

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Feroelektrika a jejich aplikace v elektrotechnice

Originál (kopie) zadání BP/DP

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je popsat rozdělení feroelektrik a jejich strukturu, seznámit se s probíhajícími jevy uvnitř těchto látek a dále uvést příklady materiálů, které se používají v praxi se zaměřením na feroelektrika na bázi keramiky a polymerních materiálů. V poslední kapitole teoretické části jsou uvedené příklady výroby feroelektrik na bázi keramiky.

Experimentální část je zaměřena na výrobu vzorků BaSrTiO_3 , pro jejichž přípravu byla použita precipitační syntéza. Jsou shrnuty výsledky měření frekvenčních a teplotních závislostí dielektrických vlastností připravených vzorků. Při vyhodnocování výsledků je popisována výrazná závislost vlastností na tom, zda je provedena kalcinace vzorků a následně při jaké teplotě. Zároveň je řešena problematika závislosti vlastností připravených vzorků (před kalcinací) na hodnotě pH. Na základě provedených měření je poskytnut důkaz shody chování vzorku z připraveného materiálu (vzorek s nejnižší hodnotou pH a kalcinovaný při 1200 °C) s teoretickými předpoklady.

Klíčová slova

Dielektrické materiály, elektrety, feroelektrika, piezoelektrika, pyroelektrika, antiferoelektrika, historie feroelektrik, polarizace, FRAM paměti, BaTiO_3 , KDP, PVDF, PZT keramika, sol-gel proces, precipitační metoda

Abstract

The aim of the thesis is to describe ferroelectrics, their division and structure and to get a deeper understanding of the inner events within these substances. Other point of the thesis concentrates on the ferroelectric matters based on ceramics and polymer materials. The last point of the theoretical part introduces examples of production of ceramic based ferroelectrics.

Aim of the experimental part of the thesis is a production of BaSrTiO₃ samples which were created by Co-Precipitation Method. The frequency and thermal dependence on the dielectric properties are measured in this experimental part. Evaluation of the results gives information about the significant dependence of properties in relation to execution of calcination of samples and subsequently the dependence on calcination temperature is investigated. Also the issue of dependence of properties of the prepared samples (before calcination) on the pH value is solved. Based on the measurements the verification of conformity of behavior of prepared sample (at 1200 °C calcined sample with the lowest pH) with the theoretical assumptions is obtained.

Key words

Dielectric materials, electrets, ferroelectrics, piezoelectrics, pyroelectrics, antiferroelectric, history of ferroelectric, polarization, FRAM memories, BaTiO₃, KDP, PVDF, PZT ceramics, sol-gel process, precipitation method

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 1.6.2016

Jméno příjmení

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Kadlecovi za odborné vedení práce, profesionální rady, věcné připomínky, metodické vedení práce a ochotu pomoci s jakýmkoliv problémem. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Robertu Vikovi, Ph.D. za odbornou pomoc při provádění experimentální části a panu Ing. Tomáši Džuganovi, Ph.D. za poskytnutí prvkové analýzy skenovacím elektronovým mikroskopem Phenom ProX. Tato práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607. Na závěr bych rád poděkoval svojí rodině za podporu při studiu a zpracování této práce.

Obsah

Úvod.....	1
Seznam symbolů a zkratk	2
Seznam chemických vzorců a zkratk.....	3
1 Základní teorie dielektrik.....	4
2 Historie feroelektrik	5
3 Dielektrické materiály	6
3.1 Rozdělení dielektrik	6
3.1.1 Polární a nepolární látky.....	7
3.1.2 Rozdělení pevných látek podle struktury.....	9
4 Polarizace dielektrik.....	9
4.1 Makroskopické hledisko.....	9
4.2 Mikroskopické hledisko	10
4.3 Typy polarizace.....	12
4.3.1 Elektronová polarizace	12
4.3.2 Dipólová polarizace.....	13
4.3.3 Spontánní polarizace	14
4.4 Interpretace relativní permitivity ve střídavém poli.....	16
4.5 Dielektrické ztráty.....	16
5 Elektrety.....	18
5.1 Piezoelektrika	19
5.2 Pyroelektrika.....	20
6 Feroelektrika	21
6.1 Hysterezní smyčka	22
6.2 Antiferoelektrika.....	24
7 Feroelektrické materiály	25
7.1 Titanicitan barnatý (BaTiO ₃)	25
7.2 Triglycin sulfát TGS	26

7.3	Dihydrogenfosforečnan draselný KDP	27
7.4	PZT keramika	27
7.5	Polyvinylidene flourid PVDF	28
7.6	Lithium niobát (LiNbO ₃)	28
8	Použití feroelektrik	29
8.1	Kondenzátory	29
8.2	Senzory	30
8.3	FRAM paměti	30
8.4	Využití v lékařství	32
8.5	Ultrazvuková defektoskopie	32
9	Výroba feroelektrik na bázi keramiky	33
9.1	Syntézy v tuhé fázi	33
9.2	Syntézy v kapalně fázi	34
9.2.1	<i>Sol-gel proces</i>	34
9.2.2	<i>Precipitační metoda</i>	35
10	Experimentální část	37
10.1	Postup výroby vzorku	38
10.2	Měření vzorků	39
	Závěr	48
	Seznam literatury a informačních zdrojů	50

Úvod

Feroelektrika jsou velmi zajímavé materiály se specifickými vlastnostmi, o které je stále větší zájem z důvodu celé řady nových inteligentních aplikací. Charakteristickou veličinou je pro ně Curieho teplota a jev spontánní polarizace, což znamená, že mají elektrický náboj i bez přiložení vnějšího elektrického pole. Směr polarizace pak lze měnit právě vnějším elektrickým polem. Prvním, kdo pevně stanovil jev spontánní polarizace, byl Joseph Valasek v roce 1921 a poté ho následovali další vědci v cestě za poznáním těchto slibných materiálů. Nejznámějším materiálem je titaničitan barnatý (BaTiO_3), který nachází největší uplatnění v keramických kondenzátorech. Velmi často se však používá směs dvou feroelektrik, jimiž jsou již zmíněný BaTiO_3 a titaničitan strontnatý (SrTiO_3). Vhodným poměrem těchto dvou tuhých roztoků můžeme ovlivňovat strukturu a také výrazně měnit Curieho teplotu a tím materiál přizpůsobit pro různé aplikace.

Bakalářská práce se v první části zabývá popisem vlastností a rozdělení dielektrických materiálů, což je nezbytné pro popsání chování elektretů. Jsou to obecně materiály s výskytem spontánní polarizace, patří mezi ně například piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika. Další část je věnována již zmíněným elektretům, jejich chemické struktuře, vlastnostem, konkrétním zástupcům těchto materiálů a jejich aplikacím. Poslední část bakalářské práce je zaměřená na výrobu feroelektrického materiálu na bázi keramiky a následně na měření vybraného důležitého parametru dielektrik (feroelektrik), kterým je relativní permitivita.

Seznam symbolů a zkratk

C	[F]	kapacita dielektrika
C_0	[F]	kapacita vakua
d	[m]	vzdálenost mezi elektrodami
\vec{d}	[m]	vzdálenost posunutí nábojů závislé na orientaci
\vec{E}	[V·m ⁻¹]	intenzita elektrického pole
\vec{E}_L	[V·m]	intenzita lokálního pole působící v místě dipólu
\vec{M}	[C·m]	dipólový moment
n	[-]	počet indukovaných dipólových momentů
\vec{P}	[C·m ⁻²]	vektor polarizace
P_r	[C·m ⁻²]	remanentní polarizace
P_s	[C·m ⁻²]	spontánní polarizace
P_z	[W]	ztrátový výkon
q	[C]	velikost náboje
S	[m ²]	plocha elektrod
T	[°C]	aktuální teplota
T_c	[°C]	Curieho teplota
$\text{tg } \delta$	[-]	ztrátový činitel
U	[V]	hodnota napětí přiloženého na dielektrikum/izolant
\vec{u}	[C·m]	průměrná hodnota dipólového momentu částice
ΔV	[m ³]	objemový element látky
α	[F·m ²]	polarizovatelnost
ϵ_r	[-]	relativní permitivita
ϵ_0	[-]	permitivita vakua
$\epsilon' (\epsilon_r')$	[-]	reálná složka relativní permitivity
$\epsilon'' (\epsilon_r'')$	[-]	imaginární složka relativní permitivity
σ	[S·m ⁻¹]	konduktivita (měrná elektrická vodivost)
τ	[s]	relaxační doba
ω	[s ⁻¹]	úhlový kmitočet

Seznam chemických vzorců a zkratek

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dihydrát chloridu barnatého
BaTiO_3	Titaničitan barnatý
BST	Barium stroncium titanát BaSrTiO_3
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Butoxid titaničitý
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Ethylalkohol (96% P.A.)
CaTiO_3	Perovskit
KDP	Dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4)
LiNbO_3	Lithium niobát
NaOH	Hydroxid sodný
PbZrO_3	Zirkoničitan olovnatý
PLZT	PZT s příměsí lanthanu (La)
PVDF	Polyvinylidene flourid ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$)
PZT	Sloučenina PbTiO_3 a PbZrO_3
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahydrát chloridu strontnatého
SrTiO_3	Titaničitan strontnatý
TGS	Triglycin sulfát $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

1 Základní teorie dielektrik

Dielektrika jsou všeobecně látky, které nevedou elektrický proud, protože neobsahují volně pohyblivé nosiče elektrické náboje. [1] Pojmy dielektrikum a izolant jsou často pokládány za rovnocenné. Není tomu ovšem tak, izolanty jsou podskupinou dielektrik a mají jistou „přidanou“ hodnotu. Izolanty se používají pro oddělení dvou míst s různým elektrickým potenciálem. Platí tedy, že izolanty jsou podskupinou dielektrik, kde každý izolant je dielektrikum avšak ne všechny dielektrika jsou izolanty. [2, 3]

Po vložení dielektrika do elektrického pole se projevuje jeho charakteristická vlastnost tvorby vlastního vnitřního elektrického pole a tomuto jevu říkáme polarizace. [3] Tento jev se dá chápat jako zelektrizování prostředí a dielektrika lze označit za aktivní prvky, u kterých může dojít k polarizaci díky jejich strukturnímu uspořádání. Dielektrik je všeobecně mnoho druhů a dají se dělit podle různých vlastností, jednou z nich je schopnost polarizace. Významnou skupinou dielektrik jsou feroelektrika, která jsou výjimečná především díky svojí vysoké hodnotě relativní permitivity a její změně při Curieho teplotě. Relativní permitivita dosahuje největších hodnot u feroelektrických keramik a to až 10^6 , zatímco u běžných dielektrik bývá 5 až 10. [2] Důvodem veliké permitivity je doménová struktura látky, u které se v určitém teplotním rozsahu projevuje spontánní (samovolná) polarizace, tedy bez působení vnějšího elektrického pole. [2]

Podskupinou dielektrik jsou izolanty, což jsou látky, jejichž hlavní schopnost je klást velký odpor procházejícímu proudu. Využívají se zejména k izolování vodivých těles s různým potenciálem a zabraňují průchodu proudu mezi nimi. Mezi jejich hlavní parametry patří průrazné napětí a rezistivita (měrný elektrický odpor), která dosahuje u dobrých izolantů až $10^{12} \Omega\text{m}$. [3]

2 Historie feroelektrik

Historické kořeny objevení feroelektrického jevu sahají až do minulého století. Československá věda zaujímá čestné místo ve zkoumání feroelektrických materiálů díky Čechoameričanovi prof. Josephovi Valaskovi. Ten v roce 1921 při experimentu zjistil a správně identifikoval jev spontánní polarizace krystalů Siegnettovi soli (vínan sodno-draselný), v některých publikacích označovaná jako Rochelleova sůl. [1] Vlastnosti této látky se velmi podobali magnetickým vlastnostem železa, ale byly závislé na předchozím elektrickém namáhání. Stanovil analogii mezi hysterezními křivkami magnetického a elektrického pole. [4]

Po dlouhých 14 let byl předmětem zkoumání pouze jeden materiál. V roce 1935 objevil Paul Scherrer novou látku vykazující feroelektrické vlastnosti, dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4) [4]. Byly to více symetrické krystaly a práce s nimi byla výrazně jednodušší, ale feroelektrický jev byl omezen teplotou do $-150\text{ }^\circ\text{C}$. [5]

Začátek druhé světové války, v roce 1939, vedl ke zvýšené pozornosti a výzkumu feroelektrických materiálů, hlavně pro sonarové systémy na detekci ponorek a další vojenské aplikace. V roce 1942 byl objeven titaničitan barnatý (BaTiO_3), první uměle vyrobené perovskitové feroelektrikum. Perovskit je přírodní materiál s krystalovou strukturou, jeho chemický vzorec je (CaTiO_3). Titaničitan barnatý našel uplatnění především v kondenzátorech. [4]

Období mezi lety 1950 a 1960 bylo obdobím rychlého růstu v počtu objevených feroelektrik. V tomto období se počet známých feroelektrik zvýšil ze tří nebo čtyř feroelektrických perovskitů v roce 1950 až na dvacet pět pevně stanovených feroelektrik, více než dvacet určitých perovskitových sloučenin, a nesčetně tuhých roztoků na začátku roku 1960. [5]

Piezoelektrické vlastnosti biologických a polymerních materiálů byly zkoumány již v letech 1950 až 1960, ale až v roce 1969 byl objeven silný piezoelektrický efekt v polymerních PVDF materiálech (polyvinylidene flourid nebo polyvinylidene difluorid). Vzhledem k celé řadě současných a potenciálních aplikací piezoelektrických polymerních materiálů se toto téma nyní vyvinulo do velmi aktivní oblasti výzkumu. [5, 6]

V letech 1970 až 1980 se výzkum zaměřoval především na dopovaný titaničitan barnatý (BaTiO_3). Ten vedl k objevu pozoruhodné změny odporu v Curieho bodě a sliboval využití v mnoho aplikacích. [5]

Od roku 1990 mluvíme o věku integrace feroelektrických materiálů do nejrůznějších aplikací např. kondenzátory, měniče, elektrooptické spínače, MEMS (mikroelektromechanický systém) a mnoho dalších. [7]

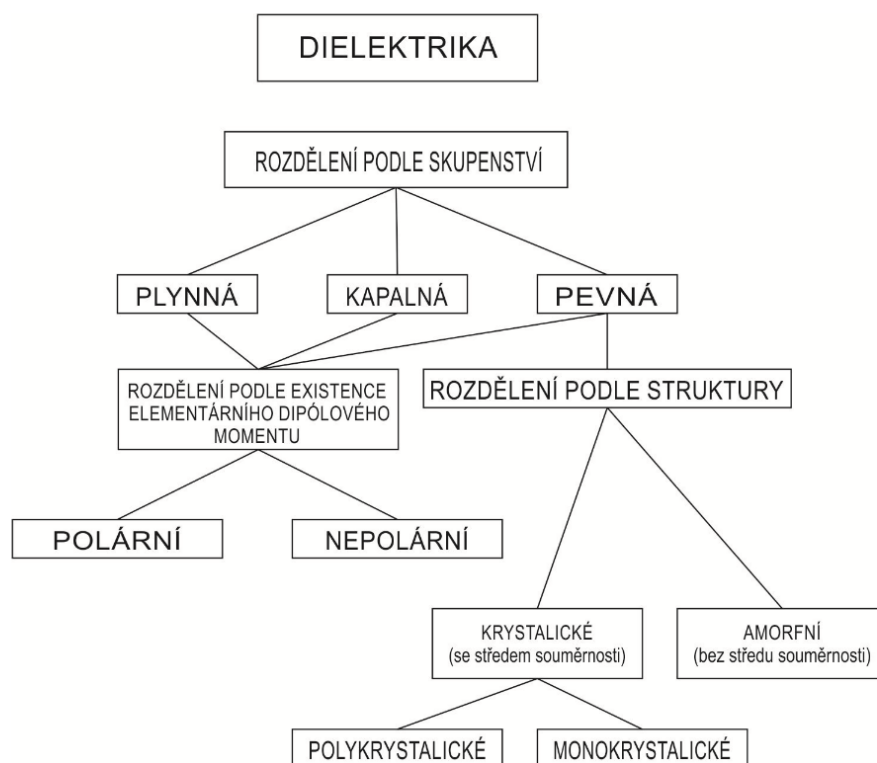
V současné době se vyvíjejí stále nové anorganické, polymerní, keramické a další materiály s nejvhodnějšími vlastnostmi s důrazem na vysokou kvalitu. Využití nacházejí feroelektrické materiály například v lékařství, počítačových aplikacích (FRAM, DRAM paměti) nebo při vývoji kondenzátorů s velmi vysokou hodnotou kapacity nezávislou na čase, teplotě a vlhkosti. [6]

3 Dielektrické materiály

Jak již bylo zmíněno, dielektrické materiály jsou schopny se polarizovat po vložení do elektrického pole. Existuje mnoho materiálů s různými vlastnostmi a specifikacemi, proto je důležité jejich rozdělení.

