



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA DOPOVANÝCH BEZOLOVNATÝCH  
PIEZOKERAMIK POMOCÍ NEKONVENČNÍCH  
SLINOVACÍCH METOD**

PREPARATION OF DOPPED LEAD-FREE PIEZOCERAMIC MATERIALS BY NON-CONVENTIONAL  
SINTERING METHODS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jakub Žaludek**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP**

**BRNO 2021**

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Jakub Žaludek</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP</b>
Akademický rok:	2020/21

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

## **Příprava dopovaných bezolovnatých piezokeramik pomocí nekonvenčních slinovacích metod**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Příprava bezolovnatých keramických materiálů je velmi složitá, obzvláště kvůli malému rozsahu slinovacích teplot, kdy při nízkých teplotách dochází k neslinutí tělesa a při vyšších teplotách dochází k odpařování iontů (např. Na) anebo tavení celého materiálu. Z tohoto důvodu se bezolovnaté keramické materiály dopují, aby se teplota slinování a roztavení co nejvíce oddálili a bylo tak možné tento materiál jednodušeji slinovat. V rámci diplomové práce se bude zkoušet slinovat piezoelektrické keramické materiály připravené pomocí chemických syntéz dopované různými prvky (např. Sr, Cu,...) a zjišťovat vliv těchto dopantů na slinovací chování. Pro samotné slinování budou použity jak tradiční slinovací metody, tak i nekonvenční, jakými je např. Spark Plasma Sintering. Úkolem studenta bude příprava dopovaný materiál s co největšími piezoelektrickými vlastnostmi.

### **Cíle diplomové práce:**

- Student připraví hutnou keramiku s piezoelektrickými vlastnostmi.
- Student vyhodnotí vlastnosti připravených keramik.
- Student optimalizuje slinovací cyklus za účelem dosažení co nejlepších užitečných vlastností.

### **Seznam doporučené literatury:**

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. John Wiley and Sons Inc., 1996. ISBN 0-471-057-6-X.

CARTER, S. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials science and engineering. Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## Abstrakt

V diplomové práci byla zkoumána piezokeramika BaTiO<sub>3</sub> dopovaná pomocí ZrO<sub>2</sub>. Bylo vytvořeno 6 rozdílných složení výchozích prášků pro přípravu keramiky BaTiO<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> s 10, 20, 40, 60, 80 a 90 hm% ZrO<sub>2</sub>. Směsi byly zpracovány pomocí konvenčního slinování a pomocí Spark Plasma Sintering. Výsledné keramické kompakty byly podrobeny měření hustoty, dielektrické konstanty, permitivity, polarizačních P-E křivek, piezoelektrického faktoru, ztrátového faktoru a dilatometrickým měřením. Z výsledků vyplývá, že je možné vytvořit piezokeramiku BaTiO<sub>3</sub> dopovanou ZrO<sub>2</sub> o hustotě vyšší než 94 %t.d. a je možné u těchto složení dosáhnout piezoelektrického jevu. Nejvyšší hodnoty piezoelektrického faktoru  $d_{33} = 9 \text{ pm/V}$  bylo dosaženo při 20 hm% ZrO<sub>2</sub>. Z dilatometrických měření byl zjištěn vliv rostoucího obsahu ZrO<sub>2</sub> v BaTiO<sub>3</sub> na slinovací vlastnosti. S rostoucím množstvím přidaného ZrO<sub>2</sub> začínal materiál slinovat dříve a dosahoval vyšších rel.hustot. Tento trend byl přítomen i u vzorků slinovaných pomocí SPS, kde se však ukázal být méně zřetelný. Při měření el.vlastností byla ovšem u vzorků z SPS zjištěna el. vodivost, která pravděpodobně plynula z přítomnosti uhlíku vneseného do vzorků během cyklu v SPS.

## Klíčová slova

BaTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, piezokeramika, dopování

## Abstract

Piezoceramics BaTiO<sub>3</sub> doped with ZrO<sub>2</sub> was studied in this thesis. Six different compositions were prepared from base powders of BaTiO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. with 10, 20, 40, 60, 80 and 90 wt% ZrO<sub>2</sub>. These mixtures were sintered using conventional sintering method and by Spark Plasma Sintering. Resulting ceramic compacts were subjected to measuring of density, dielectric constant, permitivity, polarization P-E curves, piezoelectric factor, loss factor and dilatometric measurements. From these results can be said that it is possible to create piezoceramic BaTiO<sub>3</sub> doped by ZrO<sub>2</sub> with relative density higher than 94 %t.d. and these ceramics can possess piezoelectric properties. Value of highest piezoelectric factor  $d_{33} = 9 \text{ pm/V}$  was achieved with addition of 20 wt% ZrO<sub>2</sub>. Dilatometric measurements discovered effect of increasing amount of ZrO<sub>2</sub> in BaTiO<sub>3</sub>. Rising amount of ZrO<sub>2</sub> had a lowering effect on initial sintering temperature and materials achieved higher relative densities. This was also true for samples sintered using SPS, where it was less obvious. Measuring of electrical properties discovered electric conductivity for SPS sintered samples, which was most probably caused by carbon introduced into samples during SPS cycle.

## Keywords

BaTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, piezoceramics, doped



ŽALUDEK, Jakub. *Příprava dopovaných bezolovnatých piezokeramik pomocí nekonvenčních slinovacích metod* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132883>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Václav Pouchlý.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Příprava dopovaných bezolovnatých keramik pomocí nekonvenčních slinovacích metod** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D, ING-PAED IGIP za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval dalším pracovníkům Ústavu materiálových věd a inženýrství za jejich rady a podněty a svým blízkým za podporu během studia.

# Obsah

1. Historie .....	1
2. Cíle práce.....	3
3. Piezoelektrika .....	4
3.1. Struktura Piezoelektrik .....	4
3.2. Modely piezoelektrického efektu .....	5
3.2.1. Délkový piezoelektrický efekt .....	5
3.2.2. Příčný piezoelektrický efekt.....	6
3.2.3. Stříhový piezoelektrický efekt .....	6
3.3. Parametry piezoelektrik .....	6
Piezoelektrický koeficient náboje .....	6
Piezoelektrický koeficient napětí .....	6
Piezoelektrický koeficient elektrického napětí.....	7
Dielektrická permitivita.....	7
Elastické konstanty .....	7
Elektromechanický vazebný faktor .....	8
Faktor mechanické kvality .....	8
Curieho teplota .....	8
3.4. Aplikace piezoelektrik .....	8
3. Pyroelektrika .....	9
4.1. Aplikace Pyroelektrik .....	10
5. Feroelektrika.....	10
5.1. Hystereze .....	10
5.2. Feroelektrické Domény .....	11
5.3. Vliv teploty na Feroelektrika.....	11
5.4. Druhy feroelektrik .....	12
5.4.1. Oxidy .....	12
5.4.2. Polymery .....	13
5.5. Aplikace Feroelektrických materiálů.....	13
6. Slinovací metody .....	13
5.1. Konvenční slinování .....	14

6.1.1.	Dvoustupňové slinování .....	14
5.2.	Slinování v tekuté fázi .....	15
5.3.	Mikrovlnné slinování.....	16
5.4.	Spark plasma Sintering .....	17
7.	Bezolovnatá piezoelektrika .....	18
7.1.	BaTiO <sub>3</sub> .....	19
6.1.1.	Dopování BaTiO <sub>3</sub> .....	20
6.1.2.	Doménová struktura BaTiO <sub>3</sub> .....	21
6.1.3.	Slinování BaTiO <sub>3</sub> .....	22
7.2.	(K,Na)NbO <sub>3</sub> (KNN).....	22
7.2.1.	Nedopované (K,Na)NbO <sub>3</sub> .....	23
7.2.2.	Dopování (K,Na)NbO <sub>3</sub> .....	24
7.2.3.	Modifikace domén (K,Na)NbO <sub>3</sub> .....	24
7.2.4.	Slinování (K,Na)NbO <sub>3</sub> .....	25
7.3.	(Ba,Ca)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (BCZT).....	25
6.3.1.	Dopování (Ba,Ca)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> .....	26
6.3.2.	Doménová struktura (Ba,Ca)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> .....	27
6.3.3.	Slinování (Ba,Ca)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> .....	28
7.4.	Železitan bismutitý .....	28
6.4.1.	Dopování BiFeO <sub>3</sub> .....	29
6.4.2.	Doménová struktura BiFeO <sub>3</sub> .....	30
6.4.3.	Slinování BiFeO <sub>3</sub> .....	30
8.	Experimentální Část .....	32
7.1.	Příprava prášku .....	32
7.2.	Příprava kompaktních vzorků.....	33
7.2.1.	Konvenčně slinované vzorky .....	33
7.2.2.	Vzorky slinované pomocí SPS .....	34
7.2.3.	Broušení, leštění .....	35
7.3.	Hustota .....	35
7.4.	Dilatometrie .....	36
7.5.	Elektrické vlastnosti .....	36

8.	Výsledky.....	37
8.1.	Hustota.....	37
8.2.	Dilatometrie.....	37
8.3.	Polarizační P-E křivky.....	40
8.4.	Dielektrická konstanta.....	41
8.5.	Permitivita.....	42
8.6.	Piezelektrický koeficient a Ztrátový faktor.....	43
9.	Diskuse.....	44
10.	Závěr.....	46
11.	Literatura.....	47
12.	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	56
13.	Seznam obrázků.....	57

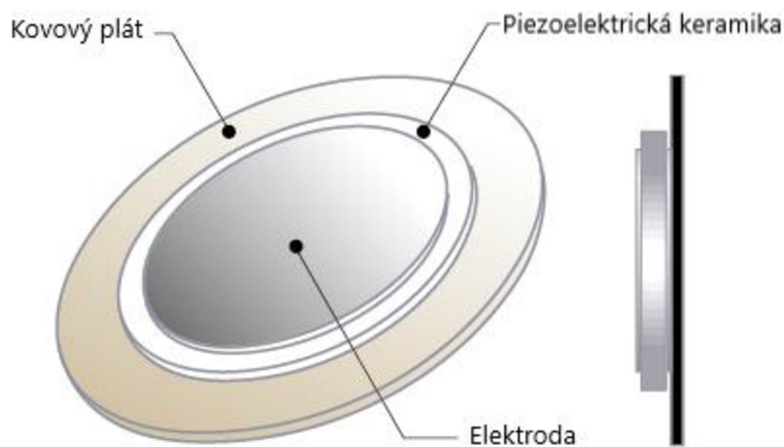
# 1. Historie

První experiment demonstrující propojení makroskopického piezoelektrického efektu a krystalografické struktury byl publikován roku 1880 bratry Pierrem a Jaquem Curie, kteří pracovali jako výzkumní asistenti na Fakultě věd v Paříži. Jejich kombinované znalosti o pyroelektricitě a krystalové struktuře umožňující pyroelektricitu jim umožnily předpovědět chování krystalu. Toto chování také demonstrovali na materiálech, mezi které patřil křemen, turmalín, třtinový cukr a rochelská sůl. Tyto materiály byly vystaveny mechanickému zatížení v podobě tlaku a jako reakci na tento tlak vygenerovaly na svých stěnách el.náboj. Dobré vlastnosti projevil např. křemen. Tento efekt, rozpoznáný vědeckou komunitou, byl rychle označen "piezoelektricitá" pro odlišení od podobných efektů jako pyroelektricitá, nebo třením generovaná statická elektřina. Název byl vytvořen z řeckého slova pro tlak "Piezo". Curieho bratři uváděli shodu mezi elektrickým efektem tepelného a mechanického zatížení, kterou experiment potvrdil. Nicméně opačný piezoelektrický efekt, vygenerování mechanického napětí v krystalu pomocí elektrického pole, byl předpovězen pomocí matematických dedukcí z termodynamických pochodů Gabrielem Lipmanem v roce 1881. Tento inverzní efekt byl ihned potvrzen experimenty Curieho bratrů, kteří získali důkaz o úplné reverzibilitě elektro-mechanických deformací v piezoelektrických krystalech. Následná práce na piezoelektrických krystalech vyvrcholila vydáním publikace Lehrbuch der Krystalphysik Woldemara Voigta roku 1910, která popisuje 20 základních přirozených krystalových tříd schopných piezoelektrického efektu.[1]

První praktická aplikace pro piezoelektricitu byla vyvinuta Paulem Langevinem a jeho spolupracovníky v roce 1917, ve Francii, během první světové války ve formě ultrazvukového detektoru ponorek. Práce Langevina a jeho spolupracovníků byla nakonec úspěšná a zařízení bylo zprovozněno. Zařízení se skládalo z hydrofonu a elektrického měniče (transduceru). Tento el.měnič se skládal ze dvou ocelových plátů mezi kterými, byly lepidlem upevněny krystaly křemene. Tento ultrazvukový detektor bylo možné ponořit pod vodu ve voděodolném obalu a měl rezonanční frekvenci 50 kHz. Podle času potřebného k detekci jeho odrazu od ponořeného předmětu pomocí hydrofonu bylo možné určit vzdálenost ponořeného předmětu. Toto využití piezoelektricity bylo zaznamenáno všemi vyspělými zeměmi. Zvýšený zájem měl za následek vytvoření dalších zařízení založených na piezoelektu. Například zařízení pro detekci dutin v pevných materiálech umožňující kontrolu dílů či staveb, a byly tak odemknuty nové limity měření vysokorychlostních reakcí. Pokračující vývoj el.měničů umožnil měření elasticity a viskozity pevných a kapalných materiálů posunutím hranic měřitelnosti díky čemuž byl dále rozšířen samotný výzkum materiálů. V širší praxi se tyto materiály projevily zejména zmenšením součástek. Další uplatnění piezoelektrik byla nalezena ve formě mikrofonů, akcelerometrů a dalších přístrojů (piezoelektrický senzor je zobrazen na Obr.1). Všechna tato zařízení byla limitována materiálem používaným jako piezoelektrikum.

Další významný objev byl dosažen během druhé světové války hned v několika zemích najednou (Japonsku, Sovětském Svazu a Spojených Státech Amerických). Výzkumné skupiny v těchto

zemích nezávisle na sobě objevily nový druh materiálů, zpracováním práškových oxidů kovů slinováním. Tyto materiály vykazovaly vysokou dielektrickou konstantu, až 100násobně vyšší než do té doby používané materiály. Jako první byl objeven titaničitan barnatý  $\text{BaTiO}_3$  (dále BTO), který byl vytvořen dopováním oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) oxidem barnatým ( $\text{BaO}$ ). Nicméně jeho piezoelektrické vlastnosti byly objeveny až později B.R. Grayem 1946 a S. Robertsem 1947. Následný výzkum tohoto materiálu směřoval k vylepšení jeho vlastností, a to v rozšíření oblasti teplot, ve kterých by bylo možné využívat jeho piezoelektrických vlastností. Za tímto účelem bylo používáno Olovo a Vápník ve formě dopantů nahrazujících Barium. Výsledkem těchto studií bylo objevení systému PZT( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) v Japonsku. Piezoelektrický potenciál tohoto materiálu byl však objeven americkým vědcem Bernardem Jaffem roku 1954. Piezoelektrika byla do této doby využívána, ale jejich výzkum nebyl příliš rozsáhlý. Tato skutečnost byla těmito novými materiály změněna. V reakci na jejich výrazně lepší vlastnosti byl výzkum týkající se piezoelektrik značně zintenzivněn. V U.S.A. byl výzkum započat za válečného financování a z toho důvodu byly jeho výsledky označeny za tajné. Druhým důvodem byla snaha o získání lukrativních patentů. Z těchto důvodů zaostával trh za technologickým vývojem. V Japonsku byl přístup jiný. Několik společností a univerzit vytvořilo kooperativní skupinu, která sdílela informace, díky kterým byly rychle překonávány technické a mechanické problémy. Tyto výkonnější snadno vyrobitelné a tvarovatelné materiály umožnily výrobu kompaktnějších a výkonnějších zařízení o nových geometriích. Vznikla tak možnost vytvořit materiál podle potřeb konkrétní aplikace kdy do této doby tomu bylo zpravidla naopak. Vznikla zařízení jako výkonné sonary, kompaktní piezozapalovací systémy spalovacích motorů, malé mikrofony, filtry televizního a radiového signálu a spousta dalších. [2,3,4,5]



Obr.1 Schéma piezoelektrického senzoru [74]

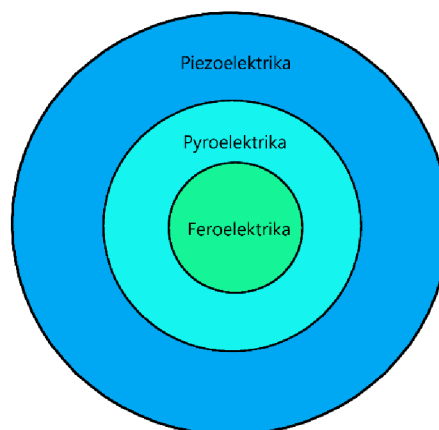
## **2. Cíle práce**

- Student připraví hutnou keramiku s piezoelektrickými vlastnostmi.
- Student vyhodnotí vlastnosti připravených keramik.
- Student optimalizuje slinovací cyklus za účelem dosažení co nejlepších užitečných vlastností.



### 3. Piezoelektrika

Piezoelektrika jsou materiály, které jsou schopny, při zatížení mechanickým napětím (tahem nebo tlakem), generovat ve svém objemu elektrické napětí. Tento jev je možný pouze u materiálů s necentrosymetrickou strukturou neboli u materiálů, které nemají střed symetrie. U struktur se středem symetrie má těžiště kladných nábojů i těžiště záporných nábojů stejnou pozici a celkový potenciál je tedy nulový. Piezoelektrika tyto těžiště nemají na stejném místě a jejich celkový potenciál tedy není roven nule. Aplikací mechanického zatížení se mění pozice iontů ve struktuře a tím roste, nebo klesá generovaná polarizace. Tomuto jevu se říká *přímý piezoelektrický jev*. Tento jev funguje i převráceně. Působení el. pole na piezoelektrikum generuje změny v jeho rozměrech tzv. *inverzní piezoelektrický jev*. Většina takovýchto materiálů je založena na feroelektrických materiálech. U komerčně vyráběných materiálů se používá proces známý jako pólování (poling). Během tohoto procesu je materiál vystaven elektrickému poli a je rychle zchlazen přes Curieho teplotu, tím je materiál “zastaven“ ve stavu kdy má elektrický dipól. [6,7] Co se týče posloupnosti je termín Piezoelektrikum nadřazený termínům Pyroelektrikum a Feroelektrikum. Tento fakt plyne z toho, že všechny feroelektrické materiály jsou také pyroelektrické a nápodobně všechny pyroelektrické materiály jsou piezoelektrické (znázorněno na Obr. 2). Intenzita projevů těchto vlastností se liší v závislosti na konkrétním materiálu.

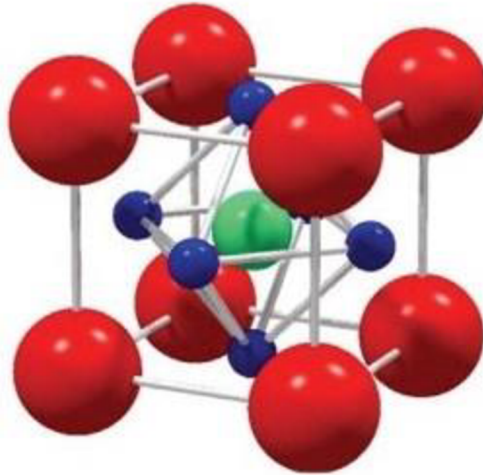


Obr. 2 Znáznornění posloupnosti materiálů

#### 3.1. Struktura Piezoelektrik

Nutnost absence středu symetrie v krystalu piezoelektrika pramení ze skutečnosti, že při rovnoměrné deformaci centrosymetrické struktury bude i výsledná deformovaná struktura obsahovat střed symetrie. V takových to strukturách budou náboje zůstat v pozicích kde jsou vyváženy. Je známo 32 krystalografických tříd. Z těchto existuje 20, které nemají střed symetrie a vykazují tedy piezoelektrický jev.[8]

Krystalová struktura nejvíce spojovaná s piezoelektriky je perovskytová struktura, materiály s touto strukturou mají chemický vzorec  $ABO_3$ . Kationty A s větším poloměrem obsazují pozice v rozích krychle, anionty O obsazují pozice ve stěnách krychle a menší kationt B je umístěn ve středu krychle (viz Obr. 3).



Obr. 3 Struktura perovskytu červené jsou atom A zelený je atom B a modré označují kyslíky [75]

Tato struktura je sama o sobě centrosymetrická a tudíž nevykazuje piezoelektrické vlastnosti. Nicméně působením teploty se změny parametry mřížky. S rostoucí teplotou dochází k transformaci z kubické mřížky na tetragonální. Tetragonální mřížka je v jednom směru protáhlejší než kubická mřížka. Centrální atom B je touto změnou donucen ke změně pozice ze středu na jednu ze stran. Tím zanikne středová souměrnost a tím pádem i vyváženost náboje. Vzniklá struktura má elektrický dipól a vykazuje piezoelektrické vlastnosti.

## 3.2. Modely piezoelektrického efektu

### 3.2.1. Délkový piezoelektrický efekt

Tento základní plošný model pro popis piezoelektrického jevu zvažuje materiál v základním stavu (nepolarizovaný) s elektrodami na stranách zatěžovaný v jednom směru mechanickým napětím. Dipóly v materiálu jsou orientovány rovnoběžně se směrem působícího napětí. Působící napětí (tah) vytvoří prodloužení rozměrů a vygeneruje polarizaci, která se projeví jako náboj na elektrodách. Při aplikaci napětí opačného směru (tlak) dojde ke generování náboje opačného znaménka. Tato závislost polarizace na změně rozměrů je v obou případech lineární. Deformace tohoto systému, převedeného do objemu, v příčném směru by neměla za následek vznik polarizace jelikož by nedošlo ke změně vztahu v dipólech.[8]

### 3.2.2. Příčný piezoelektrický efekt

U tohoto efektu je zvažován šestiúhelník se střídajícími se náboji ve vrcholech. Deformací tohoto modelu v horizontálním směru způsobí přiblížení nábojů ve směru kolmém na směr zatížení. Vzniklá polarizace bude tedy také kolmá na směr zatížení. Při aplikaci zatížení opačného znaménka dojde, jako u délkového efektu, ke vzniku opačné polarizace. Tento model byl vytvořen jako reprezentace dvou vrstev  $\alpha$ -křemene.[8]

### 3.2.3. Stříhový piezoelektrický efekt

Tento model uvažuje krychli vytvořenou tak, že skalární působení negeneruje v materiálu polarizaci. Při aplikaci směrového zatížení (stříhu) ve směru kolmém k ose x dojde k generování polarizace ve směru rovnoběžném s osou x.[8]

## 3.3. Parametry piezoelektrik

V této části jsou popsány parametry piezoelektrických materiálů které, jsou využívány při konstrukci zařízení využívajících tento typ materiálů. Tyto parametry bývají v literatuře zmiňovány jako „vypovídající hodnoty“ (Figures of Merit, FoM).

