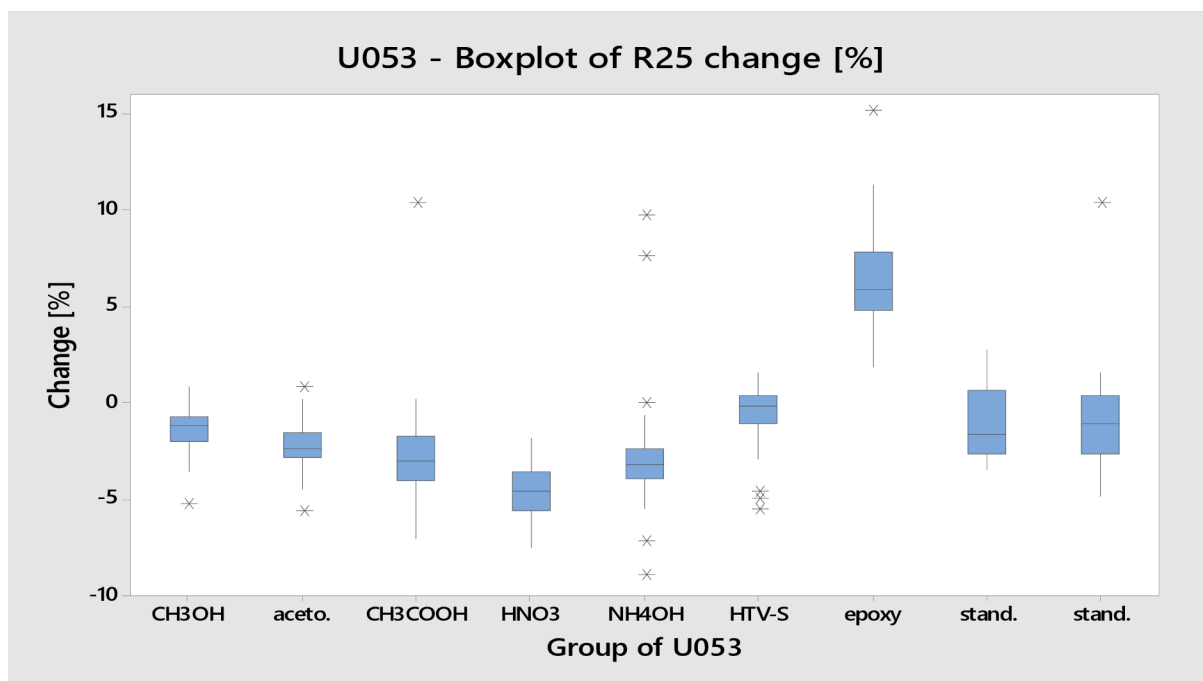
Tato kapitola slouží pro prezentaci dat a naznačení možných vlivů. Hypotézy a podrobnější vysvětlení naměřených dat jsou uvedeny v kapitole 4.2.

4.1.1. Odpor za pokojové teploty R_{25}

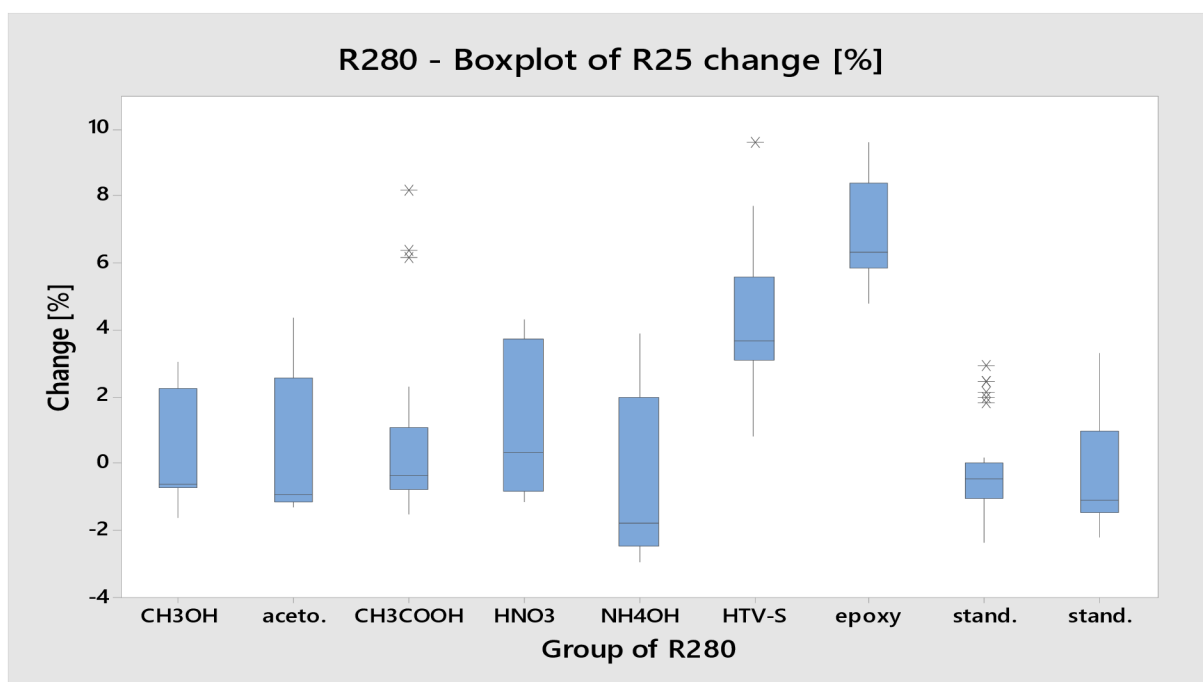
Z dat získaných před a po expozici byla vypočtena změna R_{25} každého kusu v procentech. Z těchto hodnot procentuálních změn byl vyhotoven boxplot graf pro každý typ vzorku a po odstranění odlehlých hodnot byla vypočtena průměrná hodnota změny.



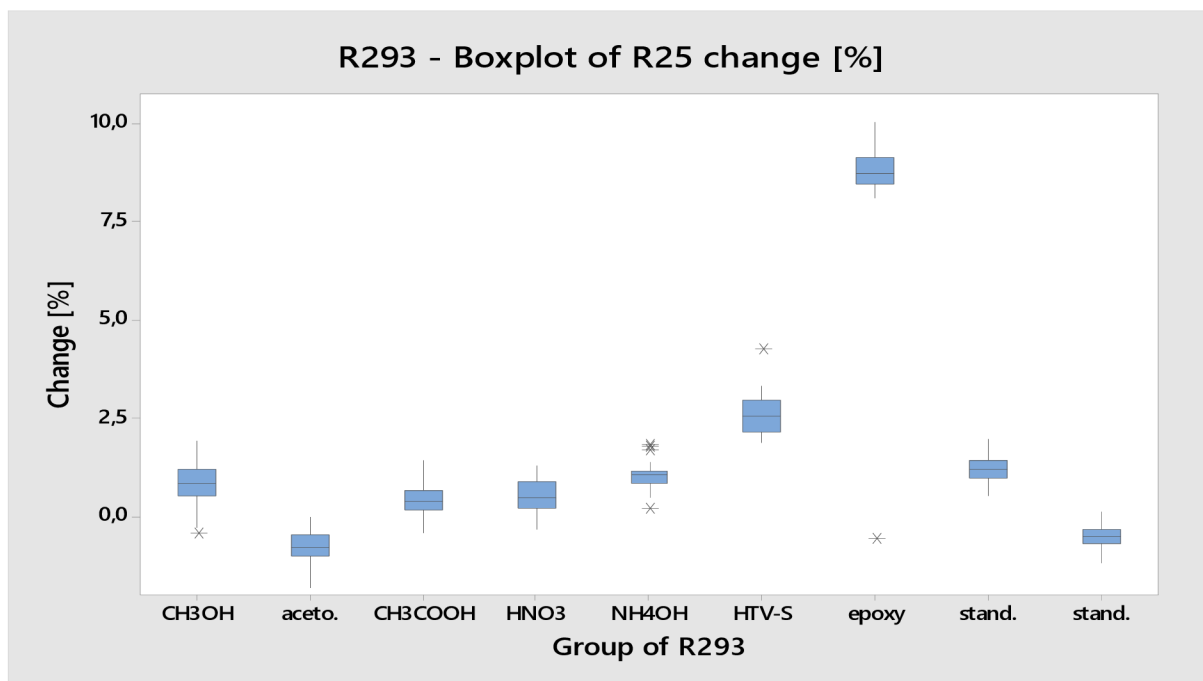
Obrázek 36 - Boxplot graf změn R_{25} v procentech – typ A161



Obrázek 38 - Boxplot graf změn R₂₅ v procentech – typ U053



Obrázek 37 - Boxplot graf změn R₂₅ v procentech – typ R280



Obrázek 39 - Boxplot graf změn R_{25} v procentech – typ R293

Chyba měření zahrnuje změnu odporu vzorku v rozmezí 24 – 26 °C (obvyklý rozsah teplot laboratoře, ve které probíhalo měření). Chyba měření multimetru se pohybuje v řádech setin procenta a mohla tak být zanedbána.

Tabulka 7 - Chyba měření R_{25}

Typ vzorku	Chyba měření [%]
A161	$\pm 1,41$
U053	$\pm 2,69$
R280	$\pm 3,09$
R293	$\pm 2,59$

Souhrnná tabulka průměrných hodnot změn je opatřena barevnou škálou pro zvýraznění intenzity změn. Světle modrá barva představuje změnu v rámci chyby měření, odstíny oranžové pak změny mimo rámeček chyby měření. Na typu A161 byly pozorovány změny po expozici obou roztoků kyselin a rovněž po expozici báze. Stejně roztoky vyvolaly změnu hodnot také u typu U053, kde byl navíc pozorován vliv epoxidu. Hodnoty skupiny exponované roztokem NH₄OH typů vzorků U053 a R280 byly zvýrazněny nejtmaší barvou, jelikož masivní koroze hliníkové elektrody znemožnila postoupit jakákoliv měření. Pro získání dat musely být tyto vzorky broušeny. Vliv silikonu byl pozorován na typech R280 a R293, vliv epoxidu navíc na typu U053. Výsledky jsou podrobně komentovány v kapitole 4.2.