3.1 Rozdělení dielektrik

Dielektrika dělíme do tří skupin podle skupenství (pevná, plynná a kapalná), dále dle uspořádání a schopnosti vytvářet dipólové momenty (na polární a nepolární) a podle struktury (krystalické a amorfní). Z hlediska fyzikálních vlastností, elektrických vlastností i náročnosti a proveditelnosti matematického popisu chování je důležité dělení podle skupenství. Podrobné rozdělení je znázorněno na obr. 1. [3]



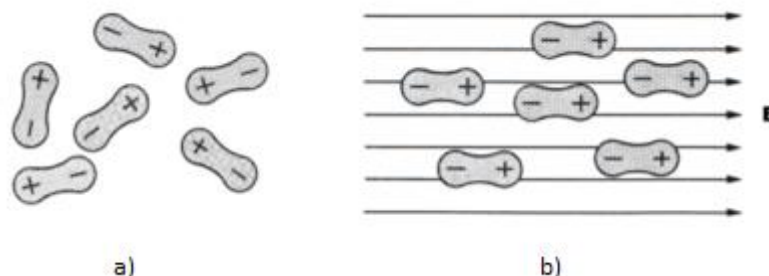
Obr. 1 Rozdělení dielektrik [3]

3.1.1 Polární a nepolární látky

Jako polární dielektrika označujeme ta dielektrika, jejichž molekuly mají náboje rozloženy tak, že jako celek vykazují vlastnosti elektrického dipólu a mají tedy vlastní elektrický dipólový moment. [8] Existenci těchto dipólových momentů určuje struktura látky. Zda je molekula polární či nepolární souvisí s typem vazby mezi jednotlivými atomy a jejich prostorovým uspořádáním. [3]

- **Iontová vazba** - Vytváří zpravidla polární molekuly, pokud je složena pouze ze dvou iontů, je vždy polární. Jestliže molekula obsahuje více než dva ionty, pak tato molekula může být polární, ale taky nemusí (v závislosti na vzájemné orientaci jednotlivých vazeb mezi ionty v molekule). [8]
- **Kovalentní vazba** - Pokud jsou vázány dva stejné atomy kovalentní vazbou s dokonale symetrickým uspořádáním elektronových obalů, pak je výsledná molekula nepolární. [8]

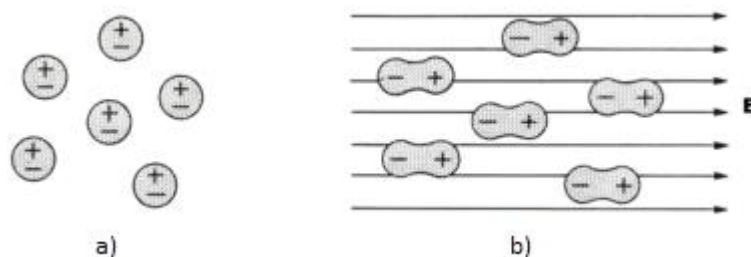
Po vložení polárního dielektrika do vnějšího elektrostatického pole se jeho molekuly budou stáčet vlivem rotačního účinku sil pole tak, aby směr vektorů jejich dipólového momentu se shodoval se směrem intenzity vnějšího elektrostatického pole. [8]



Obr. 2 Polarizace polárního dielektrika [8]

a) chaoticky rozmístěné dipóly, b) dipóly po vložení do elektrostatického pole

U nepolárních dielektrik probíhají po jejich vložení do elektrostatického pole polarizační mechanismy rozdílně (některé neprobíhají a některé probíhají v omezené míře). Síly vnějšího pole způsobí prostorové přerozdělení kladného a záporného náboje tak, že atomy nebo molekuly ve vnějším poli získají elektrický dipólový moment. Těžiště kladného náboje se posune ve směru intenzity elektrostatického pole a těžiště záporného náboje proti směru. Názorná ukázka chování nepolárního dielektrika na obr 3. [8]



Obr. 3 Nepolární dielektrikum převzato [8]

a) bez přiložení elektrostatického pole, b) po vložení do elektrostatického pole

Polárnost velmi ovlivňuje chování materiálů v elektrickém poli a může rozhodovat o použitelnosti materiálu pro reálné aplikace v dielektrickém podsystému elektrických zařízení. [3, 10]

3.1.2 Rozdělení pevných látek podle struktury

Vnitřní struktura látky je hlavním rozhodujícím faktorem všech podstatných vlastností dielektrických materiálů. Pevná dielektrika se dále dělí na krystalické a amorfnní látky. Krystalické látky mají pravidelné uspořádání částic, naopak amorfnní látky jsou charakterizovány nepravidelným uspořádáním částic v prostoru. Dále se používá dělení struktury krystalických látek na středosymetrické a nestředosymetrické. Tohoto rozdělení využíváme hlavně u speciálních dielektrik, kde mají největší zastoupení dielektrika bez středu symetrie. Jsou to například piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika. [3, 11]

4 Polarizace dielektrik

Polarizace dielektrik je děj, který nastává při vložení dielektrika do elektrického pole. Můžeme tento děj zkoumat ze dvou hledisek a to z makroskopického a mikroskopického hlediska. [3]

4.1 Makroskopické hledisko

Z makroskopického hlediska jsou pro pozorování důležité celkové vnější projevy polarizačních dějů. Nezajímá nás struktura, ani děje uvnitř látky. Na celý děj se díváme až po skončení dějů a zajímá nás tedy výsledek polarizace. [3]

Nejdůležitější dielektrickou charakteristikou z makroskopického pohledu je údaj, který vyjadřuje, jak veliký vektor polarizace \vec{P} [$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$] v něm vznikne při přiložení elektrického pole. [1]

Vektor polarizace \vec{P} můžeme definovat jako objemovou hustotu dipólového momentu (\vec{M}). Obecně lze zapsat vztah v tomto tvaru: [1, 3]

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{M}}{\Delta V} \quad (1)$$

kde

- $\Delta \vec{M}$ je dipólový moment objemového elementu ΔV , který je orientovaný v souladu se strukturou a symetrií dielektrika i orientací vektoru působícího elektrického pole \vec{E} [3]
- ΔV je objemový element látky [m^3] [3]

Vektor polarizace, je výrazně závislý na velikosti **relativní permitivity** ϵ_r . Je to materiálová vlastnost, která udává, kolikrát vzroste kapacita kondenzátoru, pokud prostor mezi jeho elektrodami vyplníme zkoumaným dielektrikem. Definujeme jí jako poměr kapacity kondenzátoru s uvažovaným dielektrikem a s vakuem. Jedná se o bezrozměrnou veličinu. [1, 3, 11]

Tedy:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} [-] \quad (2)$$

kde

- C je kapacita dielektrika [F]
- C₀ je kapacita vakua [F]

Pokud bude mezi elektrodami kondenzátoru vakuum, výsledná kapacita zůstane nulová. Z toho plyne, že vakuum je nepolarizovatelné. Po vložení dielektrika mezi dvě elektrody kondenzátoru, připojeného na napětí U₀, vzniknou na povrchu vázané náboje a dochází v něm k polarizacím. Relativní permitivita je tedy makroskopickou veličinou poskytující určitou kvantitativní informaci o složitých vnitřních změnách v dielektriku. [3, 11, 12]

4.2 Mikroskopické hledisko

Tento pohled na polarizaci dielektrika je daleko podrobnější a zabýváme se ději uvnitř materiálů. Chápeme polarizaci jako systém tvořený z podřízených elementů neboli elektrických nábojů. Zajímá nás proto vnitřní struktura dielektrika, ta je rozhodujícím faktorem rychlosti pohybu nosičů elektrického náboje a s ním spojené dipólové momenty. [3]

Dipólový moment může vzniknout nový (tzv. indukovaný). Po přiložení elektrostatického pole se nosiče kladného a záporného náboje vychýlí z původní rovnovážné polohy a tím tak vytvoří dočasné indukované dipólové momenty. S odstraněním elektrického pole dipólové momenty zanikají. [3, 12]

Druhou možností jsou určité druhy chemických vazeb, které vytvářejí ve struktuře látky vázané stálé (permanентní) dipólové momenty o různé pevnosti. Působením vnějšího elektrostatického pole se orientují souhlasně s jeho směrem a s částečnou změnou jejich velikosti. [3, 12]

Polarizovatelnost dielektrika je charakteristickou veličinou polarizačních jevů v dielektrikách. Označujeme jí $\vec{\alpha}$ a udává míru změny systému dielektrika při polarizování ve vnějším poli, tedy míru zelektrizování. [3]

Velikost elementárního dipólového momentu jednotlivých částic je dána vztahem:

$$\vec{u} = q \cdot \vec{d} \quad (3)$$

$$\vec{u} = \alpha \cdot \vec{E}_L \quad (4)$$

kde

- \vec{u} je průměrná hodnota dipólového momentu částice [C·m]
- q je velikost náboje [C]
- \vec{d} je vzdálenost posunutí nábojů závislé na orientaci [m]
- α se nazývá polarizovatelnost [F·m²]
- \vec{E}_L je intenzita lokálního pole působící v konkrétním místě dipólu [V·m] [3, 10]

Za předpokladu, že dielektrikum obsahuje pouze jeden druh nosičů elektrického náboje, můžeme pomocí polarizovatelnosti vyjádřit vektor polarizace tímto vztahem:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L \quad (5)$$

$$\vec{P} = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (6)$$

V první rovnici malé n značí počet indukovaných dipólových momentů [m⁻³] a \vec{E}_L i α mají stejný význam jako v předchozích rovnicích (3), (4). Ve vztahu (6) značí ε_r relativní permitivitu, ε_0 permitivitu vakua a \vec{E} je střední hodnota vnějšího elektrického pole. Porovnáním vztahů (5) a (6) získáme výsledný vztah pro relativní permitivitu. [3, 10]

$$\varepsilon_r = 1 + n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \vec{E}} \quad (7)$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že spolu makroskopické a mikroskopické charakteristiky souvisejí. Na velikosti relativní permitivity dielektrika se tedy podílí střední intenzita povrchového náboje \vec{E} , což je makroskopická veličina i intenzita lokálního pole \vec{E}_L , tj. intenzita elektrického pole přímo v místě konkrétního dipólového momentu. [3, 10]

4.3 Typy polarizace

Polarizace lze obecně rozdělit do několika skupin dle jejich mechanismu průběhu. O tom, jak bude konkrétní polarizační děj probíhat, rozhoduje především struktura a stavba celého dielektrika. Jak již bylo uvedeno, polarizace vzniká v dielektriku po vložení do elektrického pole. U některých materiálů však přítomnost elektrického pole není podmínkou vzniku polarizace. Existují látky, které si dokáží uchovat zpolarizování na velmi dlouhou dobu po odeznění vlivu, který polarizaci vyvolal. Těmto speciálním materiálům říkáme elektrety, u kterých se projevuje spontánní polarizace. Podskupinou elektretů jsou piezoelektrika, které nevyžadují přítomnost elektrického pole. Jsou to materiály, u kterých se vyvolá elektrická polarizace vnější deformací a naopak. [3, 12]

Při vyvolání polarizace působením elektrického pole dělíme dielektrika podle druhu nosičů elektrického náboje, které se podílí na mechanismu polarizace. V těchto případech to jsou polarizace vyvolané posunutím silně nebo slabě vázaných nosičů elektrického náboje. [3]

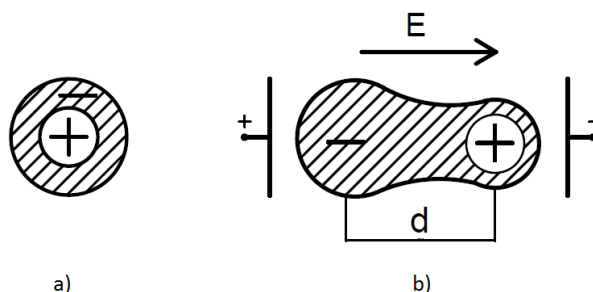
U polarizace vyvolané silně vázanými nosiči elektrického náboje používáme výraz **deformační polarizace**, někdy se označují i jako pružné nebo rychlé a dělí se podle nosiče elektrického náboje na **elektronovou**, **iontovou**, nebo jím může být i **stálý dipól**. Je-li polarizace výsledkem posunu slabě vázaných nosičů elektrického náboje, jedná se o **relaxační polarizaci**, někdy nazývanou tepelnou polarizací. Mezi tyto polarizace patří **iontová relaxační** a **dipólová relaxační** polarizace. Na polarizačních jevech se podílejí i volné nosiče elektrického náboje. V takovýchto případech se jedná o **migrační polarizace** (někdy označovány jako mezifázové) nebo o polarizace vyvolané **prostorovým nábojem**. [3]

V této práci se dále zaměříme na tři typy polarizace, jimiž jsou elektronová, dipólová a spontánní polarizace.

4.3.1 Elektronová polarizace

Při této polarizaci je nosičem náboje elektron, který je velmi silně vázaný v atomu, molekule či krystalu tak, že jej vnější elektrické pole může pouze vychýlit z rovnovážné polohy. Nepůsobí-li na náboj elektrické pole, jsou kladný i záporný náboj v rovnováze. V tomto případě atom není polarizovaný a nemá tedy ani dipólový moment. Pokud atom vložíme do elektrického pole, kladný náboj se bude přitahovat k záporné elektrodě, záporný náboj pak ke kladné elektrodě. Tím se atom vychýlí z rovnovážné polohy a dojde

k deformaci původního tvaru elektronového obalu. Nedochází zde ke tření mezi dipóly a nevznikají tedy ztráty energie při přepólování. Obě situace jsou znázorněny na obr. 4. [3, 9]



Obr. 4 Elektronová polarizace [9]

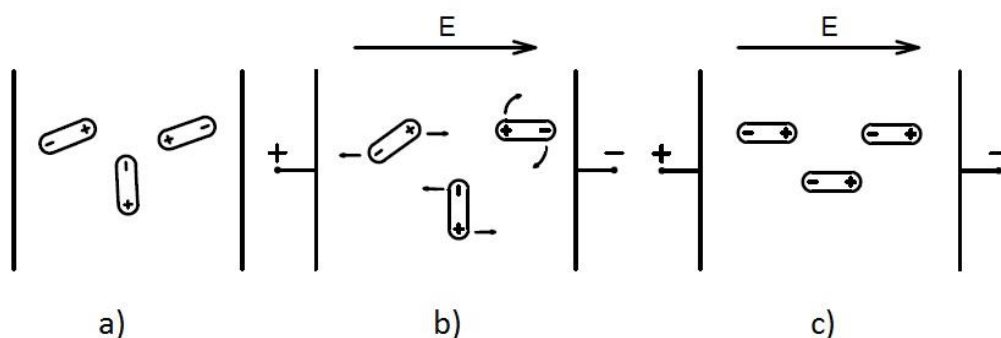
a) bez působení pole, těžiště nábojů $+ -$ splývají, b) v elektrickém poli, těžiště $+ -$ se rozestoupila na délku d

4.3.2 Dipólová polarizace

Této polarizaci se říká také tepelná orientační, díky existenci dipólových momentů, které se mohou natáčet ve směru působení elektrického pole. Při tomto natáčení (orientaci) musí molekula překonat odpor okolí a je tedy silně závislá na teplotě. Je to způsobené velmi slabými vazbami dipólových molekul v polárních látkách, které se mohou vlivem elektrického pole poměrně snadno natáčet. [3, 11]

Dipóly tedy existují i bez působení vnějšího elektrického pole. V tomto případě jsou dipóly natočeny zcela náhodně a chaoticky a výsledný dipólový moment je nulový. V případě, že látku vložíme do elektrického pole, začnou se dipóly natáčet v souladu s orientací přiloženého pole. Tím objem látky získá výsledný dipólový moment a dojde k jejímu zpolarizování. Dipólová polarizace probíhá exponenciálně s časovou konstantou tzv. **relaxační dobrou** τ a ustálí se zhruba v čase 3τ . Relaxační dobou rozumíme dobu, za kterou se dipóly vrátí do původní polohy po odstranění elektrického pole. [3, 9]

Znázornění polarizace dipólů v závislosti na přiloženém vnějším elektrickém poli můžeme vidět na obr. 5.