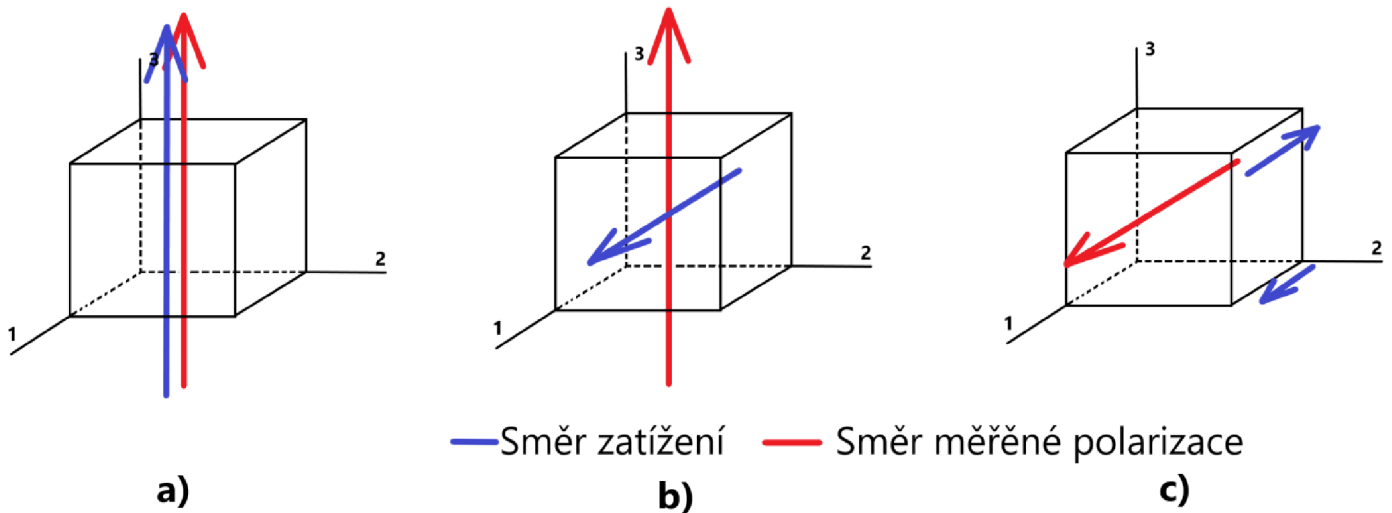
### Piezoelektrický koeficient náboje

Označovány jako  $d_{ij}$  [pC/N]. Reprezentují velikost generovaného náboje v reakci na aplikované zatížení (přímý piezoelektrický efekt). Tyto bývají také označovány jako *malé koeficienty piezoelektrického signálu*, podle malého použitého mechanického zatížení při měření.

### Piezoelektrický koeficient napětí

Označovány jako  $d_{ij}^*$  [pm/V]. Reprezentují zatížení generované v reakci na elektrické pole (převrácený piezoelektrický efekt). Tyto jsou také označovány jako *velké koeficienty piezoelektrického signálu*, a jsou vypočítávány jako poměr maximálních hodnot el. pole ( $E_{\max}$ ) a napětí ( $S_{\max}$ ).

Používané hodnoty (směry jsou zobrazeny na Obr. 4) jsou  $d_{33}$  indukovaná polarizace měřená ve směru 3 (Obr. 4/a) na vzorku polarizovaném v rovnoběžném směru a zatěžovaném ve směru 3,  $d_{31}$  indukovaná polarizace měřená ve směru 3 na vzorku polarizovaném v rovnoběžném směru a zatěžovaném ve směru 1 (Obr. 4/b),  $d_{15}$  indukovaná polarizace měřená ve směru 1 na vzorku



Obr. 4 Repräsentace směru zatížení a měřené polarizace pro indexy a)  $d_{33}$ , b)  $d_{31}$ , c)  $d_{15}$

polarizovaném v rovnoběžném směru zatěžovaném smykem ve směru 2 (Obr. 4/c), nebo obráceně (při zaměnění el. pole s mech. napětím).[9]

### Piezelektrický koeficient elektrického napětí

Je označován jako  $g_{ij}$  [Vm/N]. Repräsentuje velikost elektrického pole generovaného v reakci na aplikované zatížení, nebo mechanické napětí generované v reakci na elektrickou indukci (electric displacement). První index  $i$  repräsentuje směr “budící“ veličiny, druhý index  $j$  repräsentuje směr, ve kterém byla měřena korespondující veličina.[9]

### Dielektrická permitivita

Označována jako  $\epsilon_{ij}$ , a repräsentuje elektrickou indukci (electric displacement) v závislosti na působícím el. poli. Častěji používané  $\epsilon_r$  (dielektrická permitivita) odpovídající poměru  $\epsilon_{ij}/\epsilon_0$ . [9]

### Elastické konstanty

Youngův modul  $Y$  odpovídá klasické interpretaci jako napětí odpovídající jednotkové deformaci, kdy působící napětí generuje elektrické pole působící proti vzniklé deformaci. Parametr poddajnosti  $s$  je převrácenou hodnotou Youngova modulu.[10] U piezoelektrik je nutné vzít na vědomí že při jejich deformaci je část deformační energie převedena na el. energii. Následkem tohoto faktu je že dochází k menší deformaci, než když by materiál nebyl piezoelektrický. Podobně je nutné u poddajnosti uvažovat, zda je obvod, ve kterém je piezo-prvek zapojen, uzavřený nebo otevřený. Jelikož v případě že je obvod otevřený, se bude poddajnost snižovat. Což je zapříčiněno hromadícím se nábojem.[8]

## Elektromechanický vazebný faktor

Je označován jako  $k$ . Jedná se o poměr aplikované a generované energie. Reprezentuje tedy schopnost materiálu přeměňovat el. energii na mechanickou. Nedá se ale, sám o sobě použít jako měřítko efektivity zařízení ve kterém je použit, jelikož neuvažuje ztráty v přechodu. Je závislý na rozměrech elementu a jeho vibračních módech. Z toho důvodu je několik typů tohoto faktoru, a to  $k_p$  planární vazebný faktor,  $k_t$  tloušťkový vazebný faktor, týká se elementů jejichž tloušťka je výrazně menší než zbylé rozměry,  $k_{33}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_{15}$ . [10]

## Faktor mechanické kvality

Označován jako  $Q_m$  tato veličina představuje ztráty mechanické energie při kmitech krystalu, ve smyslu čím větší je tato hodnoty tím nižší jsou ztráty. Tento parametr je důležitý pro rezonanční aplikace. [10]

## Curieho teplota

Curieho teplota  $T_C$  je teplota při které dochází ke ztrátě magnetických vlastností materiálu. V případě magnetických materiálů je příčinou ztráty magnetických vlastností nárůst tepelného pohybu částic. Při dosažení teploty  $T_C$  je tepelný pohyb natolik výrazný že dojde k překonání polarizace. V případě piezoelektrik je to teplota, při které dochází ke změně struktury změnou parametrů krystalové mřížky, např. z tetragonální (vykazující piezoeфекt) na kubickou (nevykazující piezoeфекt). Její hodnota vychází z Curie-Waissova zákona:

$$\chi_{mag} = \frac{C}{T - T_C} \quad (1)$$

Kde  $\chi_{mag}$  je magnetická citlivost a  $C$  je Curieho konstanta. [6]

## 3.4. Aplikace piezoelektrik

Jako první aplikaci piezoelektrik můžeme považovat přijímač signálu. V této oblasti mluvíme buď o hydrofonech (signál je přenášen kapalným médiem), nebo o mikrofonech (signál je přenášen plynným médiem). Pro tuto oblast jsou významné zejména parametry popisující reakci piezoelektrika na deformaci. Aplikace ve formě senzorů jsou velice široké. Akcelerometry jsou používány v letectví, kde jsou detekovány vibrace. Další aplikace senzorů je při detekci působících sil, kde hraje velkou roli také design senzoru, ať už co se týče velikosti nebo četnosti pulzů. V medicínských aplikacích jsou využívány např. ultrazvukové detektory pro zobrazovací techniky. Druhým možným uplatněním je použití piezoelektrik jako tlumičů vibrací. Těch je využíváno zejména v letectví, ale také v domácích aplikacích. Třetí oblastí použití jsou generátory energie, ať už ve smyslu "přímého" generování el. energie, nebo například vytvoření jiskry pro iniciaci spalování ve spalovacích motorech. [8] Čtvrtou oblastí jsou manipulátory, kdy je piezoelektriku využíváno jako prvek ovládající přemístění. Jelikož deformace se pohybuje ve velmi nízkých

hodnotách, jsou tyto prvky používány například v ovládání stolků elektronových mikroskopů, nebo manipulátorů detekčních prvků v nápodobných zařízeních.

### 3. Pyroelektrika

Pyroelektrika jsou materiály schopné generovat elektrický dipól v reakci na změnu teploty. Polarizace materiálu nastává, když v materiálu dojde ke změně teploty a polarizace trvá pouze po dobu kdy se teplota mění. Po ustálení teploty ustává i polarizace. Aby materiál měl tuto schopnost musí jeho krystal ve své struktuře obsahovat nejméně jeden směr, který nemá střed souměrnosti. Vzniklá polarizace je orientována podle tohoto směru.[11] Co se týče krystalických materiálů jsou to konkrétně systémy triklinický, monoklinický, ortorombický, tetragonální, trigonální a hexagonální. Samotný Pyroelektrický jev je možné popsat následujícím mechanismem: Představme si mřížku vyplněnou kladnými a zápornými ionty, každý iont má pro určitou teplotu určitou rovnovážnou pozici, okolo které kmitá. Tato pozice je určena jeho energií. S nárůstem teploty dojde nárůstu energie a iont se přesune do hladiny s vyšší energií, tato vyšší hladina má již mírně odlišnou rovnovážnou pozici. Tím dojde k posunu iontu, který způsobí nevyváženost náboje a vzniku dipólu.[12]

Pyroelektrický jev reprezentovaný pyroelektrickou konstantou  $p$  je definován následující rovnicí (1) jako změna polarizace  $\Delta P$  na změnu teploty  $\Delta T$  při konstantním el. poli  $E$  a zatížení  $\sigma$ :

$$p = \left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{E, \sigma} \quad (2)$$

Samotné pyroelektrika je možné rozdělit na ty, které je možno ovlivnit el. polem tzv. feroelektrické pyroelektrika a na ne-feroelektrické pyroelektrika, které nejsou ovlivnitelné el. polem. U feroelektrických pyroelektrik je teplotní závislost výraznější a pyroelektrický jev se u nich objevuje jen do Curieho teploty  $T_C$ . [13]

Nejčastěji zmiňovaným způsobem měření pyroelektrické konstanty  $p$  je tzv. Byer-Roundyova technika. Ze zkoumaného materiálu je vyroben tenký prvek o ploše  $A$ , který je připojen do obvodu. Prvek je následně ohříván tak, aby změna teploty  $dT/dt$  byla konstantní. V průběhu měření je zaznamenávám el. proud v obvodu  $i_p$ . Ten odpovídá následující rovnici(2):

$$i_p = Ap \, dT/dt \quad (3)$$

Jedny z nejvyšších pyroelektrických koeficientů vykazují feroelektrické pyroelektrika, ve formě polykrystalů, u kterých, je možné jejich vlastnosti navýšit metodou pólování.[12]

## 4.1. Aplikace Pyroelektrik

Jednou z nejvýraznějších aplikací pyroelektrických materiálů je použití v senzorech, kdy je záření přeměněno na elektrický proud. Vhodná je zejména detekce záření v infra-červené oblasti (IR), ve které mají tyto materiály dobrou citlivost. Požadované záření je také možné blíže zacílit za použití filtrů, tak aby prošlo na detektor jen požadované záření. Takovéto detektory jsou používány například v termálních kamerách, detektorech pohybu, a mnoha dalších.[13]

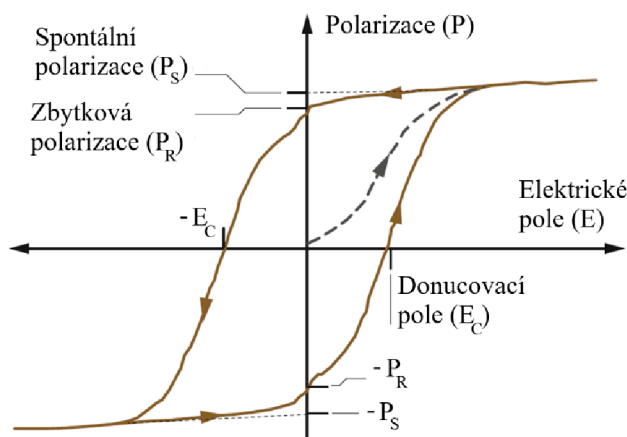
Druhou oblastí použití pyroelektrických materiálů je generování elektrického proudu. V této oblasti získává značnou pozornost polymerní materiál PVDF (polyvinylidenfluorid). Nízká hmotnost, dobrá ohebnost, dobrá biokompatibilita v kombinaci s nízkou cenou jsou vlastnosti vhodné pro nositelné zdroje el.energie aplikované na povrch kůže, nebo potenciálně i na implantování do organismu.[14] Tento materiál je úspěšně používán a demonstruje značný potenciál takovýchto zařízení.[15]

## 5. Feroelektrika

Feroelektrika je možné definovat jako materiály, které jsou za normálních podmínek polarizované a jsou schopny působením vnějšího el.pole přecházet do jiného, nejméně jednoho, stabilního (po odstranění pole nepřejdou zpět) polarizovaného stavu. Změna polarizace je znázorňována hysterezní smyčkou.

### 5.1. Hystereze

Hystereze znázorňuje změnu polarizace v závislosti na změně vnějšího el.pole. Na Obr. 5 je znázorněna typická hysterezní křivka typického feroelektrického materiálu. Polarizace materiálu při podrobení působení el.pole zpočátku narůstá, jako důsledek uspořádávání jednotlivých dipólových oblastí k působícímu el. poli. Maximální polarizace je dosaženo po uspořádání všech



Obr. 5 P-E hysterezní smyčka obecného materiálu [76]

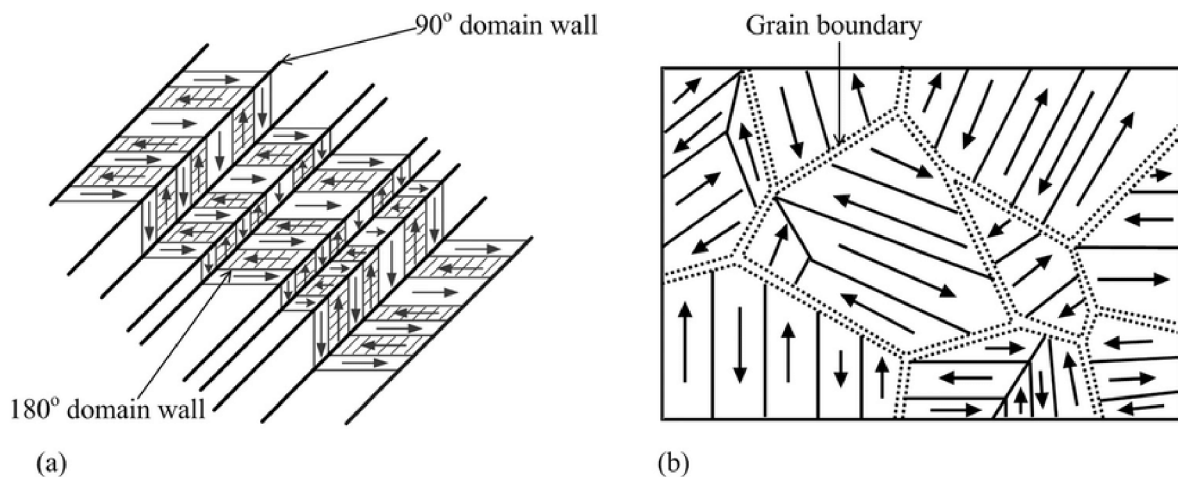


dipólů, tomu odpovídá hodnota  $P_S$  (spontální polarizace). Při následném oslabování el.pole na nulu zůstane v materiálu zbytková polarizace  $P_R$ . Záporné el.pole přivede materiál do stavu s nulovou polarizací  $-E_C$  a následně do stavu opačné polarizace  $-P_S$ . Při návratu el.pole k nule přejde materiál do stavu opačné zbytkové polarizace  $-P_R$ . Když el.pole dosáhne hodnoty donucovacího pole  $E_C$  má mat. opět nulovou polarizaci. Při další navyšování el.pole dojde k uzavření smyčky v bodě odpovídajícím hodnotě  $P_S$ . [16] Takováto jednoznačná hysterezní křivka je důsledkem přítomnosti silného el.pole.

Zatímco u slabších el.polí se tvar hysterezní smyčky blíží lineární závislosti. Na tvar smyčky má také vliv krystalický stav materiálu a to jestli se jedná o monokrystal, nebo polykrystal. Smyčka na Obr. 5 odpovídá spíše stavu polykrystalu. V případě monokrystalu je smyčka širší (v ose  $E$ ) a výrazně protáhlejší v ose  $P$ , kdy záznam protínající body  $E_C$  a  $-E_C$  je téměř rovnoběžný s osu  $P$ . [6]

## 5.2. Feroelektrické Domény

Z hysterezní křivky je patrné, že feroelektrika se mohou vyskytovat ve více stavech. To vede ke vzniku domén neboli oblastí v materiálu, které jsou stejně polarizovány. Tyto oblasti se popisují podle vzájemné orientace polarizace vůči sobě pomocí úhlu. Například oblasti jejichž polarizace je rovnoběžná, ale protichůdná, jsou  $180^\circ$  domény. Velikost tohoto úhlu je různá v závislosti na konkrétním materiálu. [17] Na Obr.6 jsou domény schematicky znázorněny. Mapování těchto domén v materiálu je prováděno například pomocí AFM (Atomic Force Microscopy), nebo TEM (Transmission Elektron Microscopy).



Obr.6 Schematické znázornění Doménové struktury v a) monokrystalu, b) polykrystalu [77]

## 5.3. Vliv teploty na Feroelektrika

Feroelektrické materiály také podléhají Curie-Waissovu zákonu (1). Curieho teplota odděluje stavy materiálu, ve kterých je materiál polarizovaný a nepolarizovaný. Neboli pod teplotou  $T_C$  je materiál polarizovaný ve formě feroelektrika, a nad teplotou  $T_C$  je nepolarizovaný ve formě paraelektrika



(je možné ho polarizovat vložením do el.pole). [6] Toto chování se týká všech feroelektrik, nicméně některé z nich nejsou schopny této hranice dosáhnout, jelikož se rozpadnou nebo roztaví před dosažením této teploty. Přiblížení k této teplotě je také doprovázeno významným nárůstem permitivity.[18]

## 5.4. Druhy feroelektrik

### 5.4.1. Oxidy

Feroelektrické materiály se vyskytují ve více třídách materiálů, jako prvním jsou to oxidy. Silným zástupcem této skupiny jsou perovskity  $ABO_3$  jejichž struktura je popsána v kapitole 3.1. Tato struktura dobře přijímá úpravy ve formě substituce jednotlivých iontů na pozicích A nebo B, které se využívají zejména k manipulaci s teplotou  $T_C$ . Z těchto oxidů vycházejí tzv. komplexní perovskity, u kterých jsou ionty ve většině případů na pozici B nahrazeny ionty s rozdílnou valencí a určitým poměru. Oxidy tohoto typu nemají již “přesně” lokalizovanou teplotu  $T_C$ , ale namísto toho je tento přechod rozšířen na určitou oblast. Permittivita v oblasti  $T_C$  má také tvar širšího píku, na rozdíl od ostrého přechodu. Feroelektrika s takovými vlastnostmi se označují jako relaxátorová feroelektrika.[18]

Jednou z oxidových feroelektrických struktur je Ilmetin. Složení této struktury se tvarem blíží složení obecného perovskitu. Rozdíl je ve velikosti iontů na pozici A, které jsou výrazně menší než v případě perovskitů. Struktura je HCP s ionty A a B v oktaedrických pozicích. Tyto materiály vykazují vysoké teploty  $T_C$  a také je možné je polarizovat pouze v jednom směru. Mají tedy pouze  $180^\circ$  domény.[18]

Další z oxidových feroelektrických struktur jsou Wolframové bronzy, které také obsahují kyslíkové oktaedry. Jsou to komplexní sloučeniny různých prvků a často vykazující nestechiometrii se vzorcem  $[A_1A_2A_4C_4][B_1B_2B_8]O_{30}$ . Ionty A1 a A2 jsou větší než ionty B1 a B2. Ionty na pozici C se ve struktuře často nevyskytují a jsou malé (Li, Mg). Jejich struktura je tetragonální s přechodem na ortorombickou. V praxi se používají pro piezoaplikace, zejména kvůli vyšší Curieho teplotě než běžněji používané keramické materiály (PZT).[18]

Perovskitové sloučeniny Aurivillius také patří k materiálům obsahujícím kyslíkové oktaedry. Navíc mají společné strukturní znaky s perovskity ve formě rovin perovskytové struktury střídajících se s pyramidální strukturou  $(M_2O_2)^{2+}$ . Obecný vzorec těchto sloučenin je  $M_2(A_{m-1}B_mO_{3m+3})$ , kde se  $m$  pohybuje mezi 1 a 5, a odpovídá počtu nepřerušovaných bloků perovskytové struktury. Ve feroelektrickém stavu jsou tyto sloučeniny většinou ortorombické a přecházejí na tetragonální v paraelektrickém stavu. Nejslibnějším materiálem této skupiny je  $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT) v aplikacích do počítačových pamětí RAM.[18]

### 5.4.2. Polymery

PVDF neboli polyvinylidenfluorid patří mezi polymerní feroelektrika. Přechod feroelektrikum-paraelektrikum je v případě těchto materiálu předpokládán, ale není pozorován, jelikož polymer dosáhne teploty tavení dříve, než je dosaženo Curieho teploty. Struktura polymeru je závislá na typu (tvaru) jaký mají vazby C-C, ty mohou být trans (T) nebo gauche (G). Podle skladby těchto skupin v řetězci rozlišujeme 4 formy tohoto polymeru. Cílenou formou je forma I. Ostatní formy jsou postupové kroky při výrobě formy I. Zdrojem polárních vlastností polymeru jsou vazby C-F, jelikož jsou to boční vazby je dipólový moment kolmý na řetěze polymeru. Forma II (TG TG...) je struktura, kterou polymer získá po vzniku z taveniny. V této formě je celkový dipólový moment nulový, jelikož jsou jednotlivé dipóly orientovány tak, že se vyruší. Aplikací el.pole na tuto formu je možné získat formu II<sub>P</sub>, která již nemá nulový dipólový moment. Následným žíháním této formy dojde ke vzniku formy III (TTGTTTGT...) která je té polární. Následným mechanickým zpracováním (tažením, vyfukováním) je získána forma I. Tato forma má nejlepší polární vlastnosti se strukturou čistě trans (TTT...). Materiál bývá také podroben elektrickému pólování pro posílení polárních vlastností. Tento formovací proces je možné obejít dodáním trifluorethylenu do taveniny, kterým je docíleno, krystalizace polymeru z taveniny přímo ve formě I. Tento kopolymer kvalitativně odpovídá čistému PVDF. Výhodné aplikace těchto materiálů jsou tam, kde je zapotřebí zejména nízká hmotnost, flexibilita nebo například pokrytí velkého povrchu.[19]

### 5.5. Aplikace Feroelektrických materiálů

Významné použití feroelektrik je v oblasti dielektrik, a to v kondenzátorech které jsou vyrobeny z velmi vysokého množství tenkých keramických vrstev s elektrodami většinou z niklu. Další z výrazných použití se týká počítačů, kde je využíváno zejména schopnosti feroelektrik měnit polarizaci. Této vlastnosti je využíváno při zapisování dat na tenké filmy feroelektrik na křemíkovém podkladu. U těchto aplikací je důležité, jak se mění odpor materiálu proti "přepínání" s narůstajícím počtem cyklů, stejně jako doba po kterou, je daný prvek schopný si udržet danou polarizaci. Druhým důvodem, pro který jsou feroelektrika zkoumány pro aplikaci v pamětech je snížení tloušťky potřebné pro zapsání jednoho bitu informace. Zařízení ve kterých je toto využíváno jsou označovány jako *dynamic random-access memories* (DRAM's).[18] Jelikož feroelektrika jsou podskupinou pyroelektrik a nápodobně i piezoelektrik je možné je využít i pro aplikace odpovídající i takovým materiálům.