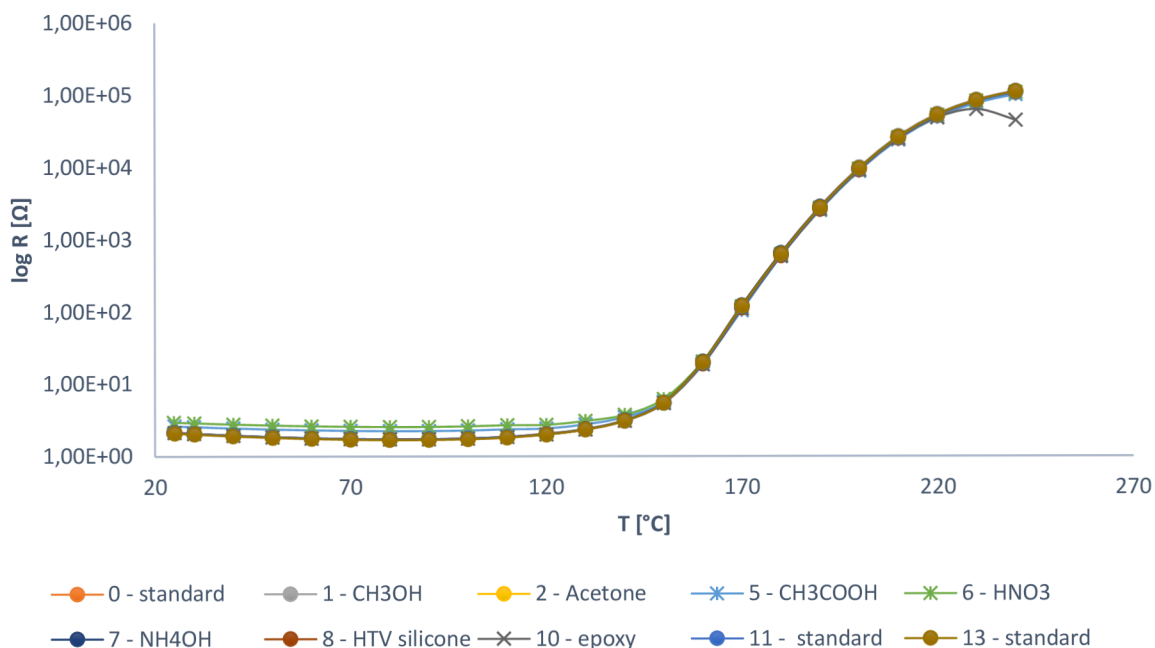
Tabulka 8 – Aritmetické průměry hodnot změn R₂₅ v procentech

Skupina		A161	U053	R280	R293
1	CH ₃ OH	-0,06	-1,29	0,31	0,84
2	Aceton	-0,88	-2,22	0,23	-0,79
5	CH ₃ COOH	38,28	-3,04	-0,35	0,37
6	HNO ₃	38,72	-4,57	1,07	0,51
7	NH ₄ OH	1,77	-3,30	-0,57	0,97
8	HTV-S	0,15	-0,36	4,05	2,55
10	Epoxid	0,24	6,28	6,91	8,84
11	Standard	0,38	-1,09	-0,69	1,18
13	Standard	-0,57	-1,53	-0,36	-0,55

4.1.2. Závislost odporu na teplotě

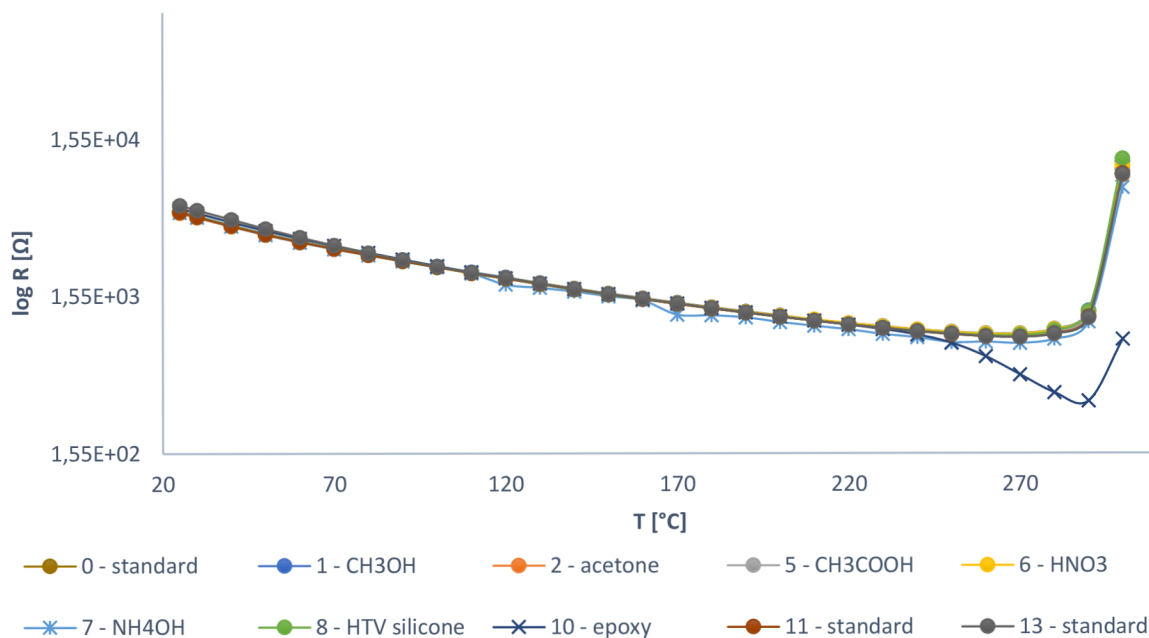
Ze všech vzorků stejné skupiny byly vybrány zdárně změřené R-T křivky, ze kterých pak byla vyhotovena jedna průměrná R-T křivka.

U typu A161 byly pozorovány změny zejména po expozici kyselin, kdy se projevila koroze stříbrné elektrody. Okolo teploty 220 °C byl pozorován výrazný pokles odporu u vzorků s nanesenou vrstvou epoxidu.



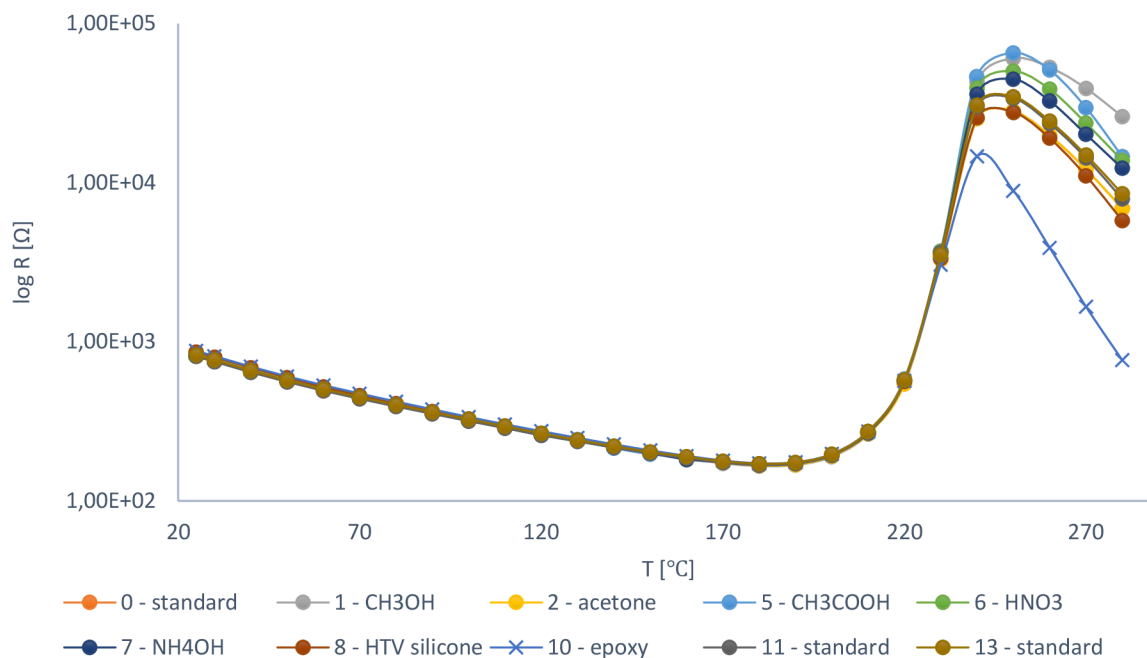
Obrázek 40 - Graf závislosti odporu na teplotě – typ A161

RT křivka typu U053 po expozici roztokem báze vykazuje místy zig-zag charakter kvůli řadě výpadků vodivého kontaktu z důvodu koroze Al elektrody. Opět je možno pozorovat pokles odporu okolo 220 °C u skupiny s naneseným epoxidem.



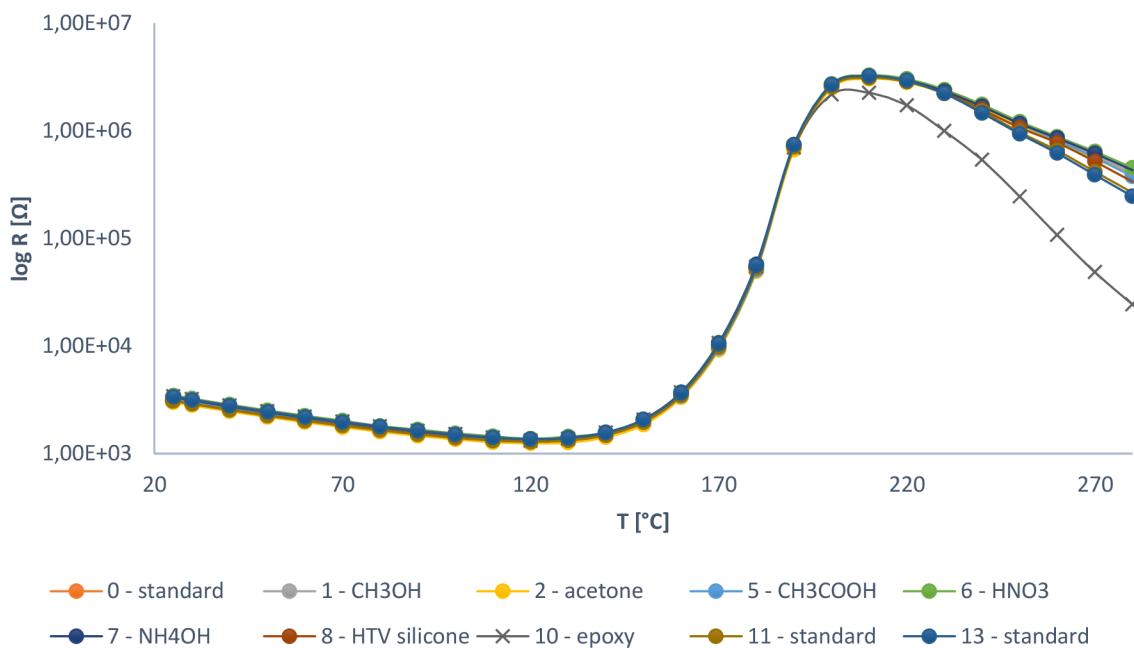
Obrázek 41 - Graf závislosti odporu na teplotě – typ U053

U typu R280 byl rovněž zaznamenán pokles odporu vzorků s epoxidovou vrstvou okolo 220 °C. Pro vysvětlení velkých rozdílů maximálních hodnot odporů je třeba dalšího bádání.



Obrázek 42 - Graf závislosti odporu na teplotě – typ R280

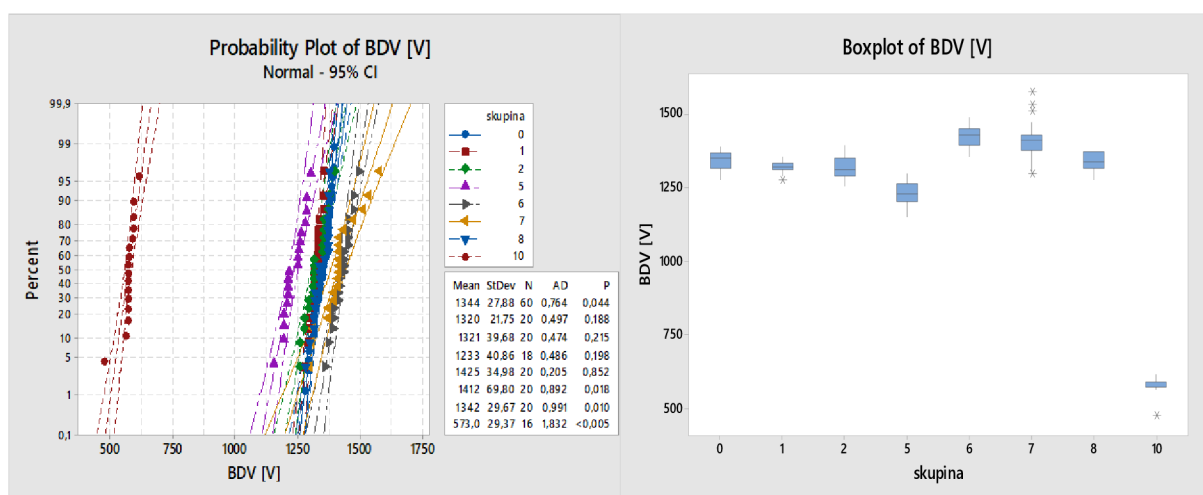
Chování skupiny s epoxidovou vrstvou na vzorcích typu R293 projevilo stejný charakter, jako o zbylých typech.