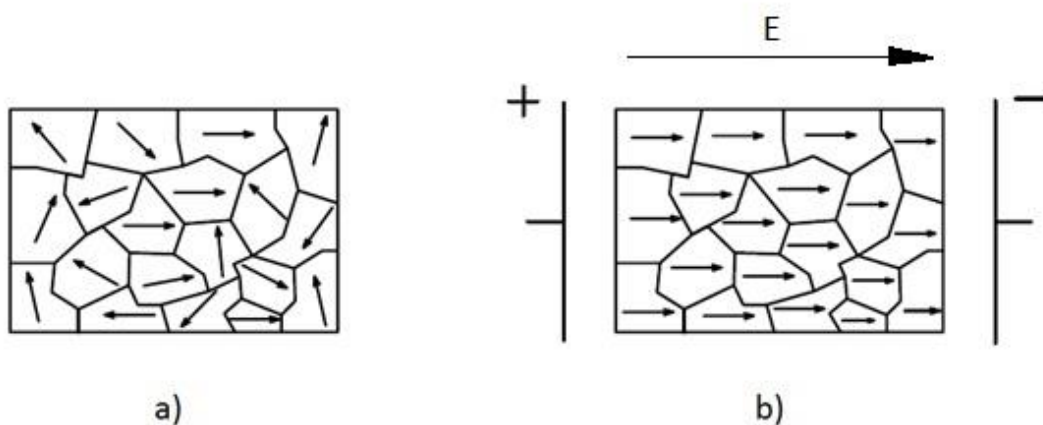


Obr. 5 Dipólová polarizace [9]

a) bez působení el. pole, b) působení slabého el. pole, c) působení silného el. pole

4.3.3 Spontánní polarizace

Dalším druhem je spontánní (samovolná) polarizace, kterou řadíme mezi speciální polarizace. Vyskytuje se v polykrystalických materiálech, které mají nestředosymetrickou strukturu, protože pouze v ní se nemusí těžiště záporného náboje shodovat s těžištěm kladného náboje. Tuto strukturu materiálu nazýváme doménová struktura, která je znázorněná na obr. 6. [3, 12]



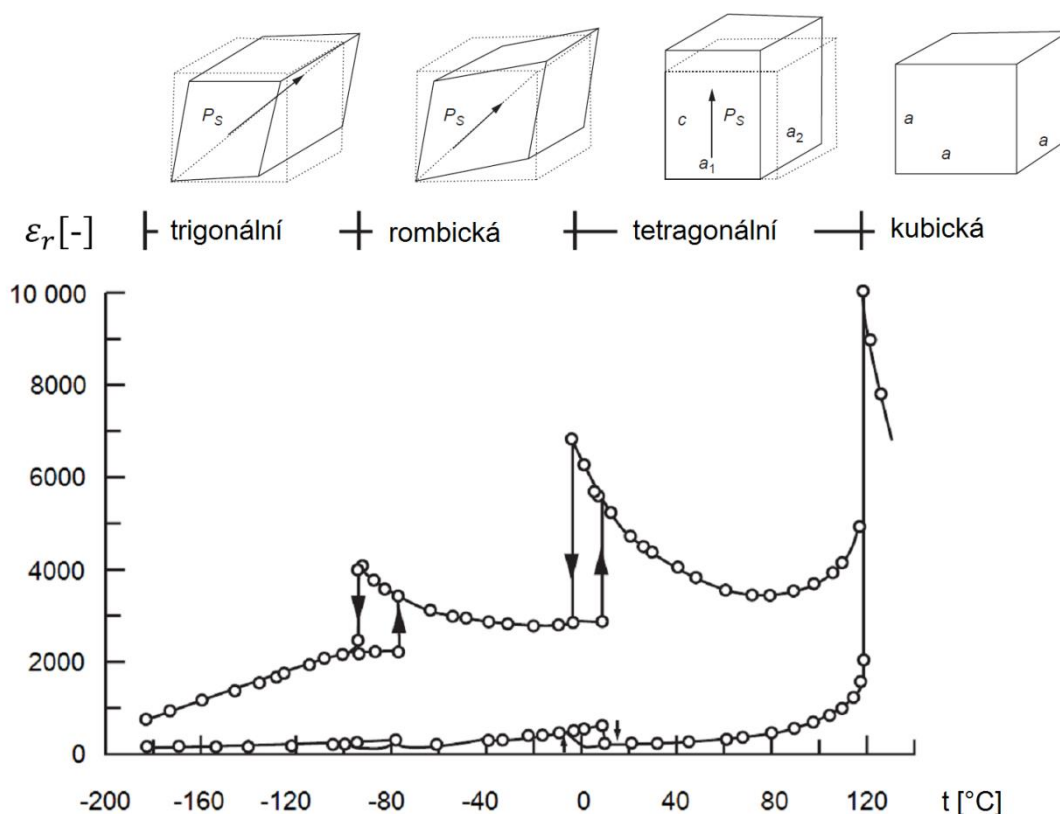
Obr. 6 Doménová struktura feroelektrických látek [9]

a) dipóly bez působení el. pole, b) dipólová struktura po vložení do el. pole

Vyskytuje se u feroelektrických materiálů, kde vzniká elektrická polarizace spontánně v důsledku fázového přechodu při kritické teplotě a to bez působení vnějšího elektrického

pole. Tato teplota se nazývá Curieho teplota a značíme jí T_c . Pod teplotou T_c vzniká v krystalu fázový přechod mezi nepolární kubickou strukturou a polární tetragonální strukturou. Typickým příkladem feroelektrického krystalu je BaTiO_3 (titanicitan barnatý). Při teplotě větší než T_c má BaTiO_3 kubickou strukturu, v níž se těžiště záporných a kladných nábojů shodují, tudíž molekula nemá dipólový moment. Avšak u teploty menší nebo rovné T_c je kubická struktura poněkud zkreslena, což vede k mírnému posunutí iontů Ba^{2+} a Ti^{4+} . Zmíněné posunutí je opravdu velmi malé, ale stačí na posunutí negativních nábojů, čímž se vytvoří dipólový moment. Výsledné elektrické momenty jednotlivých domén se navzájem vyruší a materiál se tak jeví jako nezpolarizovaný, tedy jeho výsledný dipólový moment je nulový. Jakmile vložíme materiál do elektrického pole, dipólové momenty jednotlivých domén se zorientují ve směru působícího elektrického pole. [9, 11]

Spontánní polarizace závisí především na již zmíněné teplotě a intenzitě působícího elektrického pole. Změna struktury látky v závislosti na teplotě je znázorněna na obr. 7. [9]



Obr. 7 Dielektrická konstanta ϵ_r v závislosti na teplotě s ukázkou změny struktury u materiálu BaTiO_3 [11]

4.4 Interpretace relativní permitivity ve střídavém poli

Při vystavení dielektrika střídavému elektrickému poli popisuje jeho chování frekvenčně závislá komplexní relativní permitivita $\varepsilon^*(j\omega)$. Je to základní fyzikální veličina popisující vliv prostředí na indukci elektrického pole ve střídavém elektrickém poli. Skládá se z reálné a imaginární složky a platí pro ní vztah: [3]

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (8)$$

kde $\varepsilon'(\omega)$ je frekvenčně závislá reálná složka, která představuje vlastní relativní permitivitu a je mírou kapacitního charakteru dielektrika. $\varepsilon''(\omega)$ je frekvenčně závislá imaginární složka relativní permitivity odpovídající dielektrickým ztrátám vzniklým v dielektriku namáhaném střídavým elektrickým polem, označuje se také jako ztrátové číslo. [3]

Pomocí závislosti obou složek komplexní relativní permitivity lze určit ztrátový úhel δ a následně ztrátový činitel $\operatorname{tg} \delta$ vztahem: [3]

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (9)$$

4.5 Dielektrické ztráty

Vložení dielektrika do elektrického pole vyvolá pohyb volných nosičů náboje, který má za následek přeměnu určité části energie na nevyužitou tepelnou energii. Tento jev nazýváme dielektrickými ztrátami. Obecně pro dielektrické ztráty platí, že vznikají při libovolném průběhu napětí ve střídavém i stejnosměrném poli. Následkem přeměny energie se materiál ohřívá a je v dielektrických materiálech nežádoucí. Zahřívání materiálu způsobuje zhoršení dielektrických vlastností, proto je nutné vzniklé teplo odvádět do okolí, aby nedocházelo k lokálnímu přehřátí. Veličina, kterou popisujeme tento jev, se nazývá ztrátový činitel. Udává míru vzniklých ztrát, značíme ho $\operatorname{tg} \delta$ a je žádoucí, aby byl co nejmenší. V opačném případě dochází k velikým energetickým ztrátám a v materiálu tím dochází v nadměrnému zahřívání a s tím spojeným procesem tepelného stárnutí. V některých případech však mohou být dielektrické ztráty užitečné, např. při vysoušení některých látek dielektrické povahy. [2, 3, 10]

Dielektrické ztráty lze z fyzikálního hlediska rozdělit na vodivostní, polarizační a ionizační. Celkové dielektrické ztráty jsou potom způsobené součtem všech tří druhů ztrát. Záleží také na pracovním prostředí, ve kterém je materiál používán, nejčastěji je to střídavé elektrické pole s harmonickým průběhem napětí. [2]

Máme na mysli ztráty energie, ale ve skutečnosti jde o ztrátový výkon, jelikož je energie závislá na čase a nebyla by schopna vyjádřit specifickou vlastnost látky. Platí pro něj vztah určující velikost celkového ztraceného výkonu P_Z : [2, 9, 10]

$$P_Z = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (10)$$

kde

- U je hodnota napětí přiloženého na dielektrikum / izolant [V]
- ω je úhlový kmitočet [s^{-1}]
- C kapacita kondenzátoru [F]
- $\operatorname{tg} \delta$ je ztrátový činitel [-]

Za tohoto předpokladu pak můžeme určit měrné dielektrické ztráty p_Z [$W \cdot m^{-3}$] vztahem:

$$p_Z = E^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (11)$$

Zde je patrné, že dielektrické ztráty jsou tedy závislé na frekvenci, intenzitě elektrického pole a ztrátovém čísle ($\varepsilon_r \cdot \operatorname{tg} \delta$). Na hodnotách těchto veličin závisí účel použití a také kvalita materiálů. [3, 10]

5 Elektrety

Elektrety patří do skupiny dielektrických materiálů, u kterých se projevuje přítomnost kvazi permanentních nábojů. Tyto náboje se mohou vyskytovat na povrchu nebo v objemu materiálu, nebo ve stálých vyrovnaných dipólech daných doménovou strukturou. Termín kvazi permanentní znamená, že velikost nábojů uložených v materiálu není stálá po celou dobu, ale velmi pomalu se zmenšuje, přičemž doba rozpadu náboje je velmi dlouhá a často přesahuje dobu, po kterou je elektret používán. [7, 12]

Pojem elektret zavedl již v roce 1892 britský vědec O. Heaviside. Na základě nápadné analogie magnetického a elektrického pole hledal spojitosti i mezi těmito materiály. Domníval se, že stejně jako existují v přírodě permanentní magnety, bude podobná spojitost platit i v elektrostatice, tedy permanentně elektricky polarizovaná dielektrika a tato myšlenka se potvrdila. [12 - 14]

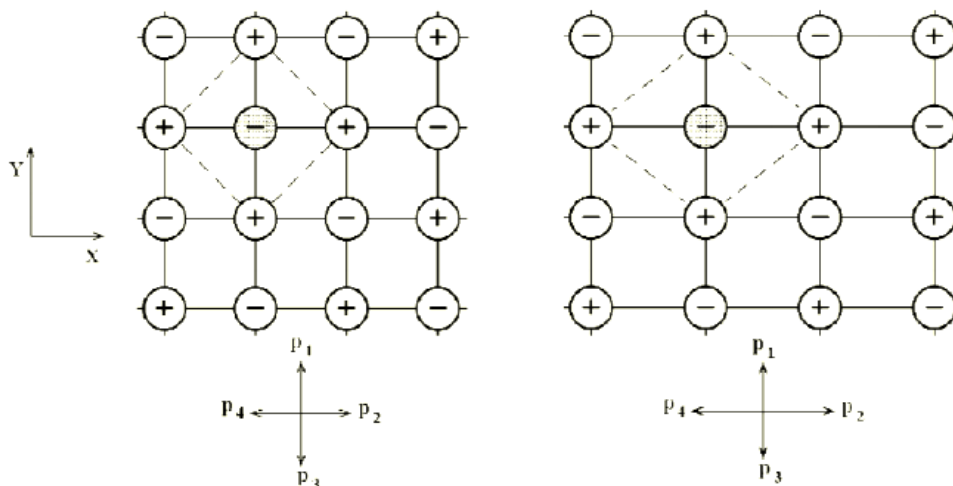
Způsob i velikost polarizace daného materiálu je dána krystalovou strukturou a typem elektretu. Následující část práce je zaměřena na tři typy elektretů, jimiž jsou piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika. Obecně totiž platí, že u elektretů se projevuje malá změna rozměrů při působení vnějších vlivů, jako je elektrické pole, mechanické namáhání, nebo změna teploty. V závislosti na struktuře materiálu může tato malá změna rozměrů vézt ke změně polarizace a tudíž k výskytu feroelektrického, piezoelektrického nebo pyroelektrického efektu. [12, 13]

Charakteristickou vlastností piezoelektrik a pyroelektrik je spontánní polarizace. Pokud se však u těchto materiálů vyskytuje navíc reverzibilní (obousměrná) polarizace, jedná se o feroelektrika. Těmi se budeme zabývat v samostatné kapitole. [7, 12]

5.1 Piezoelektrika

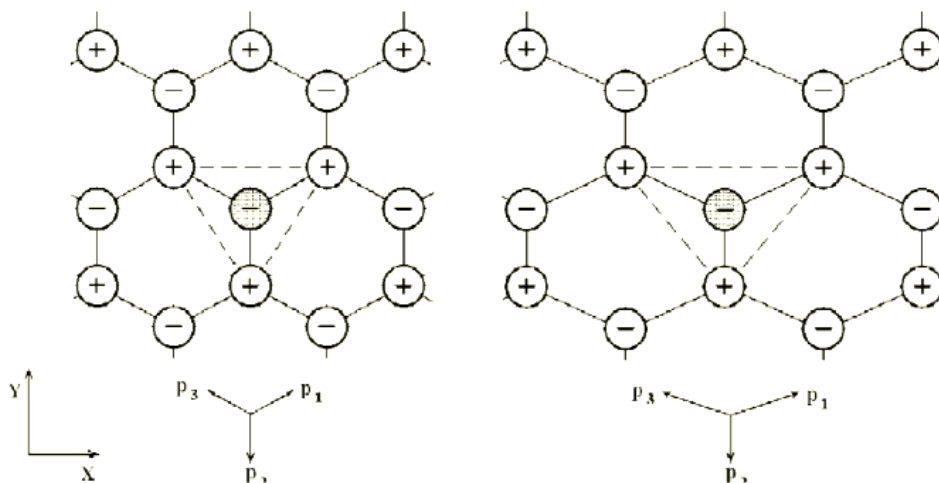
Předpona piezo- je odvozena od řeckého slova piezein, což znamená tlak. Piezoelektrika jsou materiály, ve kterých může být elektrický náboj generován mechanickým namáháním. Naopak při aplikaci elektrického pole dochází k mechanické deformaci daného materiálu, kterou nazýváme elektrostrikce. [11] Tomuto jevu říkáme piezoelektrický efekt. Vyskytuje se u krystalů s polárními molekulami a nestředosymetrickou strukturou. Obecně platí, že aplikací elektrického pole dojde vždy k vyvolání mechanické deformace geometrického tvaru materiálu, protože struktura je vytvořena z nabitých jader obklopených kompenzačním elektronovým obalem. Polarizace indukovaná aplikovaným polem způsobí změny v rozložení náboje a tím i mechanické zkreslení. [12, 14]