## 6. Slinovací metody

Piezoelektrické materiály jsou používány buď ve formě povlaků, nebo ve formě objemné (bulk) keramiky. Při výrobě objemové keramiky je zdrojový materiál ve formě prášku o potřebném složení. Tento prášek je zformován do tvaru podle potřeby a následně je podroben některé z většího počtu slinovacích metod, jejichž úkolem je dosáhnout co možná nejvyšší hustoty výsledného

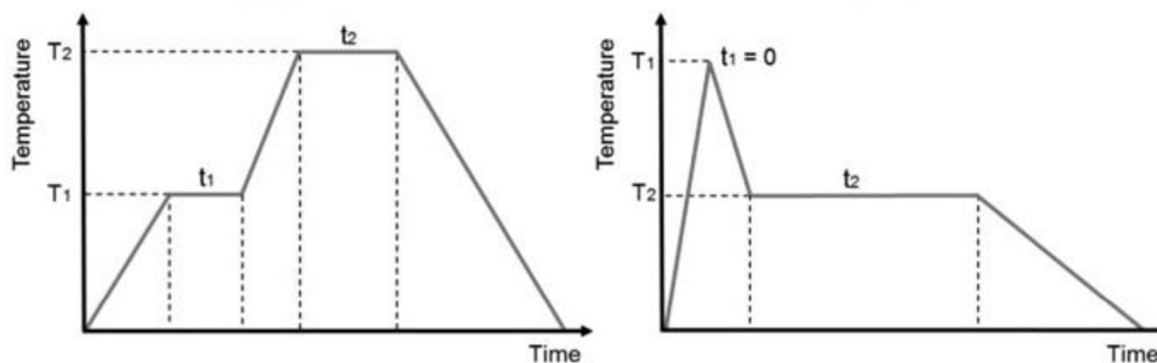
materiálu v porovnání s teoretickou hustotou. Tento proces probíhá eliminací porů v materiálu, které mají velmi negativní vliv na vlastnosti výsledného materiálu. Každá z těchto metod se od sebe liší parametry slinovacího procesu a výslednými parametry slinovaného materiálu. V této kapitole bude přiblíženo několik nejčastěji používaných slinovacích metod.

## 5.1. Konvenční slinování

Nejdéle používanou metodou pro slinování jakýchkoliv keramických materiálů je běžné slinování v pevné fázi. Pro tento způsob slinování je nutné nejdříve vytvořit kompak z keramického materiálu. Toho je možné dosáhnout větším množstvím způsobů. Často využívaným způsobem je využití lisů, ve kterých je keramika ve formě prášku stlačena do tvaru odpovídajícího tvaru formy. Dalším možným způsobem je například slip casting, při kterém je vytvořena suspenze keramických částic v kapalině, která je následně odsáta skrze porézní formu. Zanechaný materiál má poté tvar odpovídající formě. Takto vytvořené kompakty, v literatuře označované jako Green body, jsou následně podrobeny tepelnému zpracování. Tepelné zpracování probíhá v pecích, ve kterých je materiál zahřát na slinovací teplotu (tepelný cyklus je zobrazen na Obr.9). Tato teplota je určována z dilatometrických měření, které zaznamenávají změnu objemu v závislosti na teplotě. Rychlost ohřevu v takovýchto vypalovacích pecích se pohybuje v oblasti 10°C/min, a tedy trvá určitou dobu než je dosaženo slinovací teploty, která se často pohybuje v oblasti 1200-1700°C. Materiál je na této slinovací teplotě držen po dobu v řádu hodin, načež je povolna shlazen zpět na pokojovou teplotu. Časová a tepelná náročnost této metody je zapříčiněna mechanismem zodpovědným za zhutňování, a to difuzí. Jelikož difuze v pevné fázi je náročná vyžaduje vysoké teploty a relativně dlouhé časy pro umožnění přesunu hmoty pro vytvoření napojení jednotlivých částic zrn skrze zformování krčků. Tyto vysoké teploty ale zároveň umožňují růst zrna materiálu což je nežádoucí jev.[6]

### 6.1.1. Dvoustupňové slinování

Dvoustupňové slinování je upravenou variantou konvenčního slinování, kdy jsou ve slinovacím procesu využity dvě rozdílné teploty. Existují dvě varianty této metody. První varianta využívá výdrž na slinovací teplotě stejně jako konvenční slinování, této oblasti ale předchází oblast, kdy je materiál zahřát na teplotu nižší, než je slinovací teplota s kratší výdrží na této nižší teplotě než na vyšší teplotě. Tato metoda je vhodná pro dosažení homogenní velikosti zrn z nehomogenních velikostí částic. Druhá varianta dvoustupňového slinování využívá zahřátí nejprve na velmi vysokou teplotu bez výdrže na této teplotě, následně je teplota snížena a je držena výdrž po delší časový interval. Tato varianta umožňuje zvýšení hustoty bez výrazného nárůstu velikosti zrn. Nicméně vyžaduje dosažení dostatečné hustoty (70 % teor.hustoty) již před tepelným zpracováním. Oba cykly jsou znázorněny na Obr.7.[20]

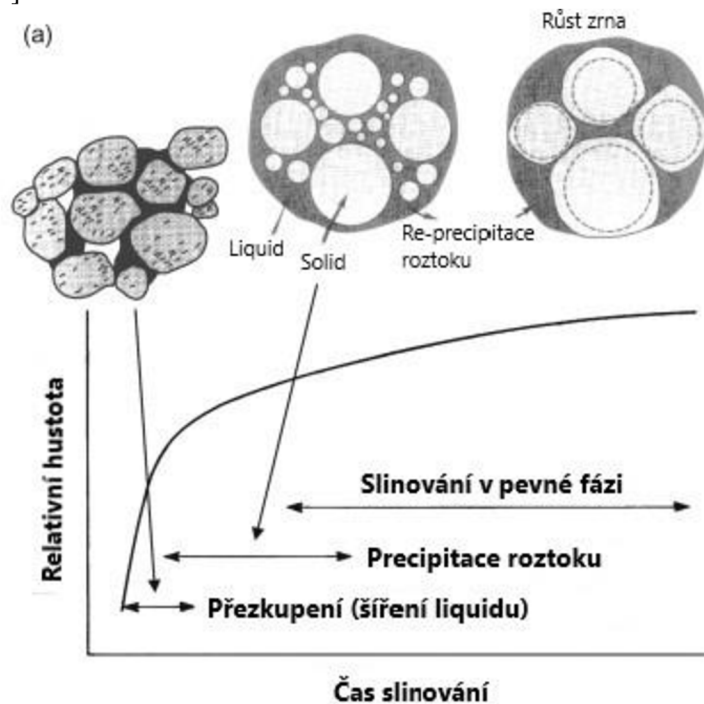


Obr.7 Tepelné cykly dvoustupňového slinování nalevo varianta první, napravo varianta druhá [78]

## 5.2. Slinování v tekuté fázi

Metoda slinování v tekuté fázi je velmi často používanou metodou výroby kompaktních materiálů, které jsou jinými metodami obtížně slinovatelné. Samotná metoda spočívá v použití dvou rozdílných materiálů, které jsou oba na začátku v pevné formě. Jeden z těchto materiálů chceme slinovat (zůstává v pevné formě) a druhý materiál při slinovací teplotě přejde v tekutou fázi. Důležitou podmínkou je aby, zaprvé úhel smáčení byl co možná nejmenší, zadruhé tekutý materiál musí být co nejméně rozpustný v pevném materiálu a zatřetí, aby pevný materiál byl rozpustný v tekutém materiálu. Tím je umožněna difuze skrz tekutou fázi. Toto je hlavní výhodou slinování v tekuté fázi, jelikož difuze v tekuté fázi je mnohonásobně rychlejší než difuze v pevné fázi. Samotný proces má tři fáze, které se překrývají (viz Obr.8). První fází je přeskupení kdy se částice slinovaného materiálu lépe uskupí působením kapilárních sil. Druhá fáze se označuje jako fáze precipitace roztoku, kdy materiál prášku difunduje do tekuté fáze. Poslední fází je tvorba krčků. Tekutá fáze se nalézá v meziprostoru mezi zrny slinovaného materiálu, kde působením kapilárních tlaků také vyplňuje všechny meziprostory a tím pádem zcela eliminuje póry. Toto zhutnění nastává rapidně po zkapalnění pomocného materiálu. Díky tomu také není nutná dlouhá výdrž na slinovací teplotě po vzniku tekuté fáze. Po ztuhnutí kapalné fáze se ovšem určité množství pórů opět objeví zejména kvůli smrštění při přechodu na pevnou fázi. Tyto póry se nacházejí ve ztuhlém pomocném materiálu. Celkové množství kapalné fáze se pohybuje v oblasti do 10 obj.%. Toto množství je nízké hlavně kvůli skutečnosti, že tekutá fáze má po ztuhnutí horší vlastnosti než materiál zrn. Zároveň je při větších množstvích tekuté fáze ovlivněn také výsledný tvar zrn. Tekutá fáze po ztuhnutí vytvoří síťoví mezi zrny slinovaného materiálu, které jsou na sebe napojeny krčky. Velikost zrn je rovnoměrná, jelikož malá zrna jsou buďto rozpuštěna, nebo aglomerována většími zrny. Výsledné množství pórů je velmi blízko nule. Navýšení hustoty je závislé na velikosti

slinovaných částic a to inverzně. Vysokých hustot je dosahováno u prášků s velikostí částic pod 5 $\mu$ m. [21,s.249-301]

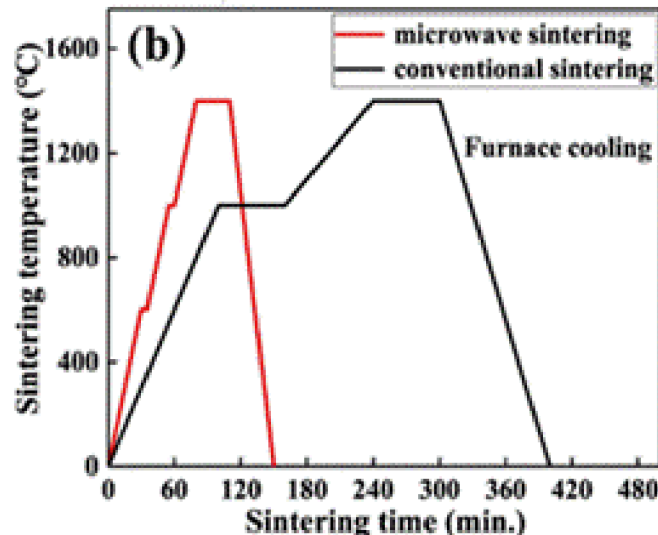


Obr.8 Graf závislosti relativní hustoty na času slinování [79]

### 5.3. Mikrovlnné slinování

Metoda mikrovlnného slinování patří mezi tzv. bezkontaktní metody. Opakem jsou kontaktní metody, což jsou běžně používané slinovací metody, kdy je teplo generováno na susceptoru a pomocí vedení tepla přenášeno na ohříváný materiál a dále se šíří vedením i v materiálu. Díky kontaktu tepla s povrchem součásti jsou tyto metody nazývány kontaktní. Mikrovlnné slinování je bezkontaktní metodou díky tomu, že teplo není generováno mimo součást, ale uvnitř součásti. Díky tomu není zapotřebí zdlouhavý přenos tepla plynným prostředím a jako důsledek je ohřívání slinovaných součástí výrazně rychlejší a také rovnoměrnější (Viz Obr.9). Vlnové spektrum mikrovlnného záření má určitý rozptyl, nicméně povolených frekvencí je malé množství. Nejpoužívanější frekvence je frekvence 2,45 GHz. Teplo je v materiálu generováno interakcí mezi nabitými částicemi, nebo komplexy, které se pohybují nebo natáčejí. Těmito pohyby je generováno teplo skrze ztráty při těchto pohybech. Díky intenzivnímu ohřívání je zřetelně zkrácena doba, po kterou je materiál vystaven zvýšeným teplotám. Ty jsou v případě mikrovlnného slinování nižší než při konvenčním slinování, a je možné dosahovat i vyšších výsledných hustot. Zkráceny jsou také časy výdrží na teplotě, které se pohybují v řádech jednotek až desítek minut. Díky krátkým dobám zpracování je energie potřebná pro zpracování snížena a co víc, je takto odstraněn problém s hrubnutím zrna, jelikož pro něj není dostatečně dlouhý čas. Tato technologie je poměrně nová, ale dostává se již do některých průmyslových oblastí. Nicméně všechny aspekty této technologie

nejsou stále vysvětleny (microwave effect) a z toho důvodu je také objektem výzkumu.[22,s.238-261]

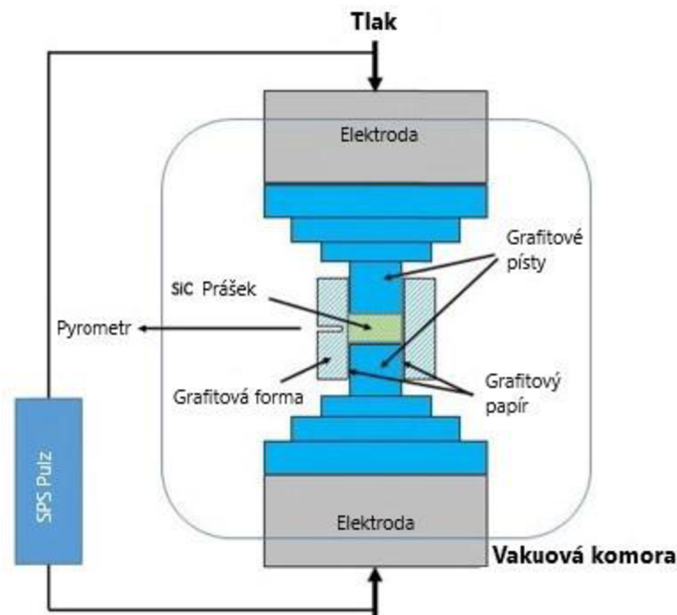


Obr.9 Porovnání mikrovlnného slinovacího cyklu s konvenčním [80]

#### 5.4. Spark plasma Sintering

Metoda Spark Plasma Sintering (SPS) je pokročilou slinovací metodou. Patří mezi metody využívající kombinaci působení el.pole spolu s tlakem (Schema na Obr.10). Jedná se tedy o externě tlakovou pulzně elektrickou slinovací metodu. Samotné SPS se skládá ze dvou elektrod, které jsou zároveň schopné aplikovat tlakové zatížení. Mezi těmito elektrodami je umístěna slinovací forma v podobě grafitového válce s otvorem uprostřed, do kterého je umístěn slinovaný prášek a z každé strany je uzavřen opět grafitovým razníkem. SPS je schopné operovat jak ve vakuu, tak i v atmosféře inertního plynu (např. dusíku). Teplota je v přístroji měřena termočlánkem nebo pyrometrem na povrchu formy. Teplota prášku ve formě je tedy jiná než měřená teplota. Jakým mechanismem konkrétně probíhá slinování v SPS stále není zcela známo a z tohoto důvodu byly navrhovány i změny názvu této metody. Základní představou je, že intenzivní pulzní stejnosměrný proud prochází mezi elektrodami skrz grafitovou formu a skrze slinovaný prášek (v případě že je prášek vodivý). V prášku prochází proud mezi částicemi v místech kontaktů částic, kde na malé ploše generuje vysokou teplotu až v oblasti 10 000°C ve velmi krátkém intervalu. Tento pulz má za následek odpaření jakýchkoliv nečistot na povrchu částic a natavení povrchu. Spolu s působícím tlakem pak vznikají krčky mezi částicemi a dochází ke zhutnění materiálu. Celý cyklus v SPS trvá několik minut, díky čemuž je také použito značně menší množství energie v porovnání s jinými metodami. Hrubnutí zrna je kvůli krátkému času (a působení tlaku) značně omezeno, jako v případě mikrovlnného slinování. Samotná teplota, kterou má forma během procesu po delší dobu je nižší

než v případě konvenčních slinovacích metod. Co se hustoty výsledného materiálu týče je vyšší i v porovnání s jinými pokročilými metodami jako Hot-presing. [23,s.1098-1124]



Obr.10 Schéma procesu Spark Plasma Sintering [81]

## 7. Bezolovnatá piezoelektrika

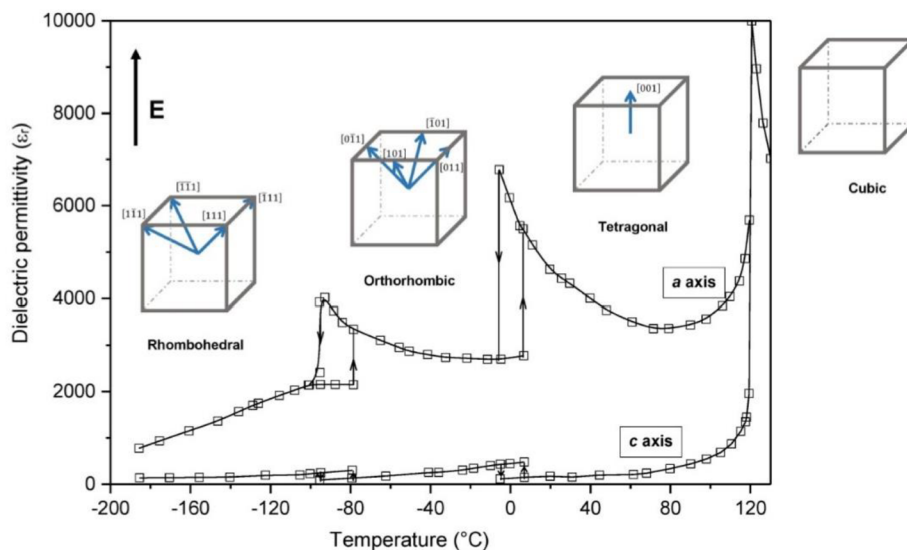
Kvůli svým velmi dobrým piezoelektrickým vlastnostem a jejich stálosti (nezávislosti na teplotě) je  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) jednou z komerčně nejpoužívanějších piezokeramik. Tato skupina materiálů s sebou nicméně nese nevýhodu v podobě obsahu olova, který dosahuje v některých případech až 63 hm.%. [24] Olovo je toxické pro živé organismy člověka nevyjímaje, u kterého způsobuje poškození nejen nervového systému. [25] Olovo má také efekt na kardiovaskulární systém (srdce a oběhová soustava), reprodukční systém, na některé orgány jako játra a ledviny. Otrava olovem se projevuje například bolestí v oblasti břicha, únavou, ztrátou apetitu, ztrátou paměti. [26] Z tohoto důvodu se některé země snaží omezit použití olova na plošné bázi. Tyto omezení pohánějí výzkum piezoelektrik do bezolovnaté oblasti. Hlavními kandidáty, kteří jsou zvažováni jako náhrady olovo obsahujících materiálů jsou  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ,  $(\text{Ba},\text{Ca})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  a  $\text{BaTiO}_3$ . Tito kandidáti budou v této kapitole blíže rozebráni.



## 7.1. BaTiO<sub>3</sub>

Titaničitan barnatý BaTiO<sub>3</sub>(BTO) patří do skupiny materiálů majících perovskitovou strukturu. V ní zaujímají ionty Ba<sup>2+</sup> pozice na místech A, ionty Ti<sup>4+</sup> zaujímají pozice na místech B. Ionty kyslíku O<sup>2-</sup> vytvářejí oktaedry s iontem titanu ve středu oktaedru. Spontánní polarizace této struktury je způsobována vychylováním iontu titanu. Tento materiál má, za normálních podmínek, tetragonální mřížku, ale může přecházet do třech dalších druhů mřížek kubické, ortorombické a romboedrické. Se snižující se teplotou má materiál nejdříve kubickou mřížku, která je paraelektrická, a nevykazuje piezoelektrické vlastnosti. Poté přechází na tetragonální mřížku. K této přeměně dochází při Curieho teplotě  $T_C \sim 131^\circ\text{C}$  pod kterou vykazují piezoelektrické i feroelektrické vlastnosti. Následně přechází z tetragonální na ortorombickou při  $T_{T-O} \sim 0^\circ\text{C}$  a nakonec přechází na romboedrickou mřížku při teplotě  $T_{O-R} \sim -90^\circ\text{C}$ . Tyto přechody jsou doprovázeny výrazným změkčováním dielektrika (dielectric softening) (Obr. 11), podle kterého jsou tyto teploty často znázorňovány v literatuře.[27,s.5-7] Je známo, že piezoelektrické vlastnosti materiálů jsou svázány s velikostí zrna skrze velikost domén. Co se týče velikosti zrn týče, manipulace s nimi spadá do oblasti slinování. Co se týče velikosti domén, příliš velké domény snižují piezoelektrické vlastnosti, zatímco u příliš malých domén dochází k zániku feroelektricity. Z tohoto důvodu existuje optimální velikost domén, která odpovídá vysoké piezoelektricitě. U BTO se tato oblast zvýšených vlastností vyskytuje přibližně mezi 1-2  $\mu\text{m}$ . [27,s.12-13] Vylepšení vlastností je možné docílit také manipulací s orientací zrn v materiálu tak, aby byla většinou orientována ve stejném směru. Tím je navýšena polarizace v materiálu a tím i piezoelektrické vlastnosti. Tohoto je docilováno pěstováním na šabloně, čímž je získávána vysoká orientace nad 90%.[28] Efektivně se tímto způsobem blížíme k hodnotám, které by vykazoval monokrystal a piezoelektrické hodnoty jsou až 2x větší pro tyto strukturované materiály. Nicméně tento způsob má i své nevýhody přinesené samotnou přítomností šablony. Další z možností aplikovaných u BTO materiálů je přístup core-shell. U tohoto přístupu je dosažený stav materiálu takový, že materiál v jádru je rozdílný od materiálu na hranicích, neboli stav lokální heterogenity, ke kterému dochází při omezené difuzivitě nebo při vzniku přesycení za využití dodatečného materiálu k piezoelektrickému materiálu.[29] Takovéto materiály mají potenciál vylepšovat vybrané vlastnosti v závislosti na použitém dodatečném materiálu. Tento přístup zatím není příliš rozšířený. Manipulace s chemickým složením se je známý přístup k modifikaci vlastností nejen piezoelektrických materiálů. Této oblasti je věnována následující část.