Obrázek 43 - Graf závislosti odporu na teplotě – typ R293

4.1.3. Průrazné napětí BDV

Veškeré standardní skupiny byly sloučeny, pro vytvoření jedné, statisticky významnější skupiny pro srovnávací účely. Pro každou skupinu dat byla softwarem MINITAB vyhodnocena distribuce a počet odlehlých hodnot. Na základě těchto dvou informací byl zvolen statistický test pro srovnání se standardní skupinou. Skupiny s normální distribucí hodnot byly porovnávány pomocí 2-t testu, skupiny s nenormální distribucí hodnot a nanejvýš jednou odlehlou hodnotou byly porovnány pomocí Kruskalova-Wallisova testu a skupiny s nenormální distribucí hodnot a více než jednou odlehlou hodnotou byly porovnávány pomocí Moodyho medián testu.



Obrázek 44 - Probability plot a boxplot graf BDV – typ R293

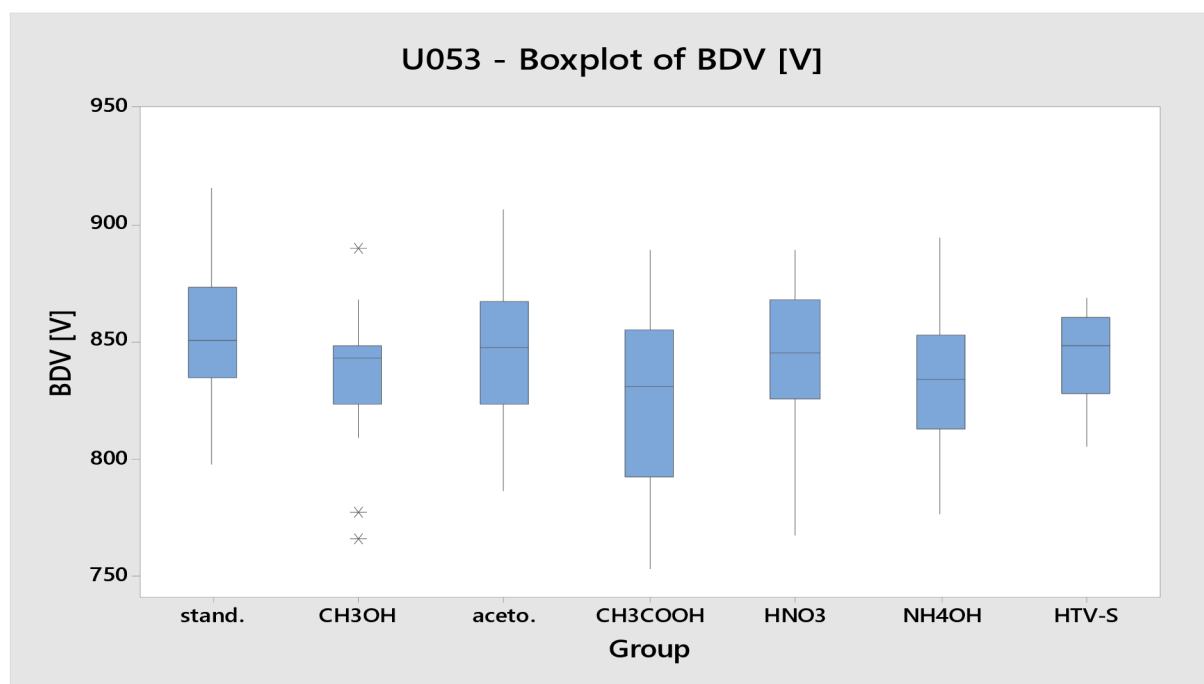
Pokud byla p-hodnota zvoleného testu větší než 0,05, byla přijata nulová hypotéza, tedy že statisticky není mezi populacemi rozdíl. V Tabulka 9 jsou uvedeny veškeré získané P-hodnoty. V závorce je pak vždy uveden použitý statistický test. Na vzorcích typu U053 a R280 musela být v případě expozice roztokem NH₄OH nejprve odstraněna nevodivá vrstva produktů korozní reakce.

Tabulka 9 - BDV – P-hodnoty a zvolený statistický test

Skupina		U053	R280	R293
1	CH ₃ OH	0,009 (2-t)	0,052 (K-W)	0 (2-t)
2	Aceton	0,15 (2-t)	0,001 (K-W)	0,138 (2-t)
5	CH ₃ COOH	0,005 (2-t)	0,947 (K-W)	0,024 (2-t)
6	HNO ₃	0,197 (2-t)	0,275 (K-W)	0 (2-t)
7	NH ₄ OH	0,011 (2-t)	0,001 (2-t)	0 (M)
8	HTV-S	0,12 (K-W)	0 (2-t)	0,96 (K-W)
10	Epoxid	neměřitelné	neměřitelné	0 (K-W)

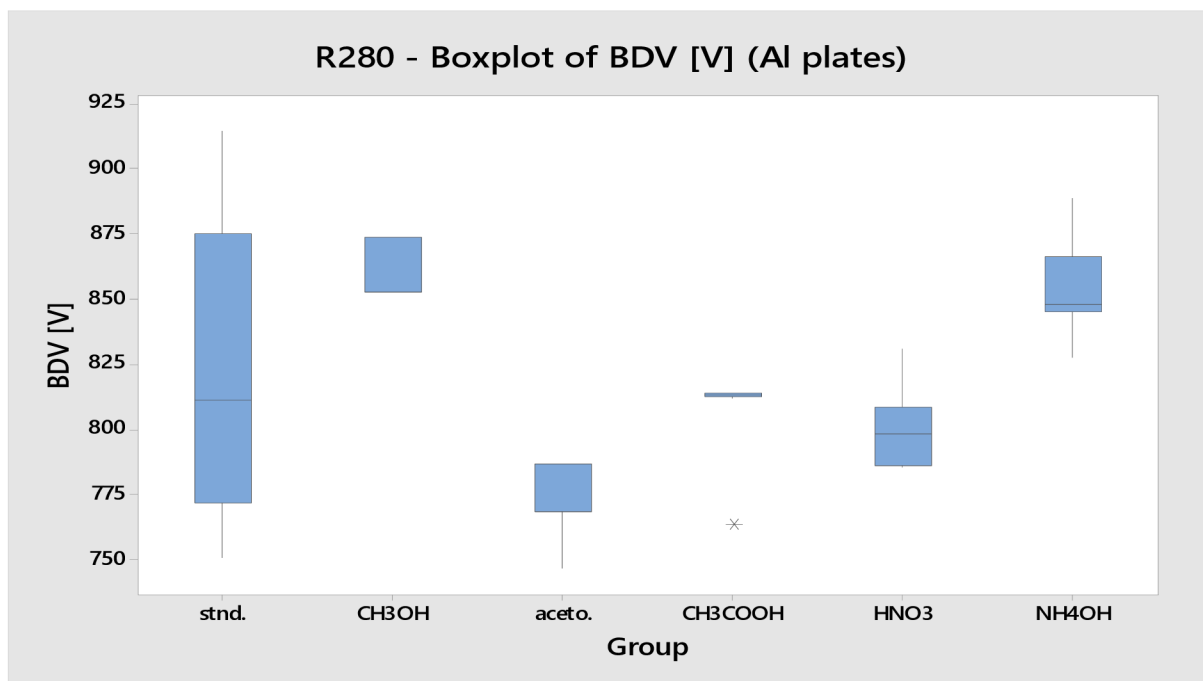
Průrazné napětí typu A161 nemohlo být měřeno. Jedná se o nízkoohmický typ a jeho měření by vedlo ke zničení spínacích relé měřícího zařízení.

Ze získaných hodnot je patrné, že více jak polovina exponovaných skupin není statisticky shodná se svou standardní skupinou. To ovšem s velkou pravděpodobností nelze u většiny případů připisovat chemickým, nebo jiným vlivům na průrazné napětí PTC součástek, jako spíše samotné variabilitě a rozdílnosti každého jednotlivého vzorku. Metodu vyhodnocení lze tedy v tomto případě označit za nevhodnou.