Pro názornou ukázkou piezoelektrického jevu použijeme srovnání s materiálem se symetrickou strukturou, v našem případě iontovou vazbou na obr. 8. V počátečním stavu, tedy bez působení pole, jsou krystaly nedeformované a náboje jsou rozmístěny symetricky v prostoru a celkový náboj je nulový. V momentě, kdy na krystal začneme působit vnější mechanickou silou, se nosiče náboje posunou, ale stále se zachová symetrie a náboj bude na povrchu nadále nulový. [14]



Obr. 8 Rozložení krystalu se symetrickou mřížkou vlevo bez působení síly, vpravo při působení vnější síly [14]

V případě piezoelektrik však mají krystaly nesymetrický tvar a ionty opačných nábojů se po působení síly mohou posunout v krystalové mřížce tak, že elektrická těžiště záporných a kladných iontů se od sebe vzdálí. Na určitých plochách krystalu se poté objeví povrchový elektrický náboj a ten vyvolá v krystalu vnitřní elektrické pole. Tento děj je znázorněn na obr. 9. [14]



Obr. 9 Krystaly s nesymetrickým uspořádáním. Vlevo mřížka bez působení vnější síly, vpravo deformace při působení síly [14]

5.2 Pyroelektrika

Pyroelektrika jsou dielektrické materiály, u kterých se projevuje spontánní polarizace, tedy bez působení elektrického pole. Jak název napovídá, předpona pyro- je odvozena od skutečnosti, že po zahřátí materiálu se v určitém teplotním rozsahu vytvoří na povrchu elektrický náboj. Pyroelektrika sice mají povrchový náboj i při stálé teplotě, avšak tento náboj je ve struktuře kompenzován a hodnota polarizace je tedy nulová. Je třeba poznamenat, že v případě nerovnoměrného zahřátí krystalu bude teplotní gradient vyvíjet i mechanické namáhání. Takže v tomto případě může mít vzorek smíšené piezoelektrické i pyroelektrické vlastnosti. Nicméně, při rovnoměrném zahřívání tento piezoelektrický jev mizí. [2, 10, 12]

Vzhledem k tomu, že pyroelektrický efekt vyplývá hlavně z teplotní závislosti spontánní polarizace polárních materiálů, vyskytuje se především u feroelektrických materiálů s jedno doménovými krystaly nebo u polárních keramik. Změna teploty způsobí odpovídající změnu polarizace a tím dojde i ke změně vyrovnávajícího náboje na povrchu

tělesa. Tato změna vytváří proud ve vnějším okruhu. V případě, že pyroelektrický materiál není připojen k vnějšímu obvodu a je dokonale izolovaný od okolí, pak povrchový náboj uvolněný v důsledku změny teploty poteče pouze uvnitř materiálu. Jeho velikost je závislá na vnitřní elektrické konduktivitě materiálu (měrné elektrické vodivosti) σ a také bude nějakou dobu trvat, než se náboje uvolní. [11]

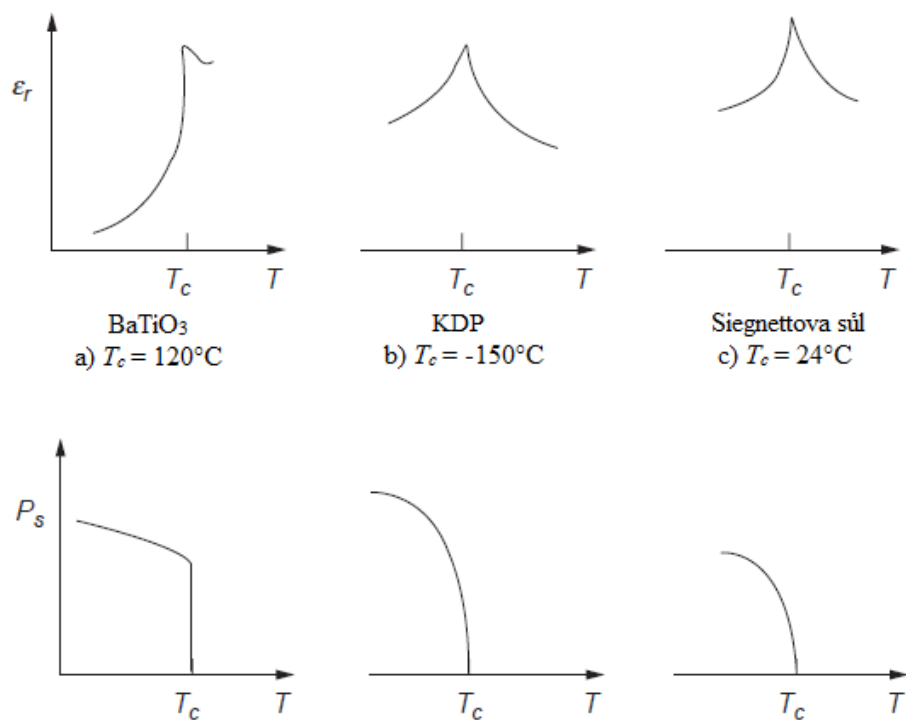
6 Feroelektrika

Schopnost generování feroelektriny je jedním z nejvíce fascinujících vlastností dielektrických pevných látek, proto jí bude věnována samostatná kapitola.

Tyto materiály vykazující feroelektrické vlastnosti musí být buď jednotlivé krystaly, nebo polykrystalické pevné látky. Také se u nich musí projevovat reverzibilní (obousměrná) spontánní polarizace. Feroelektrický krystal vykazuje reverzibilní spontánní polarizaci a hysterezní smyčku, které lze pozorovat v okolí určité teploty, kterou nazýváme Curieho teplota T_c . Při teplotách nad T_c krystal ztrácí svoje feroelektrické vlastnosti a vykazuje již normální dielektrické chování. Nad teplotou T_c se feroelektrické krystaly vyskytují ve většině případů v nepolárním stavu a v okolí T_c mají abnormálně vysokou hodnotu dielektrické konstanty. Dielektrická konstanta se nazývá relativní permitivita a značí se ϵ_r . Typické charakteristiky některých feroelektrických materiálů pro permitivitu a polarizaci v závislosti na teplotě jsou znázorněny na obr. 10. Spontánní polarizace P_S se obvykle rychle zvětšuje při překročení bodu přechodu a poté postupně dosáhne hodnoty nasycení při nižších teplotách. Permitivita se zvyšuje velmi rychle na vysokou konečnou hodnotu přímo v bodě T_c . Abnormálně vysoká hodnota ϵ_r v okolí T_c se obecně nazývá anomální hodnota. Pro teploty vyšší než je T_c charakterizuje anomální chování Curie-Weissův vztah:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c} \quad (12)$$

kde C je Curieho konstanta, T je aktuální teplota a T_c je Curieho teplota pro daný materiál. Ve skutečnosti se však anomální chování vyskytne vždy u některého bodu přechodu mezi dvěma různými fázemi i pod hodnotou T_c , jak již bylo znázorněno na obr. 7, v podkapitole spontánní polarizace. [7, 12]



Obr. 10 Schématické znázornění variace dielektrické konstanty ϵ_r a spontánní polarizace

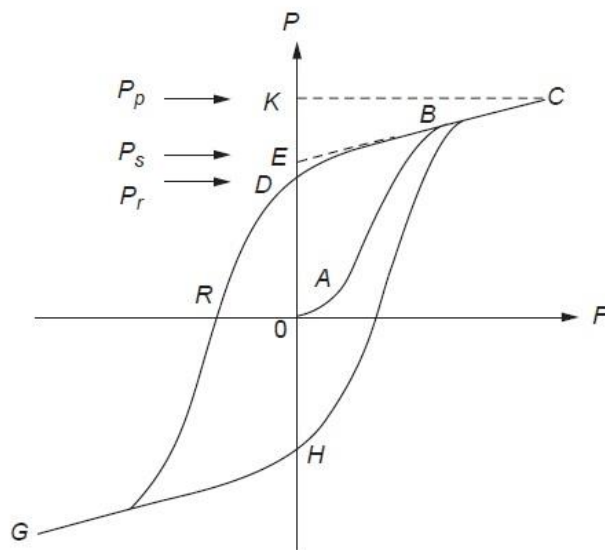
P_s v závislosti na teplotě pro tři typické feroelektrické krystaly:

a) Titaničitan barnatý, b) Dihydrogenfosforečnan draselný, c) Vínan sodno draselný [11]

V předchozím odstavci bylo zmíněno, že feroelektrika mají reverzibilní spontánní polarizaci. Slovo reverzibilní se vztahuje ke směru spontánní polarizace, která může být přeorientována v důsledku působení elektrického pole v opačném směru. [11]

6.1 Hysterezní smyčka

U feroelektrických materiálů je hysterezní smyčka jednou ze základních charakteristik chování materiálu. Jedná se o závislost vektoru polarizace na intenzitě elektrického pole. Typická hysterezní smyčka je znázorněna na obr. 11. [12, 20]



Obr. 11 Typický průběh hysterezní smyčky u feroelektrického materiálu [11]

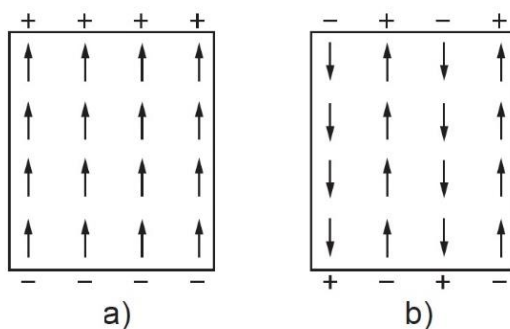
Pokud je vzorek feroelektrika z makroskopického hlediska nezpolarizován a začne na něj působit malé střídavé elektrické pole, bude se polarizace lineárně zvyšovat s elektrickým polem. Je to způsobené hlavně polarizací indukovaného pole, protože není tak veliké, aby dokázalo orientovat domény (část 0-A). Pro větší hodnoty přiloženého elektrického pole se nelineárně zvyšuje polarizace, protože pole je již dostatečně silné, aby začalo přeorientoávat všechny domény (část A-B). Při vysokých hodnotách elektrického pole dosáhne polarizace stavu nasycení odpovídající části B-C, ve které je již většina domén orientována ve směru působícího elektrického pole. Při následujícím snižování pole k nulové hodnotě, klesá polarizace po křivce C-B-D. Extrapolací lineární části C-B k polarizační ose na E – 0E reprezentuje spontánní polarizaci P_s a 0D reprezentuje remanentní polarizaci P_r . Lineární růst polarizace z P_s do P_r je způsoben především polarizací vyvolanou působením indukovaného pole. P_r je menší než P_s , protože když pole klesne k nule, mohou se některé domény vrátit do své původní pozice, čímž se snižuje polarizace v těchto oblastech. [12, 18]

Přiložením elektrického pole opačné orientace lze dosáhnout dalšího snižování polarizace. Při poklesu polarizace na nulu se hodnota intenzity elektrického pole nazývá feroelektrickým koercitivním polem. Poté se elektrické pole zvyšuje a polarizace nabývá opačného směru po křivce v části R-G až do své nasycené části a při opětovném snižování hodnoty pole se cyklus opakuje podle křivky G-H-C. Cyklické změny orientace polarizace domén v závislosti na změně elektrického pole se tak budou neustále opakovat podle křivky C-D-G-H a nemohou se již dostat do původního stavu 0. [15]

6.2 Antiferoelektrika

Velmi zajímavou skupinou materiálů jsou tzv. antiferoelektrika, která se vyznačují antiparalelním uspořádáním dipólů. Na rozdíl od feroelektrických krystalů, které mají paralelní spontánní polarizaci a vytvářejí spontánní dipólový moment, se u antiferoelektrických krystalů spontánní polarizace nevyskytuje a tudíž se u nich ani nevytváří výsledný dipólový moment. Z tohoto důvodu u nich nevzniká hysterezní smyčka. Jsou však v některých ohledech podobná feroelektrikům. U antiferoelektrických krystalů se vyskytuje fázový přechod mezi paraelektrickou a feroelektrickou fází. To znamená, že dielektrická konstanta roste s klesající teplotou nad bodem přechodu. Typickým příkladem antiferoelektrického materiálu je krystal PbZrO_3 , nebo například $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ a další. [1, 12]

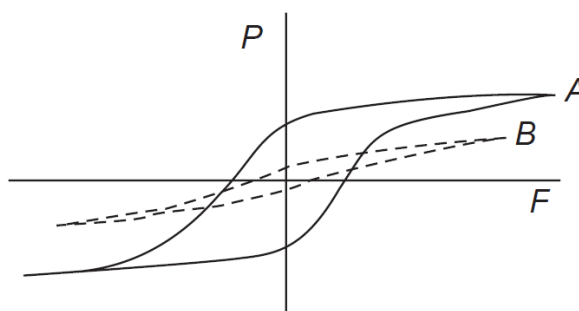
Na obr. 12 můžeme vidět rozdíl mezi orientací dipólových momentů při polarizaci u feroelektrického a antiferoelektrického krystalu.



Obr. 12 Polarizace a) feroelektrického materiálu, b) antiferoelektrického materiálu [11]

7 Feroelektrické materiály

Feroelektrické materiály vykazují feroelektrické vlastnosti pouze při teplotách pod T_c a tvar hysterezní smyčky je tedy závislý na teplotě. Obr. 13 znázorňuje tvar hysterezní smyčky u Siegnettovy soli při dvou různých teplotách. Smyčka se postupně zmenšuje se zvyšující se teplotou $T > T_c$ až nakonec degraduje na rovnou linii při teplotě T mnohem větší než T_c , kdy feroelektrické chování zcela zmizí. Nicméně, některé feroelektrické materiály mohou být uvedeny z paraelektrického do feroelektrického stavu při teplotách $T > T_c$ aplikací dostatečně veliké síly elektrického pole nad kritickou hodnotu F_t . Neboli, u těchto materiálů můžeme pomocí zvýšeného elektrického pole nad hodnotu F_t posunout Curieho bod na větší teplotu. [7, 12]



Obrázek 13 Teplotní závislost hysterezní smyčky u Siegnettovi soli, která má hodnotu Curieho teploty $T_c = 24\text{ }^\circ\text{C}$ - a) $T = 19\text{ }^\circ\text{C} < T_c$, a b) $T = 42\text{ }^\circ\text{C} > T_c$ [11]

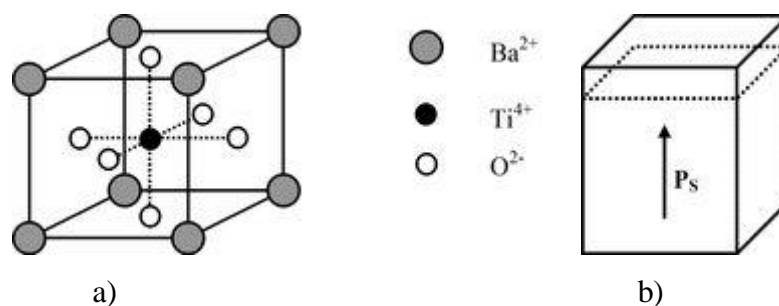
V současné době existuje několik set materiálů, které vykazují feroelektrické nebo antiferoelektrické vlastnosti, ale všemi se pochopitelně nelze v této práci zabývat. V následujícím textu je představeno šest hlavních feroelektrických materiálů, které se používají nejčastěji.

7.1 Titaničitan barnatý (BaTiO_3)

Titaničitan barnatý se používá v mnoha elektronických aplikacích díky svým vynikajícím feroelektrickým vlastnostem. Vykazuje vysokou dielektrickou konstantou, nízké dielektrické ztráty a chemickou stabilitu. [16]

Je to materiál ve formě prášku bílé až šedivé barvy, který má perovskitovou strukturu.