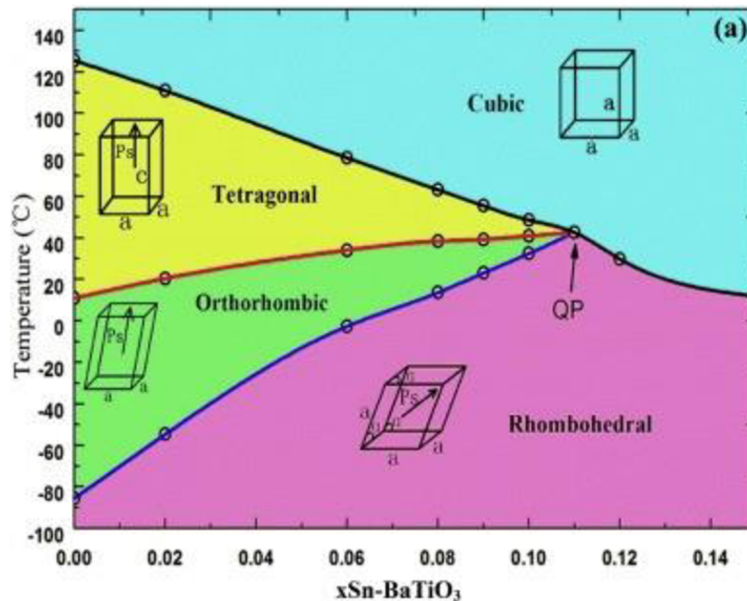


Obr.11 Závislost permitivity na teplotě znázorňující změny mřížky [82]

### 6.1.1. Dopování BaTiO<sub>3</sub>

Dopování materiálu dodatečnými prvky je běžným postupem pro úpravu vlastností piezoelektrických materiálů. Samotné BTO je díky tomuto postupu základním materiálem hned pro několik dalších piezoelektrických materiálů jako například BCZT. Dopující prvky je možné rozdělit podle toho na jaké pozici ve struktuře substituují a podle valence. Pozice ve struktuře zaujímají buď A nebo B (viz obr.3). Co se valence týče dělí se ionty (dopující prvky se ve struktuře vyskytují ve formě iontů) na donory nebo akceptory. Donorové dopanty mají vyšší valenci než iont, který nahrazují a snižují tak množství kyslíkových vakancí ve struktuře a vylepšuje piezoelektrické vlastnosti. Akceptorové dopanty naopak kvůli své nižší valenci vnášejí do struktury větší množství kyslíkových valencí, které mohou zhoršovat feroelektrické a piezoelektrické vlastnosti.[27] Stroncium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ve struktuře zaujímá pozice A. S rostoucím množstvím  $\text{Sr}^{2+}$  byl pozorován pokles hned několika parametrů, a to Curieho teploty, dielektrické konstanty a také pokles tetragonality neboli posun přechodu z kubické na tetragonální fázi k nižším teplotám kdy nejvyšší pokles by zaznamenan pro 35mol% Sr. Parametr, který se s rostoucím množstvím  $\text{Sr}^{2+}$  navýšil byl odpor.[30] Nubidium ( $\text{Nb}^{5+}$ ) a Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) oba substituují na pozici B. Při kombinovaném dopování těmito ionty v poměru 1/2 (Mg/Nb) bylo dosaženo vysoké permitivity  $\epsilon_r = 4,5 \times 10^4$ , nízké dielektrické ztráty a vysoké stability v oblasti teplot  $-55^\circ\text{C}$  až  $150^\circ\text{C}$ . [31] Cín ( $\text{Sn}^{4+}$ ) substituuje na pozici B. S rostoucím množstvím Sn byl pozorován pokles Curieho teploty a také zmenšování zrna. Negativně byly ovlivněny také feroelektrické vlastnosti. Teploty přechodů  $T_{T-O}$  a  $T_{O-R}$  se naopak posunuly k vyšším teplotám a při 11mol% Sn byl vytvořen čtyřbod C-T-O-R viz Obr.12. Nicméně nejvyšší piezoelektrické vlastnosti byly naměřeny mimo tento bod a to při 9 mol% Sn na přechodu z tetragonální na ortorombickou mřížku s extrémní hodnotou  $d_{33} = 920 \text{ pC/N}$  pro teplotu  $50^\circ\text{C}$ . [32] Lithium ( $\text{Li}^+$ ) se usazuje většinou na hranicích zrn a

pomáhá dosahovat vyšší hustoty materiálu, která dosáhla až 95% pro 3 mol% Li. Pro stejné molární procento bylo dosaženo také nejvyšší  $d_{33} = 260 \text{ pC/N}$ . Zároveň byla také pro všechny kompozice pozorována neměnná Curieho teplota  $T_C = 130^\circ\text{C}$ . [33] Při dopování mědi ( $\text{Cu}^{2+}$ ) jí byly substituovány pozice A i B, kdy na pozicích A substituovala při obsahu pod 10 mol% a na pozicích B nad 10 mol%. Podstatný efekt má Cu na slinovací teplotu která byla posunuta z  $1000^\circ\text{C}$  na  $900^\circ\text{C}$ . [34] Nikl ( $\text{Ni}^{2+}$ ) substituuje pravděpodobně na pozicích A. S rostoucím obsahem klesá Curieho teplota, dielektrická konstanta a také způsobuje zjemňování zrna. [35]



Obr.12 Fázový diagram Sn – BaTiO<sub>3</sub> [83]

### 6.1.2. Doménová struktura BaTiO<sub>3</sub>

Možné domény v BTO se mění, stejně jako v jiných materiálech, v závislosti na typu mřížky, ve které se materiál vyskytuje. BTO může mít ve své tetragonální formě (T) domény typu  $90^\circ$  a  $180^\circ$ . Poté co přejde ortorombickou mřížku (O) mohou existovat domény typu  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . ve své poslední podobě romboedrické (R) může mít BTO domény typu  $71^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $180^\circ$ . Zde je dobré zmínit, že  $180^\circ$  domény je obtížné přimět k přepínání pomocí mechanického zatížení a el. pole je u toho typu domén účinnější. Ostatní druhy domén už tuto limitaci nemají. V kubické fázi se domény nevyskytují, jelikož je paraelektrická. Právě kvůli rozdílným doménám v jednotlivých fázích je předpoklad lepších vlastností v oblastech kde se vyskytují dvě a více fází, neboli na přechodech. [27] Samotné teploty přechodů pro BTO jsou: pro první přechod  $T_C = 120^\circ\text{C}$ , poté přechod  $T_{T-O} = 5^\circ\text{C}$  a nakonec přechod  $T_{O-R} = -80^\circ\text{C}$ . Co se týče tvarů domén jsou pro tetragonální fázi klínovité a pro ortorombickou fázi mají domény tvar pásů. Zároveň bylo také pozorováno že je preferována změna orientace o  $45^\circ$  při přechodu z T fáze do O fáze. [36]

### 6.1.3. Slinování BaTiO<sub>3</sub>

Jelikož domény vznikají v zrnech materiálu je velikost zrn důležitým parametrem ovlivňujícím piezoelektrické vlastnosti materiálu. Pro BTO byly zaznamenány nejlepší vlastnosti v oblasti velikosti zrn od 1  $\mu\text{m}$  do 2,3  $\mu\text{m}$  pro které odpovídá velikost domén přibližně 100 nm. Samotná velikost zrn je výrazně ovlivňována zejména slinovacím procesem.[27] Co se parametrů týče jsou důležité zejména slinovací teplota a doba slinování, jelikož vyšší teplota a delší časy obojí podporují růst zrna a v kombinaci ještě více. Z toho důvodu má vliv také slinovací metoda, jelikož jednotlivé metody se liší zejména v těchto dvou faktorech. Velikost zrna může mít také vliv na stabilitu jednotlivých fází BTO, kdy s při zmenšujícím se zrnem klesá teplota přechodu  $T_{C-T}$ , anebo také stoupá teplota přechodu  $T_{O-T}$ . [37] Jednou z používaných slinovacích metod je Mikrovlnné slinování. Tato metoda je schopná produkovat BTO o velikosti zrn v rozmezí od stovek nm do  $\sim 2,5 \mu\text{m}$ . Oproti běžnému slinování je tato metoda schopná slinovat BTO při teplotě až o 100°C nižší a to při dosažení vyšší teoretické hustoty materiálu až 96%. Zároveň je také doba slinování zkrácena a na 20 min.[38] Další z možných slinovacích metod je metoda Spark Plasma Sintering (SPS). Tato metoda je schopná produkovat BTO s velikostí zrna v řádech stovek nm a to v rozmezí přibližně 100 - 800 nm. Teplota v SPS se může pohybovat až okolo 1000°C což je asi o 100°C níže než mikrovlnné slinování. Dosažitelná teor.hustota je až nad 98%, kdy slinovací časy jsou v porovnání s mikrovlnným slinováním opět kratší a jsou v řádu jednotek minut.[39] Jednou z novějších metod je metoda flash sintering. Tato metoda využívá navýšení teploty v kombinaci s intenzivním el.polem. Při této metodě je dosahováno extrémně krátkých slinovacích časů, kdy část, při které dochází ke slinování trvá pouhých několik vteřin, zatímco teplota je v porovnání s SPS o dalších 100°C nižší. Co se velikosti zrn týče, jelikož je slinovací čas extrémně krátký nedochází k výraznému růstu zrn materiálu. Zrna tedy zůstávají ve velikosti, ve které byly syntetizovány. Hustota materiálu je při této metodě navýšena, nicméně v porovnání s SPS zaostává pouze na 80% teor.hustoty.[40] Je nutné však zmínit, že bleskové slinování je stále nová metoda a dá se očekávat její další vývoj.

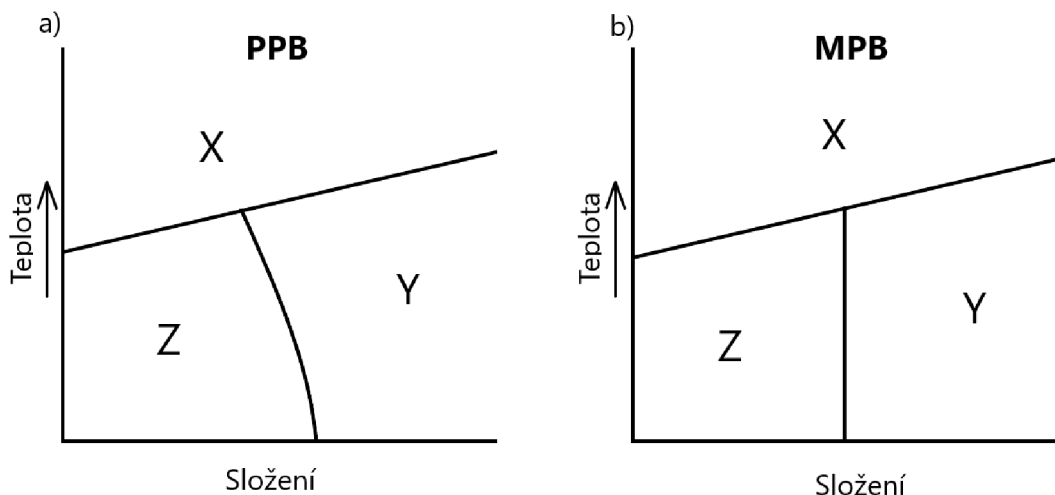
## 7.2. (K,Na)NbO<sub>3</sub> (KNN)

Prvním ze zmíněných materiálu je niobát draselný, sodný (K,Na)NbO<sub>3</sub> (KNN). Feroelektrické vlastnosti materiálů KNbO<sub>3</sub> a NaNbO<sub>3</sub> byly prvně objeveny B.Matthiasem roku 1949, který následně zkoumal také tepelně ovlivněné vlastnosti tohoto materiálu. Tak byly objeveny feroelektrické přechody v těchto materiálech. Další výzkum těchto materiálů vedený Egertonem a Dillonem v roce 1959 se zabýval zkoumáním vlastností systému KNbO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> v závislosti na složení, kde se jako nejvýhodnější ukázalo složení 1:1. Následně bylo zjištěno možné vylepšení tohoto materiálu, v širším poli vlastností lisováním za tepla, ve výzkumu Jeagra a Egertona[41]. Další výrazný pokrok nastal až v roce 2004 kdy Y.Saito[42] prezentoval práci, ve které uváděl strukturované keramiky založené na systému KNN o vysokém koeficientu  $d_{33} = 416 \text{ pC/V}$ .

Takto vysoká hodnota umožnila kandidaturu KNN jako náhradní materiál pro olovnatá pizelektrika.[43]

### 7.2.1. Nedopované (K,Na)NbO<sub>3</sub>

Ve své nedopované formě má KNN perovskytovou strukturu ABO<sub>3</sub> s ionty K<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup> na pozicích A a vykazuje několik změn mřížky. Prvním z nich je přechod z ortorombické mřížky na tetragonální (T<sub>O-T</sub>) při teplotě 220°C. Tuto přeměnu následuje přechod z tetragonální na kubickou mřížku při Curieho teplotě  $T_C = 420^\circ\text{C}$ . Existuje také romboedrická struktura, která se ale vyskytuje až při velmi nízkých teplotách (cca 100K). Nejlepší vlastnosti tohoto materiálu jsou dosaženy při optimalizovaném složení  $K/Na = 48/52$  a to piezoelektrický koeficient až  $d_{33} = 160 \text{ pC/N}$ , kterého je možné dosáhnout, i bez optimalizace složení, lisováním za tepla nebo pomocí *spark plasma sintering*. [44] Fázové hranice jsou hranice mezi dvěma různými fázemi. Právě tyto hranice jsou velice významné, jelikož nejvyšší vlastnosti jsou dosaženy právě na nich. V případě KNN jsou to například hranice mezi oblastmi s ortorombickou a tetragonální mřížkou. Každá z těchto mřížek má jiné směry spontánní polarizace a tudíž na hranici těchto fází je navýšený počet směrů spontánní polarizace, díky tomu jsou také navýšeny piezoelektrické vlastnosti.[43] Co se týče fázových hranic jsou v literatuře uváděny dva typy těchto hranic které se výrazně liší v odezvě na změnu teploty. Polymorphic Phase Boundary PPB (v literatuře někdy také označována jako PPT) je první z nich a je závislá jak na teplotě, tak na složení a vyskytuje se například v KNN. Morphotropic Phase Boundary MPB je závislá pouze na složení, je tedy výrazně stabilnější. MPB se vyskytuje v keramikách PZT, proto mají tyto keramiky dobrou teplotní stálost. Rozdíl mezi PPT a MPB je znázorněn na Obr.13.[44]



Obr.13 Znázornění typu přechodu a) Polimorphic Phase Boundary (PPB) a b) Morphotropic phase boundary (MPB)

### 7.2.2. Dopování (K,Na)NbO<sub>3</sub>

I když bylo dosaženo vylepší vlastností čistého KNN tyto vlastnosti stále nebyly dostatečné pro použití v reálných aplikacích. Proto se výzkum začal ubírat směrem modifikace složení KNN dodáním různých prvků (dopováním) nebo i tvorbou kompozitních materiálů. Při dopování jsou nahrazovány prvky z existujícího systému jinými prvky, které se v originálním systému nevyskytovaly. Ve výzkumu bylo dopováním KNN dosaženo lepších vlastností dvěma způsoby a to buď strukturováním (vytvářením struktury s vysokou přítomností fázových hranic) nebo manipulací s teplotami přechodů (romboedická – ortorombická, ortorombická – tetragonální, ...).[44] Ve struktuře perovskitu jsou dopující prvky dvou typů prvky nahrazující prvky na pozici A A-dopanty (Li,Ca,...), a prvky nahrazující prvky na pozici typu B neboli B-dopanty (Ta, Sb,...).[45] Mezi strukturně modifikované patří průlomová práce od Y.Saito [42] 2004 ve které byly dosaženy vysoké hodnoty  $d_{33} = 416 \text{ pC/N}$ . Keramika KNN byla v tomto případě dopována hned několika prvky Li, Ta, Sb a byla velmi silně strukturovaná ve směru  $\langle 001 \rangle$ . Strukturování zároveň přineslo i stabilizaci deformačních vlastností. Všechny tyto velmi dobré vlastnosti dosáhly i na některé představitele systému PZT. Další ze strukturovaných keramik představil P.Li [46] v roce 2018 ve své práci, kdy bylo dosaženo extrémně vysokého  $d_{33} = 700 \text{ pC/N}$  a  $d_{33}^* = 980 \text{ pm/V}$ . Vhodnými dopanty je možné posunout teploty přechodů R-O a O-T do blízkosti pokojové teploty. Toho je dosaženo dopováním Sb, Ta a dalšími. Manipulací těchto teplot je snaha vytvořit přechod typu R-T s lepšími piezoelektrickými vlastnostmi. [44] V případě KNN je známo, že tyto materiály nejsou příliš tepelně stabilní, jelikož posun teplot přechodů sebou nese také posun Curieho teploty, a tedy bod ztráty piezoelektrických vlastností. Situaci nepomáhá ani přítomnost PPT v KNN která, je závislá na teplotě a také snižuje tepelnou stabilitu. Metody používané k řešení těchto obtíží jsou buďto, namísto vytvoření přímého přechodu R-T přiblížení teplot jednotlivých přechodů (R-O, O-T) pouze na tolik, aby byly tyto přechody blízko u sebe, stále samostatně existovaly, nebo vytvoření difuzního přechodu.[43] Vlivy jednotlivých prvků využitých jako dopantů jsou následující. K manipulaci s teplotami je využíváno lithium a lithium obsahují sloučeniny, které snižují teploty fázových přechodů a také navyšují Curieho teplotu. Podobně jsou využívány Antimon (Sb) a Tantal k navýšení teploty přechodu  $T_{R-O}$ . Zinek v malém množství pomáhá ztuhovat keramiku, zatímco ve větším množství přináší porozitu. [45] Teribium urychluje růst zrn a má za následek strukturu jemnějších krystalů a také lepší tepelnou stabilitu piezoelektrických vlastností.[25]

### 7.2.3. Modifikace domén (K,Na)NbO<sub>3</sub>

Co se týče vlivu domén existují dva typy, které mají domény na piezoelektricitu a jsou to vnitřní (intrinsic) a vnější (extrinsic) efekt. Vnitřní efekt je vliv posunu iontů v mřížce jako následek deformace, zatímco vnější efekt je vliv změny polarizace jednotlivých doménů feroelektricity. Často pozorované jsou domény ve tvaru lamel, které jsou dvojí orientace a ve struktuře se střídají. Doménová energie je korelována s velikostí domén a to tak, že jejich energie klesá s kvadrátem jejich rozměru. Menší domény snadněji mění polarizaci a reprezentace závislosti velikosti domén

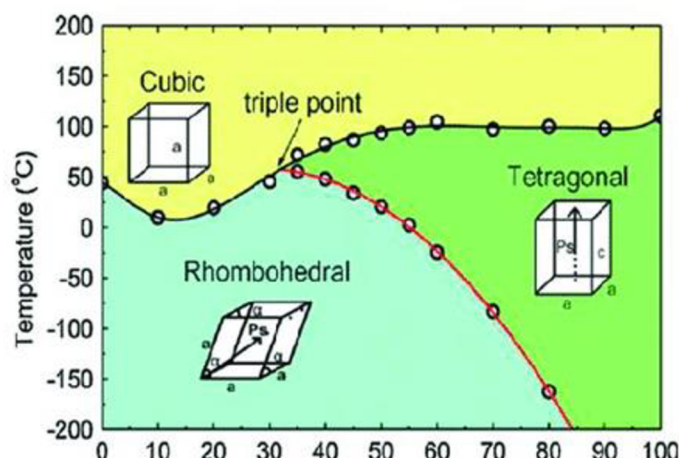
na koeficientu  $d_{33}$  prokázaly, že nesou značný podíl při vylepšování piezoelektrických vlastností. Nápodobný vliv má také existence více typu domén v materiálu, jako je tomu ve feroelektrících, nebo na mezifázových hranicích.[43] Pólováním je vytvářena lamelární struktura orientací domén do preferovaného směru. Intenzita proudu při tomto procesu musí být dostatečná. V případě že je příliš nízká může dojít i ke zhoršení piezoelektrických vlastností. Zároveň má vliv na piezoelektrické vlastnosti i druh přítomných fází, jelikož při přítomnosti dvou a více fází je efekt pólování daleko znatelnější, než v případě přítomnosti pouze jedné fáze. V případě materiálů KNN je nejvýhodnější současná přítomnost fází O a T. Jak by se dalo očekávat, jednotlivé domény se s teplotou přibližující se ke Curieho teplotě zmenšují až do stavu, kdy zmizí.[43]

#### 7.2.4. Slinování (K,Na)NbO<sub>3</sub>

U materiálů typu KNN jsou hlavními problémy při slinování úzké okno slinovacích teplot a nízké hustoty slinovaných keramik. Problém hustoty bývá často řešen při běžném slinování dodáním slinovacích přísad v podobě CuO, MnO<sub>2</sub> a dalších, jelikož značná část výzkumu se zaměřuje na “běžné” slinovací metody. Druhou možností vylepšení hustoty výsledného materiálu je použití pokročilých slinovacích meto jako je například lisování za tepla (Hot pressing HP) nebo Spark Plasma Sintering. Tyto metody jsou ve výzkumu zastoupeny méně z důvodu vyšší náročnosti technologie.[43] Další možností je také metoda dvoustupňového žíhání (Two Step Sintering) viz kap.4. Kdy je materiál prvně přiveden na vysokou teplotu na krátký čas, následně je teplota snížena ale výdrž na této teplotě je výrazně delší.[47]

### 7.3. (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (BCZT)

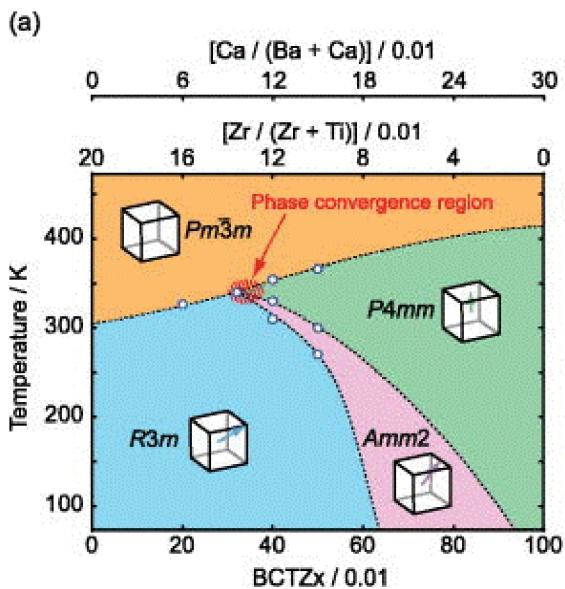
Piezoelektrický materiál označovaný v literatuře jako BCZT byl prvně objeven roku 1954 a vychází ze základního složení BaTiO<sub>3</sub>, které je blíže rozebráno později v této sekci, má tedy také perovskitovou strukturu. BCZT má složení (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, kdy kationty vápníku (Ca<sup>2+</sup>)



Obr.14 Fázový diagram BCZT s jedním troj-bodem [84]



nahrazují kationty baria ( $\text{Ba}^{2+}$ ) na pozicích A ve struktuře. Zatímco Kationty zirkonu ( $\text{Zr}^{4+}$ ) nahrazují na pozicích B kationty titanu ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Tento systém je sám o sobě kvaternární se čtyřmi materiály ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ), ve výzkumu je ale pozornost věnována zejména



Obr.15 Fázový diagram BCZT s jedním čtyř-bodem C-T-O-R [85]

systému  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-(Ba,Ca)TiO}_3$  (BZT-BCT).[27,s20] Tento systém vykazuje několik přechodů mřížky v závislosti na teplotě, které se začínají objevovat v oblasti okolo 35mol% BCT. Nejdříve má materiál mřížku romboedrickou, která s rostoucí teplotou přechází na tetragonální ( $T_{R-T}$ ) a posledním přechodem je přechod na kubickou mřížku (C). V oblasti přechodu mezi fázemi romboedrickou (R) a tetragonální (T) (viz Obr.14), v některých případech, byla také pozorována i čtvrtá ortorombická fáze (O).[48] Tyto fáze v diagramu konvergují k sobě a vytvářejí jednu z následujících variací. První variantou je, že se všechny scházejí v jednom bodě a vytváří čtyř-bod C-T-O-R (viz Obr.15). Druhou variantou je existence dvou trojných bodů. V prvním z nich scházející se fáze tvoří bod C-T-R a následně, v blízkosti prvního bodu, fáze vytvářejí druhý trojný bod T-O-R. Co se týče samotných přechodů za předpokladu existence ortorombické fáze jsou dva T-O a O-R, u obou lze podle sklonu těchto přechodů předpokládat typ PPB.[27,s24] Tyto keramiky mohou vykazovat velice vysoké piezoelektrické vlastnosti ( $d_{33}$  i nad  $600 \text{ pC/N}$ ). Tyto vysoké hodnoty jsou vysvětlovány tím, že v oblasti, kde se jednotlivé fáze scházejí dochází k poklesu bariéry volné energie na tolik, že může být až neznatelná. Tudíž v této oblasti dochází k velmi snadné rotaci polarizace mezi fázemi.[49]

### 6.3.1. Dopování $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

Jako první budou v této části zmíněny prvky vápník a zirkon, jelikož jsou důvodem rozdílných vlastností oproti BTO. Nicméně z pohledu čistě na tento materiál se přímo o dopující prvky

nejedná. Změny v jejich obsahu mají výrazný vliv na vlastnosti materiálu. Navyšování obsahu iontů  $\text{Ca}^{2+}$  výrazně snižuje teplotu přechodu  $T_{R-O}$ . Zvyšování obsahu obou iontů ( $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Zr}^{4+}$ ) má za následek snižování stability feroelektrických fází BCZT. Co se týče zirkonu mají nejčastěji zkoumané materiály poměr  $(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})$ . [27,s23] V případě dopování za použití jiných iontů, které složení BCZT neobsahuje, je možné tyto ionty nejdříve rozdělit na donory a akceptory. Akceptorové dopování bývá využíváno k docílení stavu při kterém, se ve struktuře vytvoří kyslíkové vakance jako důsledek nižšího náboje akceptorů. Tyto vakance mají kladný i záporný vliv. Záporným vlivem je to, že vakance zhoršují mobilitu domén, a tak snižují piezoelektrické vlastnosti. Kladným vlivem je stabilizace struktury tím, že mají tendenci tvořit páry s ionty ve struktuře. Vylepšování bývá faktor mechanické kvality  $Q_m$ . Umístění dopujícího prvku ve struktuře bývá nejčastěji následující: V případě že má daný iont valenci  $2+$ , bude tento prvek nahrazovat ionty na pozici A, zatímco v případě že má valenci  $4+$  bude nahrazovat ionty na pozici B, v literatuře byly také zaznamenány případy kdy iont obsazoval pozice jak A tak B a to v závislosti na jeho koncentraci. Tento iont byl  $\text{Y}^{3+}$ , kdy při nižších koncentracích obsazoval pozice A a s rostoucí koncentrací začal obsazovat pozice B. Pro předpověď kterou pozici bude daný iont obsazovat je možné využít také Goldschmitův toleranční faktor (rov.4).