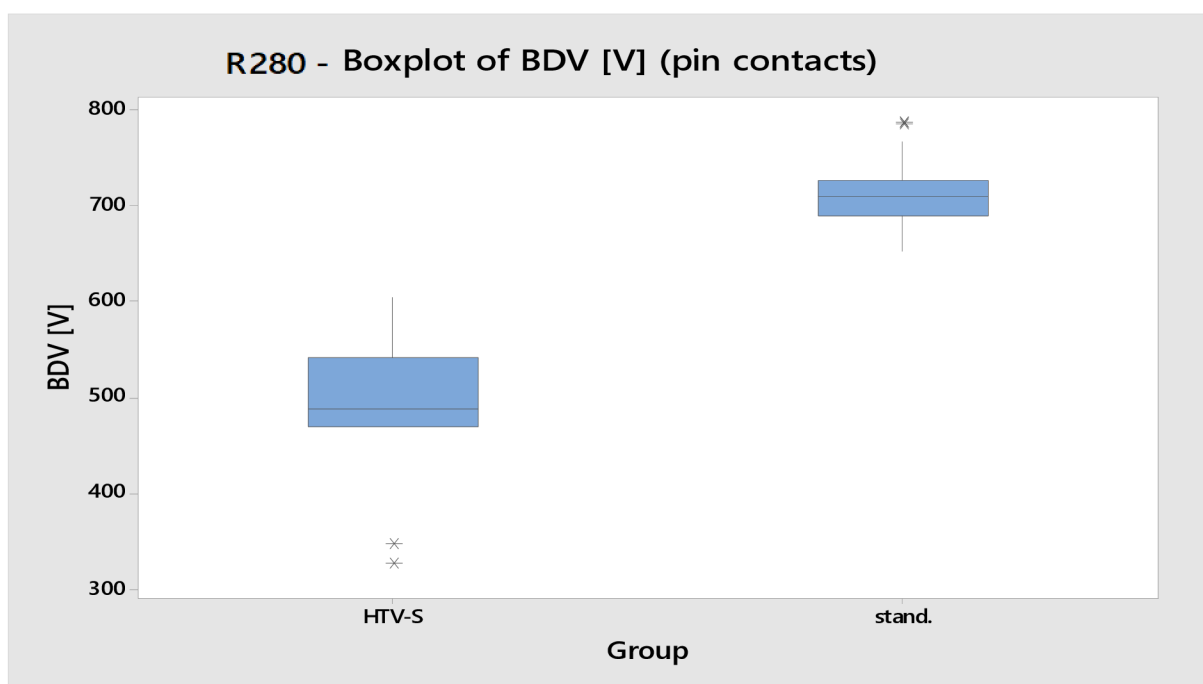


Obrázek 45 - Boxplot graf dat z měření průrazného napětí – typ U053

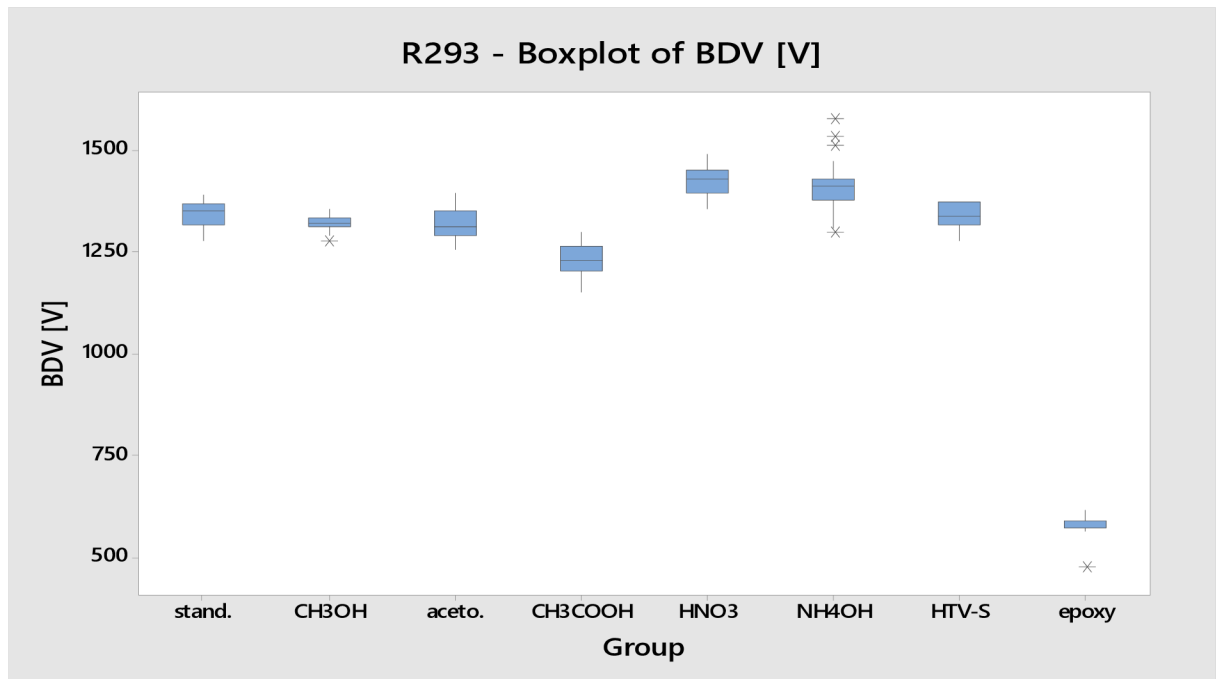
Typ R280 se pro své velké rozměry vkládá za účely lepší distribuce tepla do hliníkových destiček. Použití těchto destiček nebylo po nanesení silikonu a epoxidu možné. Z tohoto důvodu byly založeny nové standardní skupiny a změněny parametry měření (viz Tabulka 4). Ke snížení napětí přehřevu a počátečního napětí bylo přistoupeno z důvodu intenzivního hoření silikonu již při prvním kroku.



Obrázek 46 - Boxplot graf dat z měření BDV – typ R280 s Al plechy

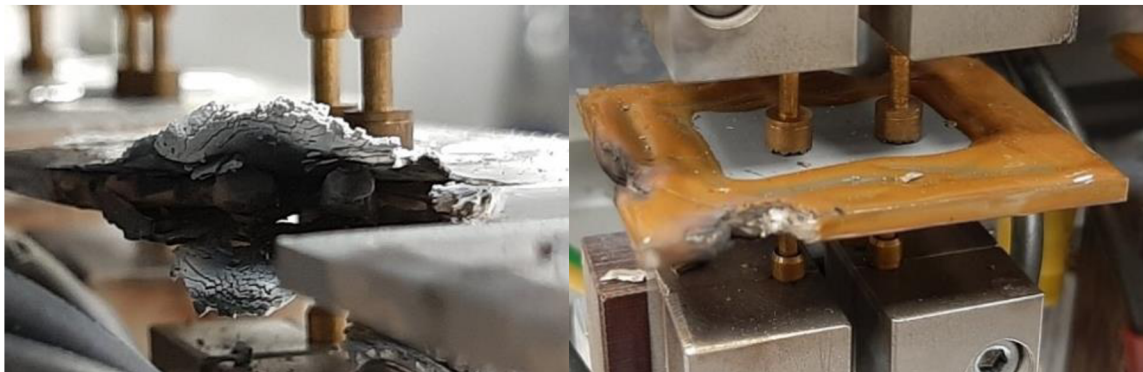


Obrázek 47 - Boxplot graf dat z měření BDV – typ R280 bez Al plechů



Obrázek 48 - Boxplot graf dat z měření BDV – typ R293

Většinou typům nebylo možno změřit BDV po nanesení epoxidu. Vytvrzená pryskyřice začala po přiložení elektrického napětí hořet a měření tedy muselo být předčasně ukončeno. Jediným typem, kde se měření této skupiny podařilo dokončit, byl typ R293. Zde bylo dosaženo výrazně nižších hodnot, v porovnání se všemi zbylými skupinami a to zřejmě z důvodu tepelné izolace vzorků, která způsobuje v keramice tepelný gradient o velikosti vedoucí k průrazu.



Obrázek 49 - Ohořelé vzorky po nedokončeném BDV měření – typ R280

4.1.4. Minimální odpor R_{\min} pod napětím

Z dat získaných před a po expozici byla vypočtena změna R_{\min} každého kusu v procentech. Z těchto hodnot procentuálních změn byl vyhotoven boxplot graf pro každý typ vzorku a po odstranění odlehlých hodnot byla vypočtena průměrná hodnota změny.

Chyba měření udávána výrobcem stroje je 1,0 %.

Z přiložené tabulky průměrných hodnot R_{\min} jsou patrné vlivy roztoků kyselin, zejména pak u typu R293, kde docházelo k delaminaci elektrody a z toho důvodu byla horší distribuce tepla. U roztoku kyseliny octové byl pozorován větší vliv oproti roztoku kyseliny dusičné v obou případech. Tato skutečnost je poněkud překvapivá, jelikož roztok CH_3COOH měl hodnotu pH zhruba 2,8 oproti roztoku HNO_3 s pH 2,0. Roztok báze způsobil masivní korozi elektrody na typu R280. I zde musela být elektroda zprvu vybroušena pro uskutečnění měření. Koroze hliníkové elektrody se rovněž projevila na horší distribuci tepla a zvýšení hodnot R_{\min} . Vrstva adheziva pak fungovala jako tepelná izolace, která zvyšovala teplotu vzorku a tím i jeho odpor.

Tabulka 10 - Aritmetické průměry hodnot změn R_{\min} v procentech

	Skupina	R280	R293
1	CH_3OH	0,99	0,09
2	Aceton	0,37	0,45
5	CH_3COOH	1,52	9,90
6	HNO_3	0,78	5,49
7	NH_4OH	2,43	0,50
8	HTV-S	4,23	1,30
10	Epoxid	1,82	1,05
13	Standard	0,12	0,54

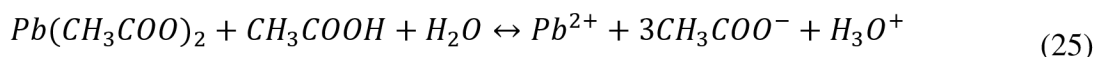
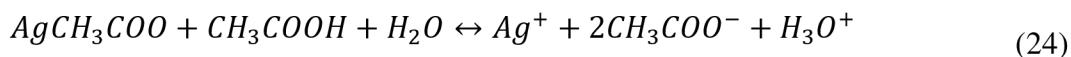
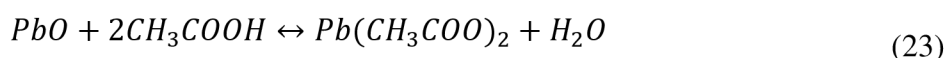
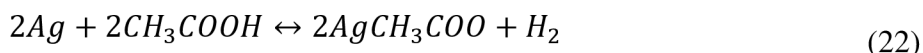
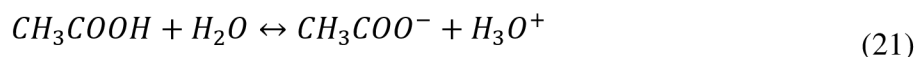
4.2. Vyhodnocení vlivů

4.2.1. Vlivy methanolu a acetonu

Po expozici methanolem a acetonem nebyly sledovány žádné vlivy na stabilitu PTC termistorů.

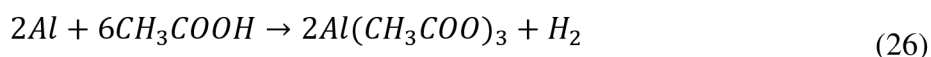
4.2.2. Vlivy kyselin

Neoddiskutovatelným vlivem kyselin je způsobení koroze elektrod vzorků, zvláště pak těch stříbrných. Koroze se zdaleka nejvíce projevuje na nízkoohmických kusech A161. U nich je celkový odpor vzorku daleko více závislý na odporu elektrody. Proto u nich lze pozorovat v Tabulka 8 navýšení odporu za pokojové teploty R_{25} o desítky procent, kdežto u zbylých typů je změna odporu v rámci chyby měření. U korozních reakcí je rovněž třeba počítat s oxidem olovnatým, který je obsažen ve skleněné fritě, jakožto součásti elektrody.



Korozními produkty jsou v případě expozice roztokem CH_3COOH acetát stříbrný a acetát olovnatý. $Pb(CH_3COO)_2$ je poměrně dobře rozpustný ve vodě (44,4g/100g při 20 °C) a jeho rozpustnost se dále zvyšuje se snižujícím se pH. Oproti tomu je rozpustnost $AgCH_3COO$ 1,1g/100g při 20 °C, přičemž se jeho rozpustnost naopak dále snižuje s klesající hodnotou pH. Postupným rozpouštěním acetátu olovnatého se pH roztoku dále snižuje. Primárním korozním produktem na vzorcích se stříbrnou elektrodou je tedy pravděpodobně $AgCH_3COO$. [64][65][66][67]

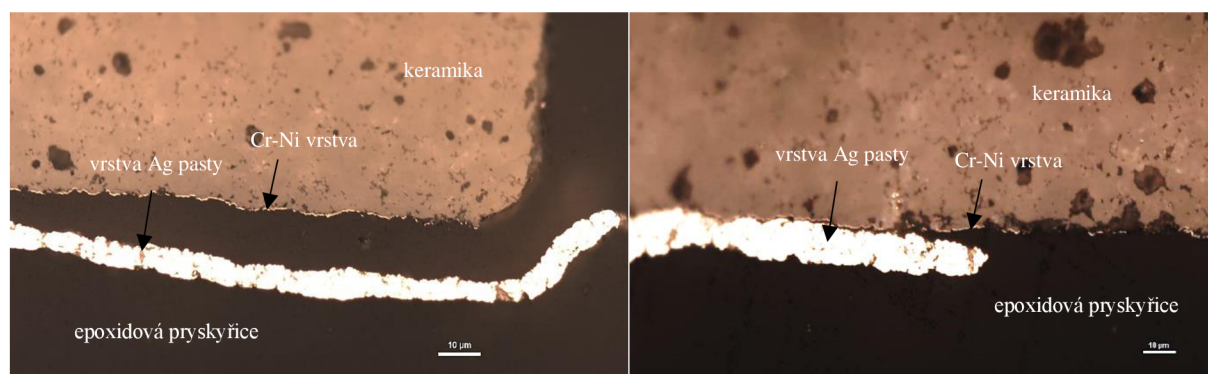
Rekce s hliníkem má reakční mechanismus podobný [68]:



Reakce kovů s kyselinou dusičnou mají pak v zásadě stejný princip, tedy vznik soli příslušné kyseliny a kovu.

Z Obrázek 40 je patrné, že za teplot, při kterých rapidně roste odpor keramiky, se stává odpor elektrody zanedbatelným a R-T křivky vzorků exponovaných kyselinami se překrývají s křivkami ostatními.