Perovskit je materiál o složení CaTiO_3 , který má kubickou strukturu se středem symetrie. Obecný vzorec struktury je ABO_3 , kde A a B jsou kovy. Celkový náboj A a B pozitivních iontů musí být $+6$ a prvky A a B musí mít rozdílnou velikost – menší iont musí mít větší náboj. Jako u všech feroelektrických materiálů, i u BaTiO_3 se vyskytuje Curieho teplota, při které se mění jeho struktura. U BaTiO_3 se struktura mění hned několikrát a existuje u něj pět krystalografických modifikací, které jsou vyobrazeny v obr. 7 (podkapitola 4.3.3 spontánní polarizace), kde chybí poslední hexagonální modifikace. Ta se vyskytuje až při teplotách nad 1460 °C a není již feroelektrická. Na obr. 14 můžeme vidět změnu struktury BaTiO_3 v okolí T_c . V této fázi je pro nás jeho chování nejdůležitější. V oblasti Curieho teploty krystal podstupuje fázový přechod, proto je taky jeho struktura teplotně závislá. Okolo teploty T_c (cca 120 °C), v závislosti na obsahu nečistot, má kubickou strukturu. Při ochlazení materiálu mezi teplotami 120 °C a 0 °C má tetragonální strukturu, která je vytvořena posunutím kladných iontů mimo středovou polohu. Přechod fáze do tetragonální struktury vytváří jednotlivé buňky polárními, což vede ke spontánní polarizaci. [1, 12, 19, 21]



Obr. 14 Změna struktury v materiálu BaTiO_3 a) kubická fáze, b) tetragonální fáze [11]

7.2 Triglycin sulfát TGS

Triglycin sulfát, obecně nazývaný jako TGS, je jednoosý feroelektrický materiál, který vykazuje feroelektrické vlastnosti při pokojové teplotě. Právě díky těmto vlastnostem se používá nejčastěji jako infračervený detektor nebo laserový měřič energie. Jeho chemický vzorec je $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Tento materiál má však také své nedostatky, nesmí být vystaven vysokým teplotám nebo přímému slunečnímu záření. Také není příliš mechanicky silný a je citlivý na vlhkost prostředí. [18]

Při teplotě nad T_c je krystalová struktura středosymetrická a v nepolárním paraelektrickém stavu se vyskytuje s jednoklonnou symetrií. Při $T < T_c$ se krystal stává polárním a patří k polární skupině materiálů s jednosměrnou polarizací. [11]

7.3 Dihydrogenfosforečnan draselný KDP

Dihydrogenfosforečnan draselný je obecně označován jako KDP. Jeho chemický vzorec je KH_2PO_4 . Je nejtýpčtějším feroelektrikem s vodíkovými vazbami, proto nachází uplatnění v elektro-optických, piezoelektrických a zobrazovacích zařízeních. [19]

Jsou to krystaly s tetragonální (čtverečnou) strukturou při pokojové teplotě. Vykazují se mnohem jednodušším chováním než ostatní feroelektrické materiály, protože se dají polarizovat pouze podél jedné osy (nahoru, nebo dolů podle osy c). Podstupují tedy pouze jeden fázový přechod z paraelektrické fáze do spontánně polarizovaného stavu. V paraelektrickém nepolarizovaném stavu má krystal tetragonální strukturu a to při teplotě vyšší než je T_c (-150 °C). Při teplotě menší než T_c přechází do rombické (kosočtverečné) fáze, což je feroelektrická fáze s výskytem spontánní polarizace v důsledku posunu K , P a O iontů ve směru polární osy c . [12, 22]

7.4 PZT keramika

PZT keramiky jsou sloučeniny dvou tuhých roztoků: titaničitanu olovnatého (PbTiO_3) a zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3). Právě poměrem těchto dvou složek je možné přizpůsobit vlastnosti materiálu pro konkrétní aplikace. Základní prvky PbTiO_3 a PbZrO_3 se míchají nejčastěji v poměru 48-52% a struktura je doplněna malým množstvím dopujících atomů, které způsobují specifické vlastnosti. Na struktuře materiálu je závislá i Curieho teplota T_c , která se pohybuje od 150 do 360 °C. Zpravidla se dělí na dva druhy „hard PZT“ a „soft PZT“. [12, 23]

- **Hard PZT:** používají se dopující atomy jako např. Fe^{3+} , Mn^{3+} , potom je keramika mechanicky tvrdší, má menší piezoelektrické koeficienty a je odolná vůči vnějšímu mechanickému namáhání. Curieho teplota se pohybuje v rozmezí 300 až 360 °C. Používá se pro výkonové aplikace, jako jsou např. měniče na generaci ultrazvuku pro svařování a čištění. [12, 23]
- **Soft PZT:** jsou dopovány atomy s vyšším mocenstvím (Nb^{5+}), tím vzniká mechanicky měkká keramika, která má vysoké piezoelektrické i pyroelektrické vlastnosti, je však méně odolná vůči mechanickému a elektrickému působení. Curieho teplota se pohybuje v rozmezí od 150 °C do 360 °C. Používá se pro citlivé senzory. [12, 23]

Vědci se neustále snaží PZT keramiku zlepšovat pomocí různých příměsí. K významným příměsím patří lanthan (La), který tvoří zvláštní typ keramiky označovanou PLZT. Využívá se hlavně pro elektrooptické prvky. [6]

7.5 Polyvinylidene flourid PVDF

Polyvinylidene flourid, neboli PVDF, je polymerní feroelektrický materiál, u kterého byl v letech 1969 až 1971 poprvé pozorován piezoelektrický a pyroelektrický efekt. Jeho chemický vzorec je $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$. Od roku 1971 byl velmi intenzivně studován a používán ve velké spoustě aplikací jako jsou například tenzometry, různé senzory, audio převodníky a byl použit i ve vesmírné sondě New Horizons, která měří hustotu prachu ve vnější sluneční soustavě. Je to tenký polymerní film, který je odolný a flexibilní. Velmi dobře odolává změnám teplot (v rozmezí od $-69\text{ }^\circ\text{C}$ do $149\text{ }^\circ\text{C}$), chemickým a ultrazvukovým vnějším vlivům. Vyskytuje se u něj reverzibilní přechod mezi feroelektrickou a paraelektrickou fází se silnou závislostí na Curieho teplotě a na chemickém složení. [7, 24]

7.6 Lithium niobát (LiNbO_3)

Je to feroelektrický materiál vhodný pro různé aplikace. Jeho všestrannost je dána vynikajícími elektro-optickými a piezoelektrickými vlastnostmi. Nachází využití například v optických modulacích. [2, 12]

8 Použití feroelektrik

Feroelektrické materiály jsou pravděpodobně nejlépe známé pro piezoelektrické aplikace. Používají se v řadě snímačů, jako hydrofony, pro měření dynamického namáhání, inteligentní senzory nebo lékařské ultrazvukové převodníky. Právě přímé a inverzní piezoelektrické efekty zařazují tyto materiály mezi inteligentní. V tomto ohledu jsou feroelektrické materiály atraktivní pro 21. století pro mikro- a nano- elektrické aplikace. [6]

V této kapitole si představíme nejdříve typické aplikace, jako jsou kondenzátory a poté novější aplikace jako jsou feroelektrické paměti, senzory a využití v lékařství.

8.1 Kondenzátory

Kondenzátory jsou důležitými prvky v elektrotechnice a v elektrických obvodech, mají celou řadu důležitých funkcí, jako jsou: blokování, spojování a rozpojování obvodu, oddělení stejnosměrné a střídavé složky, filtrace signálu, akumulace energie a další. [11]

Vlastnosti i samotné použití kondenzátoru předurčuje jeho složení. Skládá se z dielektrika, které je vloženo mezi dvě elektrody. Kapacita kondenzátoru se pak vypočítá pomocí toho vztahu:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (13)$$

kde ε_r je relativní permitivita použitého materiálu, ε_0 je permitivita vakua, S je plocha elektrod a d je vzdálenost mezi elektrodami. [11]

Jak je z tohoto vztahu patrné, pro co největší kapacitu potřebujeme velmi tenký materiál s vysokou relativní permitivitou a velikou plochou elektrod. Feroelektrické keramiky (nejčastěji BaTiO₃) jsou velmi často využívány, jelikož jejich hodnota relativní permitivity dosahuje velmi vysokých hodnot (cca 15 000 oproti běžným dielektrikům, které dosahují hodnot 5 až 10). Nevýhodou těchto materiálů je jejich velká závislost na teplotě a frekvenci. Obecně lze keramické kondenzátory rozdělit podle typu I, II a III takto:

Kondenzátory typu I mají malou permitivitu (v rozmezí od 15 do 500), nízké dielektrické ztráty ($tg\delta < 0,003$), vysokou stabilitu kapacity. Rozsah pracovních teplot je -55 °C až 85 °C. Jsou vhodné pro vysokofrekvenční aplikace a pro účely teplotní kompenzace. [12, 26]

Kondenzátory typu II jsou materiály se střední až vysokou permitivitou (v rozmezí od 55 do 20 000) s obecnými vlastnostmi jako je BaTiO₃. Tyto materiály jsou více závislé na teplotě, elektrickém poli a frekvenci než typ I. Jsou vhodné jako vazební a blokovací kondenzátory. [12, 26]

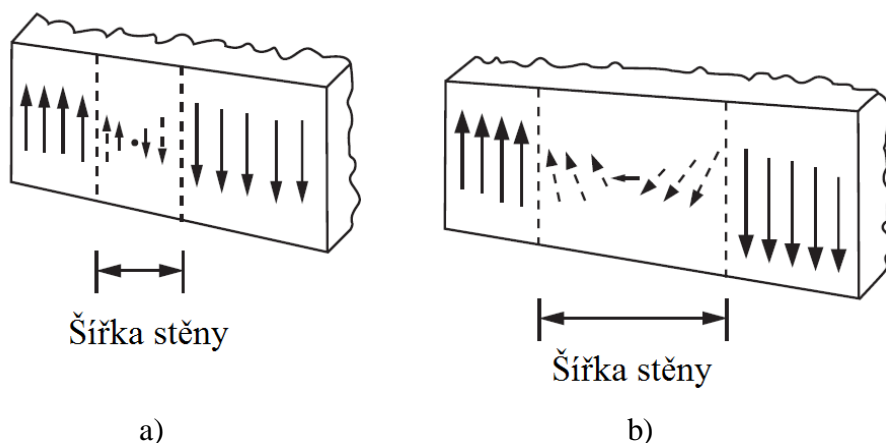
Kondenzátory typu III mají velkou měrnou kapacitu danou použitím feroelektrické polovodičové keramiky. Dielektrikum je tvořené strukturou polovodič-izolant, kde mají obě fáze většinou velmi podobné chemické složení. Polovodičová zrna o velikosti desítek μm jsou dohromady spojena, avšak elektricky oddělena tenčí vrstvou izolantu než je průměr zrn. Nevýhodou jsou značné dielektrické ztráty ($\text{tg}\delta = 0,3$ až $0,5$) a nízké provozní napětí. [12, 26]

8.2 Senzory

Chytré feroelektrické materiály se používají pro celou řadu senzorů a inteligentních zařízení. Jedněmi z nich jsou například inteligentní lékařské systémy pro léčení cukrovky jako senzory množství cukru v krvi v inzulínové pumpě, nebo chytrá křídla letadel, která mění svůj tvar v závislosti na tlaku vzduchu a rychlosti letu a tím snižují spotřebu paliva, inteligentní čistící systémy pro odstraňování škodlivých látek z vody a plno dalších inteligentních systémů v automobilovém průmyslu. [6]

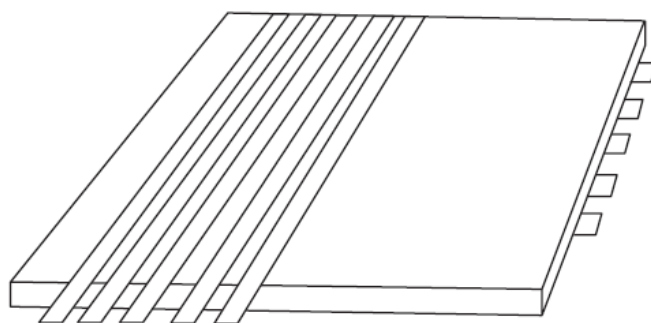
8.3 FRAM paměti

Paměťová polarizace feroelektrik může být použita také jako binární paměť, stejně jako magnetizace feromagnetik. Na rozdíl od feromagnetik je však paměť energeticky nezávislá, nevyžaduje přidržovací napětí a zápis i čtení dat jsou mnohem rychlejší. Poskytuje také mnohem větší hustotu zápisu způsobenou právě doménovou strukturou feroelektrických materiálů. Dnes běžně používané pevné disky využívají zápis dat na feromagnetický materiál a vyskytují se u nich tzv. Blochovy stěny, které omezují celkovou kapacitu zápisu a jejich šířka je 50 nm. Na rozdíl od nich probíhá u feroelektrických materiálů přechod mezi doménami skokově, protože dvě opačně polarizované domény leží těsně u sebe. Rozdíl mezi feroelektrickou a feromagnetickou doménovou stěnou je znázorněn na obr. 15. [12, 24]



Obr. 15 Schématické znázornění rozdílu mezi a) feroelektrickými a b) feromagnetickými doménovými stěnami [11]

Základní princip FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) paměti je založen na zápisu a čtení dat na feroelektrické matice. Elektrody se nacházejí v řádcích a sloupcích kolmo na sebe na protilehlých vrstvách feroelektrického materiálu (uložení je vidět na obr. 16). Tím se vytvoří čtvercová mříž s elektrodami na obou stranách, kde každý průsečík elektrod tvoří jednu buňku paměti. Do nich je možné ukládat a číst data. Při působení elektrického pole se centrální atom v jednotlivých buňkách posune ve směru působícího pole, je tedy zpolarizován a následně zaznamenán vnitřními obvody tvořenými z kondenzátorů a tranzistorů. Centrální atom zůstane na svojí pozici i po odstranění působícího elektrického pole, stav se uchová a nemusí se dále obnovovat. [12, 26]



Obr. 16 Uložení elektrod ve feroelektrickém materiálu pro FRAM paměti [11]

8.4 Využití v lékařství

Feroelektrické materiály našly uplatnění také v lékařství, například v sondách ultrazvukových diagnostických přístrojů (sonografů). Sondy těchto přístrojů obsahují piezoelektrické měniče v různém tvarovém provedení (běžně vyráběné z PZT keramiky nebo PVDF). Sonografie je diagnostická metoda, která je velmi šetrná k lidskému organismu a poskytuje obrazy vnitřních orgánů bez použití ionizujícího záření. Standardně lze sonografii považovat za neinvazivní diagnostickou metodu. Piezoelektrický snímač generuje akustický impuls, jehož slabé ozvěny (odrazy v tkáních) jsou pak detekovány a zobrazeny. Využívané frekvence jsou v řádu MHz, kdy vyšší frekvence (desítky MHz) jsou užívány pro vyšetřování na malé vzdálenosti (vyšetřování jícnovou nebo cévní sondou zaváděnou do těla) a nižší frekvence (jednotky MHz) jsou pro vyšetřování orgánů přes kůži. [6]

8.5 Ultrazvuková defektoskopie

Ultrazvuk se používá také pro nedestruktivní detekci vad v ocelích a dalších vodivých materiálech. Hlavní výhodou je, že se dají analyzovat vady povrchové i vnitřní a to pro hlubší vrstvy materiálů, než u jiných diagnostických metod. Nevýhodou je nutnost přístupu k povrchu vzorku pro přenos ultrazvuku. Princip je založen na vysílání ultrazvukových vln o frekvenci 1 až 10 MHz z piezoelektrických měničů. Ultrazvukové vlny se následně odrážejí od struktury materiálu. Odraz, popř. lom ultrazvukových vln nastává v případě, že svazek podélných ultrazvukových vln dopadá na rozhraní dvou prostředí. Měří se poté ultrazvuková energie, která projde materiálem, nebo se odrazí od nějakého prostředí a vrátí se zpět. Mezi ultrazvukovou sondou a měřeným materiálem musí být použita přechodová látka, přes kterou se šíří ultrazvukové vlny, aby se odstranila vzduchová vrstva. Bývá to voda, olej nebo vazelína. [24]

9 Výroba feroelektrik na bázi keramiky

Pro výrobu feroelektrické keramiky se používají syntézy keramického prášku buď v tuhé, nebo kapalné fázi. BaTiO_3 je zřídka kdy používán v jeho čisté formě, jelikož Curieho teplota T_c se vyskytuje jen v malém teplotním rozsahu, který je velmi vzdálen od pokojové teploty. Nejčastějším materiálem je bariurní strontium titanát, označovaný zkratkou BST. Je to tuhý roztok, který tvoří dvě feroelektrika – titaničitan barnatý BaTiO_3 a titaničitan strontnatý BaSrO_3 . Vhodným poměrem baria a stroncia ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}_3$) lze ovlivňovat strukturu prášku a také hodnotu Curieho teploty. [26, 28]