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (4)$$

kde  $r_A$  je poloměr kationtu na pozici A,  $r_B$  je poloměr kationtu na pozici B a  $r_O$  je poloměr kyslíkového aniontu. Tento faktor využívá poměry jednotlivých iontů v závislosti na tom, na které pozici si ho představujeme. Ionty by měl obsazovat tu pozici pro kterou má tento faktor blíž k jednotné hodnotě. [50] Stroncium (Sr) podporuje růst zrn i když zároveň zmenšuje velikost mřížky nicméně bylo také pozorováno navýšení porozity. [51] Dopování Tantalem (Ta) přináší vylepšení dielektrických vlastností a také podporuje růst zrn. Oba případy mají optimální hodnotu obsahu 0,3 a 0,1 mol% ve zmíněném pořadí, po jejíž překročení mají opačný vliv. [52] Mangan znatelně snižuje teplotu maximální permitivity a také velmi výrazně navyšuje elektrostriktu u které vykazuje jedny z nejvyšších hodnot. [53] Dopování Praseodiem (Pr) vykázal o možnou koexistenci piezoelektrických vlastností v obvyklých hodnotách BCZT ( $d_{33} = 344 \text{ pC/N}$ ) spolu se silnou luminiscencí. Praseodim samotné zaujímá ve struktuře pozice A. [54] Vanad se ukázal jako prvek podporující luminiscenci formováním kyslíkových vakancí. [55] Naopak přítomnost Nubidia (Nb) ve struktuře se ukazuje jako nežádoucí, jelikož sebou nese většinou negativní vlivy na piezoelektrické vlastnosti, které se s rostoucím množstvím snižují. [56]

### 6.3.2. Doménová struktura $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

Doménová struktura BCZT pro romboedrickou mřížku je ve tvaru klínů zatímco tetragonální mřížka tvoří lamelární domény. [57] Na rozhraní PPB existují nanodomény v rozmezí 10-60 nm, které při zvyšování teploty přecházejí na lamelární útvary (T-fáze). Snižováním teploty naopak



dochází k tvorbě klínových útvaru R-fáze. Při aplikaci vnějšího elektrického pole se v materiálu u některých složení vyskytuje možnost vytvoření monodomén vznikajících buď z jednofázového složení, nebo z PPB. Když je při začátku působení el.pole materiál v jednofázové oblasti je zapotřebí silnější el.pole, nebo delší čas pro dosažení monodomén. Tyto přechody jsou vratné. Při aplikaci dostatečně silného el. pole se monodomény následně “rozpadnou“ na nanodomény a poté přejdou na mikrodomény, tyto přechody jsou již nevratné. Velikost el.pole pro dosažení monodoménového stavu je pro R-fázi nižší než v případě T-fáze. Samotná velikost domén se pro materiály s velikostí zrna 5 – 30  $\mu\text{m}$  pohybuje v rozmezí 0,4 – 0,8  $\mu\text{m}$ . Největší nárůst elektromechanických vlastností se ukázal v rozmezí velikosti zrna 1 - 20  $\mu\text{m}$ . [27]

### 6.3.3. Slinování (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>

BCZT, na rozdíl od systémů jako KNN, neobsahuje “prchavé“ prvky (unikající při tepelném zpracování). V tomto ohledu není potřeba slinovací pochody upravovat. U slinování BCZT, jako i u ostatních piezo-materiálů, je hlavním cílem dosáhnout co možná nejvyšší hustoty výsledného materiálu, neboli eliminovat pokud možno co nejvyšší množství pórů. Velké množství výzkumů se zaměřuje na využití konvenčního slinování, pravděpodobně kvůli snaze snadného přenesení do výroby. Při klasickém slinování BCZT při teplotě 1450°C bylo zjištěno, po dobu setrvání na teplotě 0-2 hod dochází k růstu zrna, kdy se při delším setrvání na teplotě začnou ve struktuře objevovat nadbytečné póry. Tyto póry negativně ovlivňují vlastnosti materiálu, které se ukazují být nejlepší při době setrvání na teplotě 2 hod. [58] Vliv prodlevy na teplotě na Curieho teplotu nebyl pozorován. Vylepšení piezoelektrických vlastností, oproti klasickému slinování, je možné dosáhnout za použití lisování za tepla kdy je kdy je teplota zpracování výrazně nižší. Při metodě Spark Plasma Sintering je dosahováno obecně nižších hodnot porozity a také velmi malé velikosti zrna při použití nižších teplot (o několik stovek stupňů Celsia) a také velmi výrazně kratších časů než v případě jiných technologií (řádový rozdíl). [27,s.22] Další z používaných metod je mikrovlnné slinování. Tato varianta slinování spadá velikostmi zrna přibližně mezi konvenční slinování a SPS, a vykazuje relativně konsistentní piezoelektrické vlastnosti. Poslední ze zde zmíněných metod je upravená verze klasického slinování zvaná Dvoustupňové slinování viz kap.4, která u BCZT vykazuje velice dobré výsledky ohledně piezoelektrických vlastností srovnatelné i převyšující SPS při dosažení mírně vyšších hodnot velikosti zrna ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Slinovací technologie lze u BCZT seřadit podle velikosti výsledného zrna sestupně klasické slinování, mikrovlnné slinování, dvoustupňové slinování a SPS. [49]

## 7.4. Železitan bismutitý

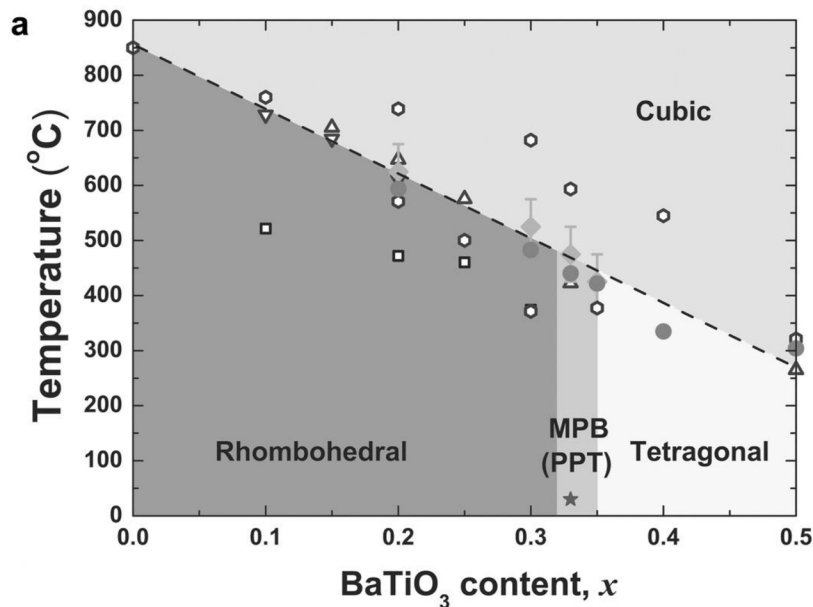
BiFeO<sub>3</sub> (BFO) je jeden z velice slibných feroelektrických materiálů. Tento materiál je předmětem výzkumu také z důvodu, že je ho možné označovat jako multiferoický. Tento druh materiálů je specifický přítomností kombinace feroelektrických a magnetických vlastností, zároveň v jedné

fázi. BFO vykazuje piezoelektrické vlastnosti a zároveň je také antiferomagnetikum (typu-G). Systém, ve kterém se nachází je  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kde odpovídá přibližně 50 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ze samotného vzorce je patrná příslušnost tohoto materiálu k perovskytům. Základní uspořádání je tedy stejné ( $\text{Bi}^{3+}$  na pozicích A,  $\text{Fe}^{3+}$  na pozici B). Za pokojové teploty má BFO romboedrickou mřížku, které je stabilní do teploty 1098 K kdy přechází na ortorombickou ( $\beta$  fáze) a poté při teplotě 1204 K dojde k přechodu na kubickou mřížku ( $\gamma$  fáze). Znatelný rozdíl oproti ostatním piezoelektrikům je vysoká Curieho teplota  $T_C=1100$  K.[59] Se strukturou BFO je možné dobře manipulovat pomocí dopování, díky kterému je možné dosáhnout i vzniku MPB.[60] Tyto postupy budou následovně blíže přiblíženy. V případě že je BFO ve formě povlaku je možné se strukturou také manipulovat pomocí substrátů, na kterých je povlak pěstován a také pomocí aplikace napětí, kdy povlaky pěstované v konkrétní orientaci, podrobené tlakovému zatížení vykazují nárůst tetragonality a povlaky podrobené tahu vykazují nárůst "romboedricity".[61]

### 6.4.1. Dopování $\text{BiFeO}_3$

Jak bylo již zmíněno výše, v tomto materiálu, mají substituované ionty (Bi a Fe) oba stejnou valenci  $3+$ . Předpoklad, na kterou z pozic těchto iontů bude určitý dopant substituován je založen na dvou parametrech: velikosti iontů a elektronegativitě. V případě že je velikost a elektronegativita blíže k Bi bude dopant substituovat na pozicích A, a nápodobně tomu bude když budou tyto hodnoty blíže k Fe, tehdy bude k substituci docházet na pozici B. Dopování na pozici A iontem s menším poloměrem způsobuje zmenšování mřížky a může vést i ke změně samotné mřížky z romboedrické na ortorombickou.[60] Podobný vliv na strukturu se ukázal při třetinovém dopování  $\text{Ti}^{4+}$ , který substituuje na pozici B.[62] Dalším z prvků substituujících na pozici B je Mn, u kterého byly pozorovány rozdílné vlivy v závislosti na valenci, ve které se ve struktuře vyskytoval. Ve valenci  $\text{Mn}^{2+}$  přinesl stejný přechod struktury jako Ti z romboedrické na ortorombickou. Zatímco ve valenci  $\text{Mn}^{4+}$  vykázal opačný vliv, a to stabilizaci romboedrické struktury. Je dobré zmínit, že při substituci většího množství  $\text{Mn}^{2+}$  dochází k přítomnosti smíšené ortorombicko-monoklinické struktury.[60] Dopováním na pozici A ionty Vápníku ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Stroncía ( $\text{Sr}^{2+}$ ) a Baria ( $\text{Ba}^{2+}$ ) bylo dosaženo vylepšení nevýhody BFO v oblasti „únikového proudu“ (leakage current). Nejvyšší snížení toho proudu bylo dosaženo při dopování vápníkem a se snižujícím se vlivem poté Stronciem a Bariem. Tento efekt byl přisuzován velikosti iontů, která je vzestupně Ca, Sr, Ba.[63] Dalším z prvků u kterého bylo pozorováno snížení únikového proudu je Lanthan ( $\text{La}^{3+}$ ), který také substituuje na pozici A. Také byla pozorována snížená volitalizace oxidu Bismutu.[64] U dopování La byly pozorovány také vlivy na strukturu materiálu. S rostoucím množstvím La dochází k přechodu z romboedrické na ortorombickou mřížku zároveň s tímto byla také pozorována změna tvaru zrn. Kdy v nedopovaném BFO byly přítomny zrna dvou typů prodloužené a destičkovité. Po dopování Lanthanem byly přítomny zrna plátovitého typu. Lanthan také snižuje množství sekundárních fází.[65] Výrazných změn vlastností BFO bylo dosaženo ne při dopování nejen jednotlivými prvky, ale při kombinovaném dopování druhým materiálem BTO, který byl sám dopován Lanthanem. S rostoucím množstvím BTO přechází struktura z romboedrické mřížky na

kubickou a následně na tetragonální. Důležitý je ale přechod romboedrické na tetragonální mřížku, při kterém byla pozorována přítomnost MPB na koncentraci 0,67 BFO-0,33BTO. S BTO dopovaným 1 mol% Lanthanu (viz Obr.16).[66]



Obr.16 Fázový diagram  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  znázorňující MPB [86]

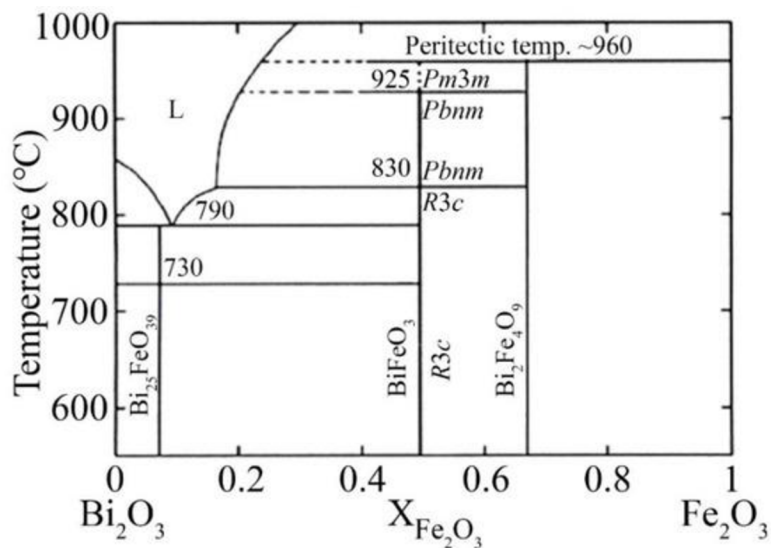
#### 6.4.2. Doménová struktura $\text{BiFeO}_3$

V BFO se teoreticky vyskytují tři typy domén  $180^\circ, 109^\circ, 71^\circ$  vycházející ze spontánní polarizace podle krystalografických směrů odpovídajících  $\{111\}$ . Se zmenšující se velikostí domén se ve skutečných krystalech zvětšuje možná mírná deviace od těchto rovin. Ve skutečném BFO se vyskytují dva typy doménových uspořádání. Při prvním z nich jsou neuspořádané nepravidelné domény obklopené  $180^\circ$  stěnami. Druhým typem jsou oblasti s lamelárními doménami obklopené stěnami, které nejsou  $180^\circ$ . Při dopování Samariem (Sm) byla pozorována lamelární doménová struktura o velikosti domén ve stovkách nm. Se zvětšujícím se množstvím Sm se velikost domén postupně zmenšuje až do bodu, kdy nejsou viditelné (15,5 mol%). Při dopování Dysprosiem (Dy) byl, naopak oproti obvyklým zprávám, zjištěn negativní vliv tohoto prvku v tom, kdy piezovlastnosti byly až trojnásobně nižší. Vliv Manganu na strukturu byl zmíněn již v předešlé části, ale ukazuje se i v oblasti domén, kde naznačuje na schopnost zmenšovat velikost domén.[67]

#### 6.4.3. Slinování $\text{BiFeO}_3$

I když má tento materiál velmi dobré piezoelektrické vlastnosti, i za vyšších teplot, doprovázejí ho problémy v oblasti výroby "objemné" keramiky. Tyto problémy jsou spojeny zejména se stabilitou  $\text{BiFeO}_3$ . V materiálu se vyskytují často hlavně tři druhy "nečistot". První dvě vycházejí ze

samotného diagramu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Obr.17) ve kterém, je vidět že oblast výskytu  $\text{BiFeO}_3$  je z jedné strany ohraničena výskytem  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  a z druhé strany  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Třetí na sebe bere formu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Tento oxid vzniká jako důsledek vysoké volatility bismutu. Samotné  $\text{BiFeO}_3$  se na vzduchu při teplotě nad  $675^\circ\text{C}$  začne rozkládat na tyto tři látky ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), jelikož se jedná o metastabilní strukturu. Problémem jsou také kyslíkové vakance, které zhoršují vlastnosti materiálu a jsou do něj představeny prostřednictvím změny valence Fe iontů při nedostatku kyslíku, tento vliv je možné zmírnit použitím žiháním za přítomnosti kyslíku. Další nedostatek je už relativně častý problémem i u ostatních keramik, tedy porozita výsledného materiálu. Tento problém je však možné zmírnit použitím pokročilejších slinovacích technik jako Spark Plasma Sintering nebo Liquid Phase Sintering s jejichž pomocí již byly vytvořeny keramiky s vyššími hustotami.[59]



Obr.17 Fázový diagram obsahující  $\text{BiFeO}_3$  [87]

## 8. Experimentální Část

### 7.1. Příprava prášku

V experimentu byly použity dva druhy prášků  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ .

Titaničitan barnatý v práškové formě s velikostí částic 100 nm a čistotě 99 % byl pořízen od Sigma Aldrich (U.S.A.). Prášek oxidu zirkoničitého T-Z3Y byl zakoupen od TOSOH (Japonsko). Tyto prášky byly namíchány v šesti variantách v hmotnostních poměrech ve spektru od 90 hm% do 10 hm%  $\text{BaTiO}_3$  jak je znázorněno v Tab.1. Každá směs obsahovala celkově 15 g prášku (obou materiálů dohromady) a 15 g ethanolu, spolu se zirkoniiovými mlecími koulemi. Tyto směsi byly mlety všechny současně na kulovém mlýnu po dobu 24 hodin, každá v oddělené plastové kyvetě. Po mletí byla každá ze suspenzí umístěna na Petriho misku a následně byly směsi umístěny do sušárny.

Po vyschnutí byly vzniklé uschlé vrstvy seškrábány a samostatně rozmělněny na rovnoměrný jemný prášek pomocí tloučku v třecí misce.

Tabulka 1: Složení použitých směsí

Označení	0,1BaTiO <sub>3</sub>		0,2BaTiO <sub>3</sub>		0,4BaTiO <sub>3</sub>	
	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
Hmot. Poměr [%]	90	10	80	20	60	40
Objem. Poměr [%]	90,51	9,49	80,91	19,09	61,39	38,61
Mol. Poměr [%]	94,453	5,547	88,329	11,671	73,945	26,055
Teor. Hustota směsi [g/cm <sup>3</sup> ]	5,71		5,74		5,81	
Označení	0,6BaTiO <sub>3</sub>		0,8BaTiO <sub>3</sub>		0,9BaTiO <sub>3</sub>	
	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
Hmot. Poměr [%]	40	60	20	80	10	90
Objem. Poměr [%]	41,40	58,60	20,95	79,05	10,54	89,46
Mol. Poměr [%]	55,779	44,221	32,112	67,888	17,371	82,629
Teor. Hustota směsi [g/cm <sup>3</sup> ]	5,88		5,95		5,98	

## 7.2. Příprava kompaktních vzorků

### 7.2.1. Konvenčně slinované vzorky

Vzorky, které byly podrobeny běžnému slinovacímu procesu byly nejdříve slisovány za pomoci lisu (BRIO, Hranice) silou 4 kN do kompaktních disků o průměru 16 mm a hmotnosti 2 g pro všechna složení. Pro složení 0,4 až 0,1 byly vylisovány nové vzorky u kterých, byl průměr vzorků zachován, ale byla snížena hmotnost na 0,7 g. Vzorky po slisování byly podrobeny izostatickému lisování v několikavrstevných pružných latexových obalech při tlaku 300 MPa na stroji P/O/WEBER Isostatický lis KIP 300E (Německo). Z takto připravených kompakťů byly vzaty vzorky, které byly podrobeny dilatometrickým měřením na Linseis DIL L75 PT Vertikal. Vzorky byly slinovány v laboratorní peci CLASSIC 1700°C 51-P na stanovenou teplotu s prodlevou 2 hodiny. Vzorky byly pro slinování podsypány práškem BaTiO<sub>3</sub> (nižší kvality) pro zamezení difuze BaTiO<sub>3</sub> ze vzorků do materiálu podkladových destiček Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> během slinování.