Pod vrstvou stříbrné pasty je dále vrstva chromu a niklu, vytvořená technikou vakuového naprašování. Podle snímků z optického mikroskopu (viz Obrázek 50), ze kterých je patrná delaminace vrstvy stříbra, je možné usuzovat na korozi i těchto naprášených vrstev.



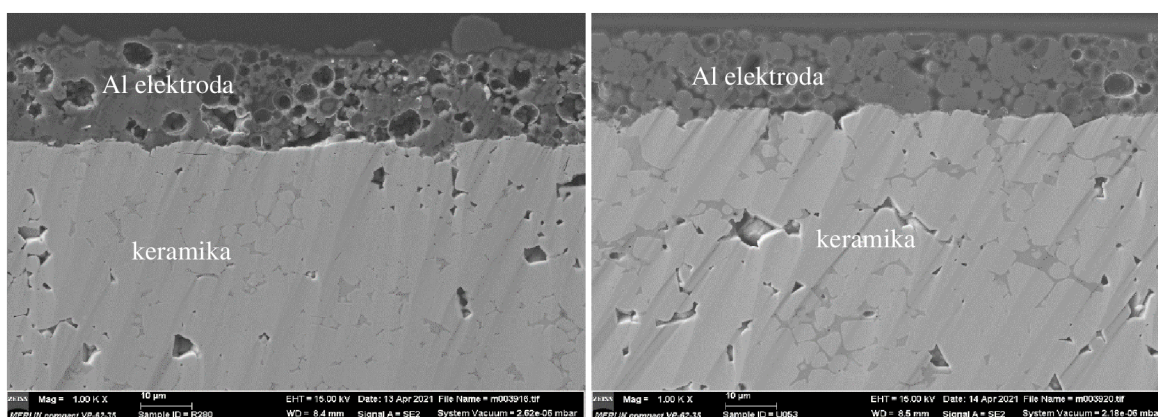
Obrázek 50 - Snímky optického mikroskopu – delaminace elektrody (zvětšeno 500x)

Díky delaminaci se při měření minimálního odporu R_{\min} pod napětím zhoršila schopnost vzorků distribuovat teplo po celé ploše. Vznikala tak místa, která měla oproti vzorkům z ostatních skupin vyšší teplotu, což v konečném důsledku zvyšovalo hodnoty odporu.

Mimo vlivu na elektrodu nelze přisoudit roztokům kyselin vliv na keramiku. Výjimkou je typ U053, který je vysvětlen v kapitole 4.2.4.

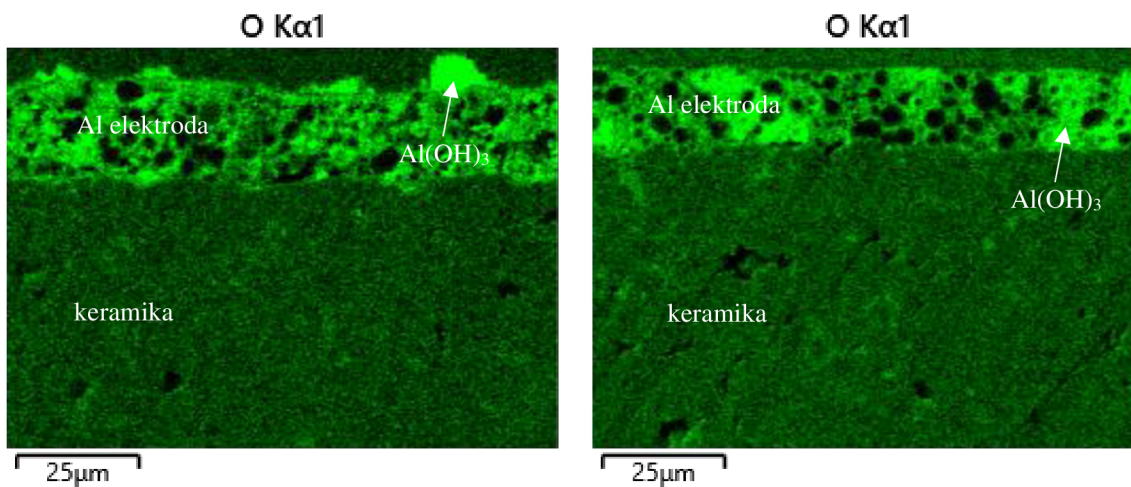
4.2.3. Vlivy zásady

Nejvýraznějším vlivem roztoku hydroxidu amonného je koroze hliníkové elektrody. Ta byla tak intenzivní, že na vzorcích skrze vrstvu nevodivých produktů korozní reakce nebylo možné provést jakákoliv měření. Data, uvedená v kapitole 4.1, jsou získána až po vybroušení vrchní nevodivé vrstvy produktů koroze.



Obrázek 51 - Snímky z elektronového mikroskopu – koroze Al elektrody na typu R280 (vlevo) a U053

Prvkovou analýzou, provedenou metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie EDX, byl jako hlavní produkt koroze určen hydroxid hlinitý. Světle zelená místa na Obrázek 52 jsou místa se zvýšenou koncentrací kyslíku, a tedy místa s přítomností $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Obrázek 52 - EDX prvková analýza – typ R280 (vlevo) a U053

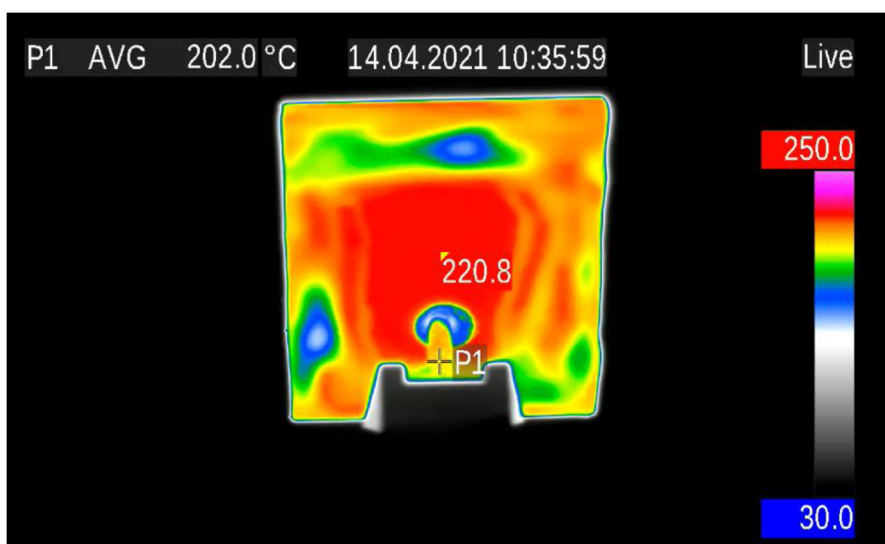
4.2.4. Změna R_{25} typu U053

Z Tabulka 8 si lze povšimnout podobných poklesů hodnot R_{25} , které byly pozorovány po expozici roztokem slabé organické kyseliny CH_3COOH , silné oxidující anorganické kyseliny HNO_3 a velmi slabé zásady NH_4OH , pouze u typu U053. Tento typ je specifický svou vysokou Curieovou teplotou, kterou se výrazně liší od vzorků ostatních. T_c je zde posunuta v důsledku vysokého dopování olovem. Ionty Pb^{2+} pak v krystalové mřížce nahrazují ionty barya Ba^{2+} . Přítomnost iontů Pb^{4+} na vrcholech perovskitové krystalové mřížky je nicméně v několika publikacích diskutována. V takovém případě by každý iont Pb^{4+} , nahrazující iont Ba^{2+} , tvořil pár akceptorových děr a hrál by tak svou roli v tvorbě potenciálové bariéry a zvyšování odporu. Po přijetí výše zmíněné hypotézy by reakce Pb^{4+} s roztoky kyselin a zásady znamenala odstranění akceptorových stavů a pozorované snížení odporu. [69][70][71][72]

4.2.5. Vlivy adhesiv

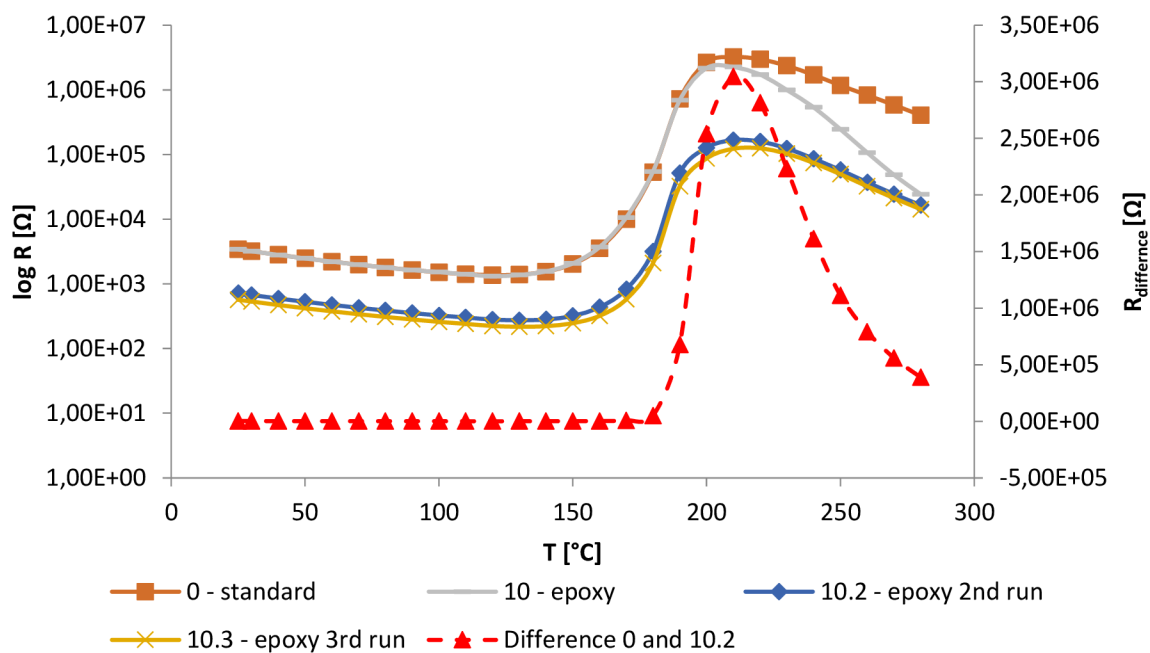
Porovnání velikosti změn jednotlivých adhesiv a typů je zde značně omezeno. Vrstvy byly nanášeny ručně bez jakékoli možnosti kontrolovat nanášené množství.

Nanesená vrstva adhesiva fungovala na vzorcích jako tepelná izolace. Obrázek 53 představuje snímek vzorku exponovaného epoxidem, na který byla nanášena barva, určená pro homogenizaci emisivity povrchu. Snímek byl pořízen termokamerou během aplikace napětí. Ze snímku je možno zaznamenat světlejší oblasti, tedy oblasti s nižší emisí tepla, které odpovídají oblastem s nanášenou vrstvou epoxidu. Pod vrstvou adhesiva bylo kumulováno teplo, kvůli čemuž byly získány zvýšené hodnoty R_{\min} pod napětím. Lze předpokládat, že ze stejných důvodů byly u typu R293 naměřeny výrazně nižší hodnoty BDV, jelikož na kusech vznikala kvůli izolaci velký teplotní gradient, který je jednou z příčin průrazu.