9.1 Syntézy v tuhé fázi

Pro tyto syntézy je charakteristickým znakem tvorba tenkého rozhraní mezi produktem a reaktantem. Reaktanty jsou míchány a za vysokých teplot homogenizovány v daném stechiometrickém poměru a dochází u nich k přímým reakcím těchto pevných látek. Nejčastěji používanými reaktanty jsou například dusičnany, hydroxidy a oxidy. Dochází u nich k difúzi reakční složky přes toto rozhraní a tvoří se bariérová vrstva, která zabraňuje tvorbě dalších reakcí. Zmenšení částic a zároveň zvýšení aktivního reakčního povrchu lze dosáhnout intenzivním mletím. Při vysokých teplotách může docházet k vytváření nehomogenní struktury a nežádoucích fází z důvodu růstu velikosti zrn. Pro přípravu keramických materiálů z pevných roztoků se musí najít vždy vhodná kombinace vysoce výkonného mletí a zároveň kalcinace za nižších teplot. [25]

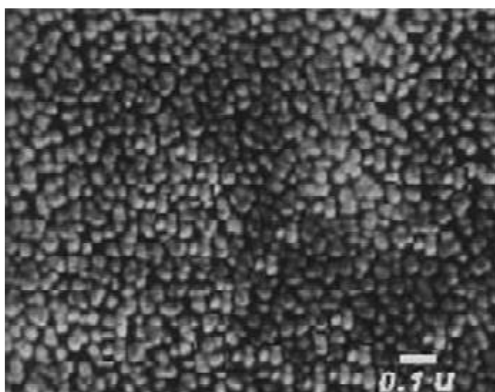
Uvedeme si zde jeden příklad přípravy BST keramiky. Prvky byly připraveny ve stechiometrickém poměru $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$. Sloučeniny BaCO_3 , SrCO_3 a TiO_2 jsou základními prvky, které byly rozemlety, lisovány a poté kalcinovány při teplotě $925\text{ }^\circ\text{C}$ a slinovány při teplotě $1450\text{ }^\circ\text{C}$ s odlišnými časy (1, 3, 4 a 7 hod). Právě delší časové intervaly slinování BST keramiky velmi ovlivňovaly koncentraci defektů v závislosti na teplotě. Se zvyšujícím se slinovacím časem se zvyšuje hustota BST keramiky, ale zároveň se zhoršují elektrické vlastnosti způsobené větší koncentrací defektů. [25]

9.2 Syntézy v kapalně fázi

9.2.1 Sol-gel proces

Tato metoda výroby získala v posledních letech značnou pozornost hlavně díky schopnosti homogenně smíchat v roztoku výchozí látky, které jsou obvykle alkoxydny. Sol-gel proces poskytuje mnohem lepší kontrolu stechiometrie a homogenity, vyšší čistotu a reaktivitu prekurzorových prášků v porovnání se syntézou v pevné fázi. Tím, že umožňuje přípravu stabilních koloidních roztoků, se také tato metoda používá pro výrobu tenkých a tlustých vrstev například prostřednictvím odstředivého nanášení. Výroba sol-gel syntézou je založena na rozpouštění organokovových sloučenin ve vhodném rozpouštědle a jejich následné hydrolyze, která vede ke kondenzaci a polymeraci systému, neboli ke vzniku gelu. [23, 27]

Příklad výroby keramiky pomocí sol-gel syntézy je příprava BST ve stechiometrickém poměru $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$. První krok byl rozpuštění ethylhexanoátu barnatého ($\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$), ethylhexanoátu strontnatého ($\text{Sr}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$) a isopropoxidu titaničitýho ($\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$) v etanolu. Následně byl do roztoku Ba-Sr, za stálého míchání, přidán po kapkách isopropoxid titaničitý. Poté byl do této směsi přidán acetylaceton pro zvýšení stability a formamid ke kontrole pyrolýzy. Tato vzniklá směs byla filtrována a nanesena na tavený křemen a následně byly vrstvy při vysoušení při 400 °C. Konečná mikrostruktura BST vrstvy byla rovnoměrná, hladká a bez trhlin viz obr. 17. [27]

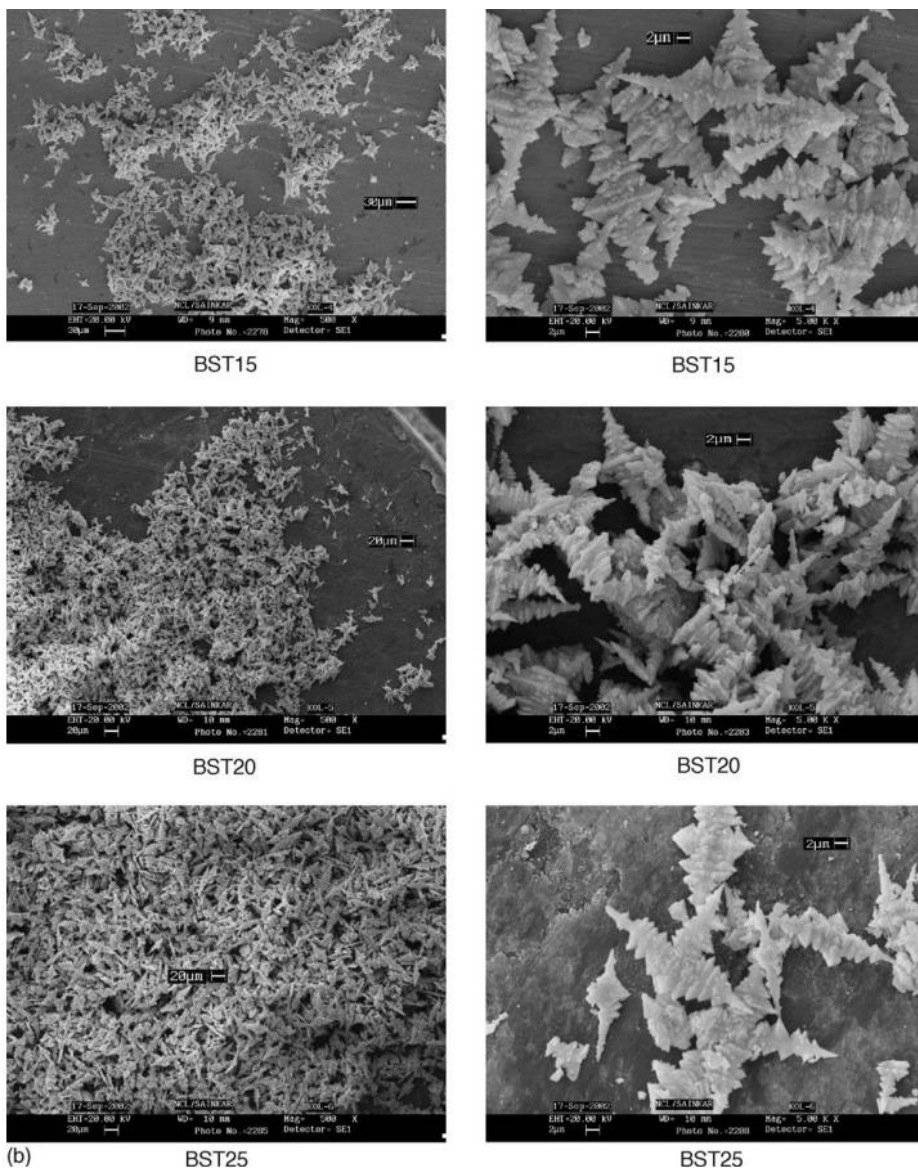


Obr. 17 Morfologie BST vrstvy (převzato z [27])

9.2.2 Precipitační metoda

Precipitační metoda se jeví jako velmi zajímavá především díky jednoduchosti postupu a nízké reakční teplotě (kolem 60 °C). Tato metoda zahrnuje rozpouštění výchozích látek ve společném rozpouštědle a následné přidání srážejícího činidla způsobí vznik homogenní jednofázové anorganické pevné látky. Patří k nejčastějším syntézám nanočástic titaničitanů BaTiO₃ nebo Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. [28, 27, 29]

Příklad precipitační metody je příprava BST v různých stechiometrických poměrech, kdy $x(\text{Sr})$ v chemickém vzorci Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ má hodnotu např. 0,15, 0,20, 0,25 (BST15, BST20, BST25). Prvním krokem přípravy BST bylo rozpuštění tetrabutoxidu titaničitého v isopropanolu, poté následovalo rozpuštění kyseliny šťavelové v isopropanolu (obsažena destilovaná voda). Tyto dva roztoky byly za stálého míchání sloučeny. Do této vzniklé směsi byl nakonec přidán vodní roztok oxalátu amonného, který byl smíchaný ve stechiometrickém množství Ba(OH)₂ a Sr(NO₃)₂ a rozpuštěný v destilované vodě. Následně byl vypořádkován vznik bílé sraženiny, jejíž pH bylo upraveno pomocí HNO₃. Bílý precipitát BST byl nechán stárnout přes noc a poté byl filtrován, promyt a vysušen. Vznikly částice o velikosti až 20 μm s hvězdicovitým tvarem, které jsou patrné na obr. 18. [27, 28]



Obr. 18 Morfologie BST prášku vyrobeného precipitační metodou (převzato z [28])

10 Experimentální část

Pro výrobu prášku byla použita metoda v kapalně fázi na bázi precipitační syntézy $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST70/30) na základě diplomové práce [26]. Pro výrobu byly použity chemikálie uvedené v následujícím seznamu. Tyto chemikálie v transportních obalech jsou znázorněny na Obr. 19.

Hydroxid sodný (NaOH)

Ethylalkohol 96% P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

Dihydrát chloridu barnatého ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Hexahydrát chloridu strontnatého ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Butoxid titaničitý ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)

Uvedené chemikálie byly použity v následujícím množství:

NaOH	16,0 g
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,5 g
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,4 g
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	18,7 g



Obr. 19 Ukázka použitých chemikálií

10.1 Postup výroby vzorku

Nejdříve byly za stálého míchání, pomocí magnetické míchačky (IKA RCT basic), rozpuštěny chloridy (dihydrát chloridu barnatého a hexahydrát chloridu strontnatého) v 200 ml destilované vody a byl zředěn butoxid titaničitý ve 100ml ethylalkoholu. Třetí roztok vznikl smícháním hydroxidu sodného a 200 ml destilované vody opět za pomoci magnetické míchačky (IKA RCT basic).

Dalším krokem při výrobě bylo přikapávání vzniklých roztoků chloridů a butoxidu titaničitého do báze roztoku NaOH takovou rychlostí, aby došlo k uvolnění celého objemu připraveného roztoku chloridů a roztoku butoxidu do tříhrdlé baňky ve stejném časovém intervalu. Míchání trvalo přibližně hodinu a výsledný bílý precipitát měl pH přibližně 12. Následně precipitát stárnul 5 dní. Poté byl několikrát promyt destilovanou vodou pomocí podtlakové Büchnerovy nálevky, což mělo odplavit zbytky barnatých solí a hydroxidu sodného a tím snížit pH na hodnotu přibližně 7. Jelikož ani po desátém promytí destilovanou vodou pH nekleslo pod hodnotu 11, tak bylo rozhodnuto připravit postupně více vzorků s rozdílnou hodnotou pH. Následně byly porovnány dielektrické vlastnosti vzorků s různou hodnotou pH. Postupným promýváním byly celkem připraveny tři vzorky. Jeden s pH = 11, druhý s pH = 10 a třetí s pH = 7,5. Při přípravě vzorků došlo vždy také ke dvěma proplachům etanolem pro odstranění organických zbytků. Vzorky byly následně vysušeny při cca 110 °C. Část BST prášku s pH = 7,5 byla následně kalcinována při teplotě 1000 °C až 1200 °C.



Obr. 20 Sestava pro precipitační metodu. V destilační baňce NaOH, zleva se přikapává roztok chloridů, uprostřed roztok butoxidu titaničitého a zprava teploměr.



Obr. 21 Vlevo bílý prášek po vysušení, vpravo peleta připravená pro měření

10.2 Měření vzorků a diskuze výsledků

U všech připravených vzorků (BST nekalcinované s $\text{pH} = 11,5$, 10 a $7,5$, BST kalcinované při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s $\text{pH} = 7,5$) byly měřeny dielektrické vlastnosti pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie (BDS). Měření vzorků probíhalo na dielektrickém spektroskopu Novocontrol Alpha-A s elektrodovým systémem ZGS

(Obr. 22). Byly použity pozlacené válcové elektrody s průměrem 10 mm. Elektrody s vloženým materiálem lze považovat za deskový kondenzátor.



Obr. 22 Dielektrický spektroskop Novocontrol Alpha A s potřebným příslušenstvím

První vzorek s vysokou hodnotu pH (11,5) byl dále přímo před měřením vysoušen při teplotě 110 °C. Následně byla z vysušeného prášku vyrobena slisováním peleta o hmotnosti 350 mg (průměr 13 mm, tloušťka $1\pm 0,1$ mm). Při lisování pelety byl použit lis o maximálním tlaku 40 MPa. Peleta byla měřena na dielektrické spektroskopii v teplotním rozsahu od 0 °C do 200 °C.

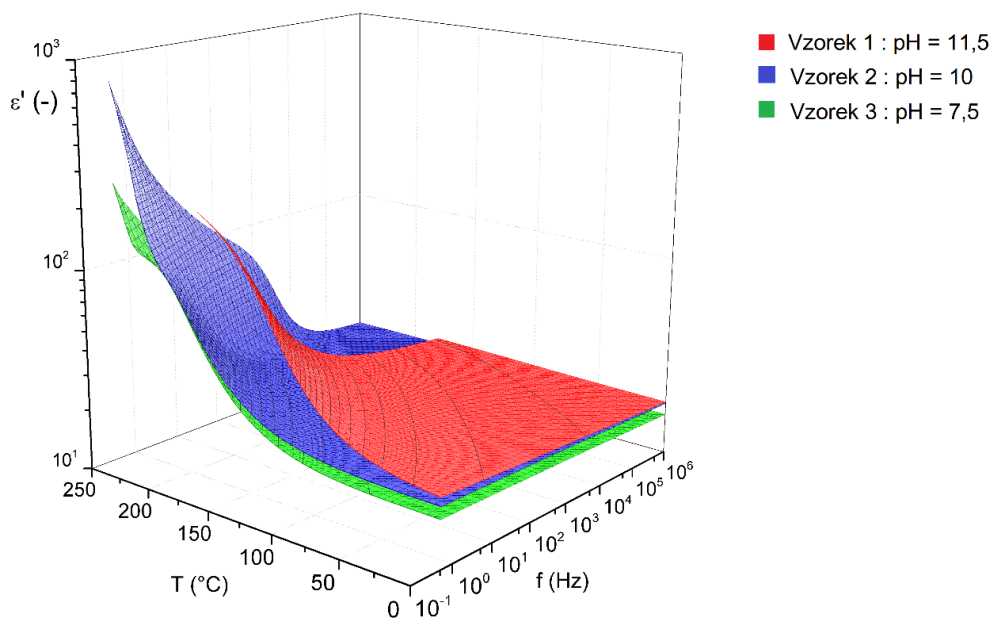
Druhý vzorek byl více než 50 krát promyt destilovanou vodou a poté měl pH 10. Pro lisování byl použit lis o maximálním tlaku 40 MPa a vznikla peleta o hmotnosti 300 mg (průměr 13 mm, tloušťka $1\pm 0,1$ mm). Peleta byla následně měřena na dielektrické spektroskopii v teplotním rozsahu od 0 do 200 °C.

Třetí vzorek byl dlouhodobě promýván destilovanou vodou až jeho pH kleslo na 7,5, což lze považovat za optimální hodnotu. Po vysušení z něj byla lisováním vytvořena peleta o hmotnosti 300 mg (průměr 13 mm, tloušťka $1\pm 0,1$ mm). Maximální tlak lisu byl 50 MPa. Vlastnosti vzorku byly měřeny ve stejném teplotním a frekvenčním rozsahu, jako u vzorku 2 opět na dielektrické spektroskopii.