Obr.18 Snímek konvenčně slinovaných vzorků keramiky BaTiO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

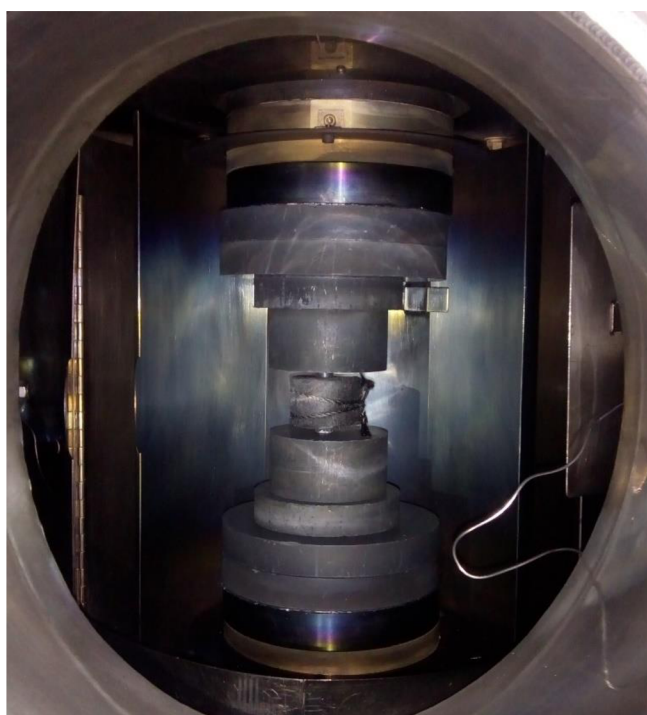


### 7.2.2. Vzorky slinované pomocí SPS

Pro vzorky slinované za použití metody Spark Plasma Sintering nebylo zapotřebí předešlého lisování ani izostatického lisování, jelikož slisování je již součástí procesu v SPS. Pro SPS měl prášek pro jeden vzorek hmotnost 0,8 g. Tento prášek byl nasypán do grafitické formy o průměru 12 mm, která byla vyložena grafitickým papírem pro umožnění snadného vyjmutí vzorků z formy po slinutí. Na grafitický papír byl před vložením do formy nanesen nitrid bóru (Pyrotek, CZ) ve formě spreje, pro omezení kontaminace zpracovávaných vzorků uhlíkem. Vzorky byly slinovány ve stroji Dr.Sinter SPS 625, FUJI, Japonsko ve vakuu s sestavením grafitových desek viditelných na Obr.20. Tepelný cyklus byl následující 1. zvýšení teploty na 600°C během 3 minut, 2. nárůst teploty na 1200°C během 6 minut, 3. výdrž na teplotě po dobu 1 minuty a 4. snížení teploty na 900

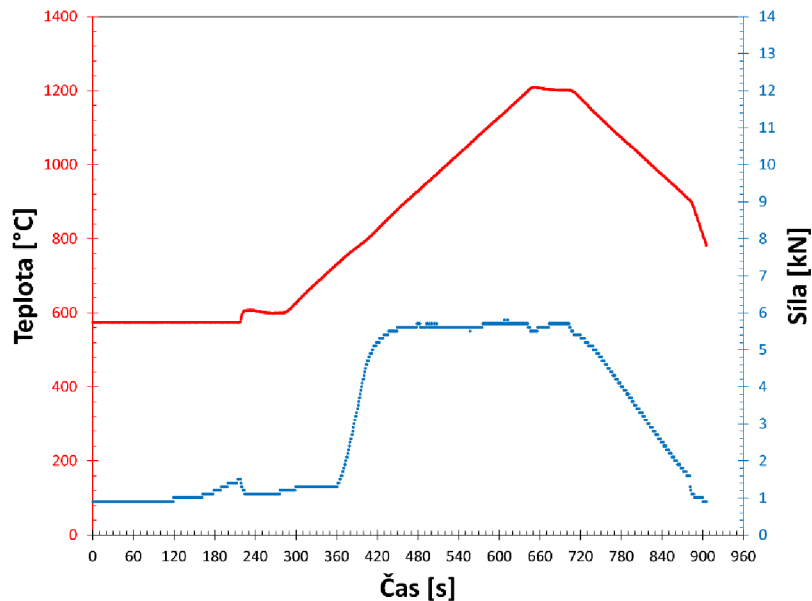


Obr.19 Vzorky složení 0,9 slinované v SPS před vyžháním



Obr.20 Snímek vakuové komory SPS v použitými grafitovými deskami a formou

během 3 minut. Zároveň s tepelným cyklem běžel i tlakový cyklus o následujícím průběhu 1. navýšení tlaku na 1,0 kN během prvních 4 minut, 2. nárůst tlaku na 5,6 kN v následující minutě, 3. výdrž tlaku na 5,6 kN po dobu 5 minut a 4. snížení tlaku na 1,0 kN pro zbytek cyklu. Oba cykly jsou zaznamenány na Obr.21. Výsledné vzorky byly vyžhány v laboratorní peci CLASSIC HT1200M-C na teplotu 800°C po dobu 1 hodiny pro zbavení se uhlíku přítomného na povrchu a v objemu vzorků ze slinovacího cyklu v SPS.



Obr. 21 Záznam tepelného a tlakového cyklu pro všechny vzorky zpracované pomocí SPS

### 7.2.3. Broušení, leštění

Všechny vzorky byly po dokončení všech operací přípravy zbruseny pod tloušťku 1 mm za použití brusného kotouče, bez brusné pasty, na stroji Struers LaboPol-5. Krok broušení byl také důvodem pro snížení hmotnosti vzorků připravovaných pomocí konvenčního slinování, jelikož vzorky s více než polovičním obsahem  $ZrO_2$  byly natolik tvrdé, že se z časového hlediska vyplatilo vylisovat nové vzorky o menších rozměrech (tloušťky), pro zkrácení finálního broušení.

### 7.3. Hustota

Hustota byla měřena pomocí metody dvojího vážení a pomocí sytící metody. V obou případech byly vzorky váženy na laboratorní váze Mettler Toledo XSE204 (U.S.A.). Pro metodu dvojího vážení byla nejdříve naměřena hmotnost vzorku ve vysušeném stavu (vzorky byly vysušeny pod infralampou) a následně třikrát hmotnost vzorku ponořeného ve vodě. Tyto hmotnosti byly poté pomocí rovnice 5 přepočítány na relativní hustotu.

$$\rho = \frac{m_{suchá}}{(m_{suchá} - m_{mokrá})} * \rho_{vody} \quad (5)$$

Za využití těchto hustot a teoretických hustot z Tab.1 byly spočítány relativní hustoty pro všechny varianty směsí. Některé konvenčně slinované vzorky musely být změřeny sytící metodou. Pro tuto metodu byl měřený vzorek vložen do exikátoru který, byl následně vyvakuován. Po vyvakuování byla ke vzorku připuštěna voda obsahující smáčedlo tak, aby byl vzorek ponořen pod hladinou a vakuový cyklus byl opakován. Následně byl vzorek zvážen ponořený v kapalině ( $m_{ponořená}$ ) a v osušeném stavu ( $m_{osušená}$ ). Ještě před tímto cyklem byl vzorek zvážen nasucho ( $m_{suchá}$ )



vysušený pod infralampou. Takto získané hodnoty byly použity pro výpočet relativní hustoty za využití rovnice 6.

$$\rho_{rel} = \frac{m_{suchá}}{m_{osušená} - m_{ponořená}} * \frac{\rho_{vody}}{\rho_{teor}} * 100 \quad (6)$$

#### **7.4. Dilatometrie**

Měření dilatometrie bylo prováděno na vzorcích o složeních 0,1; 0,4; 0,6; 0,9 vybroušených z vylisovaných sad vzorků určených pro konvenční slinování ve stavu green. Dilatometrická měření jsou také součástí zaznamenávaných veličin při slinovacím procesu v SPS. Tyto hodnoty jsou znázorněny v grafech na Obr.24 a-f, kdy první významný nárůst v přemístění v oblasti 750°C odpovídá navýšení tlaku z 1,0 kN na 5,6 kN v tlakovém cyklu z Obr.21.

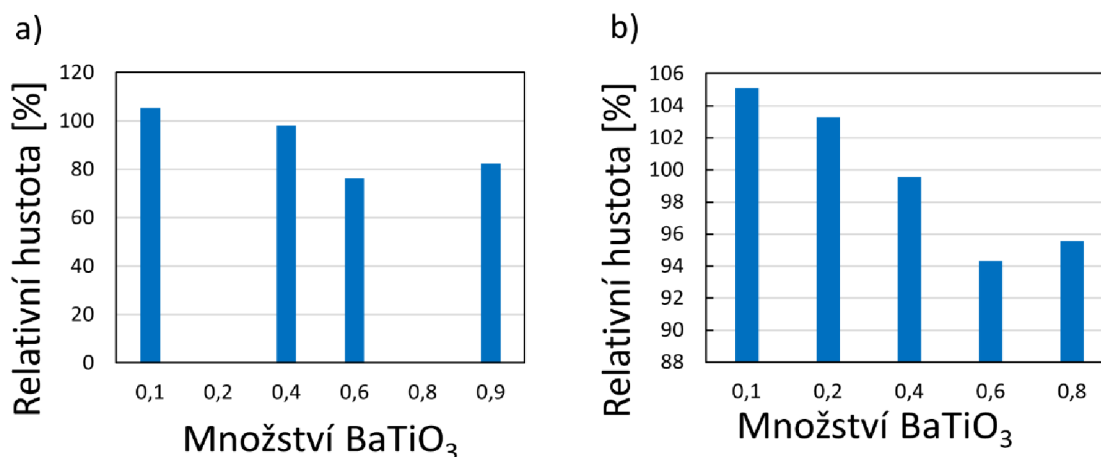
#### **7.5. Elektrické vlastnosti**

Pro určení elektrických vlastností byly vzorky přebroušeny na definovaný tvar (disk, desku) pro umožnění lepší interpretace el.vlastností. Pro méně zkreslené hodnoty jsou lepší vzorky ve formě disku, kvůli minimální přítomnosti hran, na kterých může docházet k průrazu. Tomu je možné se vyhnout aplikováním elektrod na méně než celou plochu vzorku. Tak aby elektroda nebyla u hrany. Nicméně toto může vést ke zkresleným výsledkům. Samotné měření el.vlastností bylo provedeno na přístroji axiPES (AIXACT, Německo). Měření piezoelektrické konstanty bylo prováděno při parametrech: Triangle, 0,05Hz,  $E_{max}=3kV/mm$ , small signal amplitude = 50V, small signal frequency = 1kHz. A měření P-E křivek při parametrech : Sine,  $E_{max}=3kV/mm$ , frequency = 1Hz.

## 8. Výsledky

### 8.1. Hustota

Z grafů měření hustoty a) dilatometrických vzorků a b) vzorků z SPS, viditelných na Obr.22 je zřetelné, že s rostoucím obsahem  $ZrO_2$  klesá hustota výsledných vzorků, která nabývá minima pro složení s 60 hm%  $BaTiO_3$  a s dalším nárůstem  $ZrO_2$  rel.hustota nadále již roste. Tento trend je viditelný i u hustot vzorků připravených pomocí SPS.

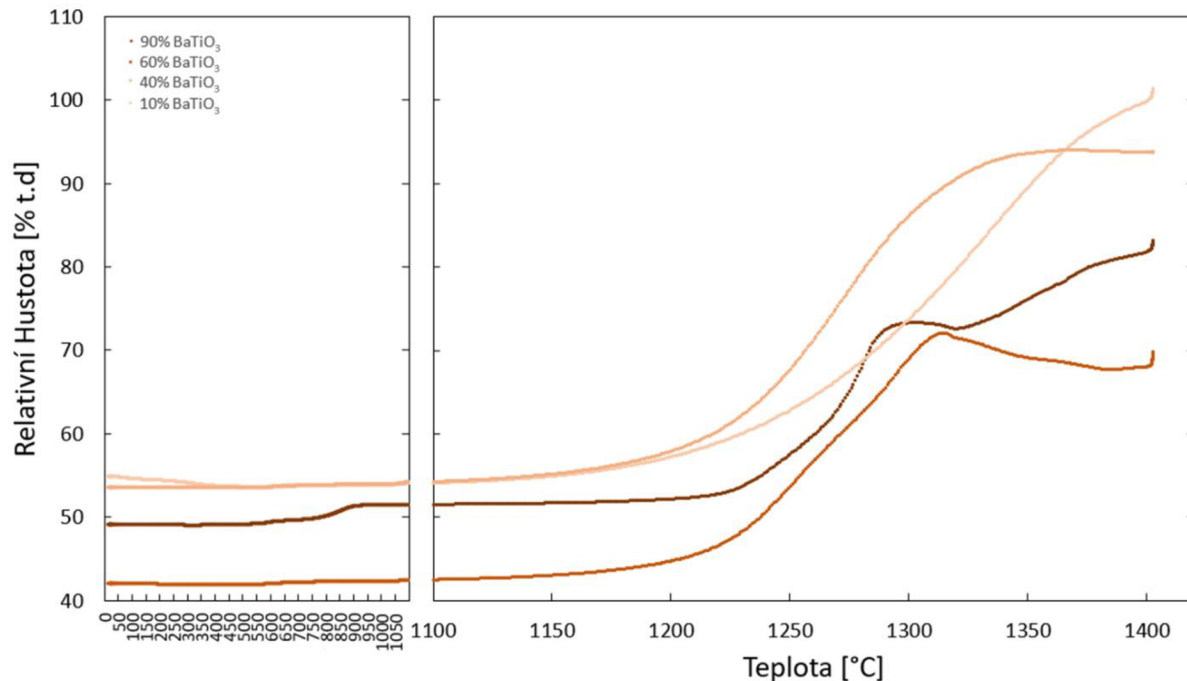


Obr.22 Graf a) znázorňuje závislost rel.hustoty na množství  $ZrO_2$  u vzorků z dilatometrických měření, graf b) znázorňuje stejnou závislost pro vzorky z SPS jako graf a)

### 8.2. Dilatometrie

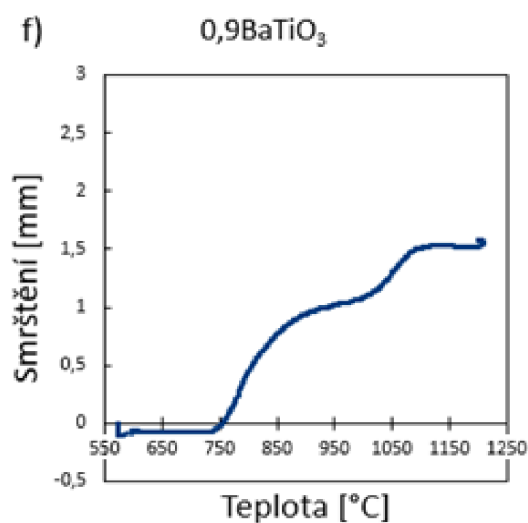
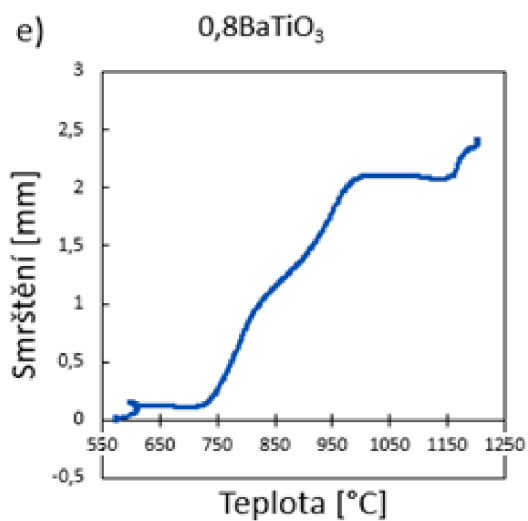
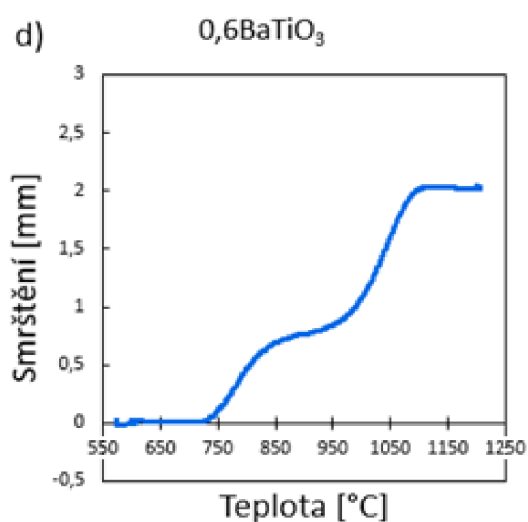
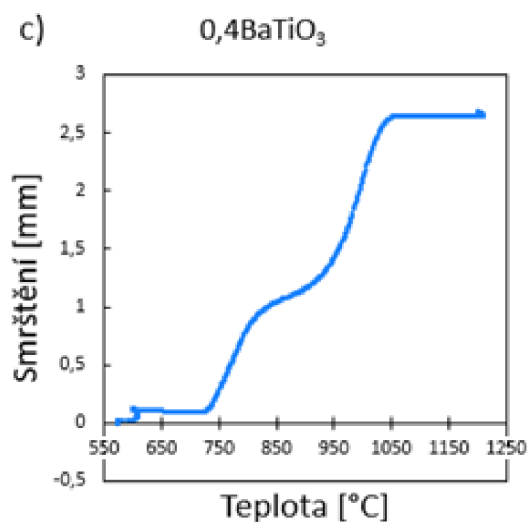
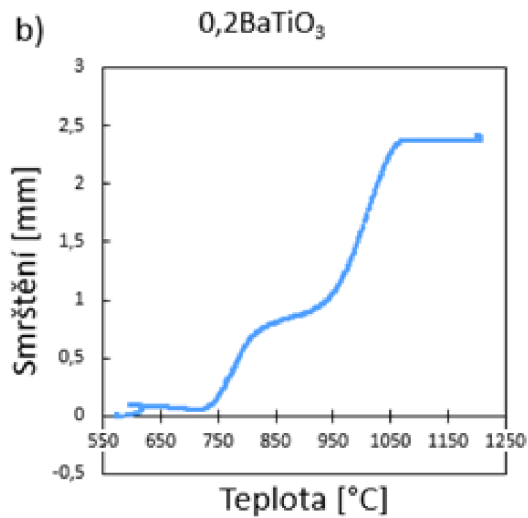
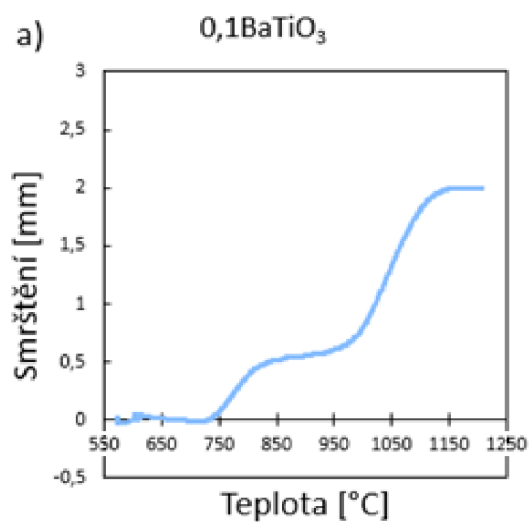
Na Obr.23 jsou zobrazeny průběhy rel.hustoty na teplotě z dilatometrických měření provedených na vzorcích green body. Z je patrné, že vzorek směsi s 90 hm%  $BaTiO_3$  o počáteční hustotě 49 % začal slinovat při teplotě  $1220^\circ C$ . Udržoval konstantní rychlost slinování až po teplotu  $1300^\circ C$ , kde se vyskytl momentální pokles rel.hustoty a následně slinování pokračovalo konstantní rychlostí do teploty  $1400^\circ C$ , kdy bylo měření ukončeno. Vzorek směsi 60 hm%  $BaTiO_3$  měl nižší počáteční rel.hustotu 42 % a začal slinovat dříve v porovnání se vzorkem 90 hm%  $BaTiO_3$  při teplotě  $1150^\circ C$ , ale po ukončení první části slinování kdy byla rychlost slinování konstantní se u tohoto vzorku vyskytla oblast poklesu rel.hustoty začínající takřka při identické teplotě při které, se u vzorku 90%  $BaTiO_3$  vyskytlo pozastavení zhutnění. S rostoucí teplotou rel.hustota dále klesala až do teploty  $1390^\circ C$ , kdy opět začalo zhutňování vzorku. Reprezentant směsi 40 hm%  $BaTiO_3$  začal slinovat při hustotě 53 %. Slinování tohoto vzorku začalo při stejné teplotě jako v případě vzorku s 60 hm%  $BaTiO_3$ , a pokračovalo konstantní slinovací rychlostí až do teploty  $1340^\circ C$  kdy k dalšímu zhutnění již nedošlo. Poslední vzorek směsi s 10 %  $BaTiO_3$  odpovídá počátku slinování vzorku se 40 hm%

BaTiO<sub>3</sub> nicméně od tohoto bodu se jeho chování liší. Rychlost slinování je viditelně nižší a vykazuje pouze mírný pokles rychlosti před dosažením 1400°C.



Obr.23 Záznam měření směsí o vybraných složeních na dilatometru

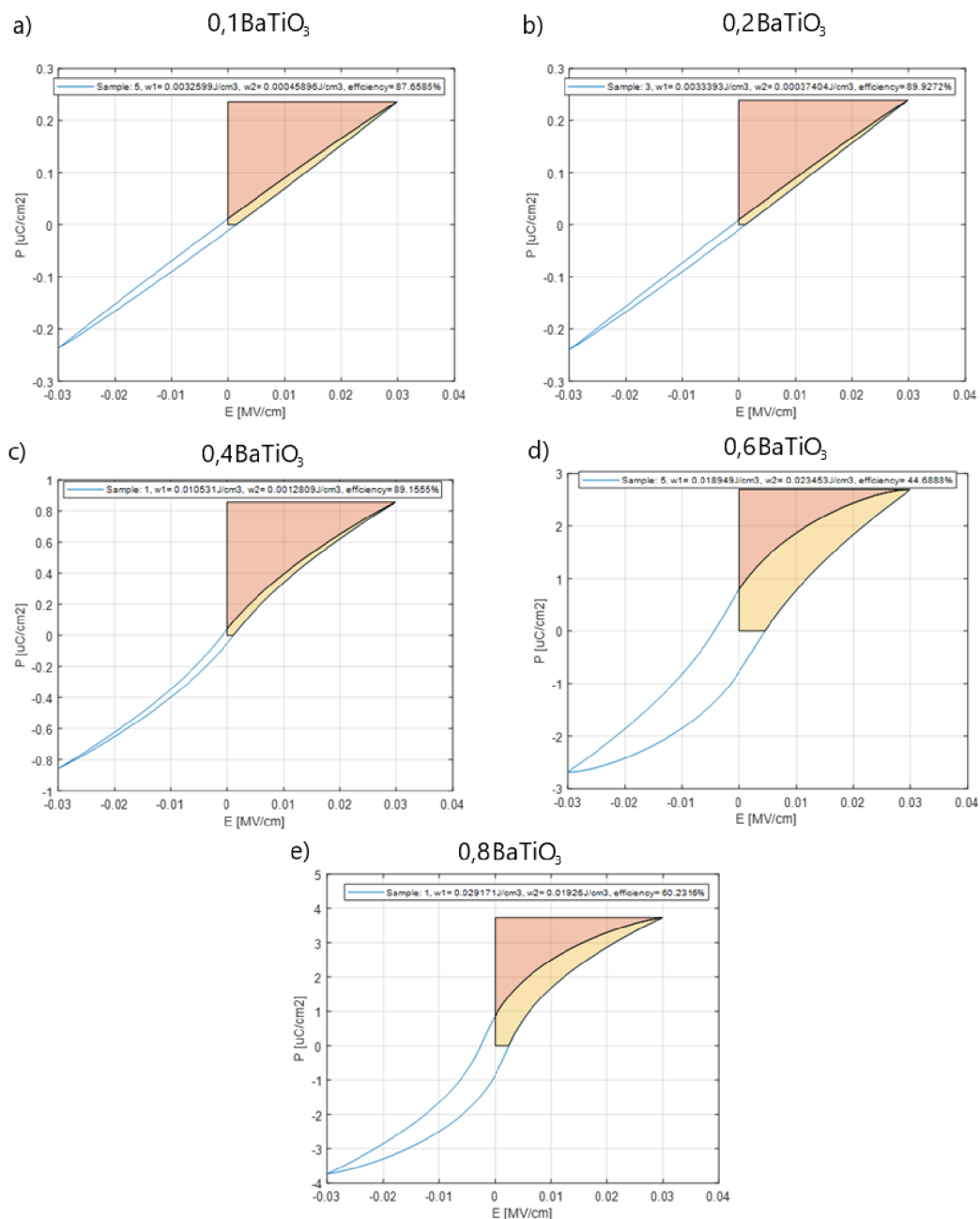
Obr. 24 uvádí záznamy smrštění z SPS v závislosti na teplotě. Všechny záznamy vykazují první smrštění ve stejné oblasti (750°C) další pokračování smrštění se již liší. Směs 0,9 výrazněji slinula v první části slinování po které následovalo pozastavení slinutí. Slinování dále pokračovalo od teploty 1000°C a ustalo při dosažení 1100°C. Vzorek směsi 0,8 zhutnil srovnatelně se vzorkem 0,9 nicméně slinovací rychlost byla v první části rovnoměrnější. Namísto pozastavení slinování, jako v případě ostatních směsí, se u této směsi vyskytlo pouze snížení rychlosti slinování začínající při teplotě 830°C a navrácení k původní rychlosti slinování při dosažení teploty 900°C. Dále je od teploty 998°C přítomné pozastavení slinování až do 1160°C. Směs 0,6 po první části slinování vykazuje stejné pozastavení jako ostatní směsi a další slinování pokračuje konstantní rychlostí od dosažení teploty 940°C do 1098°C kdy slinování ustává. Varianta 0,4 začíná slinovat po první části slinování při teplotě 900°C a drží konstantní rychlost slinování po delší dobu až do teploty 1040°C kdy další slinování ustává. Varianta 0,2 začíná v druhé části dále slinovat při 910°C. Rychlost slinování je pro tuto variantu nižší, než v případě 0,4 a slinování ustává až při teplotě 1075°C. Finální směs 0,1 vykazuje započítání slinování ve druhé části při 960°C a dále slinuje nejnižší rychlostí až do teploty 1140°C.