Obrázek 53 - Snímek termokamery při měření R_{\min} pod napětím

U všech vzorků exponovaných epoxidem byl zaznamenán dramatický pokles odporu okolo teploty 220 °C. Tato teplota je výrobcem epoxidu Polytec EP 655-T udávána jako hranice teplotní odolnosti. Pravděpodobně tedy při těchto teplotách docházelo k vytvoření vodivých produktů degradace, které daly vzniknout paralelnímu odporu. Tento paralelní odpor snižoval hodnoty celkového odporu vzorků. Pro ověření byly vzorky této skupiny podrobeny dalším teplotním cyklům v olejové lázni. Modrá čára představuje druhý cyklus v olejové lázni. Nižší hodnoty odporu byly sledovány od počátečních teplot. Žlutá křivka představuje třetí cyklus, ve kterém byly získány hodnoty odporu opět o něco nižší než v předchozím měření. Červená přerušovaná křivka je pak rozdíl standardní skupiny a skupiny s epoxidem při druhém cyklu olejové lázně. Zjednodušeně vypovídá o tom, jak jsou v daný moment tyto dvě křivky od sebe vzdáleny. Její nárůst za T_c je patrně dán parazitním odporem, který snižuje hodnoty celkového odporu, ale také zaplňováním akceptorových stavů. Po dosažení R_{max} se k sobě křivky začínají naopak přibližovat, a to pravděpodobně z důvodu snížení hustoty akceptorových stavů u epoxidové křivky. Nižší hustota akceptorových stavů způsobuje nižší pokles odporu za R_{max} (vysvětleno na Obrázek 12).

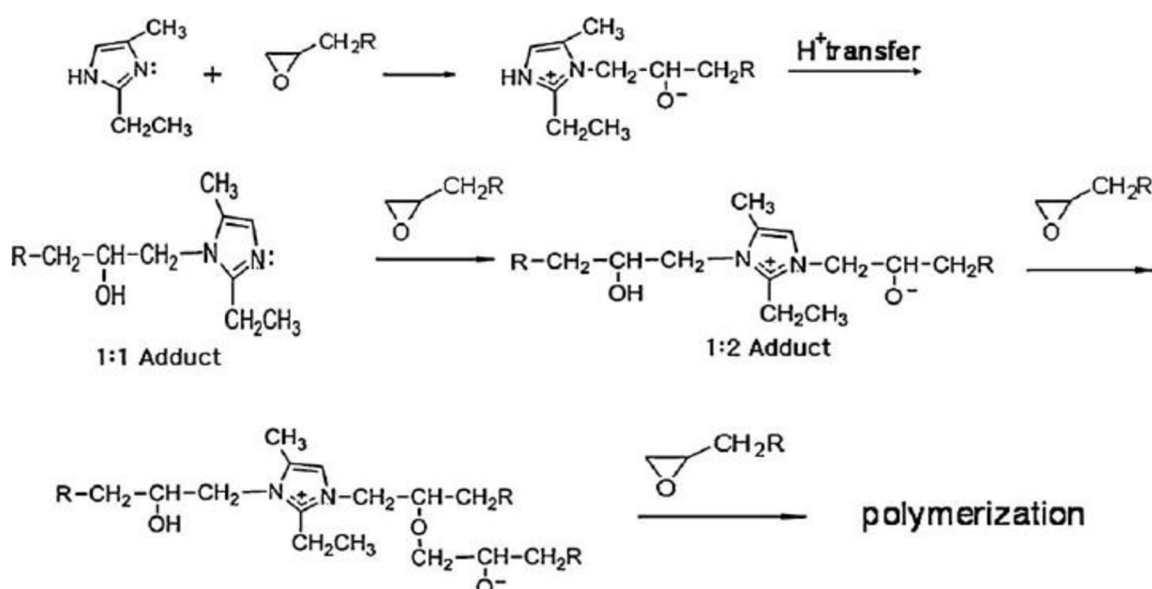


Obrázek 54 – Graf závislosti odporu na teplotě – typ R293, expozice epoxidem



Obrázek 55 - Vzorek s epoxidovou vrstvou před (vlevo) a po měření RT křivky v olejové lázni

Pro pozorované snížení hodnot odporu byla navržena hypotéza na základě reakčního mechanismu vytvrzování epoxidové pryskyřice pomocí tvrdidla 2-ethyl-4(5)-methylimidazolu, obsaženého v použité adhesivní směsi. 2-ethyl-4(5)-methylimidazol disponuje dvěma volnými elektrony. Pokud by tvrdidlo, popřípadě meziprodukty reakce, bylo schopno sdílet své elektrony s keramikou, respektive s akceptorovými stavy v ní, došlo by ke zvýšení počtu záporných nábojů, které by byly schopny kompenzovat ochuzenou vrstvu na hranicích zm, v důsledku čehož by klesla potenciálová bariéra a s ní i odpor pod Curieovou teplotou.



Obrázek 56 - Reakční mechanismus vytvrzování epoxidové pryskyřice pomocí 2-ethyl-4(5)-methylimidazolu [73]

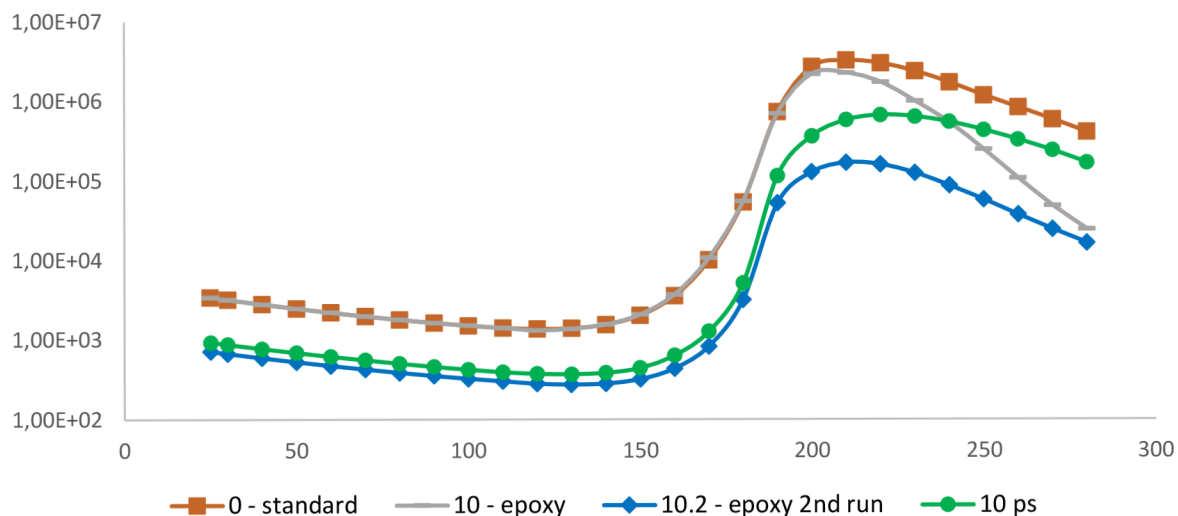
Pro ověření chemického vlivu byla odstraněna vrstva epoxidu broušením. Broušení bylo prováděno ručně a bylo po něm nutno nanést novou elektrodu technikou vakuového naprašování. Hodnoty odporu R_{25} narostly oproti hodnotám exponovaných vzorků, které prošly sérií měření v olejové lázni. Nárůst však nebyl zpět na původní hodnoty před expozicí, ba dokonce ani na hodnoty po expozici. Po přijetí dříve zmíněné hypotézy by se dala tato skutečnost vysvětlit uvolněním nových elektronů vytvořením produktů degradace epoxidu a podporou difúze zvýšenou teplotou.

Tabulka 11 - Průměrné hodnoty R_{25} [Ω] – typ R293

	před expozicí	po expozici	po 2. RT měření	po 3. RT měření	po odstranění epoxidu
Průměr	3119,62485	3386,18106	586,17655	511,87208	952,02174

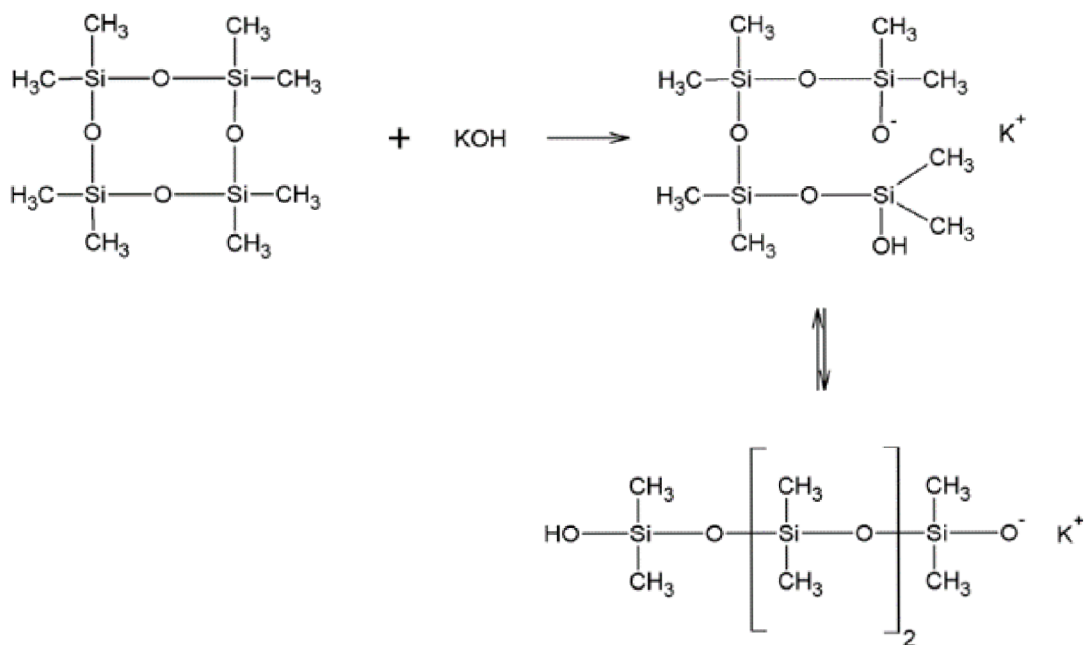
Je záhodno zmínit, že při broušení byla, mimo epoxidovou vrstvu a elektrodu, odstraněna i malá část keramiky a nová elektroda neměla zcela stejné parametry, jako elektroda původní.

Vzorkům byla po odstranění epoxidové vrstvy rovněž změřena závislost odporu na teplotě. Takovéto vzorky reprezentuje zelená křivka 10 ps. Méně intenzivní snižování hodnot odporu za R_{max} lze brát jako důkaz snížení hustoty akceptorových stavů.



Obrázek 57 - Graf závislosti odporu na teplotě – typ R293, odstranění epoxidové vrstvy

Pro silikon je možno navrhnout podobnou hypotézu, tedy přijetí elektronů z meziproductů vytvrzovací reakce akceptorovými stavy keramiky. Projevená změna může být nižší z důvodu absence vytvrzovadla s volnými elektrony.



Obrázek 58 - Schéma polymerace cyklosiloxanu [74]

Pro přehlednost byly vytvořeny souhrnné tabulky vlivů. Odstíny oranžové jsou označeny vlivy na elektrodu vzorku. Odstíny modré reprezentují vlivy na keramiku vzorku. Barva zelená pak značí kombinaci vlivu na keramiku a elektrodu zároveň. Čím byla pozorovaná změna větší, tím tmavší odstín ji byl přiřazen.