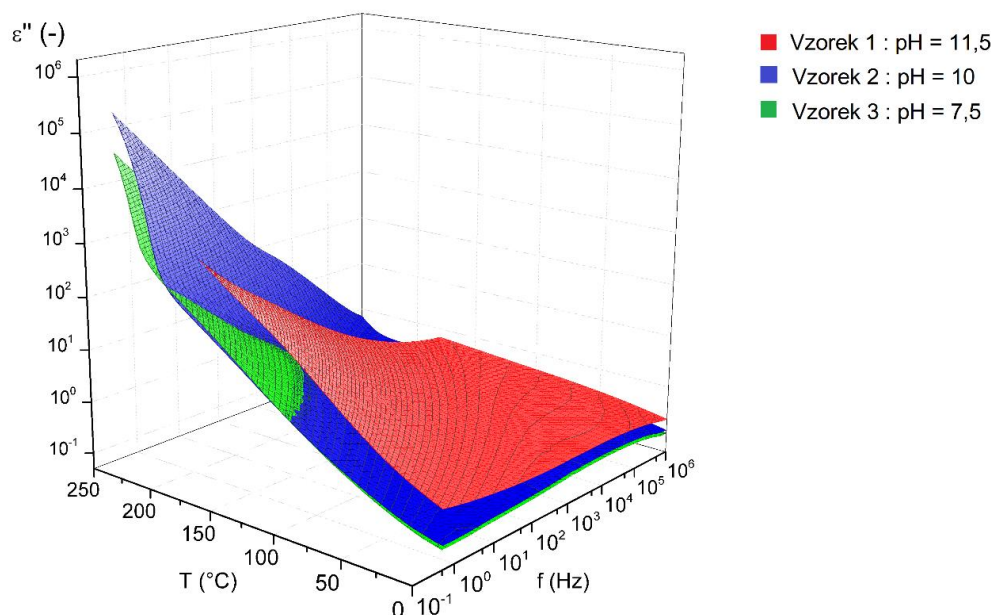
Souhrnné průběhy všech tří vzorků jsou znázorněny v grafu 1. Je zde patrné, že se vzrůstající teplotou roste i hodnota permitivity, avšak ani u jednoho vzorku nepozorujeme kritickou teplotu, tedy Curieho teplotu T_c . Tento vrchol se projeví až při následné kalcinaci vzorků. Také můžeme pozorovat výraznou závislost na frekvenci. Nárůst relativní permitivity se vyskytuje pouze při velmi nízkých frekvencích a pro vysoké frekvence je nárůst téměř nulový u vzorku s hodnotou pH 12. Na obr. 23 je vidět morfologie nekalcinovaného vzorku s pH 7,5, kdy snímky jsou pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem Phenom ProX s EDS prvkovou analýzou.



Obr. 23 Struktura vyrobeného nekalcinovaného vzorku s pH 7,5. Vlevo přibližného na 50 μm , uprostřed 30 μm a vpravo 10 μm .

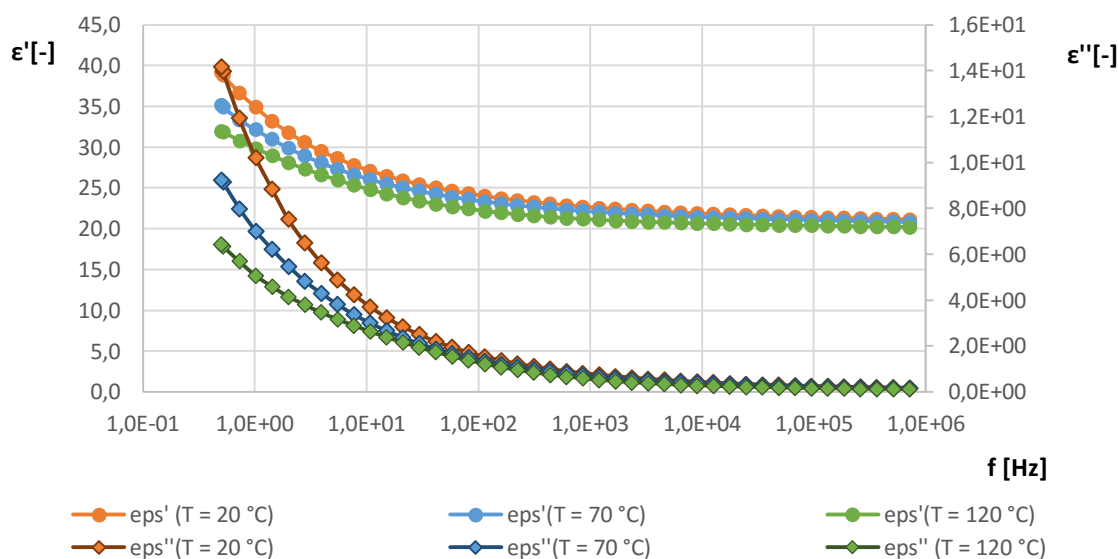


Graf 1 Souhrnný 3D graf vzorků 1, 2 a 3 pro závislost reálné složky relativní permitivity na teplotě a frekvenci

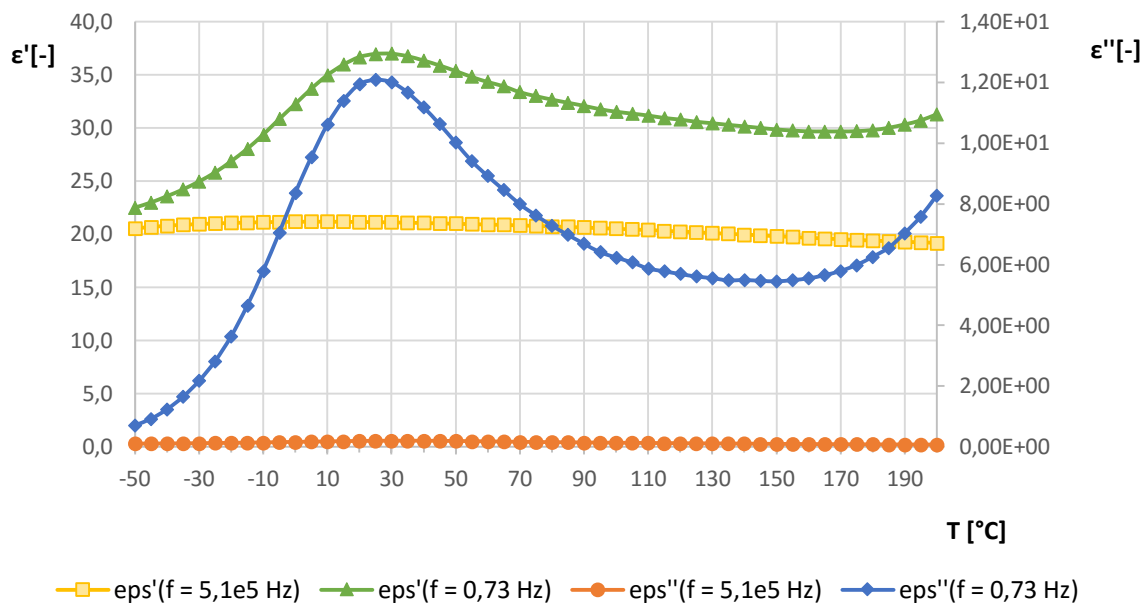


Graf 2 Souhrnný 3D graf vzorků 1, 2 a 3 pro závislost imaginární složky relativní permitivity na teplotě a frekvenci

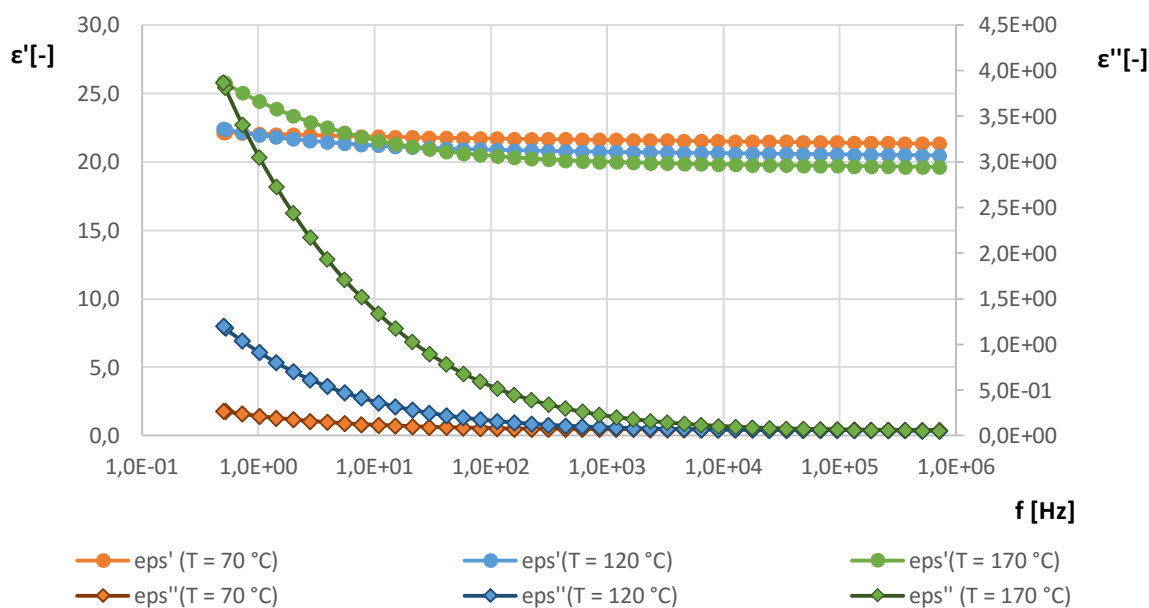
Třetí vzorek, o hodnotě pH 7,5, byl dále kalcinován při teplotě 1000 °C po dobu 30 min v odporové peci od firmy LAC s označením LMH07/12. Následně z něj byla lisováním vytvořena peleta o hmotnosti 300 mg (průměr 13 mm, tloušťka 0,8 mm). Maximální vyvíjený tlak lisu na peletu byl 70 MPa. Peleta se však z části rozpadla, tudíž byly měřeny hodnoty na fragmentu o hmotnosti 222 mg. A poté byla peleta měřena na dielektrické spektroskopii v teplotním rozsahu -50 až 250 °C.



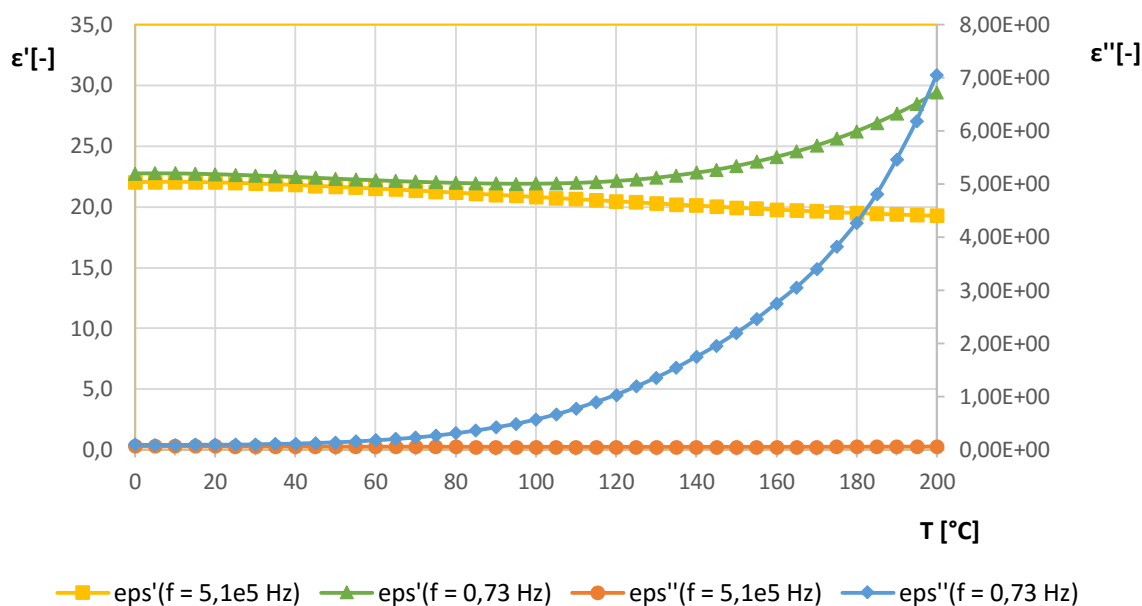
Graf 3 Závislost relativní permitivity na frekvenci vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1000 °C při prvním ohřevu



Graf 4 Závislost relativní permitivity na teplotě vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1000 °C při prvním ohřevu



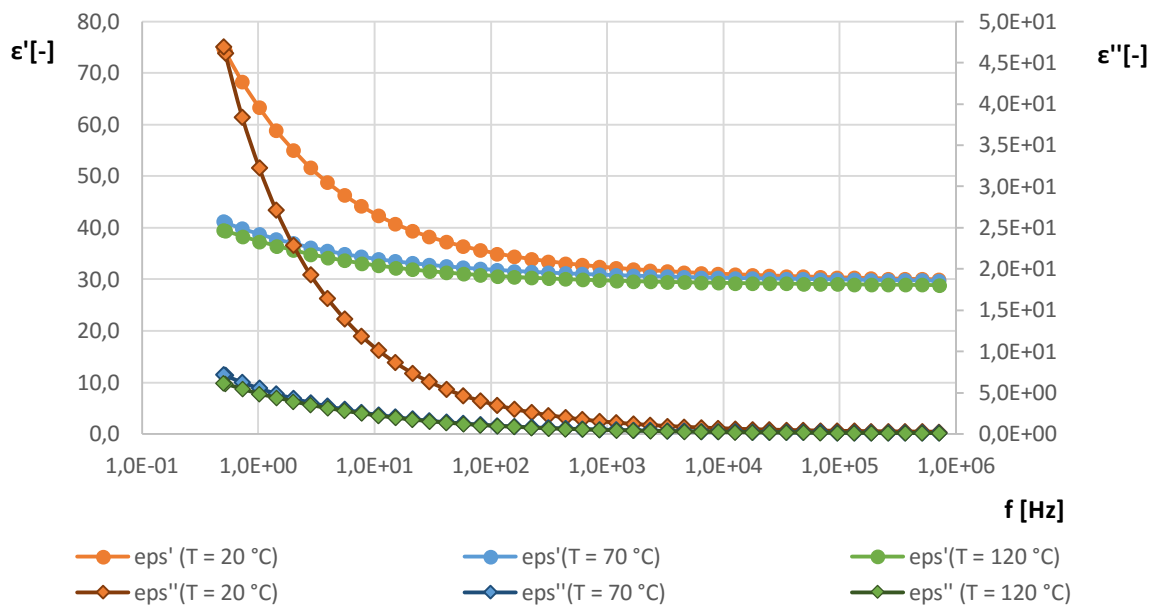
Graf 5 Závislost relativní permitivity na frekvenci vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1000 °C při druhém ohřevu



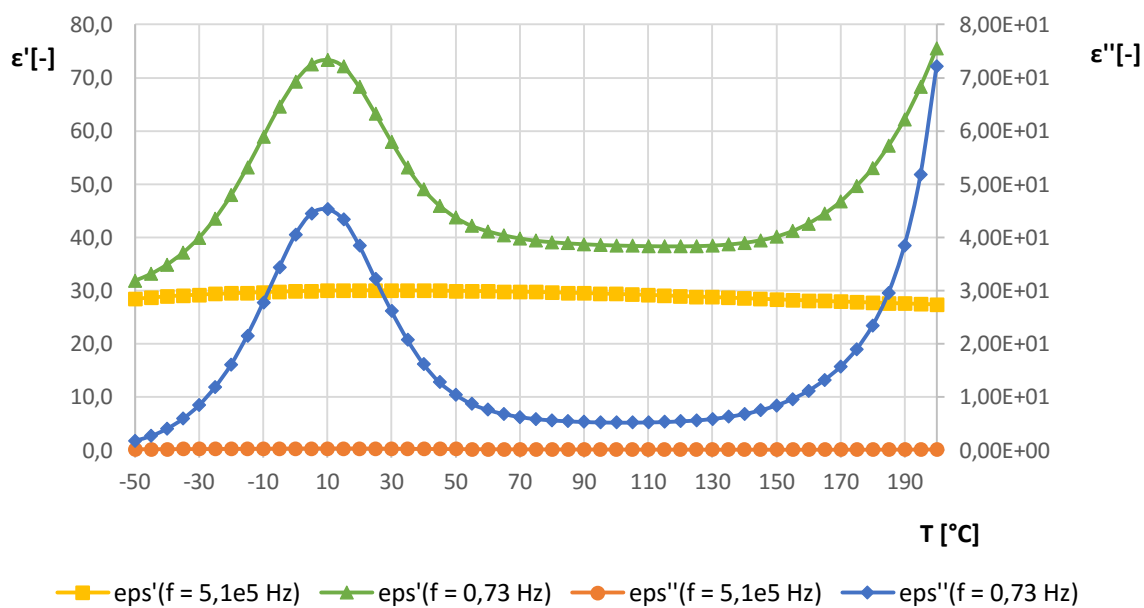
Graf 6 Závislost relativní permitivity na teplotě vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1000 °C při druhém ohřevu

Na grafu 4 můžeme vidět výrazný nárůst a následný pokles relativní permitivity s vrcholem v cca 20 °C. Tento průběh přibližně souhlasí s grafy od autorů [30], kteří smíchali komerčně dostupné prášky v tomto poměru: $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ a $(\text{SrTiO}_3)_x$ (kde $x = 0,3$) a následně je kalcinovali při 1350 °C. Na grafu 5, který znázorňuje průběh vzorku s pH 7,5 při druhém ohřevu, se však tento nárůst a následný pokles nevyskytuje. Je tedy možné, že při výrobě vzorku došlo k nějaké chybě, nebo tento materiál vykazuje vlastnosti feroelektrika pouze při prvním ohřevu.