Obr.24 Grafy a)-f) znázorňují smrštění vzorků slinovaných procesem SPS

### 8.3. Polarizační P-E křivky

Na Obr.25 lze vidět polarizační křivky jednotlivých vzorků (Obr.25 a - e). Z těchto dat je zřetelný trend spojený s rostoucím obsahem  $ZrO_2$ . Vzorky s vysokým obsahem  $ZrO_2$  vykazují velice úzké polarizační křivky, kdy pro složení 0,1 a 0,2 je závislost P-E lineární.

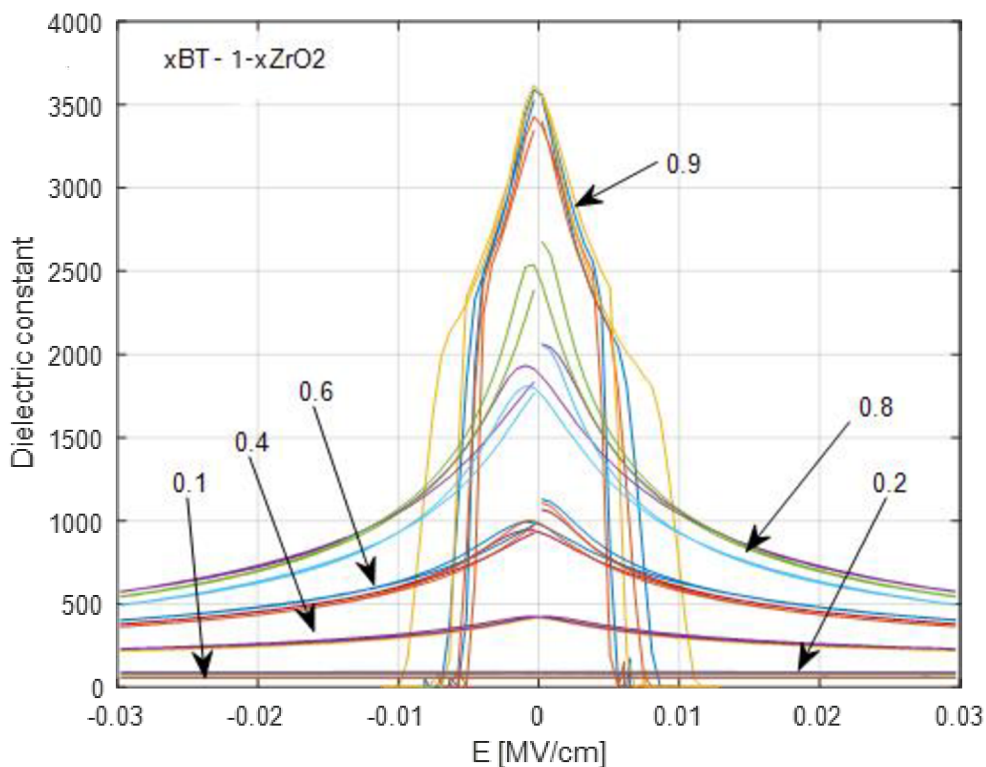


Obr.25 Grafy a)-e) Polarizačních (P-E) křivek pro vzorky slinuté konvenčně v peci

Složení  $0,4\text{BaTiO}_3$  vykazuje mírný odklon od lineárního chování a dosažení vyšších hodnot polarizace, ale šířka smyčky zůstává podobná (šířka smyčky při  $P=0$ ). Při dalším poklesu obsahu  $\text{ZrO}_2$  se dostáváme ke složení  $0,6\text{BaTiO}_3$  které, vykazuje největší plochu křivky z konvenčně slinovaných vzorků. Tento typ směsi vykazuje výrazný nárůst jak šířky křivky, tak polarizace, která je trojnásobně vyšší než předchozí složení. Další pokles v obsahu  $\text{ZrO}_2$  má za následek zúžení smyčky, ale trend nárůstu polarizace dále pokračuje.

#### 8.4. Dielektrická konstanta

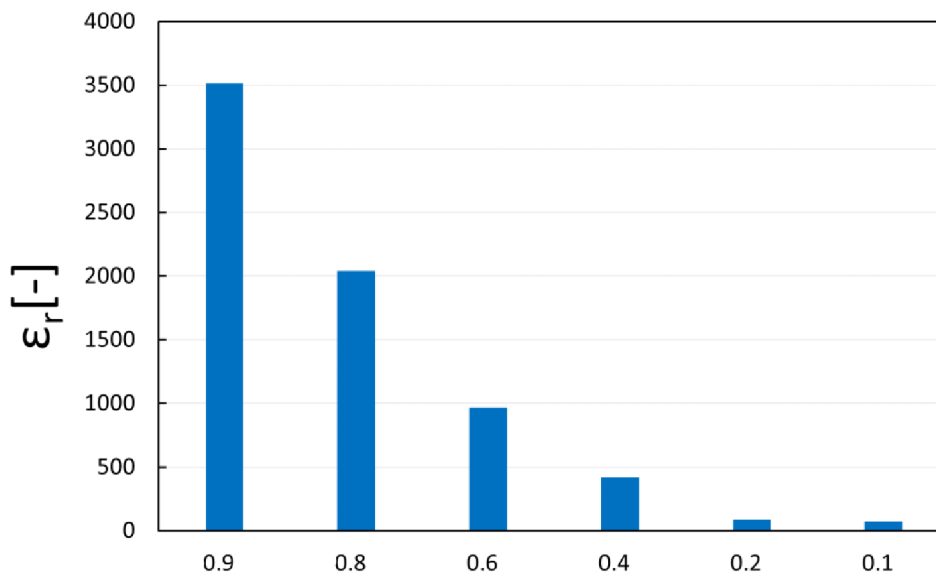
Na Obr.26 jsou zaznamenána měření dielektrického koeficientu vzorků 0,9 až 0,1. Vzorky 0,8 až 0,1 byly slinovány konvenčním způsobem a nebyl u nich zaznamenán průraz, tím pádem jsou tyto vzorky nevodivé a bylo možné na nich naměřit další vlastnosti. Výsledky těchto měření ukazuje Obr.26. Z těchto dat lze pozorovat, že dielektrická konstanta těchto vzorků s rostoucím množstvím  $\text{ZrO}_2$  rychle klesala. Kdy vzorky s 40 %  $\text{BaTiO}_3$  dosahovaly hodnot pod 500 a vzorky s 20 %  $\text{BaTiO}_3$  se již blíží k nule. Nejvyšší hodnoty 3650 dosáhly vzorky s 90 %  $\text{BaTiO}_3$ , které byly slinuty pomocí SPS. Nicméně u těchto vzorků byl zaznamenán průraz neboli vzorky byly vodivé.



Obr.26 Závislost dielektrické konstanty na průrazovém poli (Breakdown field)

## 8.5. Permittivita

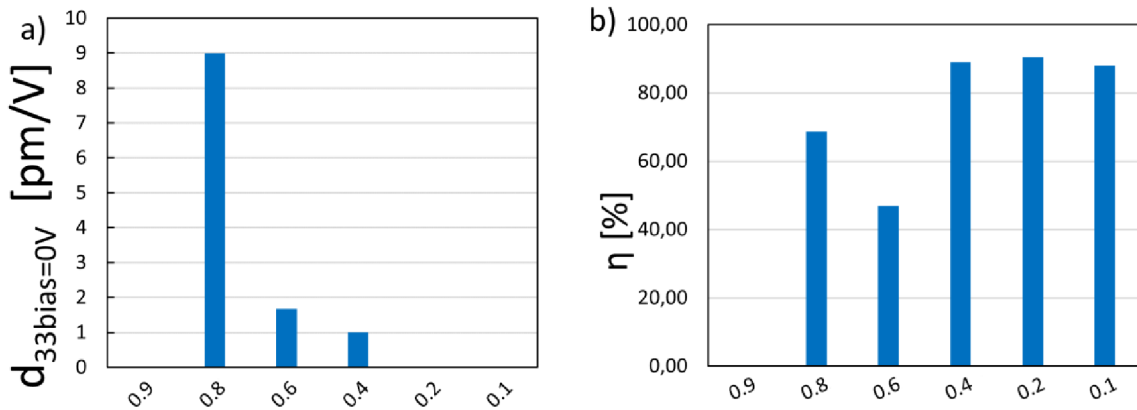
Měření permitivity pro vzorky 0,9 až 0,1 je zaznamenáno na Obr.27 a vykazuje výrazný pokles s rostoucím množstvím  $ZrO_2$ . Nejvyšší hodnota permitivity  $\epsilon_r = 3516$  byla dosažena u složení s 90 %  $BaTiO_3$  a dále klesala. Když u složení s 80 %  $BaTiO_3$  poklesla o třetinu a pro 60 %  $BaTiO_3$  dosahovala již méně než třetinové hodnoty  $\epsilon_r = 965$  v porovnání se vzorky s 90 %  $BaTiO_3$ . Nejnižší hodnota permitivity byla dosažena u složení s obsahem  $BaTiO_3$  pod 20 %, jelikož hodnoty pro 20 %  $BaTiO_3$  ( $\epsilon_r = 89,2$ ) a 10 %  $BaTiO_3$  ( $\epsilon_r = 71,9$ ) jsou si velice blízké.



Obr.27 Závislost permitivity na množství  $ZrO_2$

## 8.6. Piezoelektrický koeficient a Ztrátový faktor

Vzorky jejichž měření jsou zaznamenány na Obr.28 a,b jsou vzorky slinované pomocí konvenčních slinovacích metod. Pro piezoelektrický koeficient  $d_{33}$  byl pozorován pokles této hodnoty s nárůstem množství  $ZrO_2$  kdy, již hodnoty pro směsi typu 0,8 jsou nízké  $d_{33} = 9 \text{ pm/V}$ . Při dalším nárůstu množství  $ZrO_2$  klesají hodnoty výrazně na  $d_{33} = 1,7 \text{ pm/V}$  a pro směsi s obsahem pod 0,2  $BaTiO_3$  už je hodnota  $d_{33}=0$ .



Obr.28 a) Závislost piezoelektrického faktoru  $d_{33}$  na množství  $ZrO_2$ , b) Závislost ztrátového faktoru na množství  $ZrO_2$

Hodnoty ztrátového faktoru konvenčně slinovaných vzorků značí klesající trend s rostoucím množstvím  $ZrO_2$  po složení 0,6 $BaTiO_3$ , kdy nabývá nejnižších hodnot  $\eta = 47\%$ . Další nárůst obsahu  $ZrO_2$  má za následek nárůst ztrátového faktoru na hodnotu  $\eta = 89\%$ , která při dalším nárůstu obsahu  $ZrO_2$  nevykazuje tendenci se měnit.



## 9. Diskuse

V této práci se podařilo vytvořit kompaktní BaTiO<sub>3</sub> keramiku dopovanou ZrO<sub>2</sub> v šesti koncentracích 10, 20, 40, 60, 80 a 90 hm% ZrO<sub>2</sub>. Z namíchaných směsí byla po vyliisování určena slinovací teplota z dilatometrických měření viz Obr.22. Pro konvenční slinování 1280°C a 1200°C pro SPS. Výsledné vzorky konvenčního slinování a SPS jsou zobrazeny v pořadí na Obr.18 a Obr.19. Vzorky slinované konvenčně po vzhledové stránce nevykazovaly žádné problémy. Vzorky se po slinutí nezkroutily ani neobsahovaly viditelné vady jako praskliny, bubliny či trhliny. Po slinutí zůstaly bílé až nažloutlé a vzorky s nejnižším obsahem ZrO<sub>2</sub> byly namodralé. Nicméně vzorky slinované pomocí SPS byly pro nejnižší obsah ZrO<sub>2</sub> černé a bylo zapotřebí je podrobit žihání v peci při 800°C po dobu 1 hodiny ve vzduchu pro odstranění uhlíku, který byl pravděpodobně zodpovědný za toto zčernání. Toto zčernání zároveň poukázalo na skutečnost, že v těchto případech nástřík NB nezabránil průniku uhlíku do vzorku. Některé vzorky nicméně zůstaly černé a byl u nich tedy předpoklad vodivosti. Odstranění tohoto problému by bylo možné pomocí prodloužení prodlevy při žihání, navýšení žihací teploty nebo kombinací obou variant [68]. Po vyžihání byly vzorky zbrušeny do rozměrů a rovnoměrnosti povrchu nutné pro měření el.vlastností.

Před tímto měřením byla na vzorcích z SPS určena relativní hustota. Ta byla určena i pro vzorky, na kterých byla prováděna dilatometrická měření pro určení slinovací teploty. Nejvyšší hustotu vykazalo složení o 90 hm% jak při SPS, tak u dilatometrických vzorků. Z hustoty zaznamenané u vzorků z SPS (Obr.22 b) je patrný trend poklesu hustoty s klesajícím množstvím ZrO<sub>2</sub> do složení s 40 hm% ZrO<sub>2</sub> kde se vyskytuje minimum o 94,3 % rel.hustoty. S dalším poklesem ZrO<sub>2</sub> je patrný nárůst hustoty. Tento trend poklesu do minima a následného nárůstu je viditelný i v grafu hustoty z dilatometrických vzorků (Obr.22 a). Trend poklesu hustoty s rostoucím množstvím BaTiO<sub>3</sub> byl pozorován i v práci Sirirat et al.[69] ve které, byly vytvořeny kompozity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí konvenčního slinování. V jejich práci byly však zkoumány pouze složení s přidaným množstvím Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v jednotkách mol%. Je tedy možné porovnávat pouze trend pro nízké obsah přidaného materiálu. Jelikož, se minimum hustoty vyskytuje v oblasti ve které, jsou si podíly jednotlivých materiálů blízké, je možné, že za nižší hustotu jsou zodpovědné odlišné slinovací vlastnosti ZrO<sub>2</sub> a BaTiO<sub>3</sub>. Minimum je na straně s větším množstvím BaTiO<sub>3</sub>, které jak je vidět z dilatometrických měření přestává zhutňovat za nižších teplot. Menšinové ZrO<sub>2</sub> však dále slinuje, ale kvůli skutečnosti, že je v menšině neumožní další zhutnění.

Z dilatometrických měření na Obr.23 je patrné největší zhutnění u vzorků s vysokým obsahem ZrO<sub>2</sub> a s jeho snižujícím se množstvím zhutnění klesá. Množství ZrO<sub>2</sub> má také vliv na počáteční teplotu slinování, která se s ubývajícím ZrO<sub>2</sub> posunuje k vyšším teplotám. Nejvýraznější změna ve slinovacím chování se nachází někde v oblasti mezi 60 a 40 hm% ZrO<sub>2</sub>. Dilatometrické záznamy z procesu v SPS na Obr.24 mají dvě části. První část je pro všechna složení stejná a začíná v oblasti 750°C. Druhá část navazuje na první a v této se již jednotlivé složení liší. Záznamy v tomto případě poukazují na vliv ZrO<sub>2</sub> na BaTiO<sub>3</sub> a obráceně. V obou případech dochází při představení menšího

množství dodatkového materiálu (ať už  $ZrO_2$  do  $BaTiO_3$  nebo naopak) k poklesu slinovací teploty v druhé části slinování, kdy výraznější vliv má přidání nižšího množství  $ZrO_2$  do  $BaTiO_3$ . Nejnižší teplota začátku druhé části slinování  $850^\circ C$  byla pro 20 hm%  $ZrO_2$ . Snížení tohoto množství na 10 hm%  $ZrO_2$  mělo za následek nárůst odpovídající teploty na  $1000^\circ C$  a navýšení na 40 hm% způsobí posun této teploty na  $950^\circ C$ . Na druhé straně spektra složení se tento pokles vyskytl také, ale ve výrazně nižší intenzitě. Pokles počátku druhé části slinování se posunul o  $45^\circ C$  pro složení s 60 hm%  $ZrO_2$  v porovnání se složením s 90 hm%  $ZrO_2$ . Stejně ovlivnění teploty bylo pozorováno v práci Nateghi a Barzegari 2008 [70], ve které bylo zacházeno se stejnými materiály  $BaTiO_3$  s příměsí  $ZrO_2$ . Oproti této práci však bylo odhaleno toto chování i pro zpracování pomocí SPS.

Z měření piezoelektrických vlastností se ukázalo jako nejlepší složení s 20 hm%  $ZrO_2$ , pro které bylo naměřeno  $d_{33} = 9 \text{ pm/V}$  tato hodnota je pro  $BaTiO_3$  extrémně nízká, jelikož hodnota  $d_{33}$  se pro tento materiál pohybuje ve stovkách  $\text{pm/V}$  [28]. Nárůst množství  $ZrO_2$  měl za následek rychlý pokles této hodnoty na nulu od složení s 80 hm%  $ZrO_2$ . Pokles piezoelektrických hodnot může způsobovat množství  $ZrO_2$ , které má vyšší Youngův modul než  $BaTiO_3$  (205 GPa[71] vs 67GPa[72]) a tím pádem brání deformaci materiálu a generování el. potenciálu. Vzorky slinované SPS s 10 hm%  $ZrO_2$ , které byly černé i po vyžhání vykazovaly nulové  $d_{33}$ . Tato skutečnost byla zapříčiněna vodivostí vzorků, která byla zjištěna při měření dielektrické konstanty. Ta je pro toto složení sice nejvyšší  $\kappa = 3650$ , ale došlo u nich k průrazu.

V polarizačních křivkách se ukazuje jako nejvhodnější složení s 20 hm%  $ZrO_2$ , při kterém má P-E smyčka největší plochu, a tedy vykazuje tedy nejvyšší uchování energie. Menší množství  $ZrO_2$  vykazuje menší plochu, zatímco další navýšení množství  $ZrO_2$  mění charakter smyčky, který je od 80 hm%  $ZrO_2$  lineární. S vysokým množstvím  $ZrO_2$  se tedy ztrácí hysterezní chování materiálu, pro které jsou piezoelektrické materiály známé a využívané.[6]

Z výše uvedených výsledků je patrné, že je možné vytvořit keramiku o těchto složeních vykazující piezoelektrické vlastnosti. Nicméně pro dosažení lepších výsledků je zapotřebí provést následující opatření:

- Odstranit vodivost přítomnou u vzorků slinovaných pomocí SPS navýšením teploty žhání, nebo prodloužením prodlevy [73]
- Držet se složení s vyšším obsahem  $BaTiO_3$  pro dosažení lepších piezoelektrických vlastností, kterých se drží i ostatní práce zabývající se piezoelektrickými materiály.[31, 32, 33]
- Najít vhodný obsah  $ZrO_2$  pro snížení počáteční slinovací teploty. Jelikož složení obsahující dva rozdílné materiály má často slinovací teplotu někde mezi slinovacími teplotami těchto materiálů v čisté podobě.[6]

## 10. Závěr

Byla vytvořena hutná keramika  $\text{BaTiO}_3$  dopovaná  $\text{ZrO}_2$ . Nejdříve byly vytvořeny ze směsí komerčně dostupných prášků zdrojových keramik  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  v několika variantách hm% rovnoměrně rozprostřených napříč celým spektrem  $\text{BaTiO}_3 - \text{ZrO}_2$ . Z těchto směsí byly vytvořeny vzorky, které byly slinovány pomocí konvenčního slinování a pomocí Spark Plasma Sintering. Vzorky určené pro konvenční slinutí bylo zapotřebí nejdříve zformovat do pevných disků za použití lisu a formy o průměru 16 mm za působení síly 4kN. Pro dosažení co možná nejvyšší hustoty již před slinováním byly tyto vzorky také podrobeny izostatickému lisování v kapalině pod tlakem 300 MPa. Vzorky slinované konvenčně byly slinovány v peci na teplotě 1280°C s výdrží 2 hodiny. Tyto konvenčně slinované vzorky vykazovali piezoelektrické vlastnosti, které s rostoucím obsahem  $\text{ZrO}_2$  klesaly. U vzorků slinovaných pomocí SPS nebylo zapotřebí využití lisování před slinováním. Stlačení bylo součástí programu v SPS. Prášek byl nasypán do grafitické formy, která byla vyložena grafitickým papírem pro snazší vyjmutí vzorků po slinutí. Na grafitický papír byl navíc nanese nitrid boru pro zabránění vniku uhlíku do vzorků. Nicméně i přes toto opatření byla zjištěna kontaminace vzorků pravděpodobně uhlíkem. Pro odstranění této vady byly vzorky vyžháný v peci na 800°C po dobu 60 minut. Tyto vzorky se ukázaly být i po vyžhání vodivé, a tedy piezoelektricky neaktivní. Žhání bylo tedy nedostačující. Se zvyšujícím se obsahem  $\text{ZrO}_2$  také klesala počáteční teplota slinování. Tento jev byly přítomen jak u dilatometrických vzorků, tak u vzorků slinovaných pomocí SPS. Vliv  $\text{ZrO}_2$  se projevil i v hustotě slinutých vzorků. Objevila se totiž minimální hustota pro složení s 60 hm%  $\text{BaTiO}_3$ . Tento jev byl přítomen u vzorků z dilatometrických měření i u vzorků slinovaných v SPS. Je možné dosáhnout lepších výsledků při vyřešení problému kontaminace a zvolení optimálního složení s vyšším obsahem  $\text{BaTiO}_3$  s odpovídajícím množstvím  $\text{ZrO}_2$  pro snížení slinovací teploty.

## 11. Literatura

- [1] - Your Piezo Experts. *Piezo.com* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://piezo.com>
- [2] - OnScale Solve. *A History of the Piezoelectric Effect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://onscale.com/>
- [3] - Wikipedia. *Piezoelectricity* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/>
- [4] - RANDALL, C.A., R.E. NEWNHAM a L.E. CROSS. *History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO<sub>3</sub>*. Materials Research Institute The Pennsylvania State University University Park, PA 16802 USA, 2009, , 10.
- [5] - UCHINO, K. Chapter 1 - The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective. *Woodhead Publishing in Materials*. Woodhead Publishing, 2017, s. 1-92. ISBN 978-0-08-102135-4. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1>
- [6] - BARSOUM, Michael W. *Fundamentals of ceramics*. [2nd. ed.]. New York: Taylor & Francis, c2003. ISBN 0-7503-0902-4.
- [7] - University of Cambridge. *The piezoelectric dipole moment* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.doitpoms.ac.uk/>
- [8] - POPLAVKO, Yuriy a Yuriy YAKYMENKO. 5 - Piezoelectricity. *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. Woodhead Publishing, 2020, s. 161-216. ISBN 978-0-12-818835-4. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818835-4.00005-5>
- [9] - APC International Ltd. *PIEZOELECTRIC CONSTANTS* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/>
- [10] - Sensor technology Ltd. *PIEZOELECTRIC FUNDAMENTALS* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://sensortechcanada.com>
- [11] - KRAUS, Ivo a Jaroslav FIALA. *Elementární fyzika pevných látek. 2. přepracované vydání*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016. ISBN 978-80-01-05942-5.
- [12] - Whatmore R.W., Watton R. (2001) Pyroelectric Materials and Devices. In: Capper P., Elliott C.T. (eds) *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*. Electronic Materials Series, vol 8. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1607-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1607-1_5)
- [13] - Lee, M., Guo, R. & Bhalla, A. Pyroelectric Sensors. *Journal of Electroceramics* **2**, 229–242 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1009922522642>
- [14] - THAKRE, Atul, Ajeet KUMAR, Hyun-Cheol SONG, Dae-Yong JEONG a Jungho RYU. Pyroelectric Energy Conversion and Its Applications-Flexible Energy Harvesters and

Sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*. MDPI, 2019/05/10, **19**(9), 2170. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s19092170

[15] - *USING PVDF FILMS AS FLEXIBLE PIEZOELECTRIC GENERATORS FOR BIOMECHANICAL ENERGY HARVESTING*. 2017. ISSN 2336-5552.