Tabulka 12 - Souhrnná tabulka vlivů – typ A161

A161	Elektroda	R ₂₅	R _{min}	RT	BDV
CH ₃ OH			-		-
Aceton			-		-
CH ₃ COOH	Delaminace	Silný nárůst	-	Nižší R pod T _c	-
HNO ₃	Delaminace	Silný nárůst	-	Nižší R pod T _c	-
NH ₄ OH		Mírný nárůst	-		-
HTV silikon			-		-
Epoxid			-	Snížení kolem 220 °C	-

Tmavě oranžový pruh u skupiny NH₄OH značí korozi Al elektrody, přes kterou před vybroušením elektrody nebylo možno provést jakákoliv měření. Stejný případ nastal u typu R280.

Tabulka 13 - Souhrnná tabulka vlivů – typ U053

U035	Elektroda	R ₂₅	R _{min}	RT	BDV
CH ₃ OH			-		
Aceton			-		
CH ₃ COOH		Pokles	-		
HNO ₃		Pokles	-		
NH ₄ OH	Masivní koroze	Pokles	-	Výpadky kontaktu	
HTV silikon			-		
Epoxid		Nárůst	-	Pokles kolem 220 °C	Neměřitelné

Tabulka 14 - Souhrnná tabulka vlivů – typ R280

R280	Elektroda	R ₂₅	R _{min}	RT	BDV
CH ₃ OH					
Aceton					
CH ₃ COOH					
HNO ₃					
NH ₄ OH	Masivní koroze		Nárůst		
HTV silikon		Nárůst	Nárůst		Pokles
Epoxid		Nárůst	Nárůst	Snížení kolem 220 °C	Neměřitelné

Tabulka 15 - Souhrnná tabulka vlivů – typ R293

R293	Elektroda	R ₂₅	R _{min}	RT	BDV
CH ₃ OH					
Aceton					
CH ₃ COOH	Delaminace		Nárůst		
HNO ₃	Delaminace		Nárůst		
NH ₄ OH					
HTV silikon		Nárůst	Nárůst		
Epoxid		Nárůst	Nárůst	Snížení kolem 220 °C	Značné snížení

5. ZÁVĚR

Byla vypracována metodika pro stanovení vlivu chemických látek na stabilitu PTC keramiky, pomocí které byl stanoven vliv vybraných chemikálií na produkty firmy TDK Electronics s.r.o. Tato metodika byla prohlášena za nevhodnou v případě vyhodnocování vlivů na průrazné napětí BDV, kde byla možnost srovnávat statisticky shodné skupiny pouze při signifikantních změnách z důvodu variability produktů jako takových. Ve zbylých případech došlo k vyhodnocení změn klíčových parametrů produktů (R_{25} , R-T závislost a R_{min}). K těmto změnám byly rovněž navrženy hypotézy popisující jejich příčiny. Pro potvrzení, či vyvrácení těchto hypotéz musí být provedena další měření a bádání.

Expozice roztoky kyseliny octové a dusičné způsobily delaminaci a korozi Cr-Ni-Ag elektrody. Tato skutečnost měla v konečném důsledku vliv zejména na nízkoohmické vzorky, kterým prudce narostl odpor za pokojové teploty R_{25} . Došlo také k nárůstu hodnot minimálního odporu pod napětím, rovněž zapříčiněným delaminací elektrody.

Roztok hydroxidu amonného způsobil masivní korozi hliníkové elektrody. Přes nevodivou vrstvu korozních produktů nebylo možno uskutečnit jakákoliv měření. I přes odstranění nekontaktní plochy se během měření závislosti odporu na teplotě projevovaly výpadky kontaktu, kvůli kterým nebyla získána hladká RT křivka.

Roztoky kyselin a zásady způsobily pokles R_{25} na vzorcích typu U053, které jsou v porovnání s ostatními nejvíce dopovány olovem. Teorii pro tuto skutečnost je odstranění akceptorových stavů keramiky, které vznikly zabudováním iontů Pb^{4+} do krystalové perovskitové struktury. Pro potvrzení této teorie musí být jev předmětem dalšího zkoumání.

Nanesená vrstva adhesiv působila jako teplotní izolace, která měla za následek nárůst R_{min} pod napětím. Po expozici adhesivy bylo rovněž pozorováno snížení hodnot odporu. Změna se projevila zejména po expozici epoxidem a okolo teploty 220 °C se dále prohlubovala. Pokles odporu je přisuzován zaplnění akceptorových stavů elektrony z meziproduktů vytvrzovacích reakcí a, v případě epoxidu, tvrdidla. Tento jev je pro potvrzení teorie rovněž nadále nutno zkoumat.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KINGERY, W. D., H. K. BOWEN a D. R. UHLMANN. *Introduction to ceramics*. 2nd ed. New York: Wiley, 1976. ISBN 04-714-7860-1.
- [2] CARTER, C. Barry, H. K. BOWEN a D. R. UHLMANN. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Wiley, 1976. ISBN 03-874-6270-8.
- [3] HUYBRECHTS, B., K. ISHIZAKI a M. TAKATA. The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate. *Journal of Materials Science*. 1995, **30**(10), 2463-2474. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00362121
- [4] SŌMIYA, Shigeyuki. Ceramics. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Elsevier, 2003, 2003, , 569-619. ISBN 9780122274107. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227410-5/00092-2
- [5] *EPCOS Data Book 2012: PTC Thermistors*. Mnichov: EPCOS, 2012.
- [6] HANKE, Leopold. *Keramický pozistor*.
- [7] Heat for every drive concept: Eberspaecher supplies efficient systems for electric and hybrid cars. In: *Automotive World* [online]. Penarth, 2013, 18 January 2013 [cit. 2021-02-02]. Dostupné z: <https://www.automotiveworld.com/news-releases/heat-for-every-drive-concept-eberspaecher-supplies-efficient-systems-for-electric-and-hybrid-cars/>
- [8] HEYWANG, W. Semiconducting barium titanate. *Journal of Materials Science*. 1971, **6**(9), 1214-1224. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00550094
- [9] CASELLA, R. C. a S. P. KELLER. Polarized Light Transmission of BaTi O 3 Single Crystals. *Physical Review*. 1959, **116**(6), 1469-1473. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.116.1469
- [10] SITA, Z. *Thermistors with Positive Temperature Coefficient of Resistance*. Šumperk, 2020. – interní dokument TDK Electronics, s.r.o.
- [11] LIANG-FU CHEN a TSEUNG-YUEN TSENG. Grain-boundary surface states of (Ba,Pb)TiO₃/ positive temperature coefficient ceramics doped with different additives and its influence on electrical properties. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*. **19**(3), 423-430. ISSN 10709886. Dostupné z: doi:10.1109/95.536844
- [12] *Fundamentals of the PTC effect*. Deutschlandsberg, 2020. – interní dokument TDK Electronics, s.r.o.
- [13] DANIELS, J.; HÄRDTL, K. H.; WERNICKE, R. Der PTC-Effekt von BaTiO₃. *Philips Technische Rundschau*, 1979, **38**(3).
- [14] WERNICKE, R., Yoshitaka NAKANO a Noboru ICHINOSE. The influence of kinetic processes on the electrical conductivity of donor-doped BaTiO₃ ceramics. *Physica Status Solidi (a)*. 1978, **47**(1), 139-144. ISSN 00318965. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.2210470115

- [15] LIN, Tsai-Fa, Chen-Ti HU a I-Nan LIN. Defects restoration during cooling and annealing in PTC type barium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*. 1990, **25**(6), 3029-3033. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00584922
- [16] KOSCHEK, G. a E. KUBALEK. Application of a new detector for cathodoluminescence measurements in the wavelength range to 1.8 μm . *Scanning*. 1985, **7**(4), 199-204. ISSN 01610457. Dostupné z: doi:10.1002/sca.4950070404
- [17] KIM, Hong-Soo, Gun Yong SUNG a Chong Hee KIM. Determination of Inversion Temperature of Sb₂O₃-Doped BaTiO₃ Positive Temperature Coefficient of Resistivity (PTCR) Ceramics by the Finite Difference Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, **75**(3), 587-591. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb07847.x
- [18] TAKAHASHI, Tomoharu, Yoshitaka NAKANO a Noboru ICHINOSE. Influence of Reoxidation on PTC Effect of Porous BaTiO₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1990, **98**(1140), 879-884. ISSN 1882-1022. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj.98.879
- [19] JONKER, G.H. Some aspects of semiconducting barium titanate. *Solid-State Electronics*. 1964, **7**(12), 895-903. ISSN 00381101. Dostupné z: doi:10.1016/0038-1101(64)90068-1
- [20] IGARASHI, Hideji; HAYAKAWA, Shoji; OKAZAKI, Kiyoshi. PTC Behavior of Semiconductive Ceramics under Reduced Atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1981, 20.S4: 135.
- [21] UEOKA, Hisayoshi a E. KUBALEK. The doping effects of transition elements on the PTC anomaly of semiconductive ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics*. 1974, **7**(1), 351-353. ISSN 0015-0193. Dostupné z: doi:10.1080/00150197408238043
- [22] SCHADER, F.H. Mechanical Stability of the Electromechanical Properties and Phase Transitions in Lead-Containing and Lead-Free Ferroelectrics, 2016.
- [23] HEYWANG, W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1964, **47**(10), 484-490. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb13795.x
- [24] WANG, Da Yu a Kazumasa UMEYA. Depletion-layer Dielectric Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistance Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, **73**(6), 1574-1581. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb09798.x
- [25] *3pol: Piezoelektrina a další elektromechanické jevy I* [online]. 9. Tábor: Simopt, 2009 [cit. 2020-10-8]. ISSN 2464-7888. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/astroonomie/40-piezoelektrina-a-dalsi-elektromechanicke-jevy-i>
- [26] AHN, C. H. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures. *Science*. 2004, **303**(5657), 488-491. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1092508

- [27] VIJATOVIC, M.M., J.D. BOBIC a B.D. STOJANOVIC. History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering*. 2008, **40**(2), 155-165. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS0802155V
- [28] LONE, Irfan Hussain, Jeenat ASLAM, Nagi R. E. RADWAN, Ali Habib BASHAL, Amin F. A. AJLOUNI a Arifa AKHTER. Multiferroic ABO₃ Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. *Nanoscale Research Letters*. 2019, **14**(1). ISSN 1931-7573. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-019-2961-7
- [29] Ferroelectric Materials: Barium titanate and phase changes. *University of Cambridge* [online]. Cambridge, 2006 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/phase_changes.php
- [30] 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). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9010021
- [31] GOODMAN, G. Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1963, **46**(1), 48-54. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1963.tb13770.x
- [32] NEMOTO, H. a I. ODA. Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1980, **63**(7-8), 398-401. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1980.tb10199.x
- [33] SUMINO, Hiroyasu, Osamu SAKURAI, Kazuo SHINOZAKI a Nobuyasu MIZUTANI. Direct Measurement of the PTC Effect of a Single Grain Boundary. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1992, **100**(1157), 97-100. ISSN 1882-1022. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj.100.97
- [34] ROBBINS, C.R. Synthesis and growth of fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) from a TiO₂ flux and its relation to the system BaTiO₃-SiO₂. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 1970, **74A**(2). ISSN 0022-4332. Dostupné z: doi:10.6028/jres.074A.018
- [35] WANPING, Chen, Li LONGTU a Gui ZHILUN. Effects of Electroless Nickel Plating on Resistivity-temperature Characteristics of (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ thermistor. *Journal of Materials Research*. 1997, **12**(4), 877-879. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.1997.0127
- [36] BRENNER, A. a RIDDELL. Nickel plating on steel by chemical reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1946, **37**(1). ISSN 0091-0635. Dostupné z: doi:10.6028/jres.037.019
- [37] CHAN, N.-H. a D. M. SMYTH. Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984, **67**(4), 285-288. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb18849.x
- [38] ZHANG, Daoli, Dongxiang ZHOU, Yunxiang HU, Shenglin JIANG a Shuping GONG. Influences of the electroless nickel electrode on the electrical characteristics of BaTiO₃-based PTCR ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, **21**(8), 1101-1105. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(00)00315-0
- [39] CHEN, Wan Ping, Yu WANG, Xiao Xing WANG, Jie WANG a Helen Lai Wah CHAN. Water-induced dc and ac degradations in TiO₂-based ceramic