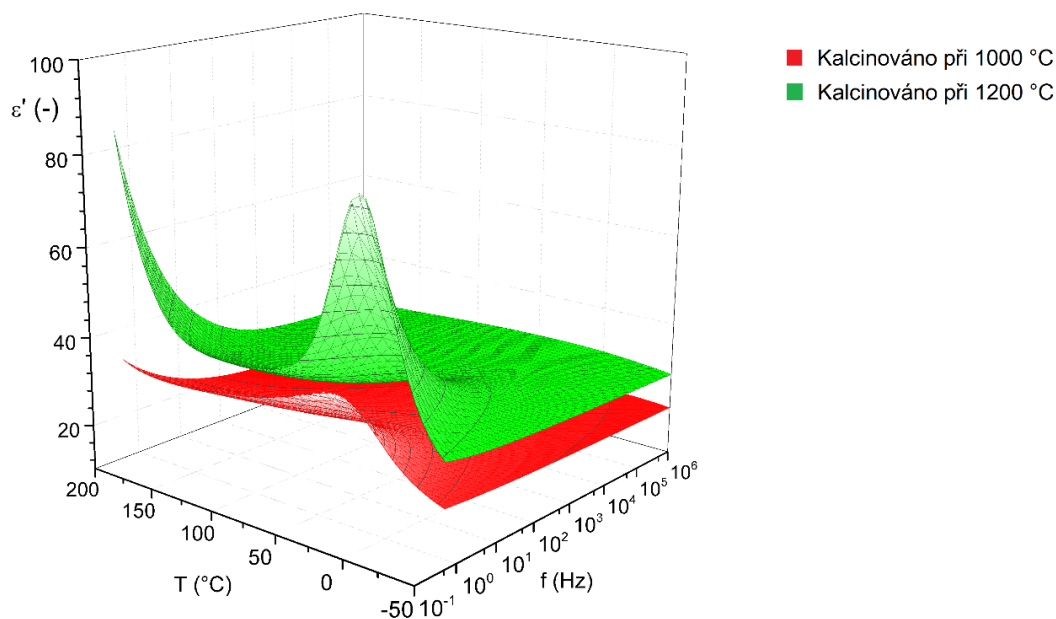
Posledním měřeným vzorkem byl prášek opět s pH 7,5. Tento prášek byl rozemlet na jemnější částice a následně byl kalcinován při teplotě 1200 °C po dobu 30 min v odporové peci od firmy LAC s označením LMH07/12. Následně z něj byla vytvořena peleta, která byla lisována při maximálním tlaku 55 MPa a těsně před měřením byla vysušena při 120 °C. Následně byly měřeny dielektrické vlastnosti stejně jako u předchozích vzorků.



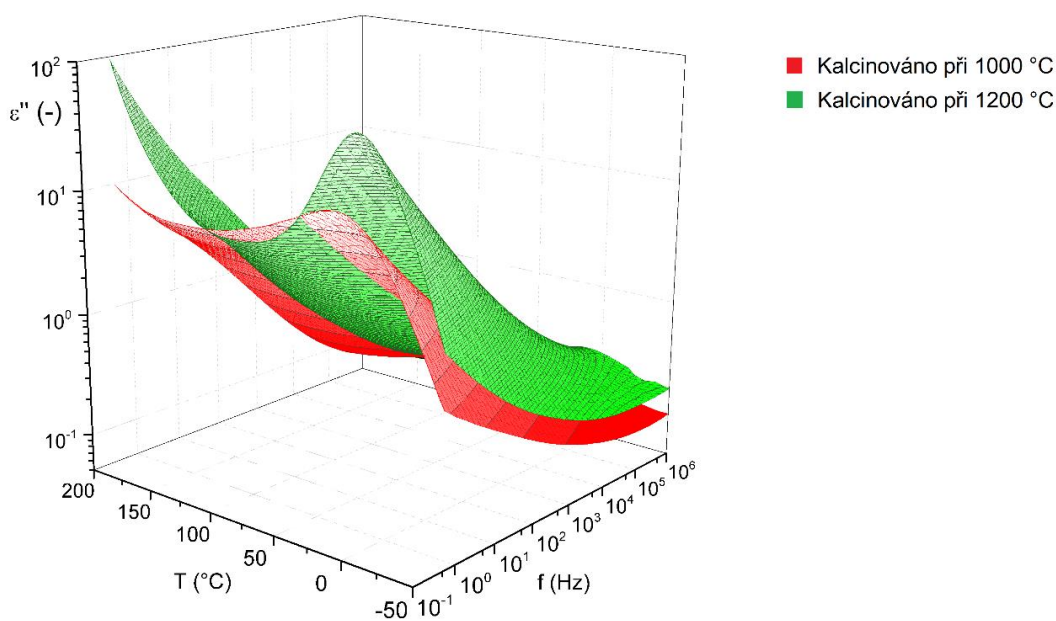
Graf 7 Závislost relativní permitivity na frekvenci vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1200 °C při prvním ohřevu



Graf 8 Závislost relativní permitivity na teplotě vzorku s pH 7,5 kalcinovaného na 1200 °C při prvním ohřevu



Graf 9 3D graf pro reálnou složku relativní permitivity pro vzorek s pH 7,5 kalcinovaný při 1000 a 1200 °C



Graf 10 3D graf pro imaginární složku relativní permitivity pro vzorek s pH 7,5 kalcinovaný při 1000 °C a 1200 °C

Na grafech 9 a 10 je vidět průběh reálné a imaginární složky relativní permitivity v závislosti na teplotě a frekvenci. Lze zde pozorovat nárůst relativní permitivity v okolí teploty 20 °C při velmi nízkých frekvencích. Teplota kalcinace je zásadní pro ovlivnění

velikosti relativní permitivity. Nejvýraznější rozdíl mezi hodnotami relativní permitivity se vyskytuje v oblasti polarizačního přechodu, který je výrazný v teplotním intervalu cca od 0 °C do 30 °C. Maximální hodnoty ve vrcholu polarizačního přechodu se při nárůstu frekvence snižují a při nejvyšších využitých frekvencích (v řádu 10^5 Hz) již není projev polarizace téměř patrný. Při porovnání hodnot reálné složky relativní permitivity pro nekalcinovaný a kalcinovaný materiál je patrný výrazný pokles absolutních hodnot způsobený kalcinací.

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo popsat feroelektrika a obecně podstatu dějů vyskytujících se v elektrotech, uvést jejich rozdělení, zmapovat používané materiály pro reálné aplikace a popsat výrobu feroelektrické keramiky. V experimentální části bylo cílem vytvořit vzorky z feroelektrické keramiky a následně proměřit jejich frekvenční a teplotní závislosti.

Na začátku byla popsána historie objevu, výzkumu a následných aplikací feroelektrických materiálů. Od objevení látky vykazující feroelektrické vlastnosti uplynulo necelých 100 let a věda se posunula o obrovský kus vpřed. Pomohla tomu také druhá světová válka, ve které se právě tyto materiály začaly ve velké míře využívat. V současné době se feroelektrika používají na stále větší spektrum aplikací.

Feroelektrika jsou materiály vykazující dielektrické vlastnosti, které byly popsány a dále rozděleny. Hlavní charakteristickou vlastností dielektrických materiálů je jejich tvorba vlastního vnitřního elektrického pole zvaná polarizace. Polarizací je obecně mnoho druhů. Feroelektrika však patří do speciální skupiny materiálů, u kterých se projevuje spontánní (samovolná) polarizace v určité teplotní oblasti zvané Curieho teplota. Dalšími zástupci, u kterých se tento jev vyskytuje, jsou piezoelektrika a pyroelektrika.

V rámci práce byl proveden podrobnější rozbor elektretů, mezi které patří již zmiňovaná piezoelektrika, pyroelektrika a feroelektrika. U piezoelektrik a pyroelektrik se projevuje spontánní polarizace, způsobená buď vnějším mechanickým namáháním, nebo změnou teploty. Pokud se však u nich vyskytuje navíc obousměrná spontánní polarizace, jedná se o feroelektrika. Ta poté mohou vykazovat piezoelektrické i pyroelektrické vlastnosti. Základní charakteristikou chování feroelektrik je hysterezní smyčka popisující závislost vektoru polarizace na intenzitě elektrického pole.

Část práce byla věnována materiálům používaným v reálných aplikacích. Jedná se především o titaničitan barnatý, používaný v keramických kondenzátorech nebo PZT keramiku používanou hlavně v měničích a generátorech ultrazvuku a citlivých senzorech. PZT keramiky a PVDF nacházejí také uplatnění v lékařství v sondách pro ultrazvukové diagnostické přístroje zvané sonografy.

V závěru teoretické části byly uvedeny příklady výroby feroelektrik na bázi keramiky. Mezi používané postupy výroby patří např. syntézy v tuhé a kapalné fázi. Pro výrobu jsou přínosnější syntézy v kapalné fázi. Umožňují lepší homogenní smíchání výchozích látek s vyšší čistotou. Vybraní zástupci kapalné fáze jsou sol-gel syntézy, které vynikají vysokou čistotou vyrobeného materiálu, kontrolu stechiometrie a homogenity, nebo precipitační syntézy používané kvůli jednoduchosti postupu výroby a nízké reakční teplotě.

V experimentální části byla použita pro výrobu vzorků precipitační syntéza materiálu $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$. Byly vytvořeny tři vzorky o různých hodnotách pH a následně byl vzorek s nejnižší hodnotou pH kalcinován při teplotách 1000 °C a 1200 °C. Ze vzorků byly vytvořeny pelety potřebné pro měření dielektrických vlastností pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie. U nekalcinovaných vzorků byl pozorován největší nárůst relativní permitivity s rostoucí teplotou při velmi nízkých frekvencích blízkých se k nule. U nekalcinovaných vzorků však nebyl pozorován vrchol odpovídající Curieho teplotě. Kalcinace vzorků byla zásadní pro vznik feroelektrických vlastností, které se projevíly nárůstem relativní permitivity v okolí kritické teploty. Nejvýraznější vrchol se vyskytl na reálné složce relativní permitivity v okolí teploty 10 °C u vzorku s $\text{pH} = 7,5$ kalcinovaného při 1200 °C. Při porovnání vzorku s $\text{pH} = 7,5$ kalcinovaného při 1000 °C a 1200 °C byl zjištěn výrazný rozdíl v nárůstu relativní permitivity v okolí teploty 10 °C vzorku s vyšší kalcinační teplotou. Lze tedy uvažovat, že při vystavení vzorku kalcinaci o vyšší teplotě by byl nárůst ještě výraznější, tato teorie však nebyla ověřena. Pro experiment byla k dispozici odporová pec o maximální teplotě 1200 °C.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] BŘEZINA, Bohuslav a Petr GLOGAR. *Feroelektrika*. 1. vyd. Praha: Academia, 1973.
- [2] ŠAVEL, Josef. *Elektrotechnologie*. 4., rozš. . Praha: BEN - technická literatura, 2005. ISBN 807300190X.
- [3] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 8073001896.
- [4] LÜKER, Arne. *A Short History of Ferroelectricity*. 2011.
- [5] CROSS, L E a R E NEWNHAM. *History of Ferroelectrics*. 1987.
- [6] SESSLER, G a M BROADHURST. *Electrets*. 3rd ed. Morgan Hill, CA: Laplacian Press, 1999. ISBN 1885540078.
- [7] ED. BY JULIO A. GONZALO *Ferroelectricity*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 9783527404865.
- [8] HOFMANN, Jaroslav a Marie URBANOVÁ. *Fyzika I*. Vyd. 3., p. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 9788070807774.
- [9] WASYLUK, Rostislav. *Elektrotechnologie pro školu a praxi*. 1. vyd. Praha: Scientia, 2004. ISBN 8071833061.
- [10] KUČEROVÁ, Eva. *Elektrotechnické materiály*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2002. ISBN 8070829400.
- [11] KAO., Kwan Chi. *Dielectric phenomena in solids with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Revised. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 9780080470160.
- [12] TOMÁŠ, Martin. *Dielektrika* [online]. 2009. Dostupné z: <http://dielektrika.kvalitne.cz/elektrety.html>
- [13] NERUDA, J a Historie VZNIKU ELEKTRETU. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie [online]. 1960, roč. 5, č. 6, s. 718–728 [vid. 3. květen 2016]. Dostupné z: <http://dml.cz/dmlcz/138259>
- [14] DOC. ING. VÁCLAV VACEK, Csc. Piezoelektrické jevy [online]. nedatováno [vid. 10. prosinec 2012].
Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_11.pdf
- [15] *Elektrostatické pole v dielektrikách* [online]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/1_5

- [16] PRADHAN, S a G S ROY. Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO₃ – A Pervoskite. *Researcher* [online]. 2013, roč. 55, č. 33, s. 63–67. Dostupné z: <http://www.sciencepub.net/researcher>
- [17] BARBER, Peter, Shiva BALASUBRAMANIAN, Yogesh ANGUCHAMY, Shushan GONG, Arief WIBOWO, Hongsheng GAO, Harry J. PLOEHN a Hans-Conrad ZUR LOYE. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. *Materials* [online]. 2009, roč. 2, č. 4, s. 1697–1733. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2041697
- [18] SENTHIL PANDIAN, M., P. RAMASAMY a Binay KUMAR. A comparative study of ferroelectric triglycine sulfate (TGS) crystals grown by conventional slow evaporation and unidirectional method. *Materials Research Bulletin* [online]. 2012, roč. 47, č. 6, s. 1587–1597. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2012.01.030
- [19] CHANDRA UPADHYAY, Trilok, Ramendra SINGH BHANDARI a Birendra SINGH SEMWAL. Dielectric properties of KDP-type ferroelectric crystals in the presence of external electric field. *Indian Academy of Sciences*. 2006, roč. 67, č. 3, s. 547–552.
- [20] EDITED BY ZUO-GUANG YE. *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials*. 1st vyd. Cambridge, England: Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, 2008. ISBN 9781420070859.
- [21] GUZMAN, E., J CUGNONI a T GMÜR. Survivability of integrated PVDF film sensors to accelerated ageing conditions in aeronautical/aerospace structures. *Smart Mater Struct* [online]. 2013, roč. 22, č. 6, s. 065020. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/22/6/065020
- [22] LEUCHTER, Jan. Kondenzátory [online]. 2010. Dostupné z: http://user.unob.cz/leuchter/7_PŘ_BAK_Kondenzátory.pdf
- [23] OF, Faculty a Mechanical ENGINEERING. Vysoké učení technické v brně. 2015.
- [24] JANSKÝ, Jan. Ultrazvuková defektoskopie [online]. nedatováno. Dostupné z: http://www.cdm.cas.cz/czech/hora/vyuka/tdk/sem2004/UZ_JANSKY.pdf
- [25] VYKOUKALOVÁ, Tereza a Klára ČÁSTKOVÁ. Příprava a vlastnosti feroelektrických keramických materiálů. 2012.
- [26] CARTER, C Barry a M Grant NORTON. *Ceramic materials*. 2nd ed. New York: Springer, 2013. ISBN 9781461435228.

- [27] PIVO, Petr a Veleba BRNO. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ – Číslicová řídicí technika. 2005.
- [28] KHOLLAM, Y B, H S POTDAR, S B DESHPANDE a A B GAIKWAD. Synthesis of star shaped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) powders. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2006, roč. 97, s. 295–300. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2005.08.013
- [29] LI, Ming-Li a Ming-Xia XU. Preparation of cauliflower-like shaped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ powders by modified oxalate co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, roč. 474, s. 311–315. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2008.06.082
- [30] JEON, Jae Ho. Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, roč. 24, č. 6, s. 1045–1048. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(03)00385-6