[16] - *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*. Oxford: Pergamon, 1991, ii. ISBN 978-0-08-034720-2. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50001-0

[17] - Zheludev I.S. (1971) Domain Structure of Ferroelectrics and Antiferroelectrics. In: *Physics of Crystalline Dielectrics*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8076-4\_4

[18] - Whatmore R. (2017) Ferroelectric Materials. In: Kasap S., Capper P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9\_26

[19] - RAHMAN, Muklesur a Prabir K. MUKHERJEE. *10 - Processing of ferroelectric polymer composites*. Woodhead Publishing, 2017, s. 249-280. ISBN 978-0-08-100789-1. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00010-1

[20] - LÓH, N.J., L. SIMÃO, C.A. FALLER, A. DE NONI a O.R.K. MONTEDO. A review of two-step sintering for ceramics. *Ceramics International*. 2016, **42**(11), 12556-12572. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065

[21] - GERMAN, Randall M. *Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 247-303. ISBN 978-0-12-401682-8. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00009-4

[22] - AGRAWAL, D. 9 - Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Woodhead Publishing, 2010, s. 222-248. ISBN 978-1-84569-562-0. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1533/9781845699949.2.222

[23] - TOKITA, Masao. *Chapter 11.2.3 - Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications*. Oxford: Academic Press, 2013, s. 1149-1177. ISBN 978-0-12-385469-8. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5

[24] - ZHENGFA, Li, Li YONGXIANG a Zhai JIWEI. Grain growth and piezoelectric property of KNN-based lead-free ceramics. *Current Applied Physics*. 2011, **11**(3, Supplement), S2-S13. ISSN 1567-1739. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.04.014

[25] - ZHAI, Yuzhi, Yan SUN, Juan DU, Jingjing JIN a Zongjun ZHANG. The effects of terbium oxide on phase transition and electronic properties of potassium-sodium niobate-based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, **776**, 984-992. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.363

- [26] - ASSI, Mohammed Abdulrazzaq, Mohd Noor Mohd HEZMEE, Abd Wahid HARON, Mohd Yusof Mohd SABRI a Mohd Ali RAJION. The detrimental effects of lead on human and animal health. *Veterinary world*. Veterinary World, 2016/06/, **9**(6), 660-671. ISSN 0972-8988. Dostupné z: doi:10.14202/vetworld.2016.660-671
- [27] – M.Acosta, N.Novak, V.Roias, S.Patel, R.Vaish, J.Koruza, G.A.Rossetti Jr., and J.Rödel, “BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives“, *Applied Physics Reviews* **4**, 041305 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- [28] - JIANG, Chao, Xuefan ZHOU, Kechao ZHOU, Chao CHEN, Hang LUO, Xi YUAN a Dou ZHANG. Grain oriented Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics with giant strain response derived from single-crystalline Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> templates. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**(6), 1377-1383. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.025>
- [29] - BUSCAGLIA, Maria Teresa, Massimo VIVIANI, Zhe ZHAO, Vincenzo BUSCAGLIA a Paolo NANNI. Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Core–Shell Particles and Fabrication of Dielectric Ceramics with Local Graded Structure. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2006/08/01, **18**(17), 4002-4010. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm060403j
- [30] - ARSHAD, Muhammad, Huiling DU, Muhammad Sufyan JAVED, Asghari MAQSOOD, Iqra ASHRAF, Shahid HUSSAIN, Wanli MA a Hongpei RAN. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*. 2020, **46**(2), 2238-2246. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.208>
- [31] - LI, Lingxia, Jialing XIE, Menglong WANG a Kai ZHANG. Colossal permittivity (Nb, Mg) co-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics with excellent temperature stability and high insulation resistivity. *Ceramics International*. 2021, **47**(7, Part A), 10072-10078. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.154>
- [32] - LIU, Wenfeng, Jiageng WANG, Xiaoqin KE a Shengtao LI. Large piezoelectric performance of Sn doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics deviating from quadruple point. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **712**, 1-6. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.013>
- [33] - KIMURA, Takeshi, Qiang DONG, Shu YIN, Takatoshi HASHIMOTO, Atsushi SASAKI a Tsugio SATO. Synthesis and piezoelectric properties of Li-doped BaTiO<sub>3</sub> by a solvothermal approach. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, **33**(5), 1009-1015. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.007>
- [34] - ZAHRA KRIMECH, Fatima a Salaheddine SAYOURI. Structure and dielectric behavior of Cu-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Materials Today: Proceedings*. 2020, **30**, 909-917. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.349>



- [35] - KUMAR, Yogeswar, Mahamad MOHIDDON, Alok SRIVASTAVA a Kanhaiya Lal YADAV. Effect of Ni doping on structural and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. 2009/12/01, **16**, 390.
- [36] - LIMBOECK, T. a E. SOERGEL. Evolution of ferroelectric domain patterns in BaTiO<sub>3</sub> at the orthorhombic ↔ tetragonal phase transition. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2014/10/13, **105**(15), 152901. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4897361
- [37] - GHAYOUR, Hamid a Majid ABDELLAHI. A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics. *Powder Technology*. 2016, **292**, 84-93. ISSN 0032-5910. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.01.030
- [38] - CHEN, Cheng-Sao, Pin-Yi CHEN, Chen-Chia CHOU a Chang-Shun CHEN. Microwave sintering and grain growth behavior of nano-grained BaTiO<sub>3</sub> materials. *Ceramics International*. 2012, **38**, S117-S120. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.063
- [39] - YOON, Songhak, Jürgen DORNSEIFFER, Yan XIONG, Daniel GRÜNER, Zhijian SHEN, Shoichi IWAYA, Christian PITHAN a Rainer WASER. Spark plasma sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>-powders: Consolidation behavior and dielectric characteristics: Consolidation behavior and dielectric characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, **31**(9), 1723-1731. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.035
- [40] - REN, Ke, Sisi HUANG, Yejie CAO, Gang SHAO a Yiguang WANG. The densification behavior of flash sintered BaTiO<sub>3</sub>. *Scripta Materialia*. 2020, **186**, 362-365. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.005
- [41] - JAEGER, R. E. a L. EGERTON. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley, 1962/05/01, **45**(5), 209-213. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x
- [42] - SAITO, Y., H. TAKAO, T. TANI, T. NONOYAMA, K. TAKATORI, T. HOMMA, T. NAGAYA a M. NAKAMURA. Lead-free piezoceramics. *Nature*. 2004, **432**(7013), 84-87. Dostupné z: doi:10.1038/nature03028
- [43] - THONG, Hao-Cheng, Chunlin ZHAO, Zhen ZHOU, et al. Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO<sub>3</sub>-based piezoelectric ceramics. *Materials Today*. 2019, **29**, 37-48. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.04.016
- [44] - HAO, Jigong, Wei LI, Jiwei ZHAI a Haydn CHEN. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2019, **135**, 1-57. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.08.001
- [45] - BANERJEE, Swagata, Satyaranjan BAIRAGI a S. WAZED ALI. A critical review on lead-free hybrid materials for next generation piezoelectric energy harvesting and

conversion. *Ceramics International*. 2021, **47**(12), 16402-16421. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.054>

[46] - LI, Peng, Jiwei ZHAI, Bo SHEN, Shujun ZHANG, Xiaolong LI, Fangyuan ZHU a Xingmin ZHANG. Ultrahigh Piezoelectric Properties in Textured (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Ceramics. *Advanced Materials*. John Wiley, 2018/02/01, **30**(8), 1705171. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201705171>

[47] - FANG, Jian, Xiaohui WANG, Zhibin TIAN, Caifu ZHONG, Longtu LI a Ruzhong ZUO. Two-Step Sintering: An Approach to Broaden the Sintering Temperature Range of Alkaline Niobate-Based Lead-Free Piezoceramics: An Approach to Broaden the Sintering Temperature Range of Alkaline Niobate-Based Lead-Free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley, 2010/11/01, **93**(11), 3552-3555. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04085.x>

[48] - KADDOUSSI, H., A. LAHMAR, Y. GAGOU, et al. Sequence of structural transitions and electrocaloric properties in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **713**, 164-179. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.148>

[49] - ZHANG, Yong, Huajun SUN a Wen CHEN. A brief review of Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives: Past, present and future perspectives. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018, **114**, 207-219. ISSN 0022-3697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.10.041>

[50] - LI, Wei, Jigong HAO, Wangfeng BAI, Zhijun XU, Ruiqing CHU a Jiwei ZHAI. Enhancement of the temperature stabilities in yttrium doped (Ba<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, **531**, 46-49. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.110>

[51] - VERMA, Ritesh, Ankush CHAUHAN, Khalid Mujasam BATOO, Rajesh KUMAR, Muhammad HADI a Emad H. RASLAN. Structural, morphological, and optical properties of strontium doped lead-free BCZT ceramics. *Ceramics International*. 2021, **47**(11), 15442-15457. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.110>

[52] - ZHANG, Donghui, Yueli ZHANG a Shenghong YANG. Microstructure and electrical properties of tantalum doped (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.90</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015, **26**(2), 909-915. ISSN 1573-482X. Dostupné z: doi:[10.1007/s10854-014-2481-2](https://doi.org/10.1007/s10854-014-2481-2)

[53] - FENG, Fan a Yan YAN. Large electrostrictive effect in Mn-doped BCZT ferroelectric ceramics. *Ceramics International*. 2019, **45**(17, Part A), 21315-21320. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.115>

[54] - WANG, Zhe, Wei LI, Ruiqing CHU, Jigong HAO, Zhijun XU a Guorong LI. Strong luminescence and high piezoelectric properties in Pr-doped (Ba<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub>



multifunctional ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, **689**, 30-35. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.307>

[55] - VERMA, Ritesh, Ankush CHAUHAN, Khalid Mujasam BATOO, Muhammad HADI, Emad H. RASLAN, Rajesh KUMAR, Muhammad Farzik IJAZ a Abdulaziz K. ASSAIFAN. Structural, optical, and electrical properties of vanadium-doped, lead-free BCZT ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, **869**, 159520. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159520>

[56] - PARJANSRI, Piewpan, Uraiwan INTATHA a Sukum EITSSAYEAM. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Nb<sup>5+</sup> doped BCZT ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2015, **65**, 61-67. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.040>

[57] - TORRES-MATHEUS, Oscar A., R. Edwin GARCÍA a Catherine M. BISHOP. Microstructural phase coexistence kinetics near the polymorphic phase boundary. *Acta Materialia*. 2021, **206**, 116579. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116579>

[58] - PISITPIPATHSIN, N. a P. KANTHA. Ferroelectric 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> ceramic with various sintering times. *Integrated Ferroelectrics*. Taylor & Francis, 2018/02/12, **187**(1), 138-146. ISSN 1058-4587. Dostupné z: doi:[10.1080/10584587.2018.1444886](https://doi.org/10.1080/10584587.2018.1444886)

[59] - SAFI, R. a H. SHOKROLLAHI. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry*. 2012, **40**(1), 6-15. ISSN 0079-6786. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.03.001>

[60] - WANG, Nan, Xudong LUO, Lu HAN, Zhiqiang ZHANG, Renyun ZHANG, Håkan OLIN a Ya YANG. Structure, Performance, and Application of BiFeO<sub>3</sub> Nanomaterials. *Nano-Micro Letters*. 2020, **12**(1), 81. ISSN 2150-5551. Dostupné z: doi:[10.1007/s40820-020-00420-6](https://doi.org/10.1007/s40820-020-00420-6)

[61] - SANDO, D, A BARTHÉLÉMY a M BIBES. BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films and devices: past, present and future: past, present and future. *Journal of Physics: Condensed Matter*. IOP Publishing, 2014, **26**(47), 473201. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:[10.1088/0953-8984/26/47/473201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201)

[62] - TIAN, Yahui, Fei XUE, Qiuyun FU, Ling ZHOU, Chaohong WANG, Haibo GOU a Mingzhi ZHANG. Structural and physical properties of Ti-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoceramics. *Ceramics International*. 2018, **44**(4), 4287-4291. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.013>

[63] - CHU, Shangjie, Ming ZHANG, Haoliang DENG, Zhaohui WANG, Yan WANG, Yanhong PAN a Hui YAN. Investigation of doping effect on electrical leakage behavior of BiFeO<sub>3</sub>

ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, **689**, 475-480. ISSN 0925-8388. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.270](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.270)

[64] - SIMÕES, A.Z., Filiberto Gonzalez GARCIA a Carla dos Santos RICCARDI. Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, **116**(2), 305-309. ISSN 0254-0584. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.036](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.036)

[65] - GONZALEZ GARCIA, F., C.S. RICCARDI a A.Z. SIMÕES. Lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> powders: Syntheses and characterization: Syntheses and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, **501**(1), 25-29. ISSN 0925-8388. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.049](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.049)

[66] - HABIB, Muhammad, Myang Hwan LEE, Fazli AKRAM, Myong-Ho KIM, Won-Jeong KIM a Tae Kwon SONG. Temperature-insensitive piezoelectric properties of lead-free BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics with high Curie temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, **851**, 156788. ISSN 0925-8388. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156788](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156788)

[67] - ALIKIN, Denis, Anton TURYGIN, Andrei KHOLKIN a Vladimir SHUR. *Ferroelectric Domain Structure and Local Piezoelectric Properties of Lead-Free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics*. 10. 2017. ISSN 1996-1944. Dostupné z: [doi:10.3390/ma10010047](https://doi.org/10.3390/ma10010047)

[68] - BIJALWAN, Vijay, Vladimir PRAJZLER, Jiří ERHART, Hua TAN, Pavla ROUPCOVÁ, Dinara SOBOLA, Pavel TOFEL a Karel MACA. Rapid pressure-less and spark plasma sintering 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 piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021, **41**(4), 2514-2523. ISSN 0955-2219. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.029)

[69] - RATTANACHAN, Sirirat, Yukio MIYASHITA a Yoshiharu MUTOH. Effect of polarization on fracture toughness of BaTiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, **24**(5), 775-783. ISSN 0955-2219. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00319-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00319-4)

[70] - NATEGHI, Mohammad a M.R. BARZEGARI. Densification and Micro-Structure Evolution of BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composites. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*. 2008/03/01, **452**, 36-40. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.155](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.155)

[71] - International Syalons. *Zirconia* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.syalons.com/>

[72] - MEMSnet. *Material: Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>), bulk* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.memsnet.org/>

- [73] - MAIWA, Hiroshi. Preparation and Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008/09/01, **47**. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.47.7646
- [74] – Structure of piezoelectric unimorph. *TDK Product Center* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://product.tdk.com/de/techlibrary/productoverview/powder-leve-sensors.html>
- [75] – ABO<sub>3</sub>-type perovskite structure. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1369702107702432-gr1\\_lrg.jpg](https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1369702107702432-gr1_lrg.jpg)
- [76] – Ferroelectric hysteresis loop. *Springer Link* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://media.springernature.com/original/springer-static/image/chp%3A10.1007%2F978-3-319-48933-9\\_26/MediaObjects/978-3-319-48933-9\\_26\\_Fig2\\_HTML.png](https://media.springernature.com/original/springer-static/image/chp%3A10.1007%2F978-3-319-48933-9_26/MediaObjects/978-3-319-48933-9_26_Fig2_HTML.png)
- [77] – Schematic depictions of typical domain structures observed in ferroelectric (a) single crystal and (b) polycrystal ceramic. *ResearchGate* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-depictions-of-typical-domain-structures-observed-in-ferroelectric-a-single\\_fig1\\_260633648](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-depictions-of-typical-domain-structures-observed-in-ferroelectric-a-single_fig1_260633648)
- [78] – Illustrative representation of the TSS-C and TSS-CW sintering plots. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0272884216306708-gr1\\_lrg.jpg](https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0272884216306708-gr1_lrg.jpg)
- [79] – Liquid phase sintering: (a) stages of sintering. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/liquid-phase-sintering>
- [80] – Heating curve of microwave sintering and conventional sintering. *Engineered Science Publisher* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [http://www.espublisher.com/uploads/article\\_html/es-materials-manufacturing/10.30919-esmm5f433\\_files/image004.gif](http://www.espublisher.com/uploads/article_html/es-materials-manufacturing/10.30919-esmm5f433_files/image004.gif)
- [81] – Schematic illustration of spark plasma sintering device. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0955221914004907-gr1.jpg>
- [82] – Phase transition temperatures at the dielectric permittivity curves of BaTiO<sub>3</sub> and equivalent polar directions under an applied electric field (E) for the polymorphic phases related to the cubic prototype perovskite structure. *MDPI* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://www.mdpi.com/materials/materials-09-00021/article\\_deploy/html/images/materials-09-00021-g002-1024.png](https://www.mdpi.com/materials/materials-09-00021/article_deploy/html/images/materials-09-00021-g002-1024.png)
- [83] – Phase diagram of the Sn-BaTiO<sub>3</sub>. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0925838817311908-gr1\\_lrg.jpg](https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0925838817311908-gr1_lrg.jpg)
- [84] – Phase diagram for Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>–(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>. *ResearchGate* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/profile/Jinghui-Gao->

4/publication/318814857/figure/fig3/AS:522411168591872@1501563936023/The-comparison-of-phase-diagram-for-PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-left-and.png

[85] – Phase diagrams of BTO solid-solutions. *Applied Physics Letters* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://aip.scitation.org/na101/home/literatum/publisher/aip/journals/content/apl/2013/apl.2013.102.issue-9/1.4793400/production/images/small/1.4793400.figures.f5.gif>

[86] - Phase diagram of the BF-BT system. *Wilay Online Library* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/cms/asset/7a167cf4-d13b-460b-8f18-9b9cd7cea2e0/adma201502424-fig-0004-m.png>

[87] - Phase diagram of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary system. *MDPI* [online]. [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://www.mdpi.com/applsci/applsci-11-01025/article\\_deploy/html/images/applsci-11-01025-g003-550.jpg](https://www.mdpi.com/applsci/applsci-11-01025/article_deploy/html/images/applsci-11-01025-g003-550.jpg)

## 12. Seznam použitých zkratek a symbolů

### Zkratky

PZT -  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$   
KNN -  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$   
BTO -  $\text{BaTiO}_3$   
BFO -  $\text{BiFeO}_3$   
 $\text{ZrO}_2$  – oxid zirkoničitý  
 $\text{TiO}_2$  – oxid titaničitý  
BaO – oxid barnatý  
 $\text{ABO}_3$  – obecný vzorec perovskytu  
IR – infra red  
PVDF – polyvinilidenfluorid  
AFM – atomic force microscopy  
TEM – transmission electrom microscopy  
HCP – hexagonal close packed  
SPS – spark plasma Sintering

### Symboly

$d_{ij}$  [pC/N] – piezoelektrický koeficient náboje  
 $d_{ij}$  [pm/V] – piezoelektrický koeficient napětí  
 $E$  [ $\text{Cm}^{-2}$ ] – el.pole  
 $E_{\text{max}}$  [ $\text{Cm}^{-2}$ ] – maximální hodnota el.pole  
 $S_{\text{max}}$  [V] – maximální hodnota el. napěří  
 $g_{ij}$  [Vm/N] – piezoelektrický koeficient napětí  
 $\epsilon_{ij}$  [-] – dielektrická permitivita  
 $Y$  [MPa] – Youngův modul  
 $k_{ij}$  [%] – elektromechanický vazebný faktor  
 $Q_m$  [-] – faktor mechanické kvality  
 $T_c$  [°C] – Curieho teplota  
 $C$  [ $\text{KAT}^{-1}\text{m}^{-1}$ ] – Curieho konstanta  
 $\Delta T$  [°C] – změna teploty  
 $P$  [ $\text{Cm}^{-2}$ ] - polarizace  
 $\Delta P$  [ $\text{Cm}^{-2}$ ] – změna polarizace  
 $p$  [ $\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ] – pyroelektrická konstanta  
 $i_p$  [A] – el.proud  
 $A$  [ $\text{m}^2$ ] – plocha  
 $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] – hustota  
 $\rho_{\text{rel}}$  [%t.d.] – relativní hustota  
 $\kappa$  [-] – dielektrická konstanta  
 $\eta$  [%] – ztrátový faktor

## 13. Seznam obrázků

- Obr.1 Schéma piezoelektrického senzoru
- Obr.2 Znázornění posloupnosti materiálů
- Obr.3 Struktura perovskytu červené jsou atom A zelený je atom B a modré označují kyslíky
- Obr.4 Reprezentace směru zatížení a měřené polarizace pro indexy a)  $d_{33}$ , b)  $d_{31}$ , c)  $d_{15}$
- Obr.5 P-E hysterezní smyčka obecného materiálu
- Obr.6 Schematické znázornění Doménové struktury v a) monokrystalu, b) polykrystalu
- Obr.7 Tepelné cykly dvoustupňového slinování nalevo varianta první, napravo varianta druhá
- Obr.8 Graf závislosti relativní hustoty na času slinování
- Obr.9 Porovnání mikrovlnného slinovacího cyklu s konvenčním
- Obr.10 Schéma procesu Spark Plasma Sintering
- Obr.11 Závislost permitivity na teplotě znázorňující změny mřížky
- Obr.12 Fázový diagram Sn – BaTiO<sub>3</sub>
- Obr.13 Znázornění typu přechodu a) Polimorphic Phase Boundary (PPB) a b) Morphotrophic phase boundary (MPB)
- Obr.14 Fázový diagram BCZT s jedním troj-bodem
- Obr.15 Fázový diagram BCZT s jedním čtyř-bodem C-T-O-R
- Obr.16 Fázový diagram BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> znázorňující MPB
- Obr.17 Fázový diagram obsahující BiFeO<sub>3</sub>
- Obr.18 Snímek konvenčně slinovaných vzorků keramiky BaTiO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>
- Obr.19 Vzorky složení 0,9 slinované v SPS před vyžháním
- Obr.20 Snímek vakuové komory SPS v použitými grafitovými deskami a formou
- Obr. 21 Záznam tepelného a tlakového cyklu pro všechny vzorky zpracované pomocí SPS
- Obr.22 Graf a) znázorňuje závislost rel.hustoty na množství ZrO<sub>2</sub> u vzorků z dilatometrických měření, graf b) znázorňuje stejnou závislost pro vzorky z SPS jako graf a)
- Obr.23 Záznam měření směsí o vybraných složeních na dilatometru
- Obr.24 Grafy a)-f) znázorňují smrštění vzorků slinovaných procesem SPS
- Obr.25 Grafy a)-e) Polarizačních (P-E) křivek pro vzorky slinuté konvenčně v peci
- Obr.26 Závislost dielektrické konstanty na průrazovém poli (Breakdown field)
- Obr.27 Závislost permitivity na množství ZrO<sub>2</sub>
- Obr.28 a) Závislost piezoelektrického faktoru  $d_{33}$  na množství ZrO<sub>2</sub>, b) Závislost ztrátového faktoru na množství ZrO<sub>2</sub>