- capacitors. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, **82**(3), 520-524. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/S0254-0584(03)00362-6
- [40] SCHULZE, W. A., L. E. CROSS a W. R. BUESSEM. Degradation of BaTiO₃ Ceramic Under High ac Electric Field. *Journal of the American Ceramic Society*. 1980, **63**(1-2), 83-87. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1980.tb10654.x
- [41] CHEN, Wanping, Longtu LI, Yu WANG a Zhilun GUI. Effects of electrochemical hydrogen charging on lead-based relaxor ferroelectric multilayer ceramic capacitors. *Journal of Materials Research*. 1998, **13**(5), 1110-1112. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.1998.0154
- [42] S. Aggarwal, S. R. Perusse, C. W. Tipton, R. Ramesh, H. D. Drew, T. Venkatesan, D. B. Romero, V. B. Podobedov, a A. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1973 (1998)
- [43] CHEN, Wan Ping, Xiang Ping JIANG, Yu WANG, Zhi PENG a Helen Lai Wah CHAN. Water-Induced Degradation of Barium Titanate Ceramics Studied by Electrochemical Hydrogen Charging. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, **86**(4), 735-37. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03366.x
- [44] LI, Buyin, Dongxiang ZHOU, Daoli ZHANG a Shenglin JIANG. Analysis on the aging characteristics of PTCR of donor-doped barium titanate. *Materials Science and Engineering: B*. 2003, **99**(1-3), 394-398. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5107(02)00509-3
- [45] LAMBECK, P.V. a G.H. JONKER. The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1986, **47**(5), 453-461. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3697(86)90042-9
- [46] HAGEMANN, H.-J. Loss mechanisms and domain stabilisation in doped BaTiO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1978, **11**.15: 3333.
- [47] KAMBE, Kyozauro. Hysteresis Loops of Ceramic Barium Titanate at Higher Frequencies. Part II. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1953, **8**(1), 15-20. ISSN 0031-9015. Dostupné z: doi:10.1143/JPSJ.8.15
- [48] UNRUH, H.-G. a A. LEVSTIK. Thermal Hysteresis, Solitons and Domain Walls. *Incommensurate Crystals, Liquid Crystals, and Quasi-Crystals*. New York, NY: Springer US, 1987, 1987, , 163-176. NATO ASI Series. ISBN 978-1-4757-0186-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4757-0184-5_15
- [49] CARL, K. a K. H. HARDTL. Electrical after-effects in Pb(Ti, Zr)O₃ ceramics. *Ferroelectrics*. 1977, **17**(1), 473-486. ISSN 0015-0193. Dostupné z: doi:10.1080/00150197808236770
- [50] McQuarrie M. C. and Buessem W. R., *Ant. Cermn. Sot. Buif.* **34**, 402 (1955).
- [51] JAFFE, HANS. Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1958, **41**(11), 494-498. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x
- [52] ZHANG, Lixue a Xiaobing REN. Aging behavior in single-domain Mn-doped BaTiO₃ crystals: Implication for a unified microscopic explanation of

- ferroelectric aging. *Physical Review B*. 2006, **73**(9). ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.73.094121
- [53] *Polovodiče: Termistory*. 3. upravené vydání. Šumperk: Moravské tiskařské závody, 1974.
- [54] MIČKECH, Tomáš. *Definition of Rmin measurement procedure on Rmin tester*. Šumperk, 2018. – interní dokument TDK Electronics, s.r.o.
- [55] *Výrobní postup*. Šumperk. – interní dokument TDK Electronics, s.r.o.
- [56] UPADHYAYA, G. S. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 18-983-2640-1.
- [57] Diamond Lapping. In: *COSION* [online]. Wheeling, 2011, 2 June 2011 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://www.prweb.com/releases/2011/5/prweb8487673.htm>
- [58] Sputtering System – Leybold LH Z400. In: *Polifab* [online]. Milán [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.polifab.polimi.it/equipments/magnetron-sputtering-system-leybold-lh-z400/>
- [59] Low Cost Automation Tutorial: Screen printing. In: *Misumi* [online]. 2013, 27 September [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.misumi-techcentral.com/tt/en/lca/2013/09/168-production-technology-level-up-course-for-machine-designers---30-screen-printing-technology.html>
- [60] BROŽ, J. a kol.: *Základy fyzikálních měření I*, část 4.3.5.1.
- [61] KUKLA, Z. Osobní sdělení. Šumperk 2021
- [62] KEITHLEY INSTRUMENTS, INC. *Model 2000 Multimeter User's Manual*. Cleveland, 2003.
- [63] PTC Thermistors Characteristics Glossary Content Headline. *AMWEI* [online]. Shenzhen [cit. 2021-4-10]. Dostupné z: <https://www.amwei.com/ptc-thermistors-characteristics-glossary/>
- [64] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-704-9439-8.
- [65] VOSBURGH, W. C. The system magnesium sulfate, cadmium sulfate and water at 25 and 40° *J. Chem. Soc.*, 62: 1472-1473.
- [66] KNOX, Joseph a Helen Reid WILL. LXXI.—The solubility of silver acetate in acetic acid and of silver propionate in propionic acid. *J. Chem. Soc., Trans.* 1919, **115**, 853-854. ISSN 0368-1645. Dostupné z: doi:10.1039/CT9191500853
- [67] JEFFRIES, April M., Tara NIETZOLD, Laura T. SCHELHAS a Mariana I. BERTONI. Corrosion of novel reactive silver ink and commercial silver-based metallizations in diluted acetic acid. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2021, **223**. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2020.110900
- [68] MAYÉN, Jan, Arturo ABÚNDEZ, Isa PEREYRA, Enrique ALCUDIA, Jesus PORCAYO-CALDERÓN, Jorge COLÍN a Bernardo CAMPILLO. Correlation between mechanical properties and corrosion behavior of an Al 6061 alloy coated by 5% CH₃COOH pressurized steam and RRA heat treated. *Surface and Coatings Technology*. 2017, **309**, 344-354. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.11.053

- [69] EYRAUD, Lucien, Paul GONNARD a Bernard CLAUDEL. Causes of Instability and Aging of Piezoelectric Power Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, **73**(7), 1854-1856. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05234.x
- [70] INAGUMA, Yoshiyuki, Kie TANAKA, Takeshi TSUCHIYA, et al. Synthesis, Structural Transformation, Thermal Stability, Valence State, and Magnetic and Electronic Properties of PbNiO_3 with Perovskite- and LiNbO_3 -Type Structures. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, **133**(42), 16920-16929. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja206247j
- [71] GOODENOUGH, John B a Jianshi ZHOU. Varied roles of Pb in transition-metal PbMO_3 perovskites (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ru). *Science and Technology of Advanced Materials*. 2016, **16**(3). ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/16/3/036003
- [72] SLOUKA, Christoph, Theresa KAINZ, Edvinas NAVICKAS, Gregor WALCH, Herbert HUTTER, Klaus REICHMANN a Jürgen FLEIG. The Effect of Acceptor and Donor Doping on Oxygen Vacancy Concentrations in Lead Zirconate Titanate (PZT). *Materials*. 2016, **9**(11). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9110945
- [73] HAM, Young Rok, Sun Hee KIM, Young Jae SHIN, Dong Ho LEE, Minhee YANG, Ji Hye MIN a Jae Sup SHIN. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. **16**(4), 556-559. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2010.03.022
- [74] Chemie silikonů. In: E-learning na VUT v Brně [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2021 [cit. 2021-05-21].

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BDV – breakdown voltage

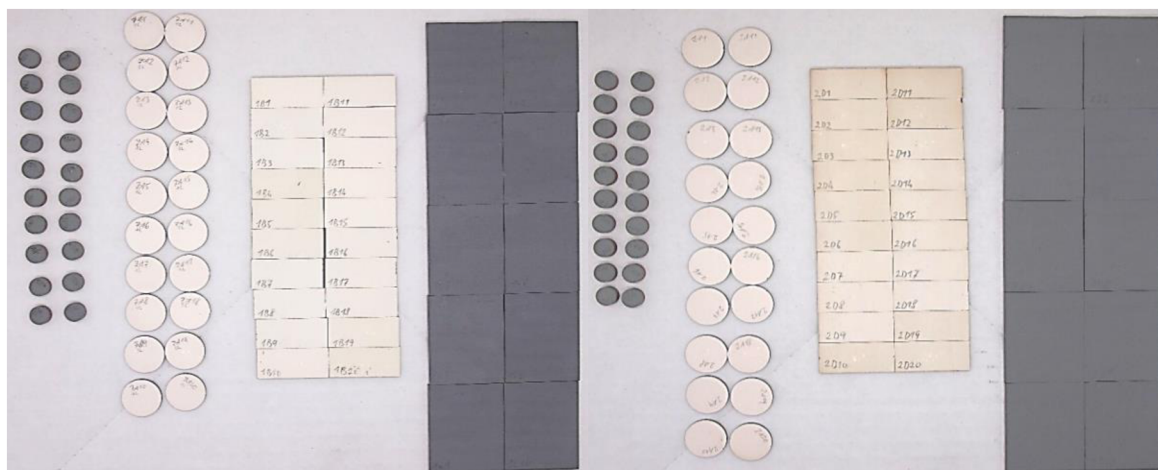
EDX – energy dispersive x-ray spectroscopy

GBZ – grain-boundary zone

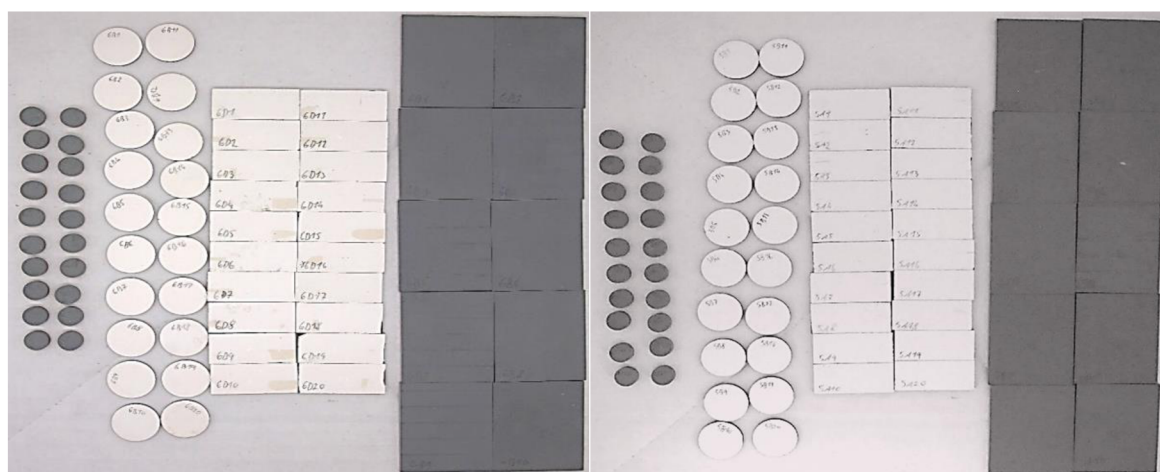
PTC – positive temperature coefficient

NTC – negative temperature coefficient

8. PŘÍLOHY



Obrázek 60 - Vzorky po expozici – methanol (vlevo) a aceton



Obrázek 59 - Vzorky po expozici – roztok kys. octové (vlevo) a kys. dusičné



Obrázek 61 - Vzorky po expozici roztokem NH_4OH